

# Allgemeine Chemie

## Teil I

Empfohlenes Lehrbuch:

CHEMIE  
*einfach alles*

P.W. Atkins und J.A. Beran  
Verlag Chemie, VCH Basel, 1996

Gion Calzaferri

Departement für Chemie und Biochemie  
Universität Bern  
1999/2000

*Ich danke*

*Christine Schnippering*

*René Bühler*

*Marc Pauchard*

*für ihre Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der  
Experimente und der Erstellung dieser Unterlagen.*

# Inhaltverzeichnis

## 1. Kapitel: Chemie eine Experimentalwissenschaft

*Experimente zu diesem Kapitel:*

- 1.0 Zauberschrift
- 1.1 Zustandsänderungen (Eis schmelzen, Wasser verdampfen, Wasserdampf kondensieren)
- 1.2 Gärung
- 1.3 Farbänderungen durch die Adsorption (Rotwein entfärben)
- 1.4 Farbänderungen über pH-Indikatoren und über Komplexbildung (etwas Alchemie)
- 1.5 Farbänderung durch Aenderung der Oxidationszahl (Vanadiumversuch)
- 1.6 Farbänderung durch Auftrennen eines Gemisches von Farbstoffen; (Papierchromatographie)
- 1.7 Mischen-Trennen
- 1.8 Drehen der Schwingungsebene von polarisiertem Licht
- 1.9 Feststoffe: Doppelbrechung von Licht am Calcit
- 1.10 Makromoleküle: Suspensionen, Lichtstreuung (Tyndall)
- 1.11 Prinzip der  $\frac{e}{m}$ - Messung
- 1.12 Bindungen: Veranschaulichung der chemischen Bindung als Feder Schwingungen (Computereperiment)
- 1.13 Darstellung von Molekülen (Computereperiment)
- 1.14 Versuch zum Thema "Chemische Reaktionen"; Silberbaum
- 1.15 Versuch zum Thema "Chemische Reaktionen"

## 2. Kapitel: Zusammensetzung der Materie

*Experimente zu diesem Kapitel:*

- 2.1 Trennung eines Eisen-Schwefel Gemisches
- 2.2 Anfeuchten von trockenem  $\text{CuSO}_4$
- 2.3 Verschiedene Stoffe und einige ihrer physikalischen Eigenschaften(1 - 10)
- 2.4 Qualitativer Nachweis von Ladungsträgern in verschiedenen Systemen über Beobachtung mit Wechselstrom

### 3. Kapitel: Chemische Reaktionen

*Experimente zu diesem Kapitel:*

- 3.1 Verbrennung von Eisenwolle in reinem Sauerstoff
- 3.2 Fällung von  $\text{Ag}^+$  als  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , von Blei(II) als  $\text{PbS}$  und als  $\text{PbI}_2$
- 3.3 Löslichkeit ionischer Verbindungen der Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  in Wasser
- 3.4 Rotkabis als Universalindikator
- 3.5 pH-Reihe illustriert mit Bromthymolblau als Indikator; Neutralisationsreaktion
- 3.6 Säure-Base Reaktion in der Gasphase
- 3.7 Chemische Oxidation von Iodid zu Iod
- 3.8 Elektrochemische Oxidation von Iodid zu Iod
- 3.9 Quantitative Oxidation von Oxalat mit Kaliumpermanganat

### 4. Kapitel: Die Stöchiometrie chemischer Reaktionen

*Experimente zu diesem Kapitel:*

- 4.1 Elektrolyse von Wasser
- 4.2 Verbrennung von Erdgas
- 4.3 Reduktion von  $\text{CuO}$  mit Wasserstoff
- 4.4 Elektrolyse von  $\text{CuO}$
- 4.5 Positive Ionen geben in Wasser saure Lösungen
- 4.6 Gravimetrie

### 5. Kapitel: Die Gasgesetze

Das ideale Gasgesetz

Thermodynamische Temperaturskala

Molenbruch und Partialdruck

Reale Gase

Die van der Waals Gleichung

Einige Eigenschaften der van der Waals Gleichung

Die kinetische Gastheorie

Mittlere Geschwindigkeit von Molekülen

*Experimente zu diesem Kapitel:*

- 5.1 Versuche zur thermischen Bewegung;  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ 
  - a) Albert Einstein, Annalen der Physik 1905, 17, 549
  - b) Kampfer-Kriställchen auf Wasser
  - c) Simulation der thermischen Bewegung

- d) Simulation von wechselwirkungsfreien Teilchen auf einer Ebene; Gassim von E. Schumacher
- e) Hg + Glassplitter in Ampulle beim Erwärmen
- 5.2 Versuch zu  $V \propto 1/p$  (Boyle-Mariotte)
- 5.3 Versuch zu  $p \propto T$  (Gay-Lussac)
- 5.4 Bestimmung der Molmasse mit Hilfe des ideales Gasgesetzes (Avogadro)
- 5.5 Beobachtung des kritischen Punkts von CO<sub>2</sub> (im Skript nicht aufgeführt)
- 5.6 Schallgeschwindigkeit
- 5.7 Effusion;  $\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$  (Wasserstoffspringbrunnen)

## 6. Kapitel: Energie und Wärme - die Grundzüge der Thermodynamik (= Wärmelehre)

Enthalpien und die Kalorimetrie

Energie E und Wärme q

Enthalpie H

Volumenarbeit einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck

Die Enthalpie H als Zustandsgrösse

Enthalpien und Aggregatzustandsänderungen

Lösungsenthalpie

Reaktionenthalpien

Standard-Reaktionenthalpie

Der Satz von Hess

Bildungsenthalpien

*Experimente zu diesem Kapitel:*

- 6.1 Reaktionskälte
- 6.2 Thermit-Reaktion
- 6.3a Methanolbrennstoffzelle
- 6.3b Wasserstoff - Brennstoffzelle
- 6.4 Volumenarbeit einer chemischen Reaktion
- 6.5 Wärmekapazität verschiedener Metalle
- 6.6 Sublimation von Naphthochinon
- 6.7 Lösungs - Wärme und Lösungs - Kälte
- 6.8 Neutralisationswärme (Messen einer Reaktionenthalpie)
- 6.9 Verbrennungskalorimetrie
- 6.10 Verschiebung eines Gleichgewichts durch Temperaturänderung

## 7. Kapitel: Der Aufbau der Atome und das Periodensystem der Elemente

Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption von A. Einstein

Axiomatik

Teilchen im linearen Kasten

Die Farbe von Cyaninfarbstoffen

Elektron auf einem Ring

Einige Anwendungen *des Elektrons auf einem Ring*

Das Wasserstoffatom

*Experimente zu diesem Kapitel:*

7.0 Farbige Magnesiumblitze

7.1 Farbe von Cyaninfarbstoffen als Funktion der Kettenlänge

7.2 Spin eines Elektrons und Bahndrehimpuls (Na-D-Linien)

7.3 Paramagnetismus von Sauerstoff

7.4 Lumineszenz verschiedener Farbstoffe

(starke, schwache und verbotene Lumineszenz von organischen Farbstoffen)

7.5 Atomarer Wasserstoff; Balmerreihe

## 8. und 9. Kapitel: Die chemische Bindung

Einige Eigenschaften von zweiatomigen Molekülen

Anschauliche Interpretation der Schwingungen: Vergleich mit dem klassischen harmonischen Oszillator.

Vergleich zwischen der Dissoziationsenergie  $D_0$  und der Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  von zweiatomigen Molekülen

LCAO-MO, erklärt am  $H_2$  Molekül  $H - H$

Formale Beschreibung der  $\pi$  - Orbitale

Lewis-Formeln = Valenzelektronen-Formeln

Säuren und Basen

*Experimente zu diesem Kapitel:*

8.1 Singulett-Sauerstoff-Molekül

8.2 Chemilumineszenz = Umwandlung von chemischer Energie in Lichtquanten

## 10. Kapitel: Eigenschaften und Strukturen von Festkörpern

Elektrische Leiter

Halbleiter

Photoeffekte

Thermoelektrischer-Effekt

Schattenbilder aus den Anfängen der Photographie

*Experimente zu diesem Kapitel:*

10.1 Widerstand des Glühdrahtes einer Glühbirne

10.2 Widerstand von Silicium

10.3 Aufbau einer Si-Photozelle

10.4 Peltier Element

## 11. Kapitel: Lösungen

Die Kräfte zwischen Molekülen

Schattenbilder aus den Anfängen der Photographie

*Experimente zu diesem Kapitel:*

11.1 Wasserbrücke in reinem H<sub>2</sub>O

11.2 Historische Photographie; Henry Fox Talbot 1835

## 12. Kapitel: Die Geschwindigkeit von Reaktionen

Die Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten

*Experimente zu diesem Kapitel:*

12.1 Säure / Base

12.2 Der Landolt'sche Zeitversuch

12.3 Knalltopf

12.4 Magnesium in Wasser

12.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Zersetzung mit Jodid

12.6 Die Rijke Röhre

12.7 Joduhr

12.8 Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

## Experimente zur Nuklearchemie (Radiochemie Prof. H.W. Gäggeler)

### 13. Kapitel: Das chemische Gleichgewicht

Das Massenwirkungsgesetz

*Experimente zu diesem Kapitel:*

13.1 Komplexgleichgewicht

(Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, vgl. 6.10)

13.2 Gleichgewicht beim Einbau eines Farbstoffs in Nanokavitäten

13.3 Ionenaustauscherexperiment

### 14.+15 Kapitel: Säuren, Basen, Salze, Löslichkeitsprodukt

Dissoziation einer einprotonigen Säure als Funktion des pH

Berechnung des pH einer einprotonigen schwachen Säure

Mehrwertige Säuren und Basen

Die Löslichkeitskonstante  $K_s$

*Keine Experimente zu diesem Kapitel*

### 16 + 17. Kapitel: Elektrochemie und Thermodynamik

Maximale Arbeit, die ein chemisches System leisten kann

Konzentrationszellen

*Experimente zu diesem Kapitel:*

17.1 Passivierung

17.2 Grundlagen einer Galvanischen Zelle

17.3 Daniell Element

17.4 Konzentrationszelle

17.5 Nernst'sche Gleichung

17.6 Löslichkeitsprodukt und Nernst'sche Gleichung

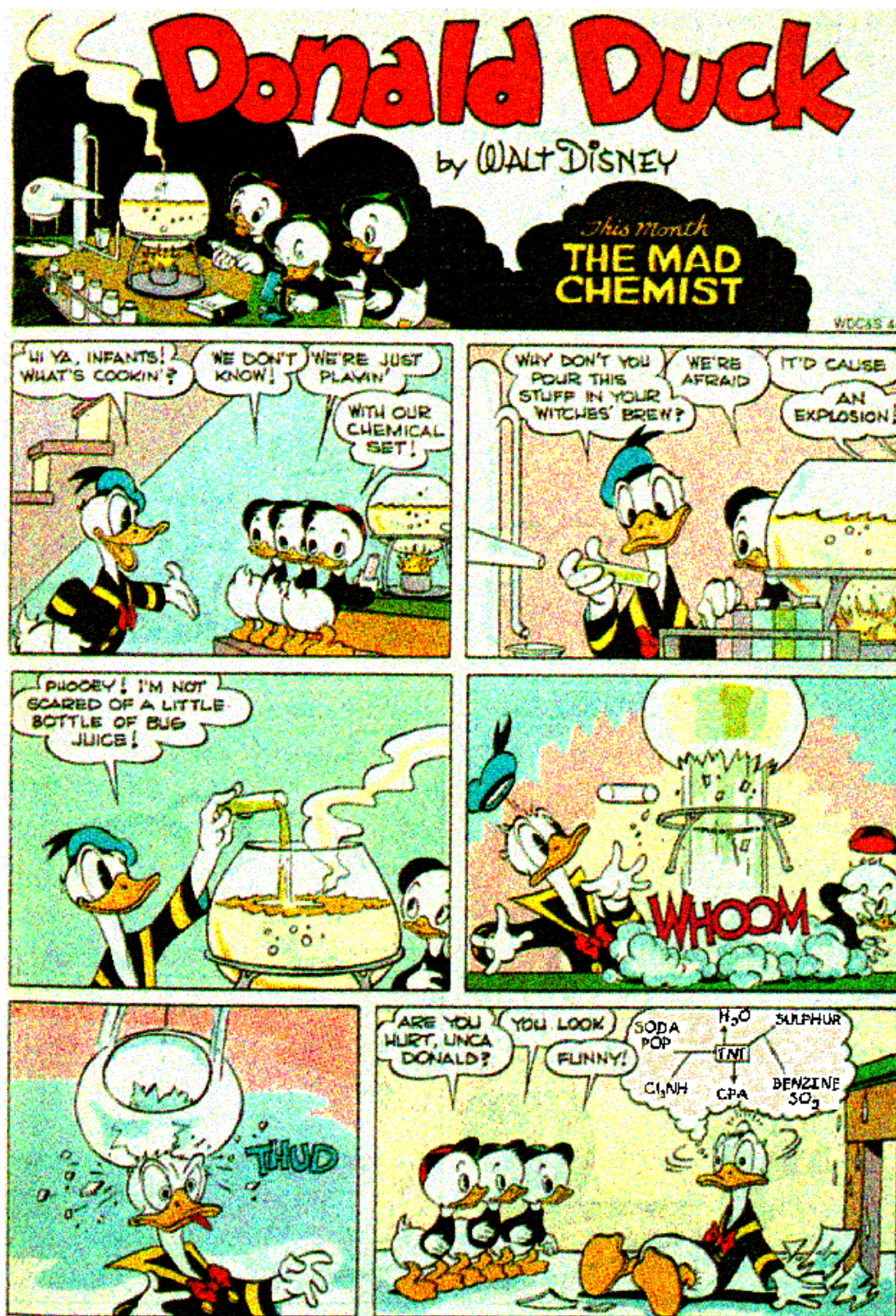
### Übungen

1. bis 11. Serie



# Periodensystem der Elemente

1		2		Neue IUPAC Bezeichnung										13		14	15	16	17	18
IA		IIA		CAS Bezeichnung										IIIA		IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 <b>H</b> 1.0079																		2 <b>He</b> 4.0021		
3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.0122											5 <b>B</b> 10.811	6 <b>C</b> 12.011	7 <b>N</b> 14.007	8 <b>O</b> 15.999	9 <b>F</b> 18.998	10 <b>Ne</b> 20.180			
11 <b>Na</b> 22.990	12 <b>Mg</b> 24.305	3 <b>IIB</b>	4 <b>IVB</b>	5 <b>VB</b>	6 <b>VIB</b>	7 <b>VIIB</b>	8 <b>VIII</b>	9 <b>VIII</b>	10 <b>VIII</b>	11 <b>IB</b>	12 <b>IIB</b>	13 <b>Al</b> 26.982	14 <b>Si</b> 28.086	15 <b>P</b> 30.974	16 <b>S</b> 32.066	17 <b>Cl</b> 35.453	18 <b>Ar</b> 39.948			
19 <b>K</b> 39.098	20 <b>Ca</b> 40.078	21 <b>Sc</b> 44.956	22 <b>Ti</b> 47.867	23 <b>V</b> 50.942	24 <b>Cr</b> 51.996	25 <b>Mn</b> 54.931	26 <b>Fe</b> 55.845	27 <b>Co</b> 58.933	28 <b>Ni</b> 58.693	29 <b>Cu</b> 63.546	30 <b>Zn</b> 65.39	31 <b>Ga</b> 69.723	32 <b>Ge</b> 72.61	33 <b>As</b> 74.922	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.904	36 <b>Kr</b> 83.80			
37 <b>Rb</b> 85.468	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.906	40 <b>Zr</b> 91.224	41 <b>Nb</b> 92.906	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc*</b> (98)	44 <b>Ru</b> 101.07	45 <b>Rh</b> 102.91	46 <b>Pd</b> 106.42	47 <b>Ag</b> 107.87	48 <b>Cd</b> 112.41	49 <b>In</b> 114.82	50 <b>Sn</b> 118.71	51 <b>Sb</b> 121.76	52 <b>Te</b> 127.60	53 <b>I</b> 126.90	54 <b>Xe</b> 131.29			
55 <b>Cs</b> 132.91	56 <b>Ba</b> 137.33	57 <b>La</b> 138.91	72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.95	74 <b>W</b> 183.84	75 <b>Re</b> 186.21	76 <b>Os</b> 190.23	77 <b>Ir</b> 192.22	78 <b>Pt</b> 195.08	79 <b>Au</b> 196.97	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.38	82 <b>Pb</b> 207.2	83 <b>Bi</b> 208.98	84 <b>Po*</b> (209)	85 <b>At*</b> (210)	86 <b>Rn*</b> (222)			
87 <b>Fr*</b> (223)	88 <b>Ra*</b> 226.03	89 <b>Ac*</b> 227.03	104 <b>Rf*</b> (261)	105 <b>Db*</b> (262)	106 <b>Sg*</b> (266)	107 <b>Bh*</b> (264)	108 <b>Hs*</b> (269)	109 <b>Mt*</b> (268)	110 <b>uun*</b> (273)	111 <b>uuu*</b> (272)	112 <b>uub*</b> (277)									
Lanthaniden			58 <b>Ce</b> 140.12	59 <b>Pr</b> 140.91	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm*</b> (145)	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 151.97	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.93	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93	68 <b>Er</b> 167.26	69 <b>Tm</b> 168.93	70 <b>Yb</b> 173.04	71 <b>Lu</b> 174.97				
Actiniden			90 <b>Th*</b> 232.04	91 <b>Pa*</b> 231.04	92 <b>U*</b> 238.03	93 <b>Np*</b> 237.05	94 <b>Pu*</b> (244)	95 <b>Am*</b> (243)	96 <b>Cm*</b> (247)	97 <b>Bk*</b> (247)	98 <b>Cf*</b> (251)	99 <b>Es*</b> (252)	100 <b>Fm*</b> (257)	101 <b>Md*</b> (258)	102 <b>No*</b> (259)	103 <b>Lr*</b> (262)				



Aus Walt Disney's *Donald Duck Adventures* (Issue 44 of *Walt Disney's Comics and Stories*, 1944).

## 1. Kapitel: Chemie — eine Experimentalwissenschaft

Die folgenden Seiten 1-19 wurden übersetzt und für den vorliegenden Zweck angepasst aus *Chemistry Imagined, REFLECTIONS ON SCIENCE*, von **Roald Hoffmann** und Vivian Torrence, Smithsonian Institution Press, 1993).

... Chemie war die Kunst, Stoffe zu verändern oder deren spontane Umwandlungen zu beobachten. Eis verwandelte sich in Wasser, und Wasser konnte zum Sieden gebracht werden. Traubensaft oder Zuckerrohbrei verwandelten sich in Alkohol, und wenn man den Vorgang nicht unterbrach, verwandelte dieser sich weiter und wurde zu Essig. Setzte man die farblose Drüsenflüssigkeit einer Meeresschnecke Luft und Sonnenlicht aus, verfärbte sich diese gelb, grün und wurde schliesslich zu einem Violett, mit dem sich ein Wollstrang dauerhaft färben liess.

Die Veränderung — von gelb zu violett, von A nach B, von einem Feststoff in eine Flüssigkeit — war nicht nur faszinierend, sondern auch nützlich. Das Phänomen der Veränderung brachte die Menschen dazu, eine Philosophie an einfache Chemie zu knüpfen; so entstand die Alchemie. Es war die bare Nützlichkeit, die Welt für unsere Zwecke umzuwandeln — aus Lauge und Öl Seife zu machen, Mörtel zu mischen und erhärten zu lassen, einen Gärungsprozess stoppen zu lernen, aus Kupfer und Zinn, die beide erst aus ihren Erzen geschmolzen wurden, Bronze herzustellen — welche zu einer Entwicklung von Überlieferungen in die Praxis führte, und von da in die Industrie und in die Wissenschaft.

Heute ist Chemie die Wissenschaft von Molekülen und ihren Veränderungen. Innerhalb von einigen Jahrhunderten wurde die Kunst zur Wissenschaft (mit Hilfe einer passenden „Mythologie“ wurde davon abgelenkt, wieviel sie noch immer mit Kunst zu tun hat), und anstelle von Stoffen befassen sich die Chemiker jetzt mit Molekülen. Von der ursprünglichen Definition bleibt der Begriff der *Veränderung* - von farblos zu violett, von gefährlich zu harmlos (oder umgekehrt), von roh zu

gekocht, von Molekül A zu Molekül B. Die Chemie befasst sich mit Veränderungen; so war es schon immer und so wird es immer sein. Die Veränderung kann im Verborgenen geschehen; in den Stahlzylindern einer Raffinerie, in der unsichtbaren, aber entscheidend wichtigen Stickstoffaufnahme einer Bakterie. Die Veränderung kann auch mathematisch ausgedrückt werden; zum Beispiel mit einem Modell der verseuchten Luft über Mexico City. Aber eine Veränderung liegt in jedem Fall vor.

**Rein/Unrein.** Nicht nur Ihre Frühstücksflocken (lesen Sie die Zutatenliste!) sind ein Gemisch — alle Dinge sind Gemische. Auf der Ebene der Millionstel ist das reinste Brunnenwasser oder Arzneimittel ein geradezu beängstigendes Gemisch. Reinheit ist ein Ideal; alle real existierenden Stoffe sind Gemische von Verbindungen. Am Aroma von frischem Kakao sind mindestens neununddreissig Moleküle beteiligt.

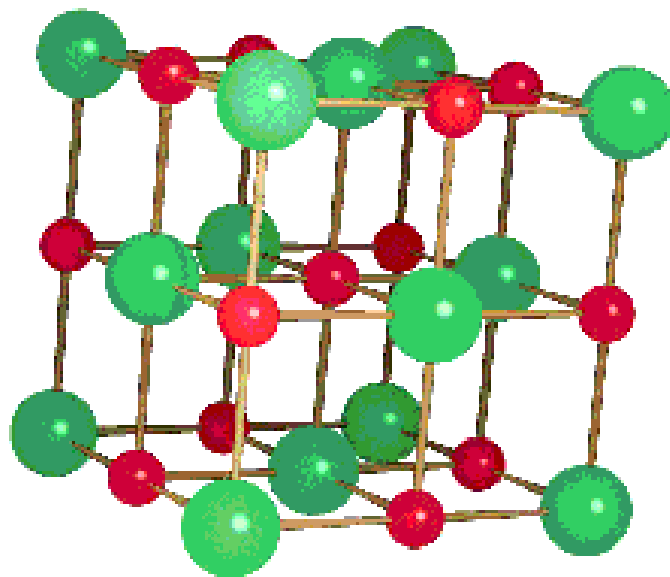
**Verbindung.** Das Wort lässt darauf schliessen, dass eine Verbindung eine Zusammensetzung ist. Aber woraus auch immer gewöhnliches Salz und gewöhnlicher Zucker zusammengesetzt sind (wir werden darauf zurückkommen) — sie bleiben als Salz und Zucker bestehen. Eine Verbindung ist eine Substanz, welche zwar nicht unveränderbar ist, aber äusserst unterschiedlich lange existiert; unter den Umgebungs-Bedingungen auf der schönen Erde oft eine Ewigkeit lang. Und während wir eine Verbindung beobachten, oder auch missbrauchen, behält sie ihre charakteristischen physikalischen Eigenschaften: Farbe, Wasserlöslichkeit, elektrische Leitfähigkeit, einen Schmelzpunkt. In ihrem reinstmöglichen Zustand ist die Verbindung der Baustein der Chemie. Ein Rezept für die Herstellung von Aspirin (oder von einem Nervengas) kann so aufgeschrieben werden, dass es in Bagdad, New York oder auch in Bern verstanden wird. Manchmal funktioniert die Chemie fast zu einfach.

**Moleküle.** Atome und, was wichtiger ist, regelmässige Gruppierungen von Atomen, sogenannte Moleküle, sind was

wir auf mikroskopischer Ebene sehen würden, wenn wir ins Innere einer Verbindung schauten. Das Wort „sehen“ wird hier sowohl verwendet, um mühsam gewonnenes indirektes Wissen zu beschreiben, als auch das eigentliche Sehvermögen, unterstützt durch Mikroskope. Der grösste Teil unseres Wissens über die Struktur von Materie ist indirekter Natur, aber es ist trotzdem so sicher wie die Gewissheit, dass 1 Gramm Blausäuresalz einen Menschen tötet. Wir wissen nämlich, wie die tödliche Wirkung dieser trivial einfachen chemischen Verbindung —  $\text{CN}^-$ , ein Kohlenstoffatom verbunden mit einem Stickstoffatom — auf molekularer Ebene entsteht.

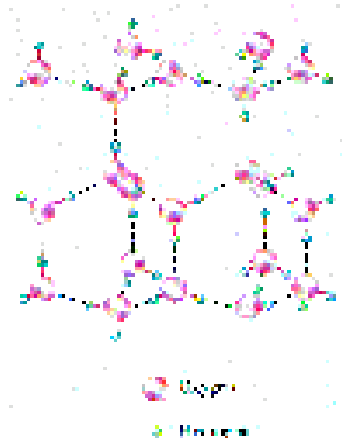
Was genau sieht man im Innern von Materie? Dies hängt von ihrem Zustand ab. Es gibt drei Aggregatzustände: fest, flüssig, gasförmig.

***Feststoffe.*** In einem Feststoff sieht man manchmal scheinbar perfekt angeordnete Reihen von Atomen, die sich unendlich fortsetzen, wie zum Beispiel in der folgenden Darstellung von Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ , Kochsalz.

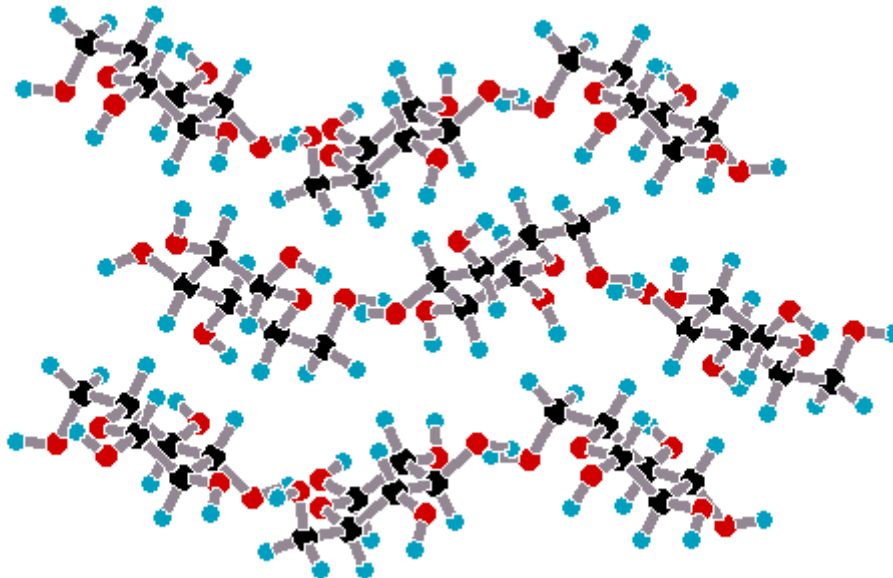


Manchmal sieht man regelmässig angeordnete, sich wiederholende Gruppierungen von Atomen, wie zum Beispiel in einem Eiskristall; die grösseren Kreise stehen hier für Sauerstoffatome,

die kleineren für Wasserstoffatome. Die gestrichelten Linien symbolisieren schwache Bindungen, sogenannte Wasserstoffbrücken:



Oder in einem gewöhnlichen Zuckerkrystall (in der Fachsprache  $\beta$ -D-Glucose):

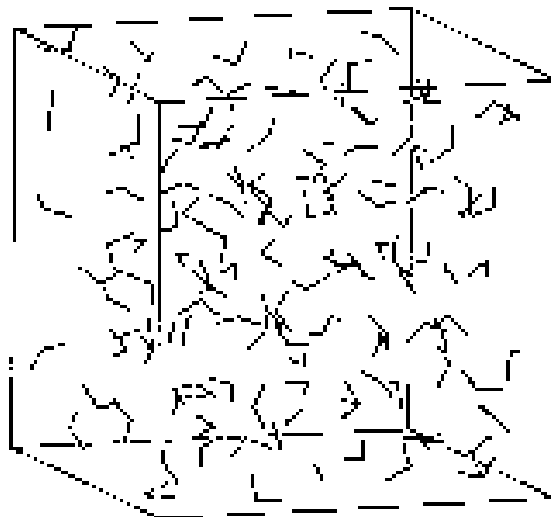


Hier stehen wir zum ersten Mal Komplexität gegenüber. Und daran müssen wir uns gewöhnen. Unsere Körper sind nicht einfach. In unserem Innern laufen mindestens zehntausend chemische Reaktionen ab. Unterschiede — also alle spannenden Dinge auf dieser Welt — haben ihren Ursprung nicht in der Einfachheit, sondern in der Komplexität. Dass Zucker scheinbar kompliziert ist (was eigentlich nicht stimmt), hängt eng damit

zusammen, dass wir ihn als süß empfinden, andere Moleküle hingegen nicht.

In Feststoffen verharren Atome oder Moleküle nicht unbeweglich. Könnten wir sie beobachten, und könnten wir hohe Geschwindigkeiten wahrnehmen, so würden wir sehen, wie sie sich bewegen; sie sind zwar an ihren Platz gebunden, aber doch in Bewegung. Und je wärmer es wird, desto heftiger bewegen sie sich.

**Flüssigkeiten.** In der sogenannten flüssigen „Phase“ entfernen sich die Moleküle von ihrem festen Platz. Sie beginnen sich schneller und in willkürlicher Weise zu bewegen. Sie klumpen sich eine Weile lang zusammen und trennen sich dann wieder. Ihre molekulare Identität bleibt jedoch bestehen. Also könnte man in geschmolzenem Zucker oder in flüssigem Wasser einzelne Zucker- oder Wassermoleküle erkennen. Die folgende Darstellung zeigt, wie in den Augen eines Computers ein Schnappschuss von flüssigem Wasser aussieht. Eine Tausendstelsekunde später hätten alle Tänzer in diesem turbulenten Ballsaal bereits ihre Position geändert.



**Lösungen** sind ein Spezialfall: Sie sind flüssige Gemische, in denen zwei oder mehr schwach oder stark aneinander

gebundene Moleküle an der gleichen Stelle schwimmen. Es ist einfach, Flüssigkeiten zu transportieren, und auch auf molekularer Ebene ist Transport im flüssigen Zustand einfach. Deshalb werden im allgemeinen Flüssigkeiten verwendet (im Körper, im Labor), um chemische Reaktionen durchzuführen. Viele Moleküle lösen sich in Wasser. Und für diejenigen, die sich nicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen, haben wir andere Lösungsmittel zur Hand — z.B. Öl oder Alkohol.

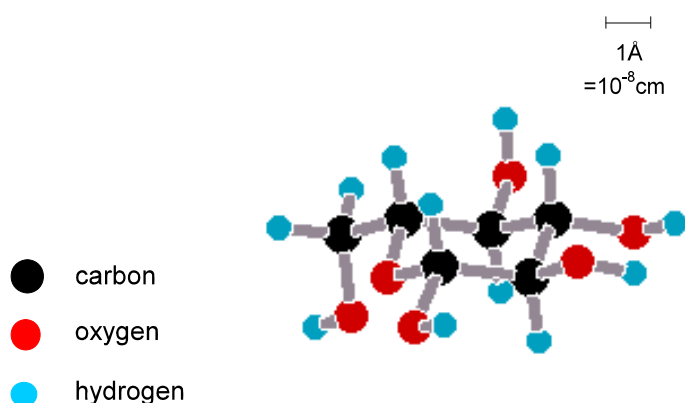
**Gase.** In dieser — der einfachsten — Form von Materie überwindet die freie Bewegung der Moleküle die Anziehungskräfte zwischen ihnen. Sie sind immer noch Zucker oder Wasser (wir nennen es jetzt Dampf); kein einziges Atom geht verloren. Die Moleküle in einem Gas bewegen sich schnell und stossen oft gegeneinander. Durch ihr Aufeinanderprallen schaffen sie sich einen effektiven eigenen Raum, der viel grösser ist als sie selbst — genau so wie Tänzer.

Will man ein Molekül in seine atomaren Bestandteile aufbrechen, kann man dies mit Hilfe von Hitze oder Licht, also mit Energiezufuhr, tun. Aber normalerweise kommt auf der Erde der weitaus grösste Teil der Materie in molekularer Form vor. Wasser zerfällt nicht in ein Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatome. Es bleibt  $\text{H}_2\text{O}$ , ob es nun Eis, Wasser oder Dampf sei. In der Nähe der Sonne verhält sich dies anders; Wasser würde dort nicht lange in molekularer Form überleben.

**Klein** sind sie, diese Moleküle. Das ist der Grund, weshalb es so schwierig war, sie zu „sehen“, obwohl die Griechen bereits in vorwissenschaftlicher Zeit auf philosophischer Ebene über ihre Existenz spekulierten.

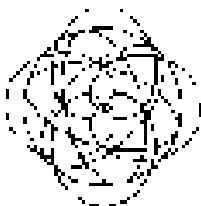
Folgende Darstellung ist eine massstabgerechte Zeichnung des Zuckermoleküls (Glukose). Es ist so klein, dass man es nicht einmal mit dem besten optischen Mikroskop sehen kann, geschweige denn von blossen Auge.





*Atome.* Wir wissen bereits, dass diese die Bausteine der Moleküle sind. Wasser besteht aus drei Atomen, Glukose aus deren vierundzwanzig.

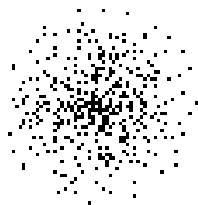
Wir hätten gern, dass Atome folgendermassen aussehen würden:



So wurden sie auch tatsächlich in einem Modell dargestellt, welches Niels Bohr entwickelt hatte. Das Modell überlebte nicht lange (1913-26), aber weil es planetarisch zu sein scheint und sich auf unsere hart erarbeitete astronomische Erfahrung stützt, behält es einen starken Einfluss auf unsere Vorstellung. Wir *wollen*, dass Dinge innen gleich sind wie aussen.

Das Modell wurde 1926 durch die moderne Quantenmechanik ersetzt. Wir betrachten das Atom immer noch als nuklear, mit einem kleinen, massigen, positiven Kern, der von negativ geladenen Elektronen umgeben ist. Die Elektronen bewegen sich so, dass wir nur ihre durchschnittlichen Bewegungen kennen können. Doch dieses scheinbar unvollständige Wissen genügt.

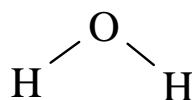
Hier haben wir das Elektronenwolkenbild. Die Dichte der Wolke steht für die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen an den jeweiligen Stellen vorhanden sind.



Das planetarische Modell ist zwar veraltet, aber als Veranschaulichung ist es gar nicht mehr wegzudenken.

**Bindungen.** Atome sind ganz nett, Atome sind grundlegend, aber sie sind noch keine Chemie. Die Chemie handelt von Molekülen; der bestimmten, aber veränderbaren Form, in der Atome für eine gewisse Zeit zusammenkommen.

Unter normalen Bedingungen auf diesem Planeten besteht Wasser in all seinen Formen aus  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen:



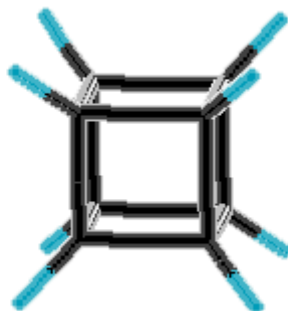
Was hält diese Atome zusammen, was ist das für ein Klebstoff, der das Auseinanderbrechen dieses Moleküls in zwei H und ein O Atom verhindert? Es ist die chemische Bindung.

Wenn sich zwei Atome einander nähern, beginnen sie sich zu spüren. Die Elektronen des einen Atoms fühlen sich zu den Kernen des andern hingezogen, werden aber gleichzeitig von den Elektronen des anderen Atoms abgestossen. Ein Ausgleich entsteht. Manchmal gipfelt ein solcher in der Verschiebung eines Elektrons von einem Atom zu einem andern. Dies wird ionische Bindung genannt und kommt in Salz vor. Manchmal findet keine solche Verschiebung statt, sondern zwei Atome teilen sich einige Elektronen. In diesem Fall liegt eine kovalente Bindung vor, sie tritt zwischen den Atomen von Zucker auf.

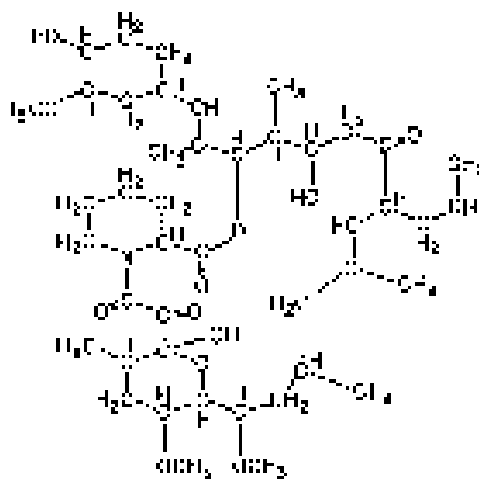
Der Klebstoff ist stark. Bei normalen Temperaturen bleiben die Atome zusammen und bewegen sich als Gruppe. Eine bessere Veranschaulichung wäre vielleicht, die chemische Bindung als eine Art natürlicher Feder zwischen den Atomen anzusehen. Sie hält zusammen, gibt aber auch nach, so dass sich die Atome in einem bestimmten Mass um fixierte Positionen herum bewegen können. Diese Positionen bestimmen die Struktur des Moleküls.

***Molekülstruktur.*** In Gasen oder siedenden Flüssigkeiten wird das einzelne Molekül ständig von Zusammenstößen hin- und hergeworfen. Es bewegt sich, gibt nach, verformt sich, und bleibt dennoch ein Molekül. Die Struktur, für deren Erhaltung es kämpft, gibt allen Diskussionen über Moleküle eine architektonische Note. Chemiker betrachten Moleküle sogar im Wissen, dass diese keineswegs starr sind, als statische Gebilde — zumindest ab und zu.

Die statische Perspektive ist eine fruchtbare Betrachtungsweise. Am Anfang baut man einfache Dinge, zum Beispiel einen Würfel aus acht Kohlenstoffatomen, von denen je ein Wasserstoffatom absteht. Verflixt schwierig zu konstruieren, wie sich herausstellen sollte — es gibt Dutzende von Leuten, die vergeblich versuchten, Cuban herzustellen, bevor dies 1964 Phil Eaton und Tom Cole gelang.



Man kann auch kompliziertere Dinge bauen. Dies ist ein neuer, wirksamer Immunsuppressant, FK-506:



Man kann mit dem Design herumspielen. Findet man heraus, wie dieser Immunsuppressant an die Stelle in unserem Körper passt, an welche er bindet, so kann man vielleicht den Teil des Medikaments verändern, welcher unerwünschte Nebenwirkungen zu erzeugen scheint.

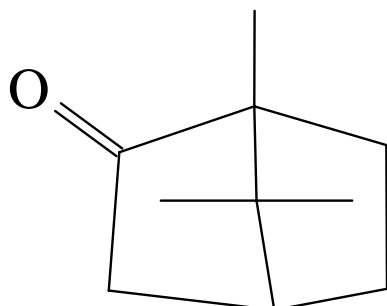
Beachten Sie, wie sich die architektonische Sprache nicht nur für die Statik, sondern auch für die Dynamik eignet. Allein schon die Tätigkeit des Bauens beinhaltet Veränderung. Und die Struktur selbst lädt zum Umbau, zur Variation ein. Das Bauen der Chemiker ist architektonischer Natur, aber es ist eine eigenartige, aussergewöhnliche Art des Bauens. Man gibt einige Moleküle in einen Glaskolben, führt Energie zu, und  $10^{23}$  Moleküle tun ganz von allein, wie ihnen geboten; schaffen hier eine Bindung, brechen dort eine auf.

Der Entwurf für Geschehnisse auf molekularer Ebene wird mit Formeln skizziert und anhand von molekularen Modellen veranschaulicht.

***Darstellung von Molekülen.*** Angenommen, Moleküle setzen sich aus Atomen zusammen und Atome werden durch Bindungen zusammengehalten: wie stellen wir Moleküle dar? Nicht-Wissenschaftler werden vielleicht denken, dass die Wissenschaft die Antworten kennt. Chemie oder Physik fange die Wirklichkeit ein und stellt sie wahrheitsgetreu dar. Es tut mir leid, dass ich Sie enttäuschen muss. Es gibt natürlich Einblicke in die Wirklichkeit, das steht fest; unsere Werkzeuge, all die tollen Spektroskopien, liefern uns Bilder durch verschiedene, getönte Brillengläser. Wir stellen das dar (wenn wir ein Molekül zeichnen), was wir darstellen wollen: wir abstrahieren ein Stück Wirklichkeit, um es anderen Menschen zu zeigen.

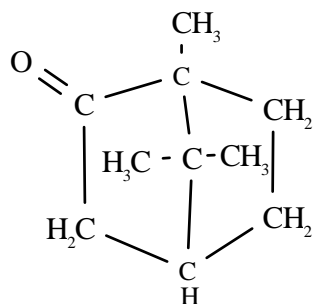
Nehmen wir Kampfer, ein wächsernes Heilmittel mit einem charakteristischen, durchdringenden Aroma. Dies ist die Darstellung, welche die Chemiker mit grösster Wahrscheinlichkeit

in ihren Fachzeitschriften vorfinden und welche sie sich einprägen:

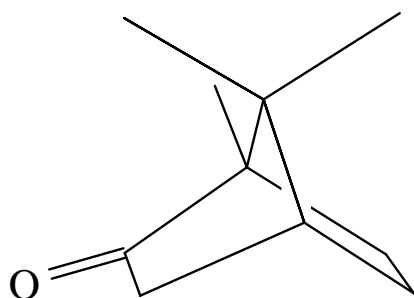
*1*

Wir wissen, dass sich Moleküle aus Atomen zusammensetzen — aber was sollen wir mit dem Vieleck von Struktur *1* anfangen? Nur ein bekanntes Atomsymbol ist zu erkennen; O für Sauerstoff.

Nun, es ist eine Kurzschrift. Der Chemiker wird es müde, die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, die sehr häufig vorkommen, jedesmal aufzuschreiben und zeichnet bloss das Kohlenstoffgerüst. An jedem Scheitelpunkt, der in der strukturellen Darstellung *1* von Kampfer nicht speziell gekennzeichnet ist, befindet sich Kohlenstoff. Da die Valenz von Kohlenstoff (die Anzahl Bindungen, die er eingeht) typischerweise vier beträgt, wissen die in den Code eingeweihten Chemiker, wieviele Wasserstoffatome an jeden Kohlenstoff angefügt werden müssen. Das oben dargestellte Vieleck ist nichts anderes als eine graphische Kurzschrift für Struktur *2*. Sie werden immer wieder solche abgekürzte Formeln für Kohlenstoff- und Wasserstoff-haltige Moleküle antreffen.

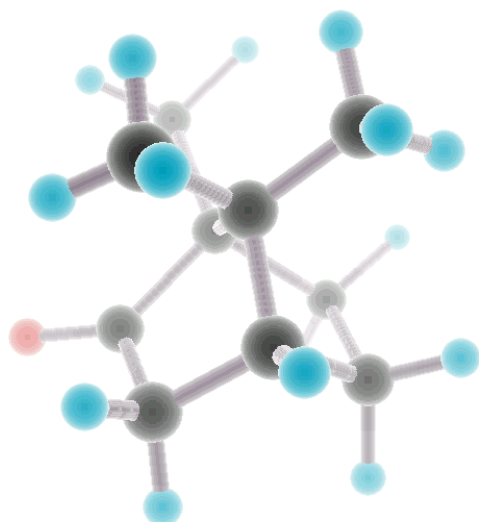
*2*

Aber entspricht **2** wirklich der Struktur des Kampfermoleküls? Ja und Nein. Auf einer gewissen Stufe schon. Auf einer anderen Stufe will der Chemiker das dreidimensionale Bild sehen und zeichnet **3**:



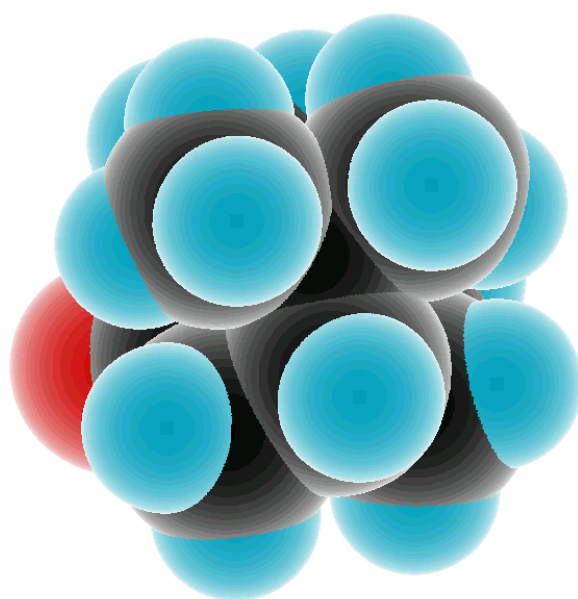
**3**

Auf einer noch anderen Stufe will er oder sie die „richtigen“ interatomaren Distanzen sehen, was heisst, dass er eine Zeichnung des Moleküls in seinen genauen Proportionen will. Solche entscheidenden Details sind mit etwas Geld und Arbeit zu haben; mit der sogenannten Röntgen-Kristallographie. Also haben wir Abbildung **4** mit Hilfe eines Computers dargestellt:



**4**

Dies ist eine Ansicht eines sogenannten „Kugel-Stab“ Modells, die vielleicht bekannteste Art der Moleküldarstellung dieses Jahrhunderts. Die Grössen der Kugeln, welche für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoffatome stehen, sind etwas willkürlich. Eine „realistischere“ Darstellung des Volumens, welches die Atome einnehmen, ist diejenige des „raumfüllenden“ Modells (Kalottenmodell) 5:

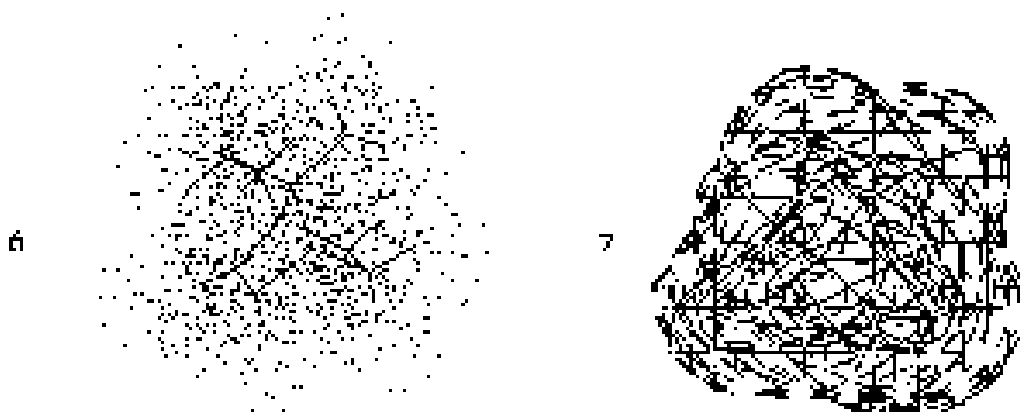


5

Beachten Sie, dass in Abbildung 5 die Lage der Atome, besser gesagt die Lage ihrer Kerne, nicht ersichtlich ist. Und weder 4 noch 5 ist leicht zu übertragen. Ein Chemiker kann ein solches Bild nicht innerhalb von zwanzig Sekunden skizzieren; unmöglich also in der Zeit, in der ein Bild bei einem "Blitzvortrag" über Neues und Faszinierendes normalerweise auf der Leinwand bleibt. Die zunehmende (abnehmende?) Stufenleiter der Komplexität in der Darstellung ist hier noch lange nicht zu Ende. Nun melden sich die physikalischen Chemiker, um ihre organischen Kolleginnen und Kollegen daran zu erinnern, dass Atome nicht im Raum fixiert sind, sondern sich um ihre Positionen herum bewegen. Ein Molekül vibriert; es hat keine statische Struktur. Ein anderer Chemiker kommt und sagt: "Sie



haben nur den Standort der Kerne gezeichnet, aber in der Chemie geht es um die Elektronen. Sie sollten die Wahrscheinlichkeit, diese an einem bestimmten Ort im Raum vorzufinden, also die Elektronenverteilung, darstellen". Dies wird in **6** und **7** versucht.



Wir könnten so weitermachen. Die chemische Literatur tut das. Aber halten wir an, und fragen: Welche der Darstellungen von **1** bis **7** ist richtig? Welche entspricht dem Molekül? Nun, alle sind richtig, oder keine davon. Es sind alles Modelle; Darstellungen, die für einige Zwecke geeignet sind und für andere nicht. Manchmal genügt der Name "Kampfer". Manchmal reicht die Formel  $C_{10}H_{16}O$  aus. Oft wird die Struktur gewünscht, in diesem Fall brauchen wir etwas in der Art von **1** oder **3**. Bei anderen Gelegenheiten wird **4** oder **5** oder sogar **6** oder **7** verlangt.

**Chemische Reaktionen.** Wir kehren zu dem Teil der Definition der Chemie zurück, der aus dem Mittelalter stammt und bis heute überlebt hat: Chemie ist Veränderung. Obwohl die Atome in einem Molekül ihre Beziehung zueinander beibehalten, kann Energiezufuhr — Hitze, Licht oder Elektrizität — eine Veränderung herbeiführen. Durch die Kollisionen auf unserer bewegten Tanzfläche entstehen Umgruppierungen, neue Beziehungen zwischen den Atomen, neue Moleküle.

Manche Umwandlungen dauern lange, manche sind im Handumdrehen vorbei. Bauzement braucht Stunden, um hart zu werden, und es ist leicht einzusehen, warum wir nicht möchten, dass er bereits binnen Sekunden oder erst nach Jahren erhärtet. Der Zahnzement für eine Plombe sollte jedoch innerhalb von wenigen Minuten hart werden. Und die geschickten Hände, welche die Zahnfüllung in Ihrem Mund anbringen, reagieren auf die Wahrnehmungen der Augen binnen Tausendstelsekunden.

Wie steuern die Augen, das Gehirn und die Muskeln (und der Zement) ihre Veränderungen? Das wollen wir wissen.

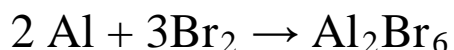
Was während chemischen Reaktionen geschieht, kann auf verschiedenste Art beschrieben werden. Man kann eine Reihe von Schnappschüssen zeigen, wie zum Beispiel von dieser, um es milde auszudrücken, heftigen Reaktion von Brom mit Aluminium:



Man kann den Vorgang auch mit Worten beschreiben:

In ein 300-Milliliter fassendes Becherglas, welches 10 Gramm orangebraunes, flüssiges Brom enthielt (ein wenig Bromgas verdunstete oberhalb der Flüssigkeit), gab ich ein paar Gramm Aluminium. Die Reaktion der beiden Substanzen war so heftig, dass das Aluminium schmolz und vor Hitze weiss glühte. Am Schluss war das Becherglas mit Aluminiumbromid überzogen.

Oder man schreibt eine chemische Gleichung:



Das ist alles an der Oberfläche; es ist das, was wir sehen. Aber was geschieht "im Innern", auf mikroskopischer Ebene? Welches ist der *Mechanismus* der Reaktion, die Abfolge von elementaren Reaktionen, die zusammen den Vorgang herbeiführen, den wir beobachten?

Sture Forsén, ein schwedischer Chemiker, hat einmal geschrieben:

Das Problem, dem sich ein Wissenschaftler gegenüber sieht, ist mit dem eines Zuschauers vergleichbar, der eine extrem gekürzte Version eines klassischen Theaterstücks — sagen wir "Hamlet" — zu sehen bekommt, bei dem ihm oder ihr nur die Eröffnungsszenen des ersten Akts und die Schlusszene gezeigt wird. Die Hauptdarsteller werden vorgestellt, dann fällt der Vorhang zum Szenenwechsel, und wenn er wieder gehoben wird, sehen wir auf dem Bühnenboden eine beachtliche Zahl von "Leichen" und einige Überlebende. Für den Unerfahrenen kein Kinderspiel, herauszufinden, was in der Zwischenzeit passiert ist.

Verschiedene Arten von Schnappschüssen, nicht unbedingt photographische, sondern solche von unglaublich raffinierten Geräten, zeigen die elementaren Schritte einer chemischen Reaktion in ausserordentlich detaillierter Weise. Wir haben heute die Möglichkeit, einen solchen Schnappschuss in 0.000000000000001 ( $10^{-15}$ ) Sekunden zu bekommen!

Man kann eine Reaktion auch einfrieren und so die einzelnen Schritte verlangsamen. Man kann molekulare Schraubenschlüssel in verschiedenen Grössen und Formen hineinwerfen, um das eine oder andere Teil der molekularen Maschinerie untüchtig zu machen. Später kann man aus dem, was nicht geschehen ist, oder was anders gelaufen ist, ableiten, welches Molekül was macht. Oder man setzt atomare Spione ein, um die Moleküle von ihren eigentlichen Aufgaben wegzulocken. Es gibt Möglichkeiten, das Innere kennenzulernen ohne es zu sehen. Chemiker können das sehr gut.

**Chemie.** Verbindungen, Atome, Moleküle, Bindungen, Strukturen, Modelle, Reaktionen. Das sind die Grundbegriffe des Handwerks, vergleichbar mit den Pinseln, den Pigmenten und der Leinwand des Künstlers. Man kann wohl beschreiben, wie der Künstler vorgeht, wenn er diese Elemente in ein **Aquarell** umwandelt. Einer solchen Beschreibung würde allerdings etwas Wichtiges fehlen: die Seele der Kreation oder das, was wir Kunst nennen.

## Experimente zu Kapitel 1

### Experiment: 1.0 Zauberschrift

10 g Eisen(III)-chlorid in 200 ml Wasser lösen und mit einem Pinsel den gewünschten Text auf ein saugfähiges Papier auftragen.

2 g Ammoniumthiocyanat in 200 ml Wasser lösen und das Papier damit besprühen. (Spray nicht einatmen!)

Beobachtung:.....

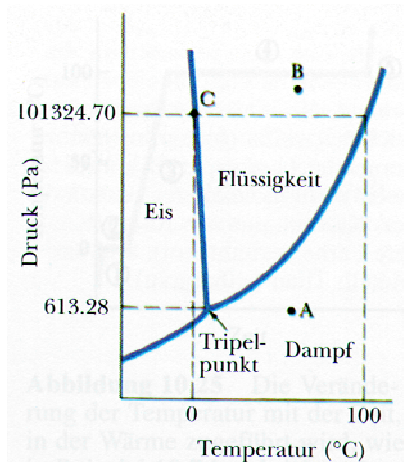
### Experiment: 1.1 Zustandsänderungen (Eis schmelzen, Wasser verdampfen, Wasserdampf kondensieren)

Eis schmelzen: In einer Kristallisierschale einen Eiswürfel schmelzen lassen. Einen Tropfen Methylenblau vorlegen.

Beobachtung:.....

Destillation: Wasser mit Methylenblau färben und destillieren.

Beobachtung:.....

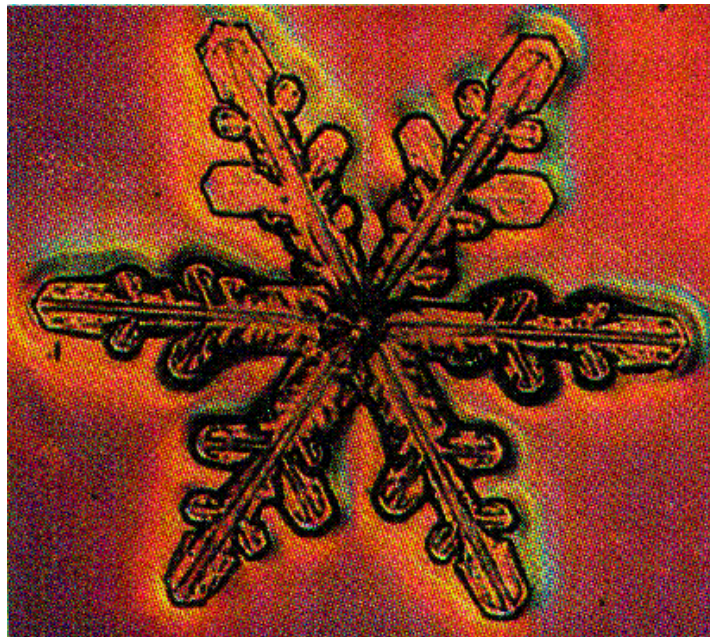
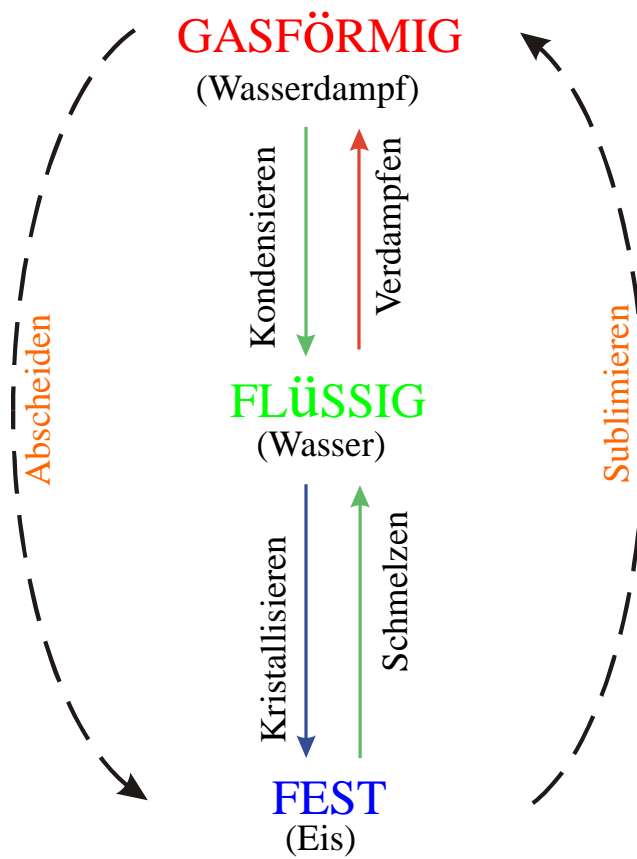


Das Phasendiagramm des Wassers. Die durchgezogenen Linien begrenzen die Bereiche von Druck und Temperatur, in denen jeweils eine Phase am stabilsten ist. Beachten Sie, dass der Schmelzpunkt mit steigendem Druck absinkt.

Bemerkung: 0°C entsprechen 273.15 K, der Tripelpunkt liegt bei 273.16 K.

$$1 \text{ Pascal} \hat{=} 1 \text{ N/m}^2$$

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

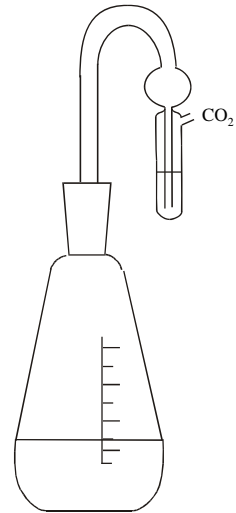
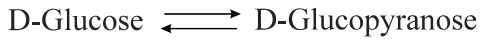
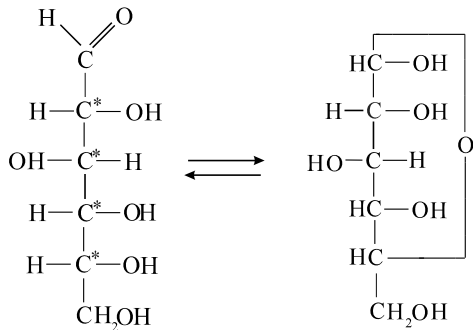
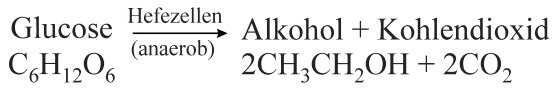


## Experiment: 1.2 Gärung

Die Trauben werden gepresst und der Saft durch ein Gazetuch in einen Erlenmeyer filtriert. 10 mg Hefe zu 50 ml Saft geben, auf 30<sup>0</sup>C erwärmen und in den Erlenmeyerkolben überführen. Mit Gärröhrchen verschliessen.

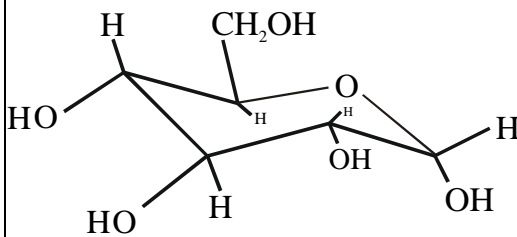
Beobachtung:.....

*Traubensaft oder Zuckerrohrrbrei verwandelt sich in Alkohol, und wenn man den Vorgang nicht unterbricht, verwandelt sich dieser weiter und wird zu Essig.*

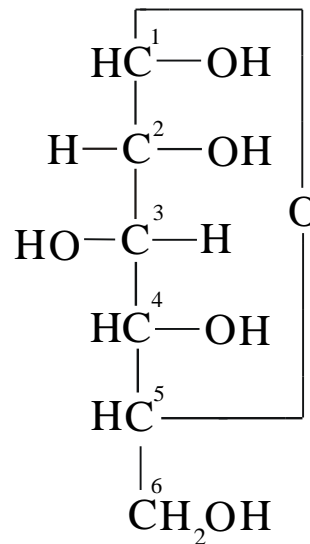


**Formel von α-D-Glucopyranose**

(= α-D -Glucose)



"Sessel"  
Konformation



"Fischer" Projektion



IM WEINBERG eines reichen Beamten pflücken Diener Trauben und treten sie in einem Bottich aus, um sie zu Wein zu verarbeiten. Ägyptische Weine wurden mit Datum, Herkunft und Art etikettiert, allerdings nicht für die Kenner, sondern für die Steuerbeamten. (Aus "Das alte Ägypten" von Lionel Casson, Time-Life)



Experiment: 1.3 Farbänderungen durch Adsorption (Rotwein entfärben)

75 ml Rotwein werden mit Aktivkohle versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit dem unbehandelten Wein verglichen.

Beobachtung:.....

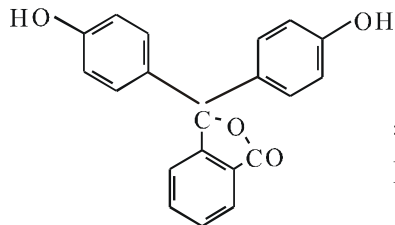
Experiment: 1.4 Farbänderungen über pH-Indikatoren und über Komplexbildung (etwas Alchemie)

Die folgenden 5 Lösungen werden bereit gestellt:

- 1.) Wasser das einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung enthält
- 2.) 0.1 M NaOH
- 3.) 1%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 4.) 0.05 M KSCN
- 5.) 0.005 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Je 10 ml dieser Lösungen werden in kleinen Kristallisierschalen vorgelegt:  
Dann wird der Reihe nach wie folgt gemischt:

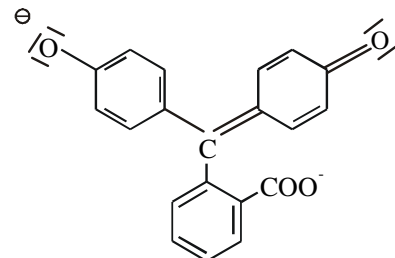
**1** 5 ml PHENOLPHTHALEIN 0.1%



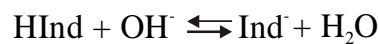
= HInd  
FARBLOS!

**2** 50 ml 1 M NATRONLAUGE (NaOH)

**1** zu **2** geben

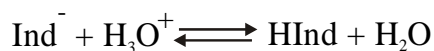


= Ind<sup>-</sup>  
FARBIG !

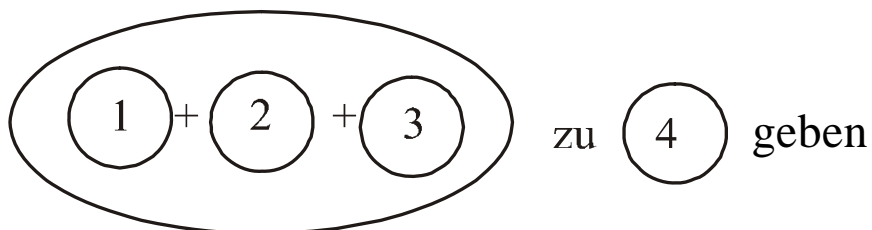


**3** 0.5g Eisen(III)sulfat [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ]  
in 50ml 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

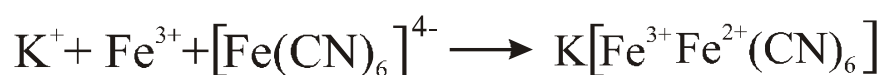
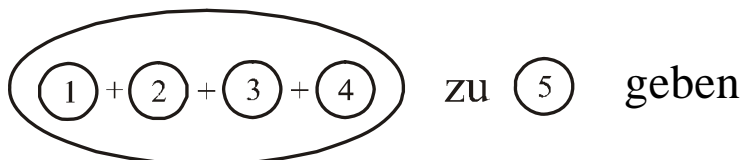
**1** + **2** zu **3** geben



4

50 ml .05M Kaliumrhodanid  
(KSCN)

5

50 ml 0.005 M Kaliumhexacyanoferrat  
 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN}_6)$ 

"lösliches Berliner Blau"

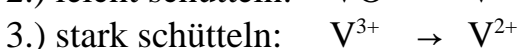
Beobachtung: 1.).....  
 2.).....  
 3.).....  
 4.).....  
 5.).....

Experiment: 1.5 Farbänderung durch Aenderung der Oxidationszahl  
(Vanadiumversuch)

Zinkamalгам: 0.2 g HgCl<sub>2</sub> in 30 ml Wasser lösen und mit 25 g grob gepulvertem Zink versetzen. Einige Minuten schütteln, dann mit Wasser waschen.

Vanadium-Lösung: 0.08 g NaOH in 20 ml Wasser lösen, 1 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> zugeben und ganz lösen, mit 5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. versetzen und mit Wasser auf 50 ml auffüllen.

Reaktion: Die Vanadium - Lösung vorsichtig zur Zinkamalгам Probe giessen.



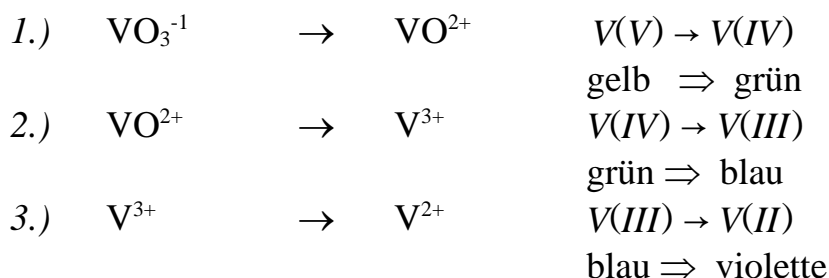
Anschliessend wird mit 0.02 M KMnO<sub>4</sub>-Lösung zurücktitriert.

Übersicht:

Bedeutung des Zinkamalгам: Zn wirkt als Reduktionsmittel

V-Lösung: VO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ionen (gelb)

Reaktion: VO<sub>3</sub><sup>-</sup>- Lösung + Zn-amalгам



Zn<sup>0</sup> wird zu Zn<sup>2+</sup> oxidiert.

Farben von V(V) bis V(II): ABBILDUNG LB 2.3, Seite 47

Das Element Vanadium, das für die Farbenvielfalt seiner Verbindungen berühmt ist, erhielt seinen Namen in Anlehnung an VANADIS, den Beinamen der altnordischen Göttin der Schönheit FREYJA.

Schrittweise mit KMnO<sub>4</sub> als Oxidationsmittel zurücktitrieren:

Mn(VII) → Mn(II)

V(II) → V(III) violett ⇒ blau

V(III) → V(IV) blau ⇒ grün

V(IV) → V(V) grün ⇒ gelb

Beobachtung: .....

Experiment: 1.6 Farbänderung durch Auftrennen eines Gemischs von Farbstoffen (Papierchromatographie); vgl. LB S. 15 und 16

In der Mitte eines Rundfilters (stationäre Phase) einen Baumwollfaden als Docht befestigen. Rund um den Docht mit einem wasserlöslichen Filzstift mehrere Punkte (Probe) markieren. Die Probe so auf eine Petrischale legen, dass der Docht in das Laufmittel (mobile Phase) eintaucht.

Laufmittel: 30 Teile Aethylacetat, 15 Teile Iso-Propanol, 10.5 Teile Wasser.

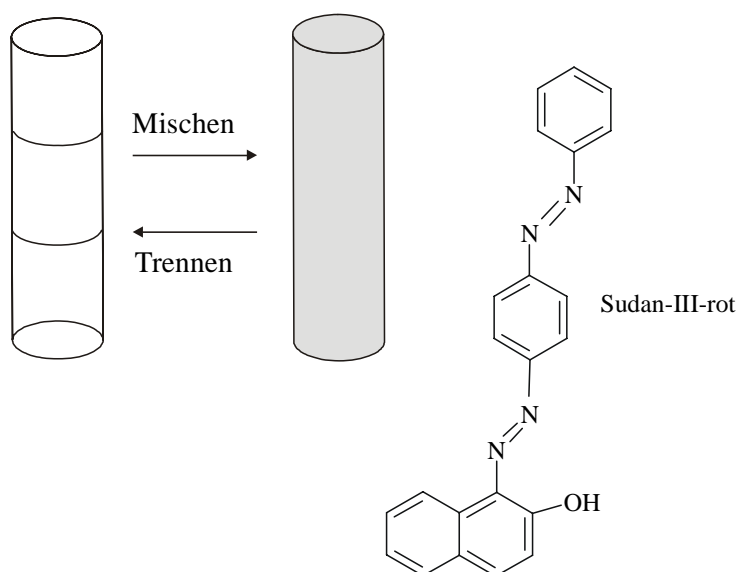
Beobachtung:.....

Experiment: 1.7 Mischen-Trennen

Die Komponenten einer Mischung können mit verschiedenen physikalischen Techniken getrennt werden.

Eine 250 ml Ampulle enthält 3 Phasen. Die untere Schicht besteht aus mit Kaliumcarbonat gesättigtem Wasser, in dem etwas Kupfersulfat gelöst ist. Die mittlere Schicht besteht aus Methanol und die obere Schicht aus p-Xylol, das mit Sudan-III-rot gefärbt ist.

Das Gemisch wird geschüttelt und wieder stehen gelassen.

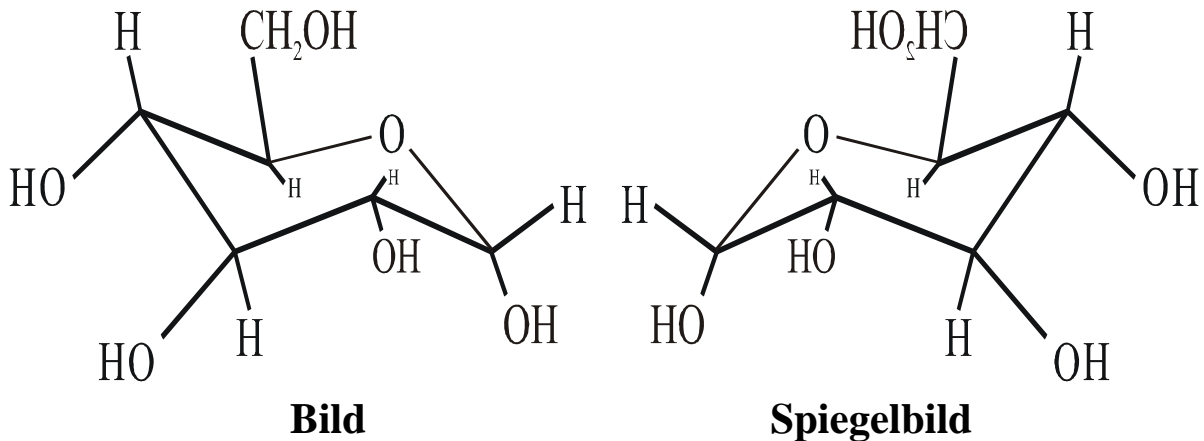


Trennprinzip: Nicht-Mischbarkeit der drei Phasen. Unterschiedliche Dichte der drei Phasen; Gravitation.

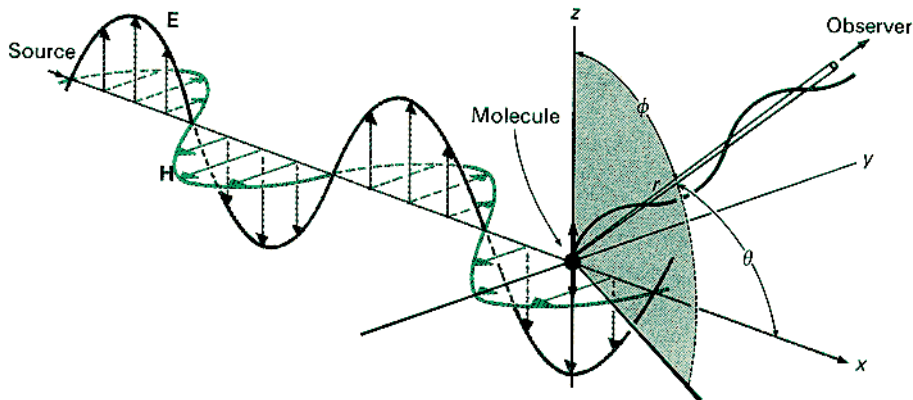
Beobachtung:.....

Experiment: 1.8 Drehen der Schwingungsebene von polarisiertem Licht

D-Glucose ist optisch aktiv und verfügt über 4 asymmetrische C-Atome!  
D-Glucose ist CHIRAL („händig“)

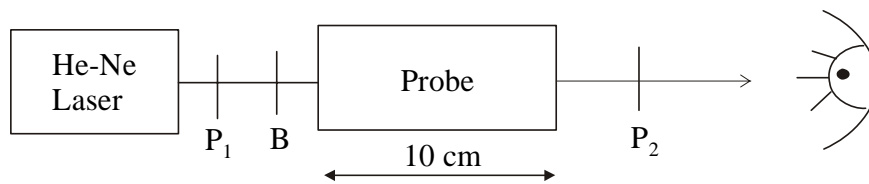


Um ein chirales Objekt nachzuweisen, benötigen wir eine CHIRALE SONDE.  
Linear polarisiertes Licht ist eine derartige Sonde.

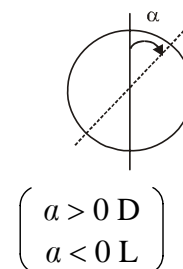


**Versuch:** Linear polarisiertes Licht eines He-Ne Lasers wird durch eine 35 % Glucoselösung geschickt und der Drehwinkel der Polarisationsebene gemessen.  
(Zudem wird die Wirkungsweise von Polarisatoren demonstriert.)

Experimentelle Anordnung:



$P_1, P_2$  = Polarisatoren  
 B = Blende  
 Probe = Glucoselösung ( 350 g Glucose werden in einem 1 L Messkolben vorgelegt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.)



Die spezifische Rotation  $[\alpha]_{\lambda}^T$  ist wie folgt definiert:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{a \text{ (Grad)}}{l(\text{dm}) \cdot c(\text{g/mL})}$$

$\alpha$  = Beobachtete Drehung des Lichts in Grad

$l$  = Länge der Probe in dm

$c$  = Konzentration in g/mL

$$\% \text{ optische Reinheit} = \frac{[\alpha]_{\text{beobachtet}}}{[\alpha]_{\text{reine Substanz}}} \cdot 100\%$$

Im Gleichgewicht  $\alpha$ -DE  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -DE gilt:  $[\alpha]_{NaD}^{25^{\circ}}(\text{D-Glucose})=52^{\circ}$

Beobachtung:.....

### Experiment: 1.9 Feststoffe: Doppelbrechung von Calcit

Doppelbrechung von unpolarisiertem und von linear polarisiertem Licht an einem Calcitkristall. Calcit ist hexagonal kristallisiertes  $\text{CaCO}_3$  (Kalkspat, Doppelspat).

**Doppelbrechung** = Erscheinung, dass ein einfallender Lichtstrahl in 2 polarisierte Lichtstrahlen zerlegt wird, welche verschieden stark gebrochen werden.

Brechungsgesetz von Snell:  $n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$

Beobachtung?.....

### Experiment: 1.10 Makromoleküle: Suspensionen, Lichtstreuung

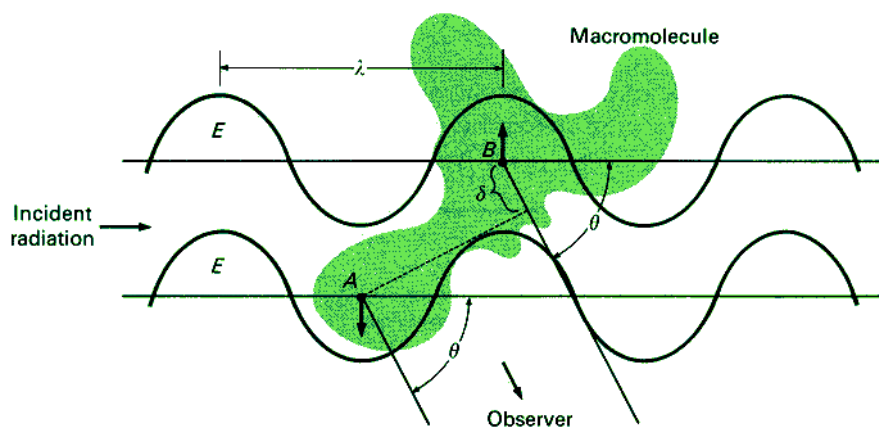
Ist ein fester Stoff in einem flüssigen Lösungsmittel soweit zerteilt, dass er in der Lösung nur in Form von Einzelmolekülen (einige  $10^{-8}$  cm gross) vorliegt, so erscheint dieses molekular-disperse System in jeder Hinsicht als klare, homogene Flüssigkeit. Wir sprechen von einer echten Lösung.

Ist der Durchmesser der festen Partikel grösser aber kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes

$$\sim 10 \text{ nm} < r < \sim 400 \text{ nm}$$

so sind die Teilchen (auch im Lichtmikroskop) nicht mehr sichtbar und erscheinen zunächst immer noch als homogene Lösung.

Dass grössere Teilchen vorliegen, kann man an der seitlichen Lichtstreuung ~ leuchtende Trübung ~ erkennen.



Lichtstreuung an Molekülen, Clustern und Partikeln ist auf die Wechselwirkung dieser Teilchen mit dem elektromagnetischen Feld des Lichts zurückzuführen.

Erscheinung im täglichen Leben:

Sonnenstrahlen scheinen in ein von feinem Staub erfülltes dunkles Zimmer.

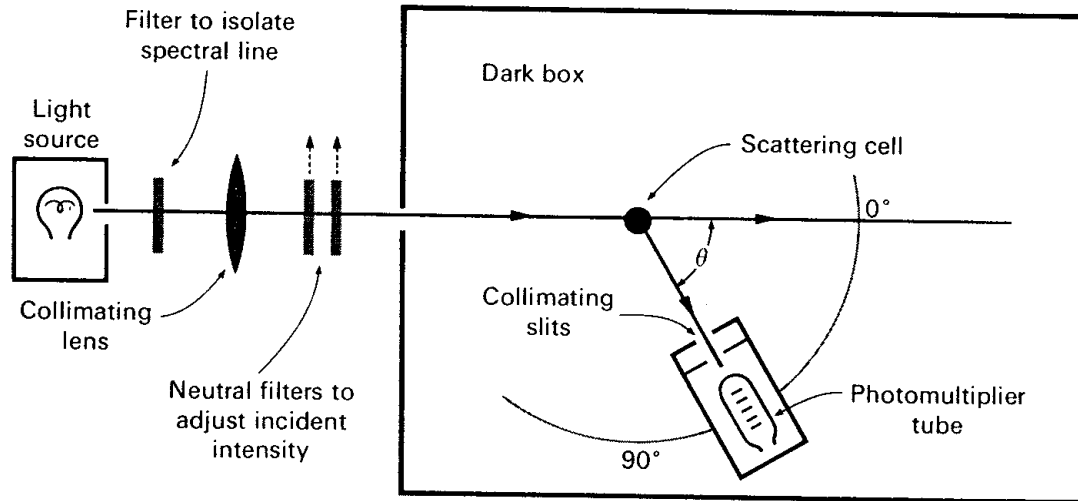
- Diese Erscheinung wurde von M. Faraday und J. Tyndall (1820 - 1833) näher untersucht und heisst deshalb Faraday-Tyndall Effekt.

Wegen der Kleinheit der Teilchen (der kolloidalen Teilchen) sieht man bei diesem Effekt in der Regel keine einzelnen Partikel, sondern nur diffus gestreutes Licht. Betrachtet man das gestreute Licht hingegen in einem Mikroskop, so lassen sich auch bei sehr kleinen Teilchen die einzelnen Lichtreflexe beobachten.

Lichtstreuung an Molekülen oder kleinen Teilchen ist auf deren Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld des Lichts zurückzuführen. Weil alle Teilchen zu einem gewissen Teil polarisierbar sind, erzeugt das elektromagnetische Feld einen oszillierenden Dipol, wodurch der einfallenden Lichtstrahl abgelenkt wird.

Durchführung des Experiments:

Eine 10 cm lange Küvette wird mit Wasser halb gefüllt und der Lichtstrahl eines He-Ne Lasers darauf gerichtet.



Was passiert bei Zugabe von: a) 5 ml 35 % Glucoselösung  
b) 5 ml 40 % Ludoxlösung.

Beobachtung:.....

Quantitativer Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel  $\theta$  und den Eigenschaften der Suspension:

Rayleigh: 
$$\frac{I(\theta)}{I_0} = K \times c \times M \times \frac{1 + \cos^2(\theta)}{r^2 \times \lambda^4}$$

$I_0$  = Intensität des einfallenden Lichtstrahls

$I(\theta)$  = Intensität des gestreuten Lichtstrahls beim Beobachtungswinkel  $\theta$

$r$  = Radius der Teilchen

$\lambda$  = Wellenlänge des Lichts

$c$  = Konzentration der Suspension g/L

$K$  = spezifische Konstante

$M$  = Molmasse der Teilchen g/mol

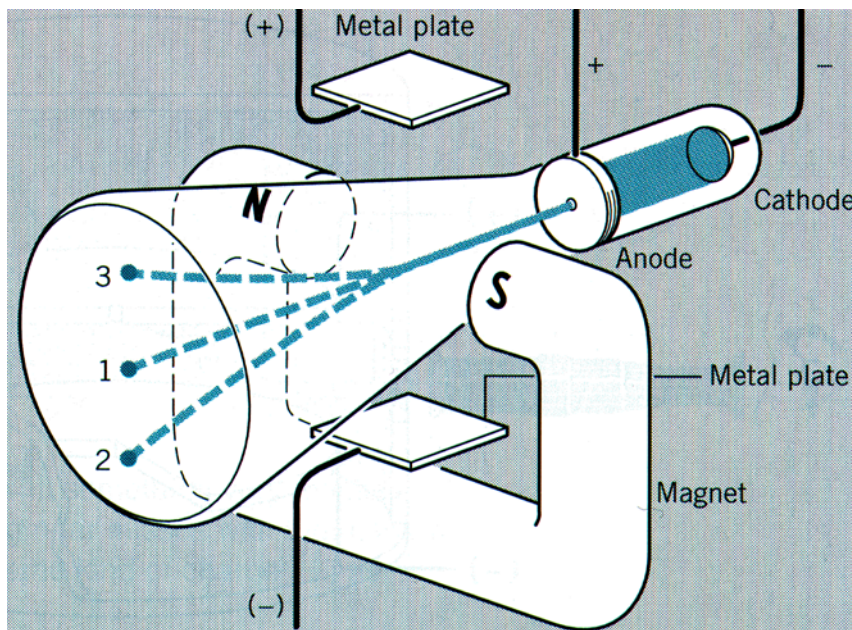
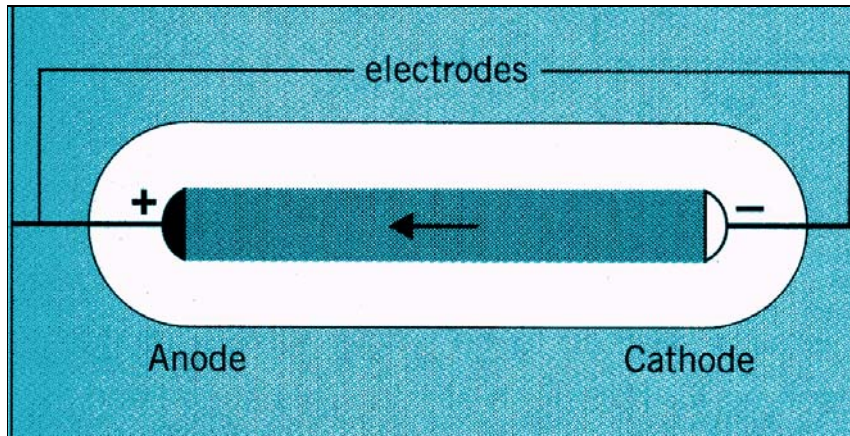


Experiment: 1.11 Prinzip der  $\frac{e}{m}$  - Messung

Vergleichen Sie dazu den Abschnitt 2.2.1: "Der Aufbau der Atome, insbesondere Abb. 2.13" des Lehrbuchs.

Beobachtung:.....

*Schema der Kathodenstrahlröhre:*



**Newton:**

$$\vec{F} = m \cdot \dot{\vec{v}}$$

**Lorentz Kraft:**

$$\vec{F} = e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{H}$$

**Kräftegleichgewicht:**

$$\dot{\vec{v}} = \left[ \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right] \frac{e}{m}$$

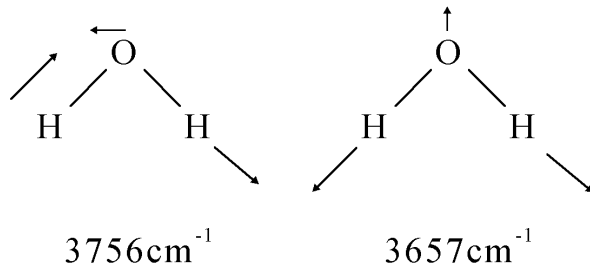
*Ergebnis:*

$$\frac{e}{m} = 1.76 \cdot 10^{18} \text{ C/g}$$

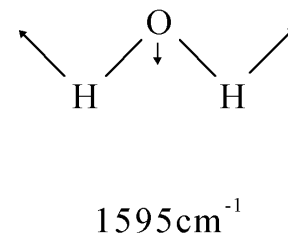
Experiment: 1.12 Bindungen: Veranschaulichung der chemischen Bindung als Feder (Computereperiment)

Beispiel: Schwingungen des H<sub>2</sub>O - Moleküls

Streckschwingungen



Beugeschwingung



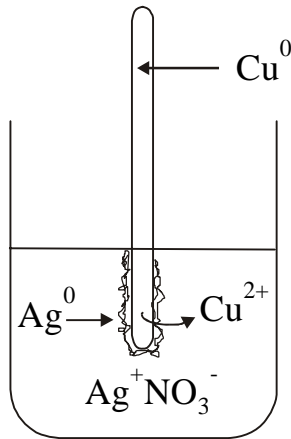
Beobachtung:.....

Experiment: 1.13 Darstellung von Molekülen

Computereperiment

Experiment: 1.14 1. Versuch zum Thema "Chemische Reaktionen";  
Silberbaum

Experimenteller Aufbau:



Reaktion:



Ein Kupferdraht wird in eine 4% ige  $\text{AgNO}_3$ -Lösung eingetaucht.

Wichtig: Kupferdraht in  $\text{HNO}_3$  konz. reinigen (kurz eintauchen und mit Wasser spülen).

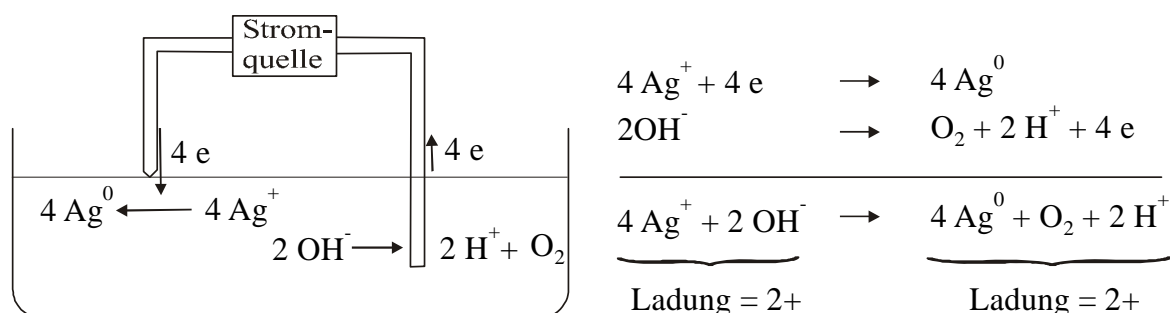
Frage: Was ist die „treibende Kraft“ für diese Reaktion?

Beobachtung:.....

Experiment. 1.15 2. Versuch zum Thema "Chemische Reaktionen";  
Silberfraktal

- Lösung:** 0.1 M AgNO<sub>3</sub> (alkalisch mit 25% Ammoniak) in grosser Kristallschale (Ø 18cm).
- Prinzip:** Elektrolyse zwischen einer positiven (einfach aufgebogenen Büroklammer) und einer negativen Elektrode (Spitze einer aufgebogenen Büroklammer); 22 V Gleichstrom anlegen.
- Detail:** Die Spitze der Kathode darf die Oberfläche der Lösung nur knapp berühren.

Experimenteller Aufbau:



Beobachtung:.....

**Hinweis:** Ammoniakalische Silbersalzlösungen dürfen nicht längere Zeit aufbewahrt werden, da sich hochexplosives "Knallsilber", Ag<sub>3</sub>N, bilden kann! Rückstände schwach salzsauer machen!  
(Lösung mit 5 M Salzsäure versetzen und einen Zinkstab dazugeben → metallisches Silber.)

**Literatur:** H.W. Roesky, K. Möckel: Chemische Kabinettstücke  
Bassam Z. Shakhshiri: Chemical Demonstrations;  
A Handbook for Teachers of Chemistry, Vol 1 - Vol 4

## 2. Kapitel: Der Aufbau der Materie

### **2.1 Die chemischen Elemente**

Namen und Symbole

Das Periodensystem

### **2.2 Atome**

Aufbau der Atome

Atommassen

Das Mol und die Molmasse

### **2.3 Verbindungen**

Moleküle und Molekülverbindungen

Ionen und ionische Verbindungen

Chemische Nomenklatur

Hier werden die Experimente beschrieben. Den erklärenden Text finden Sie im Lehrbuch.

## Experimente zu Kapitel 2

### Experiment: 2.1 Trennung eines Eisen-Schwefel Gemischs

1 Teil Eisen (Fe) und 1 Teil Schwefel (S) gut verreiben.

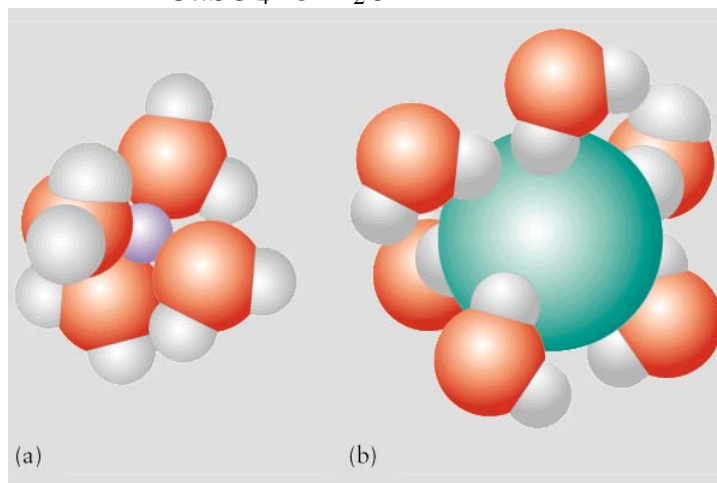
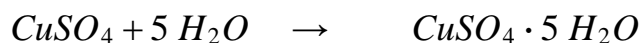
- Eine Probe davon auf einem Uhrglas mit einem Magneten sortieren.
- Eine Probe in Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) lösen und eintrocknen lassen.

Bemerkung: Der Siedepunkt des leicht brennbaren und giftigen  $\text{CS}_2$  liegt bei  $46^\circ\text{C}$ .

Beobachtungen:.....  
.....

### Experiment: 2.2 Anfeuchten von trockenem $\text{CuSO}_4$

Zu wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  wird 1 Tropfen Wasser gegeben.



a) entspricht dem hydratisierten Metallkation.

b) entspricht dem hydratisierten Anion, das als Kugel dargestellt ist.

Beobachtung:.....

Experiment: 2.3 Verschiedene Stoffe und einige ihrer physikalischen Eigenschaften

14
C
Si
Ge
Sn
Pb

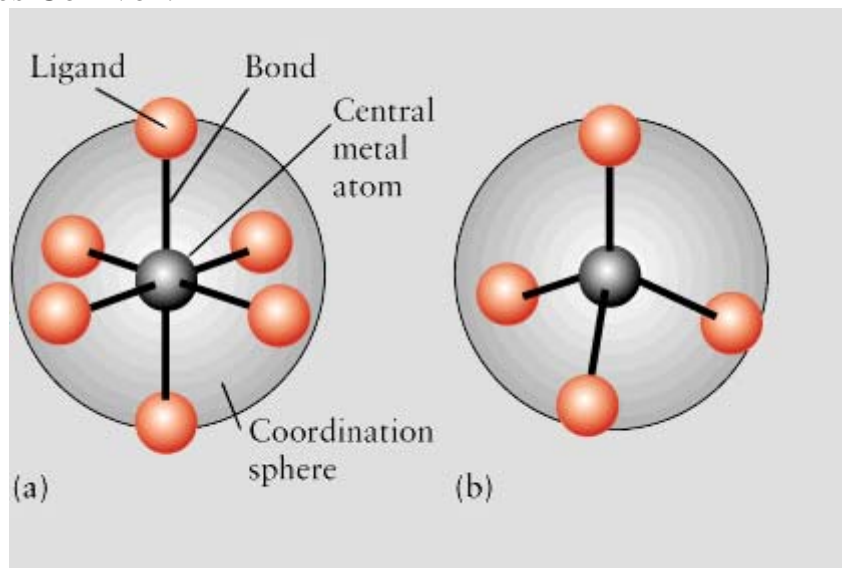
1) Bleiglocke: Klang bei Raumtemperatur  
 Beobachtung:.....  
 Klang bei tiefer Temperatur ( $N_2$  flüssig  $-196^\circ C$ )  
 Beobachtung:.....

2) Reversible Temperaturfarben

Probe 1	$HgI_2$	bei RT	
		bei tiefer T	
Probe 2	$Ag_2HgI_4$	bei RT	
		bei tiefer T	
Probe 3	$CoCl_2 \cdot nH_2O$ (in Isopropanol gelöst)	bei $0^\circ C$	
		bei RT	
		bei $40^\circ C$	

Zu Probe 3 ist zu bemerken, dass das oktaedrisch koordiniert  $Co^{2+}$  (a) rosa ist und das tetraedrisch koordinierte (b) tief-blau.

Frage wann liegt oktaedrisch koordiniertes  $Co^{2+}$  vor und wann liegt tetraedrisch koordiniertes  $Co^{2+}$  vor?



Die in diesen Versuchen gezeigten reversiblen Farbänderungen werden Thermochromie genannt.

2a) Irreversible Temperaturfarben:

Es gibt Verbindungen und Gemische, die überhalb einer gewissen Temperatur einen deutlichen, irreversiblen Farbumschlag zeigen. Solche Farben werden im Labor und in der Technik u. a. dazu verwendet, um festzustellen, ob bei gefährdeten Teilen eine kritische Temperatur überschritten wird.

Versuch:

Messfarbstifte mit unterschiedlichem Temperaturumschlag auf geeignete Unterlage auftragen, die dann geheizt wird.

Beobachtung:.....

### 3) Hydrate der Sulfate $M^{2+}SO_4^{2-}$

Kation $M^{2+}$ :	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$
Farbe:			
Formel:	$MnSO_4 \cdot H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$

Kation $M^{2+}$ :	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
Farbe:			
Formel:	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Frage: Welcher Teil der Verbindung ist für die unterschiedliche Farbe verantwortlich?

### 4) Kaliumsalze (LB S.82, Abb. 2.29)

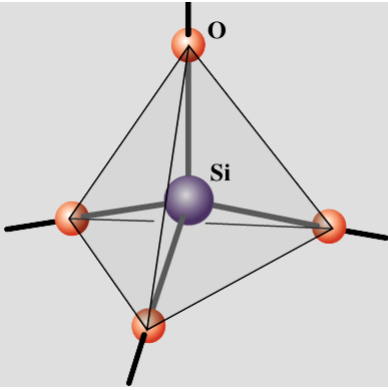
Verbindung:	$K_2CrO_4$	$KClO_4$ anstelle von $KClO_3$	$KMnO_4$
Farbe:			

$K_2CrO_4$  Kaliumchromat  
 $KClO_4$  Kaliumperchlorat  
 $KClO_3$  Kaliumchlorat  
 $KMnO_4$  Kaliumpermanganat

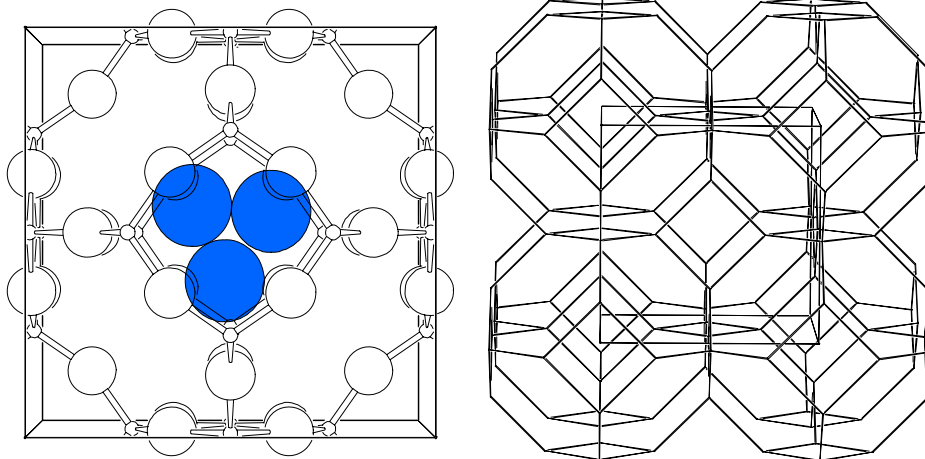
Frage: Welcher Teil der Verbindung ist für die unterschiedliche Farbe verantwortlich?

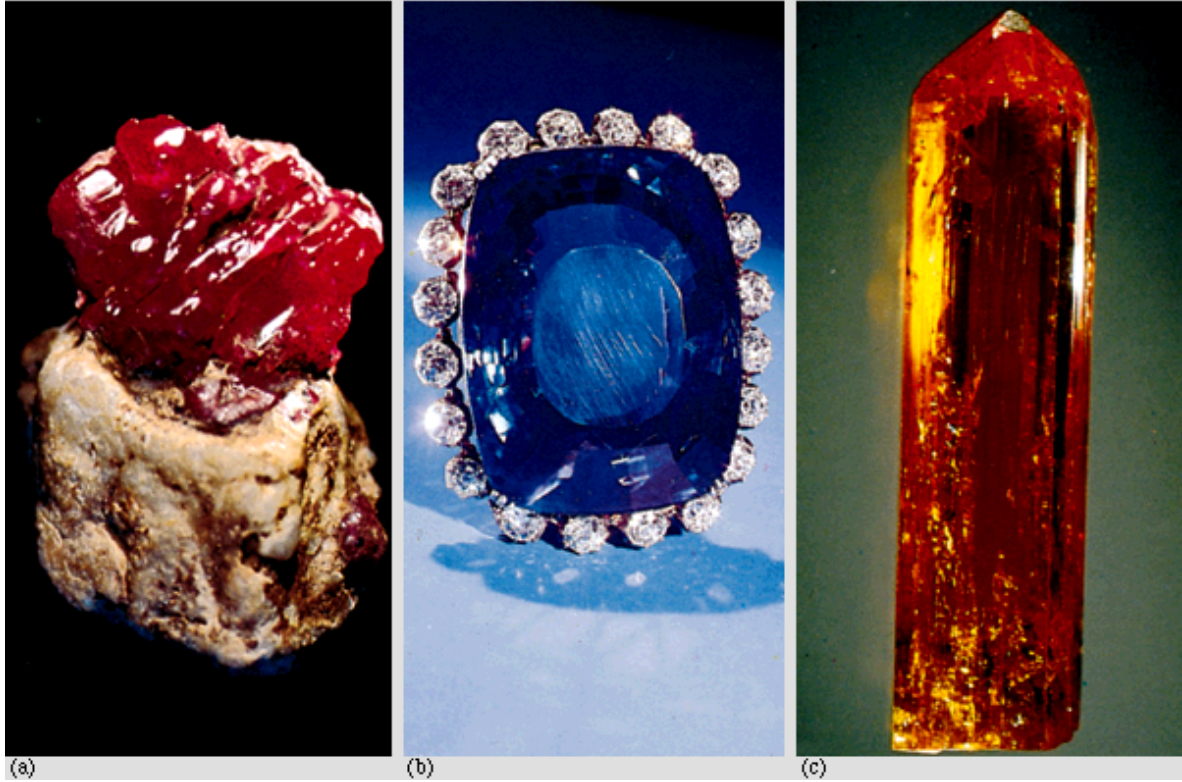


## 5) Si und Si Verbindungen

Stoff:	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">14</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #d9ead3;">C</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #d9ead3;">Si</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #f1c40f;">Ge</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #f1c40f;">Sn</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; background-color: #f1c40f;">Pb</div>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>(LB, S. 744/748 Abb. 19.6/19.9)          Quarz, Sand, Gläser, Glasfasern,          Kristall, kolloidale Lsg.,          Alumosilikate          (Talk, Glimmer, Granit)          Tonminerale (Porzellan)</p>	<p>Lapis Lazuli</p> <p>(LB, S. 776          Abb. 20.7)          Sumerer          Babylonier          Ägypter          ...          ca. 1803 erste          Synthese          ca. 1822. erste          gute Synthese          ca. 1970 richtige          Erklärung der          Farbe</p>
Beobachtungen:			

Na-Al-Silikat  $\Rightarrow$  Lapis Lazuli  $\Rightarrow$  Ultramarin



6) Aluminiumoxid(a) Rubin ( $\text{Cr}^{3+}$ )(b) Saphir ( $\text{Fe}^{3+}+\text{Ti}^{4+}$ )(c) Topas ( $\text{Fe}^{3+}$ )7) Schwefel

Stoff:	S (LB, S. 772 Abb. 20.4)	$\text{FeS}_2$ Pyrit (LB, S. 771 Abb. 20.2)	Lapis Lazuli siehe auch 5)	$\text{M}^{2+}\text{SO}_4$ siehe auch 3) und 7)
Beobachtung:				

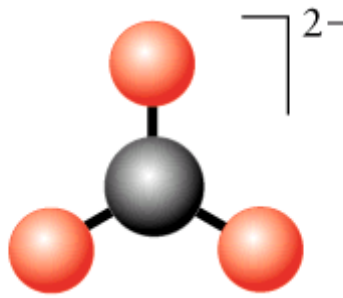
### 8) Vergleich zwischen Steinsalz und Chromalaun

Steinsalz	Chromalaun
	Alaune = Verbindungen der Art
	$M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
	oder
	$M^+(H_2O)_6M^{3+}(H_2O)_6(SO_4)_2$
	kristallisieren alle in Oktaedern oder Würfeln, welche zu beträchtlicher Grösse anwachsen können.
	$M^+ = Na^+, K^+, \dots$
	$M^{3+} = Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$

Einige interessante Eigenschaften könne Sie im LB S. 739 nachlesen.

### 9) Veränderungen fest, flüssig, gasförmig

	Beobachtung:
$Br_2(g) \rightarrow Br_2(l) \rightarrow Br_2(s)$	
Distickstofftrioxid $N_2O_3$ :	
$N_2O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + NO(g) \quad \Delta G^\circ = -40 \text{ kJ/mol}$ 10%      90% bei RT ↓ $N_2O_3(l)$ ↓ $N_2O_3(s)$	
$NH_3(g) \rightarrow NH_3(l) \rightarrow NH_3(s)$	

10) Karbonate (Salze des  $\text{CO}_3^{2-}$ )Carbonate ion,  $\text{CO}_3^{2-}$ Kohlensäure =  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 

Verbindung:	Beobachtung:
Calcit (Doppelbrechung!)	
Kreide (Calcit)	
Korallen (Calcit)	
Marmor (Calcit)	
Marmor + HCl 25 %	
Perlen $\text{CaCO}_3$ (Aragonit)	
<b>Malachitgrün</b> $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
<b>Azurit</b> (Kupferlasur) $[\text{CuCO}_3]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	

Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  kommt in der Natur in drei kristallisierten Modifikationen vor: als hexagonal kristallisierter „*Calcit*“ - doppelbrechend und oft in gut ausgebildeten Kristallen von erheblicher Grösse -, als rhombisch kristallisierter „*Aragonit*“ und ebenfalls als rhombischer „*Vaterit*“.

BIOCHEMIE DES  $\text{Ca}^{2+}$ :

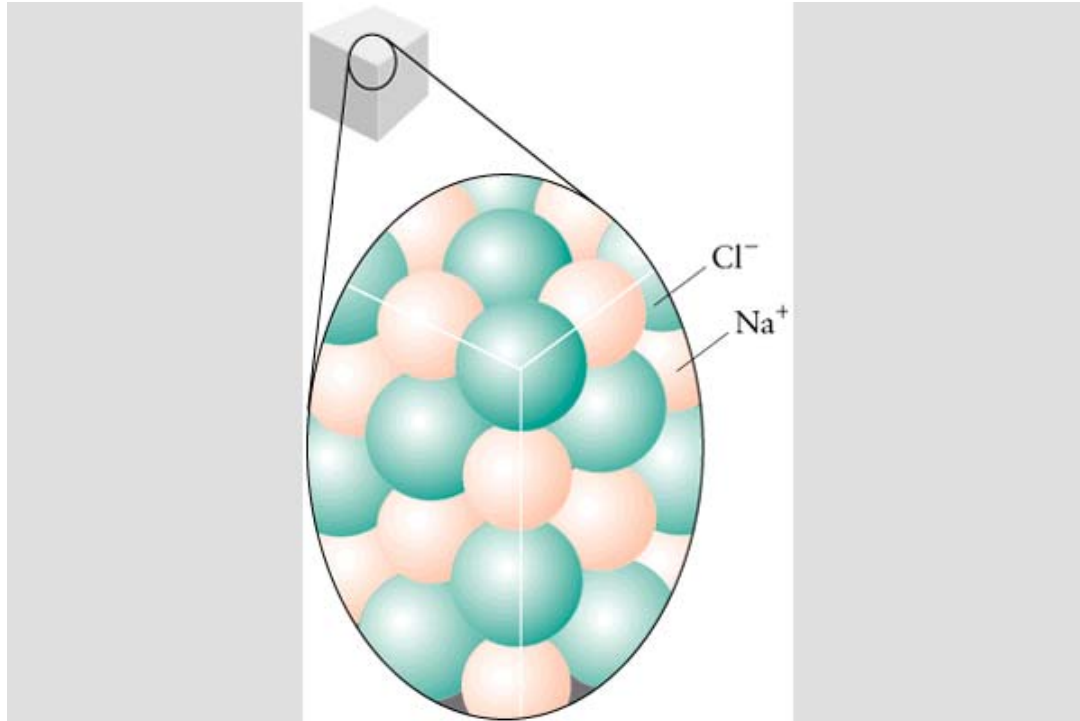
$\text{Ca}^{2+}$  ist das wichtigste Kation in den strukturbildenden Substanzen wie Knochen und Schalen. Seine Rolle in diesen harten Geweben ist auf die Unlöslichkeit seiner Carbonate und Phosphate (z.B. Calcit  $\text{CaCO}_3$ , Apatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) zurückzuführen. - Ausser bei der Strukturbildung spielen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auch eine wichtige Rolle als Botenstoff für hormonelle Wirkungen, bei der Auslösung der Muskelkontraktion und von Nervensignalen, bei der Initiierung der Blutgerinnung bei und der Stabilisierung von Proteinstrukturen.



*Kreidefelsen auf der Insel Rügen, Bildung vor ca. 100 Mio Jahren. Erreicht eine Mächtigkeit bis zu 200 m.*

## Ionen und Ionische Verbindungen

Ein **ION** ist ein elektrisch positiv (Kation) oder negativ (Anion) geladenes Atom oder eine Gruppierung von Atomen, die elektrische Ladung trägt.



Einige Ionen:

Alkalimetallionen

$\text{Li}^+$

$\text{Na}^+$

$\text{K}^+$

$\text{Rb}^+$

$\text{Cs}^+$

Erdalkalimetallionen

$\text{Be}^{2+}$

$\text{Mg}^{2+}$

$\text{Ca}^{2+}$

$\text{Sr}^{2+}$

$\text{Ba}^{2+}$

Halogenionen

$\text{F}^-$

$\text{Cl}^-$

$\text{Br}^-$

$\text{I}^-$

$\text{At}^-$

**Ionische Verbindungen** bestehen aus positiven Ionen und negativen Ionen die infolge ihrer entgegengesetzten Ladung zusammenhalten.

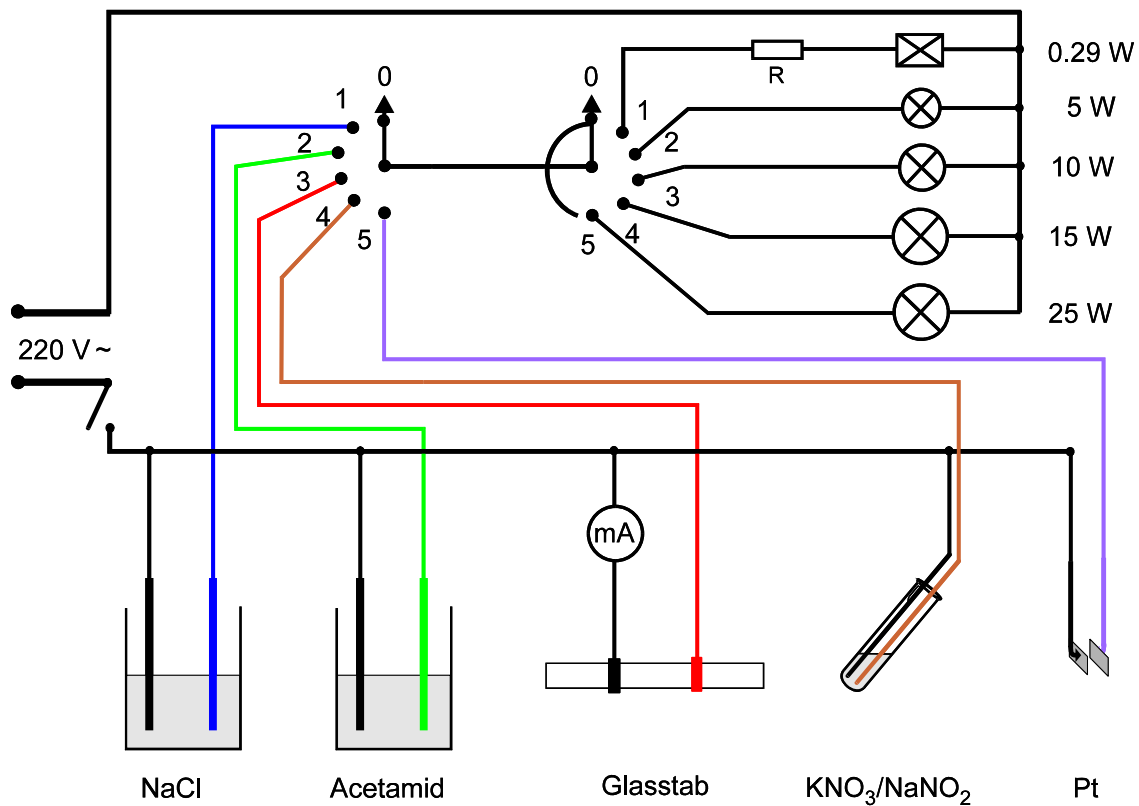
Woher weiss man, dass ein Stoff aus Ionen besteht oder Ionen enthält?

Um zu verstehen, auf welche Weise man einer Beantwortung dieser Frage näher kommt, wollen wir einen Versuch durchführen.

## Experiment: 2.4 Qualitativer Nachweis von Ladungsträgern in verschiedenen Systemen über Beobachtung mit Wechselstrom

- 1.) Zur Leitfähigkeitsprobe wird ein Kohleelektrodenpaar in ein Becherglas mit je 150 ml Wasser getaucht und an die Apparatur angeschlossen.
  - a) Beobachtung bei reinem Wasser?
  - b) Was bewirkt die Zugabe von 2 M NaCl?
  - c) Was bewirkt die Zugabe von 2 M Acetamidlösung ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ )?
- 2.) Ein Glasstab wird mit verzinnnten Cu-Drähten umwickelt und über ein mA-Meter an die Apparatur angeschlossen. Was passiert bei kräftigem Erhitzen des Glasstabs?
- 3.) Festes  $\text{KNO}_3$  /  $\text{NaNO}_2$ - Gemisch (1 : 1 in Mol) in ein Reagensglas füllen, mit Ag - Drähten als Elektroden versehen und an die Apparatur anschliessen. Erhitzen mit einer Bunsenflamme. Was passiert?
- 4.) Zum Nachweis der Leitfähigkeit heisser Flammengase wird eine nicht leuchtende Bunsenflamme auf den Luftspalt zwischen zwei Platinelektroden gerichtet. Was passiert?

Beobachtungen: 1.).....  
 2.).....  
 3.).....  
 4.).....



## 3. Kapitel: Chemische Reaktionen

**Eine chemische Reaktion entspricht einer Umgruppierung der Atome in den Edukten zu einer neuen charakteristischen Anordnung der Atome in den Produkten.**

Chemische Reaktionen kann man nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Folgende Merkmale sind allen chemischen Reaktionen gemeinsam:

1. Aus Edukten werden Produkte

EDUKTE  $\longrightarrow$  PRODUKTE

2. In chemischen Reaktionen bleiben die Atomsorten streng erhalten

ERHALTUNG DER ATOMSORTEN

3. In chemischen Reaktionen bleibt die Masse streng erhalten

MASSENERHALTUNG

4. In chemischen Reaktionen bleibt die Ladung streng erhalten

LADUNGSERHALTUNG

Konsequenzen:

EDUKTE und PRODUKTE

bestehen insgesamt aus exakt den gleichen ATOMEN

- sie haben insgesamt exakt dieselbe Masse

- sie haben insgesamt exakt dieselbe Anzahl Ladungsträger

Eine chemische Reaktion entspricht einer Umgruppierung der Atome in den Edukten zu einer neuen charakteristischen Anordnung der Atome in den Produkten.

Die nachfolgenden Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahl (Oz) ersetzen die Tabelle 3.5 des Lehrbuchs.

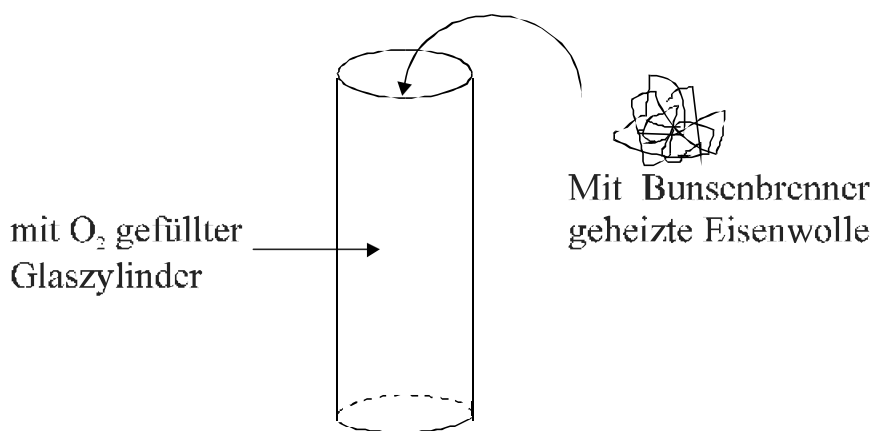


## Experimente zu diesem Kapitel

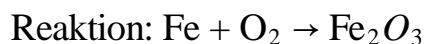
- 3.1 **Verbrennung** von Fe-Wolle in reinem O<sub>2</sub>
- 3.2 **Fällung** von Ag<sup>+</sup> als Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, von Pb<sup>2+</sup> als PbS und als PbI<sub>2</sub>
- 3.3 **Löslichkeit** ionischer Verbindungen in Wasser
- 3.4 **Rotkabis** als Universalindikator
- 3.5 **pH-Reihe**: Bromthymolblau als Indikator
- 3.6 **Säure-Base** Reaktion in der Gasphase
- 3.7 **Chemische Oxidation** von Iodid I<sup>-</sup> zu Iod I<sub>2</sub>
- 3.8 **Elektrochemische Oxidation** von I<sup>-</sup> zu I<sub>2</sub>
- 3.9 **Quantitative Oxidation** von Oxalat mit Kaliumpermanganat: Redox Titration

### Experiment: 3.1 Verbrennung von Eisenwolle in reinem Sauerstoff

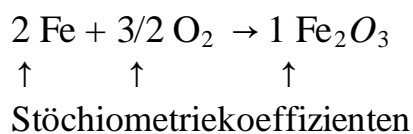
Eisenwolle wird mit einer Tiegelzange an einer Bunsenflamme zum Glühen gebracht und in einen mit Sauerstoff gefüllten Zylinder geworfen. Das Reaktionsprodukt wird mit einem Hufeisenmagnet aus dem Zylinder geholt.



Beobachtung:.....

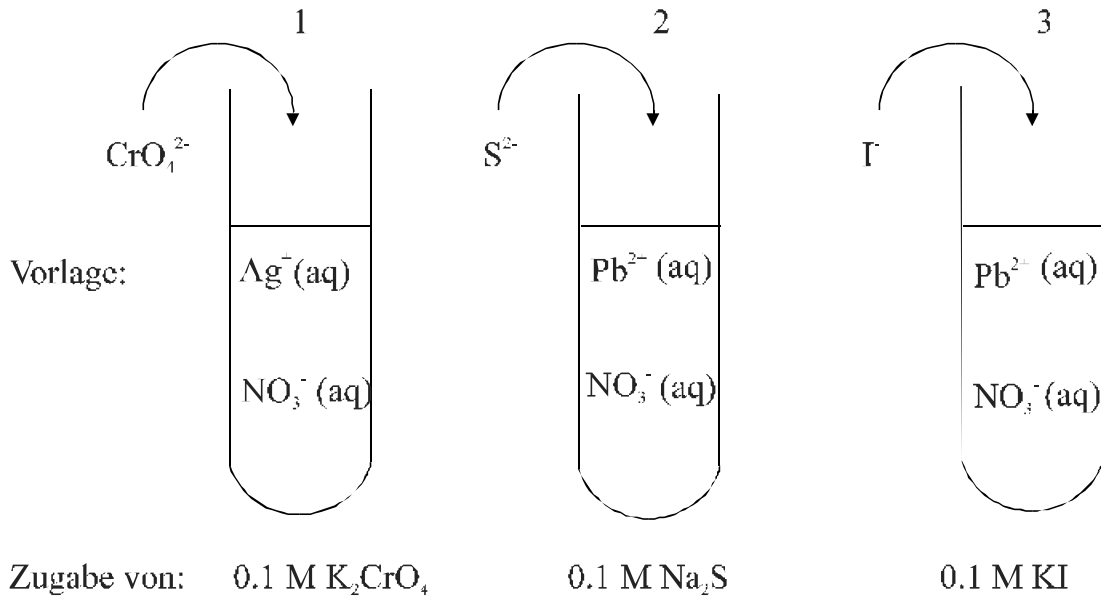


Berücksichtigung der Erhaltung der Atomsorten in chemischen Reaktionen führt zu der "eingestellten Reaktionsgleichung":



## Fällungsreaktionen

Experiment: 3.2 Fällung von  $\text{Ag}^+$  als  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  und von  $\text{Pb}^{2+}$  als  $\text{PbS}$  und als  $\text{PbI}_2$



Beobachtungen: 1).....  
2).....  
3).....

Vergleichen Sie mit Fig. 3.6, S. 102 und Fig. 3.8 S. 105 im LB.

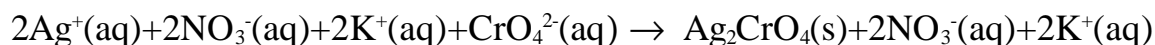
Experiment 3.3: Löslichkeit ionischer Verbindungen in WasserVorlage: Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) der entsprechenden Kationen

	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{OH}^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{S}^{2-}$
$\text{Na}^+$						
$\text{Ba}^{2+}$						
$\text{Al}^{3+}$						
$\text{Ag}^+$						
$\text{Pb}^{2+}$						

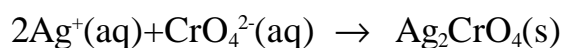
Zu der Vorlage der 0.1 M Lösungen der  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  Nitrate in Wasser werden einige Tropfen der  $\text{Na}^+$  Salze der in der Tabelle angegebenen Anionen (0.1 M in Wasser) gegeben (für eine gut erkennbare Fällung von  $(\text{Al}(\text{OH})_3$  ist 1 M NaOH notwendig).

Beobachtungen:.....

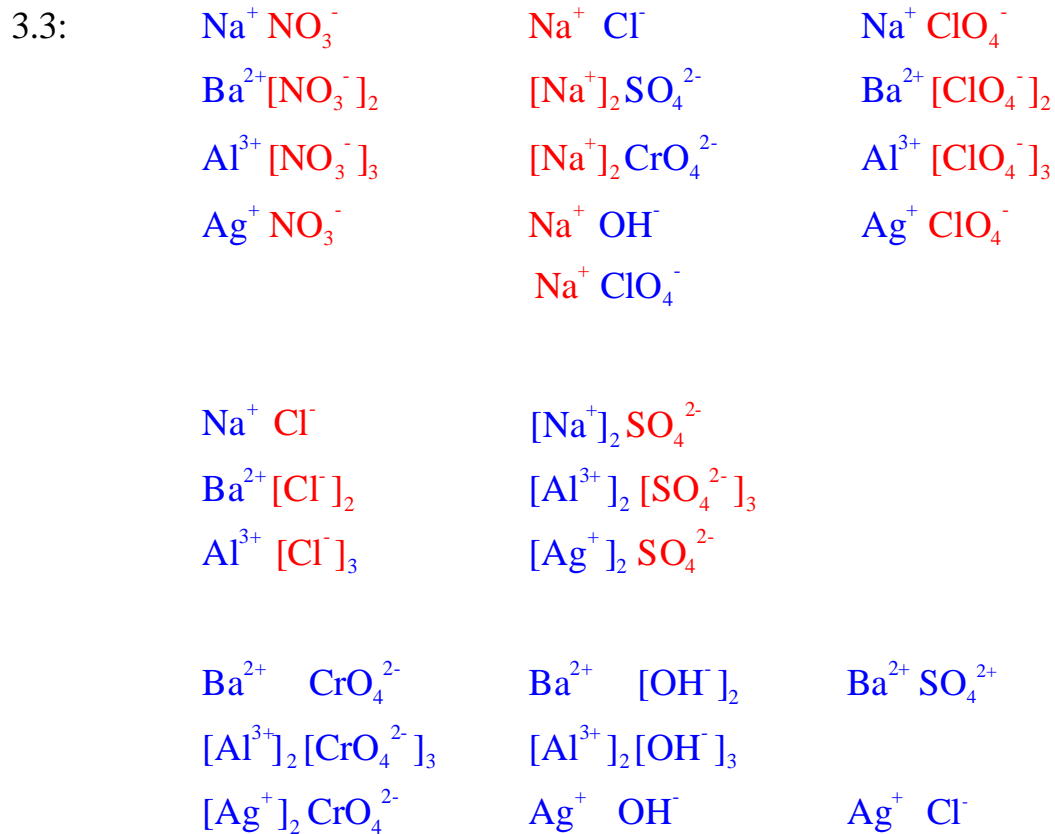
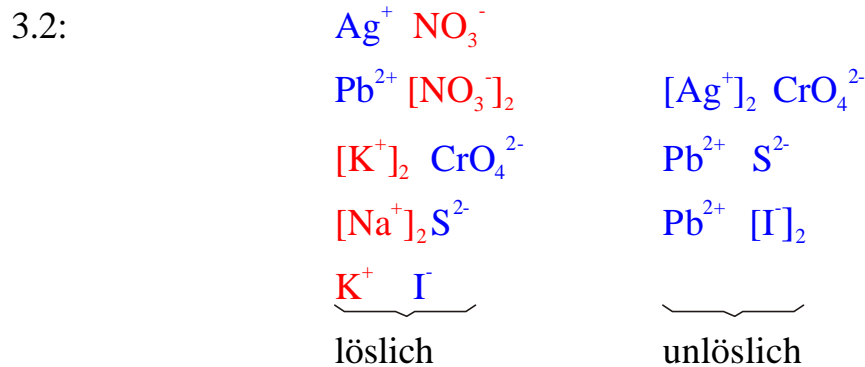
Bei einer **Fällungsreaktion** scheidet sich beim Mischen zweier Lösungen ein schwerlöslicher Niederschlag ab.

**Reaktionsgleichungen:**

$\text{K}^+$  und  $\text{NO}_3^-$  wirken nur als „Zuschauerionen“. Wir können deshalb die Fällungsreaktion auch einfacher schreiben, nämlich als Nettogleichung:



## Zusammenstellung der Beobachtungen aus den Experimenten 3.2 und 3.3

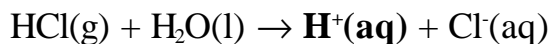


Aufgabe: Vergleichen Sie diese Zusammenstellung mit Ihren Beobachtungen aus den Experimenten 3.2 und 3.3 und prüfen Sie auf Übereinstimmung.

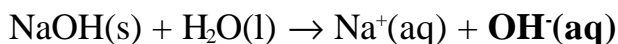
## Säure Base Reaktionen

Historisch:

**Arrhenius-Säuren** sind Verbindungen, die in wässriger Lösung **H<sup>+</sup>**-Ionen abgeben können.



**Arrhenius-Basen** sind Verbindungen, die in wässriger Lösung **OH<sup>-</sup>**-Ionen abgeben können.



### Experiment: 3.4 Rotkabis als Universalindikator

Herstellung des Indikators:

200 g Rotkraut werden kleingehackt, während 15 Minuten in 200 ml Wasser gekocht und filtriert. Das Filtrat wird als Indikator verwendet.

	Lösungen	Beobachtungen	
		Indikator	pH-Meter
1	4.0 ml HCl 0.1 M		
2	3.6 ml CH <sub>3</sub> COOH 0.1 M + 0.4 ml CH <sub>3</sub> COONa 0.1 M		
3	2.0 ml CH <sub>3</sub> COOH 0.1 M + 2.0 ml CH <sub>3</sub> COONa 0.1 M		
4	0.4 ml CH <sub>3</sub> COOH 0.1 M + 3.6 ml CH <sub>3</sub> COONa 0.1 M		
5	3.6 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.1 M + 0.4 ml Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.1 M		
6	2.0 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.1 M + 2.0 ml Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.1 M		
7	0.4 ml KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.1 M + 3.6 ml Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.1 M		
8	3.6 ml NH <sub>4</sub> Cl 0.1 M + 0.4 ml NH <sub>3</sub> 0.1 M		
9	2.0 ml NH <sub>4</sub> Cl 0.1 M + 2.0 ml NH <sub>3</sub> 0.1 M		
10	0.4 ml NH <sub>4</sub> Cl 0.1 M + 3.6 ml NH <sub>3</sub> 0.1 M		
11	4.0 ml NaOH 0.01 M		
12	4.0 ml NaOH 0.1 M		

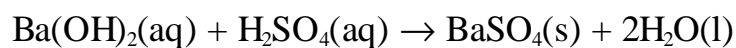
Erklärungen:

1	HCl(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	Cl <sup>-</sup> (aq)
2,3,4	HAc(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	Ac <sup>-</sup> (aq)
	NaAc(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	Na <sup>+</sup> (aq)	+	Ac <sup>-</sup> (aq)
5,6,7	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	K <sup>+</sup> (aq)	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	2Na <sup>+</sup> (aq)	+	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)
8,9,10	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	+	Cl <sup>-</sup> (aq)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	OH <sup>-</sup> (aq)	+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)
11,12	NaOH(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	Na <sup>+</sup> (aq)	+	OH <sup>-</sup> (aq)

IndH <sub>n</sub> (aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	[IndH <sub>n-1</sub> ] <sup>-</sup> (aq)
------------------------	---	---------------------	---	------------------------------------	---	--

Autoprotolyse des Wassers						
H <sub>2</sub> O(l)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	OH <sup>-</sup> (aq)

Bemerkung: Eine Neutralisationsreaktion kann gleichzeitig eine Fällungsreaktion sein.

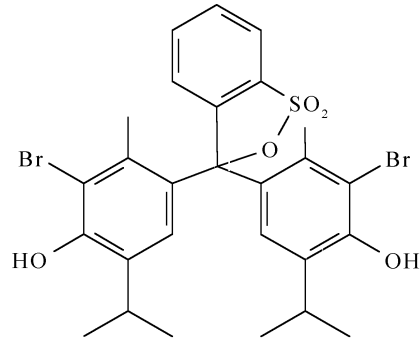


H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq) wird oft auch als H<sup>+</sup>(aq) geschrieben. Die beiden Schreibweisen sind gleichwertig.

Experiment: 3.5 pH-Reihe illustriert mit Bromthymolblau als Indikator

Folgende Lösungen werden mit 2 - 3 Tropfen Bromthymolblau versetzt:

gelbe Form des Bromthymolblau



- 1) 0.1 M NaOH
- 2) Pufferlösung pH 7
- 3) 0.1 M HCl

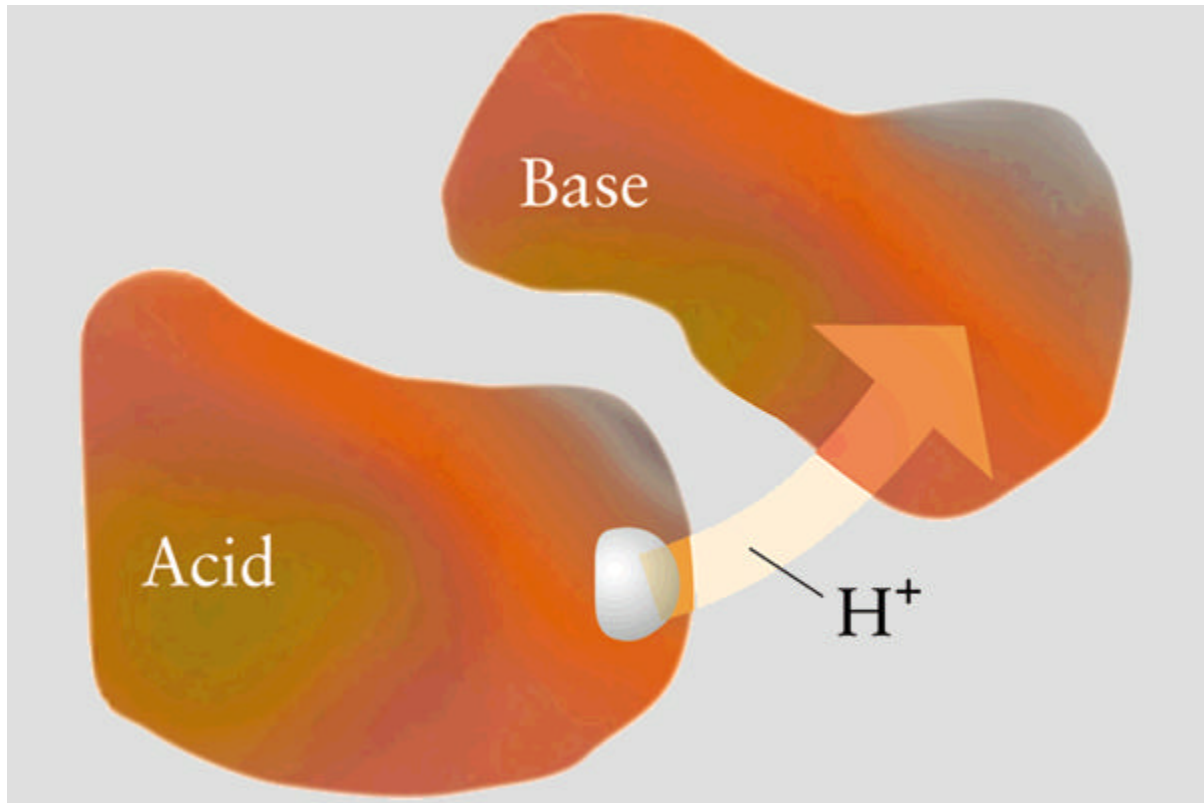
Beobachtung:

- 1).....
- 2).....
- 3).....

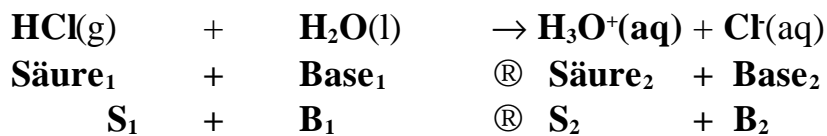
Viel allgemeiner anwendbar als das Arrhenius Säure-Base Konzept ist jenes von Brönsted:

Eine **Brönsted-Säuren** ist eine **Protonendonor**

Eine **Brönsted-Base** ist eine **Protonenakzeptor**



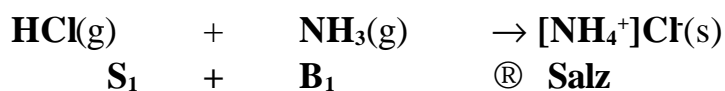
**Brönsted Säure-Base Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen!**



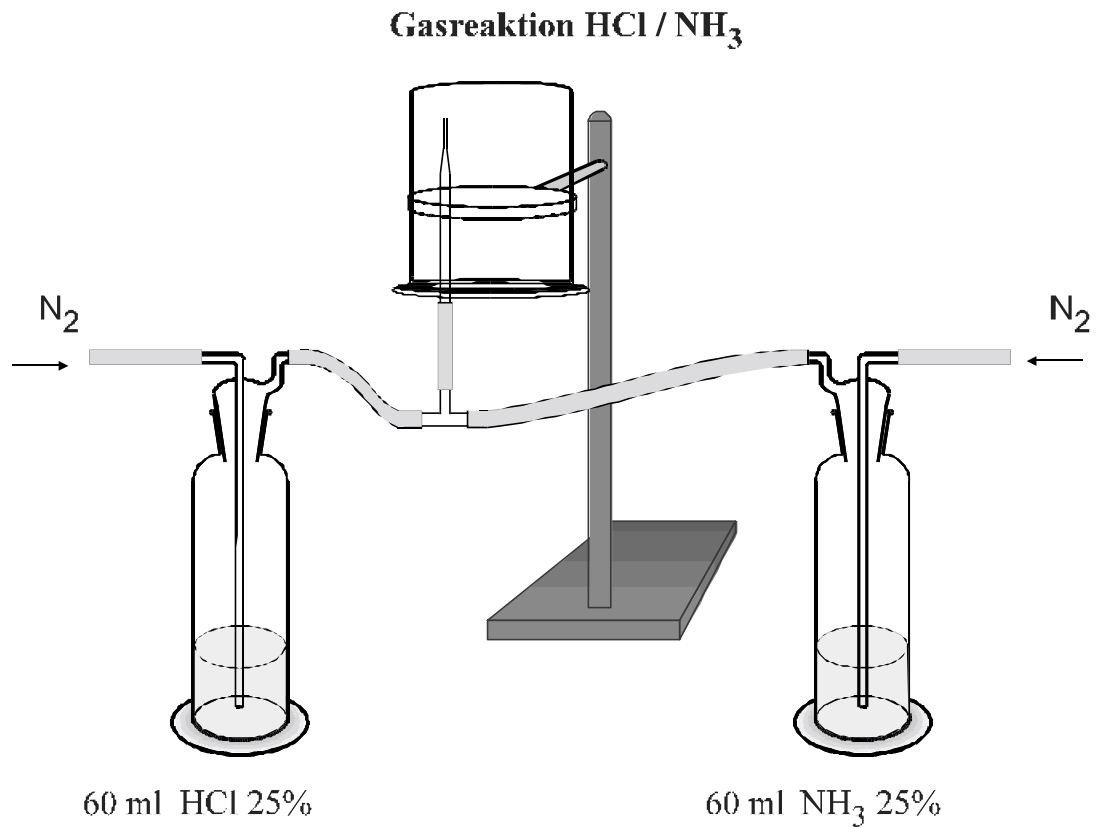
**Autoprotolyse des Wassers**



Ein anderer Typ von Brönsted Säure-Base Reaktion ist die folgende Gasphasenreaktion, die zu einem festen Stoff führt:





Experiment: 3.6 Säure-Base Reaktion in der Gasphase

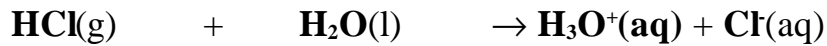
Beobachtung:.....

Wichtiges Prinzip:

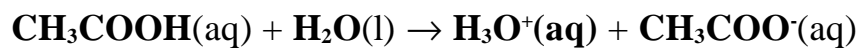
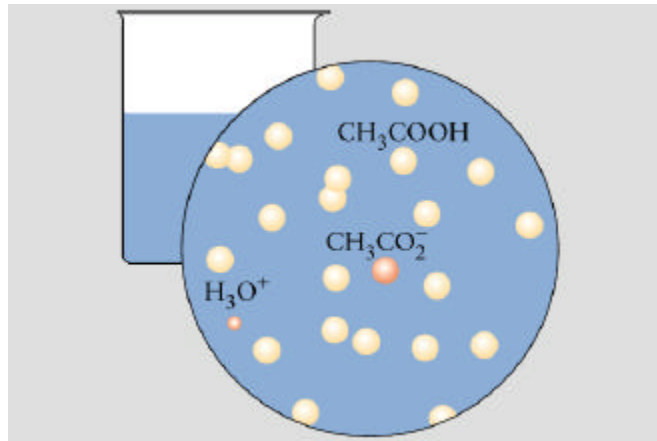
- a) In Säure - Base Reaktionen bleibt die Oxidationszahl der Atome der Reaktionspartner erhalten.
- b) Brönsted Säure - Base Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen.

**Starke und schwache Säuren**

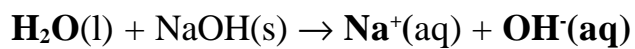
**Eine starke Säure liegt in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor.**



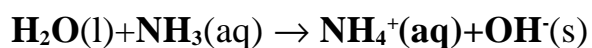
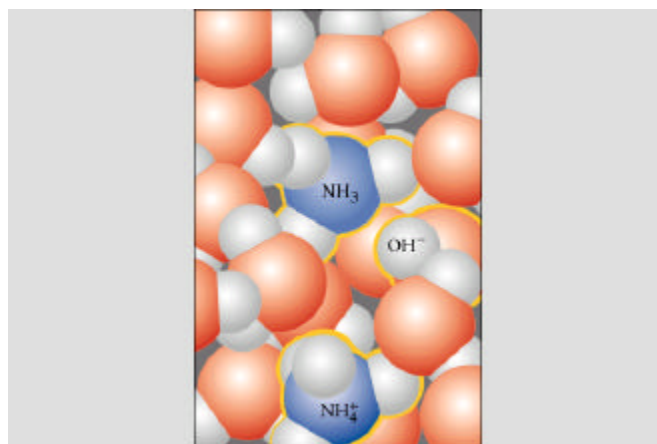
**Eine schwache Säure dissoziiert in wässriger Lösung nur teilweise.**

**Starke und schwache Basen**

**Eine starke Base liegt in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor.**



**Eine schwache Base bildet in wässriger Lösung nur teilweise Hydroxydionen aus.**



## Redoxreaktionen

Bei Säure-Base Reaktionen wird ein **Proton** von einem Ion oder Molekül auf ein anderes übertragen.

Bei den Redoxreaktionen spielt die Übertragung von **ELEKTRONEN** die entscheidende Rolle.

**Oxidation** bedeutet Abgabe von Elektronen.

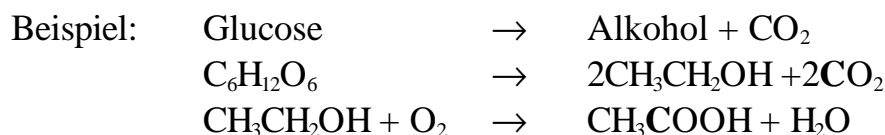
**Reduktion** bedeutet Aufnahme von Elektronen.

Eine **Redoxreaktion** ist eine Chemische Reaktion, die eine Oxidation und eine Reduktion beinhaltet.

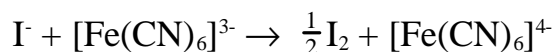
Redoxreaktionen haben wir in den folgenden Experimenten kennengelernt:

- 1.2 Gärung:  $\text{Glucose} \rightarrow \text{Alkohol} + \text{CO}_2$
- 1.5 Farbänderung durch Änderung der Oxidationszahl: Vanadium II,III,IV,V)
- 1.14 Silberbaum:  $2\text{Ag}^+ + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Cu}^{2+}$
- 1.15 Fraktales Silber:  $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}^0$
- 3.1 Verbrennung von Fe-Wolle in reinem  $\text{O}_2$ :  $2 \text{Fe} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 1\text{Fe}_2\text{O}_3$

Für den Ablauf von Oxidationen und Reduktionen ist die wirkliche Freisetzung von Elektronen durch eines der beteiligten Teilchen oder das Einfangen solcher freien Elektronen durch ein anderes nicht unbedingt notwendig.



Manchmal werden ganze Elektronen von einer Spezies auf die andere übertragen:



Solche Reaktionen werden wir in den Experimenten 3.7 und 3.8 kennenlernen.

Um zu bestimmen ob ein Stoff bei einer Reaktion oxidiert oder reduziert wird, untersucht man, ob sich die Ladungszahl der betreffenden Atome oder Ionen der betreffenden Atome ändert oder nicht.

Um jedem beliebigen Atom in jeder beliebigen Verbindung eine sogenannte **effektive Ladung** zuordnen zu können, haben die Chemiker eine Methode entwickelt, bei der den Atomen sogenannte **Oxidationszahlen** zugeordnet werden.

Regeln zur Bestimmung von Oxidationszahlen (Oz). Arbeiten Sie sich durch die folgenden Regeln in der angegebenen Reihenfolge, bis Sie die gewünschte Oz gefunden haben.

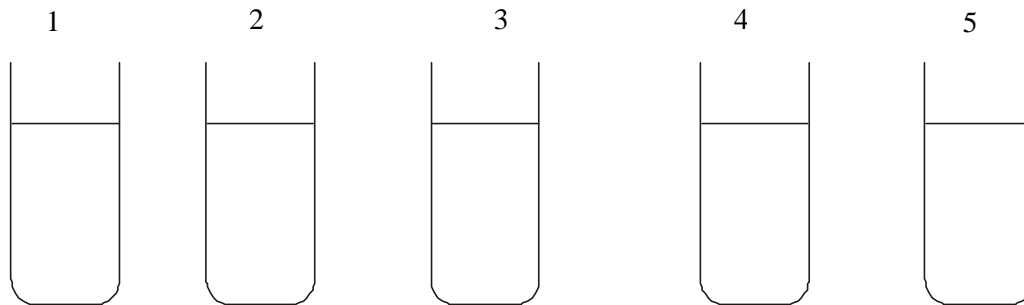
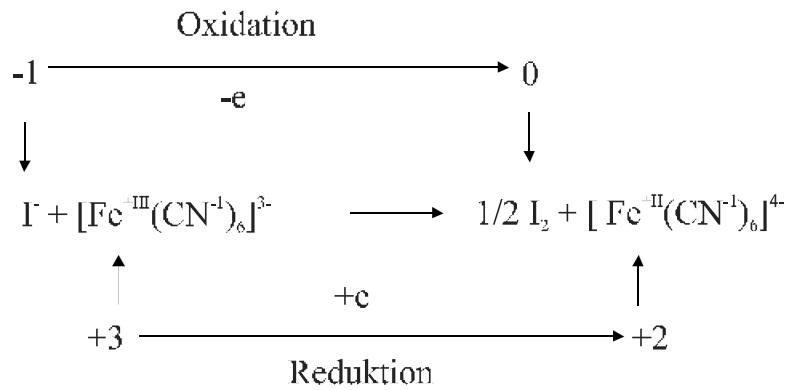
Regel	Oxidationszahl (Oz)
1. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines Teilchens entspricht dessen Gesamtladung.*)	Summe der Oz = Ladung
2. Elemente, die in elementarer Form vorliegen, haben die Oxidationszahl 0.	0
3. Für die Elemente der einzelnen Hauptgruppen gilt:	
Gruppe I:	+1
Gruppe II:	+2
Gruppe III (ohne B):	+3 bei $M^{3+}$ -Ionen +1 bei $M^+$ -Ionen
Gruppe IV (ohne C und Si):	+4 bei $M^{4+}$ -Ionen +2 bei $M^{2+}$ -Ionen
4. Für Wasserstoff:	0 in Verbindung mit C, Si, Ge (und B) +1 in Verbindungen mit Nichtmetallen -1 in Verbindungen mit Metallen
5. Für Fluor: Für Cl, Br, J	-1 in allen Verbindungen -1 ausser in Verbindung mit O
6. Für Sauerstoff:	-2, wenn der Sauerstoff nicht mit Fluor verbunden ist -1 in Peroxiden ( $O_2^{2-}$ ) -1/2 in Superoxiden ( $O_2^-$ ) -1/3 in Ozoniden ( $O_3^-$ )

1\*) Das hat zur Folge, dass die Oz von einatomigen Ionen gleich deren Ladung ist.

Einige Beispiele:

$H_2O$ :	$(H^{+1})_2O^{-2}$	oder $H(I)_2O(-II)$
$CO_2$ :	$C^{+4}(O^{-2})_2$	oder $C(IV)O(-II)_2$
$CO$ :	$C^{+2}O^{-2}$	oder $C(II)O(-II)$
$SO_3$ :	$S^{+6}(O^{-2})_3$	oder $S(VI)O(-II)_3$
<b>KCN</b>	<b><math>K^+(CN)^-</math></b>	<b>oder <math>K^+(CN^{-1})</math></b>
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ :	$[Fe^{+3}(CN)^{-1}_6]^{3-}$	oder $[Fe(III)(CN)_6]^{3-}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe^{+2}(CN)^{-1}_6]^{4-}$	oder $[Fe(II)(CN)_6]^{4-}$
$CH_4$ :	$C^0(H^0)_4$	oder $CH_4$
$SiH_4$ :	$Si^0(H^0)_4$	oder $SiH_4$
$PbH_4$ :	$Pb^{+4}(H^{-1})_4$	oder $Pb(IV)H(-I)_4$

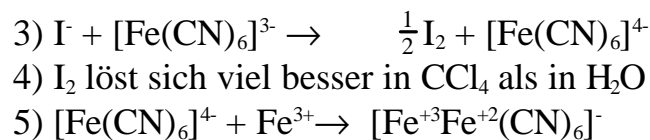
### Experiment: 3.7 Chemische Oxidation von Iodid zu Iod



8 ml 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8 ml 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8 ml 0.2M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	8 ml 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8 ml 0.2M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> 8 ml 0.1 M KJ	8 ml 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8 ml 0.2M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> 8 ml 0.1 M KJ 10 ml CCl <sub>4</sub>	8 ml 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 8 ml 0.2M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> 8 ml 0.1 M KJ 2 Tropfen 0.01 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
---	---	--	--	--

	Beobachtung:
1) Referenz 1	
2) Referenz 2 (rotes Blutlaugensalz)	
3) 2)+ 8 ml KI 0.1 M	
4) 2)+ 8 ml KI 0.1 M, dann mit CCl <sub>4</sub> ausschütteln	
5) 2) + 8 ml KI 0.1 M, dann + 2 Tropfen Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .01 M	

#### Reaktionen:

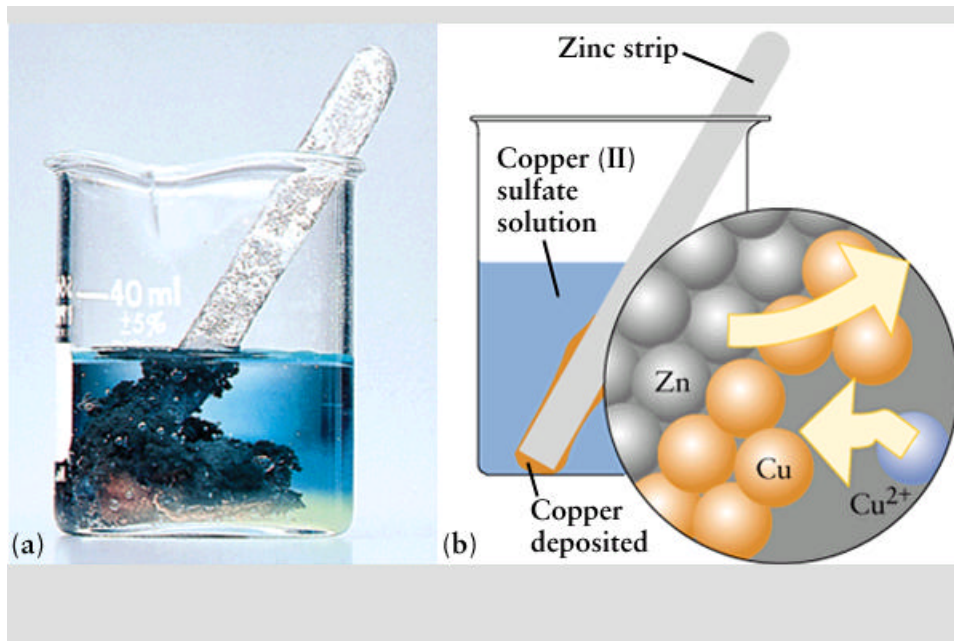


In dieser Reaktion ist [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> das Oxidationsmittel, welches das Iodidion zu Iod oxidiert. Das Oxidationsmittel [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> wird dabei selbst zu [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> reduziert.

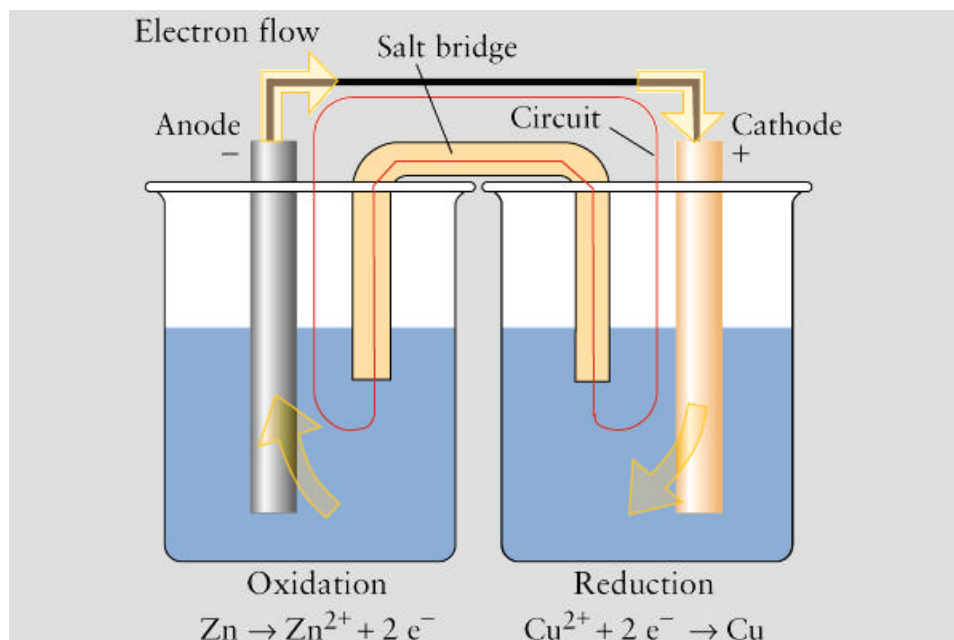
**Bemerkung:** Früher stellte man [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> durch Glühen von eingetrocknetem Blut (Name!), Hornspänen u.a. stickstoffhaltigen, tierischen Substanzen mit Eisenspänen und Pottasche her. Daher der Trivialname Blutlaugensalz.

Zwei verschiedene Arten, dieselbe Redoxreaktion  $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$  durchzuführen:

(A) Ein Zinkstab wird in eine  $\text{Cu}^{2+}$  Lösung getaucht.

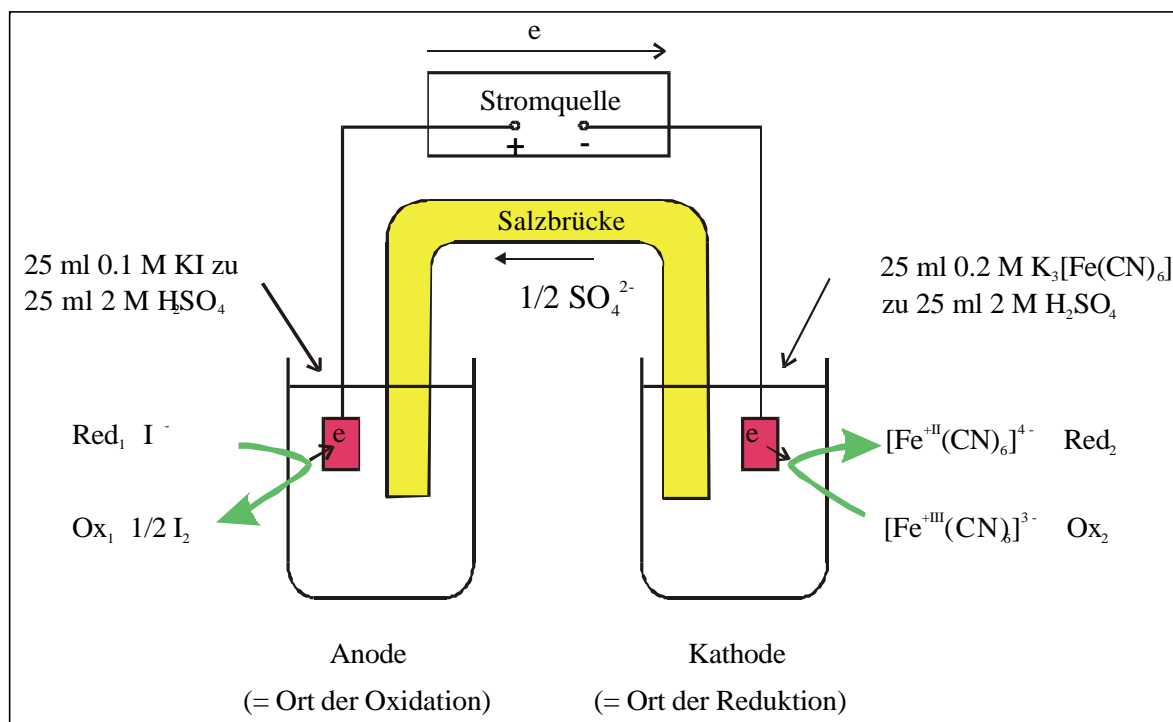
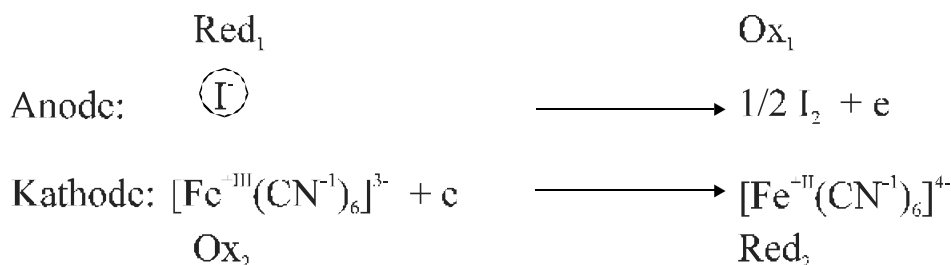


B) Ein Zinkstab wird in eine  $\text{Zn}^{2+}$  Lösung und ein Kupferstab wird in eine  $\text{Cu}^{2+}$  Lösung getaucht. Die beiden Metallstäbe werden mit einem Draht (ev. über ein Messgerät) miteinander verbunden. Der Stromkreis wird mit Hilfe einer Salzbrücke, die die beiden Elektrodenräume verbindet, geschlossen.



Die Experimentieranordnung b) erlaubt es offensichtlich eine selektive Durchführung der beiden Teilreaktionen. Wir wollen sie im nächsten Experiment genauer studieren.

### Experiment: 3.8 Elektrochemische Oxidation von Iodid zu Iod



Bemerkung zur Salzbrücke die aus 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in einem Agar-Agar Gel besteht: Die Salzbrücke stellt sicher, dass der Stromkreis geschlossen ist. Sie verhindert eine Durchmischung der Lösungen im Anodenraum und im Kathodenraum. Agar-Agar ist ein Extrakt aus bestimmten Rotalgen der beim Abkühlen heisser wässriger Lösung ein festes Gel bildet. Agar-Agar ist ein Polysaccharid (Lebensmittel, Nährböden, Gelchromatographie, Salzbrücke).

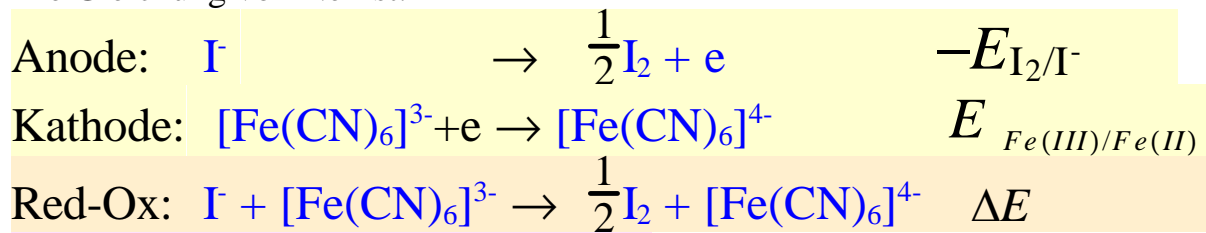
- Elektrolyse durchführen: Strom  $I = 14 \text{ mA}$  Zeit  $t = \dots\dots$  Umsatz  $= \dots\dots$   
Beobachtung im Anoden- und im Kathodenraum:.....
- Ausschütteln der Anodenraumlösung mit  $\text{CCl}_4$   
Beobachtung:.....
- Zugabe von 0.1 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  zu Kathodenraumlösung  
Beobachtung:.....

#### Wichtiges Prinzip:

**Jede Oxidation ist gleichzeitig mit einer Reduktion verbunden.**

Erhaltung der Elektronen in chemischen Reaktionen! Ladungserhaltung!

Die Gleichung von Nernst:



$$\Delta E = -E_{\text{I}_2/\text{I}^-} + E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$$

Nernst: das Redoxpotential  $E_{\text{Ox/Red}}$  einer Reaktion

**Ox + ne  $\rightleftharpoons$  Red**

hängt von dem Redoxpaar Ox/Red und von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer ab:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{59.16\text{mV}}{\nu} \cdot 10 \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$E_{\text{Ox/Red}}^0$  nennt man *Standardelektrodenpotential*



## Regel für Redoxreaktionen in wässrigem Milieu

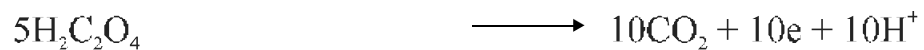
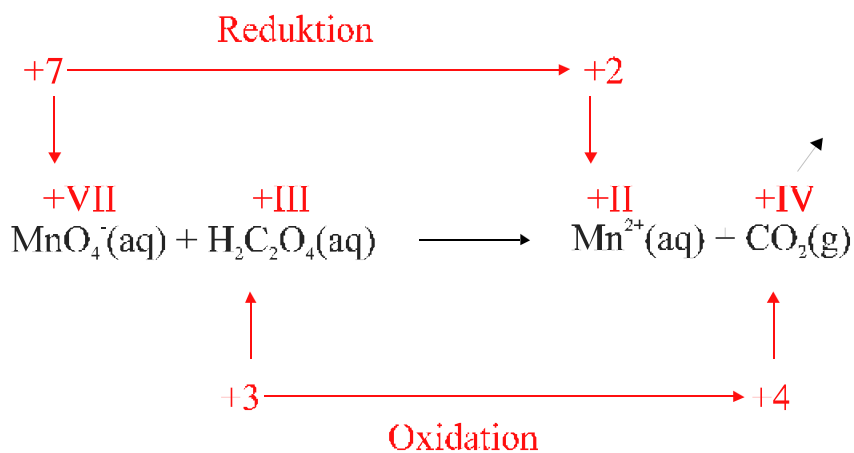
Sauer:  $\text{H}^+$  ist Protonenquelle

$\text{H}_2\text{O}$  ist Sauerstoffquelle

Alkalisch:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+(-\text{OH})$  ist Protonenquelle

$\text{OH}^-$  ist Sauerstoffquelle

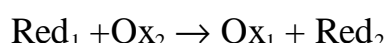
Beispiel: Redoxreaktion in saurer Lösung (Permanganat mit Oxalsäure Exp. 3.9)



Experiment: 3.9 Quantitative Oxidation von Oxalat mit Kaliumpermanganat  
Redoxtitration : Datenerfassung mit Hilfe eines PC`s

Der Verlauf der Reaktion wird sowohl visuell als auch mit Hilfe einer potentiometrischen Messung verfolgt. Das Ergebnis der potentiometrischen Messung wird quantitativ ausgewertet.

Bei einer Redox-Titration wird die reduzierte Form Red<sub>1</sub> eines Reaktionspartners durch Zugabe eines Oxidationsmittels Ox<sub>2</sub> oxidiert. Aus Red<sub>1</sub> entsteht dabei Ox<sub>1</sub> und das Oxidationsmittel Ox<sub>2</sub> wird zu Red<sub>2</sub> reduziert.



Falls dabei ein Farbumschlag eintritt, so zeigt dieser am ***Umschlagspunkt*** (***Aequivalenzpunkt***) an, wann gerade soviel Oxidationsmittel zugegeben wurde, wie zur chemischen Umsetzung der vorgelegten Substanz nötig ist. Dieser Farbumschlag kann entweder von Auge oder mit Hilfe eines optischen Messgeräts erfasst werden.

Eine andere Möglichkeit der Beobachtung des Messverlaufs besteht darin, das von einem Red/Ox Paar hervorgerufene ***Redoxpotential*** zu messen. W. Nernst hat gefunden, dass dieses Potential durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{59.16\text{mV}}{v} \cdot 10 \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Diese Gleichung gilt bei Raumtemperatur. *v* bedeutet die Anzahl Elektronen, die von Red nach Ox (bzw Ox nach Red) übertragen werden.

Im Gleichgewicht gilt:  $E_{\text{Ox1/Red1}} = E_{\text{Ox2/Red2}}$ .

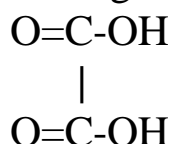
Es ist somit gleichgültig, welches Potential man misst.

Dieses Verfahren heisst ***Potentiometrische Titration***.

Experiment:

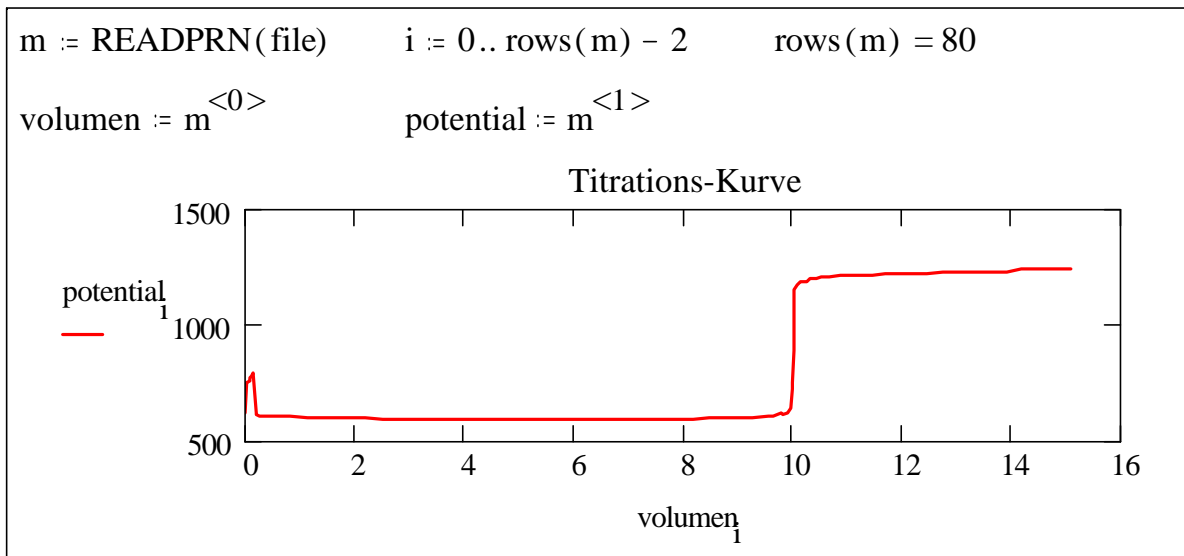
**Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** 0.05 M (10 mL+ 40 mL 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird mit **KMnO<sub>4</sub>** .020 M titriert.

**Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** liegt in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vor:

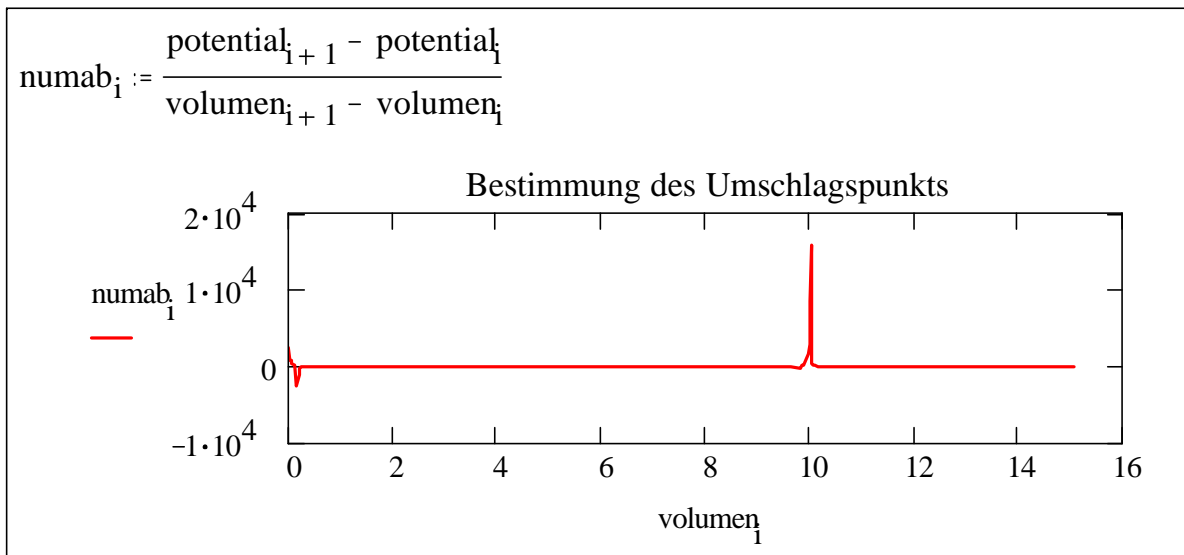


H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wird in saurer Lösung von **KMnO<sub>4</sub>** zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert.  
 Zur Reaktion vgl. Lehrbuch 3.4.3 und 4.2.1.

Für die Auswertung werden die Messdaten mit "File", "Associate Filename" eingelesen und graphisch dargestellt.



Bestimmung des Äquivalenzpunkts: Am Endpunkt der Titration hat die Titrationskurve die grösste Steigung, d.h. die numerische Ableitung der Titrationskurve weist hier ein Maximum auf.



Index des Maximalwertes:

$$e := \sum_{i=0}^{\text{rows}(m) - 2} i \cdot (\text{numab}_i = \max(\text{numab}))$$

Der Klammerausdruck in der Summation liefert beim Maximalwert  $True=1$ , andernfalls  $False=0$ . Die Variable  $e$  ist also der Index des Maximalwertes.  
Endpunktvolumen in mL:

$$\frac{\text{volumen}_e + \text{volumen}_{e+1}}{2} = 10.035$$

Notieren Sie Ihre Beobachtungen:

Aufgaben:

- Berechnen Sie die Konzentration der vorgelegten Oxalatlösung.
- Weshalb wurde die Titration in saurer Lösung und bei höherer Temperatur durchgeführt?
- Wie ist der Potentialverlauf am Anfang der Messung zu verstehen?

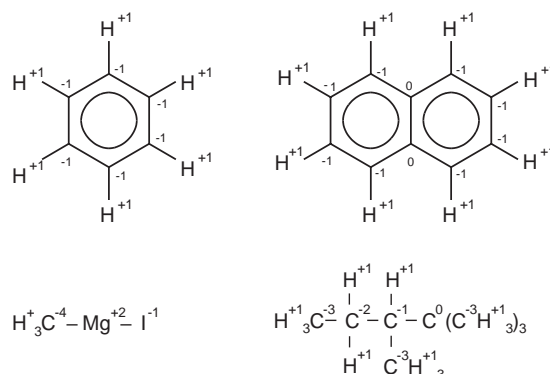
# Oxidation Numbers

Gion Calzaferri

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Berne, Freiestrasse 3, 3000 Berne 9, Switzerland

Oxidation numbers were invented by inorganic chemists. They are useful for balancing redox reactions, and coordination chemists need them for systematizing the rich world of transition metal chemistry. Organic chemists and biochemists, however, are less fond of this concept and in general use it only when dealing with "classical transition metal compounds". The problem of assigning oxidation numbers in organic chemistry, the richness of which reflects the homopolar nature of the C–C and the C–H bond, stems from the fact that it is not easy to accept that, for example,  $C_2H_6$  does not contain carbon in essentially the same way as  $CH_4$ —a problem recognized by Chr. K. Jørgensen 30 years ago. He explains it in *Oxidation Numbers and Oxidation States* where different aspects of oxidation numbers are discussed (1). The numbers have been disputed by several authors (see, e.g., refs 2–5), and basic chemistry textbooks give clear rules for assigning them (6–9). However, authors are usually careful not to give too many organic examples. This stems from similar problems as those already stated by Chr. K. Jørgensen. I suggest a simple modification of the rules, which eliminates this and makes it easier for students to learn and to fruitfully use the concept of oxidation numbers.

An oxidation number is assigned by applying a set of a few rules as possible, which should be simple and clear and lead to unambiguous and chemically reasonable results, if possible. The rules given in Table 1 are generally accepted. They must be applied in the order given, and we must stop as soon as the oxidation number has been obtained. Oxidation numbers obtained by applying these rules to inorganic compounds fulfill the criteria stated above. When it comes to organic molecules, however, this is not the case, as shown in Scheme I. Other examples illustrating this are catenation, dehydration, and oxidation, starting from  $CH_4$ .



Scheme I

Oxidation numbers of selected organic compounds assigned according to the rules in Table 1

What worries me is that:

1. Catenation appears as a redox reaction.
2. The oxidation number of the carbon atoms in hydrocarbons differs by 5 units, from  $-4$  in  $CH_4$  to zero in  $C(CH_3)_4$ . Scheme I demonstrates that the oxidation number of the carbon atoms of a saturated hydrocarbon molecule can vary by four units, from  $-3$  to zero.
3. The oxidation number of the carbon atom when going from  $CH_4$  to  $CO_2$  changes by 8 units.
4. The oxidation number of the involved carbon atom is  $-2$  in methanol,  $-1$  in all other primary alcohols,  $0$  in a secondary alcohol, and  $+1$  in a tertiary alcohol.
5. Hydration and dehydration of hydrocarbons appear as redox reactions in the same sense as the formation of an alcohol or an aldehyde.
6. The oxidation number of the hydrogen atom bound to an oxygen is the same as of that bound to a carbon atom.

Table 1. Rules for Assigning Oxidation Numbers (6)

No.	Rule/Application	Oxidation Number
1	The sum of the oxidation numbers of all atoms in the species is equal to its total charge	
2	For atoms in the elemental form	0
3	For elements of group I	+1
	For elements of group II	+2
	For elements of group III (except B)	+3 for $M^{3+}$
		+1 for $M^+$
	For elements of group IV (except C, Si)	+4 for $M^{4+}$
		+2 for $M^{2+}$
4	For hydrogen	+1 in combination with nonmetals -1 in combination with metals
5	For fluorine	-1 in all compounds
	For Cl, Br, I	-1 unless combined with oxygen
6	For oxygen	-2 unless combined with F -1 in peroxides ( $O_2^{2-}$ ) -1/2 in superoxides ( $O_2^-$ ) -1/3 in ozonides ( $O_3^-$ )

Table 2. Jørgensen's Axioms (1)

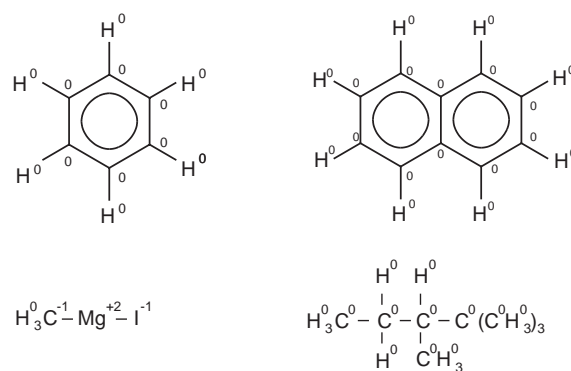
No.	Statement of Axiom	Comment
1	The sum of the oxidation numbers of the atoms in a monoatomic or polyatomic entity is the electric charge of the entity in protonic units.	–
2	If there is no serious reason to do otherwise, identical oxidation numbers are ascribed to atoms of the same element in a given compound.	Chemical evidence can constitute “serious reasons”; examples are $[S^{2+}S^{+6}O_2]^{2-}$ and $\{Ga^{+1}[Ga^{+3}Cl^{-1}_4]\}$ .
3	Oxidation numbers can be ascribed by analogy (substitution of similar atoms or groups) to compounds where the oxidation numbers are determined from the specific rules.	–
4	Reactions of an entity with the characteristic acid or base of a solvent (hydrated $H_3O^+$ and $OH^-$ in aqueous solution) do not modify the oxidation numbers of the individual atoms.	One cannot maintain this axiom in an absolute sense. A clear counterexample is the reaction $Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + H_2O + Cl^-$ . Other counterexamples, if the modified rule 4 is accepted, are the saline carbides that contain $C_2^{2-}$ or $C_4^{4-}$ as anions, which produce ethyne or methane, respectively, and the corresponding hydroxides in water, e.g., $Al_4C_3(s) + 12H_2O(l) \rightarrow 4Al(OH)_3(s) + 3CH_4(g)$ .

This is chemically not reasonable! We cannot say that it is wrong, because correct balancing of redox equations is possible provided the rules are applied in a strict sense. But it violates a condition stated by Jørgensen as axiom 2 (Table 2). There is no serious reason for assigning oxidation numbers to the carbon atoms of a saturated hydrocarbon molecule in the range of -3 to zero, but there are good reasons *not* to do so. This is an uncomfortable situation, which I suggest should be changed—but without losing the very useful features of oxidation numbers and without making the rules complicated. The solution to this problem is astonishingly simple if we accept that the carbon group is so important that its nonmetals should be treated separately. Then rule number 4 should be stated as follows:

- 4 For hydrogen      *O in combination with C, Si, Ge, and also B*  
                           +1 in combination with nonmetals  
                           -1 in combination with metals

It is not necessary to include the other group IV elements, because Sn and Pb are metals.

Applying the modified rule 4 to the examples in Scheme I, we observe in Scheme II that the problems have vanished. We also observe that axiom 2 is automatically fulfilled. The same is true for catenation, dehydration, and oxidation starting from methane and also for catenated silicon compounds. The modified rule 4 does not solve all problems encountered in assigning oxidation numbers, many of which can easily be handled by an experienced chemist. However, it makes this concept more useful and also easier to learn for students.



Scheme II  
Oxidation number of selected organic compounds assigned according to the modified rule 4

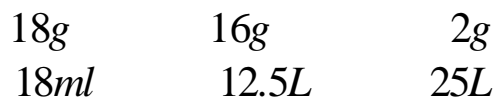
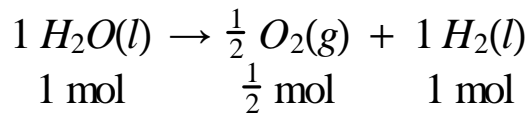
### Literature Cited

- Jørgensen, Chr. K. *Oxidation Numbers and Oxidation States*; Springer: Heidelberg, 1969.
- Olson, J. A. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 538.
- Packer, J. E.; Woodgate, S. D. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 456.
- Woolf, A. A. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 45.
- Kauffman, J. M. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 474.
- Atkins, P. W.; Beran, J. A. *General Chemistry*, 2nd ed.; Scientific American Books; Freeman: New York, 1992.
- Atkins, P. W.; Jones, L. *Chemistry*, 3rd ed.; Freeman: New York, 1997.
- Zumdahl, S. S. *Chemical Principles*, 2nd ed.; Heath: Lexington, MA, 1995.
- Mortimer, Ch. E. *Chemie*, 6th ed.; Georg Thiem: Stuttgart, 1996.

## 4. Kapitel: Die Stöchiometrie chemischer Reaktionen

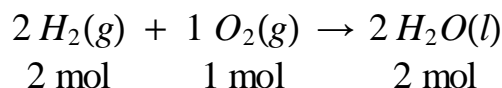
Eingerichtete Reaktionsgleichungen beschreiben die Vorgänge bei chemischen Reaktionen quantitativ.

### Interpretation der Stöchiometrikoeffizienten als Molzahlen!



$$1 \text{ mol H}_2\text{O} \cong 1 \text{ mol H}_2$$

oder



Welche Stoffmenge an Wasser wird aus 0.25 mol H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> gebildet?

$$2 \text{ mol H}_2 \cong 2 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$x(\text{mol H}_2\text{O})$	$=$	$0.25 \text{ mol H}_2$	$\times$	$\frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2}$
<i>gesucht</i>		<i>gegeben</i>		<i>Umrechnungsfaktor</i>
$x$		$=$		$0.25 \text{ mol H}_2\text{O}$

Wir haben diese Interpretation der Stöchiometrikoeffizienten bereits im Experiment 3.9 bei der quantitativen Oxidation von Oxalat mit KMnO<sub>4</sub> angewendet.

In diesem Kapitel wollen wir zum Thema „eingerichtete Reaktionsgleichungen beschreiben die Vorgänge bei chemischen Reaktionen quantitativ“ die folgenden Versuche anstellen:

- 4.1 Elektrolyse von Wasser
- 4.2 Verbrennung von Erdgas
- 4.3 Reduktion von CuO mit H<sub>2</sub>
- 4.4 Elektrolyse von CuO
- 4.5 Positive Ionen geben in Wasser saure Lösungen
- 4.6 Wieviel Nickel enthält eine 20 Rp. Münze

Standardreduktionspotentiale:

	Ox			Red	$E^0_{\text{Ox/Red}} / \text{V}$
1	$\text{Fe}^{3+}$	+ 3e	→	$\text{Fe}^0$	-0,04
2	$2 \text{H}^+$	+ 2e	→	$\text{H}_2$	0
3	$\text{AgCl}$	+ e	→	$\text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	0,22
4	$\text{Cu}^{2+}$	+ 2e	→	$\text{Cu}^0$	0,34
5	$\text{I}_2$	+ 2e	→	$2 \text{I}^-$	0,54
6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+ e	→	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,69 (sauer)
7	$\text{Ag}^+$	+ e	→	$\text{Ag}^0$	0,8
8	$\text{O}_2$	+ 4 $\text{H}^+$ + e	→	$2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
9	$\text{MnO}_4^-$	+ 8 $\text{H}^+$ + 5e	→	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51

Für Reaktionen vom Typ  $\text{Ox} + \nu e \rightarrow \text{Red}$  gilt die Gleichung von Nernst:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - \frac{59 \text{ mV}}{\nu} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Die oxidierende Wirkung von Ox nimmt von 1 nach 9 zu.

Die reduzierende Wirkung von Red nimmt von 1 nach 9 ab.

Einige Redoxreaktionen:

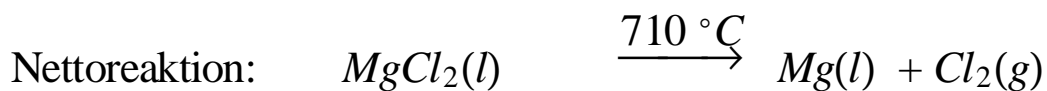
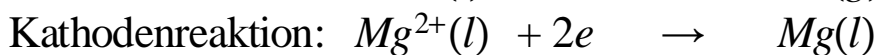
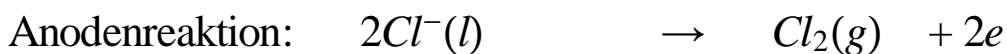
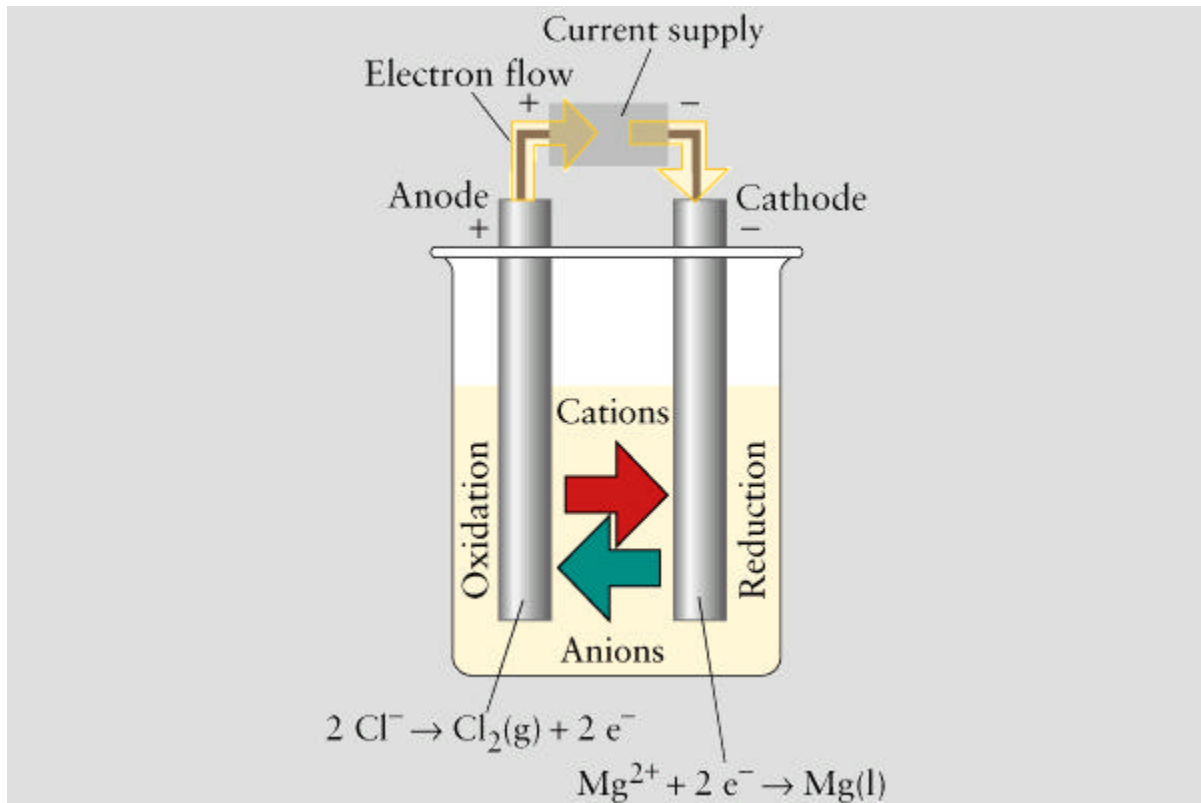
7 - 4	$2 \text{Ag}^+$	+	$\text{Cu}^0$	→	$2 \text{Ag}^0$	+	$\text{Cu}^{2+}$
6 - 5	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+	$\text{I}^-$	→	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+	$\frac{1}{2} \text{I}_2$
8 - 2	$\text{O}_2$	+	$2 \text{H}_2$	→	$2 \text{H}^{\text{I}}_2\text{O}^{\text{II}}$		
8 - 1	$3/2 \text{O}_2$	+	$2 \text{Fe}$	→	$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}^{\text{II}}_3$		

Bemerkung: Standardreduktionspotentiale werden im Kapitel 17 genau behandelt, vgl. Tabelle 17.3, S. 676. Standardredoxpotentiale finden Sie im Handbook of Chemistry and Physics unter "Electrochemical series".



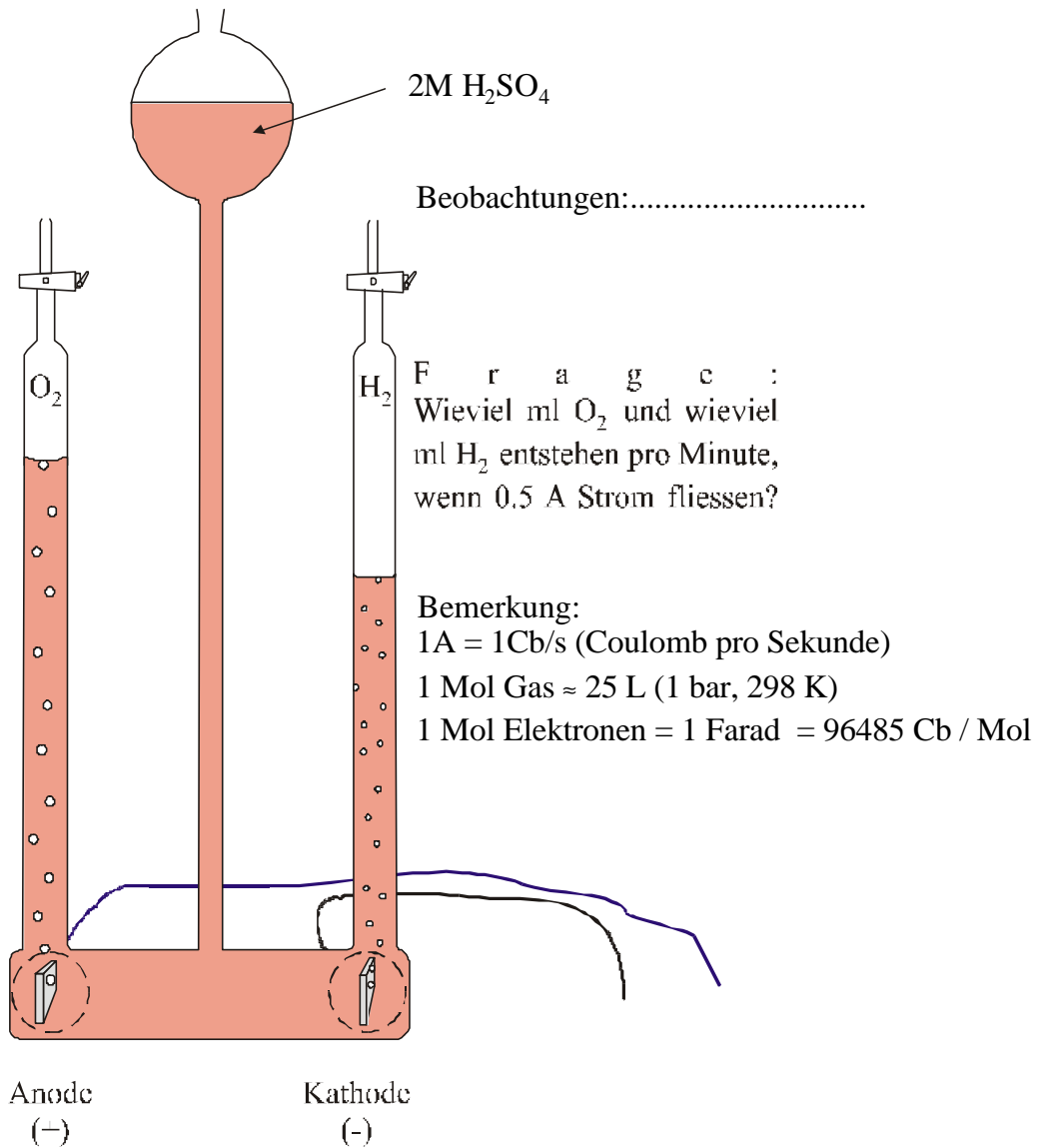
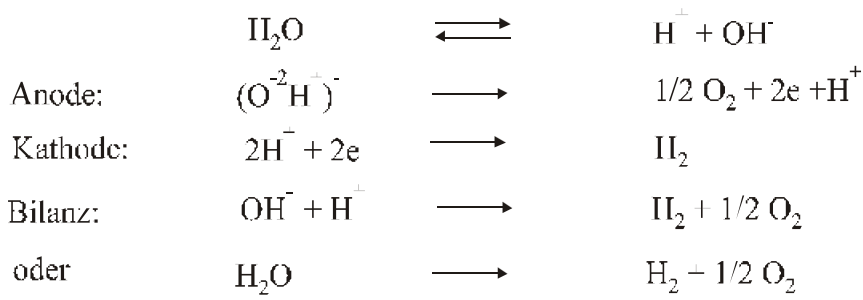
## Prinzip der Elektrolyse:

Bei einer Elektrolyse wird der Ablauf einer Reaktion dadurch gesteuert, dass man einen elektrischen Gleichstrom durch eine Lösung schickt. Es befinden sich zwei Elektroden im gleichen Elektrolyten. Wir wollen das Prinzip anhand der Elektrolyse einer  $\text{MgCl}_2$  Salzschnmelze illustrieren.  $\text{MgCl}_2$  schmilzt bei  $710\text{ }^\circ\text{C}$ . Es kann mit Hilfe einer Anordnung, wie sie unten illustriert ist, in  $\text{Mg(l)}$  und  $\text{Cl}_2(\text{g})$  zerlegt werden.



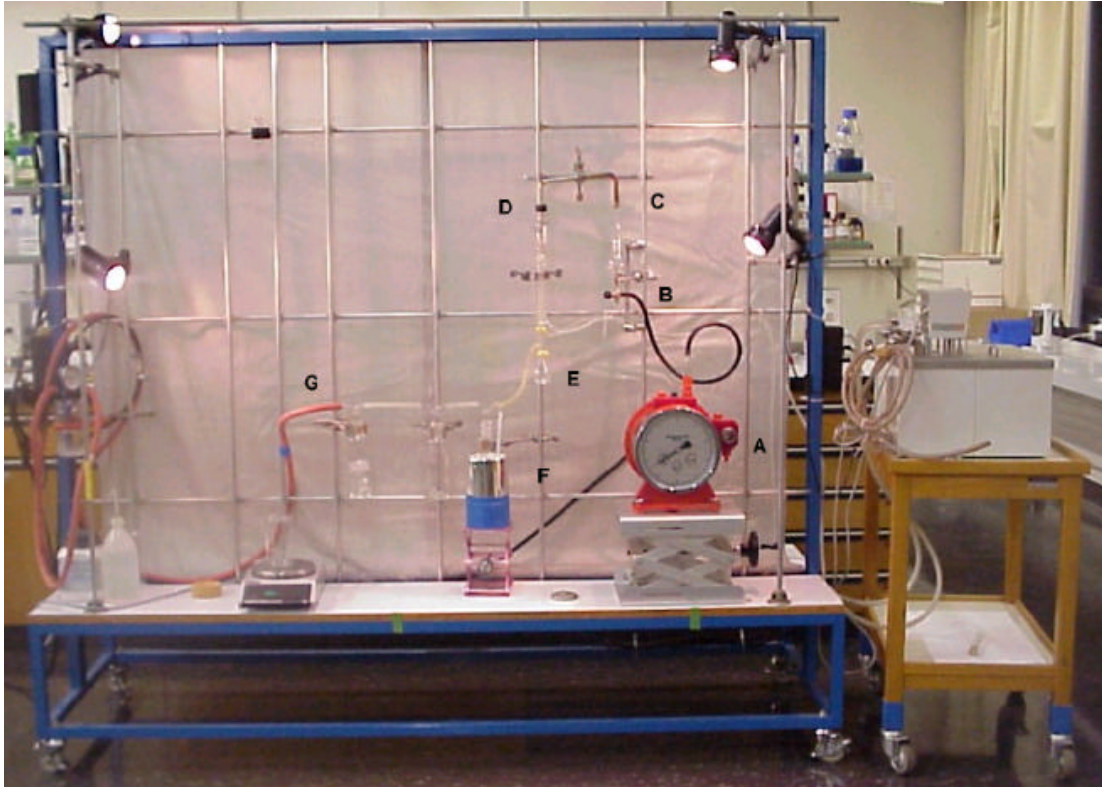
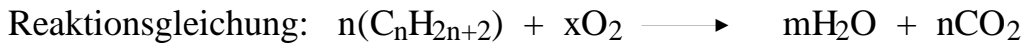
Elektrolyse von Salzschnmelzen spielt technisch eine wichtige Rolle. Wir wollen uns im Experiment 4.1 die einfacher durchzuführende Elektrolyse von Wasser ansehen.

### Experiment 4.1 Elektrolyse von Wasser



## Experiment 4.2 Verbrennung von Erdgas

Erdgas besteht zu etwa 98.5 % aus Methan. Es ist mit etwas Luft (ca 0.8 %) und einigen höheren Kohlenwasserstoffen verunreinigt.



### **Zeichenerklärung:**

- A) Gasdurchflussmessgerät eine sogenannte Gasuhr
- B) Kleiner Bunsenbrenner, ca. 2.0 cm eintauchen in:
- C) Glockenförmiges Pyrexrohr mit Glas / Metall Übergangsstück und rostfreiem Stahlrohr.
- D) SVL Durchführung. Das Kupferrohr wird auch noch an dieser Stelle sehr heiss.
- E) 50 ml Ruko tariert. Der Kühler wird mit dem Kryostaten auf ca. 5 °C gekühlt.
- F) Kühlfalle tariieren und kühlen auf ca. -20°C (Eis/MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O Kältemischung). Nach der Kühlfalle werden noch 2 Gaswaschflaschen angeschlossen (1.leer, 2.mit H<sub>2</sub>O beschickt).
- G) Anschluss an Wasserstrahlvakuum (Wasserhahn nur ca.  $\frac{3}{4}$ - 1 Umdrehung öffnen).

Messwerte: g Wasser gefunden:..... ; L Erdgas verbrannt (Gasuhr): .....

Auswertung der Messwerte unter der Annahme, dass das Erdgas zu 100 % aus Methan besteht.

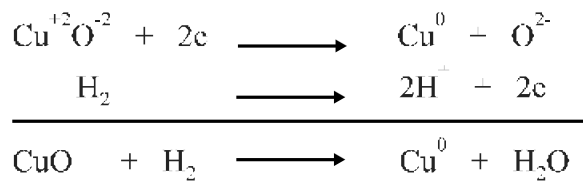
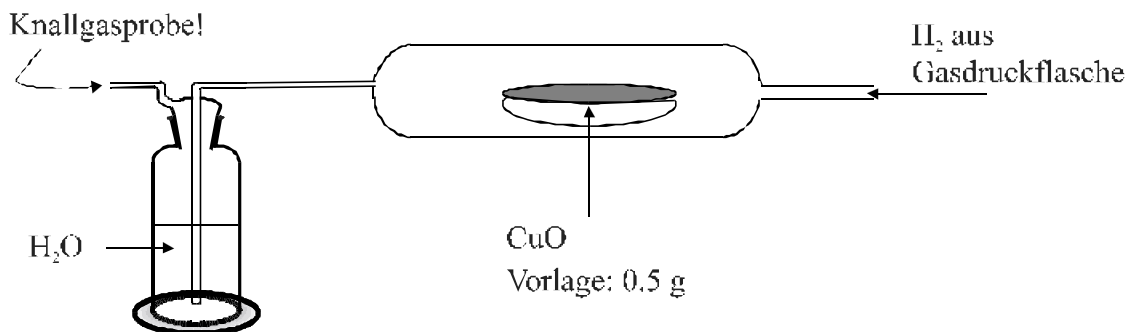


Wieviel L verbranntem Methan entspricht die gefundene Wassermenge?

Das Molvolumen eines Gases bei RT entspricht etwa 25.5 L/mol.

### Experiment 4.3 Reduktion von CuO mit Wasserstoff

Ein Porzellanschiffchen wird mit 0.5 g CuO gefüllt und in ein Glasrohr geschoben. Anschliessend wird vorsichtig H<sub>2</sub>-Gas über das Kupferoxid und durch eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche (wird als Tropfenzähler für den Gasstrom benützt) geleitet. Das Reaktionsrohr wird nun vorsichtig mit einem Bunsenbrenner geheizt. Der Wasserstoff wird mit einem glühendem MgO-Stäbchen abgepackelt (Knallgasprobe!).

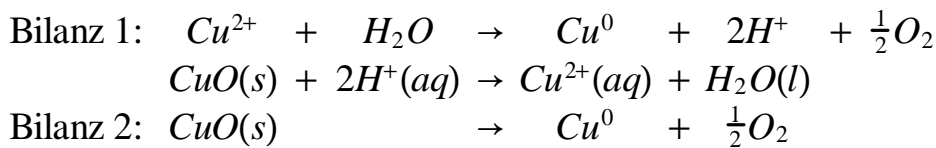
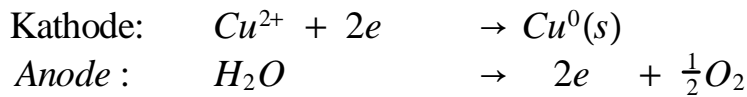


Beobachtung:.....  
 ....

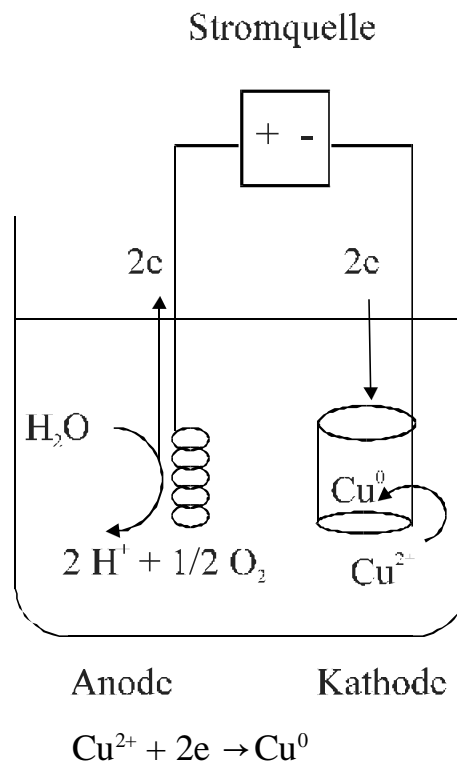
Wieviel L H<sub>2</sub> werden benötigt, um das CuO zu Cu zu reduzieren?  
 Wieviel mol Cu entstehen?

Experiment 4.4 Elektrolyse von CuO

80 mg CuO werden in 150 ml 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Eine Platinspiralelektrode und eine Platinnetzelektrode werden in die Lösung getaucht und an eine Stromquelle angeschlossen (es darf nicht gerührt werden).



Elektrolyse:



I = 50 mA

t = ...

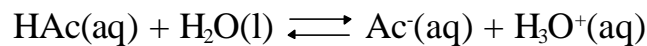
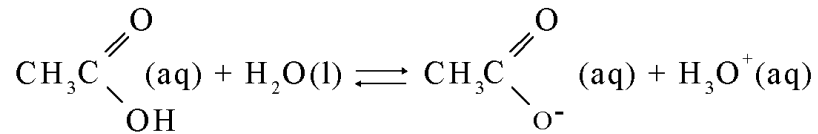
Beobachtung:.....

Wieviel mol Cu ist abgeschieden worden?

Warum wird Cu abgeschieden und nicht H<sub>2</sub> produziert?

## Der pH - Wert in wässriger Lösung

a) Wir beobachten zunächst eine Essigsäurelösung in Wasser:



$$C_{\text{Essigsäure}}^0 = \frac{\text{mol gelöste Essigsäure}}{\text{L Lösung}} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{Essigsäure}}^0 = C_{\text{HAc}} + C_{\text{Ac}^-}$$

Schreibweise:  $[\text{Stoff}] = \frac{\text{Anzahl mol des Stoffs}}{\text{Liter Lösung}}$

$$C_{\text{Essigsäure}}^0 = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

Wie gross ist  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  bzw.  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ?

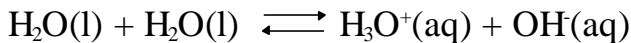
$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{Ac}^-} \quad \text{Elektroneutralität} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$$

Die Konzentration der  $\text{H}^+$  Ionen ist oft sehr wichtig.

Aus diesem Grund ist die Einführung eines speziellen Masses gerechtfertigt!

Man definiert deshalb den pH Wert.

b) Autoprotolyse von Wasser:



Elektroneutralität:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Definition des pH:

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  = Aktivität der  $\text{H}^+$  Ionen

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \underbrace{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}_{\text{Aktivitätskoeffizient}}$$

Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  korrigiert die Abweichungen der Protonenaktivität  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  vom Idealverhalten.

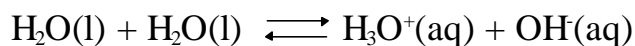
Die Dimension von  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  ist  $(\text{mol/L})^{-1}$ . Daraus folgt, dass die Aktivität  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  dimensionslos ist. Damit ist der  $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$  definiert.

Wenn nichts anderes vermerkt ist, so wollen wir annehmen, dass der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  nur wenig von 1 abweicht, so dass wir mit Konzentrationen rechnen dürfen:

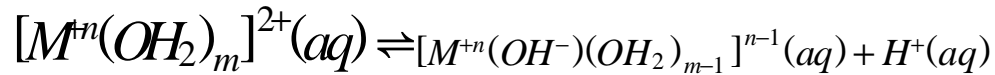
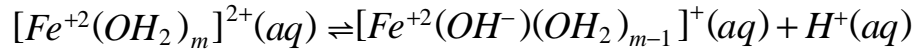
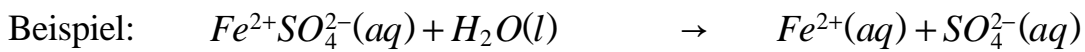
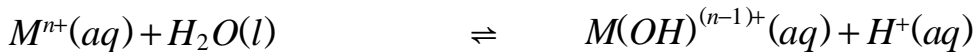
$$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 1 \text{ (mol/L)}^{-1}$$

**Bedingung für Neutralität:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

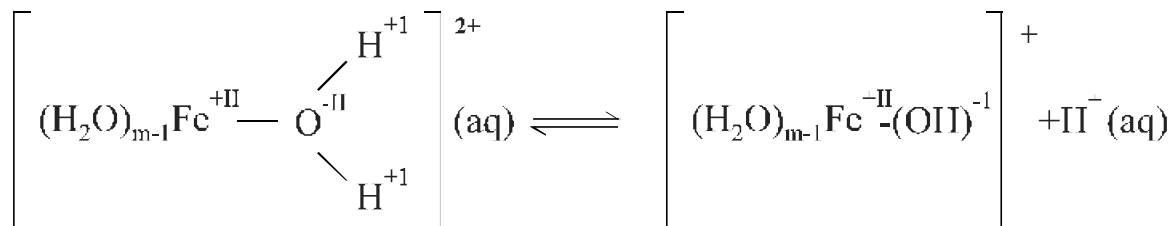
**Diese Bedingung ist in Wasser bei  $\text{pH} = 7$  d.h.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$  erfüllt.**



### Experiment 4.5 Positive Ionen geben in Wasser saure Lösungen

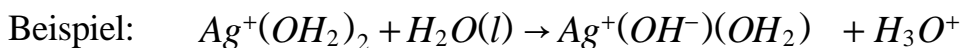


Mechanistische Überlegung:



Experiment: Je 0.1 mol  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CuSO_4$  und  $AgNO_3$  werden vorbereitet. Die Salze werden in 100 ml  $H_2O$  bidest. gelöst und der pH-Wert gemessen.

Salze (in Wasser gelöst)	pH	$[H^+] / (mol / L)$	Farbe
1) $Cr^{3+}$			
2) $Fe^{2+}$			
3) $Fe^{3+}$			
4) $Cu^{2+}$			
5) $Ag^+$			



$$pH = -^{10} \log a_{H_3O^+}$$

$$a_{H_3O^+} = 10^{-pH} = [H_3O^+] \cdot \gamma_{H_3O^+}$$

für  $\gamma_{H_3O^+} \approx 1 (mol/L)^{-1}$  folgt

$$[H_3O^+] = a_{H_3O^+} \cdot 1 \frac{mol}{L} = 10^{-pH} \cdot \frac{mol}{L}$$



Experiment 4.6 Wieviel Nickel enthält eine 20 Rp Münze Gravimetrie

Quantitative Bestimmung des  $\text{Ni}^{2+}$  Gehalts einer Lösung durch Bildung eines unlöslichen Komplexes.

Rezept:

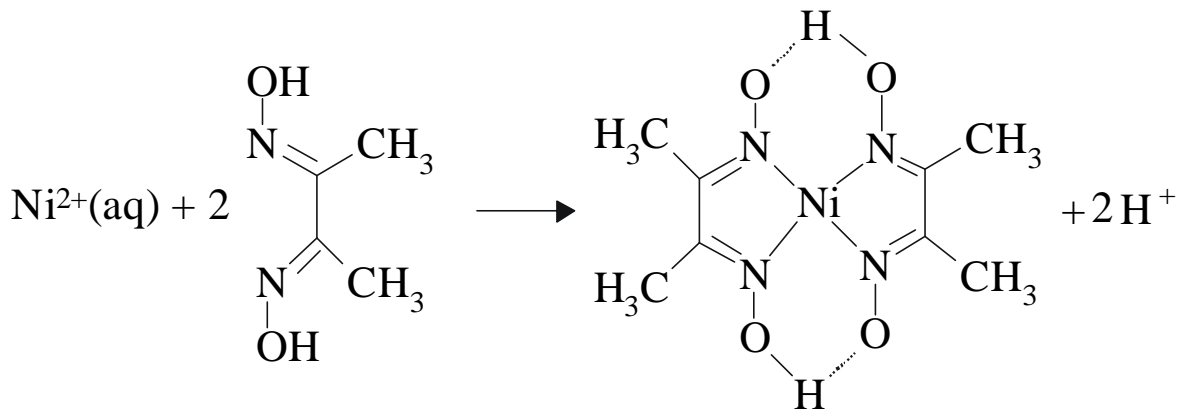
1. ein 20 Rp Stück (4.07g) in 20.0 mL  $\text{HNO}_3$  (65%) + 20.0 mL  $\text{H}_2\text{O}$  lösen
2. 2.0 mL dieser Lösung in 100 mL Kolben bis zur Trockene einengen
3. in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 2g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  warm lösen
4.  $\approx 2$  mL konz. Ammoniak zutropfen  $\Rightarrow$  klare dunkelblaue basische Lösung
5. erhitzen (nahe Sdp.) und 30 ml 1 %ige  $\text{H}_2\text{DMGL}$ -Lösung zugeben
6. 1h stehen lassen und durch tarierte G4 Glasfritte filtrieren
7. Niederschlag mit dem Tiegel 1 Stunde im Trockenschrank bei  $130^\circ\text{C}$  trocknen, in Exsikkator geben, dort abkühlen lassen und dann wägen.

Die Differenz von Tiegel + Komplex minus Tiegel ergibt die Menge an Komplex.

Resultat:	Komplex mit Tiegel	29.7274 g
	Tiegel	29.4756 g
	Differenz	0.2518 g

Frage: Wiviel % Ni enthält ein 20 Rp Stück?

Stöchiometrie der Fällungsreaktion:



Beobachtungen:.....

Bemerkung: Die tiefblaue Farbe des Filtrats wird durch den löslichen  $\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4$  Komplex verursacht.

## 5. Kapitel: Die Gasgesetze

Eine Eigenschaft, die die ganze materielle Welt der Atome und Moleküle beherrscht, ist die thermische Bewegung. Sie tritt in der Gasphase besonders in Erscheinung, lässt sich aber auch auf andere Art sehr schön zeigen.

Experiment 5.1: Versuche zur Thermischen Bewegung  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

a) Albert Einstein, *Annalen der Physik* 1905, 17, 549

*Über die von den molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.*

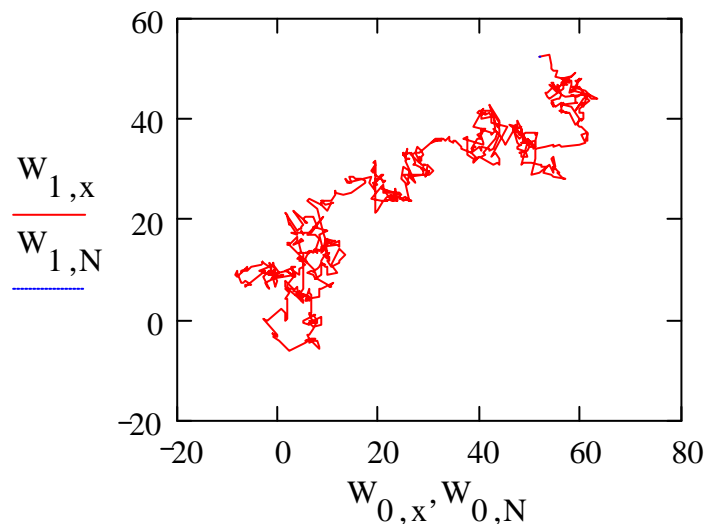
$$k_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}$$

Bern, Mai 1905

Simulation der thermischen Bewegung eines Teilchens:

$$S(r, \theta) := \begin{bmatrix} r \cdot \cos(\theta) \\ r \cdot \sin(\theta) \end{bmatrix} \quad W^{<0>} := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad N := 1000 \quad x := 1 .. N$$

$$W^{<x>} := W^{<x-1>} + S\left(-\ln\left(\text{rnd}\left(\frac{x}{N}\right)\right), \text{rnd}(2 \cdot \pi)\right)$$



$$\text{ANIMATION} := 1 .. N \quad W_{x_I} := W_{0,I} \quad W_{y_I} := W_{1,I} \quad J := 1 .. \text{FRAME}$$

*Originaltext von Einstein:* In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme **in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarere Grösse infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Grösse ausführen müssen**, dass diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, dass die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „**Brown’schen Molekularbewegung**“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, dass ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmässigkeiten wirklich beobachten lässt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und **es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgrösse möglich**. Erweise sich umgekehrt die Voraussetzung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

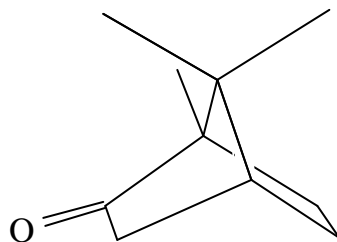
Eine Kopie der Originalarbeit von A. Einstein ist als Anhang 2 beigelegt.

Eine zahlenmässige Auswertung der berühmt gewordenen Formel  $k_x = \sqrt{2Dt}$  liefert für kugelförmige Teilchen von 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser in Wasser bei Raumtemperatur eine mittlere Verschiebung  $\lambda_x$  von 0.8  $\mu\text{m}$  in einer Sekunde. In einer Minute beträgt die mittlere Verschiebung entsprechend ca. 5  $\mu\text{m}$ .

#### *b) Kampfer-Kriställchen auf Wasser*

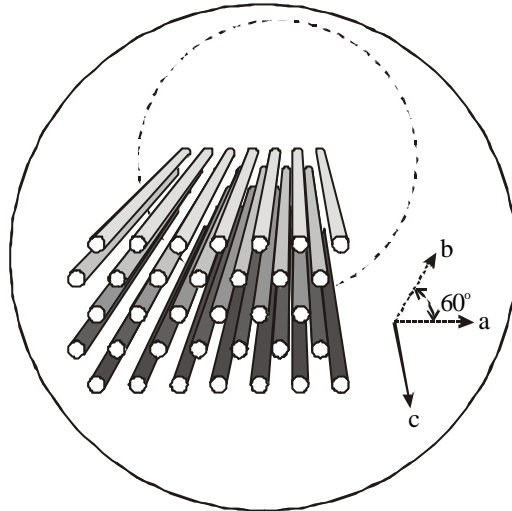
Die Formel von Kampfer finden Sie 13 - 16, Kapitel 1.

Die Bewegung der Kampferkriställchen auf Wasser darf nicht mit der Brown’schen Bewegung von ca. 1  $\mu\text{m}$  kleinen Teilchen verwechselt werden, obwohl das Erscheinungsbild sehr ähnlich ist. Die Kriställchen sind viel zu gross dazu, so dass eine reine Brown’sche Bewegung nicht beobachtet werden könnte (bitte nachrechnen!). Trotzdem handelt es sich bei den lustigen Bewegungen der Kampferkriställchen im Wasser um thermische Bewegungen, deren Ursache Bewegungen von Molekülen sind.

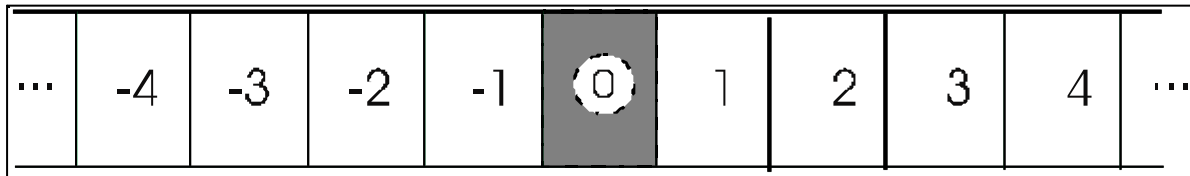


c) *Simulation der thermischen Bewegung*

Wir untersuchen das Verhalten von Teilchen in  $\infty$  langen, geraden Röhren, die in gleich grosse Zellen unterteilt sind.



Gegeben sei eine grosse Zahl  $\infty$  langer Röhren, von denen jede ein Teilchen enthält, das sich zur Zeit  $t=0$  in der Position 0 befindet. Zu jedem Zeitpunkt verschieben sich die Teilchen je mit gleicher Wahrscheinlichkeit um eine Position nach links oder nach rechts.



Diese Problem wird in Al5Gauss.MCD untersucht; siehe Anhang 5.1.

d) *Simulation von wechselwirkungsfreien Teilchen auf einer Ebene.*

Gassim von E. Schumacher

$$\hat{O}_{kin} \hat{O} = \frac{m}{2} \vec{v}^2$$

e) *Hg + Glassplitter in Ampulle:* Wir beobachten das Verhalten von Glassplittern die sich auf Quecksilber in einer abgeschmolzenen Ampulle befinden. Was passiert beim Erwärmen mit einem Föhn.

- Beobachtungen:
- a).....
  - b).....
  - c).....
  - d).....
  - e).....

## Eigenschaften von Gasen; einige Ergänzungen zu Kapitel 5

Ergänzungen zu den Begriffen Zustandsgleichung, Temperatur, ideales Gas, Molvolumen, Molenbruch, Partialdruck, reale Gase (van der Waals Gas), kritische Grössen und Virialkoeffizienten.

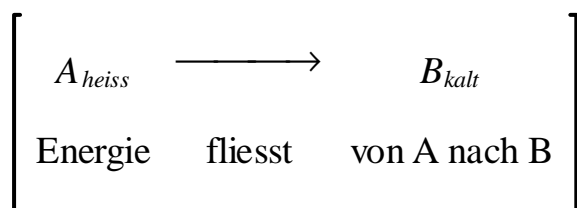
### Zustandsgleichung, Temperatur: Der 0. Hauptsatz

<b>Volumen V</b>	gemessen in $\text{m}^3$
<b>Druck p</b>	gemessen in Pascal (Pa) Druck = Kraft pro Einheitsfläche. $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$ ; $p^\ominus$ = Standard Druck; $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ , exakt
<b>Temperatur T</b>	gemessen in Kelvin (K)
<b>Molzahl n</b>	Anzahl mol einer reinen Substanz $n = m/\text{Molmasse}$ 1 mol enthält $N_L = 6.022 \cdot 10^{23}$ Moleküle

Sind die Variablen V, p, T und n eines reinen Gases bekannt, so ist der Zustand des Gases bekannt. Nicht alle 4 Variablen sind unabhängig voneinander. Eine davon kann als Funktion der übrigen ausgedrückt werden. Das heisst:

Es gibt eine Zustandsgleichung, die den Zusammenhang zwischen  
**V, p, T, n**  
eines reinen Gases beschreibt.

Bemerkung zur Temperatur: Der intuitive Temperaturbegriff ist unexakt und muss daher durch ein exaktes Konzept und eine Messvorschrift ergänzt werden. Der exakte Temperaturbegriff entspringt der Beobachtung, dass Wärmeenergie von einem Körper zum andern fließen kann, wenn die beiden Körper in thermischem Kontakt miteinander sind.



Die Temperatur ist die Eigenschaft die angibt, in welche Richtung die (Wärme-)Energie spontan fliesst. Wenn Energie von A nach B fliesst, so sagen wir, A sei heisser als B. Fliesst keine Energie, so sagen wir, A sei mit B im (thermischen) Gleichgewicht.

Symbol:  $A \rightleftharpoons B$

Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und B im thermischen Gleichgewicht mit C, so ist auch A im thermischen Gleichgewicht mit C:

$A \rightleftharpoons B$  und  $B \rightleftharpoons C$  e  $A \rightleftharpoons C$

## 0. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 0. Hauptsatz impliziert die Existenz einer Grösse, die nicht von der Zusammensetzung der Substanz abhängt und mit der man die Bedingung des thermischen Gleichgewichts formulieren kann. Diese Grösse nennt man **Temperatur**.

Zur Definition der Temperaturskala sei an dieser Stelle lediglich festgehalten, dass 1967 beschlossen wurde, den Nullpunkt der Celsius-Skala genau 0.01 K unter dem Tripelpunkt von Wasser festzulegen. Der Gefrierpunkt von Wasser bei 1 bar liegt dann bei exakt 273.15 K. Vergleichen Sie dazu das Phasendiagramm von Wasser, LB Abb. 10.22, S. 395.

Thermodynamische Temperaturskala:

$$T/K = \varrho/^{\circ}C + 273.15 \quad \text{exakt} \quad (5.1)$$

Beispiel: Drücken Sie 25 °C als Temperatur in Kelvin (K) aus.

$$\varrho/^{\circ}C = \frac{25^{\circ}C}{^{\circ}C} = 25 \text{ e } T/K = 25 + 273.15 = 298.15$$

$$T=298.15 \text{ K}$$

### Das ideale Gasgesetz

Eine grosse Zahl von Messungen an Gasen hat ergeben, dass bei niedrigem Druck die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$nRT = pV \quad \text{Zustandsgleichung} \quad (5.2)$$

$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  ist eine empirische Konstante, die (molare) Gaskonstante. Ein Gas, das Gleichung (5.2) erfüllt, heisst **ideales Gas**.

Einheiten:  $pV$  entspricht  $\frac{N}{m^2}m^3 = Nm = \text{Joule}$

#### **Bemerkung:**

Das ideale Gas ist ein idealisiertes Modell des gasförmigen Zustandes der Materie, das den Zusammenhang zwischen dem Druck  $p$ , dem Volumen  $V$ , der Temperatur  $T$  und der Menge  $n$  der Substanz beschreibt.

Modelle spielen bei der physikalischen Beschreibung der Eigenschaften der Materie eine zentrale Rolle. Ein Modell ist eine vereinfachte Beschreibung eines Systems, die sich bewusst auf die wesentlichen Punkte des Problems beschränkt und die Komplikationen als zweitrangig einstuft. Wenn es gelungen ist, ein tragfähiges Modell zu konstruieren, so können im nächsten Schritt Komplikationen stufenweise eingebaut werden.

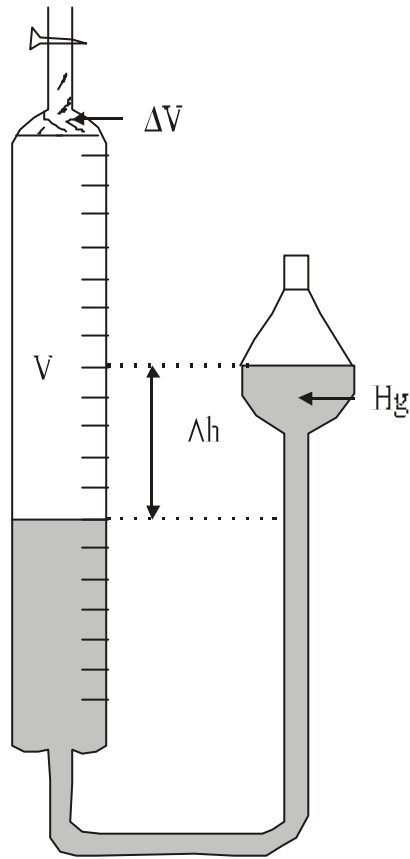
Isotherme (Boyle-Mariotte):	$T = \text{konst.}, n = \text{konst.}$	$d$	$p \cdot V = \text{konst.}$
Isobare (Gay-Lussac):	$p = \text{konst.}, n = \text{konst.}$	$d$	$T/V = \text{konst.}$
Isochore (Gay-Lussac):	$V = \text{konst.}, n = \text{konst.}$	$d$	$T/p = \text{konst.}$

1802: Bei (idealen) Gasen gilt:

$V \cdot T$	$p = \text{konstant}$	Isobare
$p \cdot T$	$V = \text{konstant}$	Isochore

1807: Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab, nicht aber vom Druck und Volumen.

Experiment 5.2    Volumen  $V$ , das ein Gas bei konstanter Temperatur  $T$  und unterschiedlichem Druck  $p$  einnimmt:  $V \cdot 1/p$  (Boyle-Mariotte)



Messwerte

Barometerstand  $p_0$

Temperatur  $T$

Steighöhe  $h$

Totvolumen  $\Delta V$

Diese Skizze illustriert das Prinzip des Experiments anhand eines historischen Aufbaus. Die von uns verwendete Apparatur ist im Experiment 5.4 skizziert. Die Messwerte im folgenden Mathcadfile „A15BoMar.mcd“ sind in mbar und mL angegeben. Anstelle der Steighöhe des Quecksilberfadens lesen wir direkt den Druck eines geeichten Druckmessgerätes ab.



Barometerstand:  $p_0 := 945$

Totvolumen:  $\Delta V \equiv 2$

$$p_1 := \begin{bmatrix} 721 \\ 821 \\ 946 \\ 1113 \\ 1370 \\ 1780 \end{bmatrix}$$

$$p_2 := \begin{bmatrix} 721 \\ 817 \\ 952 \\ 1125 \\ 1385 \\ 1776 \end{bmatrix}$$

$$\text{Vol} := \begin{bmatrix} 40 \\ 35 \\ 30 \\ 25 \\ 20 \\ 15 \end{bmatrix} + \Delta V$$

$$p_{1\text{neu}} := \begin{bmatrix} \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \end{bmatrix}$$

$$p_{2\text{neu}} := \begin{bmatrix} \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \end{bmatrix}$$

$$\text{Vol}_{\text{neu}} := \begin{bmatrix} \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \\ \text{.....} \end{bmatrix} + \Delta V$$

$$I := 0 .. \text{length}(\text{Vol}) - 1$$

$$RV_I := \frac{1}{\text{Vol}_I}$$

Vergleich zwischen  $p \propto 1/V$  und  $p \propto V$ :

$$p := \frac{1}{2} \cdot (p_1 + p_2)$$

$$b_1 := \text{slope}(RV, p)$$

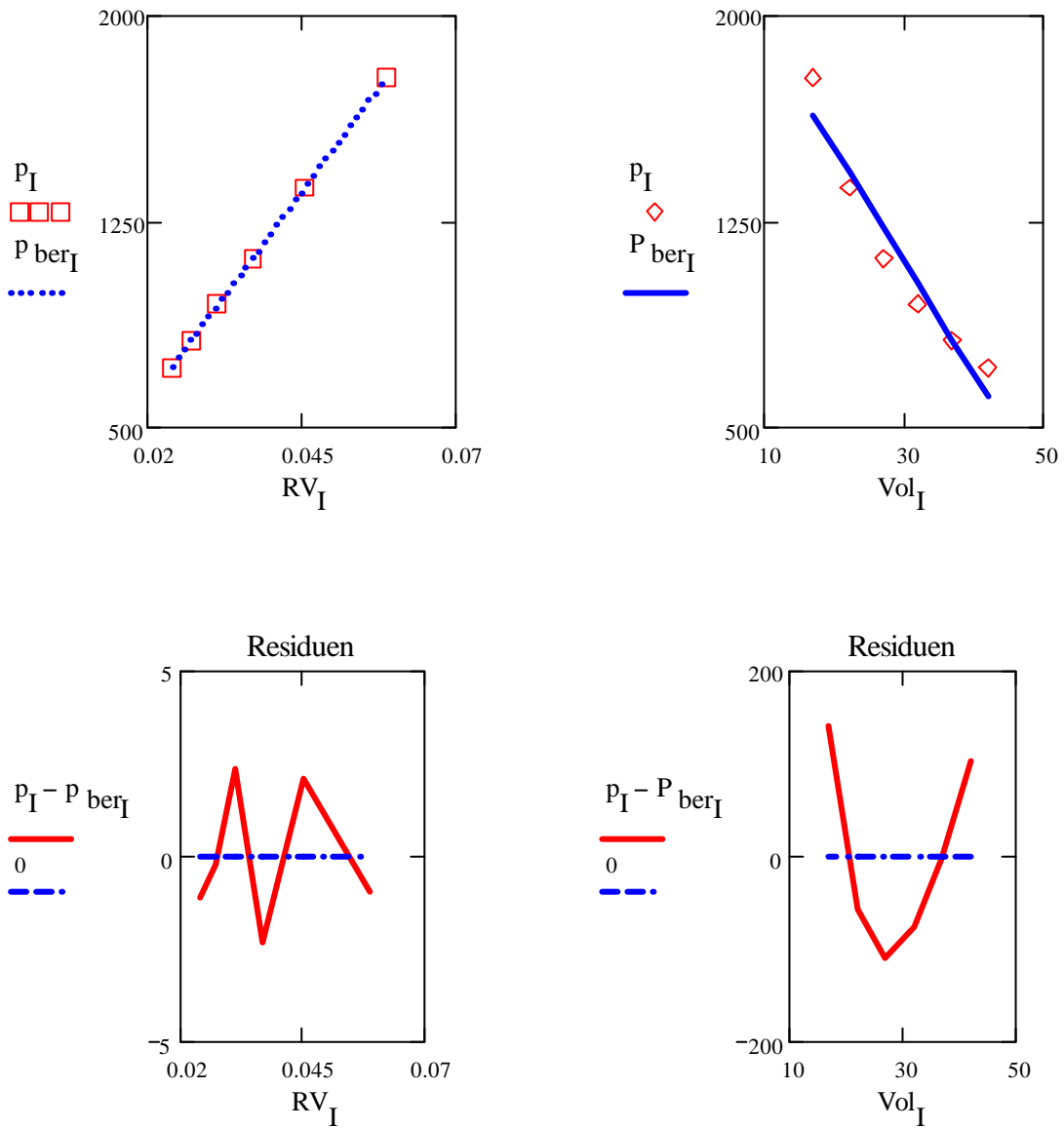
$$b_0 := \text{intercept}(RV, p)$$

$$p_{\text{ber}_I} := b_0 + b_1 \cdot RV_I$$

$$B_1 := \text{slope}(\text{Vol}, p)$$

$$B_0 := \text{intercept}(\text{Vol}, p)$$

$$P_{\text{ber}_I} := B_0 + B_1 \cdot \text{Vol}_I$$



Die Residuen  $p_I - P_{berI}$  zeigen, dass die Beschreibung der Messdaten durch  $p \propto 1/V$  gut gelingt.

Die Residuen  $p_I - P_{berI}$  zeigen, dass  $p \propto V$  den Messdaten nicht entspricht.

Umfangreichere und genauere Messungen bestätigen diese Beobachtung.

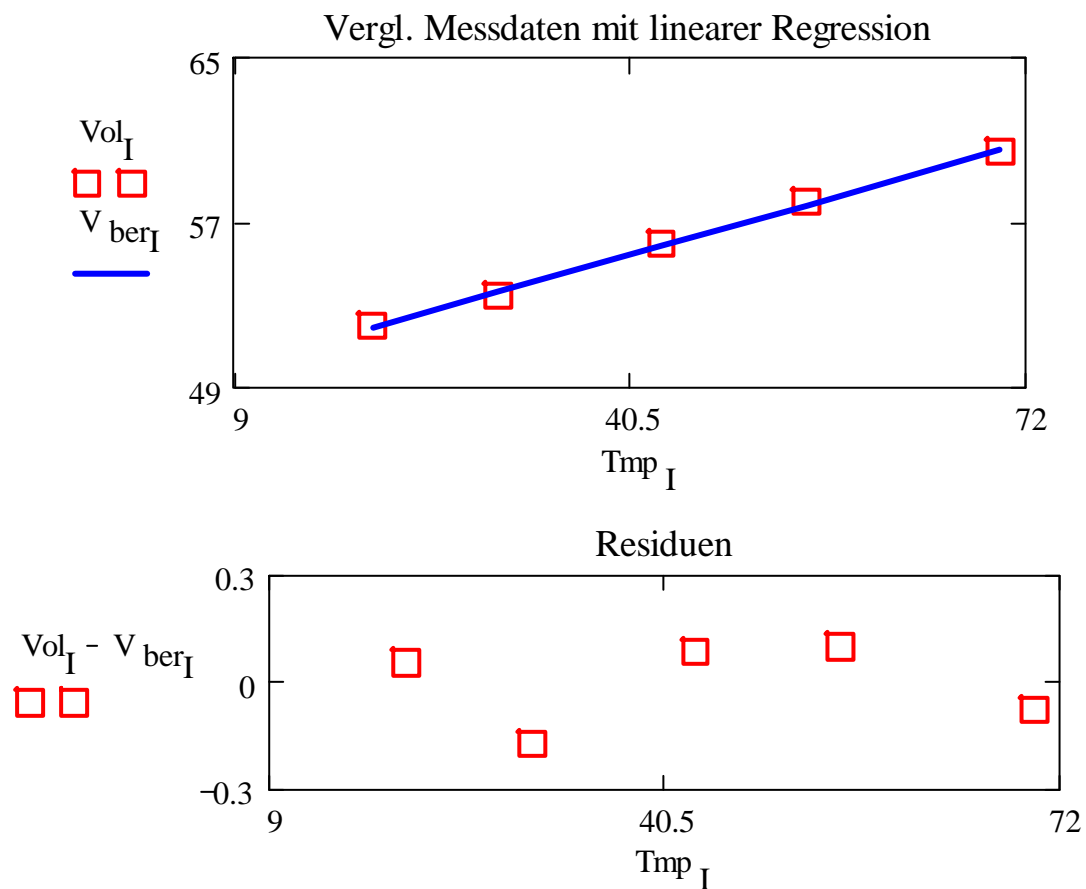
Experiment 5.3 Volumen V, das ein Gas bei konstantem Druck p und unterschiedlicher Temperatur T einnimmt: V } T (Gay-Lussac)

$$\text{Vol} := \begin{bmatrix} 50 \\ 51.5 \\ 54 \\ 56 \\ 58.5 \end{bmatrix} + \Delta V \quad \text{Tmp} := \begin{bmatrix} 20 \\ 30 \\ 43 \\ 54.5 \\ 70 \end{bmatrix} \quad I := 0 \dots \text{length}(\text{Vol}) - 1 \quad \Delta V \equiv 2$$

Wir untersuchen jetzt, ob ein linearer Zusammenhang zwischen dem beobachteten Volumen und der entsprechenden Temperaturen besteht.

**Lineare Regression:**  $b_1 := \text{slope}(\text{Tmp}, \text{Vol})$     $b_0 := \text{intercept}(\text{Tmp}, \text{Vol})$

Aus der linearen Regression berechnetes Volumen:  $V_{\text{ber}I} := b_0 + b_1 \cdot \text{Tmp}_I$



Extrapolation: Beim absoluten Temperatur-Nullpunkt ist die Translations-Bewegung der Teilchen eingefroren. Das heisst, dass ihr Volumen vernachlässigbar klein wird. Damit gilt:

$$0 = b_0 + b_1 \times T$$

und wir können bei  $V = 0$  den absoluten Temperatur-Nullpunkt  $T0_{\text{abs}}$  ermitteln.

(Unsere Messgenauigkeit reicht allerdings nur für eine Abschätzung.)

$$T0_{\text{abs}} := \frac{-b_0}{b_1} \qquad T0_{\text{abs}} = -280.84$$

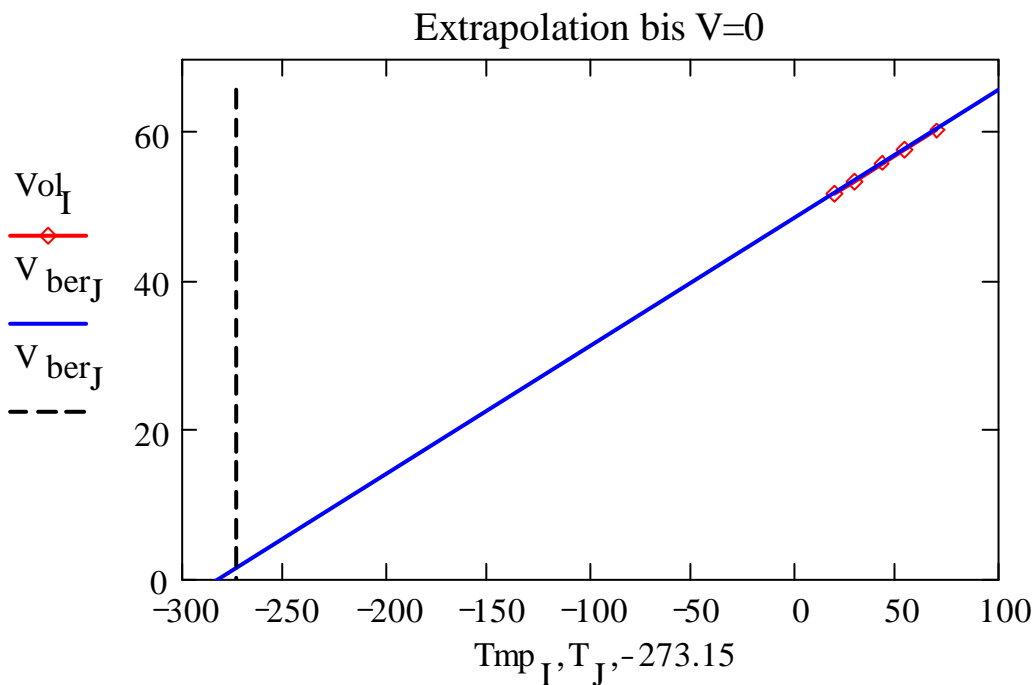
Der richtige Wert wäre:  $T = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Graphische Auswertung:

$$J := 0..1$$

$$T := \begin{bmatrix} 100 \\ -300 \end{bmatrix}$$

$$V_{\text{ber}J} := b_0 + b_1 \cdot T$$



Frage: Welchen Verlauf hätte die Gerade bei einer exakten Messung?

### Thermodynamische Temperaturskala

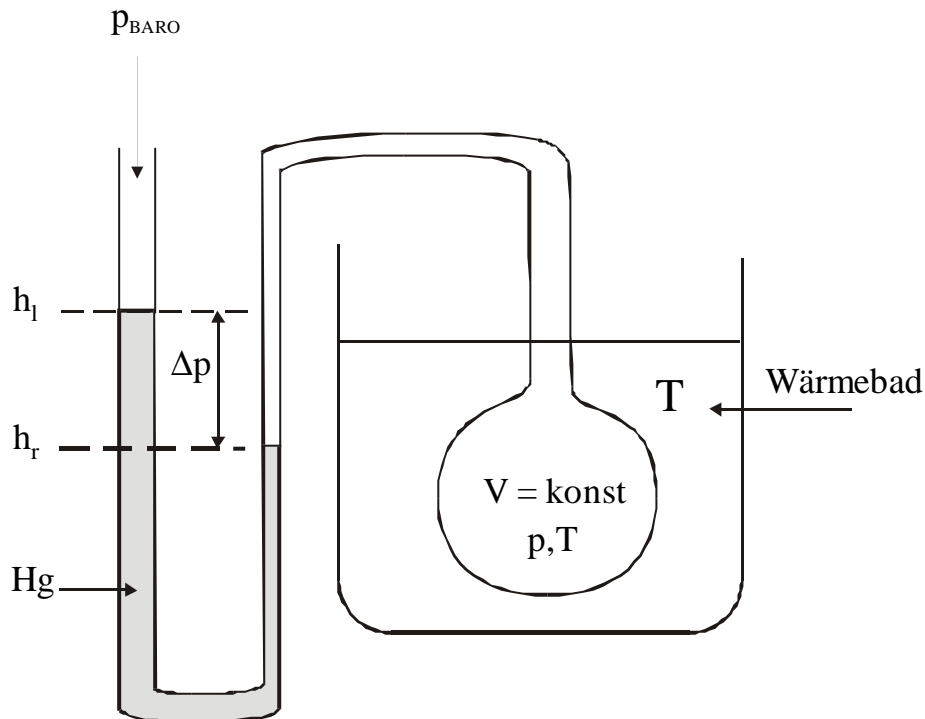
Das ideale Gasgesetz kann zur Konstruktion eines Konstant-Volumen Gasthermometers dienen.

$T_3, p_3$ : Tripelpunkt des Wassers ( $T_3 = 273.16 \text{ K}$ ,  $p_3 = 0.006 \text{ bar}$ ).

$0 \text{ }^\circ\text{C}$  entspricht nach Definition exakt  $273.15 \text{ K}$ .

Aus  $nRT = pV$  folgt für  $n$  und  $V$  konstant:  $\frac{T}{T_3} = \frac{p}{p_3} \quad \text{e} \quad T = p \frac{T_3}{p_3} \quad (5.3)$

Das heisst, dass der Druck  $p$  die Temperatur  $T$  definiert. Auf diesem Prinzip kann man ein Gasthermometer bauen. Der Druck ist durch  $p = \rho gh$  gegeben, wobei  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit im Gasthermometer,  $g$  die Gravitationskonstante und  $h$  die Steighöhe beschreiben.



**AVOGADRO:** Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von Gasen dieselbe Anzahl von Molekülen.

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \quad (5.4)$$

$V_m$  heisst **Molvolumen**.  $V_m$  ist für alle idealen Gase gleich gross, bei gleichen Werten für T und p. Beispiel: Welches Volumen nimmt ein Gas bei 25 °C und 1 atm ein?

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{(8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298.15 \text{ K})}{1.01325 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}} = 24.465 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

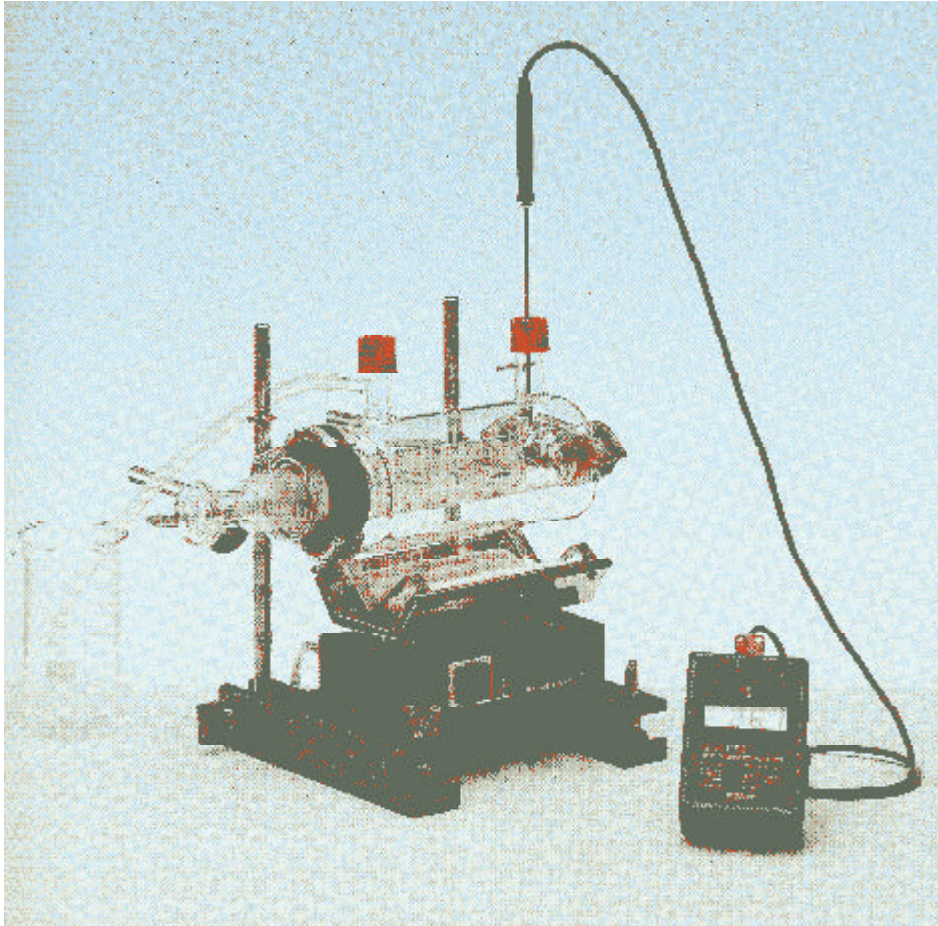
Häufig verwendete Abkürzungen:

STP = Standard Temperatur und Druck (0 °C, 1 bar  $V_m = 22.414 \text{ L/mol}$ )

SATP = Standard Umgebungstemperatur und Druck (25 °C, 1 bar  $V_m = 24.790 \text{ L/mol}$ )

Experiment 5.4 Bestimmung der Molmasse mit Hilfe des idealen Gasgesetzes (Avogadro, Viktor Meyer),  $nRT = pV$

Eine eingewogene Menge einer reinen Substanz wird verdampft. Bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur wird die Volumenänderung  $\Delta V$  gemessen.



In die bei 88 °C thermostatisierte Apparatur werden ca. 100  $\mu\text{l}$  der Flüssigkeiten eingespritzt und die Volumenzunahme (bei konstantem Aussendruck  $p_0$ ) gemessen (Bemerkung: die Dichte von Methanol bei 20 °C ist 0.791 g/mL, jene von Aethanol 0.789 g/mL).

Versuch 1: Methanol

Versuch 2: Methanol : Ethanol = 3 : 1

Beobachtung: .....

Messgrößen:  $m_{\text{Einwaage}} = \dots\dots\dots\text{mg}$

$p_0 = \dots\dots\dots$  in bar;  $T = \dots\dots\dots$  °C;  $\Delta V = \dots\dots\dots$  mL

**Experiment 5.4: Avogadro - Viktor Meyer**

Theorie:  $n := \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$

$$M_m := \frac{\text{Einwaage}}{n}$$

$$M_m := \text{Einwaage} \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot V}$$

Gaskonstante R J/(Kmol):

$$R := 8.314$$

Umrechnung, bar in Pascal:

$$U_{\text{barPa}} := 10^5$$

Umrechnung, mL in m<sup>3</sup>:

$$U_{\text{mLm3}} := 10^{-6}$$

**5.4a Molmasse von Methanol**

Dichte  $\rho$  in g/mL:

$$\rho := 0.79$$

Einspritzvolumen immL:

$$V := 100 \cdot 10^{-3}$$

Temperatur in Kelvin:

$$T := 273.15 + 88$$

Volumenänderung im mL:

$$\Delta V := 87.2 - 10$$

Druck in bar:

$$p := 0.948$$

$$M_m := \rho \cdot V \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot \Delta V \cdot U_{\text{barPa}} \cdot U_{\text{mLm3}}}$$

resultierende Molmasse in g/mol:

$$M_m = 32.4$$

Vergleich mit dem exakten Wert  $M_m(\text{CH}_3\text{OH})$  in g/mol:  $12 + 16 + 4 \cdot 1 = 32$

**5.4b Gemisch Methanol + Aethanol:** Die Dichte von Methanol und Aethanol unterscheiden sich bei Raumtemperatur nur um ca. 0.2 %, wir wählen sie deshalb gleich groß

Einspritzvolumen immL:

$$V := 100 \cdot 10^{-3}$$

Temperatur in Kelvin:

$$T := 273.15 + 88$$

Volumenänderung im mL:

$$\Delta V := 71.2 - 10$$

Druck in bar:

$$p := 0.952$$

Anzahl mol Moleküle:

$$n := \frac{p \cdot \Delta V \cdot U_{\text{barPa}} \cdot U_{\text{mLm3}}}{R \cdot T} \quad n = 1.94 \cdot 10^{-3}$$

$$M_m := \rho \cdot V \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot \Delta V \cdot U_{\text{barPa}} \cdot U_{\text{mLm3}}}$$

resultierende **mittlere**  
Molmasse in g/mol:

$$M_m = 40.7$$

Der exakte Wert beträgt in g/mol:  $M_m = 40.84$

mittlere Molmasse des Gemischs:  $\overline{M_m} = \frac{1}{n} \sum_i n_i M_{m_i}$



## Eigenschaften des idealen Gasgesetzes: $nRT=pV$

Die Rechnungen erfolgen in SI Einheiten.

Volumen  $V$  als Funktion des Drucks  $p$ , der Temperatur  $T$  und der Molzahl  $n$ :

$$V(p, T, n) = R \cdot \frac{T}{p} \cdot n$$

Druck  $p$  als Funktion des Volumens  $V$ , der Temperatur  $T$  und der Molzahl  $n$ :

$$p(V, T, n) = R \cdot \frac{T}{V} \cdot n$$

Die Gleichungen für  $V(p,T,n)$  bzw.  $p(V,T,n)$  bezeichnet man als **ZUSTANDSGLEICHUNG**.

Als **ZUSTANDSGLEICHUNG** bezeichnet man eine Gleichung, die den Druck, das Volumen, die Temperatur und die Stoffmenge der Substanz zueinander in Beziehung setzt.

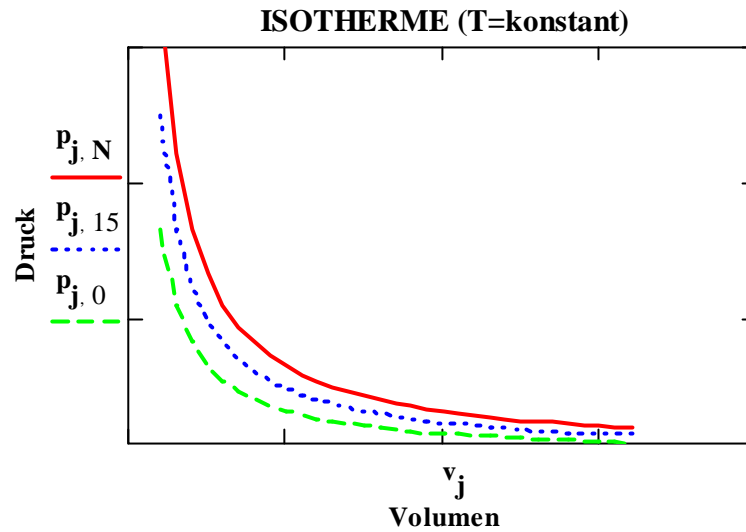
<b>Gaskonstante <math>R</math>:</b>	$R \equiv 8.13451 \cdot \text{joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
<b>Anzahl Mol <math>n</math>:</b>	$n := 1 \cdot \text{mole}$
<b>(Punkt -1), die gerechnet werden:</b>	$N \equiv 30$
<b>Nummerierung der Punkte:</b>	$j = 0 .. N$ $i \equiv 0 .. N$
<b>Temperaturbereich:</b>	$T_i := (300 + 10 \cdot i) \cdot \text{K}$
<b>Volumenbereich:</b>	$v_j := \left(\frac{j}{2} + 1\right) \cdot 1 \cdot \text{m}^3$
<b>Ausführung der Rechnung:</b>	$p_{j,i} := p(v_j, T_i, n)$ $V_{j,i} := V(p_{j,j}, T_i, n)$

### Isothermen bei drei Temperaturen:

$$T_N = 600 \cdot \text{K}$$

$$T_{15} = 450 \cdot \text{K}$$

$$T_0 = 300 \cdot \text{K}$$

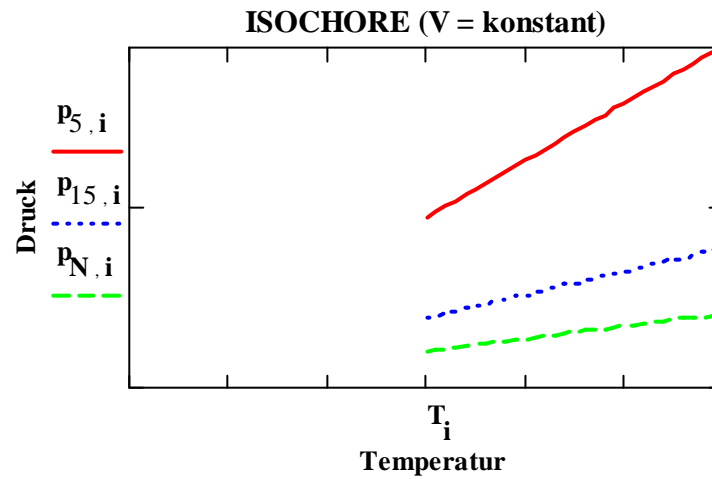


### Isochore bei drei Volumina:

$$v_N = 1.6 \cdot 10^4 \cdot \text{liter}$$

$$v_{15} = 8.5 \cdot 10^3 \cdot \text{liter}$$

$$v_N = 1.6 \cdot 10^4 \cdot \text{liter}$$

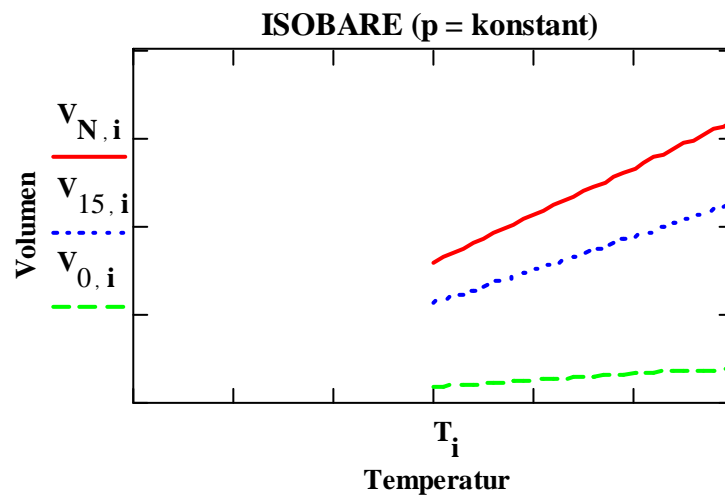


### Isobare bei drei Drucken:

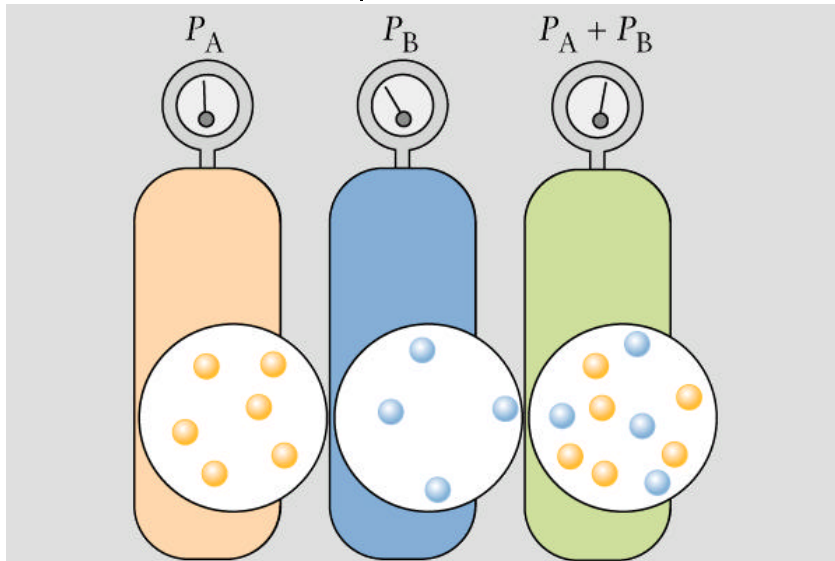
$$p_{N,N} = 20.833 \cdot \text{Pa}$$

$$p_{15,15} = 29.412 \cdot \text{Pa}$$

$$p_{0,0} = 166.667 \cdot \text{Pa}$$



## Molenbruch und Partialdruck



**Dalton:** Druck einer Mischung von Gasen:  $p = \sum_{J=1}^N p_J$

Der von einer Mischung von Gasen ausgeübte Druck ist gleich der Summe der Drucke der einzelnen Gase.

aus  $p_1 = n_1 \frac{RT}{V}$  und  $p_2 = n_2 \frac{RT}{V}$  folgt:  $p = p_1 + p_2 = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}$

Allgemein gilt für ideale Gase:  $p = \sum_{J=1}^N p_J = \frac{RT}{V} \sum_{J=1}^N n_J$  (5.5)

**Molenbruch:**  $x_J := \frac{n_J}{n}$  mit  $n = \sum_{J=1}^N n_J$  (5.6)

$n_J = \frac{m_J}{M_{mJ}} = \frac{\text{Masse der J-ten Komponente}}{\text{Molmasse der J-ten Komponente}}$  (5.7)

Folgerung:  $\sum_{J=1}^N x_J = \sum_{J=1}^N \frac{n_J}{n} = \frac{1}{n} \sum_{J=1}^N n_J = \frac{1}{n} n = 1$

Beispiel: Gegeben sei ein Gemisch von 1 mol  $N_2$  und 3 mol  $H_2$ . Wie lauten die Molenbrüche?

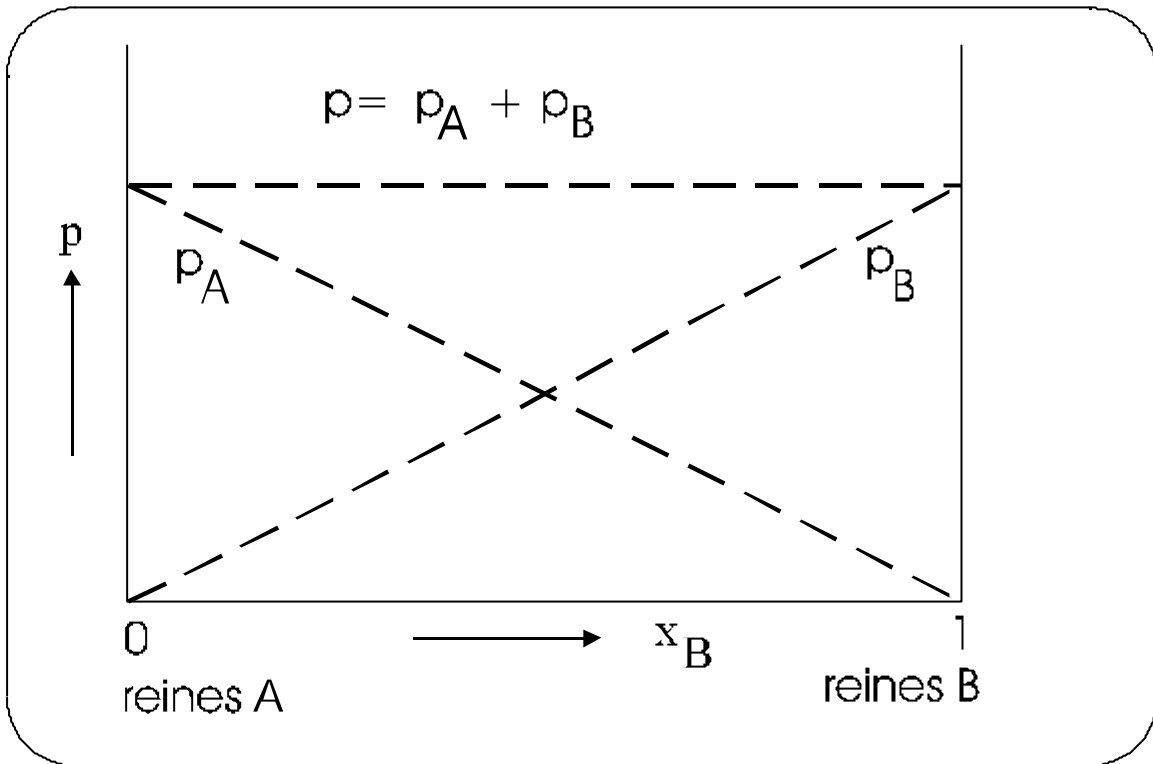
$$x_{H_2} = \frac{3}{1+3} = 0.75, \quad x_{N_2} = \frac{1}{1+3} = 0.25, \quad x_{H_2} + x_{N_2} = 1$$

Der **Partialdruck**  $p_J$  eines Gases ist definiert als:  $p_J := x_J p$  (5.8)

Diese Definition gilt für alle Arten von Gasen. Daraus folgt:

$$\sum_{J=1}^N p_J = p \sum_{J=1}^N x_J = p$$

Für ideale Gase erhält man daraus:  $p_J = \frac{n_J}{n} \frac{nRT}{V} = n_J \frac{RT}{V}$  (5.9)



### Reale Gase

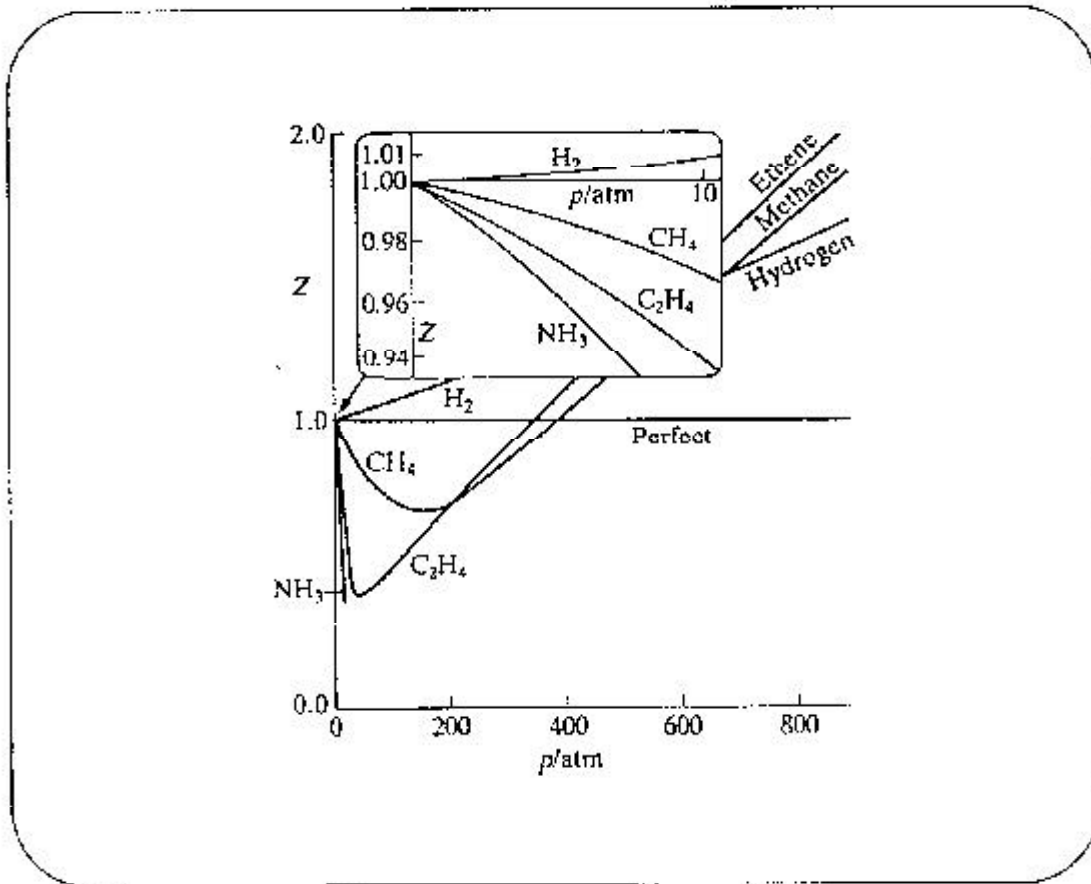
Reale Gase zeigen Abweichungen vom idealen Gasverhalten. Abstossende und anziehende Kräfte zwischen den Molekülen werden wirksam. Eine Möglichkeit diese Abweichungen quantitativ zu erfassen besteht darin, den **Kompressionsfaktor Z** zu messen.

Ideal:  $nRT = pV$  e  $RT = pV_m$  e  $1 = \frac{pV_m}{RT}$

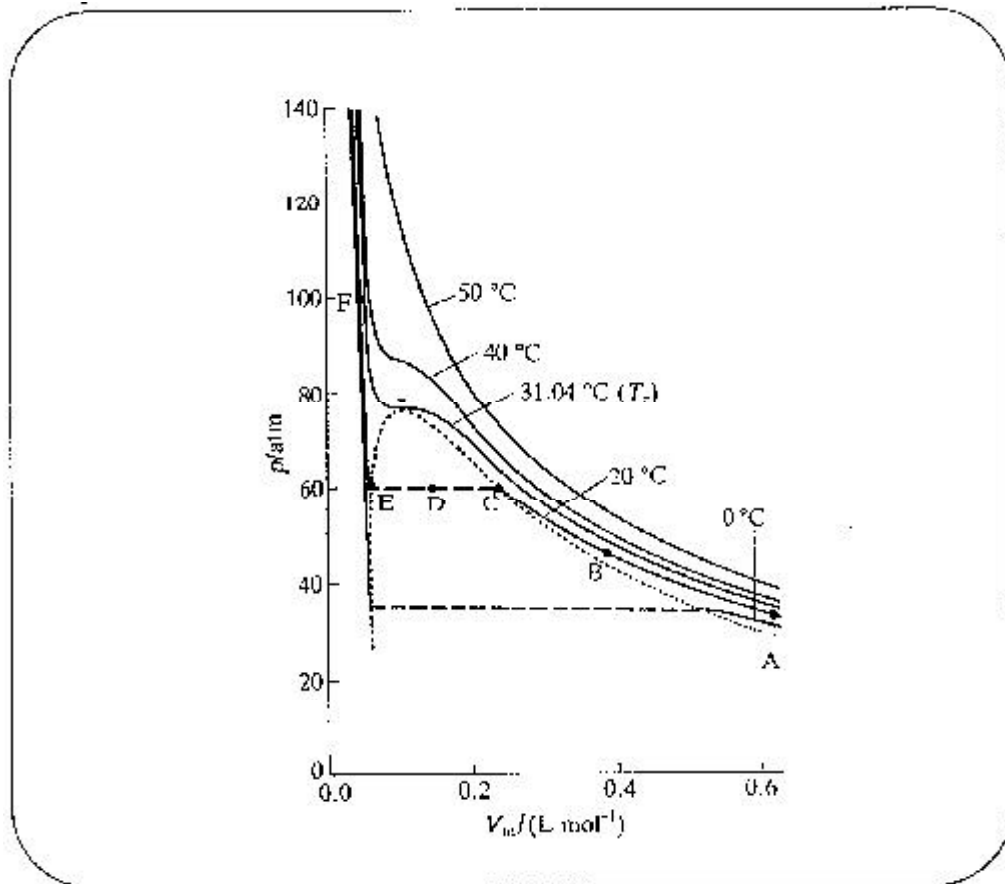
Definition:  $Z := \frac{pV_m}{RT}$  Z heisst Kompressionsfaktor (5.10)

ideal:  $\frac{dZ}{dp} = \frac{d(1)}{dp} = 0$ , real:  $\frac{dZ}{dp} \neq 0$

In der untenstehenden Figur ist für einige Gase der Verlauf des Kompressionsfaktors als Funktion von  $p$  dargestellt. Für ideale Gase ist  $Z=1$ . Beachten Sie, dass die Kurven für  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  und  $NH_3$  für  $p \rightarrow 0$  gegen 1 gehen, dass sie das aber mit unterschiedlicher Steigung tun.



In der folgenden Figur sind experimentelle Isothermen von  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die mit einem \* bezeichnete Isotherme liegt bei  $31.04\text{ }^\circ\text{C}$ . Sie wird als kritische Isotherme bezeichnet und der mit dem Stern gekennzeichnete Punkt wird kritischer Punkt genannt.

Experimentelle Isothermen von CO<sub>2</sub>:

Bei **A** folgt  $V_m$  dem Druck etwa nach dem Gesetz von Boyle:  $pV = \text{konstant}$ . Wird der Druck von **A** nach **B** und dann von **B** nach **C** schrittweise erhöht, so nimmt am Punkt **C** plötzlich das Volumen ab, ohne dass eine weitere Erhöhung des Drucks beobachtet wird.

Horizontale **C-D-E**: Links von **C** werden 2 Phasen beobachtet, eine Flüssigkeit mit dem Dampfdruck  $p_C = p_D = p_E$ . Von **C** nach **D** nach **E** nimmt der Anteil an Flüssigkeit zu. Bei **E** ist der Gasanteil verschwunden.

**Erhöhung der Temperatur** von 0 °C über 20 °C,  $T_c$  nach 40 °C: Die Temperatur bei der die Gerade **C-D-E** in einen Punkt übergeht heisst **kritische Temperatur  $T_c$** , der Druck heisst kritischer Druck  **$p_c$**  und das Volumen heisst **kritisches Volumen  $V_c$** .

**Oberhalb der kritischen Temperatur existiert keine flüssige Phase.**

Bei grossem Molvolumen und hoher Temperatur stimmen die realen und die idealen Isothermen etwa überein. Aufgrund dieser Beobachtung kann man versuchen, die ideale Gasgleichung über eine Reihenentwicklung zu erweitern. Wir schreiben die beiden gleichwertigen Ausdrücke (5.11):

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right) \quad (5.11)$$

$$pV_m = RT(1 + B^o(T)p + C^o(T)p^2 + \dots)$$

Die Faktoren  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ... bzw.  $B^o(T)$ ,  $C^o(T)$ , ... nennt man Virialkoeffizienten. Daraus findet man für den Kompressionsfaktor:

$$\frac{dZ}{dp} = B^o(T) + C^o(T) 2p + \dots \quad \left( \frac{dZ}{dp} \right)_{p \rightarrow 0} = B^o(T)$$

Weil  $B^o(T)$  von der Temperatur abhängt mag es einen T-Bereich geben, wo  $B^o(T)$  gleich null wird, so dass  $\left( \frac{dZ}{dp} \right)_{T_{Boyle}} = 0$  erfüllt ist. Die Temperatur, bei der dies eintritt, nennt man **Boyle Temperatur  $T_B$** .

Zusammenstellung der neuen Begriffe, die bis hierher für die Beschreibung von realen Gasen eingeführt worden sind:

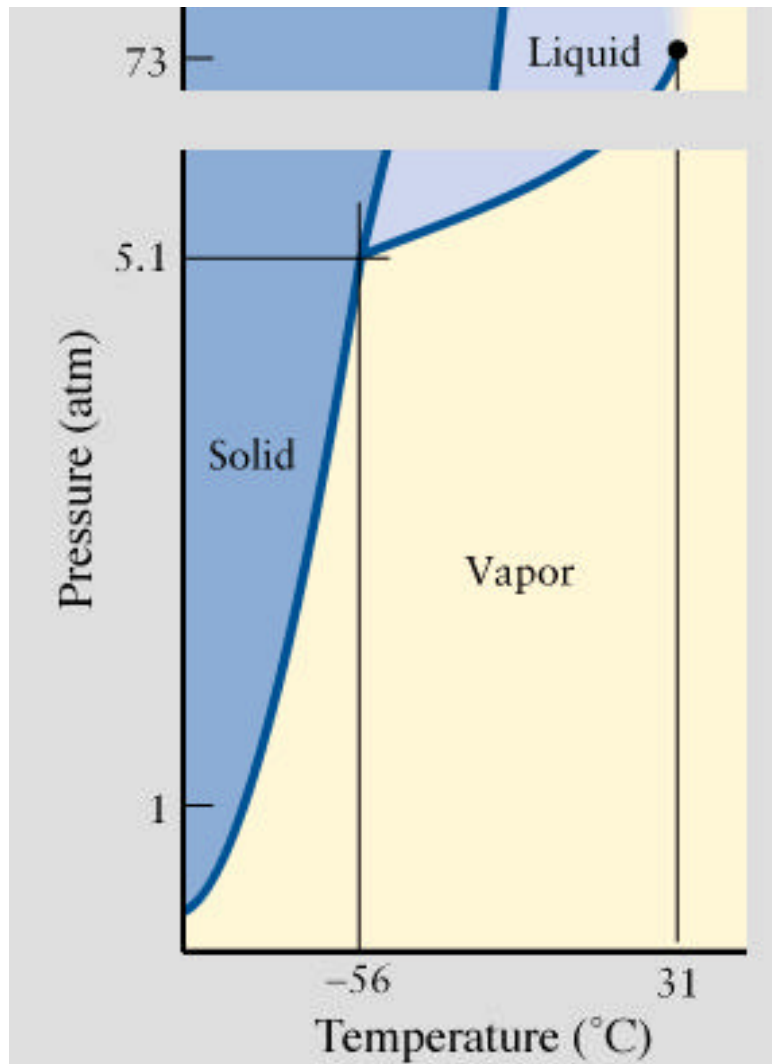
Virialkoeffizienten:	$B, C$ bzw. $B^o, C^o$
Kompressionsfaktor:	$Z$
Boyle Temperatur:	$T_B$
Dampfdruck:	Druck über einer Flüssigkeit
Kritische Größen:	$T_c, p_c, V_c$

Tabelle: Virialkoeffizient  $B$  und kritische Konstanten von Gasen

Gas	$B/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$B/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$p_c/\text{atm}$	$V_c/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$Z_c$	$T_B/\text{K}$
	273 K	600 K					
Ar	-21,7	11,9	48	75,3	150,7	0,29	411,5
CO <sub>2</sub>	-149,7	-12,4	72,9	94	304,2	0,27	714,8
N <sub>2</sub>	-10,5	21,7	33,5	90,1	126,3	0,29	327,2
O <sub>2</sub>	-22	12,9	50,14	78	154,8	0,31	405,9
Xe	-153,7	-19,6	58	118,8	289,75	0,29	768
He	12	10,4	2,26	57,8	5,2	0,31	22,6

Experiment 5.5 Beobachtung des kritischen Punkts von CO<sub>2</sub>

Der kritische Punkt entspricht im Phasendiagramm dem letzten Punkt auf der flüssig-fest Phasengrenze, bei dem noch beide Phasen koexistieren. Überhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  ist nur noch der gasförmige Zustand stabil.

**Phasendiagramm von CO<sub>2</sub>.**

Wir beobachten was passiert wenn CO<sub>2</sub>, das in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist, den kritischen Punkt ( $T_c, p_c, V_c$ ) erreicht und überschreitet.



### Die van der Waals Gleichung

Anstelle einer Reihenentwicklung kann es nützlich sein, eine geschlossene Gleichung zur Verfügung zu haben, die zwar nicht in jedem Fall exakt ist, dafür aber eine transparente physikalische Diskussion erlaubt. Die bekannteste Gleichung dieser Art für reale Gase stammt von van der Waals.

Man gelangt zur van der Waals Gleichung durch Korrektur des Volumens mit einem Term  $n \cdot b$ , der das Eigenvolumen des Gases berücksichtigt und einen Term  $a \cdot (n/V)^2$ , der dem inneren Druck (der Anziehung zwischen den Gasmolekülen) Rechnung trägt. Für  $n = 1$  gilt:

$$V_m \text{ d } V_m - \text{Eigenvolumen} = V_m - b; \quad \text{Einheit von } b: \text{Volumen/mol}$$

$$p \text{ d } p - \text{innerer Druck} = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}; \quad \text{Einheit von } a: \text{Druck} \cdot (\text{Volumen/mol})^2$$

Einsetzen auf der rechten Seite der ideale Gasgleichung  $p=RT/V_m$  führt zur van der Waals Gleichung:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{bzw.} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (5.12)$$

### Einige Eigenschaften der van der Waals Gleichung

Die Simulation der Isothermen in Al5VandW.mcd für  $\text{CO}_2$  illustriert einige Eigenschaften der Gleichung (5.12).

- Für grosses  $T$  und grosses  $V_m$  geht (5.12) in die ideale Gasgleichung über.
- Flüssigkeiten und Gase koexistieren, wenn dispersive und attraktive Kräfte sich etwa die Waage halten.
- Man kann einen Zusammenhang zwischen den kritischen Konstanten und den van der Waals Konstanten  $a$  und  $b$  (LB, Tabelle 5.5 S. 196) finden und so den kritischen Kompressionsfaktor  $Z_c$  und die Boyle Temperatur ausrechnen.

Um einen Zusammenhang zwischen  $p_c, V_c$  und  $T_c$  zu finden, muss man diejenige Isotherme finden, die einen Wendepunkt aufweist und diesen berechnen.

Gesucht ist die Stelle, an der gilt:  $\frac{dp}{dV_m} = 0$  und  $\frac{d^2p}{dV_m^2} = 0$

Diese Rechnung ist mit einigen Umformungen verbunden. Wir geben deshalb nur das Resultat an.

$$V_c = 3b \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

$$Z_c = \frac{3}{8} \quad T_B = \frac{a}{bR} = \frac{27}{8} T_c$$

Auf den folgenden Seiten studieren wir einige Eigenschaften der van der Waals Gleichung anhand des Mathcadfiles VANDER.MCD.

## van der Waals Gleichung

Berechnung der Isothermen von  $\text{CO}_2$  mit Hilfe der van der Waals Gleichung.

$[a]=\text{atm}\cdot\text{l}^2/\text{mol}^2$ ,  $[b]=\text{l}/\text{mol}$ , deshalb  $[R]=\text{L}\cdot\text{atm}/(\text{Kmol})$ .

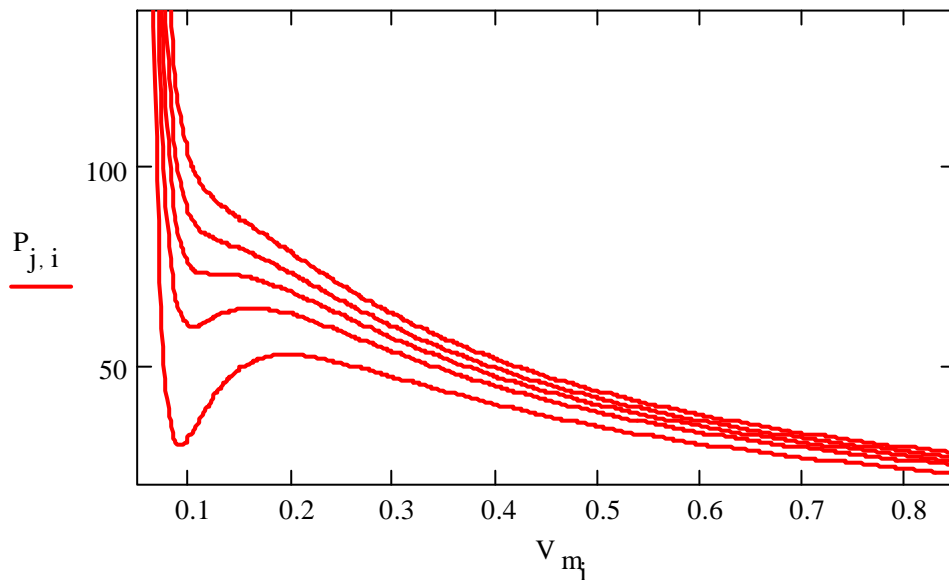
$$a \approx 3.592 \quad b \approx 4.267 \cdot 10^{-2} \quad R \approx 8.20578 \cdot 10^{-2} \quad p(T, V_m) := \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$N_{\text{pts}} := 800$

Temperaturen in K:  $t := (0 \ 20 \ 30.85 \ 40 \ 50) + 273.15$   $T := t^T$

Molvolumina in L:  $i := 0.. N_{\text{pts}} \quad V_{m_i} := 0.065 + i \cdot 0.0010$

Grafik:  $j := 0.. 4 \quad P_{j,i} := p(T_j, V_{m_i}) \quad P_{j, N_{\text{pts}}} := 200$

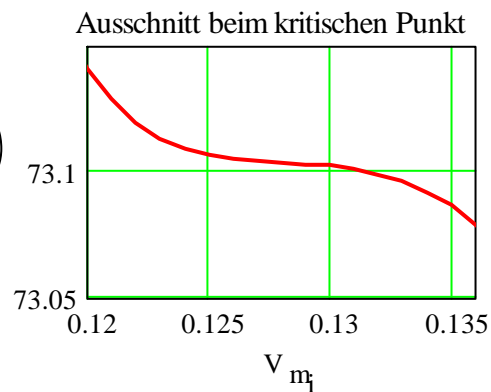


$T_c := T_2$

Verhalten bei der kritischen Temperatur  $T_c$ :

$T_c = 304$

$$p(T_c, V_{m_i})$$



## Die kinetische Gastheorie

Siehe im LB Seite 189 unten, Kap. 5.3

Einige Ergänzungen:

**Die kinetische Gastheorie basiert im wesentlichen auf 3 Hypothesen:**

1. Ein Gas besteht aus einer Ansammlung von Teilchen, die sich in ständiger, ungeordneter Bewegung befinden.
2. Die Teilchen können als Kugeln der Masse  $m$  aufgefasst werden, deren Eigenvolumen im Vergleich zum Gasvolumen, das sie einnehmen, vernachlässigbar klein ist.
3. Die einzige Wechselwirkung zwischen den Teilchen sind die gegenseitigen Stöße.

Begriff: Als mittlere freie Weglänge  $\bar{k}$  bezeichnet man die durchschnittliche Strecke, die ein Gasteilchen zwischen 2 Stößen ungehindert durchfliegt.

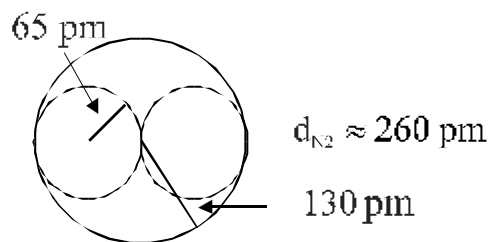
$$k_x = \sqrt{2Dt} \quad \text{vgl. Einstein S. 559 und GAUSS.MCD}$$

Wir bezeichnen mit  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen 2 Stößen

$$u \quad \bar{k} = \sqrt{2D\tau} \quad \bar{k}_{Luft} (1 \text{ atm}, 20^\circ \text{C}) \mid 70 \text{ nm}$$

Aufgabe: Vergleichen Sie den Durchmesser eines  $N_2$  Moleküls mit  $\bar{k}_{Luft}$

Atomradius von N,  $r_N = 65 \text{ pm}$ , vgl. LB S.274



$$\frac{70 \text{ nm}}{260 \text{ pm} \cdot 10^{-3} \text{ nm/pm}} = \frac{700}{2.6} = 269$$

## Molekülgeschwindigkeit

Experiment 5.6 Schallgeschwindigkeit  $C_s$ 

Durch eine Orgelpfeife werden hintereinander Wasserstoff, Kohlendioxid und Luft geblasen.

Beobachtung:.....

Schallgeschwindigkeit:  $C_s = \left( c \frac{RT}{M_m} \right)^{1/2} \quad c = \frac{5}{3}$  (für ideale Gase)

Wie gross ist die Schallgeschwindigkeit in Luft?  $M_m$  (Luft) = 29 g/mol

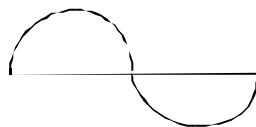
$$C_s \text{ (Luft)} = \left( \frac{5}{3} \frac{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{29 \text{ g/mol} \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}} \right)^{1/2} = 374 \text{ m/s}$$

experimentell:	0 °C	331 m/s
	20 °C	344 m/s
	100 °C	386 m/s

Wellenlänge der Schallwelle:  $k = \frac{2\pi}{\lambda} C_s$  oder  $k = \frac{C_s}{\lambda}$

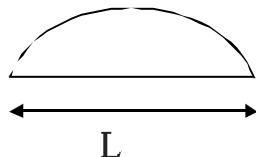
Stehende Welle in einer Pfeife

$$k = L$$



Oberton

$$k = 2L$$



Grundton

Grundton  $\nu_0$  :

$$2L = \frac{C_s}{\nu_0} \quad \nu_0 = \frac{1}{2L} C_s$$

daraus folgt:  $\nu_0 = \frac{1}{2L} \left( \frac{5}{3} \frac{RT}{M_m} \right)^{1/2}$

Für Gase mit unterschiedlicher Molmasse folgt daraus:

$$\frac{u_0(M_{m_1})}{u_0(M_{m_2})} = \left(\frac{M_{m_2}}{M_{m_1}}\right)^{1/2} \quad \text{u} \quad u_0(M_{m_1}) = u_0(M_{m_2}) \left(\frac{M_{m_2}}{M_{m_1}}\right)^{1/2}$$

Für Luft gilt:

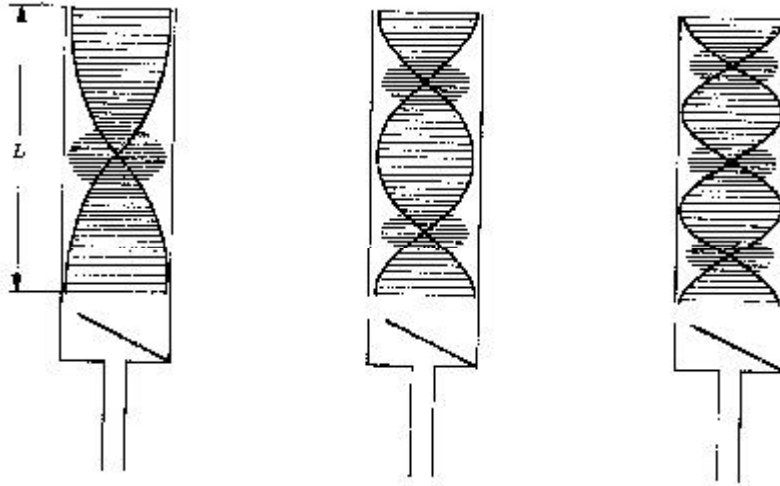
$$u_0(\text{Luft}) = \frac{1}{2L} C_s(\text{Luft}) = \frac{1}{2L} 344 \frac{m}{s}$$

für  $L = 0.1 \text{ m}$  folgt  $u_0(\text{Luft}) = 1720 \text{ Hz}$

$$u_0(H_2) = \sqrt{\frac{29}{2}} u_0(\text{Luft}) = 3.8 \cdot 1720 \text{ Hz} = 6536 \text{ Hz}$$

$$u_0(CO_2) = \sqrt{\frac{2}{44}} u_0(H_2) = 0.21 \cdot 6536 \text{ Hz} = 1393 \text{ Hz}$$

Obertöne:  $m_h = nm_0$ , eine Oktave entspricht  $n=1$ .



Der Hörbereich des Menschen liegt zwischen 20 Hz und 20' 000 Hz.  
Der Normalton  $a'$  wurde 1939 auf 440 Hz festgelegt.

## Mittlere Geschwindigkeit von Molekülen $\bar{v} = \sqrt{\hat{v}_x^2 + \hat{v}_y^2 + \hat{v}_z^2}$

1.  $pV = nRT$

$$\frac{N}{m^3} \text{ mol } \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K} = J \quad (\text{Energieeinheit})$$

|| Der Energieinhalt eines idealen Gases beträgt  $E = pV$

$$E = nRT$$

2. Aus den Hypothesen der kinetischen Theorie von Gasen folgt:

**ein ideales Gas hat nur kinetische Energie**

$$e = \frac{m}{2} \hat{v}_x^2$$

a) Aus  $\bar{v}^2 = \hat{v}_x^2 + \hat{v}_y^2 + \hat{v}_z^2$  folgt:  $\hat{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$

b) Bei einem elastischen Stoss gegen eine Wand ändert der Impuls von  $mv_x$  nach  $-mv_x$ , also um  $2 \cdot mv_x$

||  $e = \frac{m}{3} \bar{v}^2$ ;  $n = \frac{N}{N_L}$ ;  $M_m = N_L m$

||  $E = N e = N \frac{m}{3} \bar{v}^2$  ||  $E = \frac{1}{3} n M_m \bar{v}^2$

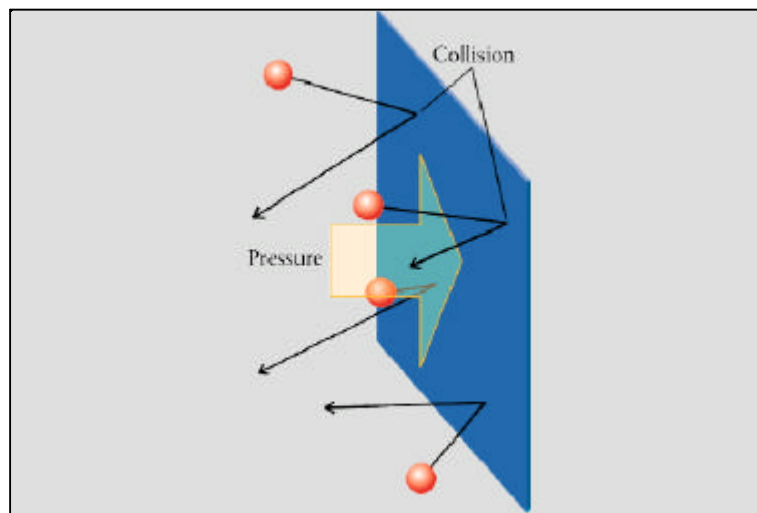
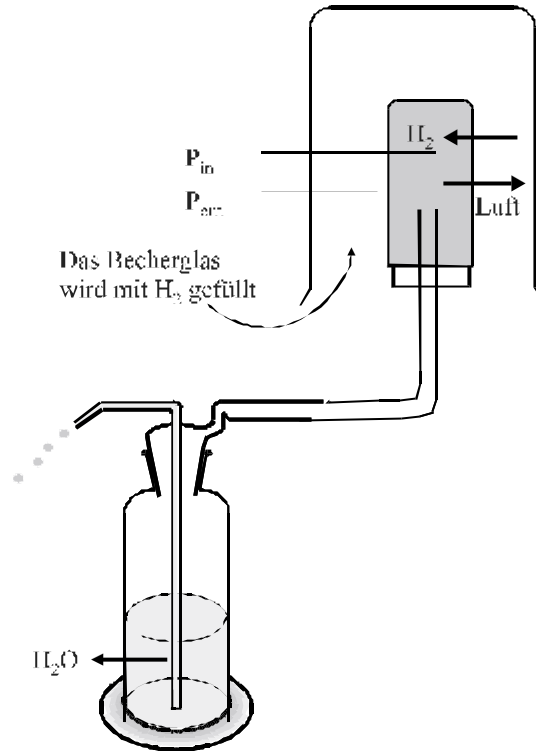
Aus  $\left. \begin{array}{l} E = nRT \\ E = \frac{1}{3} n M_m \bar{v}^2 \end{array} \right\}$  folgt  $\frac{1}{3} M_m \bar{v}^2 = RT$  und daraus  $\bar{v} = \sqrt{3 \frac{RT}{M_m}}$

Beispiel: Wie gross ist die Geschwindigkeit von  $\text{CO}_2$  Molekülen bei Raumtemperatur

$$\bar{v}_{\text{CO}_2} = \left( \frac{3 \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 298 \text{ K}}{44 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} \right)^{1/2} = 411 \text{ m/s}$$

## Experiment 5.7 Effusion

Beispiel:  $\frac{\bar{v}_{H_2}}{\bar{v}_{Luft}} = \sqrt{\frac{M_{mLuft}}{M_{mH_2}}} = \frac{29}{2} = 14.5$



Vor Beginn des Experiments ist das poröse Keramikgefäß mit Luft gefüllt und befindet sich ausserhalb des mit H<sub>2</sub> gefüllten Becherglases. Der Druck im Keramikgefäß und im Becherglas sind genau gleich und entsprechen dem Atmosphärendruck.

Beobachtet wird was passiert, wenn das Keramikgefäß in das mit H<sub>2</sub> gefüllte Becherglas geschoben wird.

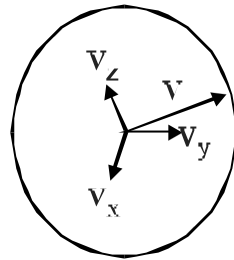
Beobachtungen:.....

### Ergänzungen zur Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Diese Gleichung ist richtig, weil die Verteilungsfunktion nur von der Geschwindigkeit  $v$  und nicht von den Komponenten abhängt.

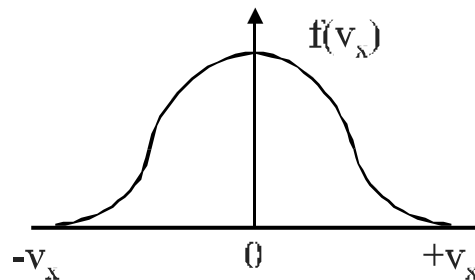
$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$



Gesucht: Eine Funktion, die die Eigenschaft  $f(a) f(b) f(c) = f(a + b + c)$  aufweist!

Gefunden:  $e^a e^b e^c = e^{a+b+c}$

Vermutung:  $f(v_x) = K e^{-n v_x^2}$



Normierung:  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K e^{-n v_x^2} dv_x = K \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-n v_x^2} dv_x = K \left(\frac{\pi}{n}\right)^{1/2} = 1$$

**Ergebnis (1):**  $K = \left(\frac{n}{\pi}\right)^{1/2}$

Zur Erinnerung:  $\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-n v_x^2} dv_x = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{n^3}}$  und  $\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^4 e^{-n v_x^2} dv_x = \frac{3}{5} \sqrt{\frac{\pi}{n^5}}$



$$\left. \begin{aligned} E &= nRT \\ E &= \frac{1}{3}nM_m\bar{v}^2 \end{aligned} \right\} nRT = \frac{1}{3}nM_m\bar{v}^2$$

Division durch n:  $R T = \frac{1}{3}M_m\bar{v}^2$

Division durch  $N_L$ :  $k_B T = \frac{1}{3}m\bar{v}^2$

$$k_B = \frac{R}{N_L} : \text{heisst Boltzmann - Konstante}$$

$$\frac{1}{3}\bar{v}^2 = \frac{k_B T}{m} \quad \text{Daraus folgt:}$$

**Ergebnis (2):**  $\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \hat{0} = \frac{k_B T}{m}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \hat{0} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \left(\frac{n}{\sigma}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2} dv_x$$

**Ergebnis (3):**  $\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \hat{0} = \left(\frac{n}{\sigma}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2} dv_x = \left(\frac{n}{\sigma}\right)^{1/2} \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{n}\right)^{1/2} = \frac{1}{2n}$

**Kombination von (2) und (3):**  $\frac{1}{2n} = \frac{k_B T}{m}$  Daraus folgt:

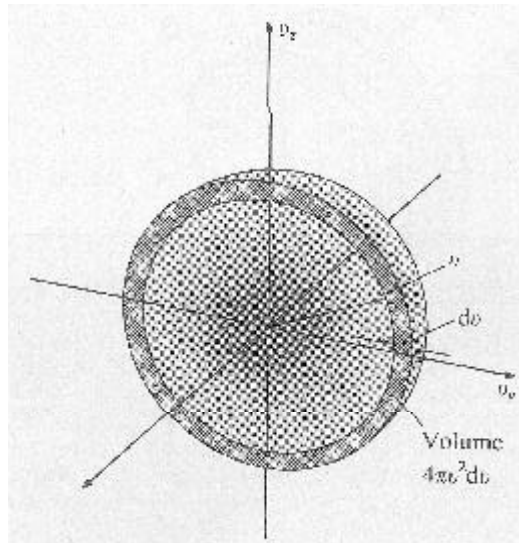
**Ergebnis (4):**  $n = \frac{1}{2} \frac{m}{k_B T}$

Einsetzen von (1) und (4) in die Vermutung für  $f(v_x)$  führt zu der Geschwindigkeitsverteilung entlang der x - Achse:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\sigma k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$

oder unter Verwendung von  $M_m = N_L m$  und  $R = N_L k_B$

$$f(v_x) = \left(\frac{M_m}{2\sigma R T}\right)^{1/2} e^{-\frac{M_m v_x^2}{2RT}}$$



$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z = \left(\frac{m}{2\alpha k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_xdv_ydv_z \text{ Transformation}$$

$$= \tilde{U}(v) 4\pi v^2 dv$$

von  $dv_x dv_y dv_z$  nach der oben skizzierten Kugelschale  $4\pi v^2 dv$  (Analogie zu  $4\pi r^2 dr$ ) führt zu:

$$f(v)dv = \tilde{U}(v) 4\pi v^2 dv$$

Damit haben wir die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$  von einem Gasmolekül im Raum gefunden:

$$f(v) = 4\alpha \left(\frac{m}{2\alpha k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2k_B T}v^2}$$

Der Erwartungswert der Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  kann nach dem üblichen Verfahren zur Berechnung von Erwartungswerten wie folgt ermittelt werden:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\alpha}} \left(\frac{RT}{M_m}\right)^{1/2}$$

**Zusammenfassung:**

Für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v^{\&}$  gilt:  $\left(\frac{d^{\&}(v)}{dv}\right) = 0$ . Daraus folgt:

$$v^{\&} = \sqrt{2} \left(\frac{RT}{M_m}\right)^{1/2}$$

Für die mittlere (quadratische) Geschwindigkeit  $\bar{v}$  folgt aus "Ergebnis (2)":

$$\bar{v} = \sqrt{3} \left(\frac{RT}{M_m}\right)^{1/2}$$

Für den Erwartungswert der Geschwindigkeit  $\hat{v}$  gilt:

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left(\frac{RT}{M_m}\right)^{1/2}$$

Für die Schallgeschwindigkeit findet man:

$$C_s = \sqrt{\frac{5}{3}} \left(\frac{RT}{M_m}\right)^{1/2}$$

Übersicht:

$$\left. \begin{array}{l} v^{\&} = \sqrt{2} \\ \bar{v} = \sqrt{3} \\ \hat{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \\ C_s = \sqrt{\frac{5}{3}} \end{array} \right\} \left(\frac{RT}{M_m}\right)^{1/2}$$

Das heisst, dass alle Arten von Geschwindigkeit proportional sind zu:

$$\sqrt{\frac{T}{M_m}}$$

Eine numerische Auswertung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung ist in MAXW.mcd auf den folgenden beiden Seiten illustriert.

## Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell

Bemerkung 1:  $f(x)$  sei die Verteilungsfunktion von  $x$ .  $x$  könne Werte zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  annehmen. Dann ist der Erwartungswert  $\langle x^2 \rangle$  von  $x^2$  durch folgende Gleichung gegeben:

$$\langle x^2 \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot f(x) dx$$

Bemerkung 2: Die drei Geschwindigkeitskomponenten  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  jedes Moleküls sind unabhängig voneinander. Das heisst, dass für die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten  $f(v_x, v_y, v_z)$  gilt:  $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$

Aus der rein zufälligen Bewegung der Teilchen folgt weiter, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül einen bestimmten Satz von Geschwindigkeitskomponenten  $(v_x, v_y, v_z)$  aufweist, nicht von der Richtung abhängt. Damit gilt:

$$f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Frage: Welche Funktionen kennen Sie, die eine solche Gleichung erfüllen?

Geschwindigkeitsverteilung entlang der x-Achse:

$$f(v_x, M, T) := \left( \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left( \frac{-M \cdot v_x^2}{2 \cdot R \cdot T} \right)$$

Geschwindigkeitsverteilung im Raum:

$$F(v, M, T) := 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left( \frac{-M \cdot v^2}{2 \cdot R \cdot T} \right)$$

Definitionen für die Rechnung:.....

$$R = 8.3145 \quad N_{\text{Punkte}} := 100 \quad j := 0..N_{\text{Punkte}} - 1 \quad m := 0..3$$

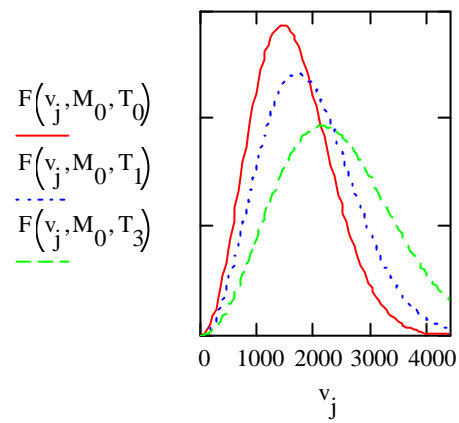
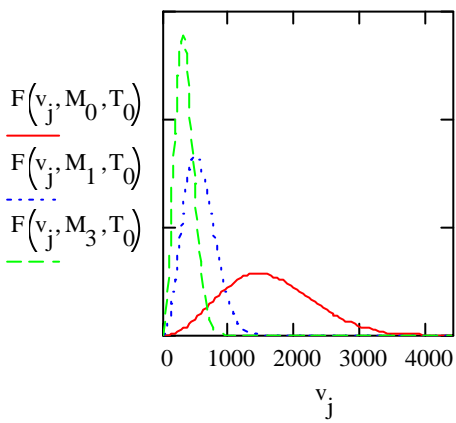
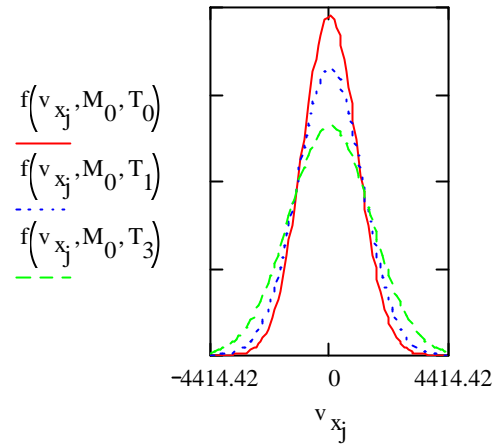
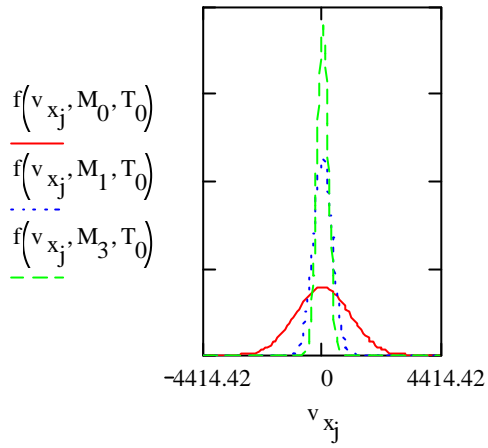
Temperaturbereich in K:  $T_m := 250 + 100 \cdot m$

Massenbereich in kg/mol:  $M_m := (15 \cdot m + 2) \cdot 10^{-3}$

Geschwindigkeitsbereich in m/s:  $v_{x\text{max}} := 10 \cdot \left( 3 \cdot \frac{R \cdot T_0}{M_2} \right)^{0.5}$   $Dv := \frac{2 \cdot v_{x\text{max}}}{N_{\text{Punkte}}}$

$$v_{x_j} := -v_{x\text{max}} + j \cdot Dv \quad v_j := 0 + j \cdot \frac{Dv}{2}$$

Grafische Auswertung:.....



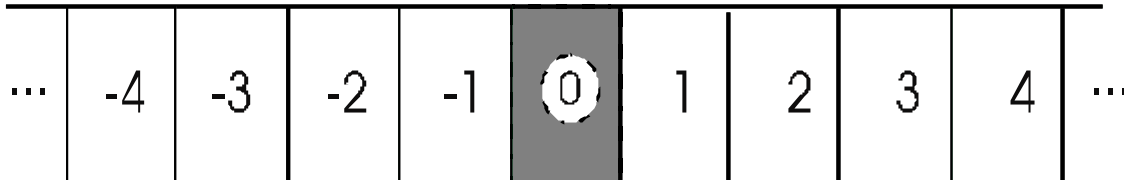
$$T = \begin{bmatrix} 250 \\ 350 \\ 450 \\ 550 \end{bmatrix} \quad M = \begin{bmatrix} 2 \cdot 10^{-3} \\ 0.017 \\ 0.032 \\ 0.047 \end{bmatrix}$$

Vergleichen Sie dazu im LB Abb. 5.25, S. 195.

## Anhang 1: Al5Gauss.mcd

**Simulation der thermischen Bewegung**

Wir untersuchen das Verhalten von Teilchen in geraden Röhren, die in Zellen unterteilt sind. Zu jedem Zeitpunkt verschieben sich die Teilchen je mit gleicher Wahrscheinlichkeit um eine Position nach links oder nach rechts.



Wir untersuchen eine grosse Zahl (= *AnzahlZylinder*) unendlich langer Röhren (Zylinder), von denen jede genau ein Teilchen enthält, das sich zur Zeit  $t=0$  in der Position 0 befindet.

VORGABEN:.....

Zeitschritte:

$$t := 0.. t_{\max}$$

Nummerierung der Zylinder:

$$\text{Zylinder} := 0.. \text{AnzahlZylinder}$$

Während eines Zeitschritts verschiebt sich ein Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach rechts oder nach links.

$$w := \text{Wahrscheinlichkeit}$$

Position der Teilchen zur Zeit  $t=0$ :

$$\text{Position}_{0, \text{Zylinder}} := 0$$

RECHNUNG:.....

Wir berechnen jetzt die Positionen der Teilchen in den Zylindern nach  $t$  Zeitschritten:

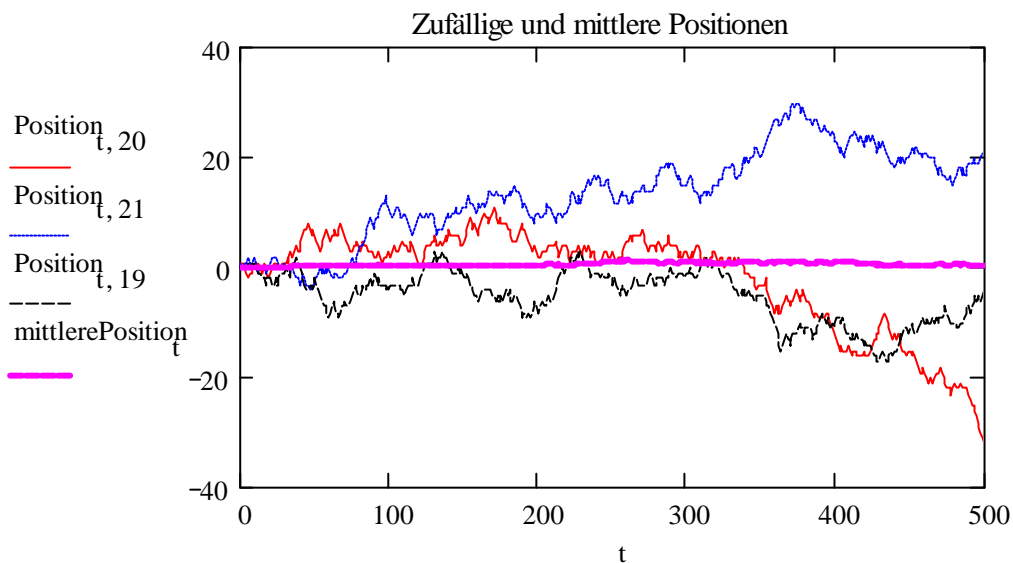
$$\text{Position}_{t+1, \text{Zylinder}} := \left[ \begin{array}{l} g \leftarrow \text{rnd}(1) \\ -1 \text{ if } g < w \\ 1 \text{ if } g > 1 - w \\ 0 \text{ otherwise} \end{array} \right] + \text{Position}_{t, \text{Zylinder}}$$

## AUSWERTUNG DER INFORMATION:.....

Wir kennen jetzt die Position der Teilchen in allen Zylindern zu jedem Zeitpunkt von  $t=0$  bis  $t=t_{\max}$ . Wir können daraus leicht die mittlere Position, den mittleren zurückgelegten Weg und die Population der einzelnen Zellen ausrechnen.

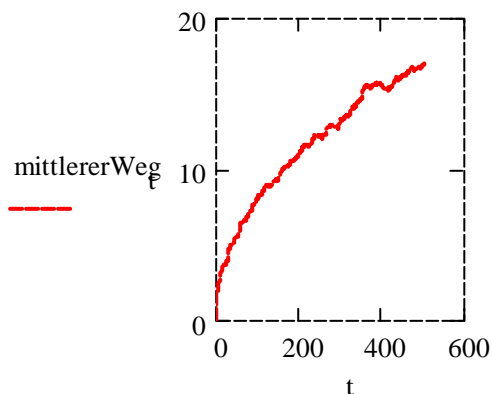
Mittlere Position der Teilchen in den Zylindern zur Zeit  $t$ :

$$\text{mittlerePosition}_t := \sum_{\text{Zylinder}} \frac{(\text{Position}_{t, \text{Zylinder}})}{\text{AnzahlZylinder}}$$



Mittlerer zurückgelegter Weg der Teilchen:

$$\text{mittlererWeg}_t := \sqrt{\sum_{\text{Zylinder}} \frac{(\text{Position}_{t, \text{Zylinder}})^2}{\text{AnzahlZylinder}}}$$



Der mittlere zurückgelegte Weg als Funktion der Zeit erweckt den Eindruck einer  $t^{1/2}$  Funktion.

Arbeitshypothese:

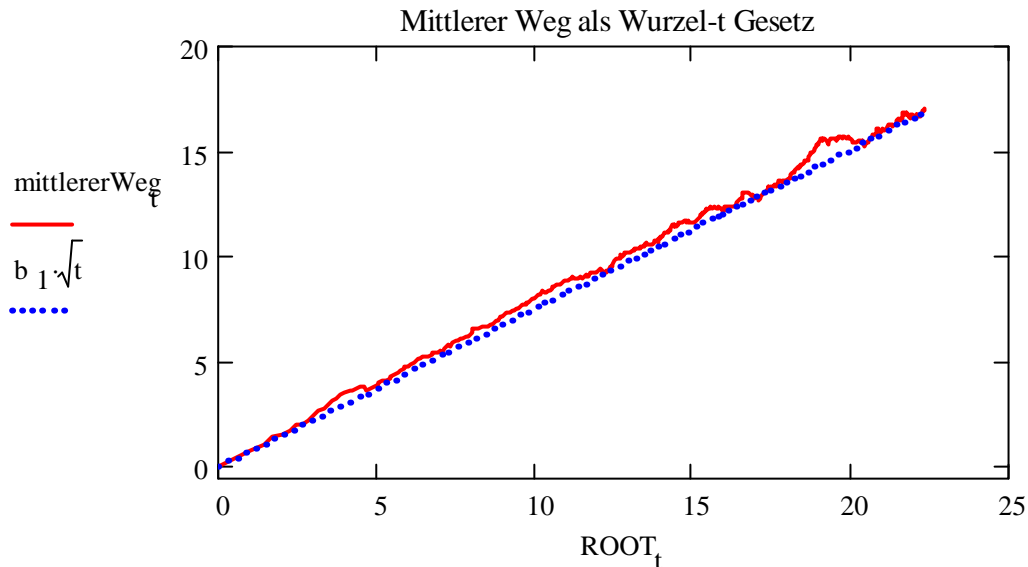
$$\text{mittlererWeg}(t) \propto t^{1/2}$$

Wir prüfen diese Hypothese!

Falls der mittlere zurückgelegte Weg als Funktion der Zeit proportional zu  $t^{1/2}$  ist, so ergibt eine Auftragung gegen  $t^{1/2}$  eine Gerade.

Bezeichnung:  $\text{ROOT}_t := \sqrt{t}$

Anpassung einer Geraden an die berechneten Daten:  $b_1 := \text{slope}(\text{ROOT}, \text{mittlererWeg})$



Offensichtlich gilt das  $t^{1/2}$  Gesetz.

Prüfen Sie diese Feststellung, indem Sie die Rechnung für verschiedene Anzahlen von Zylindern (*AnzahlZylinder*), unterschiedliche Zeiten und andere Wahrscheinlichkeiten für die Schritte durchführen. (Hinweis: Grosse Zeiten und eine grosse Zahl von Zylindern können zu sehr langen Rechenzeiten führen!)

Frei wählbare Parameter:  $\text{AnzahlZylinder} \approx 200$        $t_{\text{max}} \approx 500$

Wahrscheinlichkeit =  $\frac{1}{3}$

Es gibt eine weitere Möglichkeit zu prüfen, ob das Wurzel-t Gesetz tatsächlich erfüllt ist. Ein solches Gesetz verlangt nämlich, dass die Verteilung der Teilchen in den Zellen einer Gaussverteilung entspricht.

Also prüfen wir, ob diese Voraussetzung erfüllt ist.

Pro Zylinder betrachten wir nur je 50 Zellen links und rechts der Position 0.



Nummerierung der Zellen: zelle := -50.. 50

Die Population der einzelnen Zellen zur Zeit t kann wie folgt festgestellt werden:

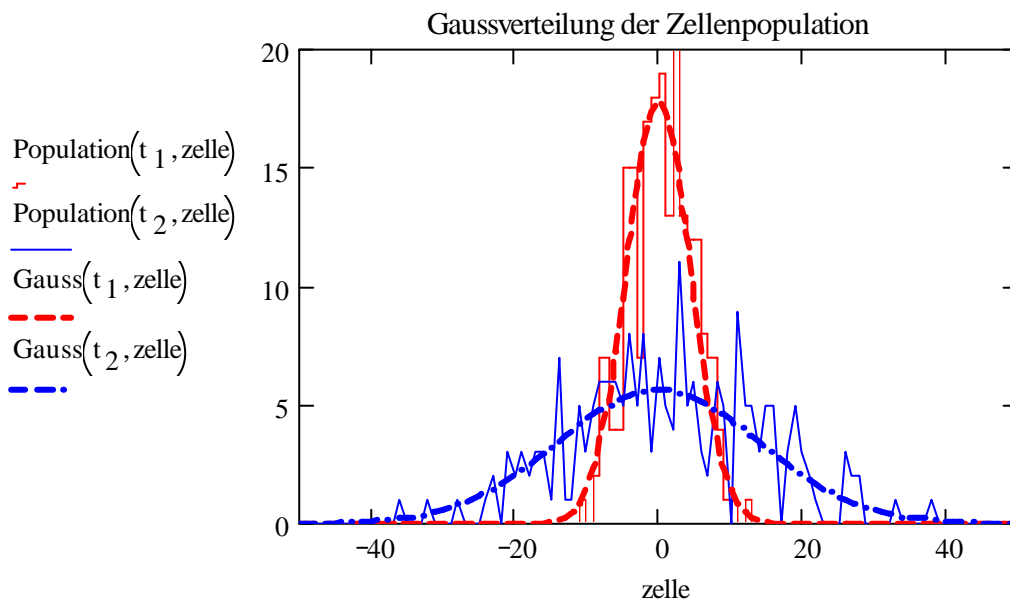
$$\text{Population}(t, \text{zelle}) := \sum_{\text{Zylinder}} (\text{Position}_{t, \text{Zylinder}} = \text{zelle})$$

Und für eine Gauss-  
verteilung gilt:

$$\text{Gauss}(\text{zeit}, \text{zelle}) := \frac{\text{AnzahlZylinder}}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot w \cdot \text{zeit}}} \cdot e^{-\frac{\text{zelle}^2}{4 \cdot w \cdot \text{zeit}}}$$

Zeiten, frei wählbar  
zwischen ( $0 < t < t_{\max}$ ):

$$t_1 := 30 \quad t_2 := 300$$



Dasselbe Ergebnis können wir erhalten, wenn wir darauf verzichten, die Positionen der einzelnen Teilchen zu bestimmen. Dazu untersuchen wir ein System mit unendlich vielen Zylindern. Pro Zeitschritt verschiebt sich jeweils ein der Wahrscheinlichkeit  $w$  entsprechender Anteil der Population jeder Zelle nach links oder nach rechts. Wir können die Zylinder jedoch nicht mehr unendlich lang machen, weil sonst eine unendlich lange Rechenzeit resultiert.

## VORGABEN:.....

Jeder Zylinder besteht aus  $2 \cdot Zelle_{\max} + 1$  Zellen.  $Zelle$  nummeriert die Zellen.  $-Zelle_{\max} + 1$  und  $Zelle_{\max} + 1$  sind die Randzellen.

$$Zelle_{\max} := 99$$

$$Zelle := -Zelle_{\max} .. Zelle_{\max}$$

$$\text{ORIGIN} := -Zelle_{\max} - 1$$

Zeitschritte:

$$\text{Zeit} := 0 .. t_{\max}$$

Zur Zeit  $t=0$  ist die Zelle 0 besetzt, während alle anderen leer sind.

$$\text{Pop}_{1, Zelle} := 0$$

$$\text{Pop}_{0, Zelle_{\max} + 1} := 0$$

$$\text{Pop}_{0, -Zelle_{\max} - 1} := 0$$

$$\text{Pop}_{0, 0} := 1$$

## RECHNUNG:.....

Wir berechnen jetzt die mittlere Besetzung  $Pop$  der Zellen (gemittelt über unendlich viele Zylinder) als Funktion der Zeit:

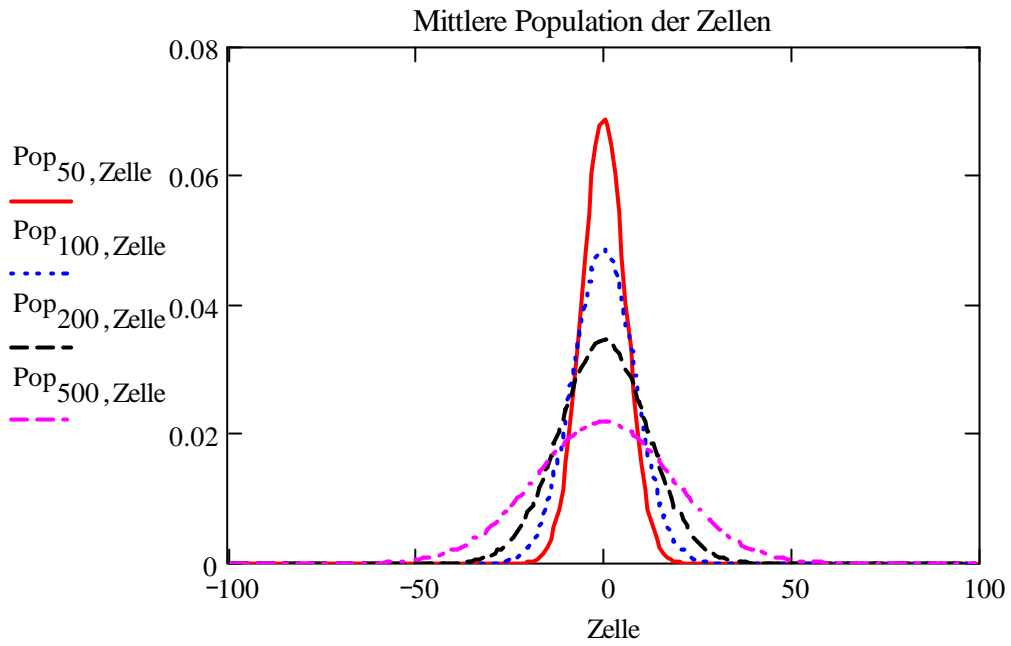
$$\text{Pop}_{\text{Zeit} + 1, Zelle} := \text{Pop}_{\text{Zeit}, Zelle + 1} \cdot w + \text{Pop}_{\text{Zeit}, Zelle - 1} \cdot w + \text{Pop}_{\text{Zeit}, Zelle} \cdot (1 - 2 \cdot w)$$

Berechnung der mittleren Besetzung der Rand-Zellen. Eine Gaussverteilung und ein Wurzel-t Gesetz können nur solange beobachtet werden, wie diese Besetzungswahrscheinlichkeiten vernachlässigbar sind.

Aufgabe: Überprüfen Sie diese Aussage.

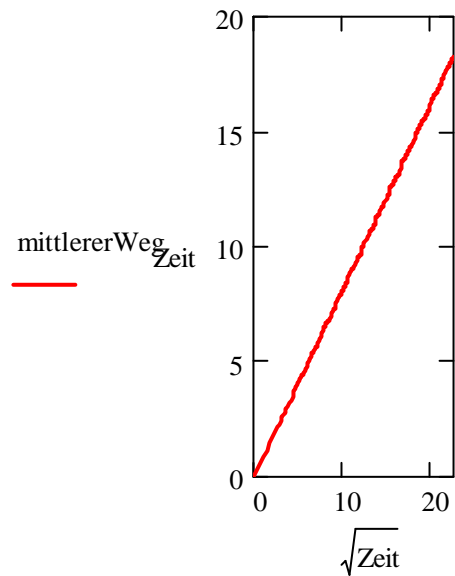
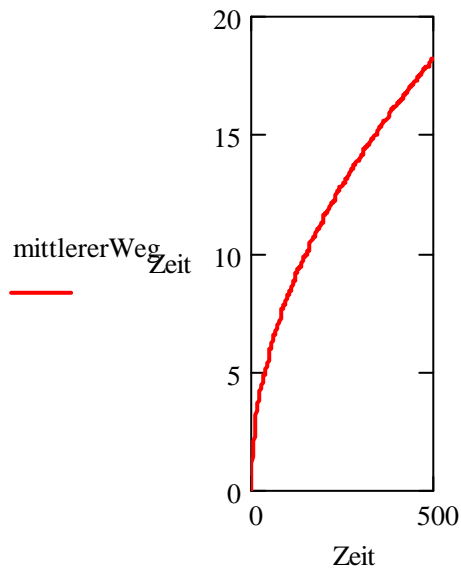
$$\text{Pop}_{\text{Zeit} + 1, -Zelle_{\max} - 1} := (1 - w) \cdot \text{Pop}_{\text{Zeit}, -Zelle_{\max} - 1} + w \cdot \text{Pop}_{\text{Zeit}, -Zelle_{\max}}$$

$$\text{Pop}_{\text{Zeit} + 1, Zelle_{\max} + 1} := (1 - w) \cdot \text{Pop}_{\text{Zeit}, Zelle_{\max} + 1} + w \cdot \text{Pop}_{\text{Zeit}, Zelle_{\max}}$$



Mittlerer zurückgelegter Weg als Funktion der Zeit:

$$\text{mittlererWeg}_{\text{Zeit}} := \sqrt{\sum_{\text{Zelle}} \text{Zelle}^2 \cdot \text{Pop}_{\text{Zeit}, \text{Zelle}}}$$



## 7. *Zur Theorie der Brownschen Bewegung;* *von A. Einstein.*

Kurz nach dem Erscheinen meiner Arbeit über die durch die Molekulartheorie der Wärme geforderte Bewegung von in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen<sup>1)</sup> teilte mir Hr. Siedentopf (Jena) mit, daß er und andere Physiker — zuerst wohl Hr. Prof. Gouy (Lyon) — durch direkte Beobachtung zu der Überzeugung gelangt seien, daß die sogenannte Brownsche Bewegung durch die ungeordnete Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle verursacht sei.<sup>2)</sup> Nicht nur die qualitativen Eigenschaften der Brownschen Bewegung, sondern auch die Größenordnung der von den Teilchen zurückgelegten Wege entspricht durchaus den Resultaten der Theorie. Ich will hier nicht eine Vergleichung des mir zur Verfügung stehenden dürftigen Erfahrungsmaterials mit den Resultaten der Theorie anstellen, sondern diese Vergleichung denjenigen überlassen, welche das Thema experimentell behandeln.

Die nachfolgende Arbeit soll meine oben genannte Arbeit in einigen Punkten ergänzen. Wir leiten hier nicht nur die fortschreitende, sondern auch die Rotationsbewegung suspendierter Teilchen ab für den einfachsten Spezialfall, daß die Teilchen Kugelgestalt besitzen. Wir zeigen ferner bis zu wie kurzen Beobachtungszeiten das in jener Abhandlung gegebene Resultat gilt.

Für die Herleitung wollen wir uns hier einer allgemeineren Methode bedienen, teils um zu zeigen, wie die Brownsche Bewegung mit den Grundlagen der molekularen Theorie der Wärme zusammenhängt, teils um die Formeln für die fortschreitende und für die rotierende Bewegung durch eine einheitliche Untersuchung entwickeln zu können. Es sei nämlich  $\alpha$  ein beobachtbarer Parameter eines im Temperatur-

1) A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 17. p. 549. 1905.

2) M. Gouy, *Journ. de Phys.* (2) 7. p. 561. 1888.

gleichgewicht befindlichen physikalischen Systems und es sei angenommen, daß das System bei jedem (möglichen) Wert von  $\alpha$  im sogenannten indifferenten Gleichgewicht sich befinde. Nach der klassischen Thermodynamik, die zwischen Wärme und anderen Energiearten *prinzipiell* unterscheidet, finden spontane Änderungen von  $\alpha$  nicht statt, wohl aber nach der molekularen Theorie der Wärme. Wir wollen im nachfolgenden untersuchen, nach welchen Gesetzen jene Änderungen gemäß der letzteren Theorie stattfinden müssen. Wir haben dann jene Gesetze auf folgende Spezialfälle anzuwenden:

1.  $\alpha$  ist die  $x$ -Koordinate des Schwerpunktes eines in einer (der Schwerkraft nicht unterworfenen) homogenen Flüssigkeit suspendierten Teilchens von Kugelgestalt.

2.  $\alpha$  ist der Drehwinkel, welcher die Lage eines in einer Flüssigkeit suspendierten, um einen Durchmesser drehbaren Teilchens von Kugelgestalt bestimmt.

### § 1. Über einen Fall thermodynamischen Gleichgewichtes.

In einer Umgebung von der absoluten Temperatur  $T$  befinde sich ein physikalisches System, das mit dieser Umgebung in thermischer Wechselwirkung stehe und im Zustand des Temperaturgleichgewichtes sei. Dies System, das also ebenfalls die absolute Temperatur  $T$  besitzt, sei im Sinne der molekularen Theorie der Wärme vollständig bestimmt<sup>1)</sup> durch die Zustandsvariablen  $p_1 \dots p_n$ . Als Zustandsvariable  $p_1 \dots p_n$  können in den zu behandelnden Spezialfällen die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller das betrachtete System bildender Atome gewählt werden.

Es gilt für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt die Zustandsvariablen  $p_1 \dots p_n$  in dem  $n$ -fach unendlich kleinen Gebiete ( $dp_1 \dots dp_n$ ) liegen, die Gleichung<sup>2)</sup>:

$$(1) \quad dw = C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei  $C$  eine Konstante,  $R$  die universelle Konstante der Gasgleichung,  $N$  die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammmolekül und  $E$  die Energie bedeutet.

1) Vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 549. 1905.

2) l. c. § 3 und 4.

Es sei  $\alpha$  ein beobachtbarer Parameter des Systems und es entspreche jedem Wertsystem  $p_1 \dots p_n$  ein bestimmter Wert  $\alpha$ . Wir bezeichnen mit  $A d\alpha$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt der Wert des Parameters  $\alpha$  zwischen  $\alpha$  und  $\alpha + d\alpha$  liege. Es ist dann

$$(2) \quad A d\alpha = \int_{d\alpha} C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n,$$

wenn das Integral der rechten Seite über alle Wertkombinationen der Zustandsvariablen erstreckt wird, deren  $\alpha$ -Wert zwischen  $\alpha$  und  $\alpha + d\alpha$  liegt.

Wir beschränken uns auf den Fall, daß aus der Natur des Problems ohne weiteres klar ist, daß allen (möglichen) Werten von  $\alpha$  dieselbe Wahrscheinlichkeit (Häufigkeit) zukommt, daß also die Größe  $A$  von  $\alpha$  unabhängig ist.

Es liege nun ein zweites physikalisches System vor, das sich von dem soeben betrachteten einzig darin unterscheidet, daß auf das System eine nur von  $\alpha$  abhängige Kraft vom Potential  $\Phi(\alpha)$  wirke. Ist  $E$  die Energie des vorhin betrachteten Systems, so ist  $E + \Phi$  die Energie des jetzt betrachteten, so daß wir die der Gleichung (1) analoge Beziehung erhalten:

$$dW' = C' e^{-\frac{N}{RT} (E + \Phi)} dp_1 \dots dp_n.$$

Hieraus folgt für die Wahrscheinlichkeit  $dW$  dafür, daß in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt der Wert von  $\alpha$  zwischen  $\alpha$  und  $\alpha + d\alpha$  liegt, die der Gleichung (2) analoge Beziehung:

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} dW &= \int C' e^{-\frac{N}{RT} (E + \Phi)} dp_1 \dots dp_n = \frac{C'}{C} e^{-\frac{N}{RT} \Phi} A d\alpha \\ &= A' e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha, \end{aligned} \right.$$

wobei  $A'$  von  $\alpha$  unabhängig ist.

Diese Beziehung, welche dem von Boltzmann in seinen gastheoretischen Untersuchungen vielfach benutzten Exponentialgesetz genau entspricht, ist für die molekulare Theorie der Wärme charakteristisch. Sie gibt Aufschluß darüber, wieviel sich ein einer konstanten äußeren Kraft unterworfenen Parameter eines Systems infolge der ungeordneten Molekularbewegung

von dem Werte entfernt, welcher dem stabilen Gleichgewicht entspricht.

§ 2. Anwendungsbeispiele für die in § 1 abgeleitete Gleichung.

Wir betrachten einen Körper, dessen Schwerpunkt sich längs einer Geraden ( $X$ -Achse eines Koordinatensystems) bewegen kann. Der Körper sei von einem Gase umgeben und es herrsche thermisches und mechanisches Gleichgewicht. Nach der Molekulartheorie wird sich der Körper infolge der Ungleichheit der Molekularstöße längs der Geraden in unregelmäßiger Weise hin und her bewegen, derart, daß bei dieser Bewegung kein Punkt der Geraden bevorzugt ist — vorausgesetzt, daß auf den Körper in Richtung der Geraden keine anderen Kräfte wirken als die Stoßkräfte der Moleküle. Die Abszisse  $x$  des Schwerpunktes ist also ein Parameter des Systems, welcher die oben für den Parameter  $\alpha$  vorausgesetzten Eigenschaften besitzt.

Wir wollen nun eine auf den Körper in Richtung der Geraden wirkende Kraft  $K = -Mx$  einführen. Dann wird der Schwerpunkt des Körpers nach der Molekulartheorie ebenfalls ungeordnete Bewegungen ausführen, ohne sich jedoch viel vom Punkte  $x = 0$  zu entfernen, während er nach der klassischen Thermodynamik im Punkte  $x = 0$  ruhen müßte. Nach der Molekulartheorie ist (Formel I)

$$dW = A' e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx,$$

gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem zufällig gewählten Zeitpunkt der Wert der Abszisse  $x$  zwischen  $x$  und  $x + dx$  liegt. Hieraus findet man den mittleren Abstand des Schwerpunktes vom Punkte  $x = 0$ :

$$\sqrt{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 A' e^{-\frac{N}{RT} \frac{Mx^2}{2}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} A' e^{-\frac{N}{RT} \frac{Mx^2}{2}} dx} = \sqrt{\frac{RT}{NM}}.$$

Damit  $\sqrt{x^2}$  genügend groß sei, um der Beobachtung zugänglich zu sein, muß die Gleichgewichtslage des Körpers

bestimmende Kraft sehr klein sein. Setzen wir als untere Grenze des Beobachtbaren  $\sqrt{x^2} = 10^{-4}$  cm, so erhalten wir für  $T = 300$   $M = \text{ca. } 5 \cdot 10^{-6}$ . Damit der Körper mit dem Mikroskop beobachtbare Schwankungen ausführe, darf also die auf ihn wirkende Kraft bei einer Elongation von 1 cm nicht mehr als 5 milliontel Dyn betragen.

Wir wollen noch eine theoretische Bemerkung an die abgeleitete Gleichung anknüpfen. Der betrachtete Körper trage eine über einen sehr kleinen Raum verteilte elektrische Ladung und es sei das den Körper umgebende Gas so verdünnt, daß der Körper eine durch das umgebende Gas nur schwach modifizierte Sinusschwingung ausführe. Der Körper strahlt dann elektrische Wellen in den Raum aus und empfängt Energie aus der Strahlung des umliegenden Raumes; er vermittelt also einen Energieaustausch zwischen Strahlung und Gas. Wir gelangen zu einer Ableitung des Grenzgesetzes der Temperaturstrahlung, welches für große Wellenlängen und für hohe Temperaturen zu gelten scheint, indem wir die Bedingung dafür aufstellen, daß der betrachtete Körper im Durchschnitt ebensoviel Strahlung emittiert als absorbiert. Man gelangt so<sup>1)</sup> zu der folgenden Formel für die der Schwingungszahl  $\nu$  entsprechende Strahlungsdichte  $\rho_\nu$ :

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8 \pi \nu^2}{L^3} T,$$

wobei  $L$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Die von Hrn. Planck gegebene Strahlungsformel<sup>2)</sup> geht für kleine Periodenzahlen und hohe Temperaturen in diese Formel über. Aus dem Koeffizienten des Grenzgesetzes läßt sich die Größe  $N$  bestimmen, und man erhält so die Plancksche Bestimmung der Elementarquanta. Die Tatsache, daß man auf dem angedeuteten Wege nicht zu dem wahren Gesetz der Strahlung, sondern nur zu einem Grenzgesetz gelangt, scheint mir in einer elementaren Unvollkommenheit unserer physikalischen Anschauungen ihren Grund zu haben.

Wir wollen nun die Formel (I) noch dazu verwenden, zu entscheiden, wie klein ein suspendiertes Teilchen sein muß,

1) Vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 549. 1905. § 1 und 2.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.



damit es trotz der Wirkung der Schwere dauernd suspendiert bleibe. Wir können uns dabei auf den Fall beschränken, daß das Teilchen spezifisch schwerer ist als die Flüssigkeit, da der entgegengesetzte Fall vollkommen analog ist.

Ist  $v$  das Volumen des Teilchens,  $\rho$  dessen Dichte,  $\rho_0$  die Dichte der Flüssigkeit,  $g$  die Beschleunigung der Schwere und  $x$  der vertikale Abstand eines Punktes vom Boden des Gefäßes, so ergibt Gleichung (I)

$$dW = \text{konst. } e^{-\frac{N}{RT} v(\rho - \rho_0) g x} dx.$$

Man wird also dann finden, daß suspendierte Teilchen in einer Flüssigkeit zu schweben vermögen, wenn für Werte von  $x$ , die nicht wegen ihrer Kleinheit sich der Beobachtung entziehen, die Größe

$$\frac{N}{RT} v(\rho - \rho_0) g x$$

keinen allzu großen Wert besitzt — vorausgesetzt, daß an den Gefäßboden gelangende Teilchen nicht durch irgendwelche Umstände an demselben festgehalten werden.

### § 3. Über die von der Wärmebewegung verursachten Veränderungen des Parameters $\alpha$ .

Wir kehren wieder zu dem in § 1 behandelten allgemeinen Falle zurück, für den wir Gleichung (I) abgeleitet haben. Der einfacheren Ausdrucksweise und Vorstellung halber wollen wir aber nun annehmen, daß eine sehr große Zahl ( $n$ ) identischer Systeme von der dort charakterisierten Art vorliege; wir haben es dann mit Anzahlen statt mit Wahrscheinlichkeiten zu tun. Gleichung (I) sagt dann aus:

Von  $N$  Systemen liegt bei

$$(Ia) \quad dn = \varphi e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha = F(\alpha) d\alpha.$$

Systemen der Wert des Parameters  $\alpha$  in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt zwischen  $\alpha$  und  $\alpha + d\alpha$ .

Diese Beziehung wollen wir dazu benutzen, die Größe der durch die ungeordneten Wärmepvorgänge erzeugten unregelmäßigen Veränderungen des Parameters  $\alpha$  zu ermitteln. Zu diesem Zweck drücken wir in Zeichen aus, daß die Funktion  $F(\alpha)$

sich unter der vereinten Wirkung der dem Potential  $\Phi$  entsprechenden Kraft und des ungeordneten Wärmeprozesses sich innerhalb der Zeitspanne  $t$  nicht ändert;  $t$  bedeute hierbei eine so kleine Zeit, daß die zugehörigen Änderungen der Größen  $\alpha$  der einzelnen Systeme als unendlich kleine Argumentänderungen der Funktion  $F(\alpha)$  betrachtet werden können.

Trägt man auf einer Geraden von einem bestimmten Nullpunkte aus den Größen  $\alpha$  numerisch gleiche Strecken ab, so entspricht jedem System ein Punkt ( $\alpha$ ) auf dieser Geraden.  $F(\alpha)$  ist die Lagerungsdichte der Systempunkte ( $\alpha$ ) auf der Geraden. Durch einen beliebigen Punkt ( $\alpha_0$ ) der Geraden müssen nun während der Zeit  $t$  genau so viele Systempunkte in dem einen Sinne hindurchwandern, wie in dem anderen Sinne.

Die dem Potential  $\Phi$  entsprechende Kraft bewirke eine Änderung von  $\alpha$  von der Größe

$$\Delta_1 = - B \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} t,$$

wobei  $B$  von  $\alpha$  unabhängig sei, d. h. die Änderungsgeschwindigkeit von  $\alpha$  sei proportional der wirkenden Kraft und unabhängig vom Werte des Parameters. Den Faktor  $B$  nennen wir die „Beweglichkeit des Systems in bezug auf  $\alpha$ “.

Würde also die äußere Kraft wirken, ohne daß der unregelmäßige molekulare Wärmeprozess die Größen  $\alpha$  änderte, so gingen durch den Punkt ( $\alpha_0$ ) während der Zeit  $t$

$$n_1 = B \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha = \alpha_0} \cdot t \cdot F(\alpha_0)$$

Systempunkte nach der negativen Seite hindurch.

Es sei ferner die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Parameter  $\alpha$  eines Systems infolge des ungeordneten Wärmeprozesses innerhalb der Zeit  $t$  eine Änderung erfahre, deren Wert zwischen  $\Delta$  und  $\Delta + d\Delta$  liegt, gleich  $\psi(\Delta)$ , wobei  $\psi(\Delta) = \psi(-\Delta)$  und  $\psi$  von  $\alpha$  unabhängig sei. Die Anzahl der infolge des ungeordneten Wärmeprozesses durch den Punkt ( $\alpha_0$ ) während der Zeit  $t$  nach der positiven Seite hin wandernden Systempunkte ist dann:

$$n_2 = \int_{\Delta=0}^{\Delta=\infty} F(\alpha_0 - \Delta) \chi(\Delta) d\Delta,$$

wenn

$$\int_{\Delta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta = \chi(\Delta)$$

gesetzt wird. Die Anzahl der nach der negativen Seite infolge des ungeordneten Wärmeprozesses wandernden Systempunkte ist:

$$n_3 = \int_{\Delta}^{\infty} F(\alpha_0 + \Delta) \chi(\Delta) d\Delta.$$

Der mathematische Ausdruck für die Unveränderlichkeit der Funktion  $F$  ist also:

$$-n_1 + n_2 - n_3 = 0.$$

Setzt man die für  $n_1, n_2, n_3$  gefundenen Ausdrücke ein und berücksichtigt, daß  $\Delta$  unendlich klein ist bez. daß  $\psi(\Delta)$  nur für unendlich kleine Werte von  $\Delta$  von 0 verschieden ist, so erhält man hieraus nach einfacher Rechnung:

$$B \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\alpha_0} F(\alpha_0) t + \frac{1}{2} F'(\alpha_0) \overline{\Delta^2} = 0.$$

Hierbei bedeutet

$$\overline{\Delta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta$$

den Mittelwert der Quadrate der durch den unregelmäßigen Wärmeprozess während der Zeit  $t$  hervorgerufenen Änderungen der Größen  $\alpha$ . Aus dieser Beziehung erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (Ia):

$$\text{II) } \sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2R}{N}} \cdot \sqrt{B T t}.$$

Hierbei bedeutet  $R$  die Konstante der Gasgleichung ( $8,31 \cdot 10^7$ ),  $N$  die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammmolekül (ca.  $4 \cdot 10^{23}$ ),  $B$  die „Beweglichkeit des Systems in bezug auf den Parameter  $\alpha$ “,  $T$  die absolute Temperatur,  $t$  die Zeit, innerhalb welcher die durch den ungeordneten Wärmeprozess hervorgerufenen Änderungen von  $\alpha$  stattfinden.

#### § 4. Anwendung der abgeleiteten Gleichung auf die Brownsche Bewegung.

Wir berechnen nun mit Hilfe der Gleichungen (II) zunächst die mittlere Verschiebung, die ein kugelförmiger, in

einer Flüssigkeit suspendierter Körper während der Zeit  $t$  in einer bestimmten Richtung ( $X$ -Richtung eines Koordinatensystems) erleidet. Zu diesem Zweck haben wir in jene Gleichung den entsprechenden Wert für  $B$  einzusetzen.

Wirkt auf eine Kugel vom Radius  $P$ , die in einer Flüssigkeit vom Reibungskoeffizienten  $k$  suspendiert ist, eine Kraft  $K$ , so bewegt sie sich mit der Geschwindigkeit<sup>1)</sup>  $K/6\pi k P$ . Es ist also zu setzen

$$B = \frac{1}{6\pi k P},$$

so daß man — in Übereinstimmung mit der oben zitierten Arbeit — für die mittlere Verschiebung der suspendierten Kugel in Richtung der  $X$ -Achse den Wert erhält:

$$\sqrt{\Delta_x^2} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{R T}{N} \frac{1}{3\pi k P}}.$$

Wir behandeln zweitens den Fall, daß die betrachtete Kugel in der Flüssigkeit um einen ihrer Durchmesser (ohne Lagerreibung) frei drehbar gelagert sei und fragen nach der mittleren Drehung  $\sqrt{\Delta_r^2}$  der Kugel während der Zeit  $t$  infolge des ungeordneten Wärmeprozesses.

Wirkt auf eine Kugel vom Radius  $P$ , die in einer Flüssigkeit vom Reibungskoeffizienten  $k$  drehbar gelagert ist, das Drehmoment  $D$ , so dreht sie sich mit der Winkelgeschwindigkeit<sup>1)</sup>

$$\psi = \frac{D}{8\pi k P^3}.$$

Es ist also zu setzen:

$$B = \frac{1}{8\pi k P^3}.$$

Man erhält also:

$$\sqrt{\Delta_r^2} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{R T}{N} \frac{1}{4\pi k P^3}}.$$

Die durch die Molekularbewegung erzeugte Drehbewegung sinkt also mit wachsendem  $P$  viel rascher als die fortschreitende Bewegung.

Für  $P = 0,5$  mm und Wasser von  $17^\circ$  liefert die Formel für den im Mittel in einer Sekunde zurückgelegten Winkel etwa 11 Bogensekunden, in der Stunde ca. 11 Bogenminuten.

1) Vgl. G. Kirchhoff, Vorles. über Mechanik. 26. Vorl.

Für  $P = 0,5$  Mikron und Wasser von  $17^\circ$  erhält man für  $t = 1$  Sekunde ca. 100 Winkelgrade.

Bei einem frei schwebenden suspendierten Teilchen finden drei voneinander unabhängige derartige Drehbewegungen statt.

Die für  $\sqrt{\Delta^2}$  entwickelte Formel ließe sich noch auf andere Fälle anwenden. Setzt man z. B. für  $B$  den reziproken elektrischen Widerstand eines geschlossenen Stromkreises ein, so gibt sie an, wieviel Elektrizität im Durchschnitt während der Zeit  $t$  durch irgend einen Leiterquerschnitt geht, welche Beziehung abermals mit dem Grenzesetz der Strahlung des schwarzen Körpers für große Wellenlängen und hohe Temperaturen zusammenhängt. Da ich jedoch keine durch das Experiment kontrollierbare Konsequenz mehr habe auffinden können, scheint mir die Behandlung weiterer Spezialfälle unnütz.

#### § 5. Über die Gültigkeitsgrenze der Formel für $\sqrt{\Delta^2}$ .

Es ist klar, daß die Formel (II) nicht für beliebig kleine Zeiten gültig sein kann. Die mittlere Veränderungsgeschwindigkeit von  $\alpha$  infolge des Wärmeprozesses

$$\frac{\sqrt{\Delta^2}}{t} = \sqrt{\frac{2RTB}{N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

wird nämlich für unendlich kleine Zeitdauer  $t$  unendlich groß, was offenbar unmöglich ist, denn es müßte sich ja sonst jeder suspendierte Körper mit unendlich großer Momentangeschwindigkeit bewegen. Der Grund liegt daran, daß wir in unserer Entwicklung implizite angenommen haben, daß der Vorgang während der Zeit  $t$  als von dem Vorgange in den unmittelbar vorangehenden Zeiten unabhängiges Ereignis aufzufassen sei. Diese Annahme trifft aber um so weniger zu, je kleiner die Zeiten  $t$  gewählt werden. Wäre nämlich zur Zeit  $z = 0$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta_0$$

der Momentanwert der Änderungsgeschwindigkeit, und würde die Änderungsgeschwindigkeit  $\beta$  in einem gewissen darauf folgenden Zeitintervall durch den ungeordneten thermischen Prozeß nicht beeinflußt, sondern die Änderung von  $\beta$  lediglich

durch den passiven Widerstand  $(1/B)$  bestimmt, so würde für  $d\beta/dz$  die Beziehung gelten:

$$-\mu \frac{d\beta}{dz} = \frac{\beta}{B}.$$

$\mu$  ist hierbei durch die Festsetzung definiert, daß  $\mu(\beta^2/2)$  die der Änderungsgeschwindigkeit  $\beta$  entsprechende Energie sein soll. In dem Falle der Translationsbewegung der suspendierten Kugel wäre also z. B.  $\mu(\beta^2/2)$  die kinetische Energie der Kugel samt der kinetischen Energie der mitbewegten Flüssigkeit. Durch Integration folgt:

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{z}{\mu B}}.$$

Aus diesem Resultat folgert man, daß die Formel (II) nur für Zeitintervalle gilt, welche groß sind gegen  $\mu B$ .

Für Körperchen von 1 Mikron Durchmesser und von der Dichte  $\rho = 1$  in Wasser von Zimmertemperatur ist die untere Grenze der Gültigkeit der Formel (II) ca.  $10^{-7}$  Sekunden; diese untere Grenze für die Zeitintervalle wächst proportional dem Quadrat des Radius des Körperchens. Beides gilt sowohl für die fortschreitende wie für die Rotationsbewegung der Teilchen.

Bern, Dezember 1905.

(Eingegangen 19. Dezember 1905.)

## 6. Kapitel: Energie und Wärme - die Grundzüge der Thermodynamik (= Wärmelehre)

Bei vielen chemischen Reaktionen wird Wärme freigesetzt. Wir haben dies bereits anhand von mehreren Experimenten beobachtet. Einige Beispiele sind:

Experiment 3.1: Verbrennung von Eisenwolle in Sauerstoff



Experiment 4.2: Verbrennung von Erdgas

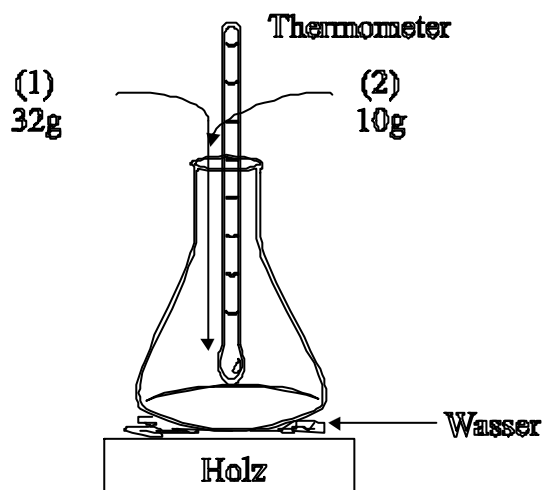
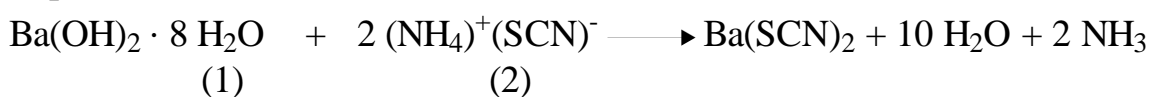


Lehrbuch S. 203: Waldbrand



Andere chemische Reaktionen verbrauchen bei ihrem Ablauf Wärme. Einige davon laufen trotzdem spontan ab. Dabei kühlt sich das Reaktionsgemisch ab. Wir wollen dies anhand des folgenden Experiments beobachten (vgl. auch LB Abb. 6.1 S. 206):

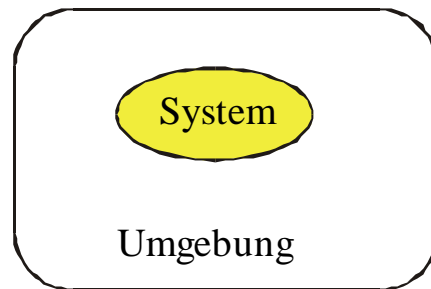
Experiment 6.1 Reaktionskälte



Beobachtung:.....

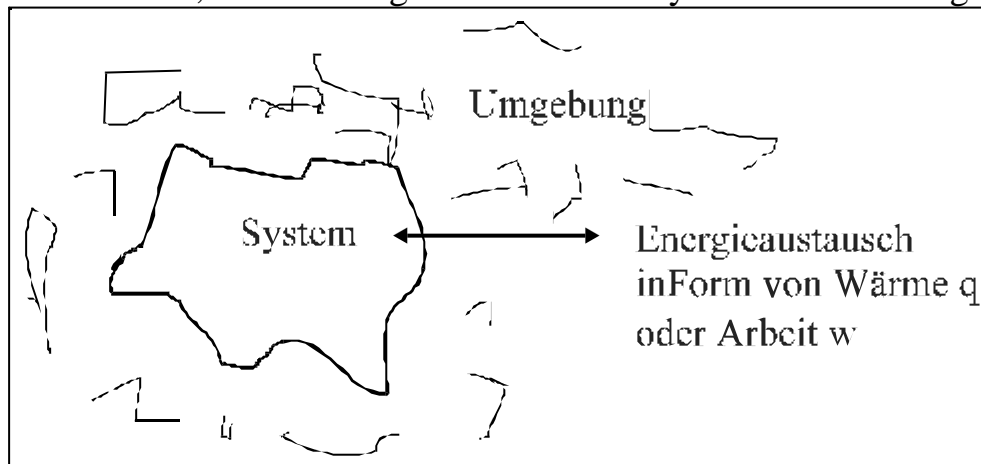
Bemerkung:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Wärmeumsatz } q \\ \text{in Abhängigkeit} \\ \text{der Stoffmenge } y \end{array} \right\} = \text{Stoffmenge } \cdot \frac{\text{Wärmeumsatz}}{\text{Einheits-Stoffmenge}}$

## Enthalpien und die Kalorimetrie



System = jener Teil der physikalischen Welt, der gerade Gegenstand der Untersuchung ist  
 Umgebung = Rest des Universums

Was uns interessiert, ist der Energieaustausch des Systems mit der Umgebung.



### Energie E und Wärme $q$

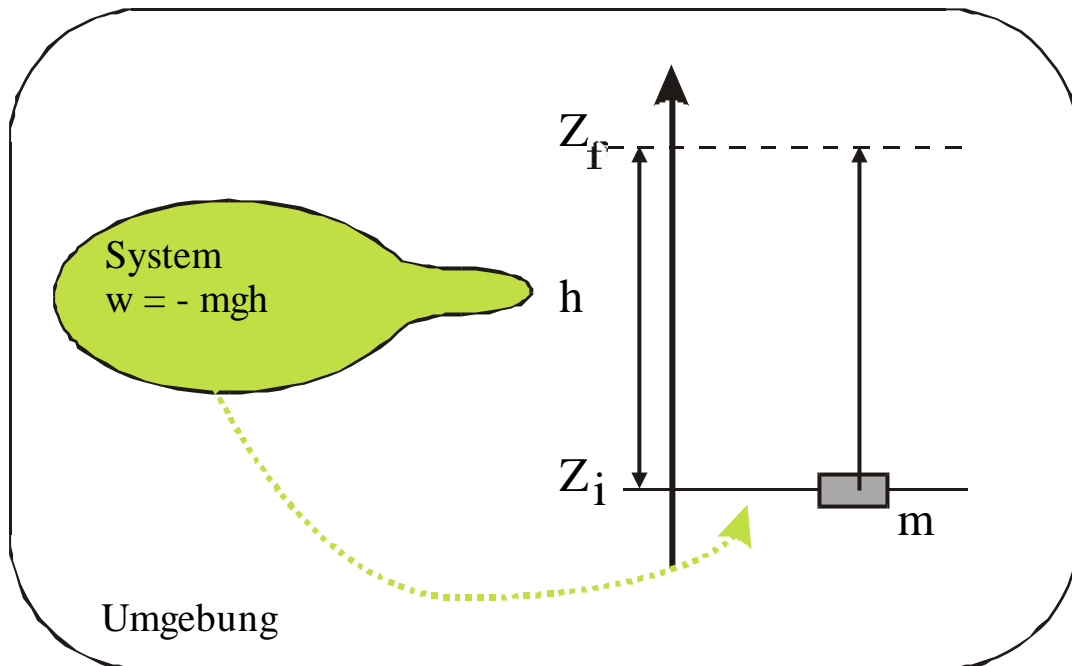
Die Energie eines Systems ist ein Maß für die Fähigkeit dieses Systems, Arbeit  $w$  zu verrichten oder Wärme  $q$  abzugeben.

Arbeit  $w$  wird in einem Prozess geleistet, wenn dieser dazu verwendet werden kann, die Höhe eines Gewichts in der Umgebung zu verändern.

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.  
**ENERGIEERHALTUNG!**

Unter Wärme  $q$  versteht man Energie, die aufgrund einer Temperaturdifferenz zwischen einem System und seiner Umgebung übertragen wird.





**Das System hat Arbeit geleistet, wenn in der Umgebung ein Gewicht angehoben worden ist.**

Wegen der Energieerhaltung

$$E_{\text{System}} + E_{\text{Umgebung}} = \text{konstant}$$

hat die Energie des Systems bei der Arbeitsleistung um  $mgh$  abgenommen:

$$E_S^{(f)} = E_S^{(i)} - mgh$$

Abkürzungen: S = System, U = Umgebung

Aus der Energieerhaltung folgt:

$$\begin{aligned} E_S^{(i)} + E_U^{(i)} &= E_S^{(f)} + E_U^{(f)} \\ &= (E_S^{(i)} - mgh) + (E_U^{(i)} + x) \end{aligned}$$

$$x = mgh$$

Darum gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E_S &= E_S^{(f)} - E_S^{(i)} = -mgh \\ \Delta E_U &= E_U^{(f)} - E_U^{(i)} = +mgh \end{aligned}$$

Spontane Reaktionen:

Wärme  
wird  
frei -  
gesetzt

e  
x  
o  
t  
h  
e  
r  
m

S

P

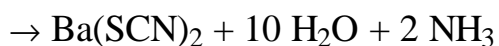
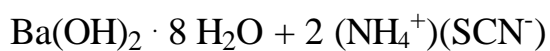
O

N

T

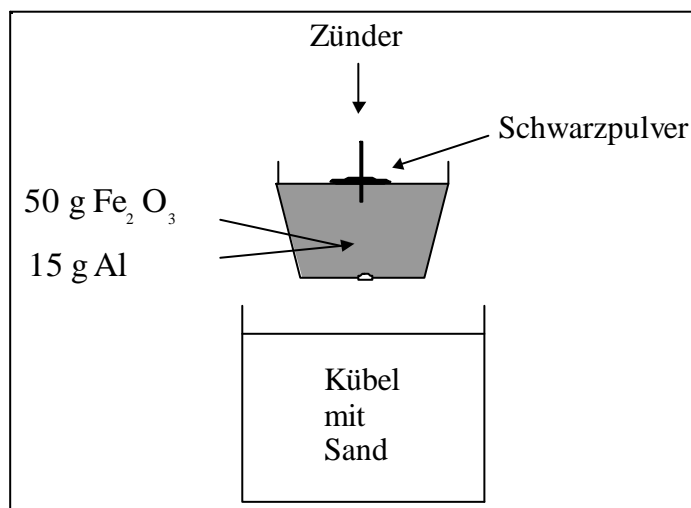
A

N



das  
System  
kühlt  
sich ab

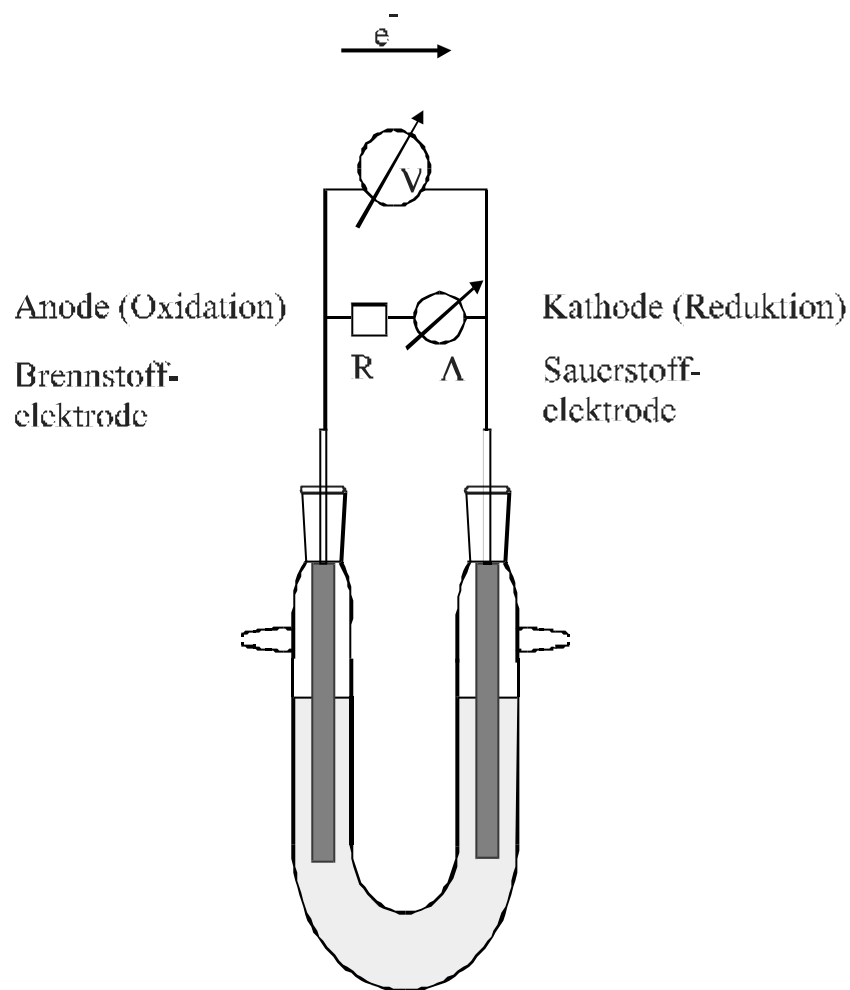
e  
n  
d  
o  
t  
h  
e  
r  
m

Experiment 6.2 Thermit - Reaktion (vgl. auch LB S. 208)

Schwarzpulver: 7.5 g  $\text{KNO}_3$ , 1 g S und 15 g Holzkohle in einem Mörser gut (aber vorsichtig!) verreiben.

Zünder: Eine Spatelspitze Schwarzpulver auf das  $\text{Al/Fe}_2\text{O}_3$ -Gemisch geben und ein ca. cm langes Magnesiumband (ca. 10 cm) hindurchstecken.

Beobachtungen:.....

Experiment 6.3a Methanolbrennstoffzelle

Anodenreaktion:  $\text{CH}_3\text{OH} + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$

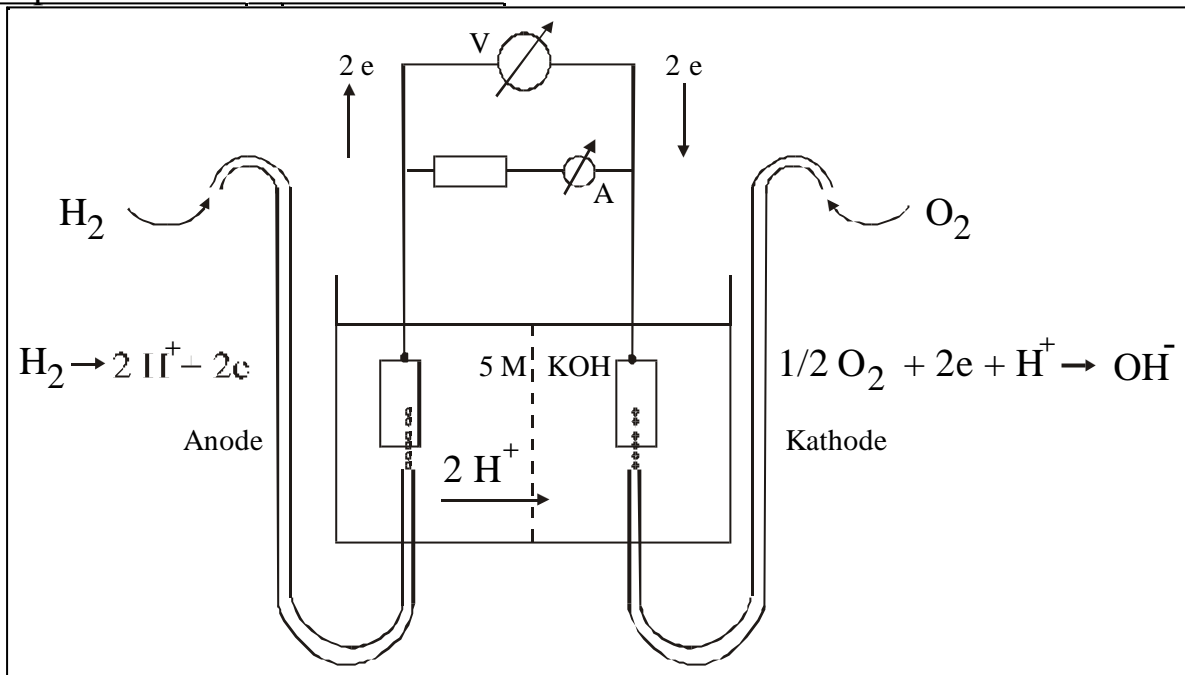
Kathodenreaktion:  $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Als Elektrolytlösung dient 5 M KOH.

Beobachtungen:.....  
 .....

Bemerkung: Ein analoges Experiment kann mit Rohrzucker  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (=Saccharose, Formel LB S. 907) durchgeführt werden.

## Experiment 6.3b: Brennstoffzelle



$$E_L = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{59\text{mV}}{2} \log \frac{f(\text{H}_2)}{a_{\text{H}^+}^2}$$

L steht für „links“

$$E_R = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} - \frac{59\text{mV}}{2} \log \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{f(\text{O}_2)^{1/2}}$$

R steht für „rechts“

Die Potentialdifferenz zwischen der Anode ( $E_L$ ) und der Kathode ( $E_R$ ) ist gerade gleich der Differenz:

$$\Delta E = E_R - E_L$$

Für  $p(\text{H}_2) = 1\text{atm}$  und  $p(\text{O}_2) = 1\text{atm}$  erhalten wir:

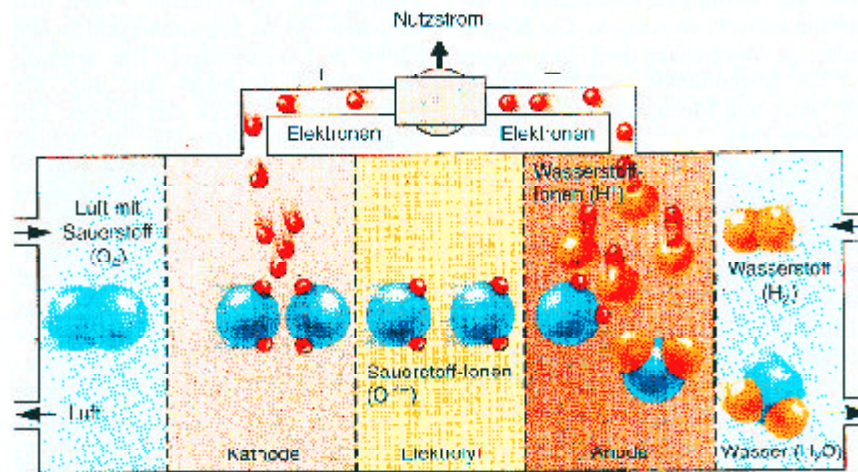
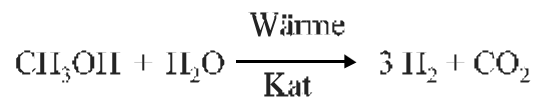
$$\Delta E = 0.81\text{V} + \frac{59\text{mV}}{2} \log \left( \frac{1}{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}} \right)^2$$

Wegen  $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$  folgt:

$$\Delta E = 0.81\text{V} + 59\text{mV} \log(10^{14}) = 1.2\text{V}$$

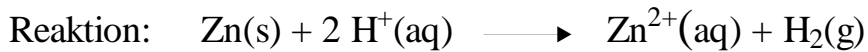
Beobachtungen:.....

Eine mögliche Wasserstoffquelle in zukünftigen Elektromobilen ist Methanol. In einem katalytischen Prozess wird Methanol zunächst mit Wasser umgesetzt. Dabei entstehen Wasserstoff und Kohlendioxid. Der Wasserstoff wird dann in die Brennstoffzelle eingespeisen.

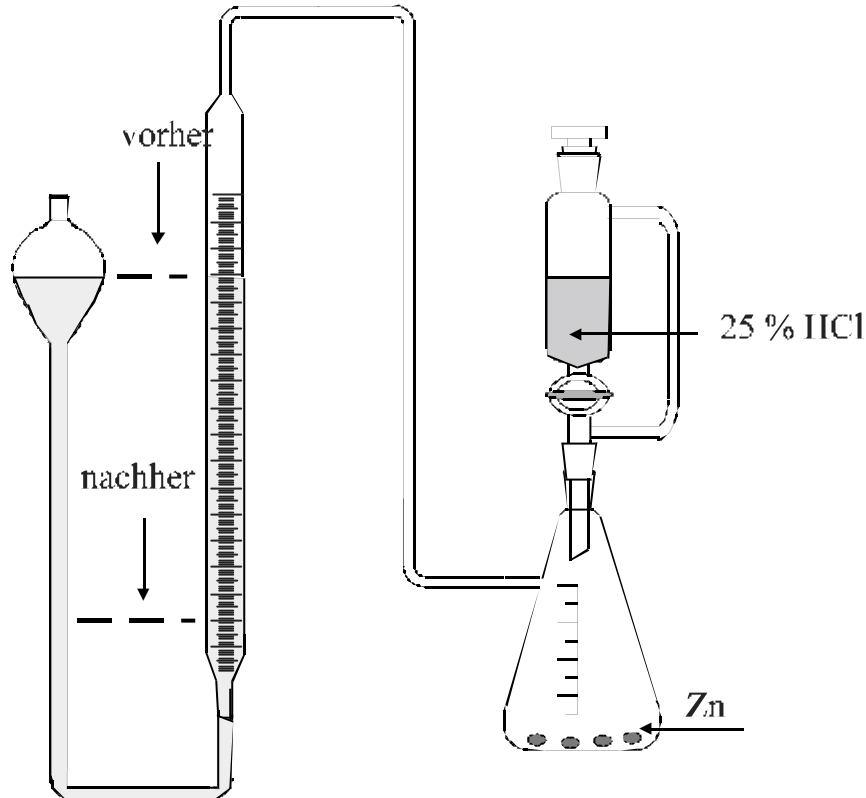


**Bild 1:** Bei der Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser in einer Brennstoffzelle gibt der Wasserstoff Elektronen an die Anode ab. Sie fließen als nutzbarer Strom zur Kathode. Mit dem ionisierten Sauerstoff werden sie zurücktransportiert.

### Experiment 6.4 Volumenarbeit einer chemischen Reaktion



Die Reaktion wird bei konstantem Druck  $p$  (Barometerstand) und bei konstanter Temperatur  $T$  (Raumtemperatur) durchgeführt. Wie gross ist die Volumenarbeit  $w_v$ ?



$p = \text{konstant} = \text{Barometerstand}$  wird durch Nachführung des Ausgleichgefässes realisiert.

Bemerkung: Die Reaktion von von HCl mit dem Zink ist exotherm. Dadurch wird der ganze Gasraum etwas aufgewärmt. Für eine genaue Auswertung müssen wir diesem Umstand Rechnung tragen.

Beobachtung:.....

$$dV = dn \frac{RT}{p}$$

$$p dV = dn RT$$

$$w_v = -p dV$$

$$w_v(\text{exp}) = -p dV$$

$$w_v(\text{erwartet}) = -dn RT$$

$$dn = \frac{\text{Einwaage}}{\text{Molmasse}}$$

Beispiel: Die Einwaage sei  $x = 46.2 \text{ mg}$ ,  $p = 0.96 \text{ bar}$ ,  $T = 273.15 + 30 = 303 \text{ K}$

$$dV(\text{erw}) = dn V_m = \frac{x \cdot 10^{-3} \text{ g}}{65.4 \text{ g/mol}} \cdot \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot 303 \text{ K}}{0.96 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 18.5 \text{ mL}$$

$$w_v(\text{erw}) = -\frac{x \cdot 10^{-3} \text{ g}}{65.4 \text{ g/mol}} \cdot 8.31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 298 \text{ K} = -\dots \text{ J}$$

$$w_v(\text{erw})/\text{mol} = -RT = -8.31 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} = -2.48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$dV(\text{beobachtet}) = 22 - 0.6 = 21.4 \text{ mL}$$

Frage: Um wieviel hat die Temperatur im Gefäss zugenommen?

### Die spezifische Wärmekapazität $C$

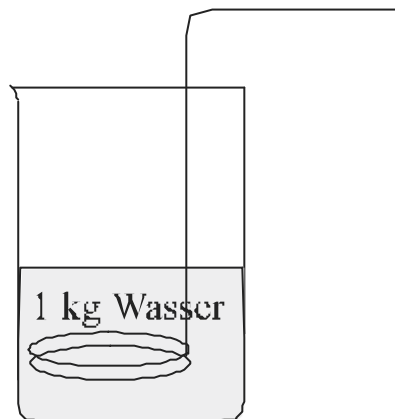
$$C = \frac{\text{zugeführte Wärme pro Gewichtseinheit}}{\text{Temperaturanstieg}} \quad \text{oder kurz:} \quad C = \frac{D}{\Delta T}$$

Beispiel: Um 1 kg Wasser um 1 °C (= 1 K) zu erwärmen, werden 4.18 kJ Energie benötigt. Daraus folgt:  $C(\text{Wasser}) = 4.18 \text{ kJ}/(\text{K} \times \text{kg})$

Die spezifische Wärmekapazität einer Substanz beschreibt die Wärme, die pro Gewichtseinheit für eine Temperaturänderung um 1 K nötig ist (vgl. LB S.211). Spezifische Wärmekapazitäten, die bei konstant gehaltenem Druck  $p$  gemessen werden, bezeichnet man in der Regel mit  $C_p$ .

Beispiel:

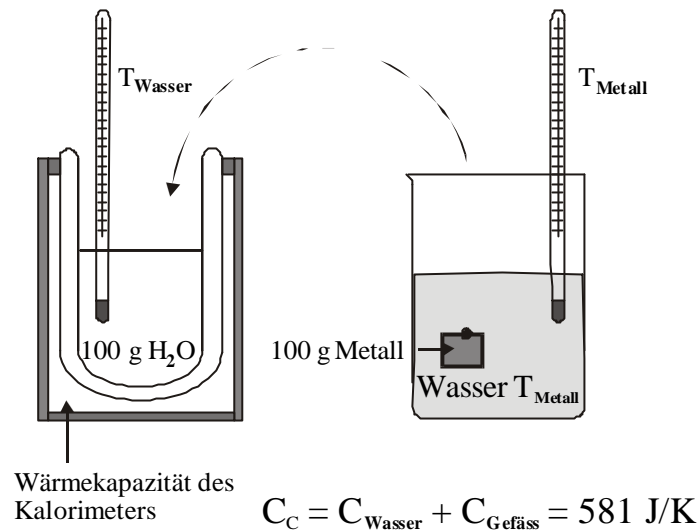
Tauchsieder (Gleichstrom)



$$E = U \cdot I \cdot \Delta T = 4.18 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{4.18 \text{ kJ}}{U} = \frac{4.18 \text{ kJ} \cdot 10^3 \text{ J/kJ}}{200 \text{ V} \cdot A} \\ &= \frac{4.18 \cdot 10^3 \text{ J}}{200 \frac{\text{J}}{\text{C}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{s}}} \quad | \quad 20 \text{ s} \end{aligned}$$

### Experiment 6.5 Wärmekapazität verschiedener Metalle



$C_c$  ist eine „Apparatekonstante“, die in einem unabhängigen Experiment ermittelt werden muss.

$$C_c \cdot \Delta T_c = C_{\text{Metall}} \cdot \Delta T_{\text{Metall}} \cdot 100 \text{ g} \quad C_{\text{Metall}} = \frac{\Delta T_c}{\Delta T_{\text{Metall}}} \cdot \frac{C_c}{100 \text{ g}}$$

$$\Delta T_c = T_M - T_{\text{Wasser}} \quad \Delta T_{\text{Metall}} = T_{\text{Metall}} - T_M$$

$T_M$  = Temperatur des Wassers im Kalorimeter nach der Zugabe des Metalls.

Umrechnung von  $\text{JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$  in  $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ :  $C_{p(\text{Metall})} = C_{\text{Metall}} \cdot M$

Beobachtung:.....

Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe von Experiment6\_5.MCD.



## Wärmekapazität von Metallen: $C_p$ in J/(Kmol)

Wärmekapazitäten  
einiger Metalle

$C_p$  in  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

und die zugehörigen Molmassen  $M_m$  in g/mol

Au	25.42	196.97
Ag	25.35	107.87
Cu	24.44	63.54
Fe	25.10	55.84
Al	24.35	26.98
Mg	24.89	24.30
Pb	26.44	207.2

Messwerte WS 97/98:

ORIGIN := 1      i := 1.. 4

MESSWERTE :=	$\begin{bmatrix} \text{Pb} \\ \text{Al} \\ \text{Ag} \\ \text{Fe} \end{bmatrix}$	$M_m :=$	$\begin{bmatrix} 207.2 \\ 26.98 \\ 107.87 \\ 55.85 \end{bmatrix}$	$T_{\text{Wasser}} :=$	$\begin{bmatrix} 21.5 \\ 21.5 \\ 21.0 \\ 21.0 \end{bmatrix}$	$T_M :=$	$\begin{bmatrix} 23.0 \\ 32.0 \\ 24.0 \\ 27.5 \end{bmatrix}$
--------------	--	----------	---	------------------------	--	----------	--

$T_{\text{Metalle}} := 97.0$

Wärmekapazität der Kalorimeter  $C_c$  (J/K):

$C_c := 131 \cdot 4.184$

$$C_{\text{Metalle}_i} := \frac{T_{M_i} - T_{\text{Wasser}_i} \cdot C_c}{T_{\text{Metalle}} - T_{M_i}} \cdot 100$$

$$C_{p_i} := C_{\text{Metalle}_i} \cdot M_{m_i}$$

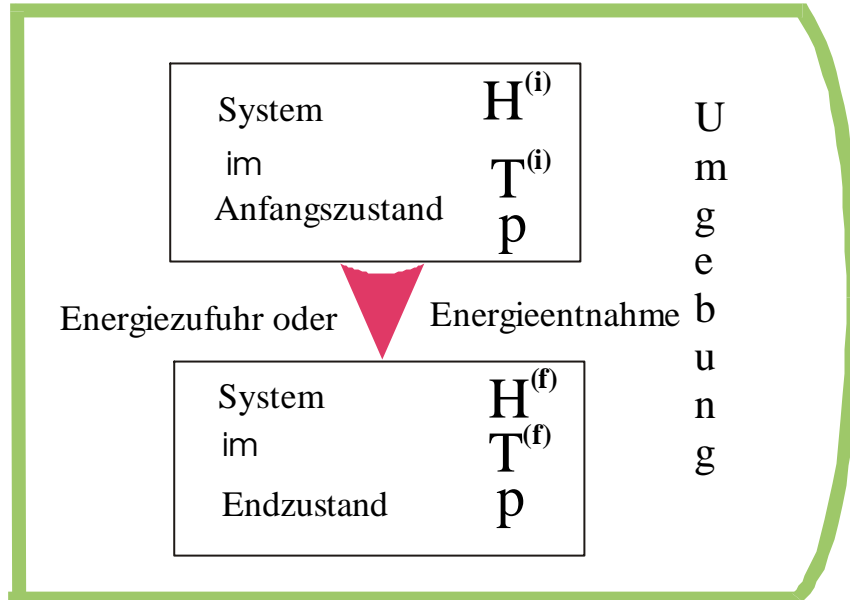
MESSWERTE :=	$\begin{bmatrix} \text{Pb} \\ \text{Al} \\ \text{Ag} \\ \text{Fe} \end{bmatrix}$	$C_{\text{Metalle}} =$	$\begin{bmatrix} 0.11 \\ 0.89 \\ 0.23 \\ 0.51 \end{bmatrix}$	$C_p =$	$\begin{bmatrix} 23.02 \\ 23.89 \\ 24.3 \\ 28.63 \end{bmatrix}$
--------------	--	------------------------	--	---------	---

Vergleich der Messung mit den Literaturwerten ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ):

$C_p(\text{Literatur}) :=$	$\begin{bmatrix} 26.44 \\ 24.35 \\ 25.35 \\ 25.10 \end{bmatrix}$
----------------------------	--

## Enthalpie H

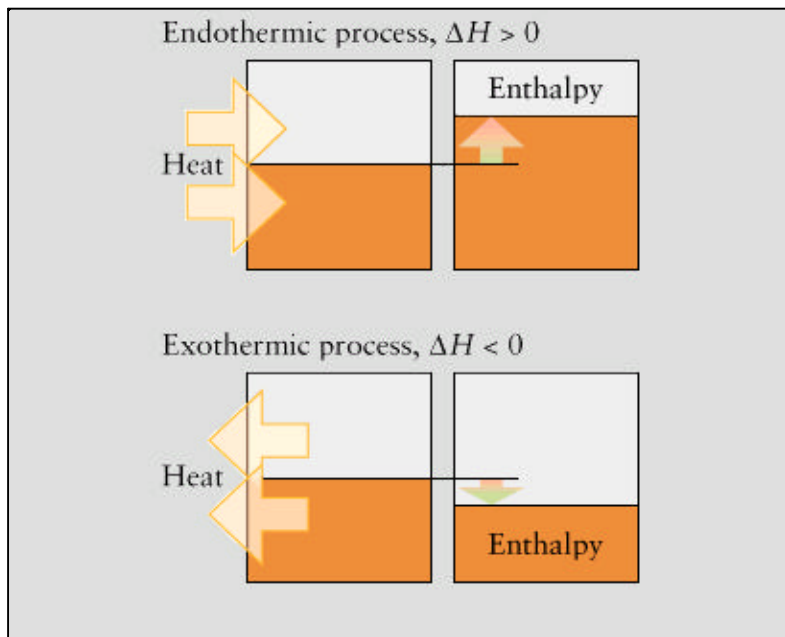
Die Änderung der Enthalpie  $H$  eines Systems entspricht der vom System bei konstantem Druck  $p$  aufgenommenen oder abgegebenen Wärme  $q_p$ . Der Name ENTHALPIE stammt aus dem Griechischen und bedeutet „innere Wärme“.



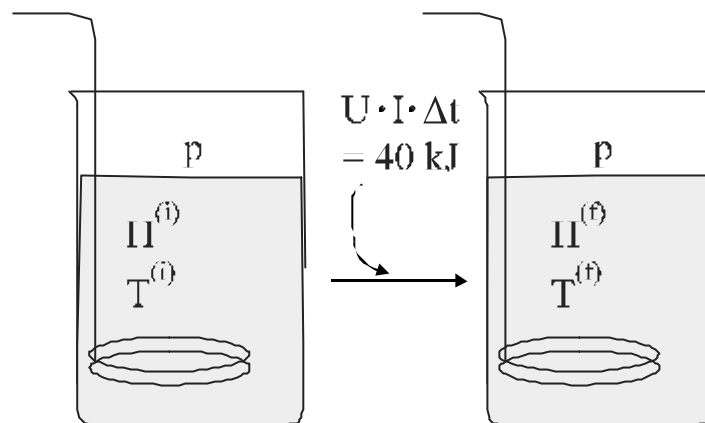
Bilanz:  $\Delta H = H^{(f)} - H^{(i)} = q_p$

**exotherm:**  $\Delta H$  negativ Das System hat  $q_p$  an die Umgebung abgegeben.

**endotherm:**  $\Delta H$  positiv Das System hat  $q_p$  aus der Umgebung aufgenommen.

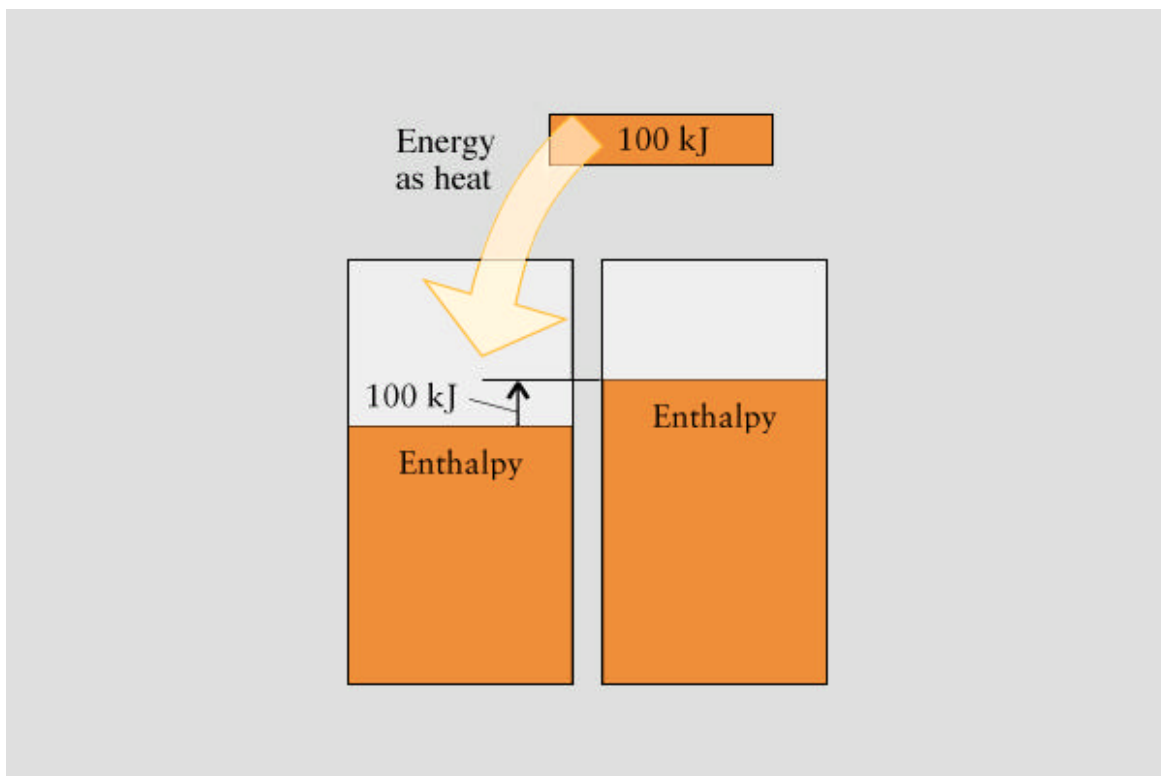


Beispiel : Werden mit Hilfe eines Tauchsieders dem System „Wasser in einem Becherglas“ 40 kJ Energie als Wärme zugeführt, so nimmt die Enthalpie des Systems um 40 kJ zu ( $U$ =Spannung,  $I$ =Strom,  $\Delta t$ =Zeitintervall).



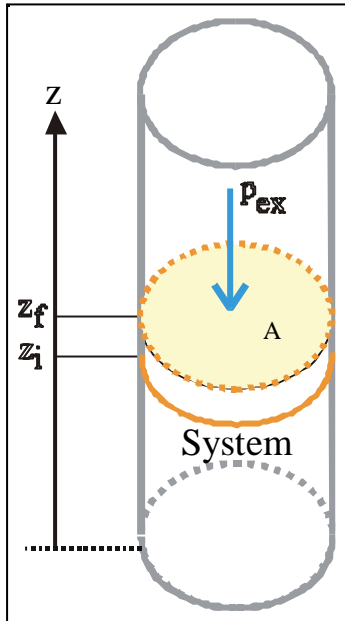
$$\Delta H = H^{(f)} - H^{(i)} = 40 \text{ kJ}$$

$$\text{genauer: } \Delta H = \int_0^t U \cdot I \, dt$$



Wenn das System in einem endothermen Vorgang 100 kJ Wärme aufnimmt, so nimmt seine Enthalpie um diesen Betrag zu.

## Volumenarbeit einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck



Die Expansion eines Systems gegen einen konstanten Aussendruck  $p_{ex}$  kann anhand der Skizze besprochen werden. In dieser Anordnung wird ein masseloser Stöpsel, der reibungslos gleitet, bewegt. Die Bewegung erfolgt so, dass sie dem Anheben eines Gewichts in der Umgebung entspricht. Sie erfolgt gegen die Kraft  $F$ :

$$F = p_{ex}A$$

Somit ist die Arbeit  $dw_V$ , die das System bei einer Verschiebung des Stöpsels um die Strecke  $dz$  leistet, gegeben durch:

$$dw_V = -Fdz$$

Der Index V soll darauf hinweisen, dass es sich um eine Volumenarbeit handelt. Einsetzen des Ausdrucks für die Kraft  $F$  in diese Formel liefert:

$$dw_V = -p_{ex}Adz$$

Wegen  $dV = Adz$ , können wir schreiben:

$$dw_V = -pdV$$

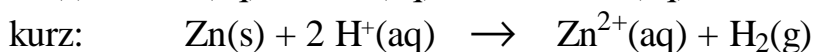
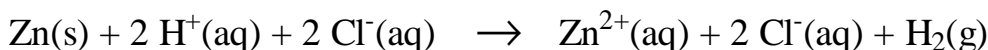
Wird der Stöpsel nicht nur um  $dz$  sondern um eine grössere Strecke von  $z_i$  bis  $z_f$  verschoben, so muss über diese Strecke integriert werden, was in unserem Fall auch einer Integration über  $dV$  von  $V_i$  bis  $V_f$  entspricht:

$$w_V = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -p \int_{V_i}^{V_f} dV = -p \Delta V$$

Wir stellen uns jetzt vor, dass die treibende Kraft für die Expansion gegen den Aussendruck  $p_{ex}$  eine chemische Reaktion sei. Als Beispiel wählen wir die Reaktion von Zink mit Salzsäure in einem entsprechenden Gefäss. Dies entspricht gerade dem Experiment 6.4.

Diskussion des Experiments 6.4:

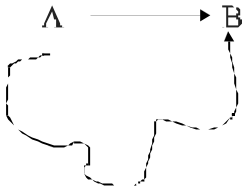
Zink + Salzsäure  $\rightarrow$  Wasserstoff bei konstantem Druck  $p$



$$nRT = pV \quad \rightarrow \quad \Delta nRT = p\Delta V$$

$$\Delta V = V_f - V_i$$

## Die Enthalpie H als Zustandsgrösse

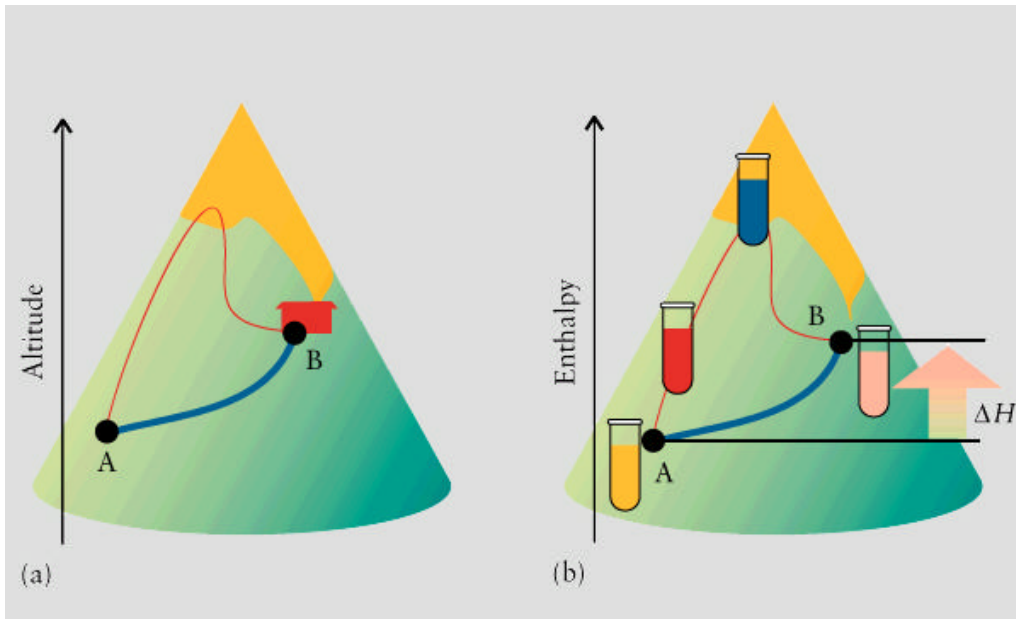


**H(p,T) eines Stoffes ist eine Zustandsgrösse wie p, V und T.**

Das heisst, dass die Enthalpieänderung  $\Delta H$  bei der Überführung von A nach B **immer** gleich gross ist, unabhängig vom gewählten Weg:

$$\Delta H = H(B) - H(A) = \text{konstant}$$

$\Delta H$  ist unabhängig vom Weg, auf dem A **nach** B gelangt. Diese Eigenschaft kann anhand der folgenden Abbildung besonders schön illustriert werden:



**Links:** Die Höhe, auf der sich eine Person beim erklimmen eines Bergs befindet, entspricht einer Zustandsfunktion, da sie unabhängig ist auf welchem Weg sie erreicht wurde.

**Rechts:** Wenn eine Substanz von A nach B umgewandelt wird, so hängt die Enthalpiedifferenz zwischen A und B nicht davon ab, auf welchem Weg die Umwandlung erfolgt ist.

***Eine Zustandsgrösse beschreibt die Eigenschaft eines Stoffes, die unabhängig ist von der Art, wie der Zustand erreicht wurde.***

Dies wollen wir anhand von Aggregatzustandsänderungen illustrieren, die im nächsten Abschnitt noch etwas ausführlicher diskutiert werden.

$$\Delta H_{\text{Verd}} = H_{\text{Dampf}} - H_{\text{Flüssigkeit}}$$

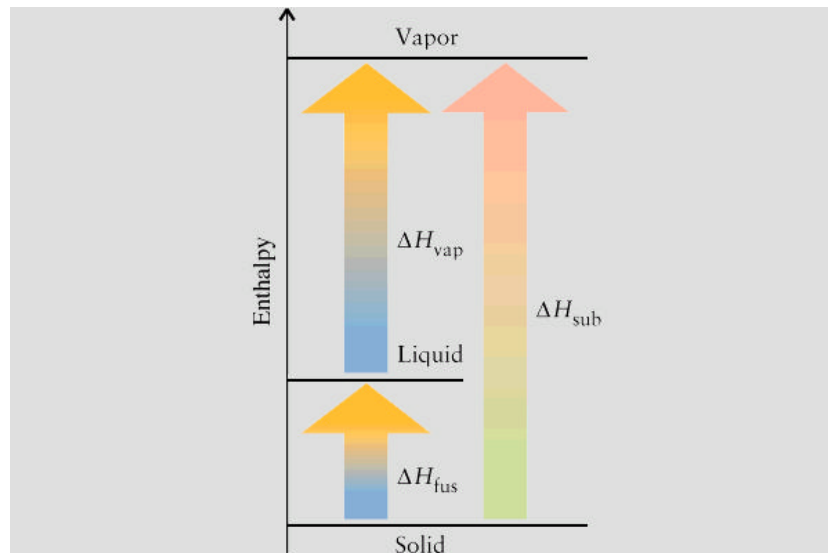
$$\Delta H_{\text{Schm}} = H_{\text{Flüssigkeit}} - H_{\text{Feststoff}}$$

$$\Delta H_{\text{Subl}} = \Delta H_{\text{Schm}} + \Delta H_{\text{Verd}}$$

---


$$\Delta H_{\text{Subl}} = (H_{\text{Fl}} - H_{\text{Fe}}) + (H_{\text{D}} - H_{\text{Fl}}) = H_{\text{D}} - H_{\text{Fe}}$$

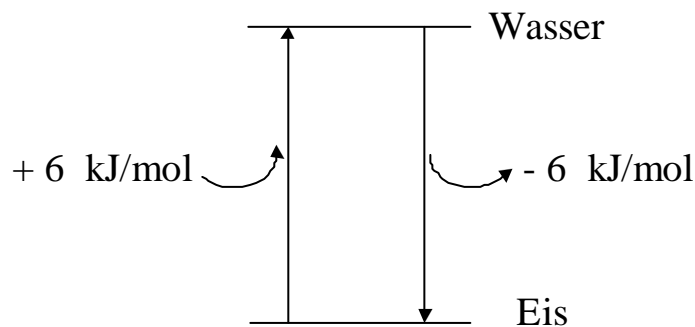
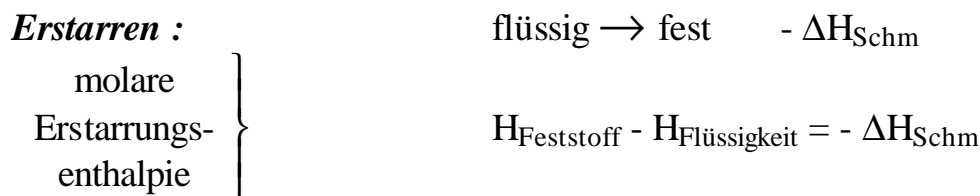
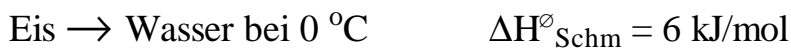
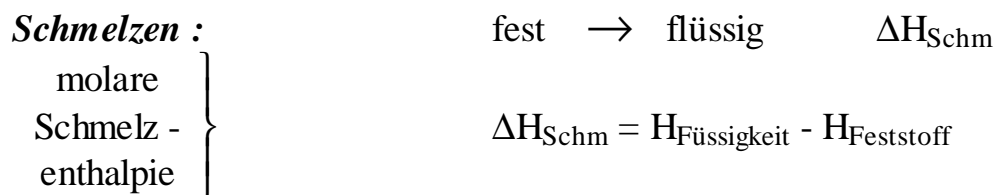
Dieser Zusammenhang ist im folgenden Schema illustriert:



Vergleichen Sie dazu LB, Tabelle 6.2 und Abb. 6.14 S. 220

### Enthalpien und Aggregatzustandsänderungen

Man bezieht die bei Übergängen von einem Aggregatzustand in einen andern auftretenden Enthalpieänderungen normalerweise auf ein mol des jeweiligen Stoffs und bezeichnet diese Grösse als molare Umwandlungsenthalpie.



**Verdampfen:** flüssig  $\rightarrow$  gasförmig  $\Delta H_{\text{Verd}}$   
 molare }  
 Verdampfungs - }  
 enthalpie }

$$\Delta H_{\text{Verd}} = H_{\text{Dampf}} - H_{\text{Flüssigkeit}}$$

Wasser  $\rightarrow$  Dampf bei 100 °C  $\Delta H_{\text{Verd}} = 40.7 \text{ kJ/mol}$

**Kondensieren:** gasförmig  $\rightarrow$  flüssig  $-\Delta H_{\text{Verd}}$   
 molare }  
 Kondensations - }  
 enthalpie }

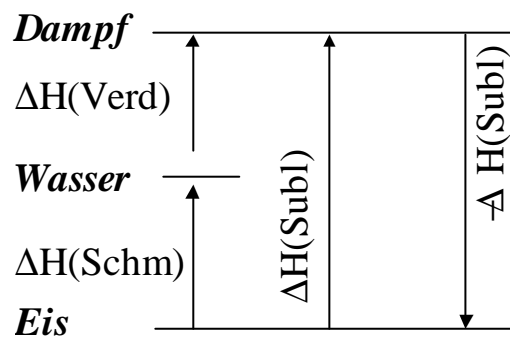
$$H_{\text{Flüssigkeit}} - H_{\text{Dampf}} = -\Delta H_{\text{Verd}}$$

Dampf  $\rightarrow$  Wasser bei 100 °C  $\Delta H_{\text{Kond}} = -\Delta H_{\text{Verd}} = -40.7 \text{ kJ/mol}$

**Sublimieren:** fest  $\rightarrow$  gasförmig  $\Delta H_{\text{Subl}}$   
 molare }  
 Sublimations - }  
 enthalpie }

$$\Delta H_{\text{Subl}} = H_{\text{Dampf}} - H_{\text{Feststoff}}$$

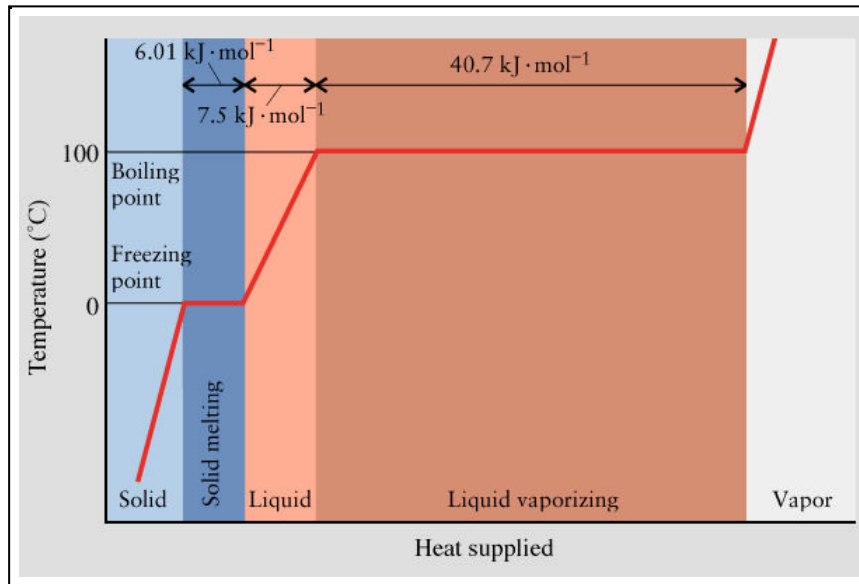
Eis  $\rightarrow$  Dampf bei 0 °C  $\Delta H_{\text{Subl}} = ?$



Beispiel: Eis  $\rightarrow$  Wasserdampf bei 0 °C

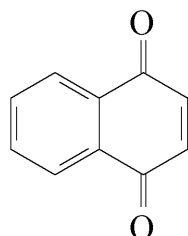
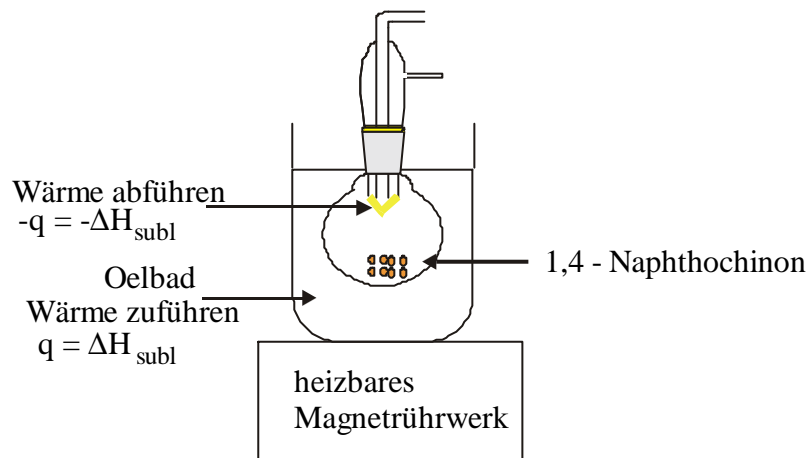
$$\Delta H_{\text{Subl}}(T) = \Delta H_{\text{Verd}}(T) + \Delta H_{\text{Schm}}(T)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Subl}}^{\text{Wasser}}(0 \text{ } ^\circ\text{C}) &= \left[ \Delta H_{\text{Verd}}^{\text{Wasser}}(100 \text{ } ^\circ\text{C}) + C_p^{\text{Wasser}} \Delta T \right] + \Delta H_{\text{Schm}}(0 \text{ } ^\circ\text{C}) \\ &= \left[ 40.7 \text{ kJ/mol} + 4.18 \frac{\text{J} \cdot 18 \text{ g/mol}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 100 \text{ K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J} \right] + 6 \text{ kJ/mol} \quad \{ 54 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



Dieses Diagramm zeigt was passiert, wenn einer bestimmten Menge eines Feststoffs (in diesem Fall Eis) kontinuierlich Wärme zugeführt wird. Zunächst nimmt die Temperatur des Feststoffs zu, ohne dass sonst viel passiert. Ist der Schmelzpunkt erreicht, so bleibt die Temperatur solange konstant bis der Feststoff geschmolzen ist usw.

### Experiment 6.6 Sublimation von Naphthochinon



1.4 Naphthochinon  
Smp. 128.5 °C

Das Ölbad wird auf ca. 100 °C geheizt. Das Volumen des verwendeten Rundkolbens ist 100 mL.

Beobachtung:.....



## Lösungsenthalpie

Die bei einem Lösungsvorgang aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge ist gleich der Lösungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Lösung}}$ . Lösungsenthalpien verschiedener Salze finden Sie im Lehrbuch Seite 436, Tabelle 11.4.

### Experiment 6.7 Lösungs-Wärme und Lösungs-Kälte

In Dewar - Gefäßen werden je 100 g Wasser vorgelegt und dazu je 0.4 mol der folgenden Substanzen zugegeben. Die Temperaturänderung beim Lösungsvorgang wird gemessen.

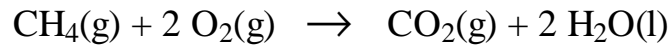
je 0.4 mol	$T_i$ Wasser Temp.	$T_f$ nach Zugabe	$\Delta T$ $T_f - T_i$	$C_p$	$\Delta H_{\text{Lsg}}/\text{kJmol}^{-1}$
1) NaCl					3.9
2) KCl					17.2
3) $\text{NH}_4\text{NO}_3$					25.7
4) $\text{CaCl}_2$					-81.3

Reaktionen:  $\text{NaCl(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  usw.

Beobachtungen: 1).....  
 2).....  
 3).....  
 4).....

## Reaktionenthalpien

Im System laufe die folgende Reaktion ab:

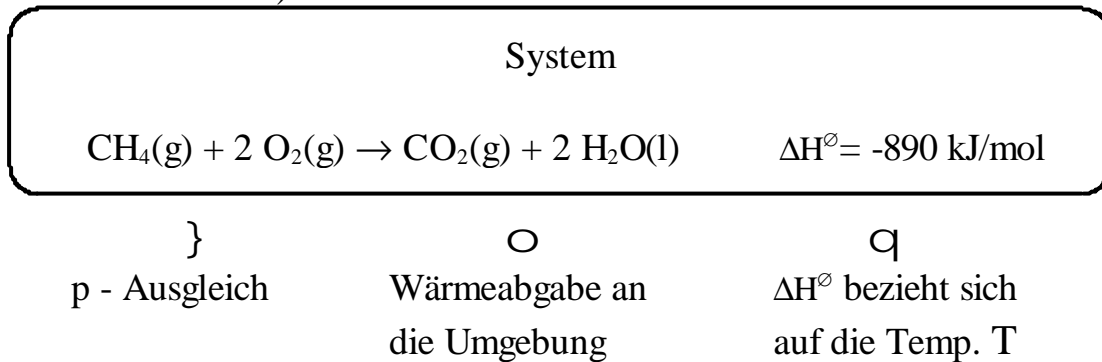


Die Reaktion wird so geführt, dass gilt:

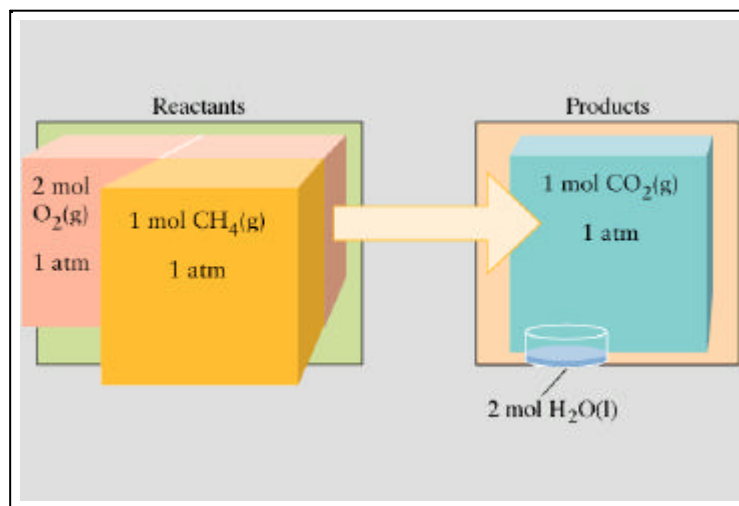
- 1.)  $p = \text{konstant}$
- 2.)  $T_{\text{System}}^{\text{i}} = T_{\text{System}}^{\text{f}} = T$

Weil die Reaktion exotherm ist, heisst das, dass die Wärme vom System an die Umgebung abgegeben wird.

Die abgegebene Wärme  $q_p$  entspricht exakt der Enthalpieänderung des Systems (laut Definition von H).



$$\Delta H^\ominus(25 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -890 \text{ kJ/mol}$$



Die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\ominus$  ist gleich der Differenz zwischen der Enthalpie der reinen Produkte bei 1 atm und der Enthalpie der reinen Edukte bei 1 atm und einer festgelegten Temperatur  $T$ .  $T$  beträgt typischerweise 25 °C, kann aber auch einen andern Wert haben, der allerdings spezifiziert werden muss.

**Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{\ominus}$** 

$$\Delta H_1^{\ominus}(25 \text{ }^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}) = \Delta H_1^{\ominus} = - 890 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_2^{\ominus}(25 \text{ }^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}) = \Delta H_2^{\ominus} = - 802 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2^{\ominus} - \Delta H_1^{\ominus} = 2\Delta H^{\ominus}_{\text{Verd}}(25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = - 802 \text{ kJ/mol} - (-890 \text{ kJ/mol}) = 88 \text{ kJ/mol}$$

Bezogen auf 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  folgt daraus:

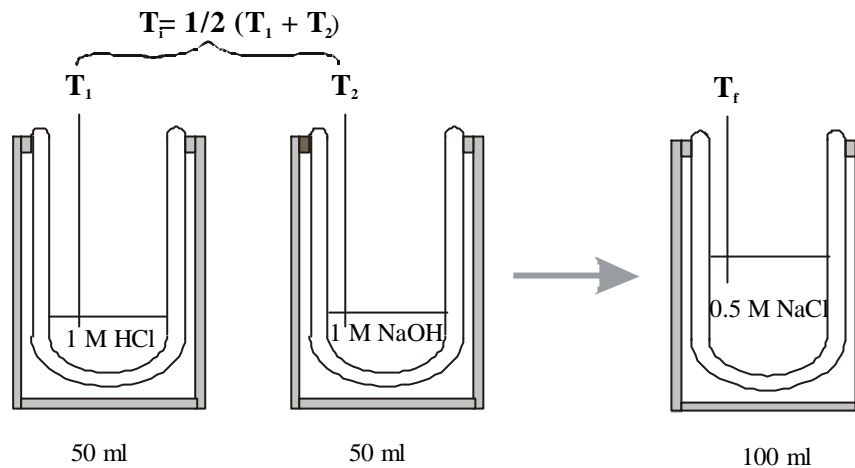
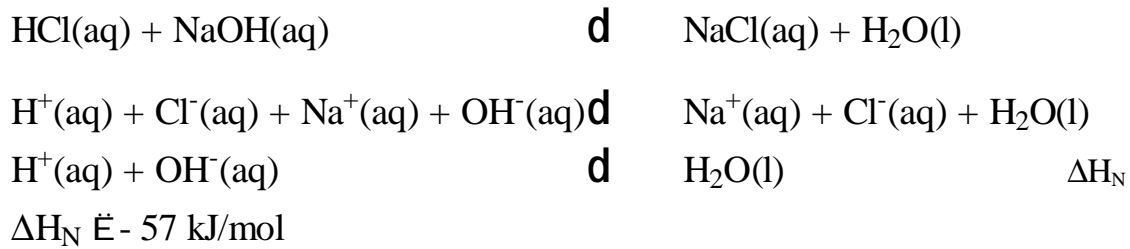
$$\Delta H^{\ominus}_{\text{Verd}}(25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 44 \text{ kJ/mol}$$

**Definitionen:**

- **Der Standardzustand einer Substanz bezieht sich auf die reine Substanz bei einem Druck von 1 atm.**
- **Die Standard - Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{\ominus}$  einer Reaktion ist die Reaktionsenthalpie, die gemessen wird, wenn sich die Ausgangssubstanzen in ihren Standardzuständen befinden und die Produkte in ihre Standardzustände übergehen.**

Siehe dazu LB, Abschnitt 6.2, S 220 ff.

### Experiment 6.8 Neutralisationwärme (Messen einer Reaktionsenthalpie)



$$Q_c = -\Delta H_N \cdot n$$

$$Q_c = -\frac{-57 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \cdot 0.05 \text{ mol}}{C_c}$$

$$C_c = C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m + DC = 418 \text{ J/K} + DC$$

$$\frac{2850 \text{ J}}{418 \text{ J/K} + DC} = \Delta T \ddot{=} 6.8 \text{ K oder } 6.8 \text{ }^\circ\text{C}$$

Neutralisationsenthalpien einiger Säure/Base Paare (vgl. LB Tabelle S. 541)

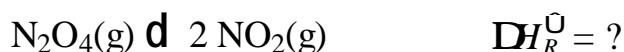
Säure	Base	Salz	$\Delta H^\ominus/\text{kJmol}^{-1}$
HCl	NaOH	NaCl	-57.1
HCl	KOH	KCl	-57.2
HNO <sub>3</sub>	NaOH	NaNO <sub>3</sub>	-57.3
2HCl	Ba(OH) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	2(-58.2)

Aus diesen Daten können wir folgendes Ergebnis ableiten:



Berechnung von Reaktionsenthalpien mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien

Wie gross ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R^\circ$  für die folgende Reaktion?



Vorgehen: **d** Standardbildungsenthalpien in Tabelle suchen und richtig kombinieren.

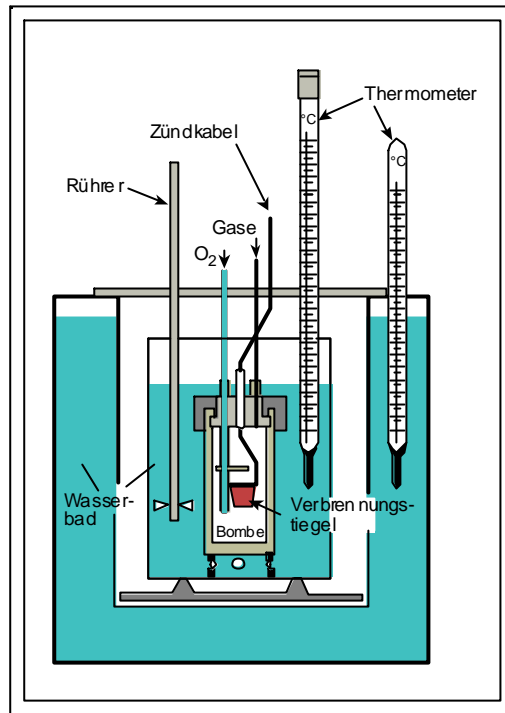
		$\Delta H_{\text{Bildung}}^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	
$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$	<b>d</b>	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9.16
$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$	<b>d</b>	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	2 $\times$ (+ 33.18)
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	<b>d</b>	$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$	9.16
$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$	<b>d</b>	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	66.36
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	<b>d</b>	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	-9.16 + 66.36
			$\Delta H_R^\circ = 57.2 \text{ kJ/mol}$

Die Standard-Verbrennungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Verb}}^\circ$  einer Substanz ist die bei der Verbrennung von 1 mol der Substanz zu beobachtende Enthalpieänderung.

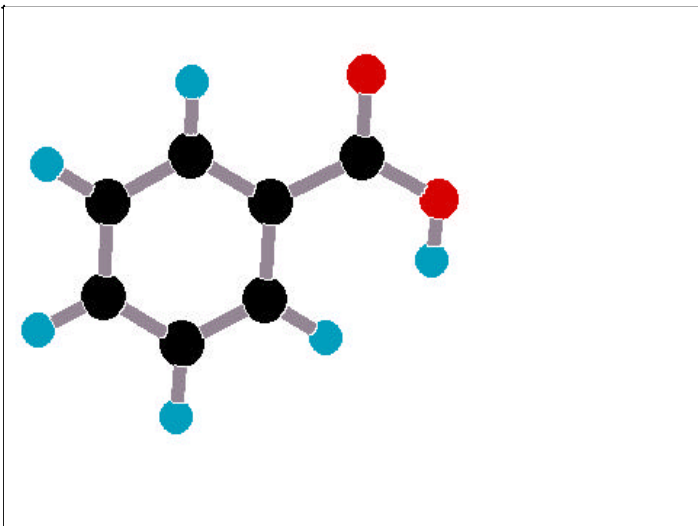
		$\Delta H_{\text{Verb}}^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g})$	<b>d</b>	$3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{C}(\text{s, Graphit}) + \text{O}_2(\text{g})$	<b>d</b>	$\text{CO}_2(\text{g})$	-394
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	<b>d</b>	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286

## Experiment 6.9 Verbrennungskalometrie (EXPERIMENT6\_9.MCD)

Das Prinzip des verwendeten Bombenkalorimeters ist unten skizziert.



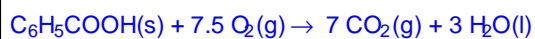
## VERBRENNUNGSKALORIMETRIE



BENZoesÄURE



Reaktion: Benzoessäure wird in einem Bombenkalorimeter, wie es in Abbildung 6.8 (S. 209) in unserer Lehrbuch abgebildet ist, mit  $\varnothing(30 \text{ atm})$  zu  $\text{CO}_2$  und Wasser verbrannt. Während der Verbrennung wird die Temperaturänderung der gesamten Anordnung beobachtet und daraus die Verbrennungswärme bestimmt.



$$\Delta H_{\text{Verb}} = \Delta q_{\text{gemessen}} + \nu RT \quad \nu = -0.5$$

$\nu RT$  muss hinzugezählt werden, weil der Gasanteil  $\nu$  Mol abnimmt.

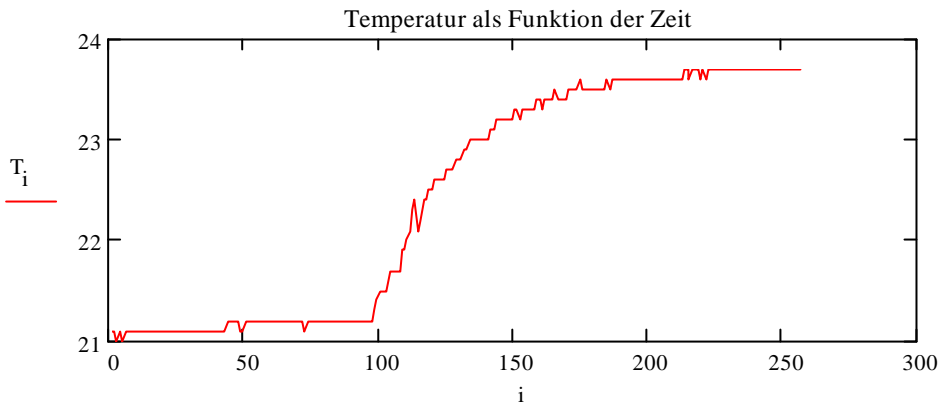
Bemerkung: Die Proben werden mit einem Zünddraht aus Eisen gezündet. Dieser Draht verbrennt, was bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden muss.

1. Illustration der Messdaten und Ermittlung von  $\Delta T$ :

Die Nummerierung soll mit 1 anfangen: `ORIGIN = 1`

Einlesen der Messdaten (v48): `T := READPRN("v48_mess.dat")` `rows(T) = 257`

Laufvariable `i := 1 .. rows(T)`



Der Messverlauf ist gegliedert in eine **Vorperiode**, eine **Hauptperiode** und eine **Nachperiode**. Bestimmen Sie den Beginn und das Ende der Hauptperiode (im Zweifelsfall die Hauptperiode etwas ausdehnen). Wir ordnen diese Werte den Variablen "beginn" und "ende" zu.

Beginn der Hauptperiode: `beginn := start`

Ende der Hauptperiode: `ende := end`

Mit Hilfe dieser Angaben werden die Messdaten so analysiert, dass die Temperaturänderung möglichst exakt ermittelt werden kann.

Berechnung der Temperaturänderung:.....

Linearer extrapolierter Spannungsverlauf der **Vorperiode**

Messpunkte der Vorperiode:

`laufvariable1_i1 := i1`

`steigung1 := slope(laufvariable1, T1)`

`ordinate1 := intercept(laufvariable1, T1)`

`gerade1_i := steigung1 * i + ordinate1`

`i1 := 1 .. beginn`

`T1_i1 := T_i1`

`steigung1 = 1.59 · 10-3`

`ordinate1 = 21.07`

Linearer extrapolierter Spannungsverlauf der **Nachperiode**

Messpunkte der Nachperiode:

`laufvariable2_(i2 - ende) + 1 := i2`

`steigung2 := slope(laufvariable2, T2)`

`ordinate2 := intercept(laufvariable2, T2)`

`gerade2_i := steigung2 * i + ordinate2`

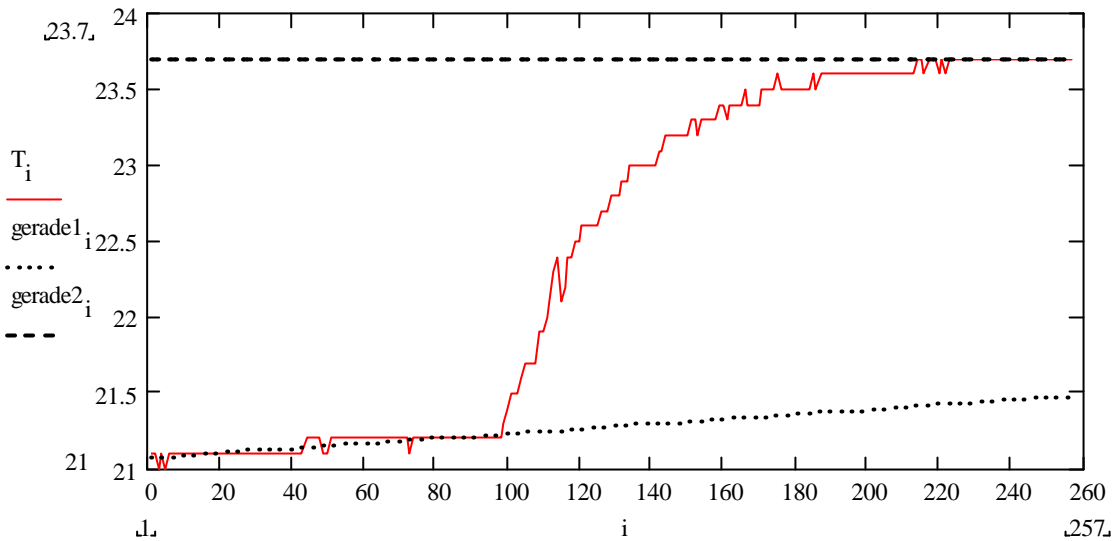
`i2 := ende .. rows(T)`

`T2_i2+1 - ende := T_i2`

`steigung2 = 0`

`ordinate2 = 23.7`

Visuelle Analyse der so ermittelten Geraden:



Falls die vorgegebenen Zeitwerte "start" und "end" ungünstig sind, so können sie hier neue Werte wählen:

rows(T) = 257            start=98            end = 250

Zur möglichst exakten Ermittlung der Temperaturdifferenz werden jetzt die Flächen zwischen der Messkurve und den extrapolierten Geraden der Hauptperiode analysiert und derjenige Punkt  $t_0$  gesucht, bei dem die Differenz zwischen den beiden Flächen am kleinsten ist.

differenz1 := T - gerade1

differenz2 := gerade2 - T

x := beginn..ende

$$\text{betrag}_{x+1 - \text{beginn}} := \left| \sum_{i = \text{beginn}}^x \text{differenz1}_i - \sum_{i = x}^{\text{ende}} \text{differenz2}_i \right|$$

$$t_0 := \sum_x \left( \text{betrag}_{x+1 - \text{beginn}} = \min(\text{betrag}) \right)$$

Bestimmung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  im gesuchten Punkt  $t_0$ :

$$\Delta T_{t_0} := \text{gerade2}_{t_0} - \text{gerade1}_{t_0}$$

$$\Delta T_{t_0} = 2.42$$

Zusammenfassung der Resultate.....

Anfangstemperatur [°C]:

$$T_{\text{beginn}} = 21.2$$

Endtemperatur [°C]:

$$T_{\text{ende}} = 23.7$$

Temperatur im "Wendepunkt" [°C]:

$$T_{t_0} = 22.8$$

Temperaturänderung [°C]:

$$\Delta T_{t_0} = 2.42$$



## 2. Teil: Berechnung der Verbrennungswärme

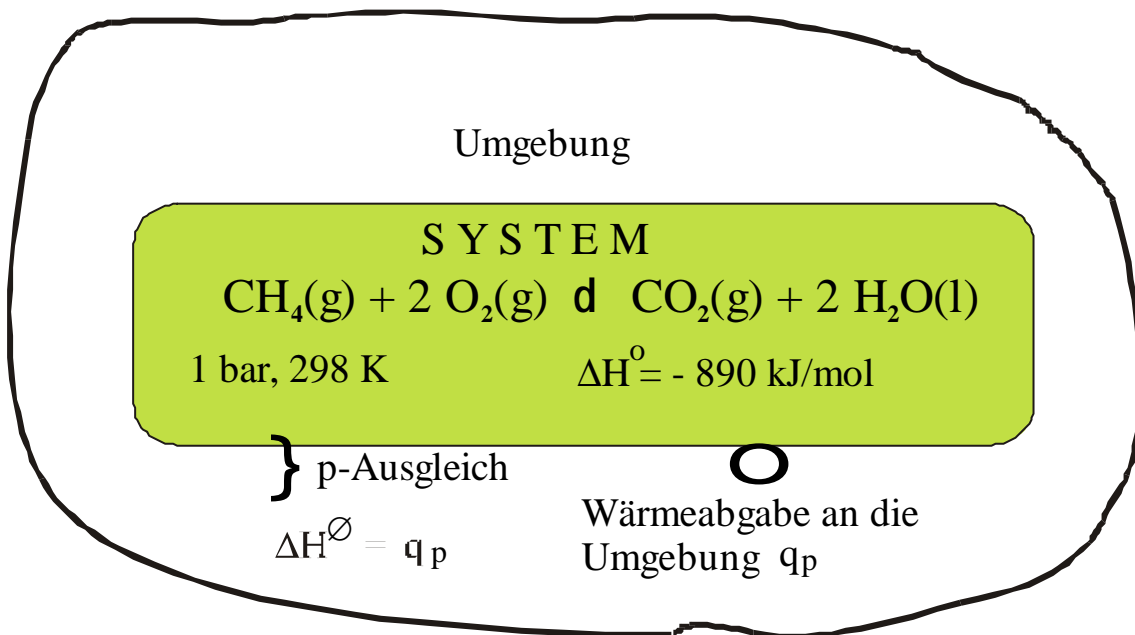
Bestimmung der Verbrennungswärme bei bekannter Apparatekonstante (=Wärmekapazität des Systems)

Molmasse von Benzoesäure [g/mol]	$M_F := 122.12$
Verbrante Menge Benzoesäure [g]	$m_F := 0.95208$
Wärmekapazität des Systems (Apparatekonstante) [kJ/K]:	$C := 10.425$
Verbrante Menge des Zünddrahtes [g]	$m_{Fe} := 0.01336$
Spezifische Verbrennungswärme von Fe [kJ/g]	$C_{Fe} := 5.852$
experimentell bestimmter Temperaturunterschied [K]	$T_{exp} := \Delta T_{t_0}$
Änderung der Molzahl der Gasmoleküle	$v := -0.5$
Gaskonstante [kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$R := 8.314 \cdot 10^{-3}$
Starttemperatur [K]	$T_{\text{Beginn}} := T_{\text{beginn}} + 273.15$
Verbrennungswärme [kJ/mol]	$q := - \left[ \left( C \cdot T_{exp} - m_{Fe} \cdot C_{Fe} \right) \cdot \frac{M_F}{m_F} \right]$ $q = -3228.97$
Verbrennungsenthalpie [kJ/mol]	$\Delta H := q + v \cdot R \cdot T_{\text{Beginn}}$ $\Delta H = -3230.2$
Literaturwert:	$\Delta H = -3226.9 \text{ kJ/mol}$

## Zusammenfassung

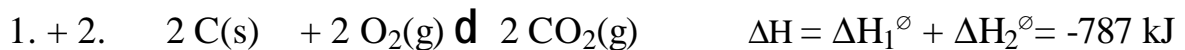
1. Die Änderung der Enthalpie  $H$  eines Systems entspricht der vom System bei konstantem Druck  $p$  aufgenommenen oder abgegebenen Wärme  $q_p$ .
2. Die Enthalpie  $H(p,T)$  ist eine Zustandsgrösse.
3. Eine Zustandsgrösse beschreibt die Eigenschaft eines Stoffes, die unabhängig ist von der Art, wie der Zustand erreicht worden ist.  
Beispiele:  $H$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $V$
4. Der Standardzustand einer Substanz bezieht sich auf die reine Substanz bei einem Druck von 1 atm. Die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\ominus$  einer Reaktion ist die Reaktionsenthalpie, die gemessen wird, wenn sich die Ausgangssubstanzen in ihren Standardzuständen befinden und die Produkte in ihre Standardzustände übergehen.

Beispiel dazu:



## Der Satz von Hess

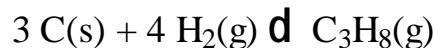
Weil die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, muss ihre Änderung bei einer Umwandlung immer den gleichen Wert haben - unabhängig von dem Weg, auf dem man aus gegebenen Ausgangssubstanzen bestimmte Produkte herstellt.



### Satz von Hess

Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Reaktionsenthalpien derjenigen Teilreaktionen, in die man sie zerlegen kann.

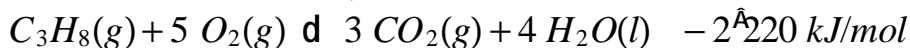
Problem: Propan  $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



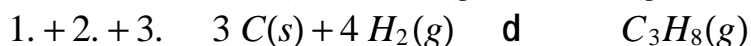
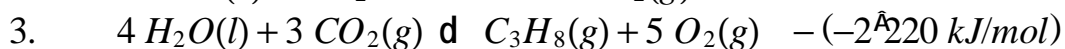
Wie gross ist die Bildungsenthalpie  $\Delta H^\ominus$  von Propan?

Vorgehen: Wir suchen Reaktionen, die sich zu der gewünschten Gleichung kombinieren lassen.

Der Satz von Hess erlaubt jede beliebige Kombination (LB, Tabelle 6.3, S. 227).



Wir ermitteln die Standardbildungsenthalpie von Propan aus den Standard-Verbrennungsenthalpien.



$$4(-286) + 3(-394) + 2 \cdot 220 = -106$$

Die Standardbildungsenthalpie von Propan beträgt somit:  $\Delta H^\ominus = -106 \text{ kJ/mol}$

Allgemein: Edukte  $\quad \mathbf{d} \quad$  Produkte  $\quad \Delta H_R^\ominus$

$$\Delta H_R^\ominus = \sum n \Delta H_{\text{Bildung}}^\ominus(\text{Produkte}) - \sum m \Delta H_{\text{Bildung}}^\ominus(\text{Edukte})$$

## Bildungsenthalpien

Die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Bildung}}^{\ominus}$  einer Verbindung ist die auf 1 mol der Verbindung bezogene Reaktionsenthalpie für die Synthese der Verbindung aus ihren Elementen in ihrem Standardzustand. (Standardzustand der Elemente = stabilste Form bei  $p = 1 \text{ atm}$  und Temperatur  $T$ ).

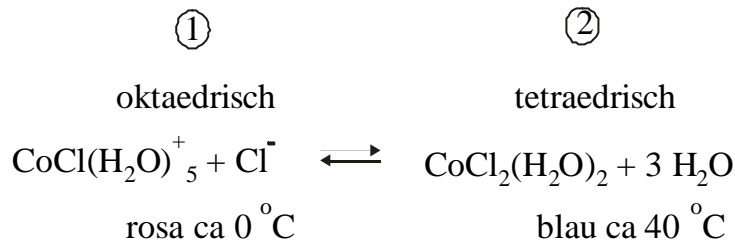
**Definition:**  $\Delta H_{\text{Bildung}}^{\ominus} \left( \begin{array}{c} \text{Element} \\ \text{im Standardzustand} \end{array} \right) = 0$

→ LB Tabelle A, S. 931

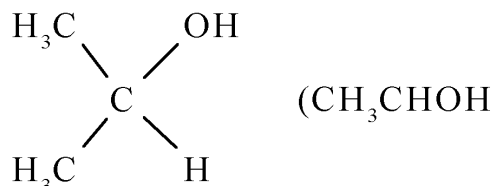
Al, Sb, As, Ba, Pb, B, Br, Ca, Ce, Cl, Fe, F, I, K, C usw.

$\text{C(s, Graphit)} \rightarrow \text{C(s, Diamant)} \quad \Delta H_{\text{Bildung}}^{\ominus}(\text{Diamant}) = 1.9 \text{ kJ/mol}$

## Experiment 6.9 Verschiebung eines Gleichgewichts durch Temperaturänderung



Rezept: 1 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 25 ml Isopropanol lösen, 4 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugeben, diese Lösung in eine Ampulle abfüllen, ausfrieren und unter Vakuum abschmelzen.

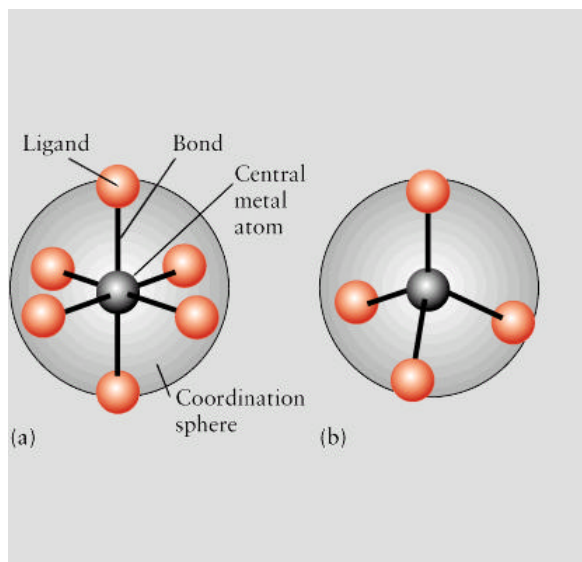


Gleichgewichtskonstante: 
$$K = \frac{a_2^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \frac{a_2^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Beobachtung: .....

Die Beobachtung zeigt, dass die Gleichgewichtskonstante von der Temperatur abhängt. Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten kann nach Van't Hoff aus der Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R^\circ$  berechnet werden:

**Van't Hoff:** 
$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{vgl. LB S. 532})$$



(a) Oktaeder (entspricht 1), (b) Tetraeder (entspricht 2)

Bemerkung:

oktaedrisch $a_{\text{oct}}$		tetraedrisch $a_{\text{tet}}$
$\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+ + \text{Cl}^-$	$\gg$	$\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
rosa bei ca. 0 °C		blau bei ca. 40 °C

$$K = \frac{a_{\text{tet}} \{a_{\text{H}_2\text{O}}\}^3}{a_{\text{oct}} a_{\text{Cl}^-}} = \frac{a_{\text{tet}}}{a_{\text{oct}}} \{a_{\text{H}_2\text{O}}\}^3 \quad \frac{\{a_{\text{H}_2\text{O}}\}^3}{a_{\text{Cl}^-}} = \text{konstante}$$

$$a_{\text{tet}} = \frac{K}{\text{konstante}} a_{\text{oct}}$$

Illustration der van't Hoff Gleichung:

$$\Delta H := -10 \cdot 10^3$$

$$T_1 := 200$$

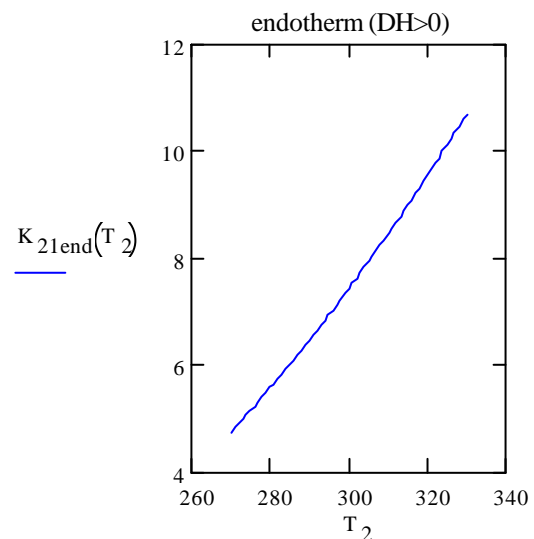
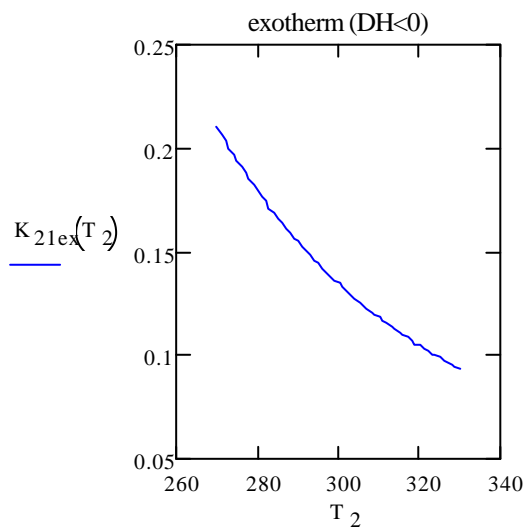
$$T_2 := 270 \dots 330$$

$$R := 8.31$$

$$\ln_{12}(T_2) := \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K_{21\text{ex}}(T_2) := e^{\ln_{12}(T_2)}$$

$$K_{21\text{end}}(T_2) := e^{-\ln_{12}(T_2)}$$



Ist die umwandlung von octaedrischem zu tetraedrischem Komplex exotherm oder endotherm?

## 7. Kapitel: Der Aufbau der Atome und das Periodensystem der Elemente

Viele Eigenschaften der Atome, Moleküle und Feststoffe können nur mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben werden. Diese Theorie verlangt einige abstrakte Begriffe, die hier in axiomatischer Form eingeführt werden. Ihre Bedeutung wird anhand von Beispielen erläutert. Eine anschauliche Beschreibung dieser Begriffe finden Sie in „*P.W. Atkins: Quanten, Verlag Chemie 1993*“ und eine ausführliche Darstellung in „*P.W. Atkins and R.S. Friedman: Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1997*“.

### ***Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*** ***von Albert Einstein*** ***Bern, März 1906***

In einer letztes Jahr erschienenen Arbeit habe ich gezeigt, dass die Maxwellsche Theorie der Elektrizität in Verbindung mit der Elektronentheorie zu Ergebnissen führt, die mit den Erfahrungen über die Strahlung des schwarzen Körpers im Widerspruch sind. Auf einem dort dargelegten Wege wurde ich zur Ansicht geführt, **dass Licht von der Frequenz  $\nu$  lediglich in Quanten von der Energie  $(R/N)\beta\nu$  absorbiert werden können (= LICHTQUANTENHYPOTHESE)**. Damals erschien es mir, als ob die Plancksche Theorie der Strahlung in gewisser Beziehung ein Gegenstück bildete zu meiner Arbeit. Neue Überlegungen, welche im § 1 dieser Arbeit mitgeteilt sind, zeigten mir aber, dass die theoretische Grundlage, auf welcher die Strahlungstheorie von Hrn. Planck ruht, sich von der Grundlage, die sich aus der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie ergeben würde, unterscheidet, und zwar gerade dadurch, **dass die Plancksche Theorie implizite von der eben erwähnten LICHTQUANTENHYPOTHESE Gebrauch macht.**

**Im §2 der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der LICHTQUANTENHYPOTHESE eine Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreuung hergeleitet. ....(Eine Kopie dieser wichtigen Arbeit ist als Anhang beigelegt.)**

#### **lichtelektrische Zerstreuung = PHOTOELEKTRISCHER EFFEKT**

Licht trifft auf ein Metall. Sobald die Frequenz **einen bestimmten Wert überschreitet**, so wird ein Elektron (=Photoelektron) abgelöst.

Beispiele

Na-Metall:	$1.69 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	(593 nm)
K-Metall:	$1.81 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	(551 nm)
Rb-Metall:	$1.86 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	(539 nm)

## 7.1 Axiomatik

Es gibt 3 grundlegende Postulate der Quantenmechanik, deren Bedeutung wir erst durch ihre Anwendung verstehen können.

a) Jeder Observablen (=messbare physikalische Grösse) entspricht ein Operator.

	Klassische Mechanik	Quantenmechanik
Ort	$x$	$\rightarrow x$
Impuls	$p_x = m \cdot v_x$	$\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$
Energie	$E = T + V$	$\rightarrow \hat{T} + V$
Kinetische Energie	$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$	$\rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

Bemerkung 1:  $\hbar$  = Planck'sches Wirkungsquantum

Bemerkung 2:  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $i^2 = -1$

Bemerkung 3: Ein Operator ist eine Rechenvorschrift, die auf eine Funktion angewendet wird.

b) Die einzig möglichen exakten Werte, die bei der Messung einer Observablen auftreten, sind die Eigenwerte  $\sigma$  der folgenden Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} \hat{O} & \Psi & = & \sigma & \Psi \\ \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \\ \text{Operator} & \text{Wellenfunktion} & & \text{Eigenwert (= reelle Zahl)} & \end{array}$$

Wir nennen die Gleichung  $\hat{O}\Psi = \sigma\Psi$  Wellengleichung.

c) Für den Erwartungswert  $\langle \sigma \rangle$  gilt:

$$\langle \sigma \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

### Wichtige Ergänzungen

A) Unschärferelation:  $\langle \Delta p_x \rangle \cdot \langle \Delta x \rangle \geq \hbar/2$   
 $\langle \Delta E \rangle \cdot \langle \Delta t \rangle \geq \hbar$

B) de Broglie hat den folgenden Zusammenhang zwischen dem Impuls  $p$  eines Teilchens und seiner Wellenlänge  $\lambda$  erkannt:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

C) Elektronen, Neutronen und Protonen haben einen Spin von  $1/2$ .



## Experiment 7.0 Lichterscheinungen beim Verbrennen von Magnesiumpulver, das $\text{Na}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ und $\text{Ba}^{2+}$ enthält.

Klaus Menke, Die Chemie der Feuerwerkskörper, Chemie in unserer Zeit 12 (1978) 13-22

Die Mischungen:

- A) 2.5 g Magnesiumpulver, 0.2 g PVC-Pulver, 1.5  $\text{NaNO}_3$
- B) 2.8 g Magnesiumpulver, 1.7 g PVC-Pulver, 5.5 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- C) 1.6 g Magnesiumpulver, 2.9 g PVC-Pulver, 5.5 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

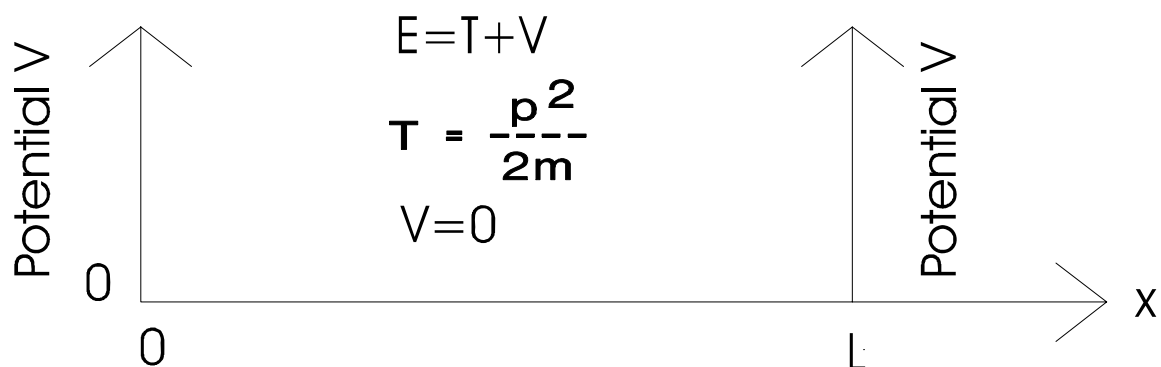
werden im Mörser vorsichtig vermischt. Je 2.5 g der Gemische werden in einen Kartonring gefüllt der sich in der Mitte eines Sandtopfes befindet. Eine kleine Spatelspitze Schwarzpulver hinzufügen und als Zündschnur Magnesiumband verwenden.

Vorsicht: Es resultiert eine sehr heftige Wärmeentwicklung.

Beobachtungen:.....  
 .....  
 .....

## 7.2 Teilchen im linearen Kasten

Wir untersuchen das Verhalten eines quantenmechanischen Teilchens, das sich in einem eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen und damit undurchlässigen Wänden befindet. Physikalisch lässt sich diese Situation so beschreiben, dass man das Potential  $V$  im Innern des Kastens gleich null setzt und es an den Rändern unendlich gross werden lässt. In der Chemie spielen Elektronen eine sehr wichtige Rolle. Sie können sich deshalb ein eingesperartes Elektron vorstellen.



Für das Potential  $V$  als Funktion des Ortes gilt, dieser Skizze entsprechend:

$$V = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L \\ \infty & \text{für } \begin{cases} x \leq 0 \\ x \geq L \end{cases} \end{cases}$$

Frage 1: Wie gross ist die Energie eines Teilchens in diesem Kasten?

$$E = T + V$$

Weil das Potential im Innern des Kastens gleich null ist ( $V = 0$ ), gilt:  $E = T$   
 Bezeichnen wir die Masse des Teilchens mit  $m$  und seinen Impuls mit  $p_x$ , so folgt:

$$E = \frac{1}{2m} p_x^2$$

Nach de Broglie gilt:

$$p_x = \frac{h}{\lambda}$$

Wird im Ausdruck für die Energie der Impuls durch die de Broglie Beziehung ersetzt, so folgt als Antwort eine quantenmechanische Formel für die Energie:

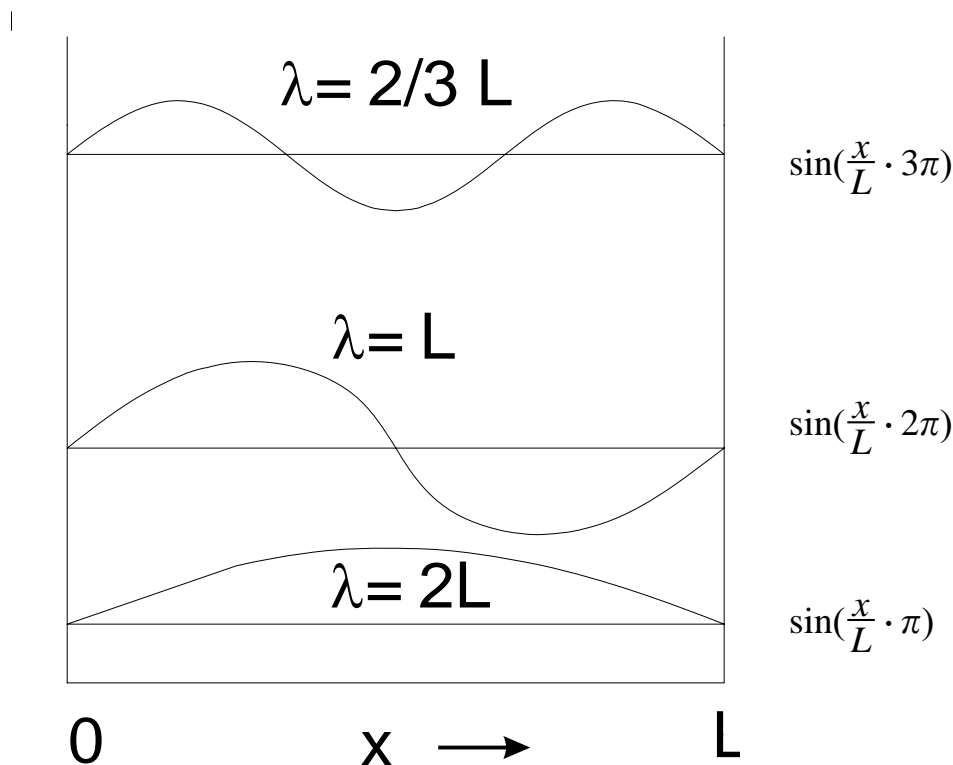
$$E = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2$$

Frage 2: Wie gross ist die Wellenlänge  $\lambda$  des Teilchens im Kasten?

Bemerkung 1:  $|\Psi(x)|^2$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen an der Stelle  $x$  im Kasten anzutreffen.

Bemerkung 2: Die Quantenmechanik verlangt, dass die Funktion  $\Psi(x)$  und auch ihre Ableitung  $\frac{d\Psi(x)}{dx}$  stetig sind. Das heisst, dass die Funktion  $\Psi(x)$  keine Sprungstellen aufweisen darf.

***Funktionen  $\Psi(x)$ , die diese Forderung erfüllen, entsprechen den Schwingungen einer Saite, die an beiden Enden festgemacht ist.***



Wir haben somit gefunden, dass die Funktionen  $\Psi_n(x)$  von folgender Art sind:

$\Psi_n(x) \sim \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right)$ , wobei  $n$  nur ganze Zahlen  $n=1,2,3,\dots$  annehmen kann.

Man bezeichnet diese ganzen Zahlen  $n$  als Quantenzahlen.

Weil  $|\Psi(x)|^2$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das Teilchen an der Stelle  $x$  im Kasten anzutreffen, müssen wir folgende Normierung vornehmen:

$$\text{Normierung: } \langle \Psi_n(x) | \Psi_n(x) \rangle = \int_0^L \Psi_n(x)^2 dx = 1$$

$$\Psi_n(x) = N \cdot \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right)$$

$$\int_0^L N^2 \left[ \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right) \right]^2 dx = N^2 \int_0^L \left[ \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right) \right]^2 dx = N^2 \cdot \frac{L}{2} = 1$$

Die Normierungskonstante  $N$  ist somit gegeben durch:  $N = \sqrt{\frac{2}{L}}$

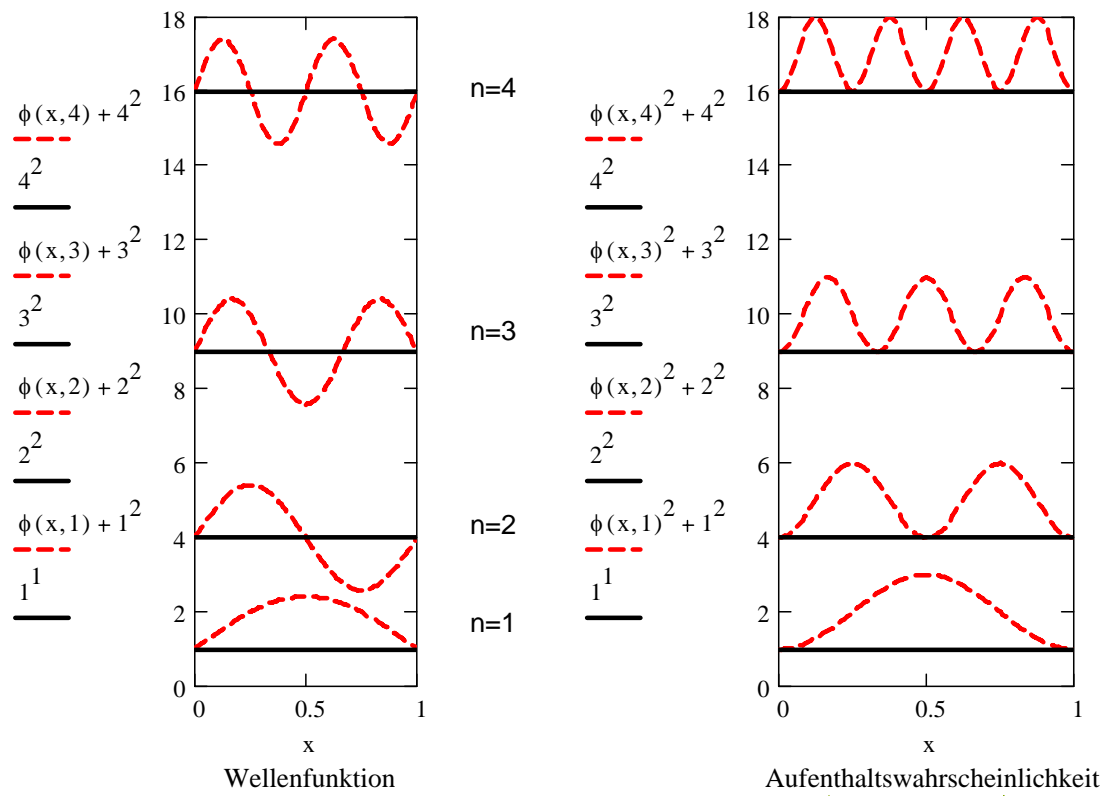
Damit ist nicht nur die Wellenlänge des Teilchens gefunden, sondern auch seine Wellenfunktion und Energie:

Wellenfunktion:	$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right)$
Wellenlänge:	$\lambda = \frac{2L}{n}$
Energie:	$E_n = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n^2}{L^2}$

Aufgabe: Zeigen Sie, dass die Formel für die Energie richtig ist.

Schlussfolgerungen:

- 1) Das Teilchen kann nur bestimmte (diskrete) Energien aufweisen. Man spricht von Energiezuständen.
- 2) Aus  $\Psi_n(x)^2 = \frac{2}{L} \left[ \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right) \right]^2$  folgt, dass das Teilchen nur bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten realisieren kann.
- 3) Man kann dieses Ergebnis wie folgt illustrieren, wobei es zweckmässig ist, die Energie in den Einheiten  $\left[ \frac{h^2}{8m} \right] \cdot \frac{1}{L^2}$  angeben.



**Figur 7.1** Wellenfunktionen  $\phi(x,n)$  und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $\phi(x,n)^2$  im linearen Kasten bei verschiedenen Energien  $n^2 = 1, 4, 9$  und  $16$ .

-----  
 --  
Zwischenbemerkung für besonders interessierte Studierende:

Wir wollen diese Ergebnisse durch Anwendung der Wellengleichung überprüfen:

$$\begin{array}{ccc} \hat{O} & \Psi & = & \sigma & \Psi \\ \uparrow & & & \uparrow & \\ \underbrace{(\hat{T} + V)} & & & E & \end{array}$$

Weil das Potential V im Innern des Kastens gleich Null ist, gilt für den Energieoperator:

$$\hat{O} = \hat{T} \quad \text{und damit:} \quad \hat{O} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Damit erhalten wir folgende Gleichung, die gelöst werden muss:

$$\hat{T} \Psi(x) = E \Psi(x)$$

$$\text{Einsetzen von } \hat{T} \text{ führt zu:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E \Psi(x)$$

In diese Gleichung setzen wir jetzt die Wellenfunktion  $\Psi_n(x)$  ein und ermitteln das Ergebnis:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{x}{L} n\pi\right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \underbrace{\frac{\partial}{\partial x^2} \sin\left(\frac{x}{L} n\pi\right)}$$

$$\begin{aligned} a = \frac{1}{L} \cdot n\pi \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(ax) &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \sin(ax)} \right) \\ &= \underbrace{a \cos(ax)} \\ &= \underbrace{-a^2 \sin(ax)} \end{aligned}$$

Einsetzen:

$$\hat{T} \Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot [-a^2 \sin(ax)] = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \cdot a^2}_{E_n} \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{2}{L}} \sin(ax)}_{\Psi_n(x)}$$

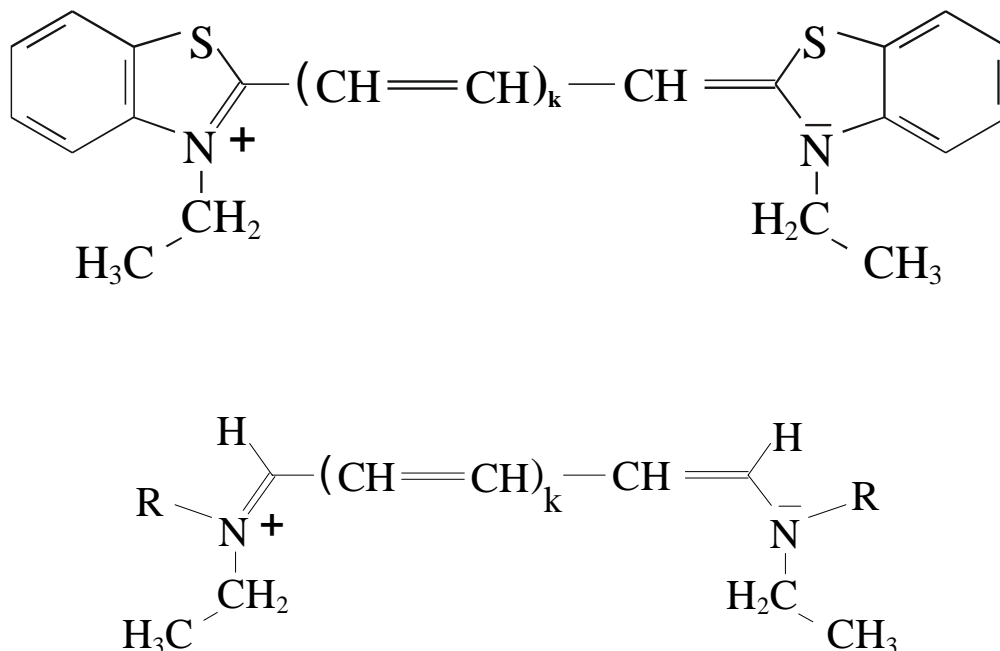
$$E_n = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \cdot 2m} \cdot \left(\frac{1}{L} n\pi\right)^2 = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{n^2}{L^2}$$

Damit ist bewiesen, dass unsere Lösung die Wellengleichung  $\hat{O}\Psi = \sigma\Psi$  erfüllt.

-----  
 --  
 Ende der Zwischenbemerkung.

### 7.3 Die Farbe von Cyaninfarbstoffen

Verbindungen der folgenden Struktur weisen schöne, satte Farben auf. Man nennt sie Cyaninfarbstoffe ( $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$  usw.).



Figur 7.2 Strukturformeln von zwei Cyaninfarbstoff-Typen.

Diese Verbindungen ändern ihre Farbe charakteristisch als Funktion der Kettenlänge, die wir mit  $k=0,1,2,\dots$  angeben. Für alle Cyaninfarbstoffe können die folgenden beiden Resonanzformeln gezeichnet werden. Sie illustrieren die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen.



#### Resonanzformeln

Wir zählen  $2 + 2 \times k + 2 + 2 = 6 + 2k$   $\pi$ -Elektronen. Als  $\pi$ -Elektronen bezeichnen wir diejenigen Elektronen, die die Doppelbindung bewerkstelligen.

Bemerkung 1: Resonanzformeln beschreiben die Elektronenverteilung in Molekülen durch Angabe mehrerer Möglichkeiten. Sie werden dann verwendet, wenn eine Formel für die Beschreibung der Delokalisation der Elektronen nicht ausreicht.

Bemerkung 2: In Cyaninfarbstoffen gehört das auf dem Stickstoff angegebene Elektronenpaar zu den  $\pi$ -Elektronen.

Beispiele:

Kettenlänge	Moleküle	Anzahl $\pi$ -Elektronen
$k = 0$	$>\overset{+}{\text{N}}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}}<$	6
$k = 1$	$>\overset{+}{\text{N}}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}}<$	8
$k = 2$	$>\overset{+}{\text{N}}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}}<$	10
$k = 3$	$>\overset{+}{\text{N}}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}}<$	12
usw.	•••	...

Für die Anzahl  $\pi$ -Elektronen  $Z_\pi$  gilt somit:

$$Z_\pi = 6 + 2k$$

Dieses  $\pi$ -Elektronen System kann man als linearen Kasten beschreiben, der  $Z_\pi$  unabhängige Elektronen enthält. Man nennt dieses Modell Elektronengasmodell.

Frage: Wie gross ist die Kastenlänge  $L$ ?

Weil in diesen Molekülen alle Bindungsabstände  $d_0$  fast gleich gross sind ( $d_0 = 1.34 \text{ \AA}$ ), können wir die Kastenlänge wie folgt abschätzen.

$$\begin{array}{c}
 >\overset{+}{\text{N}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{-}{\text{N}}< \\
 \begin{array}{cccccc}
 1\frac{1}{2} & 1 & 1 & 1 & 1 & 1\frac{1}{2} \\
 \leftarrow & & & & & \rightarrow
 \end{array} \\
 L = (6 + 1)d_0 \\
 \text{allgemein:} \\
 L = (6 + 1) \times d_0 + 2k \times d_0 \\
 \Rightarrow L = (6 + 1 + 2k) \times d_0
 \end{array}$$

Es ist zweckmässig, die Kastenlänge  $L$  als Funktion der Anzahl  $\pi$  Elektronen  $Z_\pi = 6 + 2k$  auszudrücken:

$$L = (6 + 2k + 1) \times d_0 = (Z_\pi + 1)d_0$$

Jetzt erinnern wir uns an die Formel für die erlaubten Energiezustände  $E_n$  im linearen Kasten:

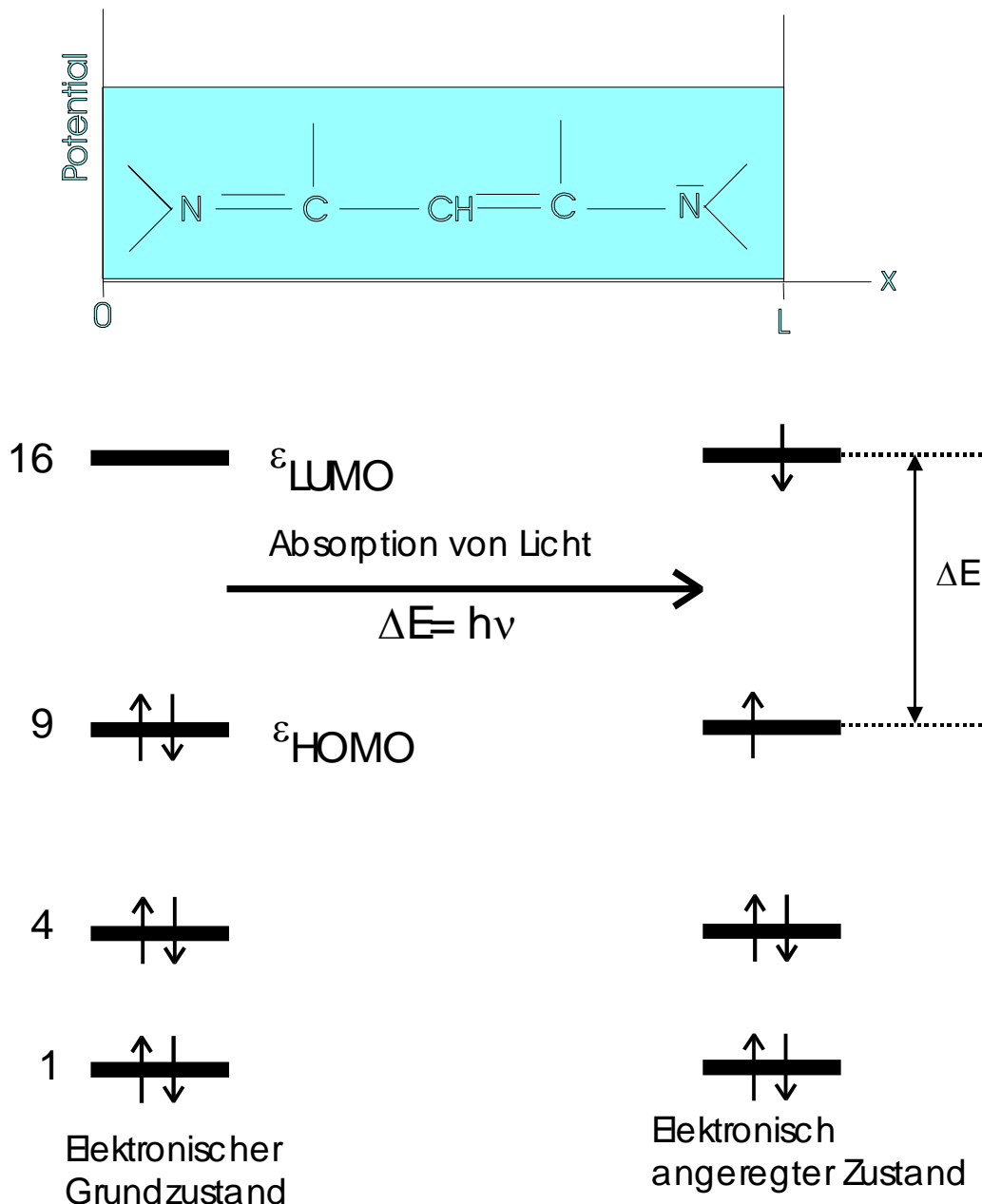
$$E_n = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n^2}{L^2} \quad \text{mit } n=1,2,3,\dots$$

Daraus gewinnen wir für die Beschreibung der Energiezustände der Elektronen in den Cyaninfarbstoffen durch Einsetzen von  $L$  folgendes Ergebnis :

$$E_n = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n^2}{[(Z_{\pi}+1)d_0]^2}$$

Diese Formel wenden wir auf einen Farbstoff mit 6  $\pi$ -Elektronen an.

Die 6  $\pi$ -Elektronen müssen so eingefüllt werden, dass sie das **Aufbauprinzip** erfüllen, welches pro Energieniveau höchstens 2 Elektronen zulässt. Die beiden Elektronen müssen entgegengesetzten Spin aufweisen. Das führt zu der folgenden Situation:



**Figur 7.3** 6  $\pi$ -Elektronen im linearen Kasten. Elektronen werden nach dem AUFBAUPRINZIP in den Kasten gefüllt. Die Energie  $n^2 = 1, 4, 9$  und 16 der einzelnen Energieniveaus ist (wie in Figur 7.1) in Einheiten von  $\left[ \frac{h^2}{8m} \right] \cdot \frac{1}{L^2}$  angegeben. HOMO = **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital, LUMO = **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital.



Weshalb verschieben diese Farbstoffe mit zunehmender Kettenlänge ihr Absorptionsspektrum beginnend im UV-Bereich nach blau, nach grün, nach rot und sogar in den infraroten Bereich?

Die Energie  $E$  von Lichtquanten ist gleich dem Plank'schen Wirkungsquantum  $h$  multipliziert mit der Frequenz  $\nu$ . Die Frequenz  $\nu$  ist gleich der Lichtgeschwindigkeit  $c$  dividiert durch die Wellenlänge des Lichts  $\lambda$ . Das kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Licht kann nur dann absorbiert werden, wenn die — erstmals von Einstein in Bern 1905 (Annalen der Physik 17(1905)132 und 20(1906) 199) formulierte — **Resonanzbedingung**

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

erfüllt ist.  $\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand.

Die kleinstmögliche Energiedifferenz zwischen einem mit Elektronen gefüllten Energieniveau und einem Niveau, das einen leeren Platz aufweist, ist:

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$$

Diese Energiedifferenz  $\Delta E$  wollen wir als Funktion der Anzahl  $\pi$ -Elektronen der Cyaninfarbstoffe ausdrücken:

$$\varepsilon_{\text{HOMO}} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n_{\text{HOMO}}^2}{L^2}$$

$$\varepsilon_{\text{LUMO}} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n_{\text{LUMO}}^2}{L^2}$$

Da jedes Energieniveau von unten her mit je 2 Elektronen gefüllt ist, gilt:

$n_{\text{HOMO}} = \frac{Z_{\pi}}{2}$  und  $n_{\text{LUMO}} = \frac{Z_{\pi}}{2} + 1$ . Einsetzen dieser beiden Beziehungen liefert unter Berücksichtigung von  $L = (Z_{\pi} + 1)d_0$ :

$$\varepsilon_{\text{HOMO}} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{4d_0^2} \left( \frac{Z_{\pi}}{Z_{\pi}+1} \right)^2$$

$$\varepsilon_{\text{LUMO}} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{4d_0^2} \left( \frac{Z_{\pi}+2}{Z_{\pi}+1} \right)^2$$

Damit können wir die Energiedifferenz  $\Delta E$  als Funktion der Anzahl  $\pi$  Elektronen ausdrücken:

$$\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}} = \frac{h^2}{8m} \frac{1}{d_0^2} \frac{1}{Z_{\pi}+1} = \Delta E$$

Jetzt verwenden wir die Resonanzbedingung  $\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$  und erhalten:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{d_0^2} \cdot \frac{1}{Z_{\pi}+1}$$

Auflösen dieser Gleichung nach der Wellenlänge  $\lambda$  führt zu der gesuchten Formel, welche die Wellenlänge der Absorptionsbande von Cyaninfarbstoffen als Funktion der Anzahl  $\pi$ -Elektronen und damit der Kettenlänge beschreibt.

$$\lambda = \frac{8mc}{h} \cdot d_o^2 \cdot (Z_\pi + 1)$$

Der Abstand  $d_o$  beträgt  $1.34 \text{ \AA}$ . Den konstanten Faktor  $\frac{8m \cdot c}{h} \cdot d_o^2$  können wir ausrechnen:

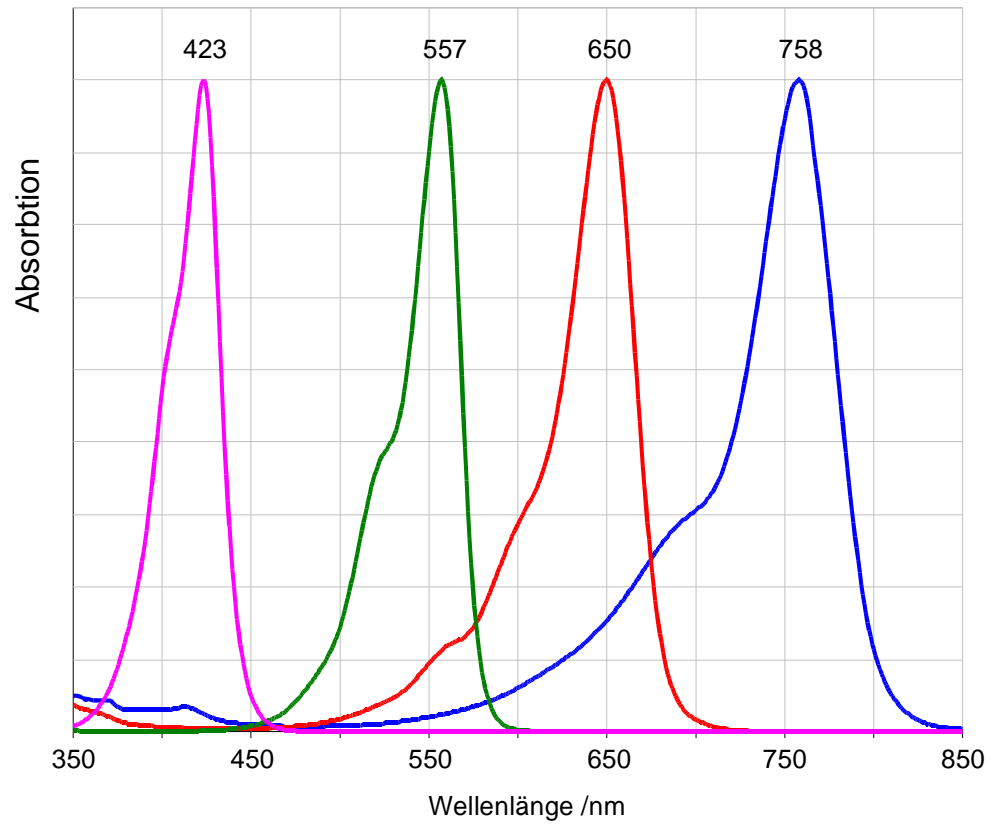
$$\frac{8mc}{h} \cdot d_o^2 = \frac{8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} (1.34 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 = 59 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 59 \text{ nm}$$

Somit gilt:

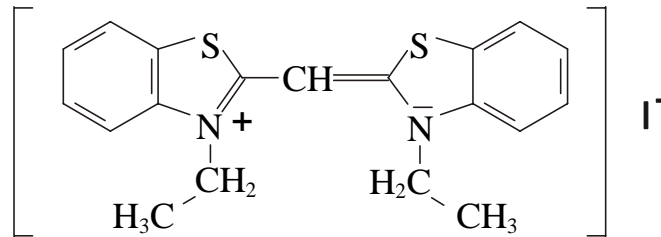
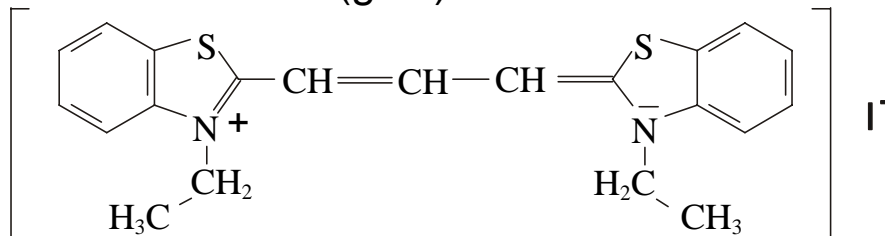
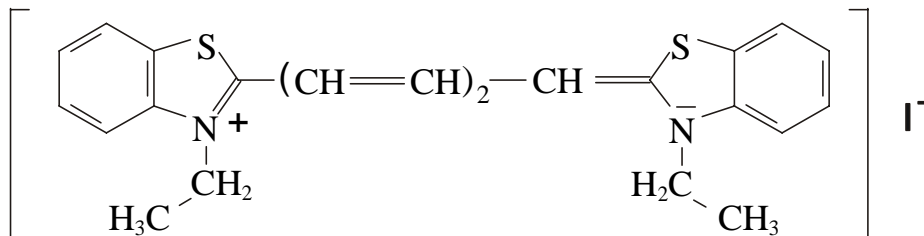
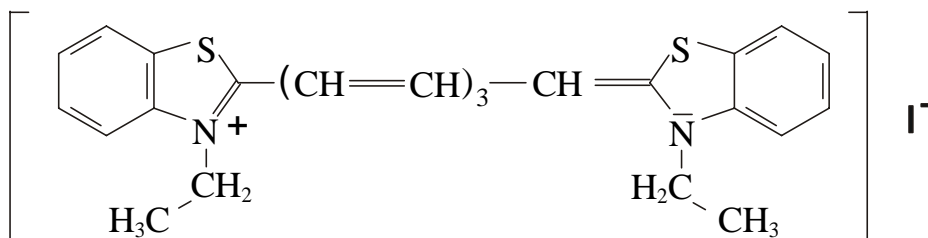
$$\lambda = 59 \text{ nm} \cdot (Z_\pi + 1)$$

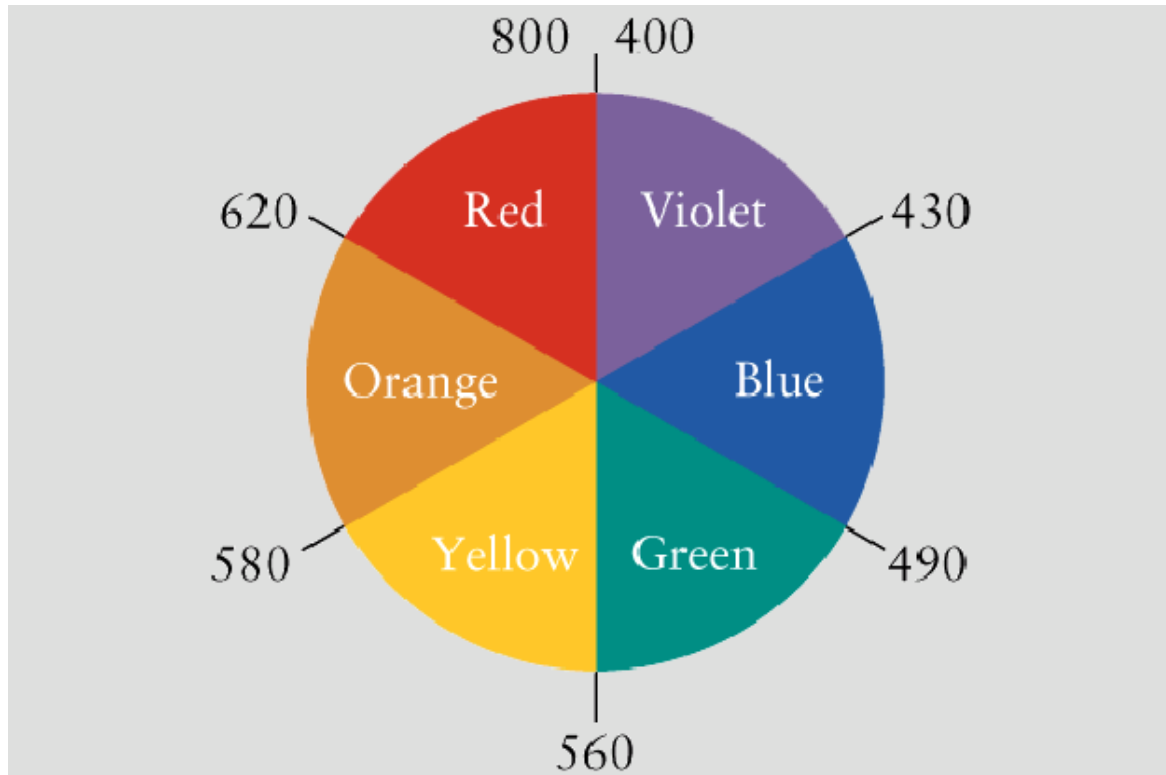
Experiment 7.1 Farbe von Cyaninfarbstoffen als Funktion der Kettenlänge für  $k = 0, 1, 2, 3$   
Wir untersuchen den Farbeindruck und die Absorptionsmaxima von etwa  $6 \times 10^{-6}$  molaren Lösungen von vier Cyaninfarbstoffen in Methanol.

k	$Z_\pi$	$\lambda_{\text{ber}}$	$\lambda_{\text{beob.}}$	Farbe
0	6	413	...	...
1	8	531	...	...
2	10	649	...	...
3	12	767	...	...



Figur 7.4 Absorptionsspektren von 4 Cyaninfarbstoffen (obere Formel Figur 7.2) mit  $k=0,1,2$  und 3).

Cyaninfarbstoffe $\approx 5 \cdot 10^{-6}$  M in Methanol3,3'-Diethylthiacyaniniodid  
(gelb)3,3'-Diethylthiacarbocyaniniodid  
(rot)3,3'-Diethylthiadibocyaniniodid  
(blau)3,3'-Diethylthiatribocyaniniodid  
(grün)



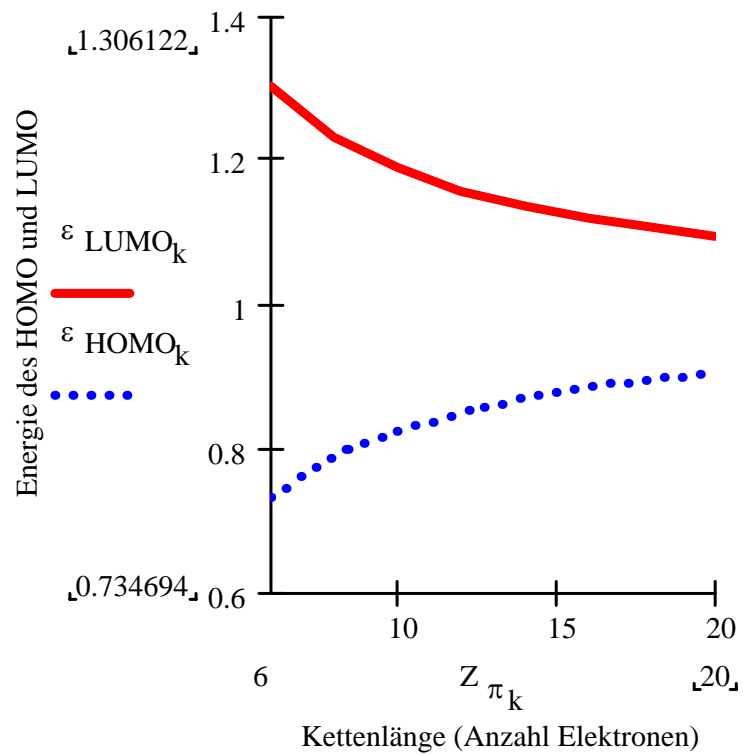
In diesem Farb-Rad sind die Komplementärfarben einander gegenüber angeordnet. Die Farbe eines Farbstoffs in weissem Licht ist die Komplementärfarbe des Lichts, das es absorbiert. Die Zahlen sind die ungefähren Wellenlängen in nm.

Als nächstes wollen wir den Verlauf der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals  $\epsilon_{HOMO}$  und jenen des tiefsten unbesetzten  $\epsilon_{LUMO}$  als Funktion der Kettenlänge verfolgen. In Einheiten von  $\frac{h^2}{8m} \frac{1}{4d_0^2}$  lauten die entsprechenden Formeln:

$$\epsilon_{HOMO} = \left( \frac{Z_\pi}{Z_\pi + 1} \right)^2$$

$$\epsilon_{LUMO} = \left( \frac{Z_\pi + 2}{Z_\pi + 1} \right)^2$$

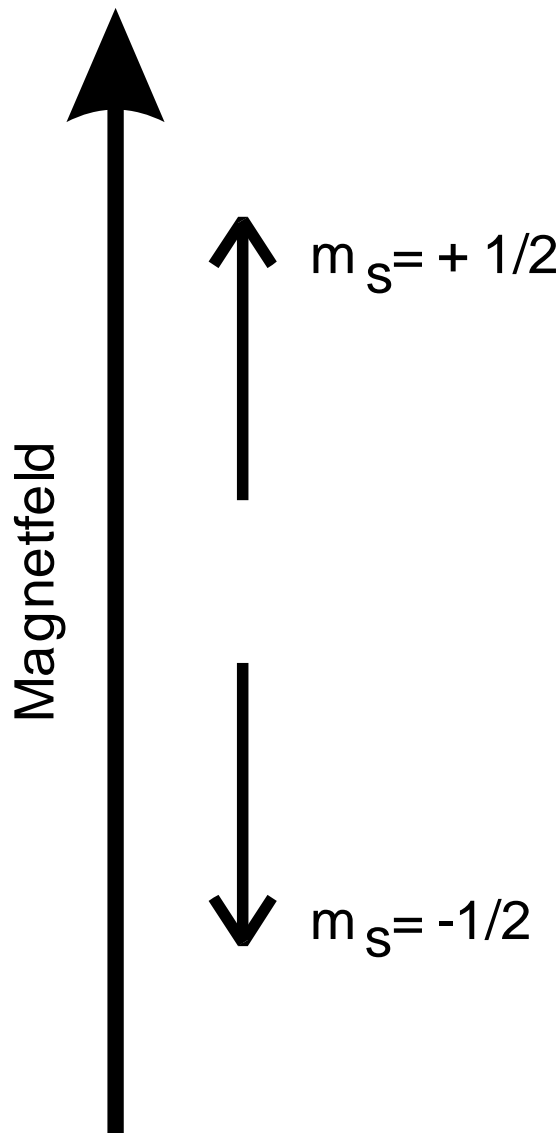
k	$Z_\pi$	$\epsilon_{HOMO}$	$\epsilon_{LUMO}$
0	6	0.735	1.306
1	8	0.790	1.235
2	10	0.826	1.190
3	12	0.826	1.160
4	14	0.871	1.138
5	16	0.886	1.121



Figur 7.5 Verlauf des höchsten besetzten (HOMO) und des tiefsten unbesetzten Orbitals in Cyaninfarbstoffen, aufgetragen in Einheiten von  $\frac{h^2}{8m} \frac{1}{4d_0^2}$ . Der für den linearen Kasten berechnete HOMO/LUMO Verlauf ist für viele chemische Systeme charakteristische. Er kann für das qualitative Verständnis von zahlreichen Beobachtungen herangezogen werden.

## Elektronen haben einen Spin von $\frac{1}{2}$

Seite 7.2 haben wir erwähnt, dass Elektronen einen Spin von  $\frac{1}{2}$  aufweisen und in Figur 7.3 haben wir die Elektronen (entsprechend dieser Aussage) mit einem Pfeil gekennzeichnet. Der Spin entspricht einem magnetischen Moment des Elektrons und der Pfeil zeigt vom „Nordpol“ zum „Südpol“. Entsprechend kann sich der Spin eines Elektrons in einem Magnetfeld parallel zu diesem ( $m_s=+1/2$ ) oder antiparallel ( $m_s=-1/2$ ) einstellen, wie in der nachfolgenden Skizze dargestellt. Die antiparallele Einstellung ist energetisch günstiger als die parallele.



Figur 7.6 Einstellmöglichkeiten des Spins eines Elektrons in einem Magnetfeld.

Besonders einfach kann man die Existenz des Elektronenspins anhand der sogenannten Natrium D-Linie beobachten, die wir uns im Experiment 7.2 anschauen wollen.

### Experiment 7.2. Spin eines Elektrons, demonstriert an der Aufspaltung der Natrium D-Linie

Das Natriumatom besitzt - wie alle Alkaliatome - nur ein Elektron auf der äussersten Schale (der sogenannten Valenzschale). Dieses Elektron wird oft auch als Leuchtelektron bezeichnet, weil es für die charakteristische Färbung der Lumineszenz dieser Atome verantwortlich ist.

1. Im elektronischen Grundzustand hat dieses Elektron keinen Bahndrehimpuls, den man mit  $l$  bezeichnet, aber natürlich einen Spin.

Leuchtelektron des Na-Atoms im elektronischen Grundzustand:

Spin:  $s = 1/2$

Bahndrehimpuls:  $l = 0$

Gesamtdrehimpuls:  $j = |l+s|$  und  $j = |l-s|$  also hat  $j$  nur einen Wert

$j = 1/2$

Schreibweise:  $^2S_{1/2}$

2. Es gibt einen elektronisch angeregten Zustand, der unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurückkehrt und der für die gelbe Farbe von Natrium-Lampen verantwortlich ist.

Leuchtelektron des Na-Atoms im elektronisch angeregten Zustand:

Spin:  $s = 1/2$

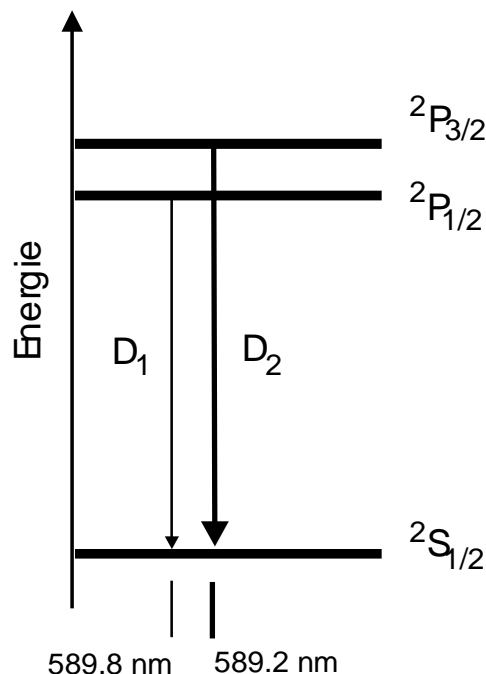
Bahndrehimpuls:  $l = 1$

Gesamtdrehimpuls:  $j = |l+s|$  und  $j = |l-s|$  also hat  $j$  zwei Werte

$j = 3/2$  und  $j = 1/2$

Schreibweise:  $^2P_{3/2}$   $^2P_{1/2}$

Die beiden Zustände  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  haben etwas unterschiedliche Energie. Das kann mit Hilfe eines Spektrometers erkannt werden, indem man die Emission, die beim Übergang aus diesen Zuständen in den Grundzustand auftritt, beobachtet.

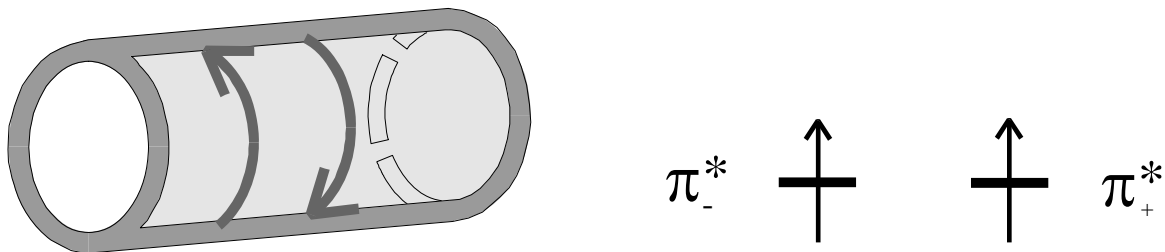


Beobachtungen:.....  
 .....



## 7.4 Elektron auf einem Ring

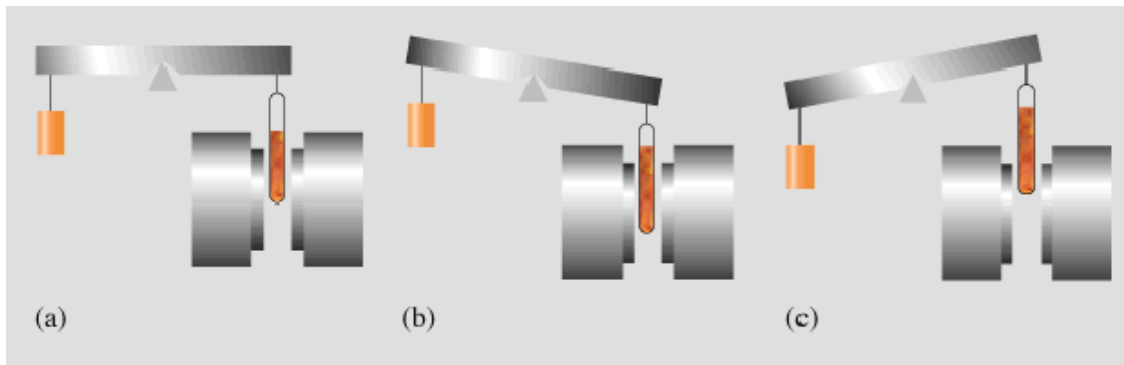
Spektroskopische und theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bewegungen der beiden „äussersten“ Elektronen eines Sauerstoffmoleküls  $O_2$  als Bewegungen auf einem Zylinder verstanden werden können. Die Elektronen kreisen auf derselben Bahn um die Zylinderachse aber in entgegengesetzter Richtung. Man bezeichnet diese Bahn, wegen ihrer Symmetrieeigenschaften, als  $\pi^*$  Bahn. Sie wird durch ein Energieniveau  $\varepsilon(\pi_+^*)$  für die Rotation im Uhrzeigersinn und  $\varepsilon(\pi_-^*)$  für die Rotation im Gegenuhrzeigersinn beschrieben. Die beiden Niveaus haben gleiche Energie. Es zeigt sich, dass die Abstossung zwischen den beiden Elektronen am kleinsten ist, wenn sie (a) in entgegengesetzter Richtung drehen und wenn sie (b) gleichen Spin haben. Das heisst, dass sich ihr Bahndrehimpuls gerade aufhebt, dass jedoch ein Gesamtspin von  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  resultiert. Die Eigenschaften der beiden „äussersten“ Elektronen des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs entsprechen der in Figur 7.7 skizzierten Situation.



Figur 7.7 Bewegung der beiden  $\pi^*$ -Elektronen des Sauerstoffmoleküls in seinem stabilsten Zustand.

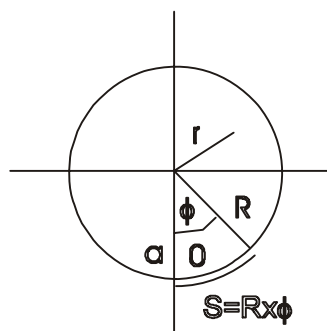
Weil der Spin einem magnetischen Moment entspricht ist zu erwarten, dass das Sauerstoffmolekül von einem Magnetfeld angezogen wird, dass es also paramagnetisches Verhalten zeigt. Dem Stickstoffmolekül  $N_2$  fehlen die beiden  $\pi^*$ -Elektronen des  $O_2$  und damit das magnetische Moment.  $N_2$  sollte deshalb höchstens schwach auf ein Magnetfeld reagieren; es sollte schwach abgestossen werden, also diamagnetisches Verhalten zeigen. Wir wollen dieses unterschiedliche Verhalten anhand eines einfachen Experiments beobachten.

Experiment 7.3 Vergleich von flüssigem N<sub>2</sub> und flüssigem O<sub>2</sub> im Magnetfeld  
(Auswirkungen des parallelen Spins von zwei Elektronen im Magnetfeld)



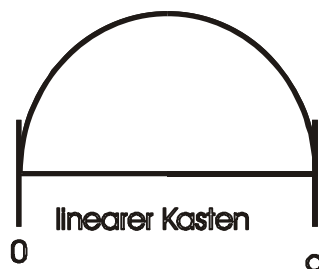
Beobachtungen:.....  
.....

Aus den Experimenten 7.2 und 7.3 können wir schliessen, dass für ein vertieftes Verständnis der Eigenschaften von Elektronen in Atomen und in Molekülen



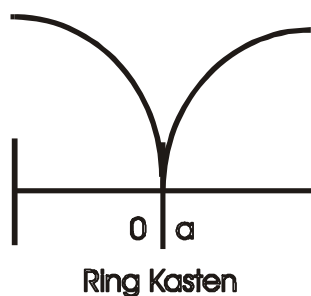
das Verhalten von Elektronen auf Kreisbahnen studiert werden muss. Den einfachsten Zugang vermittelt das Studium der Eigenschaften eines Elektrons, das sich auf einem Ring bewegt. Wir untersuchen deshalb jetzt das Verhalten eines Elektrons auf einem Ring. Dieses Problem entspricht dem eines linearen Kastens, der zu einem Kreis vom Umfang  $a = 2\pi \cdot R$  geschlossen wird. In diesem Fall gilt für das Potential  $V(\phi)$ :

$$V(\phi) = \begin{cases} (0 \text{ für } r = R) \\ (\infty \text{ für } r \neq R) \end{cases}$$



Mit  $\phi$  bezeichnen wir an dieser Stelle den in Figur 7.8 eingezeichneten Winkel, mit  $s$  die Variable, die alle Orte auf dem Kreisumfang beschreibt und mit  $R$  den Radius des Kreises.

$$s = R\phi \quad \text{oder} \quad s = \frac{a}{2\pi}\phi$$



Figur 7.8

Teilchen auf einem Ring. Oben sind die Koordinaten angegeben. Mitte und unten: Die Wellenfunktion des stabilsten Energiezustands  $E_1$  des linearen Kastens kann nicht in eine Wellenfunktion für den Ring überführt werden, weil eine Unstetigkeitsstelle entsteht.

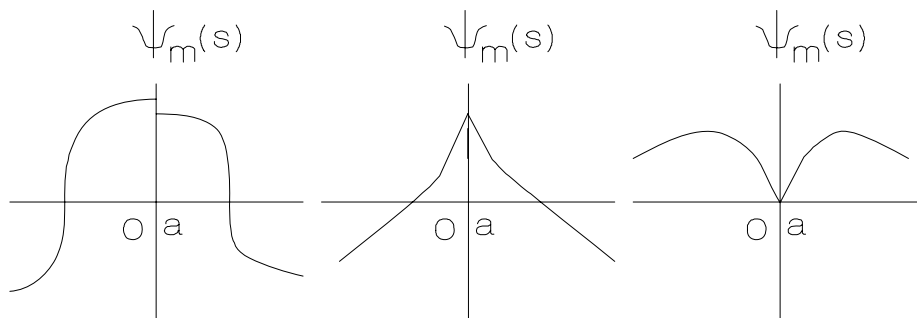
Wenn wir versuchen, für die Lösung dieses Problems dieselben Eigenfunktionen zu verwenden, wie sie für den linearen Kasten gelten, also  $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right)$  mit  $x = s$  und  $a = L$ , so wird beobachtet, dass diese für ungerade Quantenzahlen — also für  $n = 1, 3, 5, \dots$  — an der Stelle  $s = 0$ , die auf dem Kreis ja gleichzeitig  $s = a$  entspricht, einen **Knick** erhalten. Die Eigenfunktionen mit geradzahligem  $n$  sind hingegen überall stetig. Das heisst, dass ungeradzahlige  $n$  keinen erlaubten Lösungen entsprechen, während die geradzahligen  $n$  akzeptable Lösungen ergeben. Wir beobachten auch, dass, falls  $n = 2, 4, 6, \dots$  Lösungen sind, auch  $n = -2, -4, -6, \dots$  Lösungen sind. Das hängt mit der Symmetrie von Ringen zusammen.

Anstelle von „n“ wird im Ring-Kasten „m“ zur Bezeichnung der Quantenzahlen verwendet, weil im Ring ein Drehimpuls auftritt, den man mit Hilfe der Drehimpulsquantenzahl „m“ charakterisiert. Wenn wir zudem anstelle der Funktion  $\Psi_n(s) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{s}{a} \cdot n\pi\right)$  die gleichwertige Formel  $\Psi_m(s) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(2\pi \cdot m \cdot \frac{s}{a}\right)$  verwenden, so entstehen die akzeptablen Wellenfunktionen:

$$\Psi_m = \left(\frac{2}{a}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)} \sin\left(2\pi \cdot m \cdot \frac{s}{a}\right) \quad \text{mit } m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Als Kastenlänge tritt hier nicht mehr  $L$  auf, sondern der Kreisumfang  $a$  und als Variable nicht mehr  $x$ , sondern  $s$ .

Die Eigenfunktionen  $\Psi_m(s)$  und auch ihre erste Ableitung  $\frac{\partial}{\partial s} \Psi_m(s)$  müssen stetig sein, damit sie physikalisch sinnvoll sind. Weil die Stelle  $(0, a)$  auf dem Ring nicht ausgezeichnet ist, müssen Fälle wie sie in Figur 7.9 skizziert sind, ausgeschlossen werden.



Figur 7.9 Unstetigkeitsstellen

Wegen  $\hat{p}\Psi(s) = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial s} \Psi(s)$  würde der Impuls und damit auch die kinetische Energie, an solchen Unstetigkeitsstellen  $(0, a)$  unendlich gross. Um diese unphysikalischen Situationen zu vermeiden, müssen die folgenden Bedingungen eingehalten werden:

$$\Psi_m(s=0) = \Psi_m(s=a) \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial s} \Psi(s) = \text{endlich}$$

**Diese Forderung kann erfüllt werden, wenn verlangt wird, dass die Wellenlänge des Teilchens im Ring-Kasten ein ganzzahliges Vielfaches der de Broglie Wellenlänge  $\lambda$  ist:**

$$|m| \cdot \lambda = a = 2\pi \cdot R \quad \text{mit } |m| = 0, 1, 2, \dots$$

Wir haben bereits gesehen, dass für ganze Zahlen  $m \neq 0$  der Sinus eine akzeptable Lösung darstellt. Ein Versuch mit dem Cosinus zeigt, dass dieser für **alle** ganzen Zahlen  $m$  stetig differenzierbare Funktionen liefert, die die Randbedingungen erfüllen. Zusammenfassend können wir schreiben:

$$\Psi_m = \left(\frac{2}{a}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)} \cos(2\pi \cdot m \cdot \frac{s}{a}) \quad \text{mit } m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Psi_m = \left(\frac{2}{a}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)} \sin(2\pi \cdot m \cdot \frac{s}{a}) \quad \text{mit } m=\pm 1, \pm 2, \dots$$

Was dabei besonders auffällt ist, dass — im Gegensatz zum Teilchen im linearen Kasten —  $m = 0$  eine Lösung ist. Weil auch hier das Potential im Innern des Kastens gleich null ist gilt  $E = T$  und somit:

$$E = \frac{p^2}{2m_e}$$

Um Verwechslungen zwischen der Masse des Elektrons mit der Drehimpulsquantenzahl  $m$  zu vermeiden, haben wir erstere hier mit  $m_e$  bezeichnet und werden das auch weiterhin so handhaben. Verwendung der de Broglie Beziehung  $p = \frac{h}{\lambda}$  führt, analog wie Seite 7.2, zu:

$$E = \frac{h^2}{2m_e \cdot \lambda^2}$$

Die Energieeigenwerte  $E_m$  erhalten wir durch Einsetzen von  $|m| \cdot \lambda = a$  in diese Formel, nach einer kleinen Umformung:

$$E_m = \frac{h^2}{8m_e a^2} \cdot (2m)^2, \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Ausser für  $m = 0$  gehören zu jedem Eigenwert  $E_m$  zwei Eigenfunktionen, nämlich  $\Psi_{(+|m|)}(s)$  und  $\Psi_{(-|m|)}(s)$ . Man sagt, der zur Energie  $E_m$  mit  $m \neq 0$  gehörende Zustand sei **zweifach entartet**.

Keine der beiden gefundenen Funktionen ist Eigenfunktion des Drehimpulsoperators  $\hat{l}_z$ :

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

obwohl wir bei einem Teilchen auf einem Ring erwarten, einen exakten Wert für den Drehimpuls zu finden. Wir haben bisher nur reelle Eigenfunktionen in

Betracht gezogen. Eine Erweiterung besteht darin, komplexwertige Eigenfunktionen zu versuchen. Da Sinus- und Cosinusfunktionen bereits Teillösungen sind, liegt es nahe, folgende Linearkombination zu versuchen:

$$e^{\pm i\varphi} = \cos \varphi \pm i \sin \varphi$$

Diese Funktion ist offensichtlich eine Eigenfunktion des Drehimpulsoperators. Wir müssen lediglich  $\varphi$  entsprechend den bereits gefundenen Ergebnissen ausdrücken.

$$\varphi = 2\pi \cdot m \cdot \frac{s}{a} \quad \text{oder} \quad \varphi = m \cdot \phi \quad \text{mit} \quad \phi = 2\pi \cdot \frac{s}{a}$$

Das führt zu:

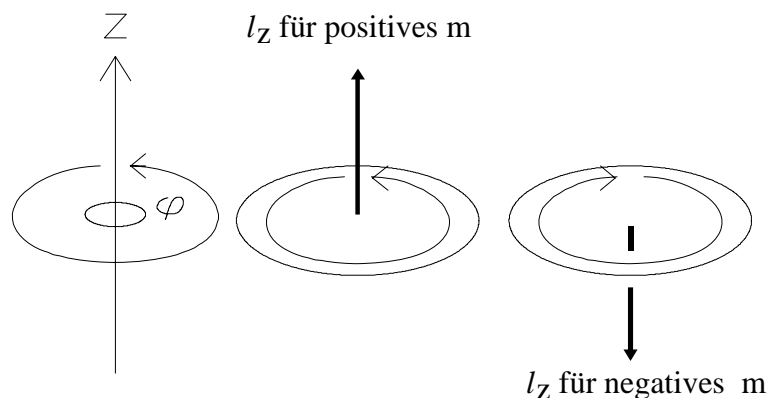
$$\Phi_m(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{j2\pi m \frac{s}{a}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{j \cdot m \phi} \quad \text{mit} \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Es ist leicht zu prüfen, ob diese Funktionen zu den bereits oben angegebenen Energieeigenwerten führen. Für den Drehimpuls  $l_z$  folgt:

$$\hat{l}_z \Phi_m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{j \cdot m \phi} = \hbar m \Phi_m$$

$$l_z = \hbar m$$

Das heisst, dass der Drehimpuls des Elektrons auf einem Ring nur die diskreten Werte  $l_z = \hbar m$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  usw., annehmen kann. Im Gegensatz zur Energie ist der Drehimpuls nicht entartet, weil sein Vorzeichen von der Drehrichtung abhängt, wie dies in Figur 7.10 illustriert ist.



**Figur 7.10** Richtung des Drehimpulses für positives und für negatives  $m$ .

O<sub>2</sub>, NO, das Benzolradikal-Kation und das Benzolradikal-Anion sind Moleküle, bei denen dieser Drehimpuls leicht zu beobachten ist. - Der Anschaulichkeit zuliebe benützen Chemiker wenn immer möglich reelle Wellenfunktionen. Bei der Beschreibung von magnetischen Eigenschaften muss man jedoch mit komplexen Funktionen arbeiten. Reelle Funktionen sind immer dann gleichwertig mit komplexen Funktionen, wenn sie Eigenfunktionen des entsprechenden Operators sind.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse für das Elektron auf einem Ring:

Wellenfunktionen:

$$\Phi_m(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i \cdot m \cdot \phi}$$

Energieeigenwerte:

$$E_m = \frac{\hbar^2}{8m_e \cdot a^2} \cdot (2m)^2$$

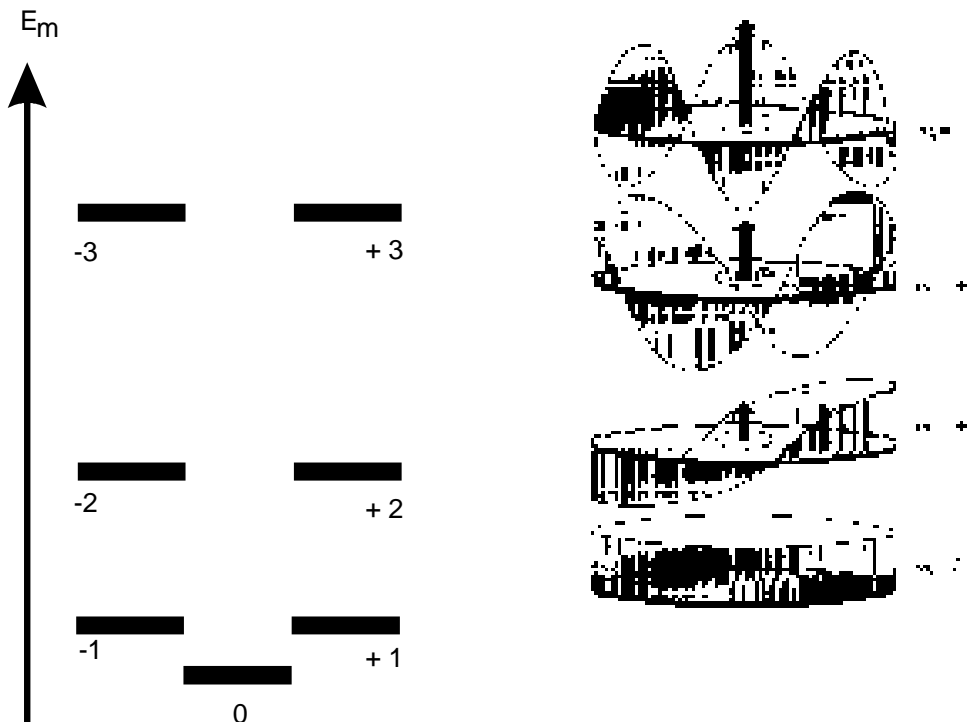
Bahndrehimpuls:

$$l_z = \hbar m$$

Quantenzahlen:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\text{Re}(\Phi_m(\phi)) \propto \cos(m\phi)$$



Figur 7.11 Illustration der Energieeigenwerte und der Realteile der Wellenfunktionen eines Elektrons im Ringkasten.

Zwischenbemerkung:Einige weitere Überlegungen zum Drehimpuls für besonders interessierte Studierende

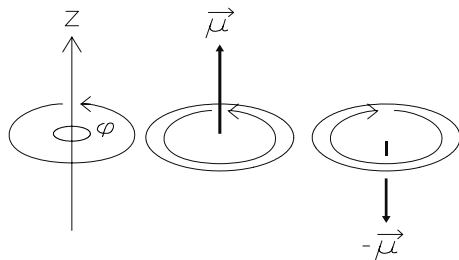
Da für die Quantenzahl  $m$  positive und negative ganze Zahlen zugelassen sind, kann die komplexwertige Wellenfunktion auf folgende Art geschrieben werden:

$$\Phi_m(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{im\phi} \quad \text{mit} \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Die beiden Vorzeichen von  $m$  lassen sich in einem klassischen Bild verstehen. Sie rühren daher, dass das Elektron auf dem Ring zwei Drehrichtungen wählen kann.

Man kann leicht zeigen, dass die Wellenfunktionen  $\Phi_m(\phi)$  orthonormierte Funktionen sind, dass also gilt:

$$\langle \Phi_m(\phi) | \Phi_{m'}(\phi) \rangle = \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_{m'}(\phi) d\phi = \begin{cases} 1 & \text{für } m = m' \\ 0 & \text{für } m \neq m' \end{cases}$$



Figur 7.12 Drehimpuls des Elektrons auf einem Ring.

Das von einem Drehstrom erzeugte magnetische Moment  $\vec{\mu}$  ist gleich der Stromstärke

$$I = -q \frac{\omega}{2\pi} = -q \frac{v}{2\pi R}$$

multipliziert mit dem Flächenvektor  $\vec{F} = \pi R^2 \cdot e_z$  und damit proportional zum Drehimpuls  $\vec{L}$  des Elektrons:

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{F} = -\frac{q}{2M} \cdot \vec{L} \quad \text{mit} \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

In dem oben angegebenen Koordinatensystem ist nur die z-Komponente des Drehimpulses,  $l_z$ , ungleich null:

$$l_z = e_z(x \cdot p_y - y \cdot p_x)$$

In der Quantenmechanik werden die in kartesischen Koordinaten angegebenen Impulskomponenten  $p_x, p_y, p_z$  durch die entsprechenden Impulsoperatoren ersetzt:

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$$

$$p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial y} = \hat{p}_y$$

$$p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial z} = \hat{p}_z$$

Zur Erinnerung:  $\frac{1}{i} = -i$  und  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Mit diesen Beziehungen kann man zeigen, dass für die z-Komponente des Drehimpulsoperators gilt:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Es ist wichtig zu beachten, dass  $\Phi_m(\phi)$  Eigenfunktion des Drehimpulsoperators ist, während die Sinus- und Cosinusfunktionen keine Eigenfunktionen von  $\hat{l}_z$  sind.

$$\hat{l}_z \{ \Phi_m(\phi) \} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \left\{ \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} e^{im\phi} \right\} = \hbar m \cdot \left\{ \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} e^{im\phi} \right\}; \quad \hbar m = \text{Eigenwert von } \hat{l}_z$$

Anwendung von  $\hat{l}_z$  auf die Cosinusfunktion:

$$\hat{l}_z \{ \Psi_m(s) \} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \left\{ \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos(m\phi) \right\} = \frac{\hbar}{i} \cdot \left\{ \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \cdot m(-1) \sin(m\phi) \right\}$$

Damit folgt, dass der Bahndrehimpuls nur mit Hilfe der komplexwertigen Funktionen  $\Phi_m(\phi)$  beschrieben werden kann. Zur Beschreibung der Energieeigenwerte hingegen sind die komplexwertigen und die reellwertigen Funktionen äquivalent.

Bemerkungen zur Lösung  $m = 0$ : Im linearen Kasten würde eine Lösung mit  $n = 0$  zu einer Funktion führen, die im ganzen Bereich  $0 \leq x \leq a$  konstant ist. Eine solche Funktion könnte die Randbedingungen  $\Psi_0(0) = \Psi_0(a) = 0$  nur dann erfüllen, wenn sie im ganzen Bereich gleich null wäre oder wenn sie bei 0 und a Unstetigkeitsstellen aufweisen würde. Für das Teilchen im Ring-Kasten hingegen kann die Wellenfunktion  $\Phi_m(\phi)$  konstant und ungleich null sein und dabei stetig differenzierbar, eindeutig und normierbar bleiben.

Ende der Zwischenbemerkung

---



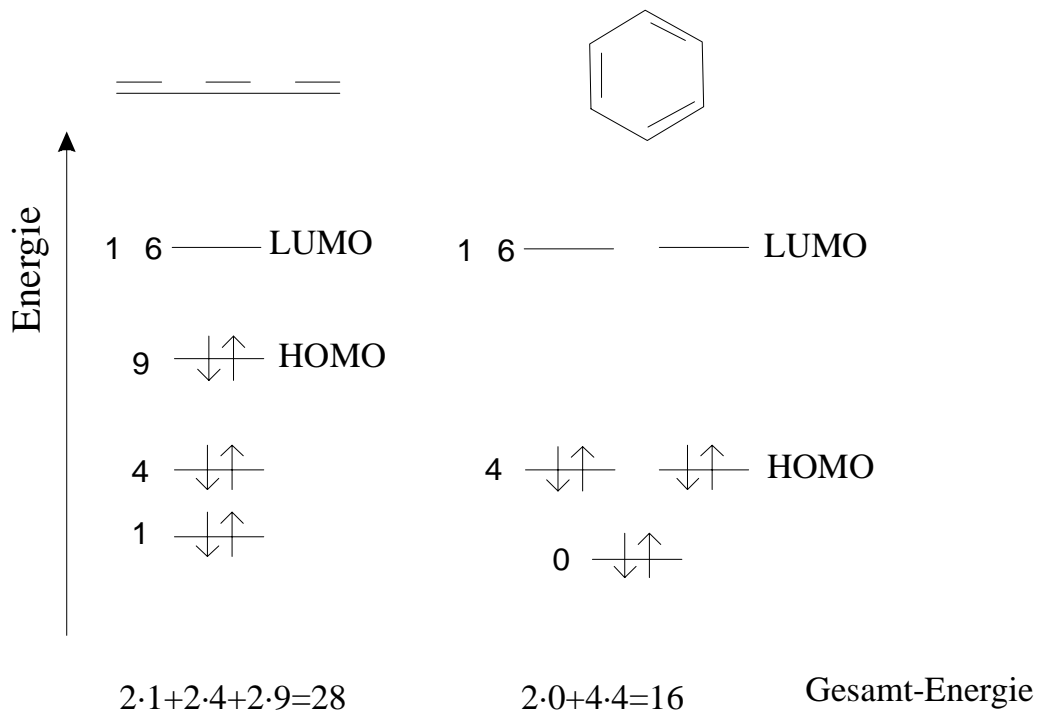
## 7.5 Einige Anwendungen des Elektrons auf einem Ring

Wir wollen zunächst einen Vergleich zwischen offenkettigen und zyklischen  $\pi$ -Systemen anstellen und uns dann um das HOMO und das LUMO sowie den ersten elektronischen Übergang kümmern.

Bei der Erstellung des nachstehenden Diagramms ist das Pauliprinzip berücksichtigt worden, das folgendermassen formuliert werden kann:

**Keine zwei Elektronen dürfen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.**

Die Elektronen sind nach dem Aufbauprinzip eingefüllt, indem zunächst die energieärmsten und dann immer energiereichere Energieniveaus mit so vielen Elektronen aufgefüllt werden, wie es das Pauliprinzip zulässt. Auf diese Art erhält man **die Elektronenkonfiguration** des elektronischen Grundzustandes. Wo nichts anderes angegeben ist, werden wir im folgenden die Energie in Einheiten von  $\left[ \frac{h^2}{8m_e a^2} \right]$  angeben.



Figur 7.13: Vergleich zwischen dem lineare Hexatrien und dem zyklischen Benzol.

Linearer Kasten der Länge L		Ring Kasten vom Umfang a
$n \cdot \lambda/2 = L$	Quantenbedingung	$ m  \cdot \lambda = a$
$n = 1, 2, 3, \dots$	Quantenzahlen	$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
$E_n = \frac{h^2}{8m_e L^2} \cdot n^2$	Energieeigenwerte	$E_m = \frac{h^2}{8m_e a^2} \cdot (2m)^2$
$2 \cdot 1 + 2 \cdot 4 + 2 \cdot 9 = 28$	Gesamtenergie	$2 \cdot 0 + 4 \cdot 4 = 16$
$(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2 (\Psi_3)^2$	Elektronenkonfiguration	$(\Psi_0)^2 (\Psi_1)^4$

Die erste Regel, die aus dieser Gegenüberstellung abgeleitet werden kann, ist:

**Lineare**  $\pi$ -Systeme mit abgeschlossenen Schalen weisen  $Z_\pi = 2 \cdot N$ ,  $N = 1, 2, 3, \dots$ , Elektronen auf.

**Zyklische**  $\pi$ -Systeme mit abgeschlossenen Schalen weisen  $Z_\pi = 2 + 4 \cdot N$ ,  $N = 0, 1, 2, \dots$ , Elektronen auf.

Während im linearen Kasten die Energieniveaus nicht entartet sind, tritt im Kreiskasten für  $|m| > 0$  zweifache Entartung auf. Man kann dies anschaulich so verstehen, dass sich die Elektronen in diesen Niveaus sowohl im Uhrzeigersinn als auch im Gegenuhrzeigersinn bewegen können. Bei vollständig besetzten Niveaus resultiert daraus ein Gesamt-Bahndrehimpuls von 0, weil gleich viele Elektronen im Uhrzeigersinn wie im Gegenuhrzeigersinn drehen. Bei unvollständig gefüllten Schalen werden Gesamt-Bahndrehimpulse von 0, 1, 2, usw. beobachtet.

Die Zulassung der Quantenzahl  $m=0$  und die zweifache Entartung haben zur Folge, dass beim Übergang vom linearen Kasten zum Ring-Kasten eine deutliche Stabilisierung eintritt. Aufgrund dieser Beobachtung kann die zweite Regel, die sogenannte **Hückel-Regel**, formuliert werden:

**Konjugierte zyklische Systeme sind stabil, wenn sie  $(2N + 1)$   $\pi$ -Elektronenpaare aufweisen.**  $N$  ist eine ganze positive Zahl.

Wird durch elektronische Anregung ein Elektron vom HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) ins LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) befördert, so bezeichnet man das als elektronischen  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergang.  $S$  steht dabei für Singulett. Wir haben bereits gesehen, dass das Modell des „Elektrons im linearen Kasten“ wesentlich zum Verständnis des ersten elektronischen Übergangs von Cyaninfarbstoffen



beiträgt.

Wir wollen jetzt die analogen Überlegungen für die aromatische Moleküle Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Hexacen usw. durchführen. Da im elektronischen Grundzustand jedes Orbital mit 2 Elektronen besetzt ist, finden wir durch Vergleich mit Fig. 7.13 für die Quantenzahlen  $m_{HOMO}$  und  $m_{LUMO}$ :

$$m_{HOMO} = \frac{Z_\pi - 2}{4}$$

$$m_{LUMO} = \frac{Z_\pi + 2}{4}$$

$$\mathcal{E}_{HOMO} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{(Z_\pi - 2)^2}{4a^2}$$

$$\mathcal{E}_{LUMO} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{(Z_\pi + 2)^2}{4a^2}$$

Den Zusammenhang zwischen der Kastenlänge  $a$  und der Anzahl  $\pi$ -Elektronen können wir anhand des Benzolrings erkennen:



$$a = Z_{\pi} \cdot d_0$$

$Z_{\pi}$  ist gleich der Anzahl  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Systems und  $d_0$  ist die C=C Bindungslänge, welche in aromatischen Molekülen 1.4 Å beträgt. Einsetzen der Kastenlänge  $a = Z_{\pi} \cdot d_0$  in die Ausdrücke für  $\varepsilon_{LUMO}$  und  $\varepsilon_{HOMO}$  führt zu:

$$\varepsilon_{HOMO} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{1}{4d_0^2} \left( \frac{Z_{\pi} - 2}{Z_{\pi}} \right)^2$$

$$\varepsilon_{LUMO} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{1}{4d_0^2} \left( \frac{Z_{\pi} + 2}{Z_{\pi}} \right)^2$$

Die Einsteinsche Resonanzbedingung für den ersten erlaubten elektronischen Übergang lautet:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}$$

$$\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{1}{4d_0^2} \left[ \left( \frac{Z_{\pi} + 2}{Z_{\pi}} \right)^2 - \left( \frac{Z_{\pi} - 2}{Z_{\pi}} \right)^2 \right]$$

Vereinfachung dieses Ausdrucks führt zu der gesuchten Gleichung:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{2}{d_0^2} \cdot \frac{1}{Z_{\pi}}$$

oder in Wellenzahlen  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$  ausgedrückt:


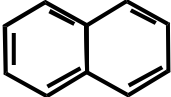
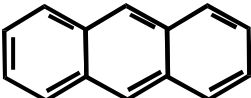
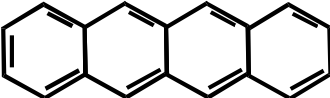
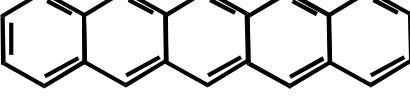
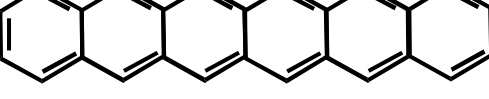
$$\bar{\lambda} = \frac{h}{8m_e} \cdot \frac{2}{d_0^2} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{Z_{\pi}}$$

oder

$$\boxed{\bar{\lambda} = F \cdot \frac{1}{Z_{\pi}}} \quad \text{mit} \quad F = \frac{h}{8m_e} \cdot \frac{2}{d_0^2} \cdot \frac{1}{c} \dots \text{(berechnen Sie } F \text{ in cm}^{-1}\text{)}$$

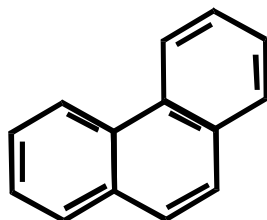
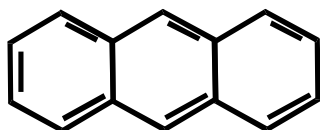
Das ist ein erstaunlich einfacher Zusammenhang zwischen der Energie des ersten elektronischen Übergangs und der Anzahl  $\pi$ -Elektronen des Aromaten. Wir wollen prüfen ob er den experimentellen Beobachtungen entspricht. Die hier diskutierten Moleküle sind in Figur 7.14 zusammengestellt und in Figur 7.15

finden Sie den Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Werten.

	$Z_{\pi}$	$m_{\text{HOMO}}$	$m_{\text{LUMO}}$
	6	1	2
	10	2	3
	14	3	4
	18	4	5
	22	5	6
	26	6	7

Figur 7.14 Einige aromatische Moleküle deren erster elektronischer Übergang mit Hilfe von  $\bar{\lambda} = F \cdot \frac{1}{Z_{\pi}}$  berechnet werden kann.

Bemerkung: Im Anthracen sind 7 Elektronenpaare an der Resonanzstruktur beteiligt, während es im Phenanthren nur 5 sind. Phenanthren entspricht im vorliegenden Zusammenhang einem „gestörten“ Naphthalin.



Vergleich zwischen der Energie der elektronischen Übergänge in Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen und Hexacen und der HOMO/LUMO Energiedifferenz im Ringkasten.

ORIGIN = 1

Experimentell  
beobachtete  
Energie  
der  ${}^1L_a$ -Bande;  
Benzol  
bis  
Hexacen in  $\text{cm}^{-1}$

$$\Delta E_{\text{exp}} := \begin{bmatrix} 49000 \\ 36360 \\ 26700 \\ 21230 \\ 17680 \\ 14730 \end{bmatrix}$$

Naturkonstanten:

$$h := 6.626 \cdot 10^{-34} \quad \text{Js}$$

$$m_e := 8.91 \cdot 10^{-31} \quad \text{kg}$$

$$c := 3 \cdot 10^8 \quad \text{ms}^{-1}$$

Experimentelle CC Bindungslänge:

$$d_0 := 1.4 \cdot 10^{-10} \quad \text{m}$$

Laufzahl:

$$i := 1..6$$

Anzahl  $\pi$  Elektronen:

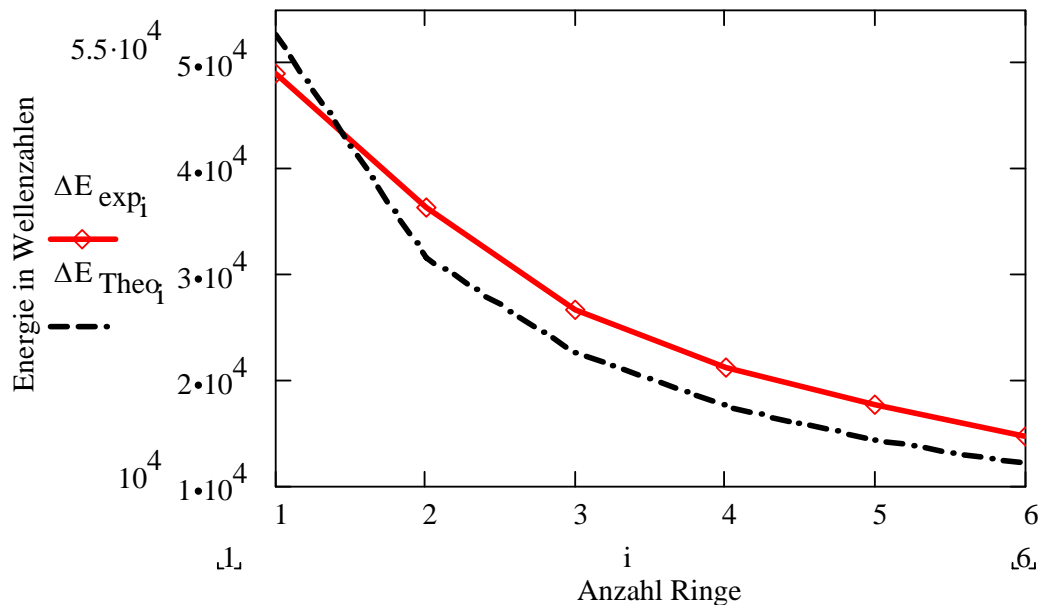
$$Z_{\pi_i} := 6 + (i - 1) \cdot 4$$

Vorfaktor in  $\text{cm}^{-1}$ :

$$F := \frac{h}{8 \cdot m_e} \cdot \frac{2}{d_0^2} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{100}$$

Theoretischer Zusammenhang  
zwischen der Anzahl  $\pi$ -Elektronen und  
der LUMO-HOMO Energiedifferenz:

$$\Delta E_{\text{Theo}_i} := F \cdot (Z_{\pi_i})^{-1}$$



Figur 7.15 Vergleich zwischen dem berechneten ersten elektronischen Übergang und dem Messwert.

Wir haben bis jetzt nur die Absorption von Licht durch Moleküle diskutiert. Ähnlich wie elektronisch angeregte Natriumatome Licht emittieren können, wie wir im Experiment 7.2 anhand der Natrium D-Linien beobachtet haben, können auch elektronisch angeregte Moleküle unter Aussendung eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehren.

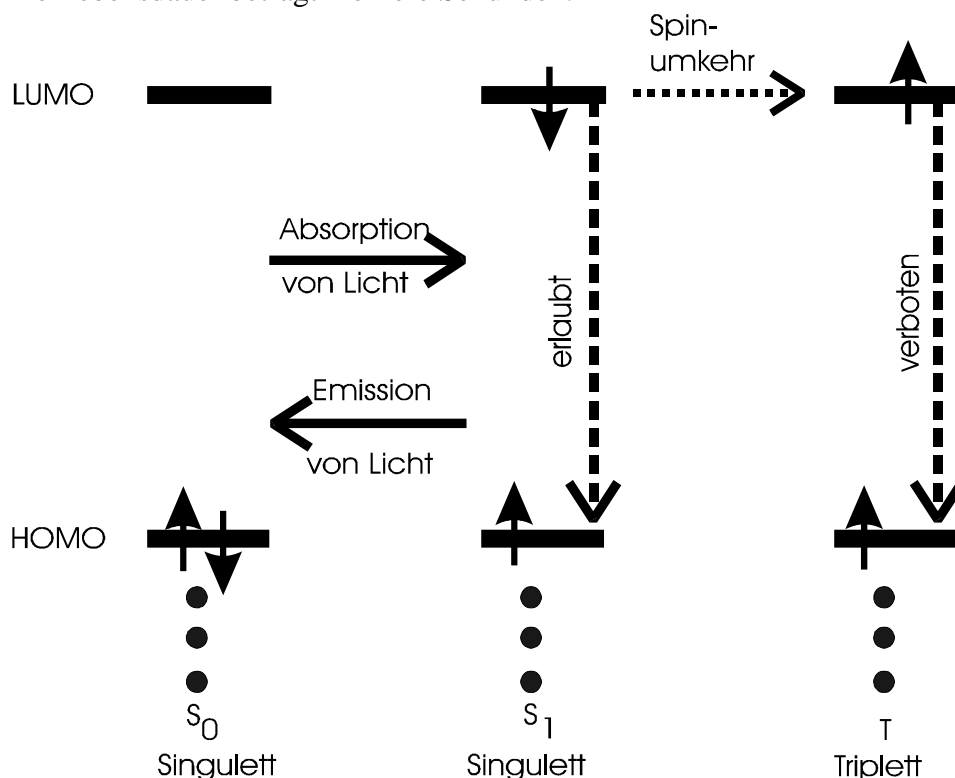
Die Absorption eines Lichtquants erfolgt bei organischen Farbstoffen in etwa  $10^{-15}$  s, also sehr schnell. Stark lumineszierende Farbstoffe senden die absorbierte Energie nach  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  s als Lichtquant wieder aus. Diese Lumineszenz ist gegenüber der Absorption rot verschoben, weil ein kleiner Teil des absorbierten Energiequants als Wärme verloren geht. Bei stark lumineszierenden Farbstoffen sendet jedes oder fast jedes elektronisch angeregte Molekül ein Lichtquant aus. Bei schwach lumineszierenden Farbstoffen wird die Energie der meisten elektronisch angeregten Moleküle in Wärmebewegung umgewandelt und nur einige senden ein Lichtquant aus. — Unter geeigneten Bedingungen kann man auch verbotene Übergänge beobachten. In diesen Fällen kann die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes mehrere Sekunden betragen. — Wir wollen dies im Experiment 7.4 beobachten.

#### Experiment 7.4 Starke, schwache und verbotene Lumineszenz von organischen Farbstoffen

Die auf Seite 7.32 gezeigten Farbstoff zeigen starke **erlaubte** Lumineszenz. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes beträgt einige Nanosekunden.

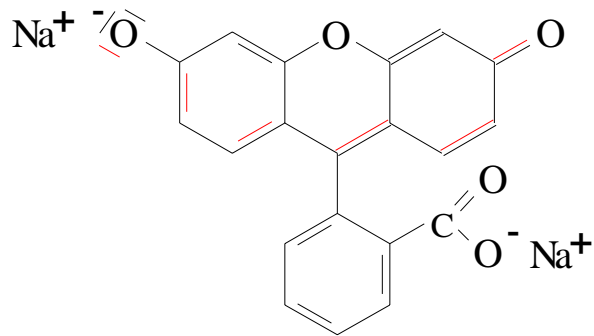
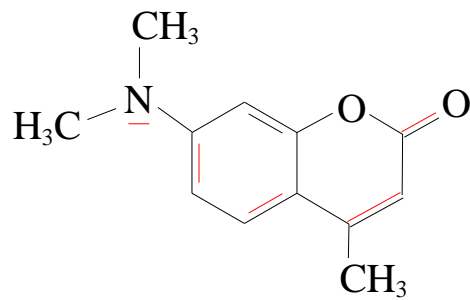
Die Cyaninfarbstoffe zeigen nur schwache **erlaubte** Lumineszenz. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes beträgt weniger als eine Nanosekunde.

Polystyrol, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt worden ist, zeigt kräftige **verbotene** Lumineszenz. Die Lebensdauer beträgt mehrere Sekunden.

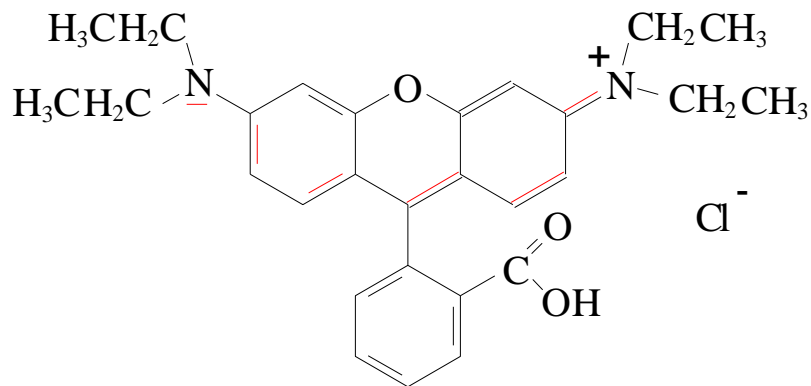


Figur 7.16 Energieniveauschema eines organischen Farbstoffs im elektronischen Grundzustand S<sub>0</sub>, im elektronisch angeregten Zustand S<sub>1</sub> und im Tripletzustand T.

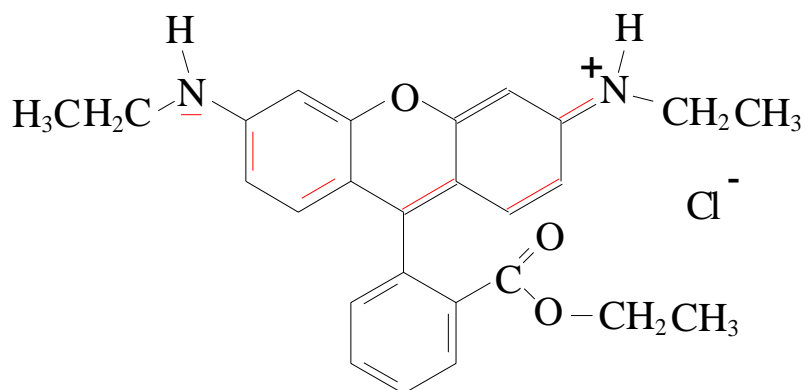
## Lumineszenzfarbstoffe

Fluorescein · Na<sub>2</sub>

Coumarin 311



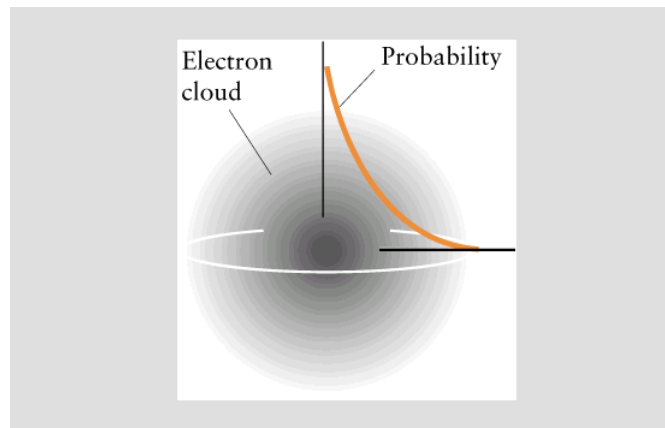
Rhodamin B extra



Rhodamin 6G

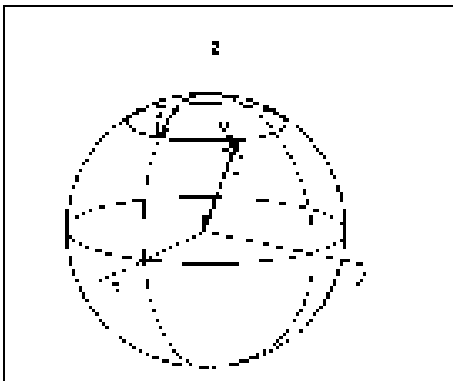
## 7.6 Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besteht aus einem positiv geladenen Kern, dem Proton, und einem Elektron, das als kugelsymmetrische Ladungswolke um den Kern angeordnet ist.



Die Energiezustände, in denen das Wasserstoffatom existieren kann sind heute exakt bekannt und zwar sowohl aus experimentellen Untersuchungen, wie auch aus theoretischen Arbeiten. Das theoretische Problem besteht darin, die Schrödingergleichung  $\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$  mit  $\hat{H} = \hat{T} + V$  zu lösen.

$\hat{T}$  ist der Operator für die kinetische Energie und  $V$  der Operator für die potentielle Energie. Kugelsymmetrische Probleme löst man am besten in Kugelkoordinaten. Das heisst, dass man anstelle der Koordinaten  $(x, y, z)$  die Koordinaten  $(r, \theta, \phi)$  verwendet, mit  $0 \leq \phi \leq 2\pi$  und  $0 \leq \theta \leq \pi$ .



$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

$$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \xrightarrow[\text{transformation}]{\text{Koordinaten -}} \hat{H}\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi)$$

Wir müssen uns an dieser Stelle nicht darum kümmern, wie man dieses Problem mathematisch löst. Die Lösungen selbst hingegen sind von zentraler Bedeutung für das Verständnis des Perioden Systems der Elemente und für das Verständnis der chemischen Bindung. Wir können sie wie folgt zusammenfassen:



1.) Die Wellenfunktion kann als Produkt des Radialteils  $R(r)$  und des winkelabhängigen Teils  $Y(\theta, \phi)$  geschrieben werden:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

2. Die folgenden Energiezustände  $E_n$  sind möglich:

$$E_n = -h \cdot R_H \cdot \frac{1}{n^2}$$

$n$  heisst **Hauptquantenzahl**,  $n$  kann die Werte 1, 2, 3, usw. annehmen.

$R_H$  nennt man Rydbergkonstante ( $R_H = 3.29 \times 10^{15}$  Hz), zu Ehren von Herrn Rydberg.

3. Der Drehimpuls eines Elektrons im H-Atom weist den Wert

$$|l| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

auf, mit  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ,  $l$  heisst **Nebenquantenzahl**

4. Der Drehimpuls um die z-Achse wird (wie beim Elektron auf dem Ring) durch

$$l_z = \hbar \cdot m \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \text{ beschrieben.}$$

$m$  heisst **magnetische Quantenzahl**

5. Eine Analyse der Wellenfunktionen (Orbitale) zeigt, dass sie folgende Form aufweisen:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Als erstes wollen wir die Energiezustände diskutieren:

$$E_n = -h \cdot R_H \cdot \frac{1}{n^2} = -6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3.29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -21.8 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \frac{1}{n^2}$$

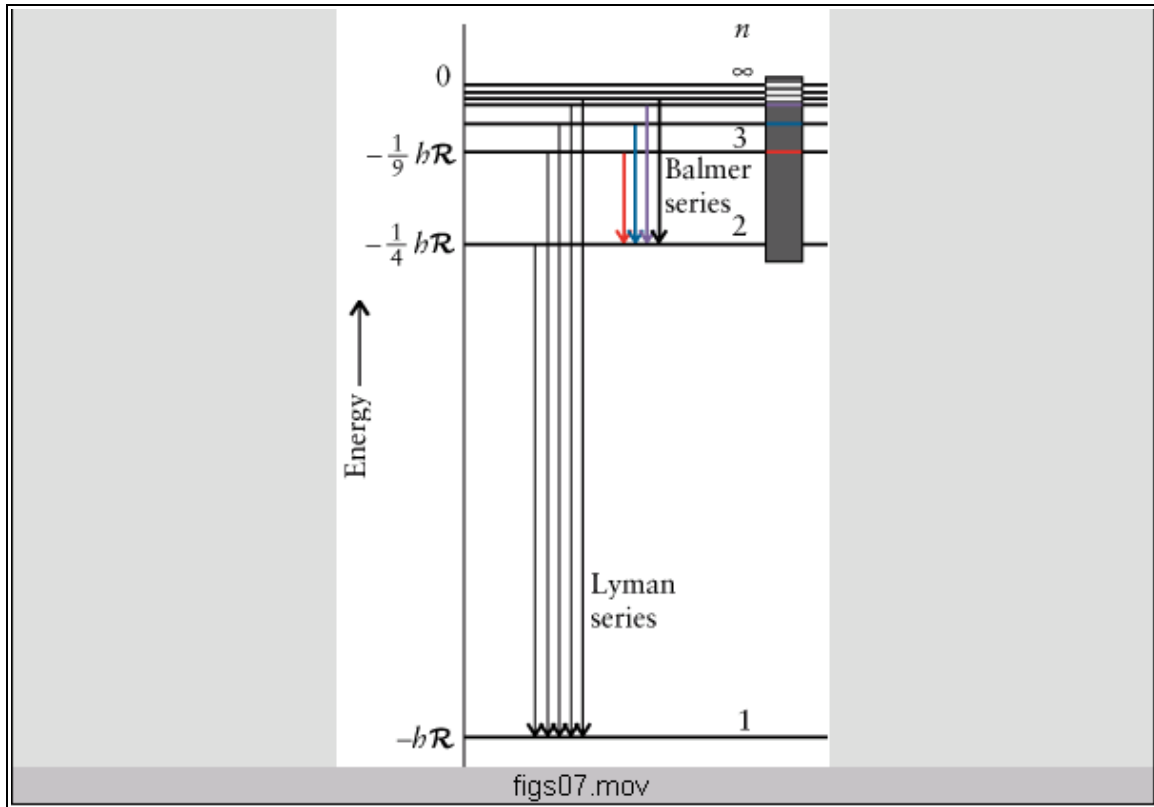
An dieser Stelle ist es günstig, die Energieeinheit 1eV einzuführen.

**1eV entspricht  $1.602 \times 10^{-19}$  J (1eV entspricht auch  $8065.5 \text{ cm}^{-1}$ )**

Damit können wir für die Energiezustände des Wasserstoffatoms schreiben:

$$E_n = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Die folgende Figur entspricht Abbildung 7.11 im LB. Sie zeigt die Energiezustände in Einheiten von  $h \cdot R_H$




Experiment 7.5 Die Balmerserie von atomarem Wasserstoff (rot, grün, blau, violett)



**Balmer the Swiss School Teacher**

“With a few more years of work, I believe I will have discovered the formula for the frequencies of the visible hydrogen spectrum. I will call it the Balmer formula.”



He was right. He had actually discovered the formula for the frequencies of the visible hydrogen spectrum. It is called the Balmer formula. It is given by the following equation:

$$f = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

where  $f$  is the frequency of the light,  $R$  is the Rydberg constant,  $n_f$  is the final principal quantum number, and  $n_i$  is the initial principal quantum number.

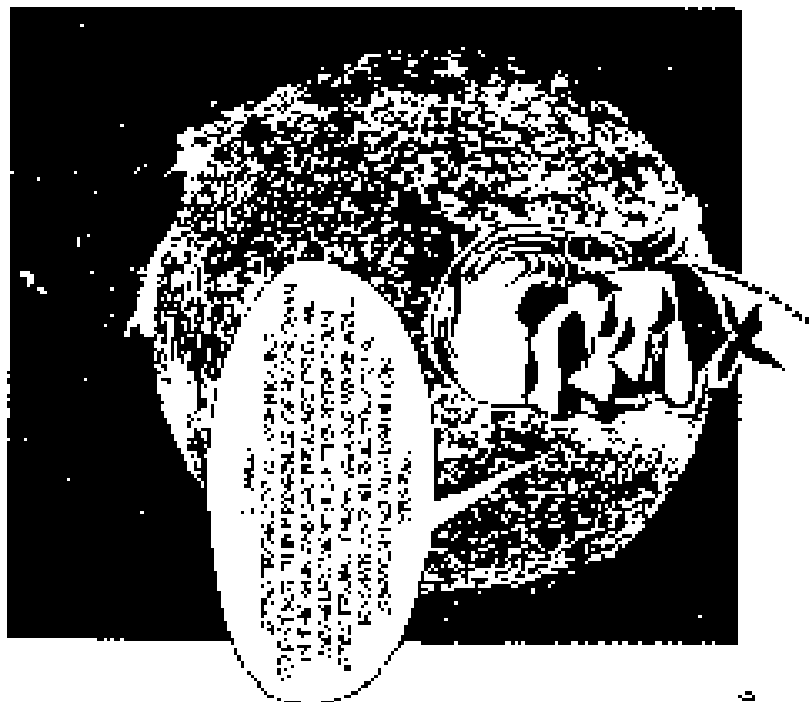
He also discovered the Balmer series of spectral lines. The Balmer series is the set of spectral lines that are emitted by hydrogen atoms when they transition from a higher energy level to the second energy level. The Balmer series is named after Balmer because he was the first to discover it.

### Hydrogen - Test Case for Atomic Structure

So far, using the Bohr model, we have been able to calculate the wavelengths of the visible hydrogen spectrum. We have also been able to calculate the wavelengths of the other hydrogen spectral lines.

But what about the other elements? Can we use the Bohr model to calculate the wavelengths of the visible spectra of other elements? The answer is no. The Bohr model only works for hydrogen.

For many years, the Bohr model of the atom was the only model of the atom that was able to explain the visible spectra of hydrogen. But in 1913, Niels Bohr proposed a new model of the atom. Bohr's model was based on the idea that electrons move in discrete orbits around the nucleus. Bohr's model was able to explain the visible spectra of all the elements.



### Hydrogen Frequencies From Balmer's Formula

Kaiser explains that in an experiment he conducted with 10% alcohol solution of  $H_2$ . For  $20^\circ C$ ,  $n = 1.00027$ , and  $c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$ . He also notes that the measurements are in air.

Table of Hydrogen Spectral Series (Balmer's Equation)

Line	$n_2$	$n_1$	$f$	$\lambda$	$\nu$	$\nu_{air}$
H $\alpha$	3	2	$\frac{5}{16}$	656.3	$1.509 \times 10^{14}$	$1.509 \times 10^{14}$
H $\beta$	4	2	$\frac{7}{8}$	486.1	$2.054 \times 10^{14}$	$2.054 \times 10^{14}$
H $\gamma$	5	2	$\frac{9}{5}$	434.0	$2.278 \times 10^{14}$	$2.278 \times 10^{14}$
H $\delta$	6	2	$\frac{17}{8}$	410.2	$2.418 \times 10^{14}$	$2.418 \times 10^{14}$

He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air. He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air.

### Hydrogen Frequencies From Balmer's Formula

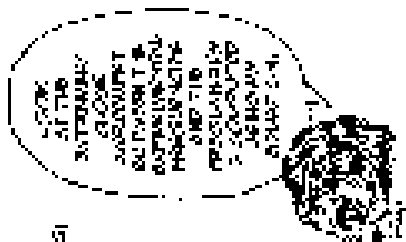
This formula would be a good one to use for the hydrogen spectrum. It would be a good one to use for the hydrogen spectrum.

He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air. He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air.

A comparison of the two sets of measurements is shown in the table below.

Hydrogen Emission Spectra (Wavelengths in nm)

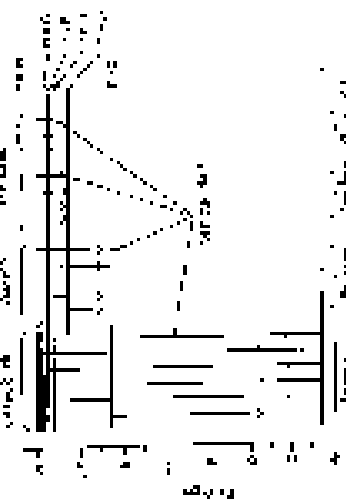
Wavelength (nm)	From Balmer's Formula	From Kaiser's Results
656.3	656.3	656.3
486.1	486.1	486.1
434.0	434.0	434.0
410.2	410.2	410.2



The two sets of measurements are shown in the table below. The two sets of measurements are shown in the table below.

He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air. He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air.

He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air. He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air.



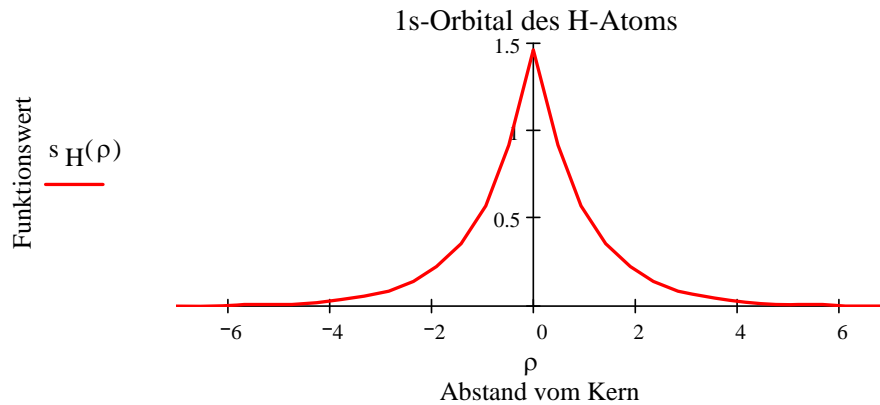
He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air. He also notes that the measurements are in air, and that the measurements are in air.

## Veranschaulichung des 1s Orbitals $s_H$ des Wasserstoffatoms

Konstanten:  $a_0 := 0.529$        $Z := 1$        $\zeta := \frac{Z}{a_0}$        $N := 30$

Abstand  $\rho = r \cdot (Z/a_0)$ :  $\rho := -7 \cdot \zeta, -6.75 \cdot \zeta \dots 7 \cdot \zeta$

1s Orbital:  $N_H := \sqrt{\frac{1}{4 \cdot \pi}} \cdot 2 \cdot \zeta^{\frac{3}{2}}$        $s_H(\rho) := N_H \cdot e^{-|\rho|}$



### 2-dimensionale Darstellungen:

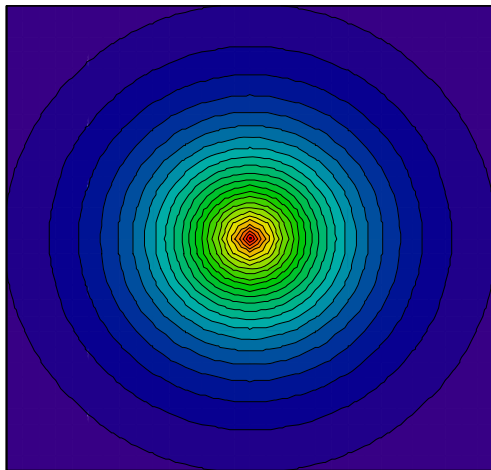
$I := 0..N$

$J := 0..N$

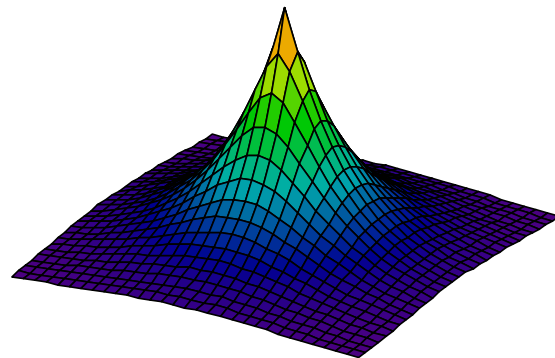
Strecke :=  $3 \cdot \zeta$

Mitte :=  $\frac{\text{Strecke}}{2}$

$x_I := I \cdot \frac{\text{Strecke}}{N} - \text{Mitte}$        $y_J := J \cdot \frac{\text{Strecke}}{N} - \text{Mitte}$        $\rho_{I,J} := \sqrt{(x_I)^2 + (y_J)^2}$        $\psi_{1s_{I,J}} := N_H \cdot e^{-\rho_{I,J}}$



$\Psi_{1s}$



$\Psi_{1s}$

3-dimensionale Darstellung:

Vorgabe für den Ort aller Punkte mit demselben Funktionswert:

funktionswert := 0.3

$s_H(\rho) = \text{funktionswert}$

$r_{\text{gefunden}} := -\ln(\text{funktionswert}) \cdot a_0$

$r_{\text{gefunden}} = 0.637$

Vorgaben für die Berechnung der Grafik:

$m := 0..N$

$n := 0..N$

$r := r_{\text{gefunden}} \quad \theta_m := \frac{2 \cdot \pi \cdot m}{N}$

$\phi_n := \frac{1 \cdot \pi \cdot n}{N}$

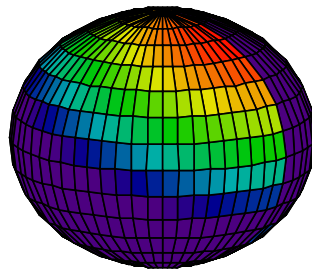
Berechnung der Grafik:

$XX_{m,n} := r \cdot \cos(\theta_m) \cdot \cos(\phi_n)$

$YY_{m,n} := r \cdot \cos(\theta_m) \cdot \sin(\phi_n)$

$ZZ_{m,n} := r \cdot \sin(\theta_m)$

1s Orbital des H-Atoms



XX, YY, ZZ

**12. Zur Theorie  
der Lichterzeugung und Lichtabsorption;  
von A. Einstein.**

---

In einer letztes Jahr erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die Maxwellsche Theorie der Elektrizität in Verbindung mit der Elektronentheorie zu Ergebnissen führt, die mit den Erfahrungen über die Strahlung des schwarzen Körpers im Widerspruch sind. Auf einem dort dargelegten Wege wurde ich zu der Ansicht geführt, daß Licht von der Frequenz  $\nu$  lediglich in Quanten von der Energie  $(R/N)\beta\nu$  absorbiert und emittiert werden könne, wobei  $R$  die absolute Konstante der auf das Grammolekül angewendeten Gasgleichung,  $N$  die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammolekül,  $\beta$  den Exponentialkoeffizienten der Wienschen (bez. der Planckschen) Strahlungsformel und  $\nu$  die Frequenz des betreffenden Lichtes bedeutet. Diese Beziehung wurde entwickelt für einen Bereich, der dem Bereich der Gültigkeit der Wienschen Strahlungsformel entspricht.

Damals schien es mir, als ob die Plancksche Theorie der Strahlung<sup>2)</sup> in gewisser Beziehung ein Gegenstück bildete zu meiner Arbeit. Neue Überlegungen, welche im § 1 dieser Arbeit mitgeteilt sind, zeigten mir aber, daß die theoretische Grundlage, auf welcher die Strahlungstheorie von Hrn. Planck ruht, sich von der Grundlage, die sich aus der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie ergeben würde, unterscheidet, und zwar gerade dadurch, daß die Plancksche Theorie implizite von der eben erwähnten Lichtquantenhypothese Gebrauch macht.

In § 2 der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der Lichtquantenhypothese eine Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreuung hergeleitet.

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 561. 1901.

§ 1. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Lichtquanten.

In § 1 meiner oben zitierten Arbeit habe ich gezeigt, daß die Molekulartheorie der Wärme zusammen mit der Maxwell'schen Theorie der Elektrizität und Elektronentheorie zu der mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Formel für die Strahlung des schwarzen Körpers führt:

$$(1) \quad \rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T.$$

Hierbei bedeutet  $\rho_\nu$  die Dichte der Strahlung bei der Temperatur  $T$ , deren Frequenz zwischen  $\nu$  und  $\nu + 1$  liegt.

Woher kommt es, daß Hr. Planck nicht zu der gleichen Formel, sondern zu dem Ausdruck

$$(2) \quad \rho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

gelangt ist?

Hr. Planck hat abgeleitet<sup>1)</sup>, daß die mittlere Energie  $\bar{E}_\nu$  eines Resonators von der Eigenfrequenz  $\nu$ , der sich in einem mit ungeordneter Strahlung erfüllten Raume befindet, durch die Gleichung

$$(3) \quad \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu$$

gegeben ist. Damit war das Problem der Strahlung des schwarzen Körpers reduziert auf die Aufgabe,  $\bar{E}_\nu$  als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Die letztere Aufgabe aber ist gelöst, wenn es gelingt, die Entropie eines aus einer großen Anzahl im dynamischen Gleichgewicht sich befindender, miteinander in Wechselwirkung stehender, gleich beschaffener Resonatoren von der Eigenfrequenz  $\nu$  zu berechnen.

Die Resonatoren denken wir uns als Ionen, welche um eine Gleichgewichtslage geradlinige Sinusschwingungen auszuführen vermögen. Bei der Berechnung dieser Entropie spielt die Tatsache, daß die Ionen elektrische Ladungen besitzen, keine Rolle; wir haben diese Ionen einfach als Massenpunkte (Atome) aufzufassen, deren Momentanzustand durch ihre momentane Abweichung  $x$  von der Gleichgewichtslage und

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.



durch ihre Momentangeschwindigkeit  $dx/dt = \xi$  vollkommen bestimmt ist.

Damit bei thermodynamischem Gleichgewicht die Zustandsverteilung dieser Resonatoren eine eindeutig bestimmte sei, hat man anzunehmen, daß außer den Resonatoren frei bewegliche Moleküle in beliebig kleiner Zahl vorhanden seien, welche dadurch, daß sie mit den Ionen zusammenstoßen, Energie von Resonator zu Resonator übertragen können; die letzteren Moleküle werden wir bei Berechnung der Entropie nicht berücksichtigen.

Wir könnten  $\bar{E}$ , als Funktion der Temperatur aus dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz ermitteln und würden dadurch zu der ungültigen Strahlungsformel (1) gelangen. Zu dem von Hrn. Planck eingeschlagenen Wege wird man in folgender Weise geführt.

Es seien  $p_1 \dots p_n$  geeignet gewählte Zustandsvariable<sup>1)</sup>, welche den Zustand eines physikalischen Systems vollkommen bestimmen (z. B. in unserem Falle die Größen  $x$  und  $\xi$  sämtlicher Resonatoren). Die Entropie  $S$  dieses Systems bei der absoluten Temperatur  $T$  ist dargestellt durch die Gleichung<sup>2)</sup>:

$$(4) \quad S = \frac{\bar{H}}{T} + \frac{R}{N} \lg \int e^{-\frac{N}{RT} H} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei  $\bar{H}$  die Energie des Systems bei der Temperatur  $T$ ,  $H$  die Energie als Funktion der  $p_1 \dots p_n$  bedeutet, und das Integral über alle möglichen Wertkombinationen der  $p_1 \dots p_n$  zu erstrecken ist.

Besteht das System aus sehr vielen molekularen Gebilden — und nur in diesem Falle hat die Formel Bedeutung und Gültigkeit, so tragen nur solche Wertkombinationen der  $p_1 \dots p_n$  merklich zu dem Werte des in  $S$  auftretenden Integrales bei, deren  $H$  sehr wenig von  $\bar{H}$  abweicht.<sup>3)</sup> Berücksichtigt man dies, so ersieht man leicht, daß bis auf Vernachlässigbares gesetzt werden kann:

$$S = \frac{R}{N} \lg \int_H^{H + \Delta H} dp_1 \dots dp_n,$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

2) l. c. § 6.

3) Folgt aus § 3 und § 4 l. c.

wobei  $\Delta H$  zwar sehr klein, aber doch so groß gewählt sei, daß  $R \lg(\Delta H)/N$  eine vernachlässigbare Größe ist.  $S$  ist dann von der Größe von  $\Delta H$  unabhängig.

Setzt man nun die Variablen  $x_\alpha$  und  $\xi_\alpha$  der Resonatoren an Stelle der  $dp_1 \dots dp_n$  in die Gleichung ein und berücksichtigt man, daß für den  $\alpha^{\text{ten}}$  Resonator die Gleichung

$$\int_{E_\alpha}^{E_\alpha + dE_\alpha} dx_\alpha d\xi_\alpha = \text{konst. } dE_\alpha$$

gilt (da  $E_\alpha$  eine quadratische, homogene Funktion von  $x_\alpha$  und  $\xi_\alpha$  ist), so erhält man für  $S$  den Ausdruck:

$$(5) \quad S = \frac{R}{N} \lg W,$$

wobei

$$(5a) \quad W = \int_H^{H + \Delta H} dE_1 \dots dE_n$$

gesetzt ist.

Würde man  $S$  nach dieser Formel berechnen, so würde man wieder zu der ungültigen Strahlungsformel (1) gelangen. Zur Planckschen Formel aber gelangt man, indem man voraussetzt, daß die Energie  $E_\alpha$  eines Resonators nicht jeden beliebigen Wert annehmen kann, sondern nur Werte, welche ganzzahlige Vielfache von  $\varepsilon$  sind, wobei

$$\varepsilon = \frac{R}{N} \beta \nu.$$

Setzt man nämlich  $\Delta H = \varepsilon$ , so ersieht man sofort aus Gleichung (5a), daß nun  $W$  bis auf einen belanglosen Faktor gerade in diejenige Größe übergeht, welche Hr. Planck „Anzahl der Komplexionen“ genannt hat.

Wir müssen daher folgenden Satz als der Planckschen Theorie der Strahlung zugrunde liegend ansehen:

Die Energie eines Elementarresonators kann nur Werte annehmen, die ganzzahlige Vielfache von  $(R/N)\beta\nu$  sind; die Energie eines Resonators ändert sich durch Absorption und Emission sprunghaft, und zwar um ein ganzzahliges Vielfache von  $(R/N)\beta\nu$ .

Diese Voraussetzung involviert aber noch eine zweite, indem sie im Widerspruch steht mit der theoretischen Grundlage, aus der heraus Gleichung (3) entwickelt ist. Wenn die Energie eines Resonators sich nur sprungweise ändern kann, so kann nämlich zur Ermittlung der mittleren Energie eines in einem Strahlungsraum befindlichen Resonators die übliche Theorie der Elektrizität nicht Anwendung finden, da diese keine *ausgezeichneten* Energiewerte eines Resonators kennt. Es liegt also der Planckschen Theorie die Annahme zugrunde:

Obwohl die Maxwellsche Theorie auf Elementarresonatoren nicht anwendbar ist, so ist doch die *mittlere* Energie eines in einem Strahlungsraume befindlichen Elementarresonators gleich derjenigen, welche man mittels der Maxwellschen Theorie der Elektrizität berechnet.

Der letztere Satz wäre ohne weiteres plausibel, wenn in allen Teilen des Spektrums, die für die Beobachtung in Betracht kommen,  $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$  klein wäre gegen die mittlere Energie  $\bar{E}_\nu$  eines Resonators; dies ist aber durchaus nicht der Fall. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel ist nämlich  $e^{\beta\nu/T}$  groß gegen 1. Man beweist nun leicht, daß nach der Planckschen Strahlungstheorie  $\bar{E}_\nu/\varepsilon$  innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel den Wert  $e^{-\beta\nu/T}$  hat;  $\bar{E}_\nu$  ist also weit kleiner als  $\varepsilon$ . Es kommt also überhaupt nur wenigen Resonatoren ein von Null verschiedener Wert der Energie zu.

Die vorstehenden Überlegungen widerlegen nach meiner Meinung durchaus nicht die Plancksche Theorie der Strahlung; sie scheinen mir vielmehr zu zeigen, daß Hr. Planck in seiner Strahlungstheorie ein neues hypothetisches Element — die Lichtquantenhypothese — in die Physik eingeführt hat.

## § 2. Eine zu erwartende quantitative Beziehung zwischen lichtelektrischer Zerstreung und Voltaeffekt.

Ordnet man die Metalle nach ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit in eine Reihe, so erhält man bekanntlich die Voltasche Spannungsreihe, wobei die Metalle desto lichtempfindlicher sind, je näher sie dem elektropositiven Ende der Spannungsreihe liegen.

Man begreift diese Tatsache bis zu einem gewissen Grade unter alleiniger Zugrundelegung der Annahme, daß die die wirksamen Doppelschichten erzeugenden, hier nicht zu untersuchenden Kräfte nicht an der Berührungsfläche zwischen Metall und Metall, sondern an der Berührungsfläche zwischen Metall und Gas ihren Sitz haben.

Jene Kräfte mögen an der Oberfläche eines an ein Gas angrenzenden Metallstückes  $M$  eine elektrische Doppelschicht erzeugen, welcher eine Potentialdifferenz  $V$  zwischen Metall und Gas entspreche — positiv gerechnet, wenn das Metall das höhere Potential besitzt.

Es seien  $V_1$  und  $V_2$  die Spannungsdifferenzen zweier Metalle  $M_1$  und  $M_2$  bei elektrostatischem Gleichgewichte, falls die Metalle gegeneinander isoliert sind. Bringt man die beiden Metalle zur Berührung, so wird das elektrische Gleichgewicht gestört und es findet ein vollständiger<sup>1)</sup> Spannungsausgleich zwischen den Metallen statt. Dabei werden sich über die vorerwähnten Doppelschichten an den Grenzflächen Metall–Gas einfache Schichten superponieren; diesen entspricht ein elektrostatisches Feld im Luftraume, dessen Linienintegral gleich der Voltadifferenz ist.

Nennt man  $V_{l_1}$  bez.  $V_{l_2}$  die elektrischen Potentiale in Punkten des Gasraumes, welche den einander berührenden Metallen unmittelbar benachbart sind, und  $V'$  das Potential im Innern der Metalle, so ist

$$V' - V_{l_1} = V_1,$$

$$V' - V_{l_2} = V_2,$$

also

$$V_{l_2} - V_{l_1} = V_1 - V_2.$$

Die elektrostatisch meßbare Voltadifferenz ist also numerisch gleich der Differenz der Potentiale, welche die Metalle im Gase annehmen, falls sie voneinander isoliert sind.

Ionisiert man das Gas, so findet im Gasraum eine durch die daselbst vorhandenen elektrischen Kräfte hervorgerufene Wanderung der Ionen statt, welcher Wanderung in den Metallen ein Strom entspricht, der an der Berührungsstelle der Metalle

1) Von der Wirkung der thermoelektrischen Kräfte sehen wir ab.

vom Metall mit größerem  $V$  (schwächer elektropositiv) nach dem Metall mit kleinerem  $V$  (stärker elektropositiv) gerichtet ist.

Es befinde sich nun ein Metall  $M$  isoliert in einem Gase. Seine der Doppelschicht entsprechende Potentialdifferenz gegen das Gas sei  $V$ . Um die Einheit negativer Elektrizität aus dem Metall in das Gas zu befördern, muß eine dem Potential  $V$  numerisch gleiche Arbeit geleistet werden. Je größer  $V$ , d. h. je weniger elektropositiv das Metall ist, desto mehr Energie ist also für die lichtelektrische Zerstreung nötig, desto weniger lichtelektrisch empfindlich wird also das Metall sein.

Soweit übersieht man die Tatsachen, ohne über die Natur der lichtelektrischen Zerstreung Annahmen zu machen. Die Lichtquantenhypothese liefert aber außerdem eine quantitative Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreung. Es wird nämlich einem negativen Elementarquantum (Ladung  $\epsilon$ ) mindestens die Energie  $V\epsilon$  zugeführt werden müssen, um es aus dem Metall in das Gas zu bewegen. Es wird also eine Lichtart nur dann negative Elektrizität aus dem Metall entfernen können, wenn das „Lichtquant“ der betreffenden Lichtart mindestens den Wert  $V\epsilon$  besitzt. Wir erhalten also:

$$V\epsilon \leq \frac{R}{N} \beta \nu,$$

oder

$$V \leq \frac{R}{A} \beta \nu,$$

wobei  $A$  die Ladung eines Grammküls eines einwertigen Ions ist.

Nehmen wir nun an, daß ein Teil der absorbierenden Elektronen das Metall zu verlassen befähigt ist, sobald die Energie der Lichtquanten  $V\epsilon$  übertrifft<sup>1)</sup> — welche Annahme sehr plausibel ist —, so erhalten wir

$$V = \frac{R}{A} \beta \nu,$$

wobei  $\nu$  die kleinste lichtelektrisch wirksame Frequenz bedeutet.

Sind also  $\nu_1$  und  $\nu_2$  die kleinsten Lichtfrequenzen, welche auf die Metalle  $M_1$  und  $M_2$  wirken, so soll für die Voltasche

1) Von der thermischen Energie der Elektronen ist dabei abgesehen.

Spannungsdifferenz  $V_{12}$  der beiden Metalle die Gleichung gelten:

$$-V_{12} = V_1 - V_2 = \frac{R}{A} \beta (v_1 - v_2),$$

oder, wenn  $V_{12}$  in Volt gemessen wird:

$$V_{12} = 4,2 \cdot 10^{-15} (v_2 - v_1).$$

In dieser Formel ist folgender, im großen ganzen jedenfalls gültige Satz enthalten: Je stärker elektropositiv ein Metall ist, desto kleiner ist die unterste wirksame Lichtfrequenz für das betreffende Metall. Es wäre von hohem Interesse zu wissen, ob die Formel auch in quantitativer Beziehung als Ausdruck der Tatsachen zu betrachten ist.

Bern, März 1906.

(Eingegangen 13. März 1906.)

## 8. und 9. Kapitel: Die chemische Bindung

Als Ergänzung zu den Ausführungen im Kapitel 8 des Lehrbuchs, wollen wir die Anziehung zwischen einem einfach geladenen Anion  $An^-(g)$  und einem einfach geladenen Kation  $Kat^+(g)$  in einem isolierten Molekül  $An^-Kat^+(g)$  ausrechnen und das Ergebnis mit experimentellen Werten vergleichen.

KCl ist in der Gasphase ein stabiles Molekül, mit einem Bindungsabstand von 280 pm und einer Dissoziationsenergie  $D_0(KCl)$  von 426 kJ/mol.

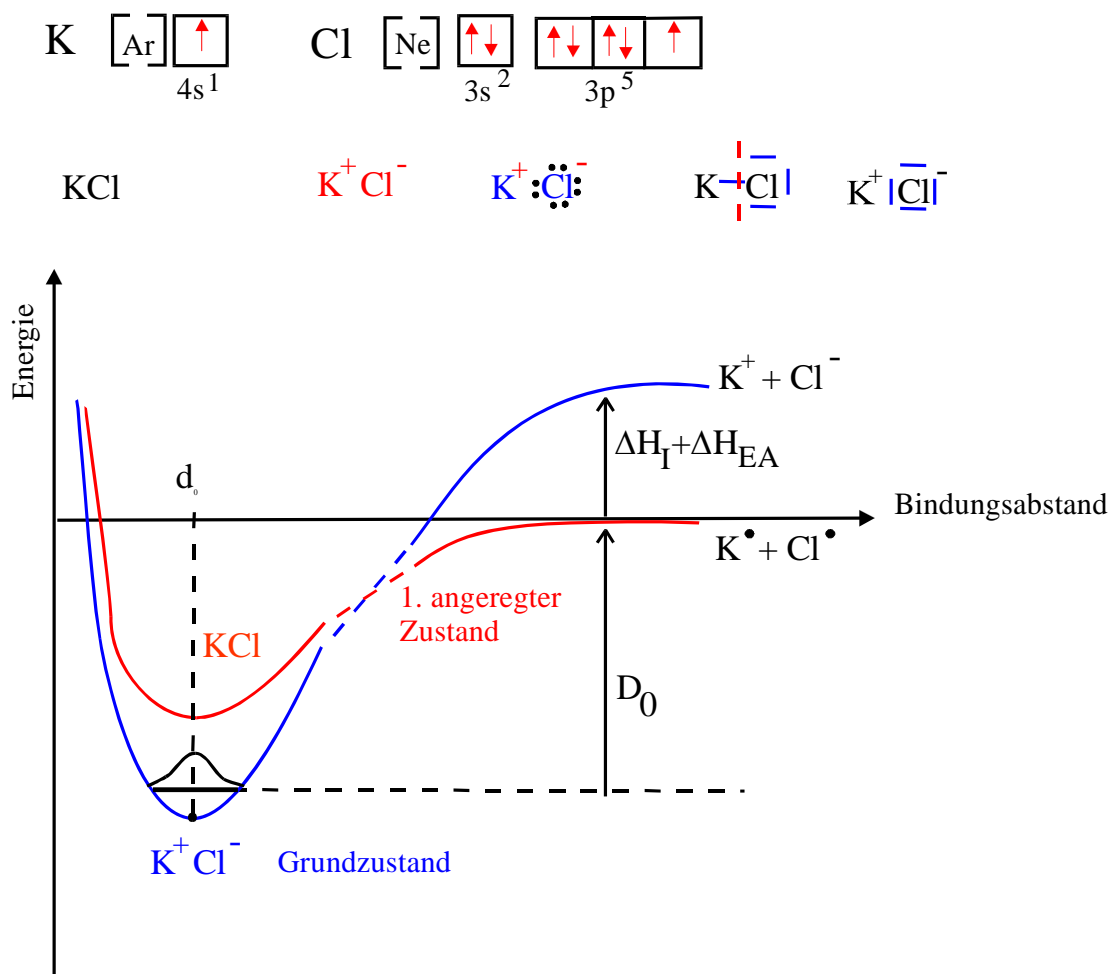
Die Dissoziationsenergie  $D_0(AB)$  des Moleküls A—B ist gleich seiner Gesamtenergie  $E(A—B)$  minus der Energie der Atome A und B  $\{E(A) + E(B)\}$ , in die es zerfällt:

$$D_0(AB) = -\{E(A—B) - [E(A) + E(B)]\}$$

z.B.

$$D_0(KCl) = -\{E(K—Cl) - [E(K\cdot) + E(Cl\cdot)]\}$$

In Figur 8.1 sind einige Schreibweisen dargestellt, die das Zustandekommen des KCl aus seinen Atomen, bzw. Ionen erklären.



Figur 8.1 Das KCl Molekül.

Die Ionenpaar-Bildungsenthalpie für die Bildung des Moleküls (Ionenpaars)  $\text{K}^+\text{Cl}^-(\text{g})$  aus den Ionen  $\text{K}^+(\text{g})$  und  $\text{Cl}^-(\text{g})$  (entsprechend der blauen Kurve in Figur 8.1) setzt sich aus der Enthalpie für die Bildung der Ionen  $\text{K}^+(\text{g})$  und  $\text{Cl}^-(\text{g})$  aus den Atomen und der Dissoziationsenergie  $D_0(\text{KCl})$  zusammen.

### 1. Bildung der freien Ionen $\text{K}^+(\text{g})$ und $\text{Cl}^-(\text{g})$ aus den Atomen $\text{K}(\text{g})$ und $\text{Cl}(\text{g})$ :

			kJmol <sup>-1</sup>
$\text{K}(\text{g})$	→	$\text{K}^+(\text{g}) + \text{e}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{I}}^0 = 418$
$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}(\text{g})$	→	$\text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{EA}}^0 = -349$
$\text{K}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	→	$\text{K}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{I}}^0 + \Delta H_{\text{EA}}^0 = 69$

### 2. Die Dissoziationsenthalpie $D_0(\text{KCl})$ :

			kJ mol <sup>-1</sup>
$\text{KCl}(\text{g})$	→	$\text{K}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$	$D_0(\text{KCl}) = 426$

### 3. Bildung des Ionenpaars $\text{K}^+\text{Cl}^-(\text{g})$ :

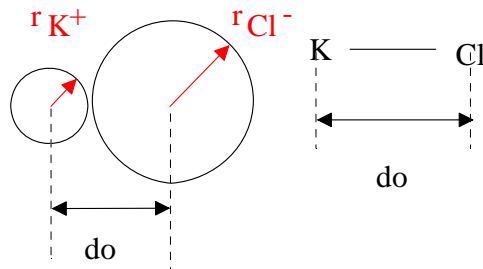
$\text{K}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$	→	$\text{K}^+\text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H_{\text{Ionp}}^0$
$\Delta H_{\text{Ionp}}^0 = -[D_0(\text{KCl}) + \Delta H_{\text{I}}^0 + \Delta H_{\text{EA}}^0]$	→		$\Delta H_{\text{Ionp}}^0 = -495 \text{ kJ/mol}$

Die Ionenpaar-Bildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Ionp}}^0$  für die Bildung von beliebigen Molekülen (Ionenpaaren)  $\text{An}^-\text{Kat}^+(\text{g})$  kann auf analoge Art aus der Dissoziationsenergie  $D_0(\text{AnKat})$  sowie der Ionisierungsenthalpie und der Elektronenaffinität der entsprechenden Atome berechnet werden.

#### Ionenbindung

Als Ionenbindung bezeichnet man die Anziehung zwischen den gegensätzlichen Ladungen von Kationen und Anionen. In diesem Bild stellen wir uns das KCl Molekül als Kation  $\text{K}^+$  mit dem Radius  $r_{\text{K}^+}$  und als Anion  $\text{Cl}^-$  mit dem Radius  $r_{\text{Cl}^-}$  vor, wie in Figur 8.2 skizziert.



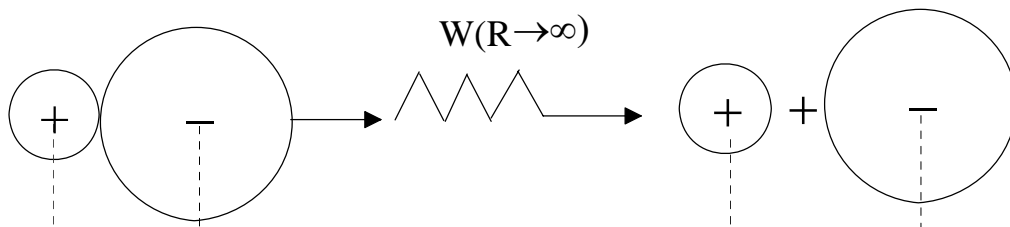


Figur 8.2 Das KCl Molekül als Ionenpaar,  $d_0 = r_{K^+} + r_{Cl^-}$

Falls die Vorstellung richtig ist, dass das KCl Molekül als Ionenpaar aufgefasst werden kann, so ist die elektrostatische Arbeit  $W(R \rightarrow \infty)$ , die geleistet werden muss um zwei entgegengesetzt geladene Kugeln zu trennen, entgegengesetzt gleich gross wie die Enthalpie  $\Delta H^0_{\text{Ionp}}$ :

$$W(R \rightarrow \infty) = -\Delta H^0_{\text{Ionp}}$$

Die Art, wie die elektrostatische Arbeit  $W(R \rightarrow \infty)$  berechnet werden kann, ist in Figur 8.3 illustriert.



Figur 8.3 Arbeit, die für die Trennung des Ionenpaars  $K^+Cl^-(g)$  in die Ionen  $K^+(g)$  und  $Cl^-(g)$  geleistet werden muss.

Die Kraft  $F$ , die zwischen zwei geladenen Kugeln wirkt, wird durch das Coulombsche Gesetz beschrieben:

$$F = \frac{Q_{K^+} \cdot Q_{Cl^-}}{4\pi\epsilon_0 x^2}$$

$Q_{K^+}$  und  $Q_{Cl^-}$  sind die Ladungen der entsprechenden Kugeln,  $x$  ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten der geladenen Kugeln und  $\epsilon_0$  ist die Influenzkonstante. Die für die Trennung der beiden geladenen Kugeln

aufzubringende Arbeit ist gleich der Kraft mal dem Weg  $x$ , der vom Bindungsabstand  $d_0$  bis nach unendlich reicht. Somit gilt für die Arbeit pro Mol:

$$W(R) = N_L \int_{d_0}^R \text{Kraft} \cdot \Delta \text{Weg} = N_L \int_{d_0}^R \frac{Q_{K^+} \cdot Q_{Cl^-}}{4\pi\epsilon_0 \cdot x^2} \cdot dx$$

$$= \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} N_L \int_{d_0}^R \frac{dx}{x^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{d_0} - \frac{1}{R} \right) N_L$$

Für  $R \rightarrow \infty$  wird  $1/R = 0$ . Damit erhalten wir:

$$W(R \rightarrow \infty) = \frac{e^2 N_L}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{d_0}$$

Diese Formel sagt aus, dass die Ionenpaar-Bildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Ionp}}^0 = -W(R \rightarrow \infty)$  für Ionenpaare  $An^- Kat^+(g)$  nur vom Abstand  $d_0$  der Ionen abhängt!

Wir wollen diese Formel mit experimentellen Daten vergleichen. Dazu berechnen wir zunächst den Zahlenwert des konstanten Faktors:

$$\frac{e^2 N_L}{4\pi\epsilon_0} = \frac{(1.602 \cdot 10^{-19} C)^2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{1.112 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}} = 13.89 \cdot 10^{-8} \text{ kJ m mol}^{-1}$$

und erhalten:

$$W(R \rightarrow \infty) = 13.89 \cdot 10^4 \frac{\text{kJ pm mol}^{-1}}{d_0(\text{in pm})}$$

Für KCl erhalten wir daraus:

$$W(R \rightarrow \infty) = 13.89 \cdot 10^4 \frac{\text{kJ mol}^{-1}}{280} = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dieser Wert stimmt fast exakt mit dem experimentellen Wert  $\Delta H_{\text{Ionp}}^0 = -495$  kJ/mol überein.

Wir schliessen daraus, dass die Auffassung  $KCl(g)$  könne als Ionenpaare  $K^+ Cl^-$  aufgefasst werden, physikalisch sinnvoll ist.

Ein umfangreicherer Vergleich von berechneten und gemessenen Ionenpaar-Bildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Ionp}}^0$  ist in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

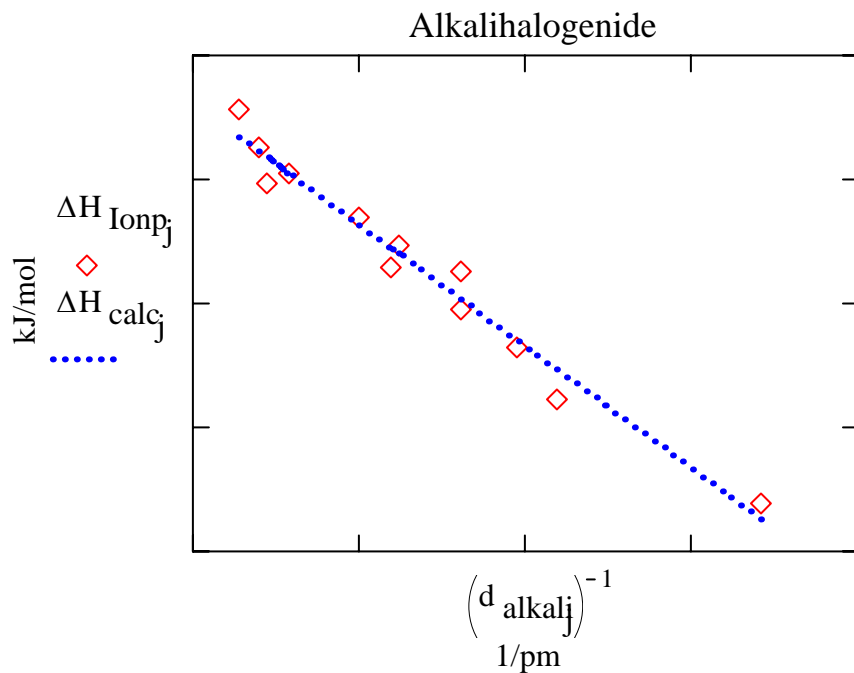
Tabelle 8.1

Ionenpaar-Bildungsenthalpie  $\Delta H^0_{\text{Ionp}}$  und die berechnete elektrostatische Arbeit  $W(R \rightarrow \infty)$ , die geleistet werden muss, um zwei entgegengesetzt geladene Kugeln zu trennen. Die Energien sind in kJ/mol angegeben.

Kat <sup>+</sup> An <sup>-</sup> (g)	d <sub>0</sub> /pm	D <sub>0</sub> (AB)	$\Delta H^0_{\text{T}} + \Delta H^0_{\text{EA}}$	$\Delta H^0_{\text{Ionp}}$	W(R → ∞)
KF	217	489	90	-575	640
KCl	280	426	69	-495	496
KBr	294	382	93	-475	472
KI	305	321	123	-444	455
-----					
NaF	193	511	166	-677	720
NaCl	236	408	145	-553	589
NaBr	250	362	169	-531	556
NaI	290	305	199	-504	479
-----					
LiF	156	570	191	-761	890
LiCl	202	463	170	-635	687
LiBr	217	415	194	-605	640
LiI	239	347	224	-571	581
-----					
AgF	198	347	400	-747	701
AgCl	228	309	379	-688	609
AgBr	239	299	403	-702	581
AgI	254	251	433	-681	546

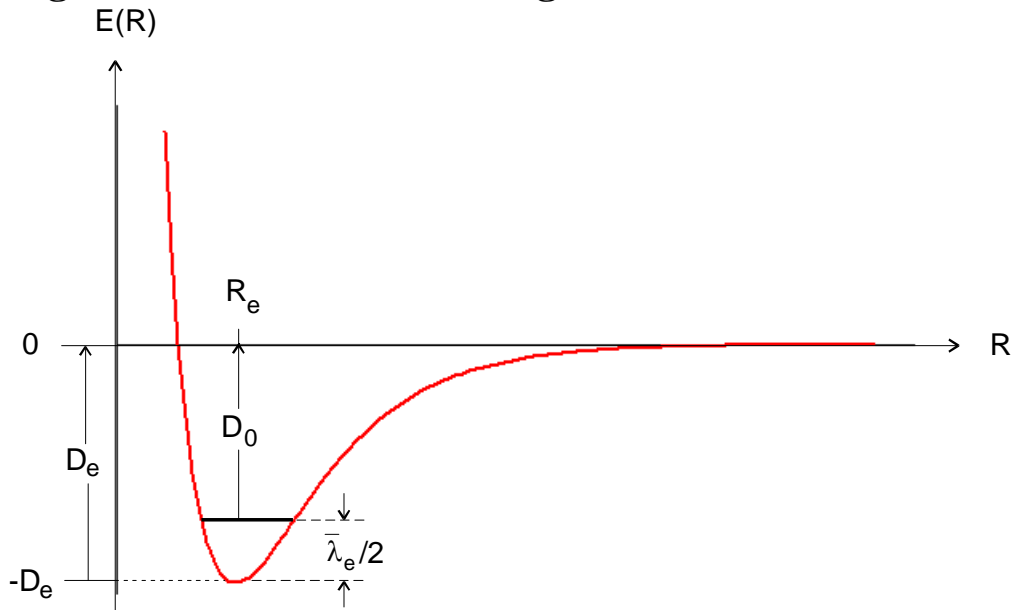
Figur 8.4 illustriert, dass die experimentellen Ionenpaar-Bildungsenthalpien der Alkalihalogenide tatsächlich proportional zu dem inversen Bindungsabstand  $d_0$  ist. Die Silberhalogenide AgF bis AgI passen nicht in diese Reihe.

*Aufgaben:* (a) Ergänzen Sie Tabelle 8.1 durch die entsprechenden Cs Halogenide. (b) Tragen Sie die Ionenpaar-Bildungsenthalpien der Silberhalogenide gegen  $1/d_0$  auf.



Figur 8.4 Lineare Regression der experimentellen Ionenpaar-Bildungsenthalpien von Alkalihalogeniden gegen den inversen Bindungsabstand ( $d_0^{-1}$ ).

## Einige Eigenschaften von zweiatomigen Molekülen



Figur 8.5 Energie eines zweiatomigen Moleküls A-B als Funktion des Bindungsabstandes.

$D_0$  = Dissoziationsenergie

$D_e$  = Tiefe des Potentialtopfs (der Index „e“ steht für „equilibrium“)

- Nullpunkt-Schwingungsenergie

$R_e$  = Bindungsabstand (im Gleichgewicht)

Die Nullpunkt-Schwingungsenergie ist eine Folge der Heisenberg'schen Unschärferelation  $\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ , die es nicht erlaubt, gleichzeitig den Impuls und den Ort eines Teilchens exakt zu kennen ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ). Eine Folge davon ist, dass die Dissoziationsenergie  $D_0$  kleiner ist, als die Tiefe des Potentialtopfs:

$$D_e = D_0 + \frac{\bar{\lambda}_e}{2}$$

Die Schwingungsfrequenz  $\nu_e$  der Grundschiwingung eines zweiatomigen Moleküls kann entsprechend dem Hook'schen Gesetz aus der Kraftkonstanten  $k$  und der reduzierten Masse  $\mu$  berechnet werden:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

oder in Wellenzahlen ausgedrückt ( $c$ =Lichtgeschwindigkeit):

$$\bar{\lambda}_e = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die reduzierte Masse  $\mu$  eines A — B Moleküls berechnet sich aus den Massen der Atome  $m_A$  und  $m_B$  wie folgt:

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Tabelle 8.2

Molmasse  $M$ , Bindungsabstand  $R_e$ , Nullpunkt-Schwingungsenergie  $\bar{\lambda}_e/2$ , Dissoziationsenergie  $D_0$  und Tiefe des Potentialtopfs  $D_e$  einiger zweiatomiger Moleküle ( $1\text{eV} = 8065.5\text{ cm}^{-1}$ ).

Molekül	$M/\text{gmol}^{-1}$	$R_e/\text{pm}$	$\bar{\lambda}_e/\text{cm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$	$D_e/\text{eV}$
$\text{H}_2$	$2 \times 1.0078$	74.14	4401.2	4.478	4.75
$\text{D}_2$	$2 \times 2.0141$	74.15	3115.5	4.556	4.75
${}^7\text{Li}_2$	$2 \times 7.0160$	267.2	351.4	1.03	1.05
${}^{12}\text{C}_2$	$2 \times 12.0000$	131.2	1641.4	3.6	3.70
${}^{35}\text{Cl}_2$	$2 \times 34.9688$	198.78	559.7	2.48	2.51

Wir beobachten, dass der Bindungsabstand und der Potentialtopf von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  gleich gross sind. Hingegen unterscheiden sich die beiden Moleküle in der Nullpunktschwingung und entsprechend in der Dissoziationsenergie  $D_0$ . Dieser Unterschied geht auf die unterschiedliche reduzierte Masse von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  zurück:

$$\mu_{\text{H}_2} = 0.504 \approx 1/2$$

$$\mu_{\text{D}_2} = 1.007 \approx 1$$

Falls die H—H und die D—D Kraftkonstanten gleich gross sind, so können wir

$$\text{aus } \bar{\lambda}_e = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

das Verhältnis der Nullpunkt-Schwingungsenergie  $\bar{\lambda}_e(\text{H}_2)$  zu  $\bar{\lambda}_e(\text{D}_2)$  ausrechnen:

$$\frac{\bar{\lambda}_e(\text{H}_2)}{\bar{\lambda}_e(\text{D}_2)} = \frac{\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{H}_2}}}}{\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{D}_2}}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{D}_2}}{\mu_{\text{H}_2}}} = \sqrt{\frac{1}{1/2}} = \sqrt{2} = 1.414$$

Dieses Ergebnis vergleichen wir mit den experimentellen Daten aus Tabelle 8.2:

$$\frac{\bar{\lambda}_e(\text{H}_2)}{\bar{\lambda}_e(\text{D}_2)} = \frac{4401.2\text{ cm}^{-1}}{3115.5\text{ cm}^{-1}} = 1.413$$

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment bestätigt die Vermutung, dass die H—H und die D—D Kraftkonstanten gleich gross sind. Das heisst, dass die H—H und die D—D Bindung gleich sind. Die Masse der Kerne spielt keine Rolle für die Chemische Bindung. Wegen der Nullpunkt-Schwingungsenergie beeinflusst sie aber die Dissoziationsenergie.

## Anschauliche Interpretation der Schwingungen: Vergleich mit dem klassischen harmonischen Oszillator

Klassisch: Hook'sches Gesetz ( $U(R)$  = potentielle Energie als Funktion des Abstandes;  $F$  = rücktreibende Kraft)

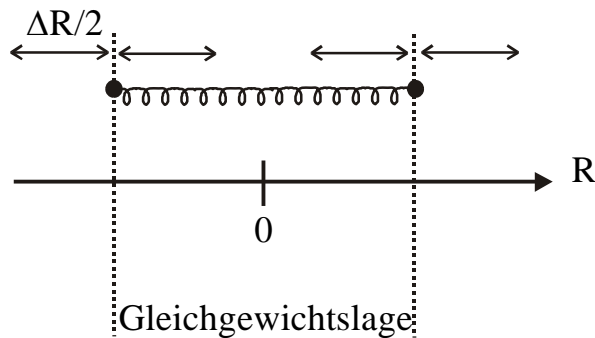
$$U(R) = \frac{1}{2}k \cdot \Delta R^2$$

$$F = -k \cdot \Delta R$$

Kraftkonstante      Auslenkung

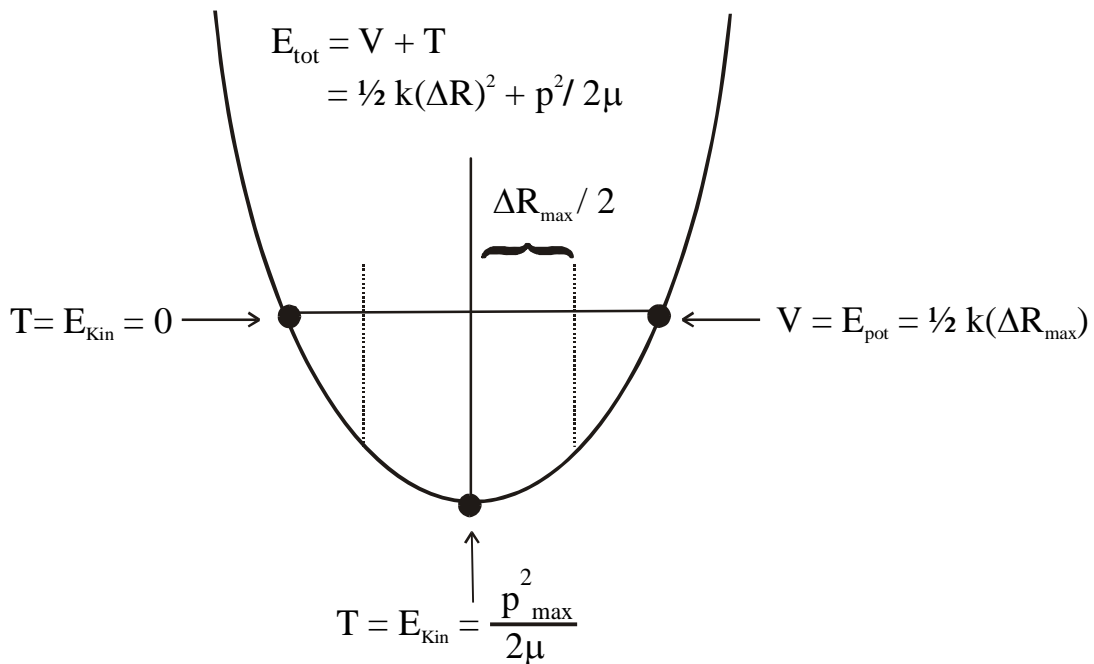
$$F = -\frac{\partial U}{\partial R}$$

(Die rücktreibende Kraft entspricht der Änderung der potentiellen Energie mit dem Abstand.)



Schwingungsfrequenz:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{wobei} \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$



Quantenmechanisch: Heisenberg'sche Unschärferelation

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Konsequenzen aus  $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ :

a) Die Impulsunschärfe kann nicht grösser sein, als der maximale Impuls:

$$\Delta p \leq p_{\max}$$

b) Die Ortsunschärfe wollen wir mit höchstens  $\frac{\Delta R_{\max}}{2}$  annehmen  
(= grösster physikalisch vertretbarer Wert)

$$\Delta x \leq \frac{\Delta R_{\max}}{2}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta p_x &\geq \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{\hbar}{2} = \frac{2\hbar}{2\Delta R_{\max}} = p_{\max} \\ \Delta E &\geq \frac{p_{\max}^2}{2\mu} = \frac{1}{2}k(\Delta R_{\max})^2 = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\hbar}{\Delta R_{\max}} \right)^2 \\ \Rightarrow & (\Delta R_{\max})^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{\mu \cdot k}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta E &\geq \frac{k}{2}(\Delta R_{\max})^2 = \frac{k}{2} \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{\mu k}} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ &\text{wegen } v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ \Delta E &= h \cdot v = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\lambda} \end{aligned}$$

erhalten wir:

$$\Delta E \geq \bar{\lambda}_e / 2$$

Damit haben wir gezeigt, dass die Nullpunktschwingung eine Folge der Heisenberg'schen Unschärferelation ist.



### Das Morse-Potential

Eine sehr gute Beschreibung der Energie von Molekülen als Funktion des Bindungsabstandes,  $E(R)$ , gelingt mit dem sogenannten Morse-Potential. Wir illustrieren dies für die Moleküle  $H_2$ ,  $C_2$  und  $Cl_2$ .

$$c := 3 \cdot 10^{10} \text{ [cm/s]} \quad h := 6.626 \cdot 10^{-27} \text{ [erg}\cdot\text{s]} \quad N_A := 6.022 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]} \quad i := 0..2$$

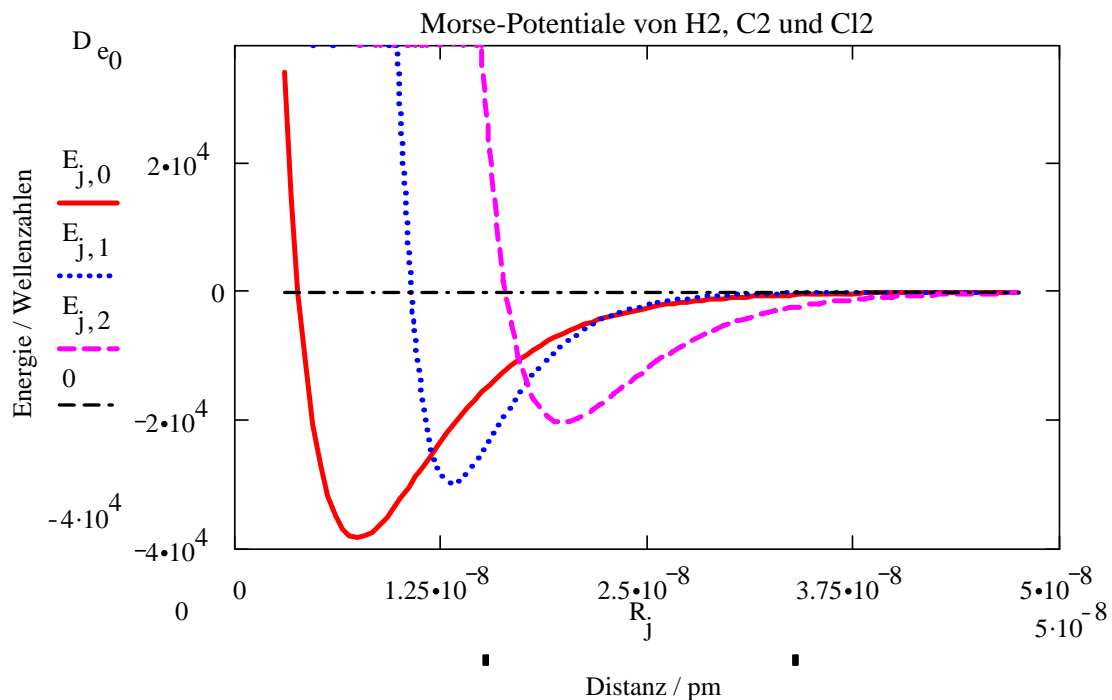
$$\mu := \begin{bmatrix} 0.5039 \\ 6 \\ 17.5 \end{bmatrix} \quad D_e := \begin{bmatrix} 4.75 \\ 3.70 \\ 2.51 \end{bmatrix} \cdot 8065.5 \quad \lambda_e := \begin{bmatrix} 4401.21 \\ 1641.35 \\ 559.7 \end{bmatrix} \quad R_e := \begin{bmatrix} 74.14 \\ 131.2 \\ 198.78 \end{bmatrix} \cdot 10^{-10}$$

$$N := 100$$

$$j := 0..N \quad R_j := \frac{R_{e0}}{2} \cdot \left( .8 + \frac{12 \cdot j}{N} \right) \quad a_i := \lambda_{e_i} \cdot \sqrt{\frac{\mu_i}{D_{e_i}}} \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot c}{h \cdot N_A}}$$

$$U(R, R_e, D_e, a) := D_e \cdot \left[ 1 - e^{-a \cdot (R - R_e)} \right]^2$$

$$E_{j,i} := U(R_j, R_{e_i}, D_{e_i}, a_i) - D_{e_i}$$



**Figur 8.6** Berechnete Potentialkurven der zweiatomigen Moleküle  $H_2$ ,  $C_2$  und  $Cl_2$  als Funktion des Bindungsabstandes. Der Rechnung liegen die experimentellen Werte für die Molmasse  $M$  (ausgedrückt als reduzierte Masse  $\mu$ ), die Tiefe des Potentialtopfs  $D_e$ , die Nullpunkt-Schwingungsenergie  $\bar{\lambda}_e/2$  und für den Bindungsabstand  $R_e$  zugrunde.

## Vergleich zwischen der Dissoziationsenergie $D_0$ und der Gesamtenergie $E_{\text{tot}}$ von zweiatomigen Molekülen

Die Dissoziationsenergie  $D_0(AB)$  des Moleküls A—B ist gleich seiner Gesamtenergie  $E(A—B)$  minus der Energie der Atome A und B  $\{E(A) + E(B)\}$ , in die es zerfällt:

$$D_0(AB) = -\{E(A—B) - [E(A) + E(B)]\}$$

Die Gesamtenergie  $E(A)$  eines Atoms A ist gleich dem negativen Wert der Summe der einzelnen Ionisierungsarbeiten  $I_j$  die aufgebracht werden muss, um alle N Elektronen eines Atoms zu entfernen.

$$E(A) = -\sum_{j=1}^N I_j$$

Das heisst, dass der nackte Atomrumpf plus die unendlich weit entfernten Elektronen als Energienullpunkt dienen.

Einige Beispiele:

H (Atom)	→	H <sup>+</sup> + e	I	=	13.598 eV
			E(H)	=	-13.598 eV
He(Atom)	→	He <sup>+</sup> + e	I <sub>1</sub>	=	24.587 eV
He <sup>+</sup>	→	He <sup>2+</sup> + e	I <sub>2</sub>	=	54.416 eV
			E(He)	=	-79.003 eV
Li(Atom)	→	Li <sup>+</sup> + e	I <sub>1</sub>	=	5.392 eV
Li <sup>+</sup>	→	Li <sup>2+</sup> + e	I <sub>2</sub>	=	75.638 eV
Li <sup>2+</sup>	→	Li <sup>3+</sup> + e	I <sub>3</sub>	=	122.451 eV
			E(Li)	=	-203.481 eV

Tabelle 8.3

Ionisierungsenergie von Elementen in [eV]

Ionisierungsenergien von Elementen in [eV]									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Summe
H	13.60								13.6
He	24.59	54.42							79.0
Li	5.39	75.64	122.45						203.5
Be	9.32	18.21	153.89	217.71					399.1
B	8.30	25.15	37.93	259.37	340.22				671.0
C	11.26	24.38	47.89	64.49	392.08	489.98			1030.0
N	14.53	29.60	47.45	77.47	97.89	552.06	667.03		1486.0
O	13.62	35.12	54.93	77.41	113.90	138.12	739.32	871.39	2043.8
F	17.42	34.97	62.71	87.14	114.24	157.16	185.18	953.89	
								1103.09	2715.8
Ne	21.56	40.96	63.45	97.11	126.21	157.93	207.27	239.09	
								1195.80	
								1362.16	3511.5

Tabelle 8.4

Vergleich zwischen der Dissoziationsenergie und der Gesamtenergie von Molekülen in [eV].

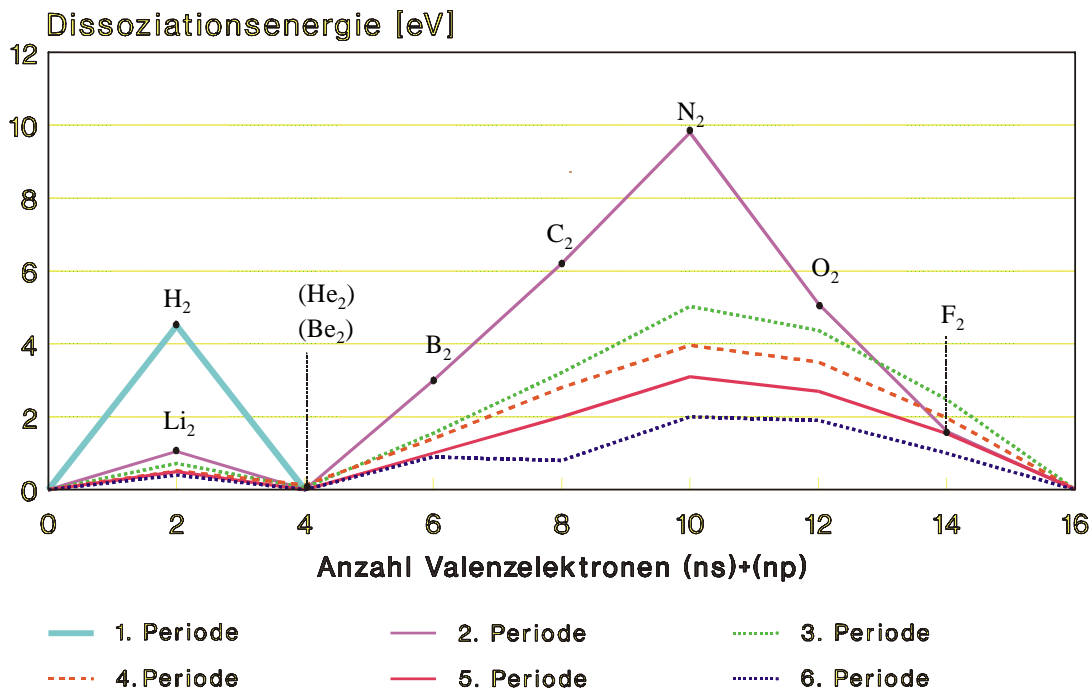
Vergleich Dissoziationsenergie mit der Gesamtenergie in [eV]			
	$D_0$	$E_{\text{tot}}$	% $D_0$ von $ E_{\text{tot}} $
H <sub>2</sub>	4.48	-31.7	14.1
He <sub>2</sub>	~ 0.0	-158.0	0
Li <sub>2</sub>	1.05	-408.5	0.26
Be <sub>2</sub>	~ 0.0	-798.3	0
B <sub>2</sub>	3.0	-1344.9	0.22
C <sub>2</sub>	6.21	-2066.4	0.3
N <sub>2</sub>	9.76	-2981.8	0.33
O <sub>2</sub>	5.12	-4092.7	0.12
F <sub>2</sub>	1.60	-5433.2	0.03
Ne <sub>2</sub>	0.002	-7023.0	0
Na <sub>2</sub>	0.72	-8839.6	0.008

Bereits diese beschränkte Information zeigt, dass es zwischen der Gesamtenergie eines Moleküls und seiner Dissoziationsenergie keinen Zusammenhang gibt.

Tabelle 8.5

Gegenüberstellung: Anzahl Valenzelektronen - Dissoziationsenergie.

Gegenüberstellung: Anzahl Valenzelektronen - Dissoziationsenergie							
n = 1	(ns)	(np)	D <sub>0</sub> [eV]	n = 2	(ns)	(np)	D <sub>0</sub> [eV]
H <sub>2</sub>	2		4.48	Li <sub>2</sub>	2		1.05
He <sub>2</sub>	4		~ 0.0	Be <sub>2</sub>	4		~ 0.0
				B <sub>2</sub>	4	2	3.0
				C <sub>2</sub>	4	4	6.2
				N <sub>2</sub>	4	6	9.8
				O <sub>2</sub>	4	8	5.1
				F <sub>2</sub>	4	10	1.6
				Ne <sub>2</sub>	4	12	0.0
n = 3	(ns)	(np)	D <sub>0</sub> [eV]	n = 4	(ns)	(np)	D <sub>0</sub> [eV]
Na <sub>2</sub>	2		0.72	K <sub>2</sub>	2		0.51
Mg <sub>2</sub>	4		0.05	Ca <sub>2</sub>	4		0.13
Al <sub>2</sub>	4	2	1.55	Ga <sub>2</sub>	4	2	1.4
Si <sub>2</sub>	4	4	3.21	Ge <sub>2</sub>	4	4	2.8
P <sub>2</sub>	4	6	5.03	As <sub>2</sub>	4	6	3.96
S <sub>2</sub>	4	8	4.37	Se <sub>2</sub>	4	8	~ 3.5
Cl <sub>2</sub>	4	10	2.48	Br <sub>2</sub>	4	10	1.97
Ar <sub>2</sub>	4	12	0.01	Kr <sub>2</sub>	4	12	0.02
n = 5	(ns)	(np)	D <sub>0</sub> [eV]	n = 6	(ns)	(np)	D <sub>0</sub> [eV]
Rb <sub>2</sub>	2		0.49	Cs <sub>2</sub>	2		0.4
Sr <sub>2</sub>	4		~ 0.0	Ba <sub>2</sub>	4		~ 0.0
In <sub>2</sub>	4	2	1.0	Tl <sub>2</sub>	4	2	0.9
Sn <sub>2</sub>	4	4	2.0	Pb <sub>2</sub>	4	4	0.8
Sb <sub>2</sub>	4	6	3.1	Bi <sub>2</sub>	4	6	2.0
Te <sub>2</sub>	4	8	2.7	Po <sub>2</sub>	4	8	1.9
I <sub>2</sub>	4	10	1.54	At <sub>2</sub>	4	10	...
Xe <sub>2</sub>	4	12	0.02	Rn <sub>2</sub>	4	12	~ 0.0



Figur 8.7 Zusammenhang zwischen der Dissoziationsenergie und der Anzahl Valenzelektronen der homonuklearen zweiatomigen Moleküle der Hauptgruppenelemente.

Figur 8.7 zeigt, dass es zwischen der Dissoziationsenergie und der Anzahl Valenzelektronen der zweiatomigen homonuklearen Moleküle der Hauptgruppenelemente einen systematischen Zusammenhang gibt.

Die Beobachtung, dass es zwischen der Gesamtenergie und der Dissoziationsenergie von Molekülen keinen erkennbaren Zusammenhang gibt, dass hingegen ein auffälliger Zusammenhang zwischen der Anzahl Valenzelektronen und der Dissoziationsenergie von homonuklearen zweiatomigen Molekülen beobachtet werden kann, führt zur Idee, dass es möglich sein sollte, den wichtigsten Teil der chemischen Bindung ausgehend von einer Vernachlässigung der inneren Schalen zu beschreiben und dass es möglich sein sollte, die Molekülwellenfunktionen als Linearkombination von Atomwellenfunktionen zu beschreiben. Diese Vorstellung hat sich zumindest für das qualitative Verständnis der chemischen Bindung als sehr fruchtbar erwiesen.

Die einfachste Möglichkeit, der besonderen Bedeutung der Valenzelektronen Rechnung zu tragen, besteht darin, dass man sie in chemischen Formeln explizit hinschreibt. Das führt zu den sogenannten **Lewis Formeln**, die sich als sehr nützlich erwiesen haben.

Regel: Lewis Formeln von Verbindungen der Hauptgruppenelemente werden so geschrieben, dass die Valenzelektronen direkt abzählbar sind.

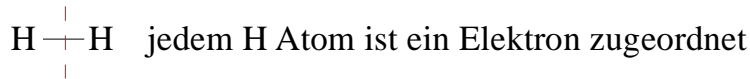
Ein Punkt bedeutet ein Elektron.

Ein Strich bedeutet zwei Elektronen.

Tabelle 8.6 Lewisformel für Atome

H ·							<i>He</i>
Li ·	<i>Be</i>	$\dot{B}$	$\overline{C}$	$\cdot \overline{N}$	$ \overline{O} $	$ \overline{F} $	$ \overline{Ne} $
Na ·	<i>Mg</i>	$\dot{Al}$	$\overline{Si}$	$\cdot \overline{P}$	$ \overline{S} $	$ \overline{Cl} $	$ \overline{Ar} $
K ·	<i>Ca</i>	$\dot{Ga}$	$\overline{Ge}$	$\cdot \overline{As}$	$ \overline{Se} $	$ \overline{Br} $	$ \overline{Kr} $
Rb ·	<i>Sr</i>	$\dot{In}$					$ \overline{Xe} $
Cs ·	<i>Ba</i>						$ \overline{Rn} $

Tabelle 8.7 Lewisformeln einiger homonuklearer zweiatomiger Moleküle



|He                      He|                      H und He nehmen eine besondere Stellung ein!

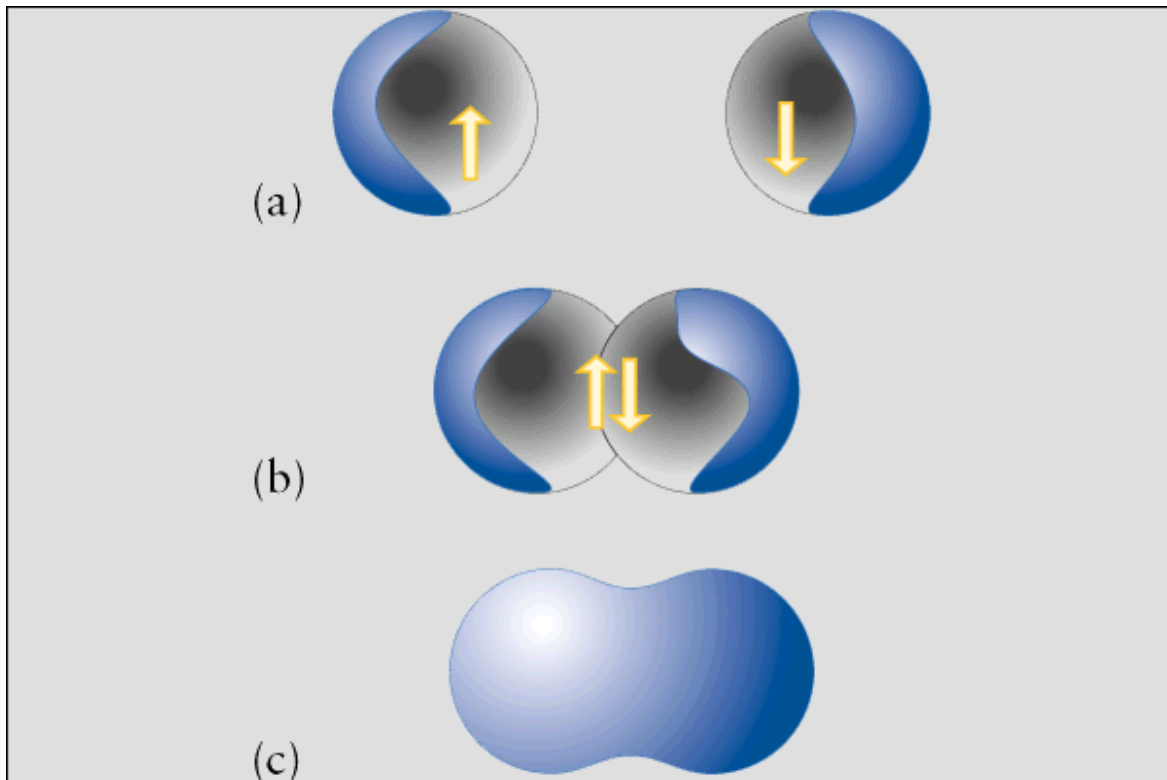
	Oktett		stabil		
	ja	Nein	isolierbar	isoliert	
Li $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ Li		✓	✓	—	Na $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ Na
Be $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ Be		✓	—	—	Mg $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ Mg
B $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ B		✓	✓	—	Al $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ Al
C $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ C		✓	✓	—	Si $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ Si
N $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ N	✓		✓	✓	P $\begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array}$ P
$\overline{\text{O}} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \overline{\text{O}}$	✓		✓	✓	$\overline{\text{S}} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \overline{\text{S}}$
$\overline{\text{F}} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \overline{\text{F}}$	✓		✓	✓	$\overline{\text{Cl}} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \overline{\text{Cl}}$
$\overline{\text{Ne}} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \overline{\text{Ne}}$	✓		—	—	$\overline{\text{Ar}} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \overline{\text{Ar}}$

**Aufgabe:** Ergänzen sie Tabelle 8.7 durch die homonuklearen zweiatomigen Hauptgruppen-Moleküle der 4., 5. und 6. Periode (also  $\text{K}_2, \dots; \text{Rb}_2, \dots$  und  $\text{Cs}_2, \dots$ ).

Eine anschauliche Art, sich das Zustandekommen der chemischen Bindung zwischen zwei H-Atomen vorzustellen, kann wie folgt skizziert werden:



Weil jedes Elektron einen Spin aufweist und weil die Elektronen delokalisiert sind, kann diese Situation auch wie in Figur 8.8 gezeigt, skizziert werden.



Figur 8.8 Veranschaulichung des Zustandekommens der kovalenten Bindung zwischen zwei H-Atomen oder zwischen zwei Alkali-Atomen.

Diese Art, sich die chemische Bindung vorzustellen, bedarf noch einiger Ergänzungen.

Sie kann zum Beispiel nicht erklären, weshalb  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{Li}_2^+$  usw. stabil sind.

Sie kann auch nicht erklären, weshalb  $\text{He}_2$  instabil,  $\text{He}_2^+$  aber stabil ist.

Sie kann nicht erklären, weshalb es elektronisch angeregte Zustände gibt.

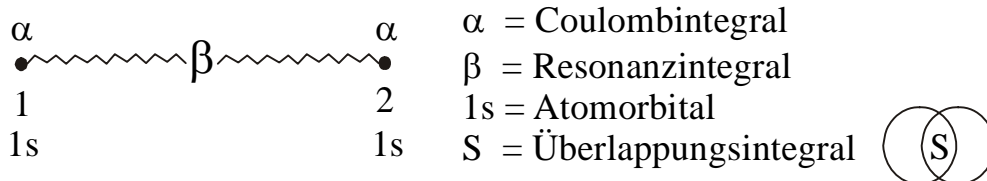
Sie kann nicht quantitativ formuliert werden.

Die einfachste quantitative aber bereits sehr mächtige Theorie für die Beschreibung der chemischen Bindung ist die sogenannte LCAO-MO Theorie (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals to form **M**olecular **O**rbitals).

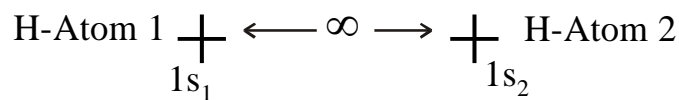
Wir wollen die wichtigsten Ideen und Ergebnisse dieser Theorie am  $\text{H}_2$  Molekül erklären und sie dann für beliebige homonukleare zweiatomige Moleküle verallgemeinern.



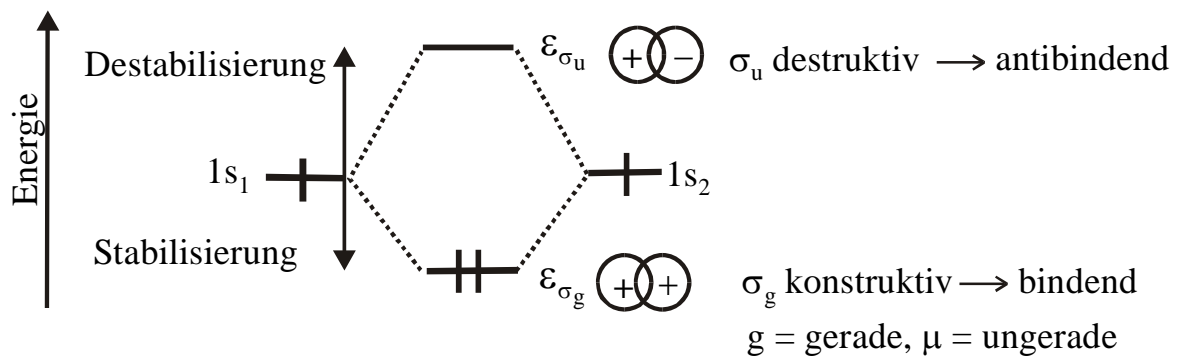
## LCAO - MO, erklärt am H<sub>2</sub> Molekül H — H



Ausgangssituation: Zwei  $\infty$  weit voneinander entfernte H-Atome.



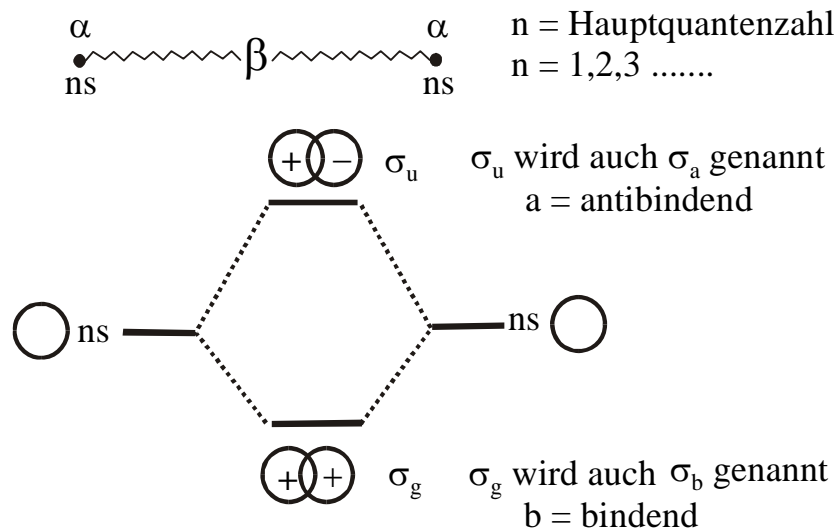
Wenn sich die beiden H-Atome nähern, so kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden 1s Energieniveaus, bei der die Anzahl Energieniveaus konstant bleibt. Die beiden 1s Atomorbitale können konstruktiv und destruktiv interferieren und erzeugen so ein gegenüber der Ausgangslage stabilisiertes und ein destabilisiertes Energieniveau. Man kann diese wie folgt zeichnen:



**Quantitativ:** Man kann zeigen, dass folgendes gilt:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\sigma_u} &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S}, & \sigma_u &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (1s_1 - 1s_2) \\ \epsilon_{\sigma_g} &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, & \sigma_g &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (1s_1 + 1s_2) \end{aligned}$$

Für eine quantitative Auswertung siehe LCAOMO\_H2\_Molekuel.mcd

Verallgemeinerung:

Analog, wie beim Aufbau des Periodensystems, gilt das AUFBAUPRINZIP für das Einfüllen von Elektronen

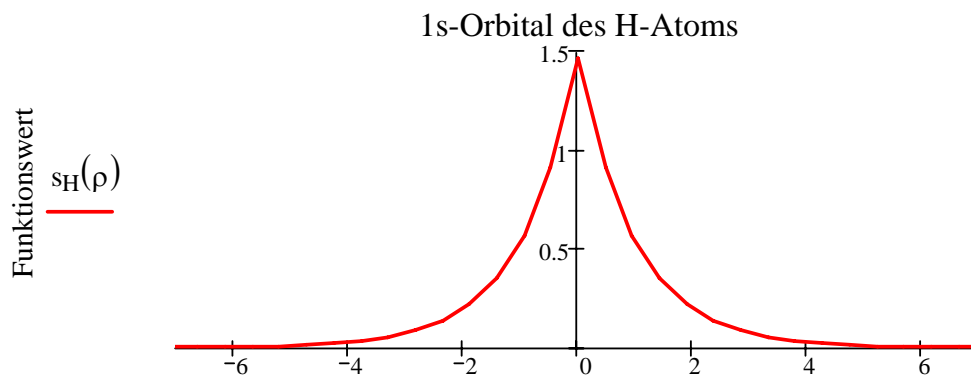
Anzahl Elektronen	Ionen, Moleküle	Sabilität	BO
1	$\text{H}_2^+$ , $\text{Li}_2^+$ , $\text{Na}_2^+$ , $\text{K}_2^+$ , $\text{Cs}_2^+$ , $\text{Rb}_2^+$ , $\text{Cu}_2^+$ , $\text{Ag}_2^+$ , $\text{Au}_2^+$	$\checkmark$ $\checkmark$	1
2	$\text{H}_2$ , $\text{Li}_2$ , $\text{Na}_2$ , $\text{K}_2$ , $\text{Cs}_2$ , $\text{Rb}_2$ , $\text{Cu}_2$ , $\text{Ag}_2$ , $\text{Au}_2$	$\checkmark$ $\checkmark$	2
3	$\text{He}_2^+$ , $\text{Be}_2^+$ , $\text{Mg}_2^+$ , $\text{Ca}_2^+$ , $\text{Sr}_2^+$ , $\text{Ba}_2^+$ , $\text{Zn}_2^+$ , $\text{Cd}_2^+$ , $\text{Hg}_2^+$	$\checkmark$ $\checkmark$	1
	$(\text{H}_2^-)$ , $\text{Li}_2^-$ , $\text{Na}_2^-$ , $\text{K}_2^-$ , $\text{Cs}_2^-$ , $\text{Rb}_2^-$ , $\text{Cu}_2^-$ , $\text{Ag}_2^-$ , $\text{Au}_2^-$ ,	$\checkmark$ $\checkmark$	
4	$\text{He}_2$ , $\text{Be}_2$ , $\text{Mg}_2$ , $\text{Ca}_2$ , $\text{Sr}_2$ , $\text{Ba}_2$ , $\text{Zn}_2$ , $\text{Cd}_2$ , $\text{Mg}_2$ ,	nicht stabil	0

## Veranschaulichung der LCAOMO-Idee am Wasserstoffmolekül

Zunächst wollen wir uns nochmals das 1s Orbital ansehen, das hier  $s_H$  bezeichnet wird.

Konstanten:  $a_0 := 0.529$   $Z := 1$   $\zeta :$   
 Abstand  $\rho=r \cdot (Z/a_0)$ :  $\rho := -7 \cdot \zeta, -6.75 \cdot \zeta .. 7 \cdot \zeta$

1s Orbital:  $N_H := \sqrt{\frac{1}{4 \cdot \pi}} \cdot 2 \cdot \zeta^{\frac{3}{2}}$   $s_H(\rho) := N_H \cdot e^{-|\rho|}$



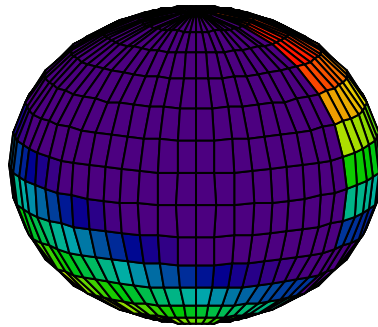
### Dreidimensionale Darstellung:

Vorgabe für den Ort aller Punkte mit demselben Funktionswert: funktionswert := 0.3  $s_H(\rho) = \text{funktionswert}$   
 rgefunden :=  $-\ln(\text{funktionswert}) \cdot a_0$  rgefunden = 0.637

Vorgaben für die Berechnung der Grafik: NN := 30  $m := 0.. NN$   $n := 0.. NN$   
 $r := \text{rgefunden}$   $\phi_m := \frac{2 \cdot \pi \cdot m}{NN}$   $\theta_n := \frac{1 \cdot \pi \cdot n}{NN}$

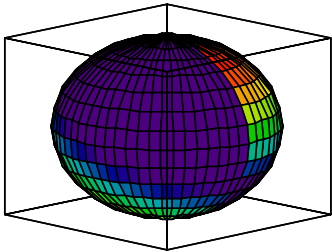
Berechnung der Grafik:  
 $XX_{m,n} := r \cdot \cos(\phi_n) \cdot \cos(\theta_m)$   
 $YY_{m,n} := r \cdot \cos(\phi_n) \cdot \sin(\theta_m)$   
 $ZZ_{m,n} := r \cdot \sin(\phi_n)$

1s Orbital des H-Atoms



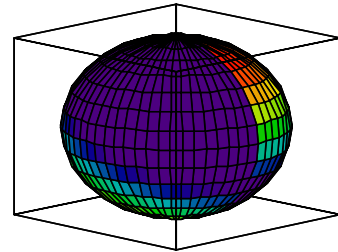
XX,YY,ZZ

Zusammenfügen von zwei 1s Orbitalen zu einem Molekülorbital:



XX,YY,ZZ

plus

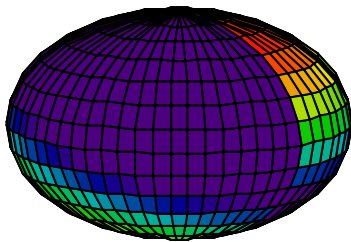


XX,YY,ZZ

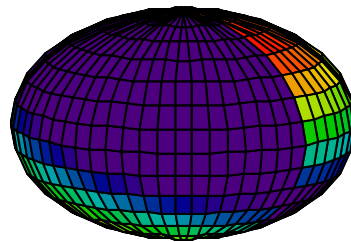
$1s_{H1}$

+

$1s_{H2}$



XX,YY,ZZ



XX,YY,ZZ

Die beiden 1s Wellenfunktionen können *konstruktiv* und *destruktiv* interferieren. Dies entspricht einer positiven ( $1s_H + 1s_H$ ) und einer negativen ( $1s_H - 1s_H$ )

Linearkombination.

Die positive Linearkombination führt zu einer bindenden Wechselwirkung und wird mit  $\sigma_g$  bezeichnet.  $\sigma_g \sim (1s_H + 1s_H)$

Die negative Linearkombination führt zu einer antibindenden Wechselwirkung und wird mit  $\sigma_u$  bezeichnet.  $\sigma_u \sim (1s_H - 1s_H)$

$$N_{\text{points}} := 101 \quad i := 0..N_{\text{points}} \quad R_e := 0.7414 \quad \zeta := \frac{1.3}{a_0} \quad \rho_e := R_e \cdot \zeta \quad \delta R := \frac{8 \cdot R_e}{N_{\text{points}}}$$

$$r_i := \left( i - \frac{N_{\text{points}}}{2} \right) \cdot \delta R \quad \rho_i := r_i \cdot \zeta$$

$$\text{Orbitale der beiden H-Atome} \quad s_{H1}(\rho) := N_H \cdot e^{-|\rho_i + \rho_e|} \quad s_{H2}(\rho) := N_H \cdot e^{-|\rho_i - \rho_e|}$$

Überlappung der 1s-Funktionen der beiden H-Atome S:

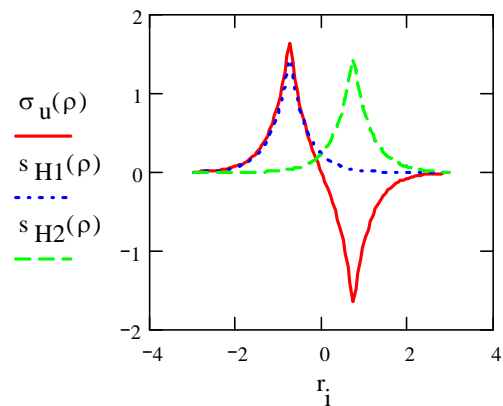
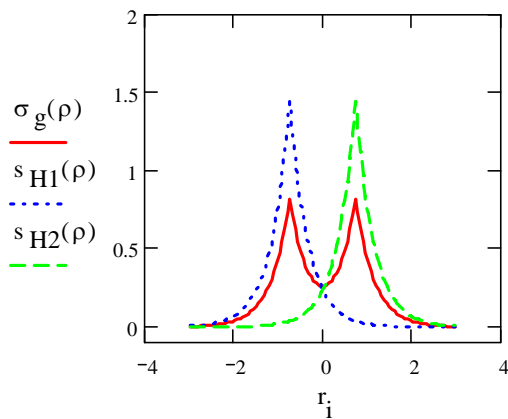
$$S_e := \left( 1 + \rho_e + \frac{\rho_e^2}{3} \right) \cdot e^{-\rho_e}$$

Bindende Linearkombination:

$$\sigma_g(\rho) := \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \cdot S_e}} \cdot (s_{H1}(\rho) + s_{H2}(\rho))$$

Antibindende Linearkombination:

$$\sigma_u(\rho) := \frac{1}{\sqrt{2 - 2 \cdot S_e}} \cdot (s_{H1}(\rho) - s_{H2}(\rho))$$



Nach dieser qualitativen Betrachtungsweise wollen wir eine Rechnung durchführen:

$$N_L := 6.022 \cdot 10^{23} \quad e_l := 1.602 \cdot 10^{-19} \quad \varepsilon_{04\pi} := 1.113 \cdot 10^{-10} \quad c := 3 \cdot 10^{10} \quad \rho_e = 1.822$$

$$r_i := i \cdot \delta R \cdot 4 + \frac{\rho_e}{3} \quad \rho_i := r_i \cdot \zeta \quad \alpha_H := -12.6 \quad k_H := 1.675$$

Überlappungsintegral:

$$S(\rho) := \left[ 1 + \rho_i + \frac{(\rho_i)^2}{3} \right] \cdot e^{-\rho_i}$$

Resonanzenergie:

$$\beta(\rho) := \alpha_H \cdot S(\rho) \cdot k_H$$

Orbitalenergien:

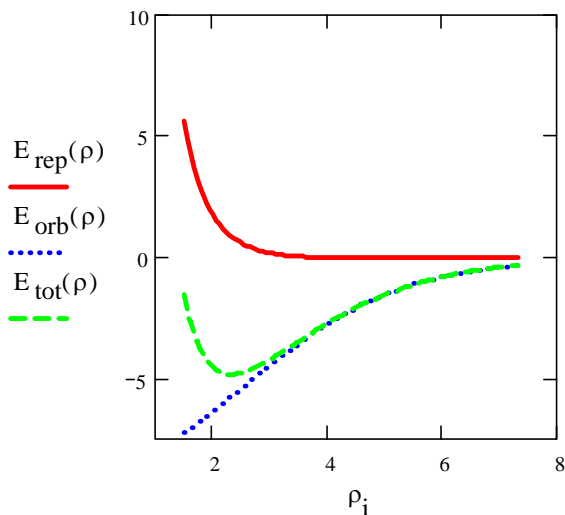
$$\varepsilon_{\text{ob}}(\rho) := \frac{\alpha_H + \beta(\rho)}{1 + S(\rho)} \quad \varepsilon_{\text{oa}}(\rho) := \frac{\alpha_H - \beta(\rho)}{1 - S(\rho)}$$

Orbitalstabilisierungsenergie:

$$E_{\text{orb}}(\rho) := 2 \cdot \varepsilon_{\text{ob}}(\rho) - 2 \cdot \alpha_H$$

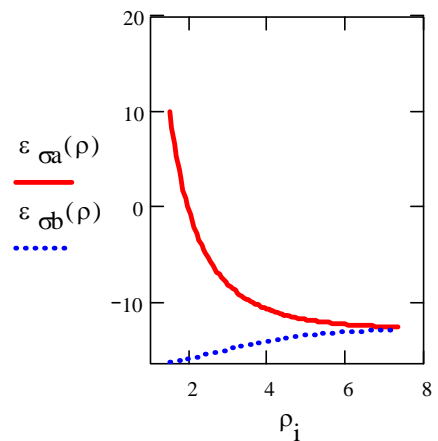
$$E_{\text{rep}}(\rho) := \frac{e_l^2 \cdot N_L \cdot 10^{-3} \cdot 10^{10} \cdot \zeta}{\varepsilon_{04\pi} \cdot 96.48 \cdot \rho_i \cdot a_0} \cdot \left[ e^{-2 \cdot \rho_i} \cdot (\rho_i + 1) \right]$$

$$E_{\text{tot}}(\rho) := E_{\text{orb}}(\rho) + E_{\text{rep}}(\rho)$$

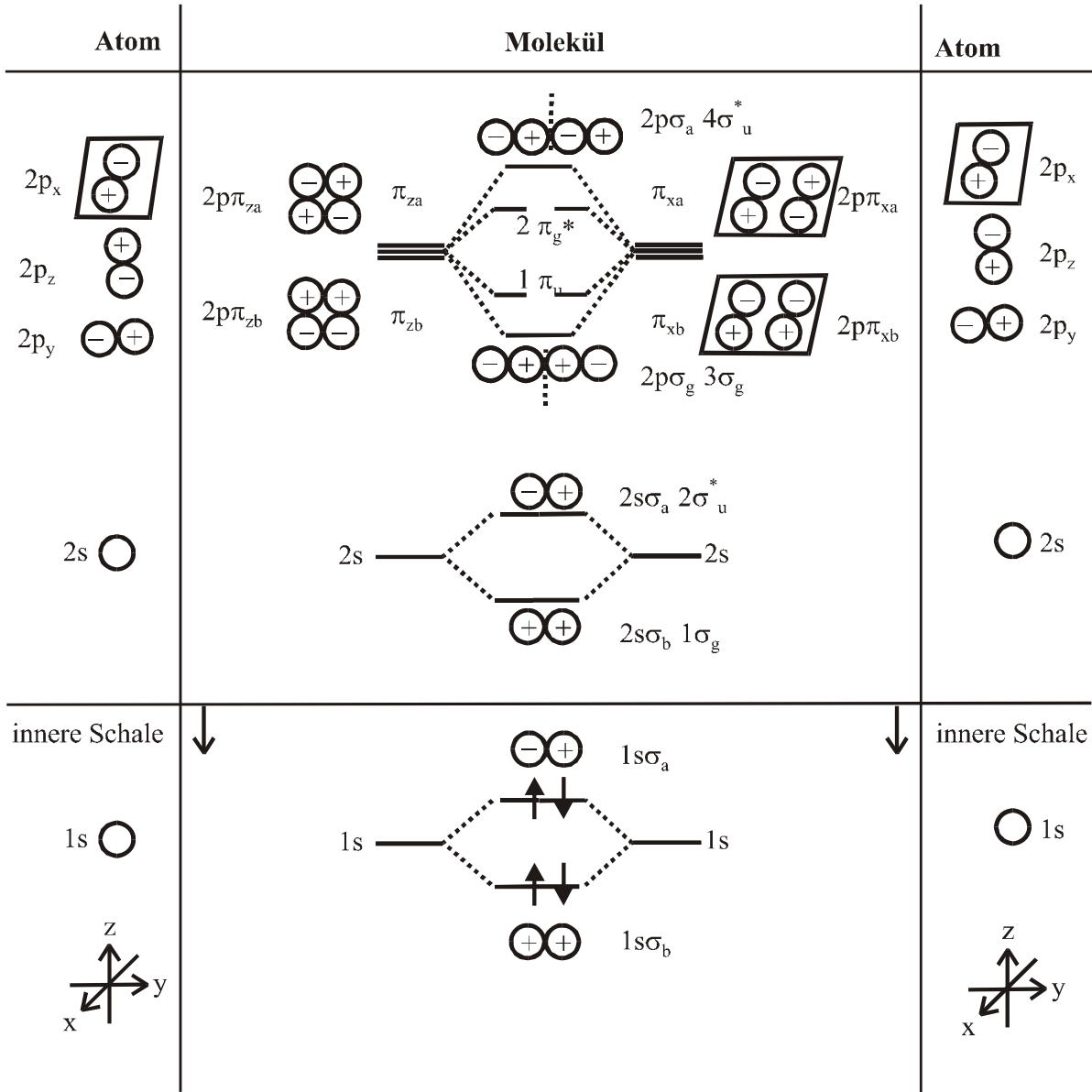


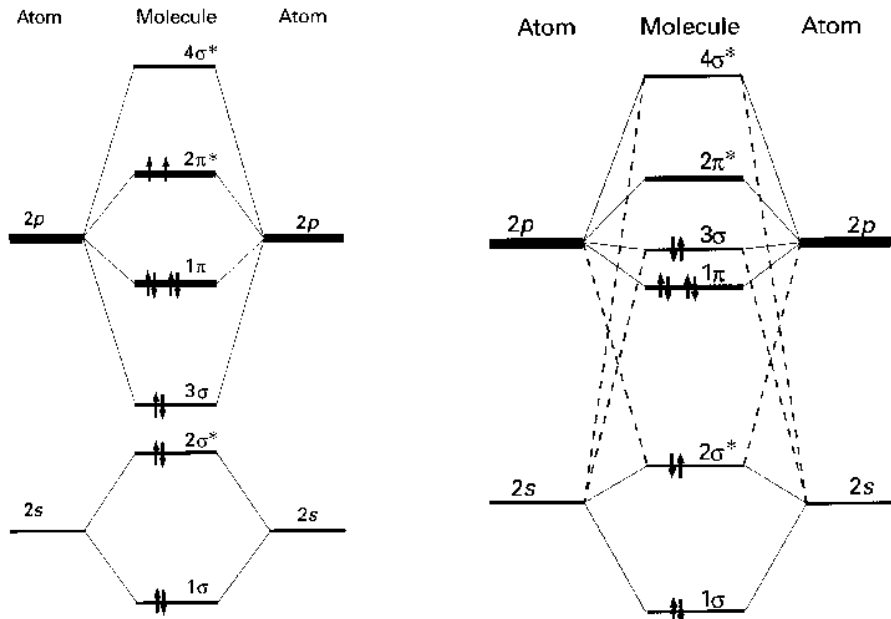
$$y_i := E_{\text{tot}}(\rho)$$

$$\min(y) = -4.76$$



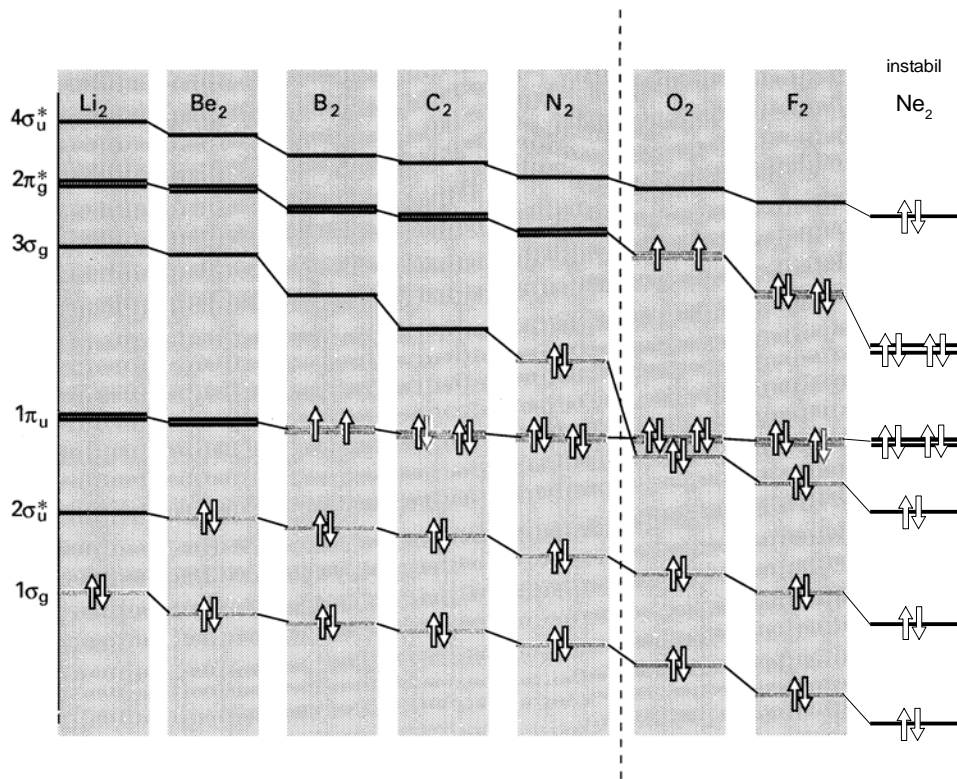
## Verallgemeinerung für p-Orbitale





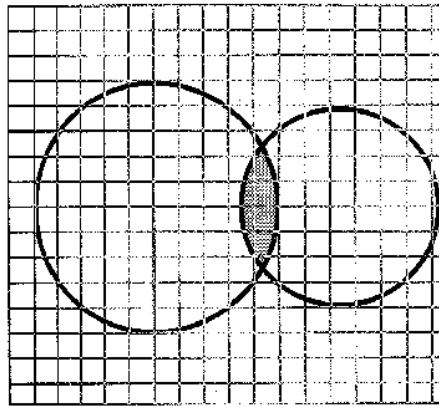
Figur 8.9

Molekülorbitaldiagramm für homonukleare zweiatomige Moleküle. Das einfachere Schema links gilt für  $O_2$  und  $F_2$ . Das kompliziertere Schema rechts kommt zustande, weil Orbitale gleicher Symmetrie untereinander wechselwirken.

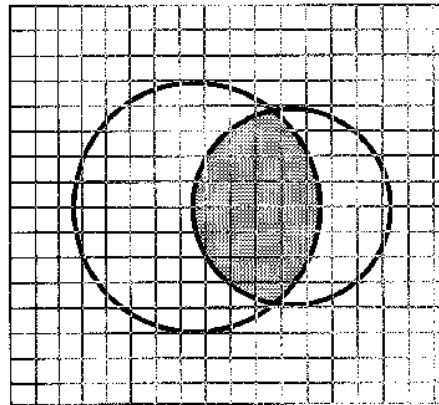


Figur 8.10 Verlauf der Orbitalenergien von homonuklearen zweiatomigen Molekülen der 2. Periode.

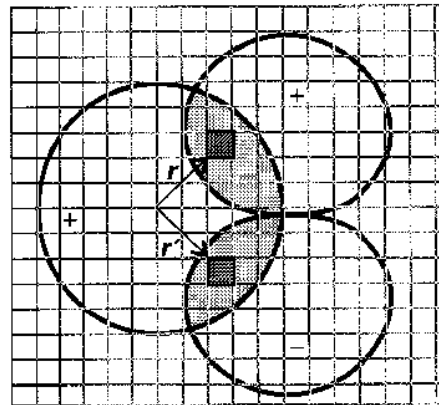




(a)



(b)



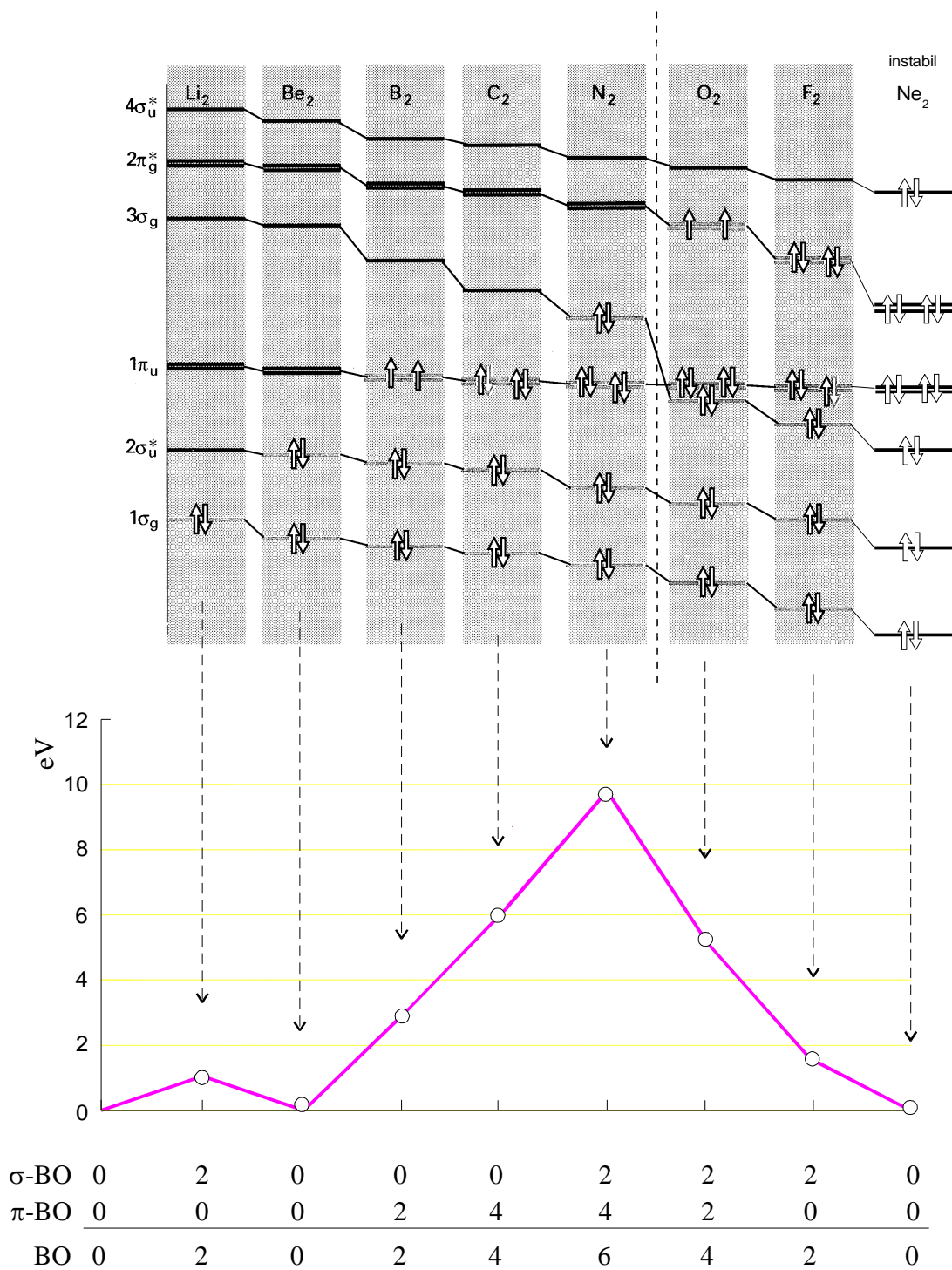
(c)

Figur 8.11 Überlappung  $S$  zwischen Orbitalen; schematische Darstellung.

(a) Sehr kleine Überlappung;  $S \approx 0$ .

(b) Grosse Überlappung;  $0 < |S| < 1$ .

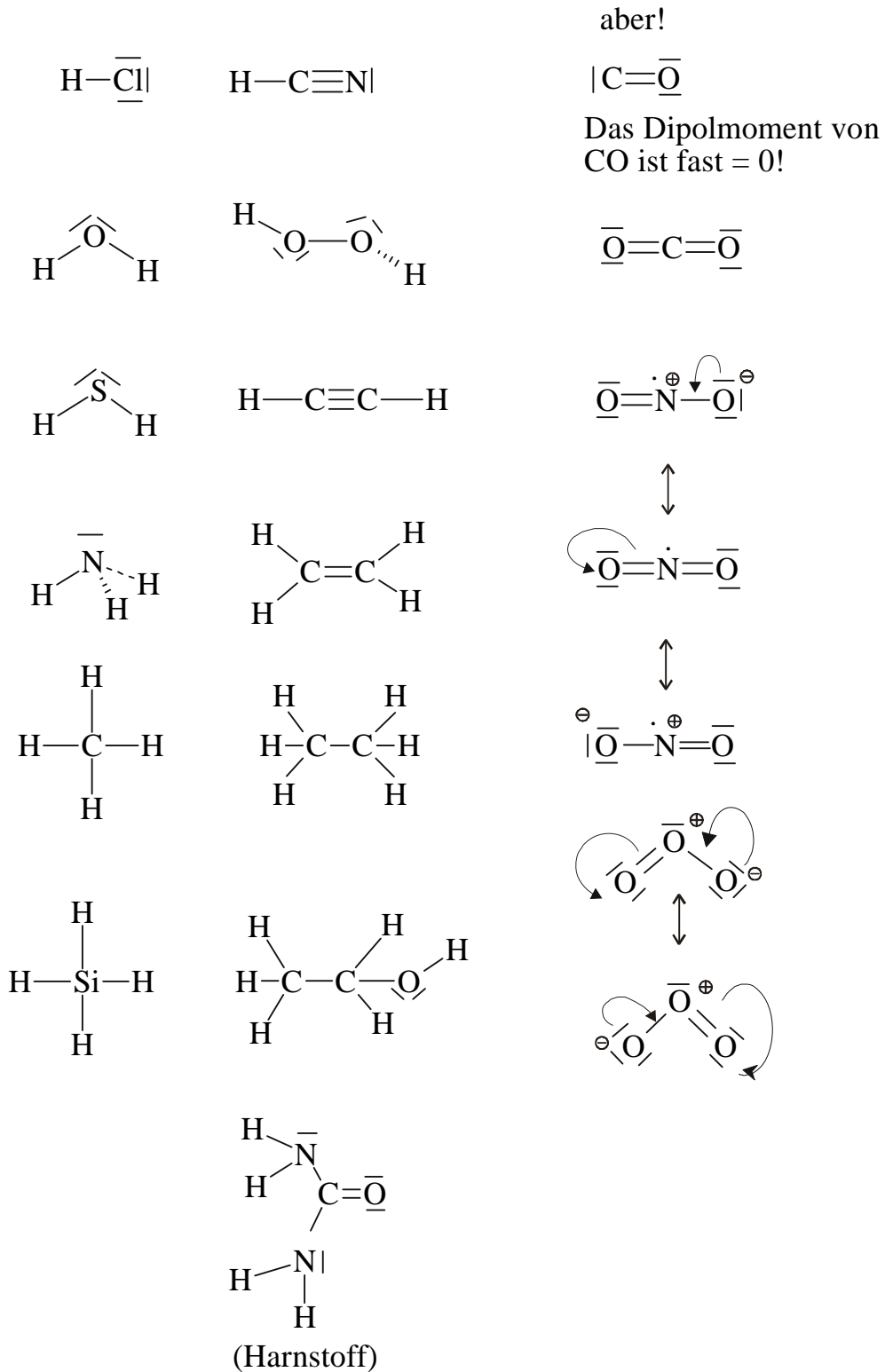
© Die Überlappung ist gleich null, weil sich der positive und der negative Anteil gerade aufheben;  $S = 0$ .



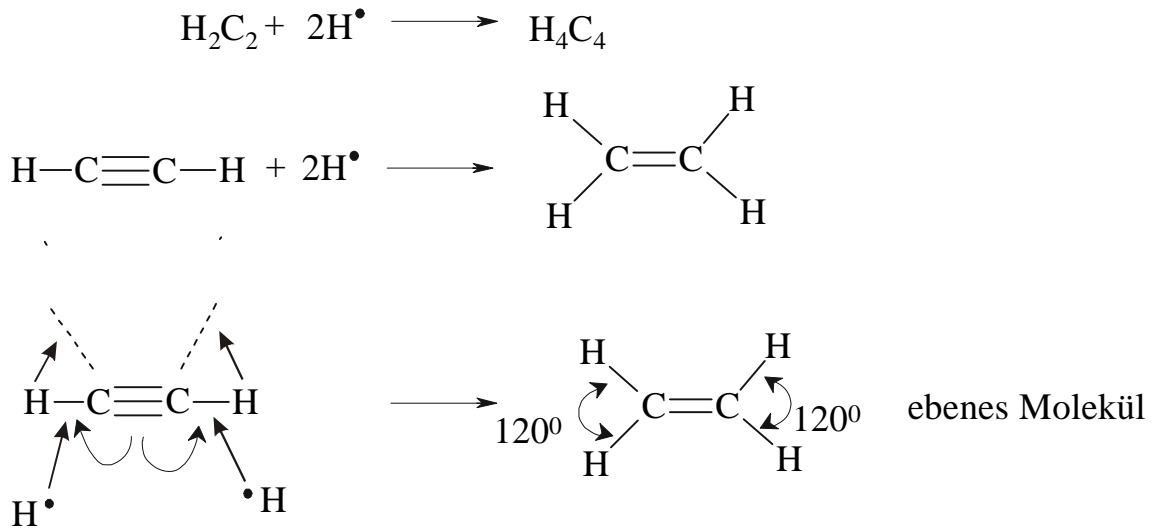
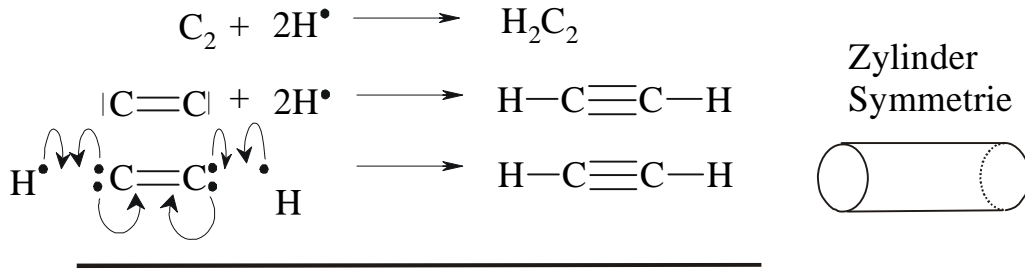
Wir definieren die Bindungsordnung BO als Anzahl bindende Elektronen zwischen zwei Atomen. Bitte beachten Sie, dass die BO in Lehrbücher auch als Anzahl bindende Elektronenpaare zwischen zwei Atomen definiert wird.

$M_2$	He He	Li - Li	Be Be	B - B	C = C	N = N	$\bar{O} = \bar{O}$	$\bar{F} - \bar{F}$	$\bar{Ne} \bar{Ne}$
$M_2^+$	$( He \cdot He ^+)$	$Li \cdot Li^+$	$( Be \cdot Be ^+)$	$ B - B ^+$	$ C \cdot C ^+$	$ N \dot{=} N ^+$	$(\bar{O} \dot{=} \bar{O})^+$	$(\bar{F} \cdot \bar{F})^+$	$(\bar{Ne} \bar{Ne})^+$
	↕		↕				↕	↕	↕
	$(He \cdot He)^+$		$(Be \cdot Be)^+$				$(\bar{O} \dot{=} \bar{O})^+$	$(\bar{F} \cdot \bar{F})^+$	$(\bar{Ne} \bar{Ne})^+$
<b>BO</b>	1	1	1	1	3	5	5	3	1
$M_2^-$									

**Regel:** Verbindungen von Hauptgruppenelementen, bei denen für jedes Atom die Oktettregel erfüllt ist, sind stabil und isolierbar.  
 Anders ausgedrückt:  
 Verbindungen von Hauptgruppenelementen, bei denen jedes Atom formal Edelgaskonfiguration aufweist, sind stabil und isolierbar.



Die  $\pi$  Bindung kann mit Hilfe der  $\pi$  - Orbitale beschrieben werden.

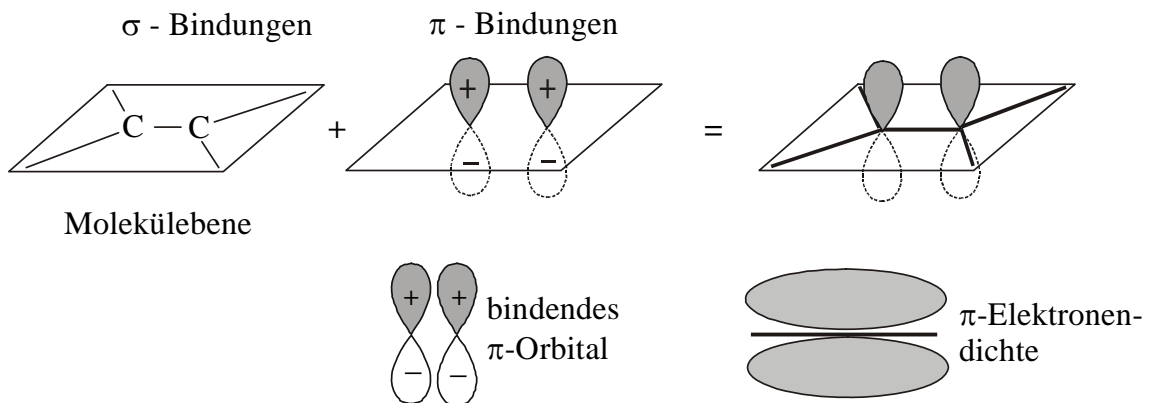


BO = Bindungsordnung:

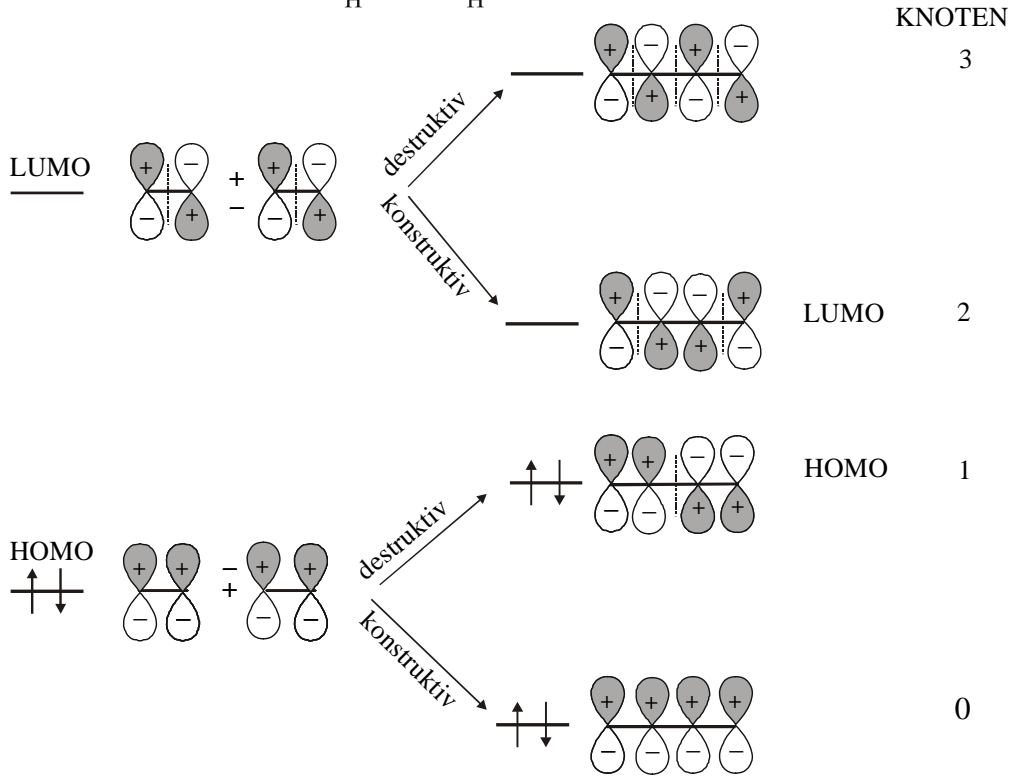
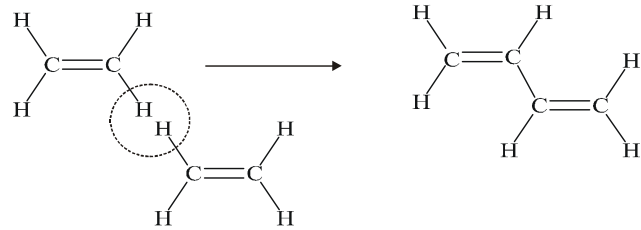
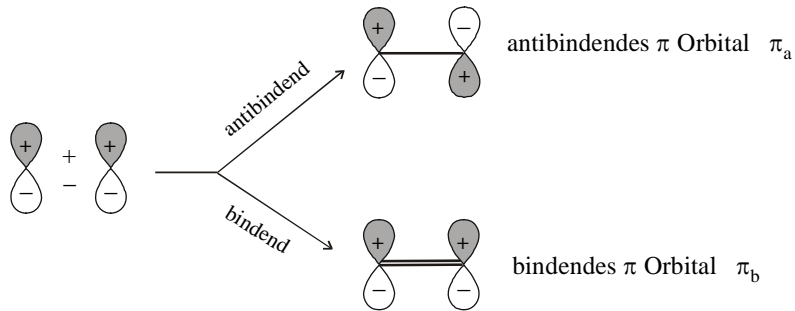
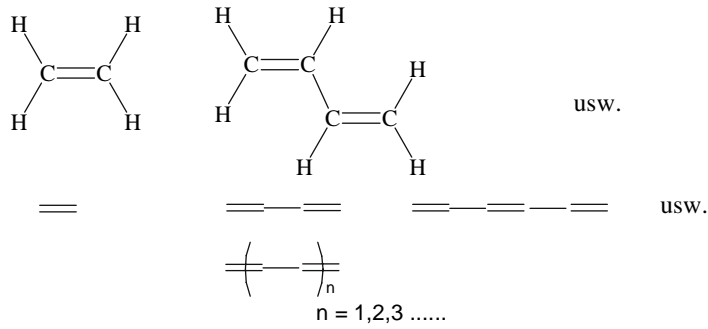
$$\left. \begin{array}{l} \text{BO}\sigma = 2 \\ \text{BO}\pi = 2 \end{array} \right\} \text{BO} = 4$$

=

beliebte Kurzschreibweise



### Formale Beschreibung der $\pi$ - Orbitale



**Lewis - Formeln = Valenzelektronen - Formeln****Regeln:**

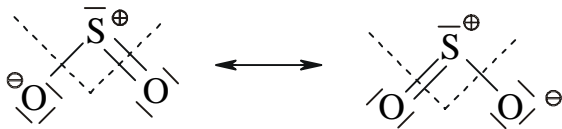
**L1.** Alle Valenzelektronen der beteiligten Atome verwenden: Val

**L2.** Die Valenzelektronen in Verbindungen der Hauptgruppenelemente werden in

- $n_{\sigma}$   $\sigma$  - Elektronen
- $n_{\pi}$   $\pi$  - Elektronen
- $n_l$   $l$  - Elektronen ( $l$  = lone pair) eingeteilt

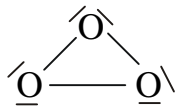
$$V_{al} = n_{\sigma} + n_{\pi} + n_l$$

**L3.** Das Formelladungsprinzip muss erfüllt sein.

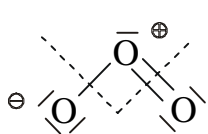
**Beispiele:**

Isoelektronische Moleküle:  $O_3, S_3, SO_2, S_2O, SeO_2, TeO_2, PoO_2$

Bemerkung:



perfekte Lewisformel,  
aber falsch!



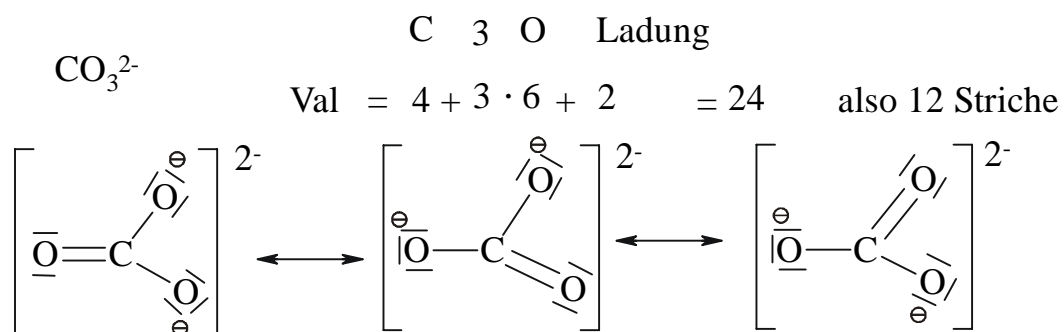
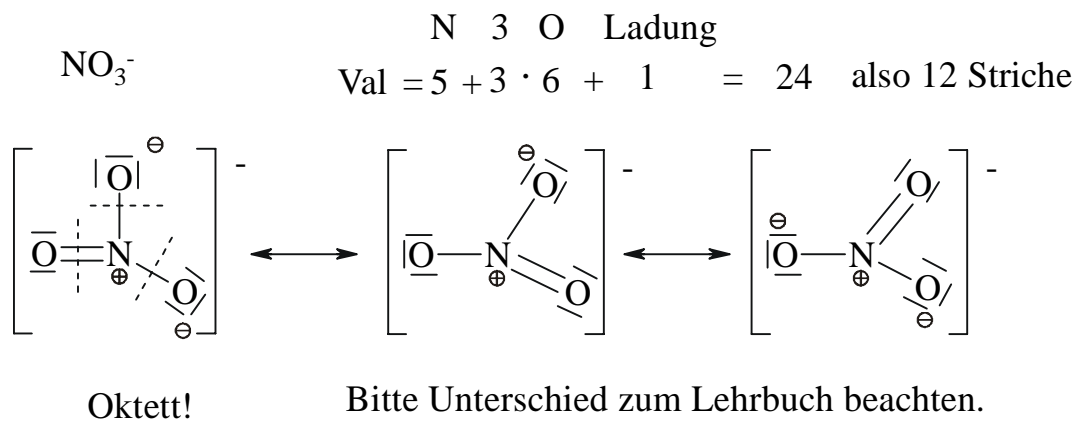
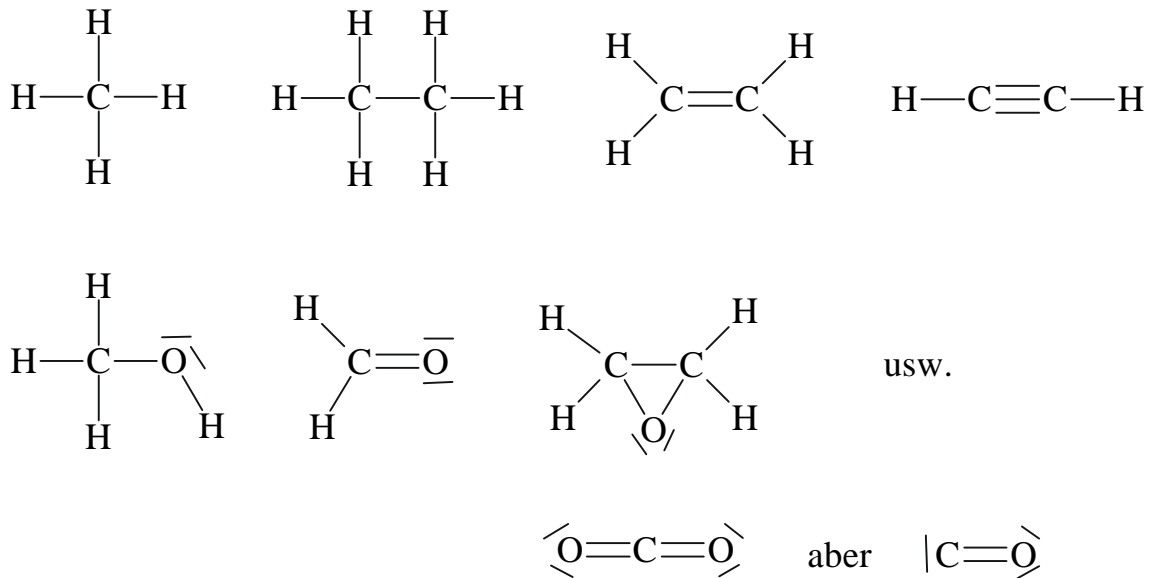
richtig!

Experiment:  $O_3$ :

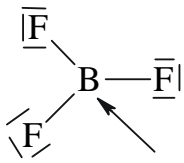
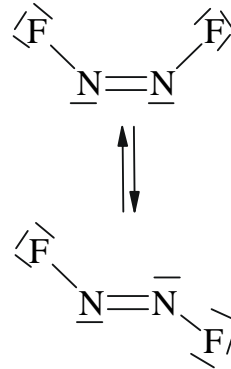
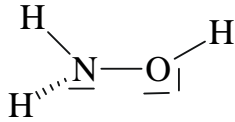
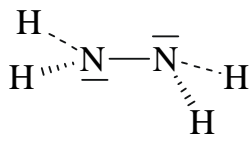
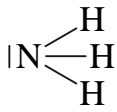
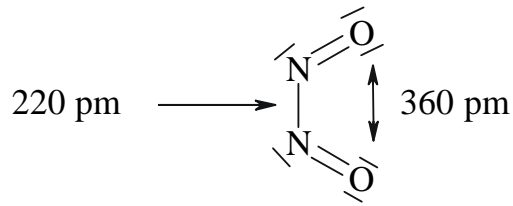


$SO_2$   $119^\circ$  und  $143\text{pm}$

- L4.** Elemente der 2. Periode versuchen ein Oktett zu realisieren.  
Bemerkung: Die Oktettregel ist in der Organischen Chemie eine sehr gute Regel.

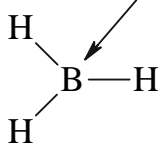




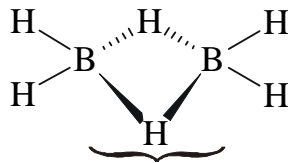


Elektronenlücke

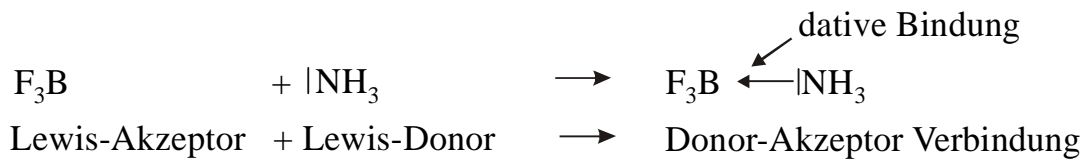
$\text{BF}_3$  ist als planares Molekül trotzdem stabil.  
Die elektronenreichen Fluoratome sorgen dafür.



$\text{BH}_3$  dimerisiert zu  $\text{B}_2\text{H}_6$



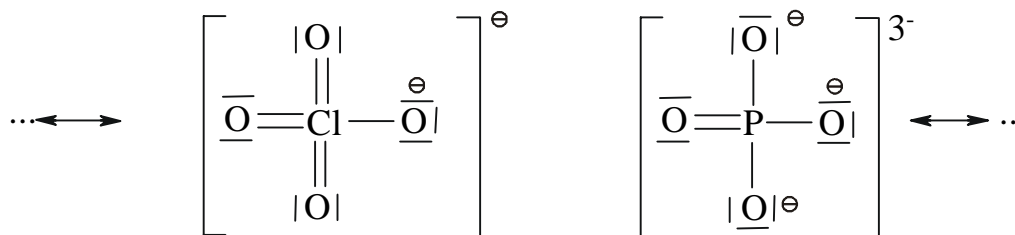
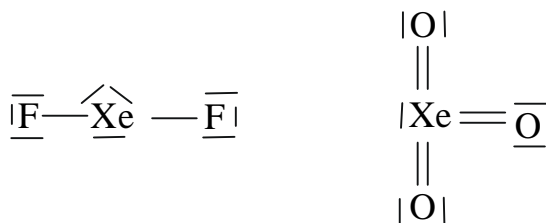
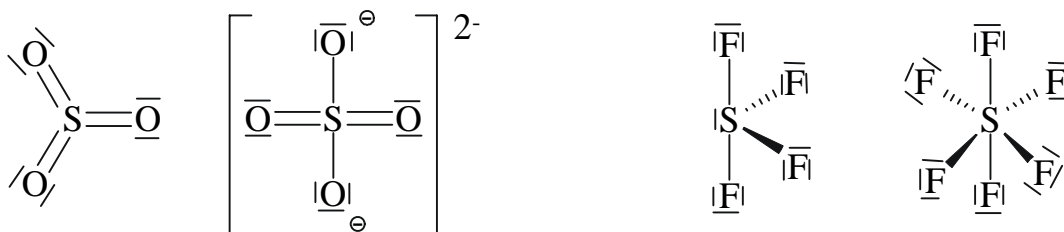
3 - Zentren - 2 Elektronenbindung



- L5.** Elementen höherer Periode als der 2. können mehr Bindungsstriche zugeordnet werden als die Oktettregel erlaubt.

**Das Formalladungsprinzip hat Vorrang!**

Das Formalladungsprinzip lautet: möglichst kleine und möglichst gleichmässig verteilte Ladungen (Coulombsches Gesetz!).



## Säuren und Basen

### 1) Arrhenius:

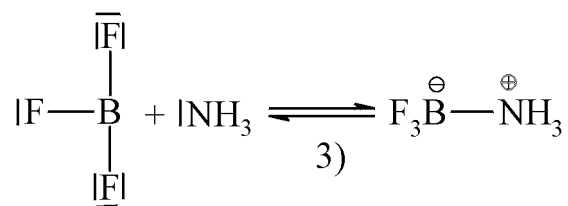
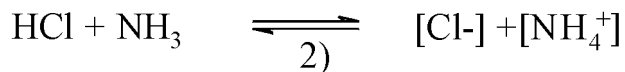
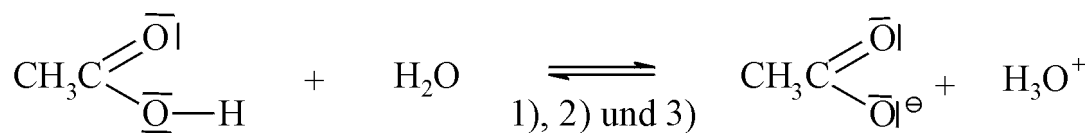
Eine Säure ist eine Verbindung, die Wasserstoffatome enthält und diese in wässriger Lösung als  $H^+$  - Ionen abgeben kann. Eine Base ist eine Verbindung, die in wässriger Lösung  $OH^-$  - Ionen freisetzt.  
Siehe LB Seite 107.

### 2) Brönsted:

Eine Säure ist ein Protonendonor.  
Eine Base ist ein Protonenakzeptor.  
Siehe LB Seite 110.

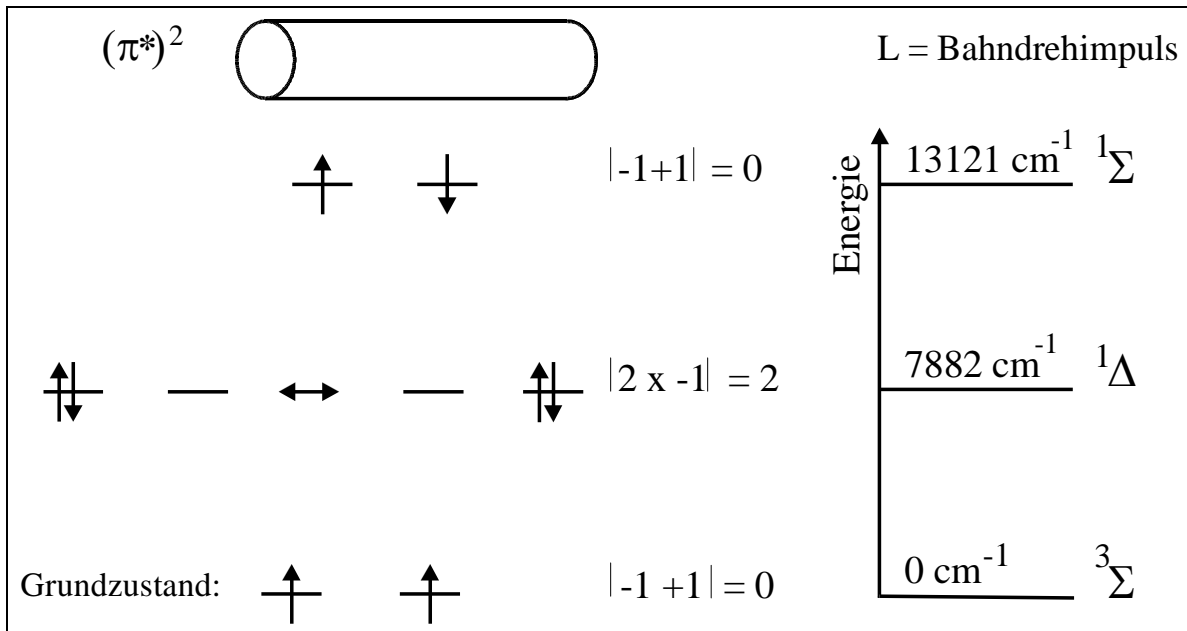
### 3) Lewis:

Eine Lewis - Säure ist ein Elektronenpaar - Akzeptor.  
Eine Lewis - Base ist ein Elektronenpaar - Donor.  
Siehe LB Seite 311.



Experiment 8.1 Singulett Sauerstoff-Moleküle  
und Umwandlung von chemischer Energie in Licht

O<sub>2</sub>: Die beiden äussersten Elektronen des O<sub>2</sub> Moleküls verhalten sich wie Elektronen auf einem Zylinder; vgl. Fig. 7.7, Experiment 7.3 und LB S. 369. Die  $(\pi^*)^2$  Elektronenkonfiguration gibt drei Möglichkeiten, das Pauliprinzip zu erfüllen:



**Figur 8.12** Illustration der drei Möglichkeiten, zwei Elektronen in die  $\pi^*$  Niveaus einzufüllen.

**Feststellung:** Das Sauerstoffmolekül O<sub>2</sub> mit der Elektronenkonfiguration  $(\pi^*)^2$  kann in drei Zuständen vorkommen.



**Frage:** Ist es möglich die Tatsache „sichtbar“ zu machen, dass das Sauerstoffmolekül O<sub>2</sub> mit der Elektronenkonfiguration  $(\pi^*)^2$  in den drei Zuständen  ${}^3\Sigma, {}^1\Delta, {}^1\Sigma$  existieren kann?

**Antwort:** Ja!

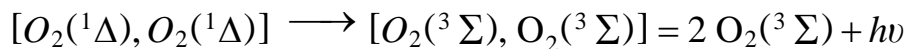
Die Existenz des  ${}^3\Sigma$  Zustandes von O<sub>2</sub> haben wir bereits im Experiment 7.3 mit „flüssigem Sauerstoff am Stabmagneten“ beobachtet.

Für den Energieunterschied zwischen den Zuständen  ${}^3\Sigma$  und  ${}^1\Delta$  gilt:

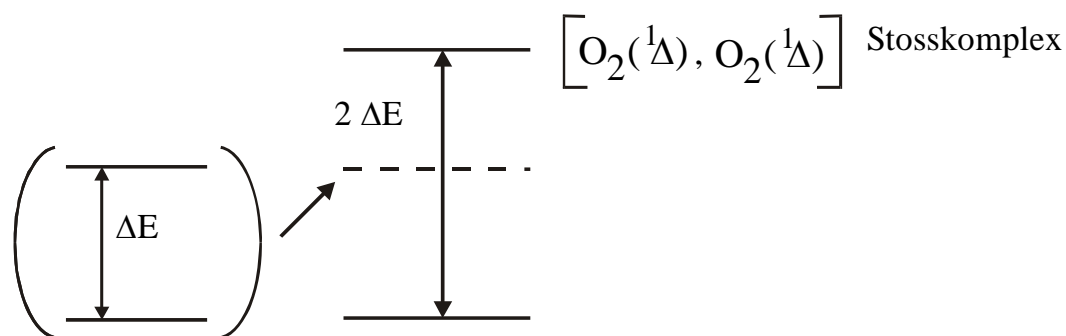
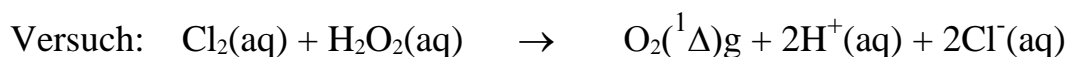
$$\Delta E({}^1\Delta - {}^3\Sigma) = 7882 \text{ cm}^{-1} \cong 1269 \text{ nm INFRAROT}$$

$$2 \cdot 7882 \text{ cm}^{-1} = 15764 \text{ cm}^{-1} \cong 634 \text{ nm ROT}$$

Der elektronische Übergang im Infraroten kann nur mit Hilfe eines Messinstrumentes beobachtet werden. Eigenartigerweise kann man jedoch den folgenden Vorgang erzeugen:

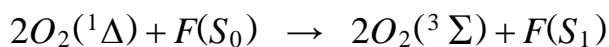


Diese Emission ist eher schwach, weil Konkurrenzprozesse zu einer strahlungslosen Desaktivierung führen. Ein mögliches Experiment ist in Figur 8.13 erklärt.

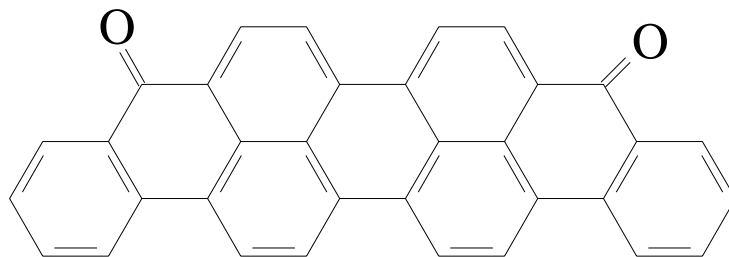


Figur 8.13 Experiment zur Lumineszenz des Stosskomplexes von zwei Singulett-Sauerstoffmolekülen. Die Addition von 2 „Energieportionen“ ist ein bimolekularer Prozess.

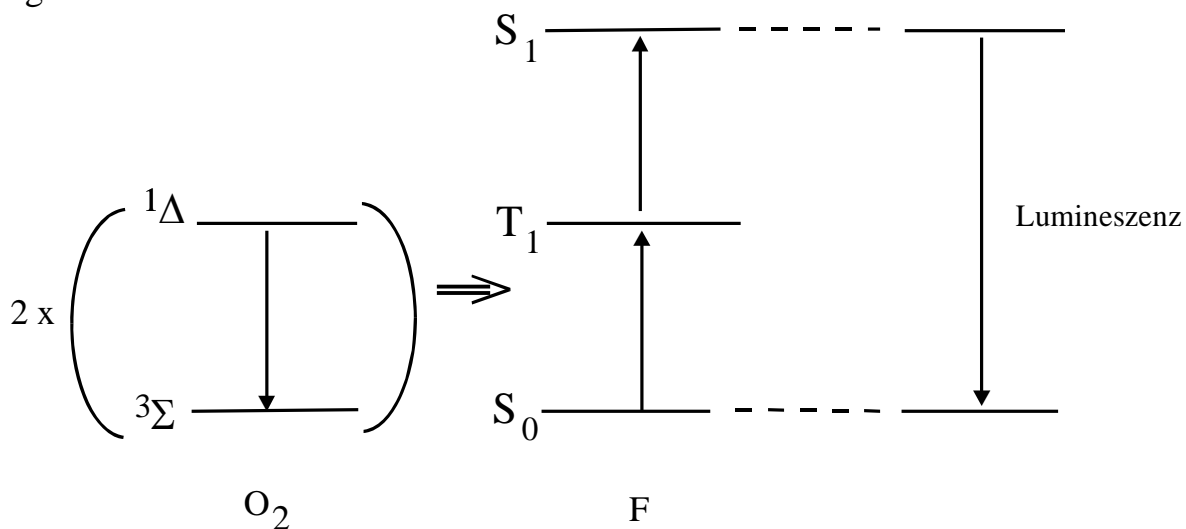
Diese Lumineszenz kann in einem Hörsaal kaum demonstriert werden. Sehr schön geht es hingegen, wenn man Energieübertragung auf einen Farbstoff ausnützt.



Wir verwenden dazu als Farbstoff Violanthron:

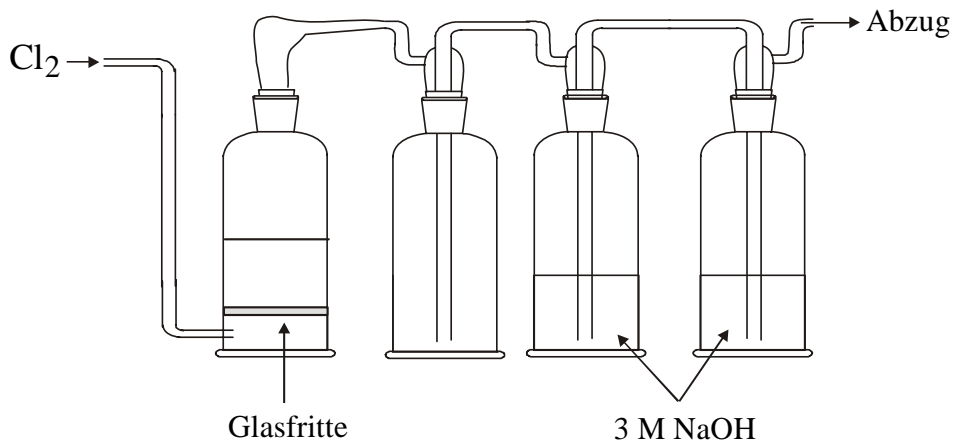


Der Vorgang, der zu der sehr schön beobachtbaren Lumineszenz führt, ist in Figur 8.14 skizziert.



Figur 8.14 Mechanismus der auch Singulett-Sauerstoff induzierten Lumineszenz von Violanthron.

Durchführung des Experiments 8.1:



Figur 8.15 Versuchsaufbau

Folgende Chemikalien werden in der Gaswaschflasche mit der Glasfritte vorgelegt:

20 mg Violanthron, 60 ml Chloroform, 50 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 120 ml 3 M NaOH.

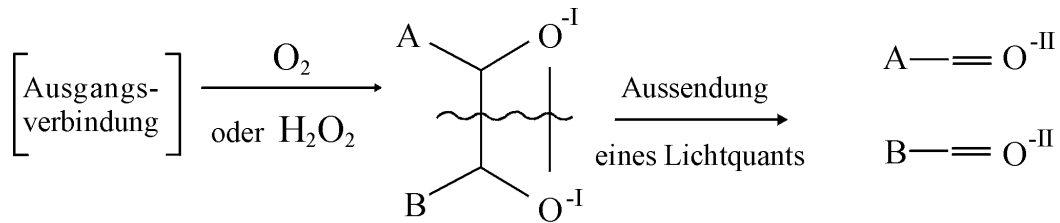


Anschliessend wird Cl<sub>2</sub> durchgeleitet. Vorsicht!

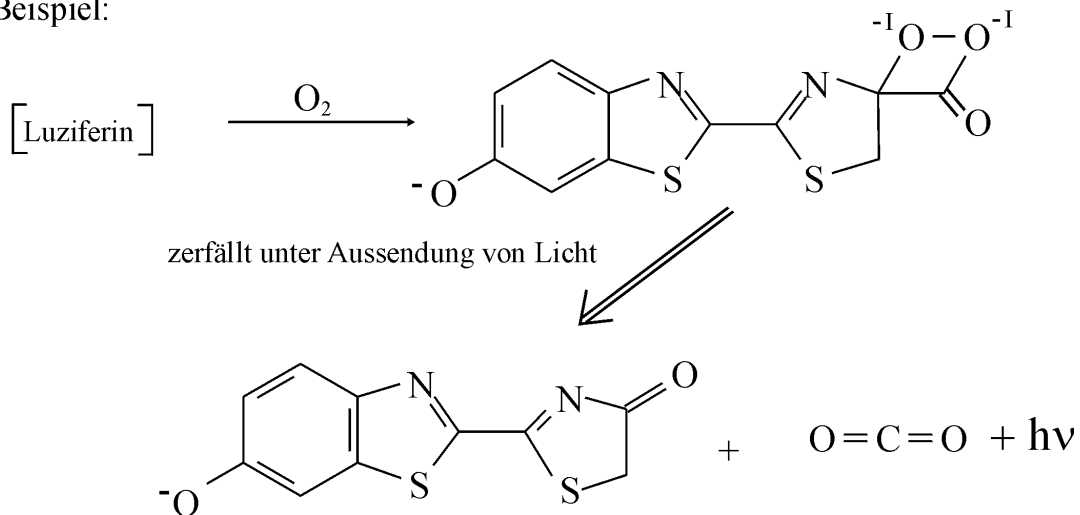
Beobachtung: .....

## Experiment 8.2 Chemilumineszenz = Umwandlung von chemischer Energie in Lichtquanten

Chemilumineszenz und Biolumineszenz führen häufig über den Zerfall von Peroxiden.



Beispiel:

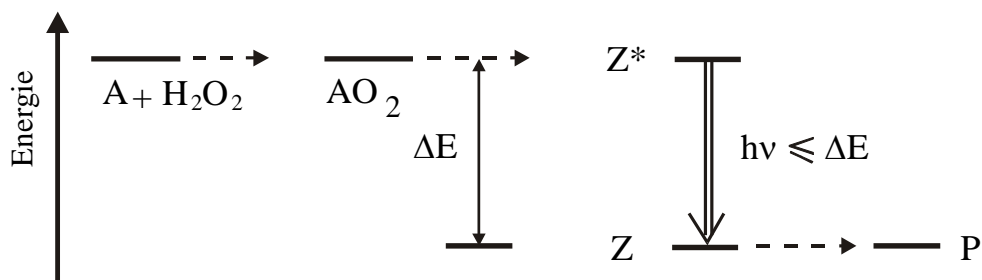
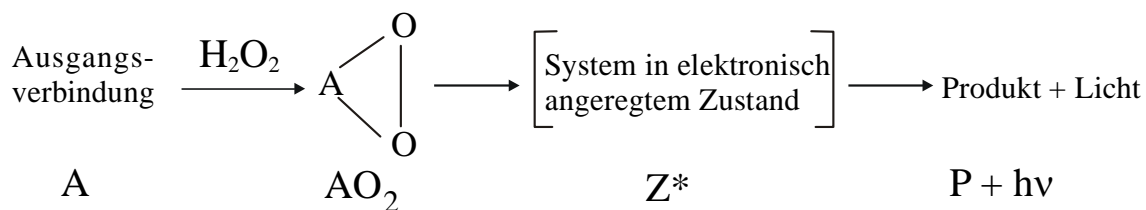


Figur 8.16 Prinzip der Chemilumineszenz

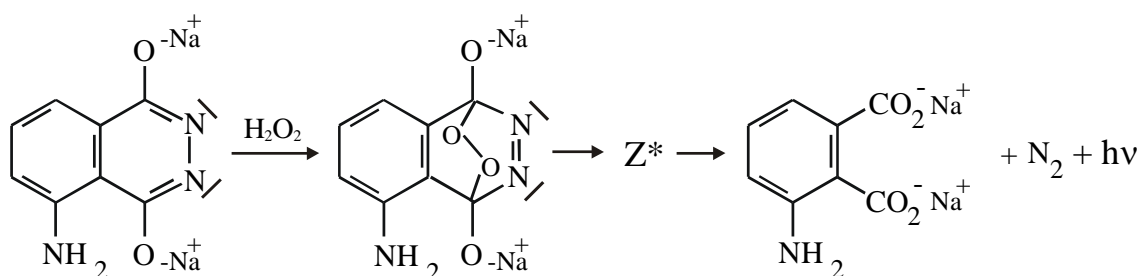
Ein beliebtes Demonstrationsbeispiel ist die beim Zerfall des Oxidationsprodukts von Luminol beobachtete Lumineszenz. Es dient seit 1934 als Vorlesungsexperiment.



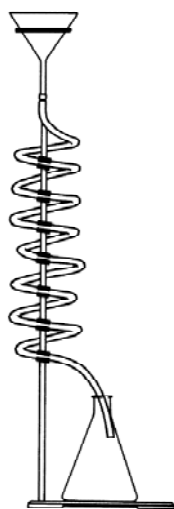
Prinzip:



Reaktion von LUMINOL ( $\text{Cu}^{2+}$  wird als Katalysator zugegeben)



Figur 8.17 Reaktionsschema der Chemilumineszenz allgemein und speziell für die Reaktion von Luminol mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



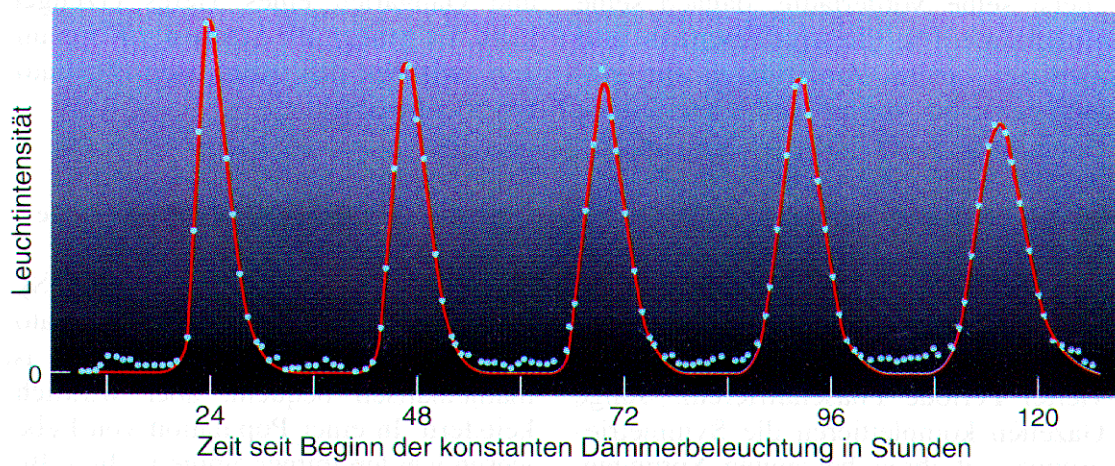
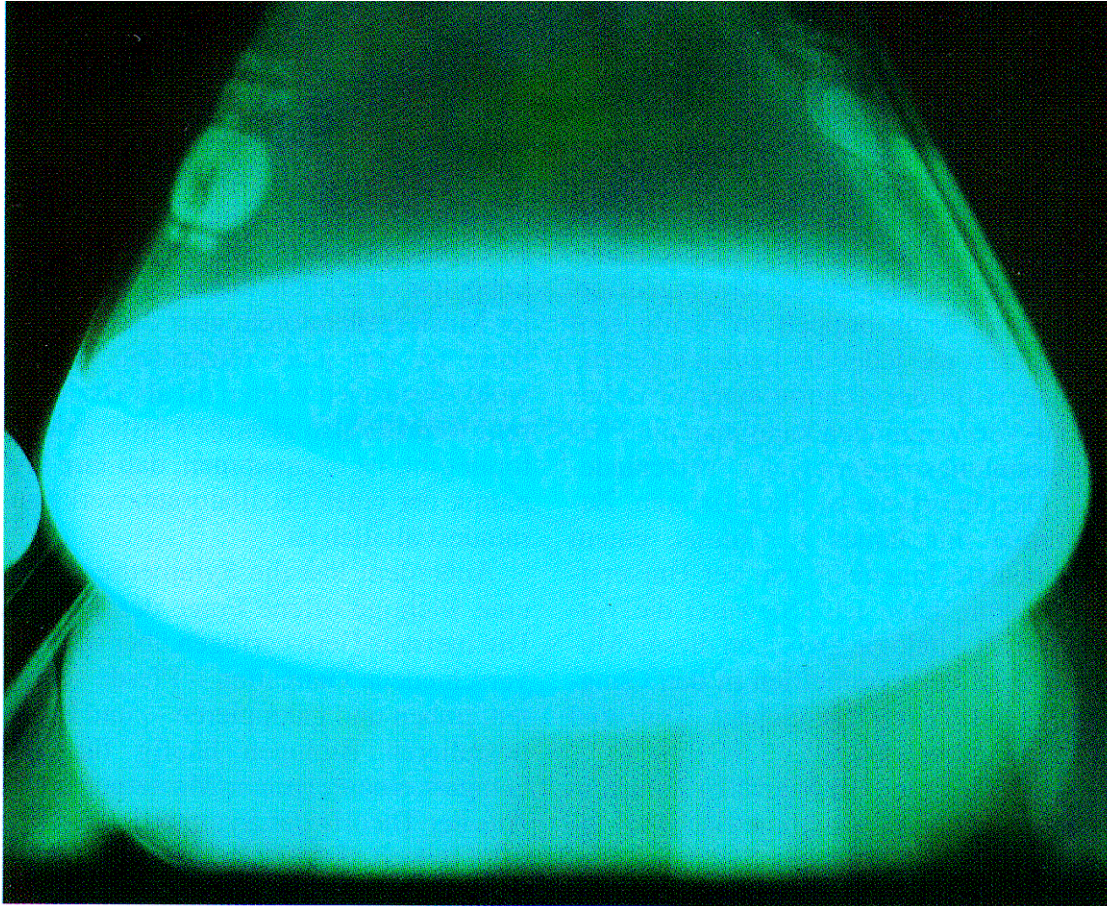
Durchführung des Experiments:

Links ist eine Skizze des experimentellen Aufbaus gezeigt.

*Lösung A:* 4.0 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.2 g Luminol, 24.0 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0.5 g  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 0.4 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  lösen.

*Lösung B:* 5 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 1 L  $\text{H}_2\text{O}$

Die Lösungen A + B gleichmässig in den Trichter giessen.



**Bild 5:** Die Individuen der Leuchtalge *Gonyaulax* (das Photo zeigt eine Kultur) ändern die Intensität ihres Leuchtens gemäß einer inneren Uhr, die durch Licht gesteuert wird. Normalerweise haben sie einen circadianen – ungefähr dem natürli-

chen Tag-Nacht-Wechsel entsprechenden – Rhythmus. Werden sie bei konstantem Dämmerlicht gehalten, nimmt die Koordination ihres Leuchtens ab (unten), weil die Kopplung zwischen den Organismen nicht ausreicht, um sie im Gleichtakt zu halten.

## 10. Kapitel: Eigenschaften und Strukturen von Festkörpern

Ergänzungen und Experimente zum Kapitel 10 des Lehrbuchs.

### 10.1 Elektrische Leiter

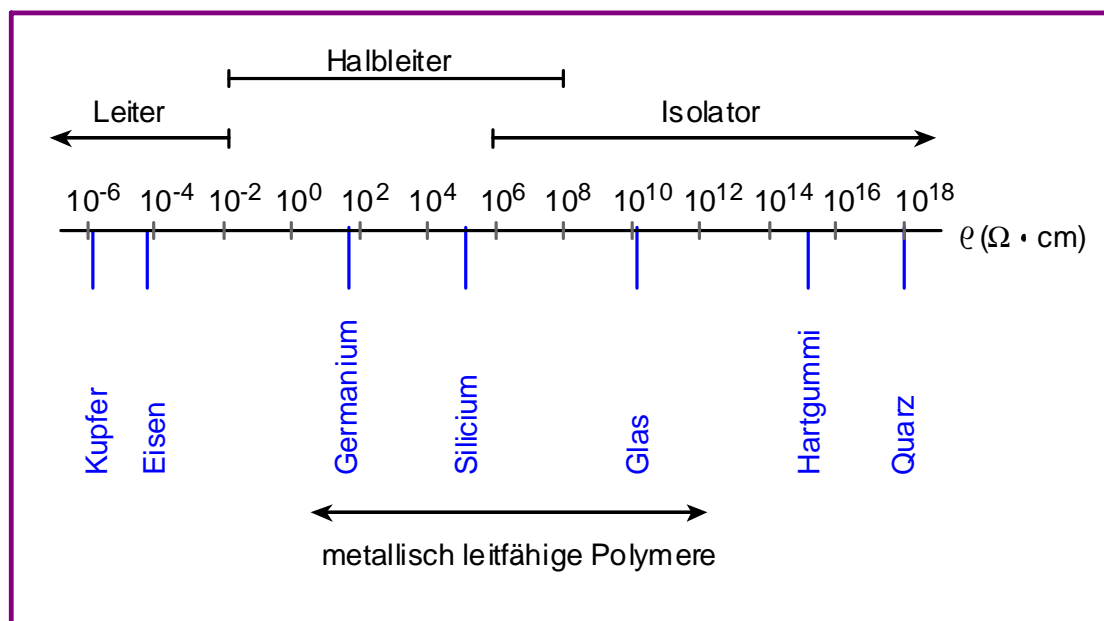
Materialien mit einem spezifischen Widerstand  $\rho < 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  werden als **elektrische Leiter** bezeichnet. **Halbleiter** besitzen  $\rho$ -Werte zwischen  $10^{-2}$  und  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Man unterscheidet **Elektronenleiter** und **Ionenleiter**. Die ersteren leiten den elektrischen Strom durch freie oder locker gebundene Elektronen.

Bei **Elektronenleitern** nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur zu.

Bei **Ionenleitern**, bei denen die Stromleitung durch Ionenverschiebungen zustande kommt, ist ein Ansteigen der elektr. Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temp. zu beobachten sowie eine mit dem Stromtransport verbundene stoffliche Veränderung dieser Leiter. Ionenleiter sind Feststoffe mit typischem Ionengitter (Kristallgitter), Salzschnmelzen und Elektrolyt-Lösungen gehören dazu, aber auch dotierte keramische Metalloxide (vgl. dazu *Experiment 2.4*).

Diejenigen Festkörper, die man als **Halbleiter** bezeichnet, wurden ursprünglich über die elektrische Leitfähigkeit definiert. Bei Raumtemperatur liegt ihre Leitfähigkeit zwischen der von gutleitenden Metallen und der von schlechtleitenden Isolatoren. **Heute definiert man die Halbleiter über ihre Bandstruktur.**



Figur 10.1 Bereiche der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien.

Während das Term-Schema von freien Atomen unterhalb des Ionisationskontinuums aus einer Folge von diskreten Energieniveaus besteht (vgl. Abb. 7.11 im Lehrbuch), treten im Festkörper breite Bänder erlaubter Energiezustände auf, die bei Halbleitern durch verbotene energetische Zonen, sogenannten Bandlücken, voneinander getrennt sind, in denen keine Zustände für Elektronen existieren; vgl. LB S 404-407.

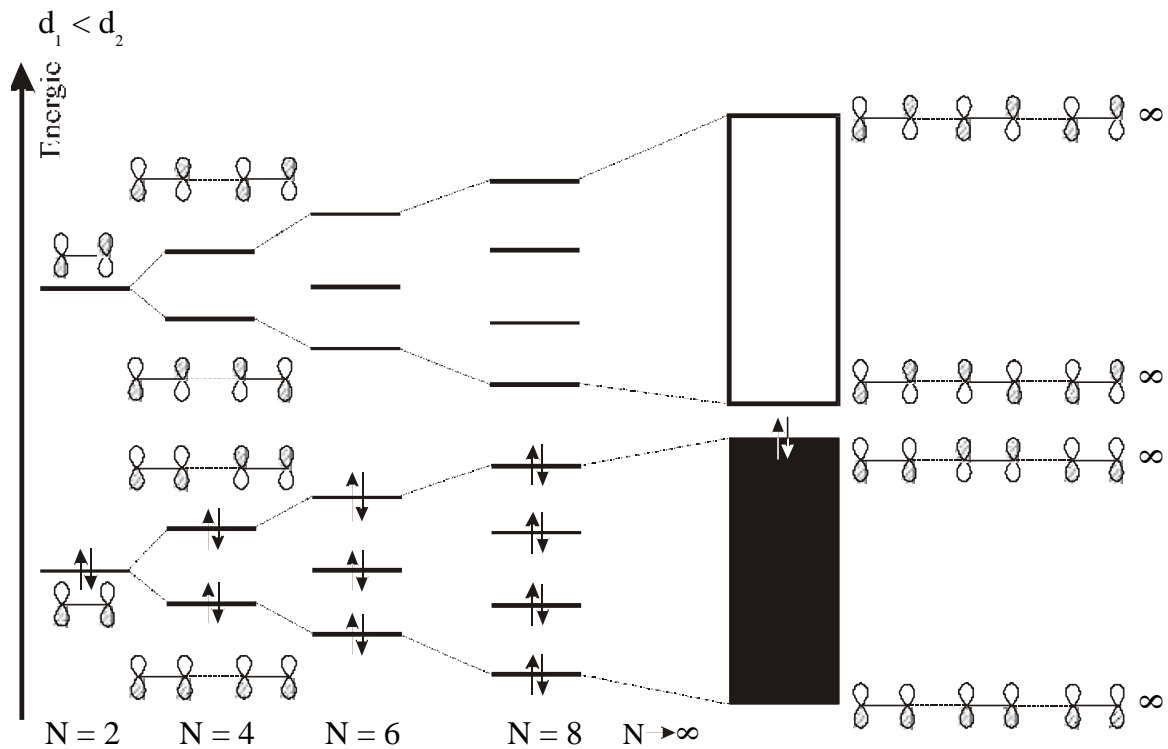
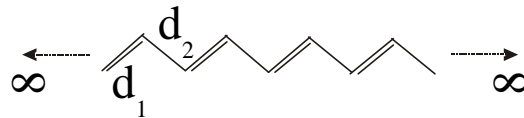
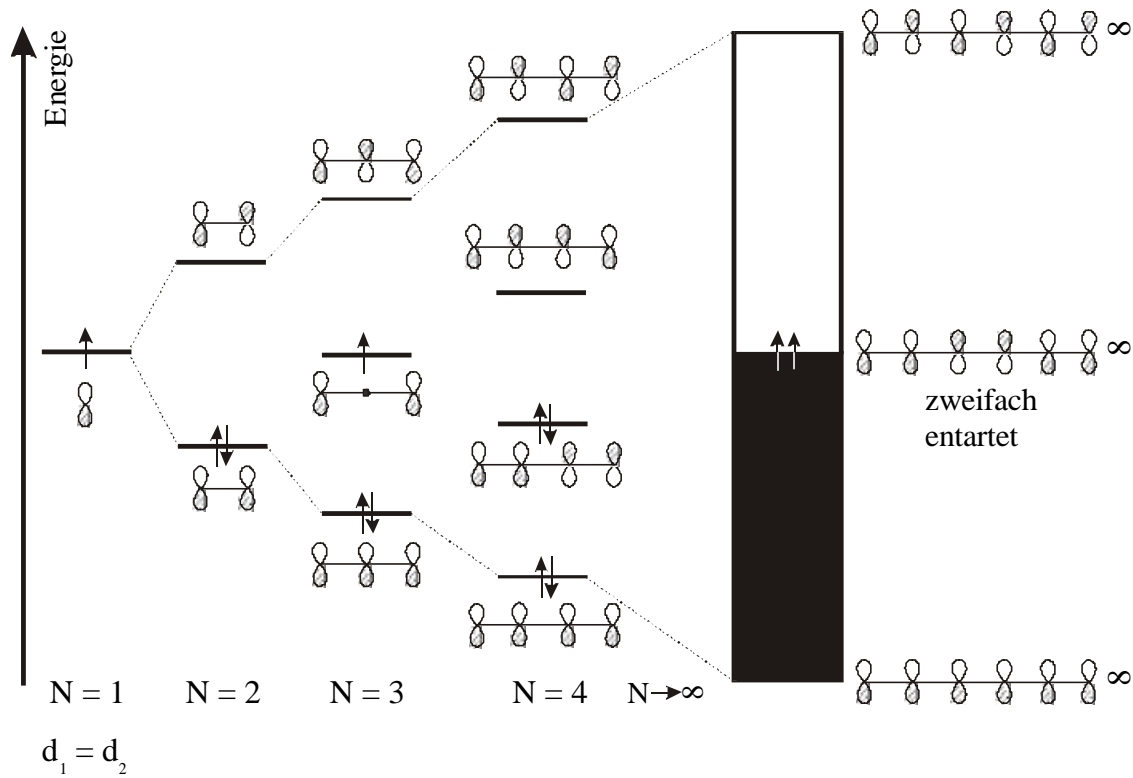
Es gibt eine einfache Analogie zu der Energielücke zwischen dem HOMO und dem LUMO in Cyanin Farbstoffen, deren Farbe wir mit Hilfe des Kastenmodell beschrieben haben. Diese Analogie lässt sich noch besser anhand der LCAO-MO Theorie verstehen. Figur 10.2 zeigt, wie sich die Energieniveaus einer ungesättigten Kohlenwasserstoffkette mit zunehmender Kettenlänge entwickeln. Diese Entwicklung ist für den hypothetischen Fall gleicher C-C Bindungslängen und für den im Polyacetylen tatsächlich beobachteten alternierenden C-C Abstand illustriert. In ersten Fall wird keine Bandlücke beobachtet während im zweiten Fall eine Bandlücke entsteht.

Nach dem *Bändermodell* befinden sich die Leitungselektronen energetisch im sogenannten *Leitungsband*, d.h. sie sind nicht an ein Atom im Kristallgitter gebunden, sondern können durch elektrische Felder relativ leicht räumlich bewegt werden.

Bei einem elektrischen Leiter überlappen auf der Energieskala Leitungs- und Valenzband; Valenzelektronen können praktisch ohne Energiezufuhr aus dem Valenzband in das Leitungsband übergehen.

Bei Halbleitern besteht zwischen beiden Bändern eine *Energielücke* von einigen eV. **Der Halbleiter wird elektrisch leitend, indem durch äußere Energiezufuhr Elektronen vom Leitungs- ins Valenzband gehoben werden.**

Bei elektrischen Isolatoren ist die Energielücke  $\Delta E > 5\text{eV}$ .



Figur 10.2 Veranschaulichung des Bändermodells anhand von Polyketten zunehmender Kettenlänge.

Tabelle 10.1 Spezifischer elektrischer Widerstand eines Metalls, eines Halbleiters und eines Isolators.

Material	Temperatur °C	Spez. el. Wider- stand $\rho$ $\Omega \cdot \text{cm}$
<b>Wolfram</b>	25	$5.3 \cdot 10^{-6}$
	1000	$33 \cdot 10^{-6}$
	2000	$70 \cdot 10^{-6}$
	2500	$90 \cdot 10^{-6}$
	3000	$113 \cdot 10^{-6}$
<b>Si</b> (rein, weniger als $10^{18}$ Fremdatome pro $\text{m}^3$ )	25	$1.7 \cdot 10^6$
	100	$1 \cdot 10^4$
<b>Schwefel</b>	25	$1 \cdot 10^{17}$

### Experiment 10.1 Widerstand des Glühdrahtes einer aufgebrochenen Glühbirne

A) Der elektrische Widerstand des Glühdrahtes einer Glühbirne wird bei:

- Raumtemperatur .....
- beim Eintauchen in flüssigen Stickstoff .....
- beim Aufheizen auf ca. 200 °C .....

beobachtet.

B) Aufbau eines Vakuumdetektors.

Das **Piranimeter ist ein Vakuum-Messinstrument**, das wie folgt charakterisiert ist:

Messbereich: 1 bis  $10^{-4}$  Torr.

Prinzip: Druckabhängigkeit der Wärmeleitung von Gasen.

Messgrösse: Elektrischer Widerstand.

Das Prinzip des Piranimeters beruht auf der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines Metalldrahtes. Dieser Widerstandsdraht wird durch Stromdurchgang beheizt. *Bei Änderung der Wärmeableitung durch den Gasraum infolge einer Druckänderung ändert sich auch die Temperatur des Drahtes* und damit auch sein Widerstand. Dieser wird von einem Messgerät erfasst und dem entsprechenden Druck zugeordnet.

Frage: Wie funktioniert eine konventionelle Glühbirne?

Beobachtungen?.....

.....

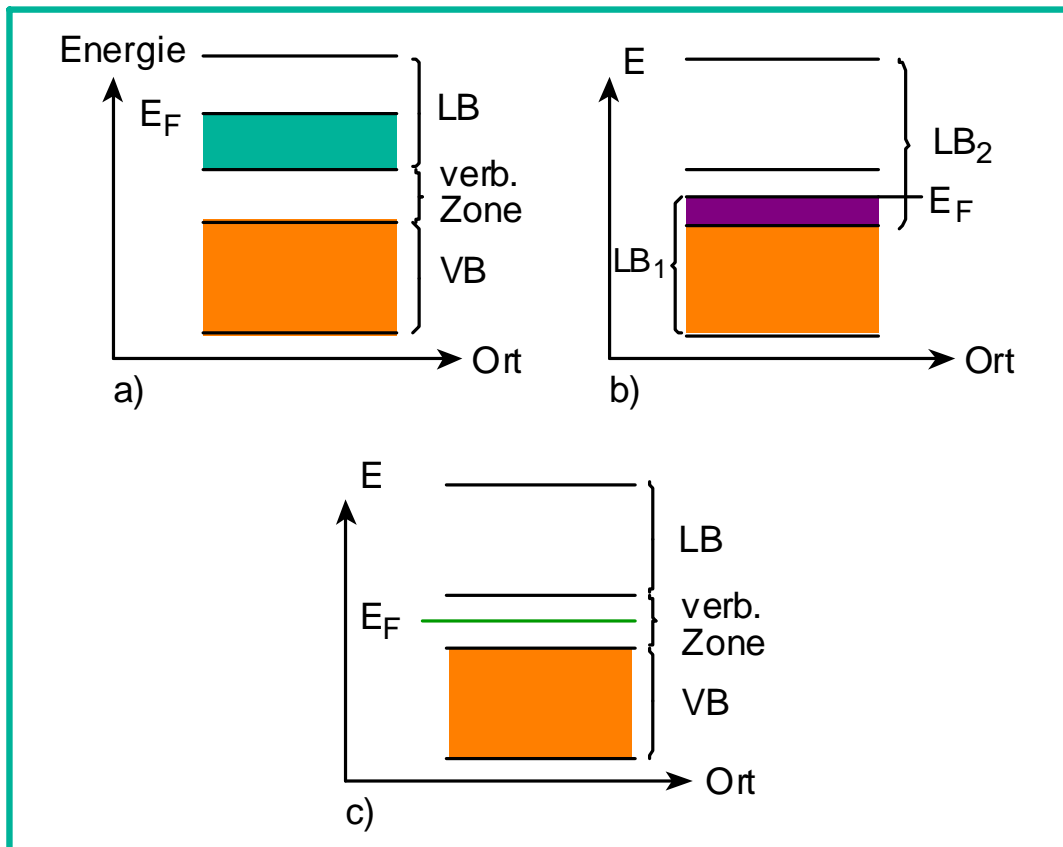
.....

## 10.2 Halbleiter

Die Gruppe der Festkörper, die man als Halbleiter bezeichnet, wurde ursprünglich über die elektrische Leitfähigkeit definiert. Heute definiert man sie über ihre Bandstruktur.

**Bandstruktur:** Während das Term-Schema von freien Atomen unterhalb des Ionisationskontinuums aus einer Folge von diskreten Energieniveaus besteht, treten im Festkörper *breite Bänder erlaubter Energiezustände* auf, die unter Umständen durch *verbotene energetische Zonen*, sogenannte **Bandlücken**, voneinander getrennt sind, in denen keine Zustände für Elektronen existieren.

Die Farbe eines Halbleiters gibt im allgemeinen groben Aufschluß über die Bandlücke.



Figur 10.3 Unterschiedliche Zustände für Elektronen im Festkörper. a) und b) geben Bandstrukturen für **Metalle** an, wobei in b) zwei Bänder überlappen; c) ist für **Halbleiter** oder **Isolatoren** gültig, je nach Breite der verbotenen Zone.  $E_F$  ist das sogenannte Fermi-niveau. In Metallen entspricht es dem höchsten, beim absoluten Temperaturnullpunkt, mit Elektronen besetzten Zustand. Bei Halbleitern liegt  $E_F$  in der Mitte zwischen dem höchsten Niveau im Valenzband  $V_B$  und dem tiefsten Niveau im Leitungsband  $L_B$ .

Die Bänder entstehen aus den diskreten Zuständen der Atome beim Aufbau des Festkörpers durch Wechselwirkung zwischen den benachbarten Atomen

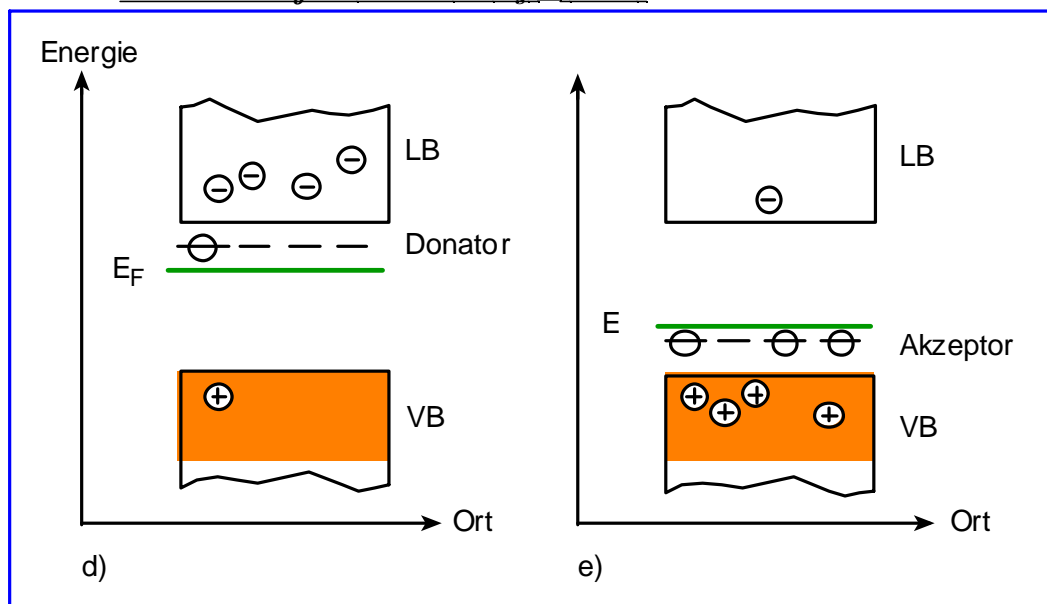
(Überlappungsintegrale). Sie enthalten ca.  $6 \cdot 10^{23}$  Zustände für Elektronen pro Mol des Festkörpers und haben eine Breite, die von der Größe des Überlappungsintegrals abhängt und die bis zu 10 eV betragen kann. Die Elektronen werden gemäß der Fermi-Dirac Statistik auf die Zustände verteilt. Am absoluten Nullpunkt ( $T \rightarrow 0$  K) vollständig besetzte Bänder heißen **Valenzbänder** ( $V_B$ ), teilweise oder unbesetzte **Leitungsbänder** ( $L_B$ ).

Ist, nachdem alle Elektronen untergebracht sind, bei  $T \rightarrow 0$  K **wenigstens ein Band nur teilweise besetzt**, so liegt ein **Metall** vor. Dieser Zustand kann eintreten, wenn ein  $L_B$  aus einem nur teilweise besetzten Atom-Orbital entstanden ist (z.B. Alkalimetalle, Figur 10.3a), oder wenn ein Band, das prinzipiell ganz gefüllt wäre, mit einem leeren Band energetisch überlappt. Es läuft dann ein Teil der Elektronen in das leere Band über, so daß man zwei teilweise besetzte Bänder hat (z.B. Erdalkalimetalle, Figur 10.3b). Geht die Verteilung der Elektronen so aus, daß man eine Reihe vollständig besetzter  $V_B$  hat, darüber eine Lücke ( $E_g$ ) und dann vollständig unbesetzte  $L_B$ , so handelt es sich

um einen **Isolator für  $E_g > 5$  eV**,

um einen **Halbleiter für  $4$  eV  $> E_g > 0.1$  eV**

und um ein **Halbmetall für  $0.1$  eV  $> E_g \gg 0$  eV**.



**Figur 10.4** Zustände für **dotierte Halbleiter**. d) ist ein n-Halbleiter, der mit (*Elektronen-*)*Donoren* dotiert ist (ca.  $10^{16}$ ..  $10^{21}$  pro  $\text{cm}^3$ ). In der schematischen Zeichnung ist ein *Donorniveau* noch besetzt, die Elektronen der anderen drei sind thermisch ins  $L_B$  angeregt. In e) ist die analoge Situation für einen mit (*Elektronen-*)*Akzeptoren* p-dotierten Halbleiter dargestellt. Drei der Akzeptoren haben Löcher ins  $V_B$  abgegeben durch Aufnahme eines Elektrons aus diesem. Diese Einteilung ist verständlich, da ein **vollständig gefülltes Band wegen des Pauli-Prinzips** und ein **vollständig leeres trivialerweise nicht zum Stromtransport beitragen**.



In Halbleitern tragen zur elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  im allgemeine *zwei Sorten von Ladungsträgern* bei: **Die Elektronen im weitgehend leeren Leitungsband, die man mit  $n$  bezeichnet, und die Löcher  $p$ .** Als Löcher  $p$  werden die unbesetzten Zustände im fast völlig gefüllten Valenzband bezeichnet.

Die Konzentration von  $n$  und  $p$  Ladungsträgern hängt von der Temperatur ab. *In reinen Materialien nimmt die Konzentration der Ladungsträger mit zunehmender Temperatur zu, entsprechend steigt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur.*

### **Bedeutung von Halbleitern:**

Die technische Bedeutung der Halbleiter beruht darauf, daß durch gezieltes Einbringen geeigneter Fremdatome durch sogenannte *Dotierung* die Ladungsträgerkonzentration über viele Größenordnungen variiert werden kann.

Ein neutraler Donor  $D_0$  geht durch Abgabe eines Elektrons ins  $L_B$  in einen positiv geladenen Donor  $D^+$  über gemäß  $D_0 \rightarrow D^+ + e$ .

Akzeptoren weisen einen unbesetzten Zustand knapp über dem  $V_B$  auf, in den thermisch ein Elektron aus dem  $V_B$  angeregt wird.

Ein neutraler Akzeptor  $A_0$  geht durch Aufnahme eines Elektrons aus dem  $V_B$  in einen negativ geladenen Akzeptor  $A^-$  über, gemäss  $A \rightarrow A^- + h$ ;  $h$  steht für hole (Loch).

Experiment 10.2 Widerstand von Si, das im Vergleich zu hochreinem Si relativ viele Fremdatome enthält.

A) Der elektrische Widerstand des Si wird bei

- v Raumtemperatur .....
- v beim Eintauchen in flüssigen Stickstoff .....
- v beim Aufheizen auf ca. 200 °C .....

gemessen.

Bemerkung: In dotierten Siliziumkristallen funktionieren Boratome als Akzeptorstellen und Phosphoratome als (Elektronen-)Donoren. Weshalb ist das so?

Beobachtungen:.....

Anwendungen:

Durch Kombination von unterschiedlich dotierten Halbleitern lassen sich sehr viele Halbleiter-Bauelemente mit nichtlinearen Strom-Spannungskennlinien herstellen.

(Diode)-Gleichrichter, Photodioden, Dioden-Laser, zahlreichen Ausführungsformen von Transistoren, Thyristoren (Thyristoren eignen sich als steuerbare Leistungsgleichrichter mit Sperrspannungen bis zu einigen kV und Durchlaßströmen bis in den kA-Bereich). Während zunächst einzelne Halbleiter-Bauelemente von Bedeutung waren, versucht man zunehmend mehr Bauelemente in ein einziges Halbleiterscheibchen (chip) zu integrieren. Mit  $\mu\text{m}$ - und sub  $\mu\text{m}$ -Strukturierung erreicht man bei der „very large scale integration“ (VLSI) Packungsdichten von einigen  $10^6$  Bauelementen pro chip.

### 10.3 Photoeffekte

Der Begriff Photoeffekt wird im allgemeinen als Bezeichnung für alle Veränderungen der Materie verwendet, die durch Bestrahlung mit Licht hervorgerufen werden. Im engeren Sinn versteht man unter Photoeffekt (auch **photoelektrischer** oder lichtelektrischer Effekt) die Erzeugung von freien beweglichen Ladungsträgern durch Absorption von Lichtquanten (Photonen).

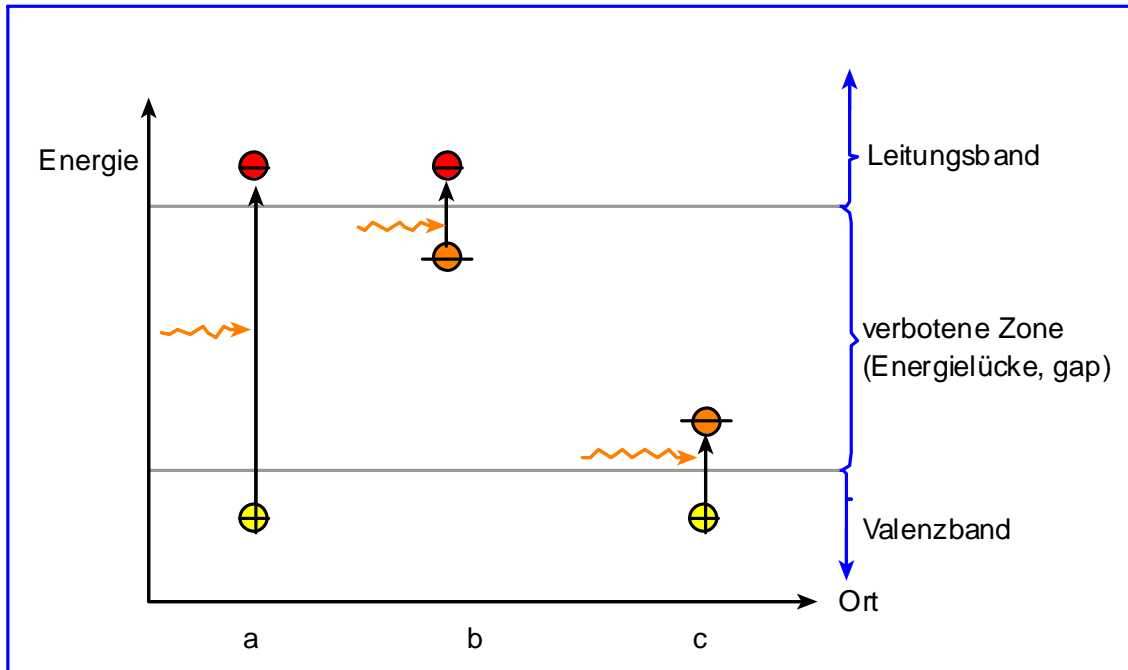
Beim *äußeren Photoeffekt* werden Ladungsträger (Elektronen) durch Absorption von Photonen aus Metallen ins Vakuum (oder in Luft) emittiert und können dort nachgewiesen werden (vgl. Abb. 7.6 im Lehrbuch). Der Effekt wurde 1887/88 von Hertz und Hallwachs entdeckt. Lenard fand, daß die Energie der austretenden Elektronen nur von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und vom Metall abhängt, nicht jedoch von der Lichtintensität. Eine Erhöhung dieser Größe erhöht die Zahl der pro Zeiteinheit austretenden Elektronen, nicht jedoch ihre Energie. *Die Deutung durch Einstein (1905, siehe Publikation zu Kap. 7) im Rahmen der Quantentheorie erklärt diesen Befund zwanglos.* Die maximal kinetische Energie  $E_{\text{kin,max}}$  der Elektronen ist gegeben durch  $E_{\text{kin,max}} = h\nu - A$ , dabei ist  $h\nu$  die Energie der Photonen und  $A$  die Austrittsarbeit, d.h. die Mindestenergie, die aufgebracht werden muß, um ein Elektron aus dem Metall ins Vakuum zu bringen. Die Frequenz  $\nu$  des Lichtes hängt mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  gemäß  $c = \lambda\nu$  zusammen. Die Austrittsarbeit bestimmt das niederenergetische, d.h. langwellige Ende der Photoempfindlichkeit der unterschiedlichen Metalle. Für Alkalimetalle ist dieser Wert besonders niedrig, daher werden für Vakuum-Photodioden und Photomultiplier häufig Bismut- und Trialkali-Kathoden verwendet. Dipolschichten an der Oberfläche, z.B. hervorgerufen durch Fremdatome, können die Austrittsarbeit erhöhen oder erniedrigen.

Die Photoelektronenspektroskopie, bei der die emittierten Elektronen nach Energie (und Richtung) untersucht werden in Abhängigkeit von der Quantenenergie der einfallenden Photonen, gibt Informationen über die Bandstruktur (Halbleiter) der besetzten Zustände im Festkörper.

Beim *inneren Photoeffekt* verlassen die durch Lichtabsorption angeregten Ladungsträger den Festkörper nicht. Dieser Effekt ist in Figur 10.5 illustriert. Er wird besonders an Halbleitern beobachtet.

Bei  $a$  ist die Photonenenergie größer als die Breite der verbotenen Zone. Ein Elektron kann vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden (**Band-Band** Anregung) und hinterläßt dort ein Loch. Beide Ladungsträger sind frei beweglich (Halbleiter, Löcherleitung) und tragen zum Stromtransport bei, wobei der Beitrag der Löcher wegen ihrer geringeren Beweglichkeit kleiner ist. Für Quantenenergien kleiner als die Bandlücke sind manchmal noch Übergänge

zwischen räumlich lokalisierten *Störstellenzuständen* und den Bändern möglich. Bei b wird ein Elektron von einer Störstelle ins Band angehoben, bei c vom Valenzband, in dem es ein Loch hinterläßt, auf ein *Störstellenniveau*. Dieser Prozess kann auch so beschrieben werden, daß durch Absorption des Lichtquants ein Loch von der Störstelle ins Valenzband gebracht wird.



**Figur 10.5 Schematische Darstellung von Absorptionsprozessen, die zur Photoleitung führen.** Im allgemeinen setzt sich die Leitfähigkeit aus einer Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  und der Photoleitfähigkeit  $\sigma_{ph}$  zusammen:  $\sigma = \sigma_d + \sigma_{ph}$ . Für  $\sigma_{ph}$  findet man oft Proportionalität zur Intensität  $I$ . Eine Abnahme der Photoleitung durch Einstrahlung im IR-Bereich ist möglich z.B. durch Prozess c, da eine Zunahme der Löcherdichte die Elektronen-Loch Paarrekombination begünstigt und so zu einer Abnahme der Elektronen-Konzentration im Leitungsband führen kann.

### Experiment 10.3: Aufbau einer Si Photozelle

Verhalten unter Belichtung

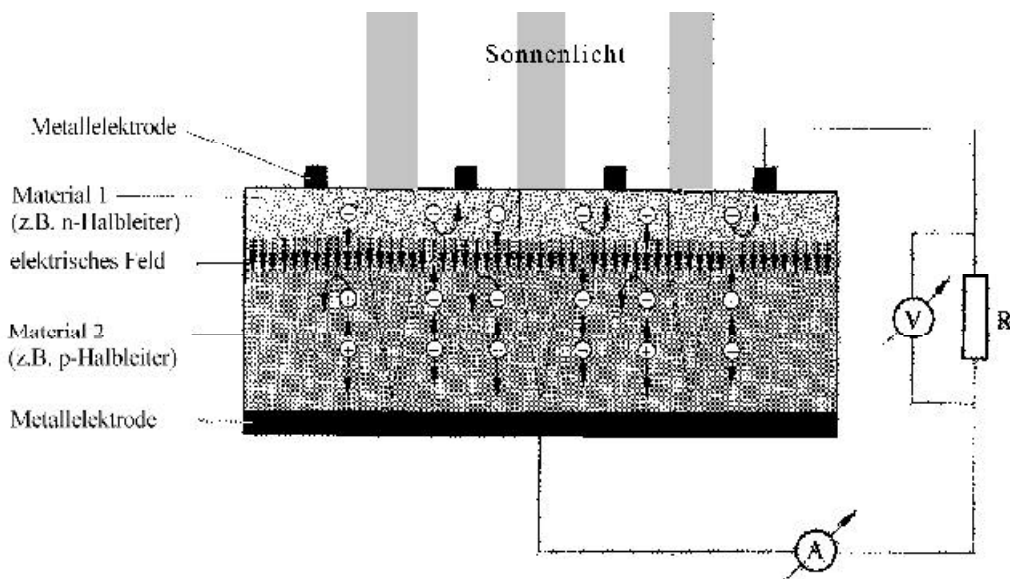
Skizze Strom-Spannungskennlinie

a) ohne Beleuchtung

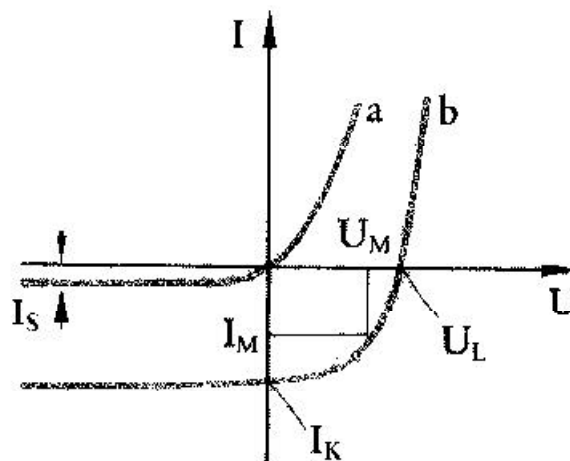
b) unter Beleuchtung

Beobachtung? .....

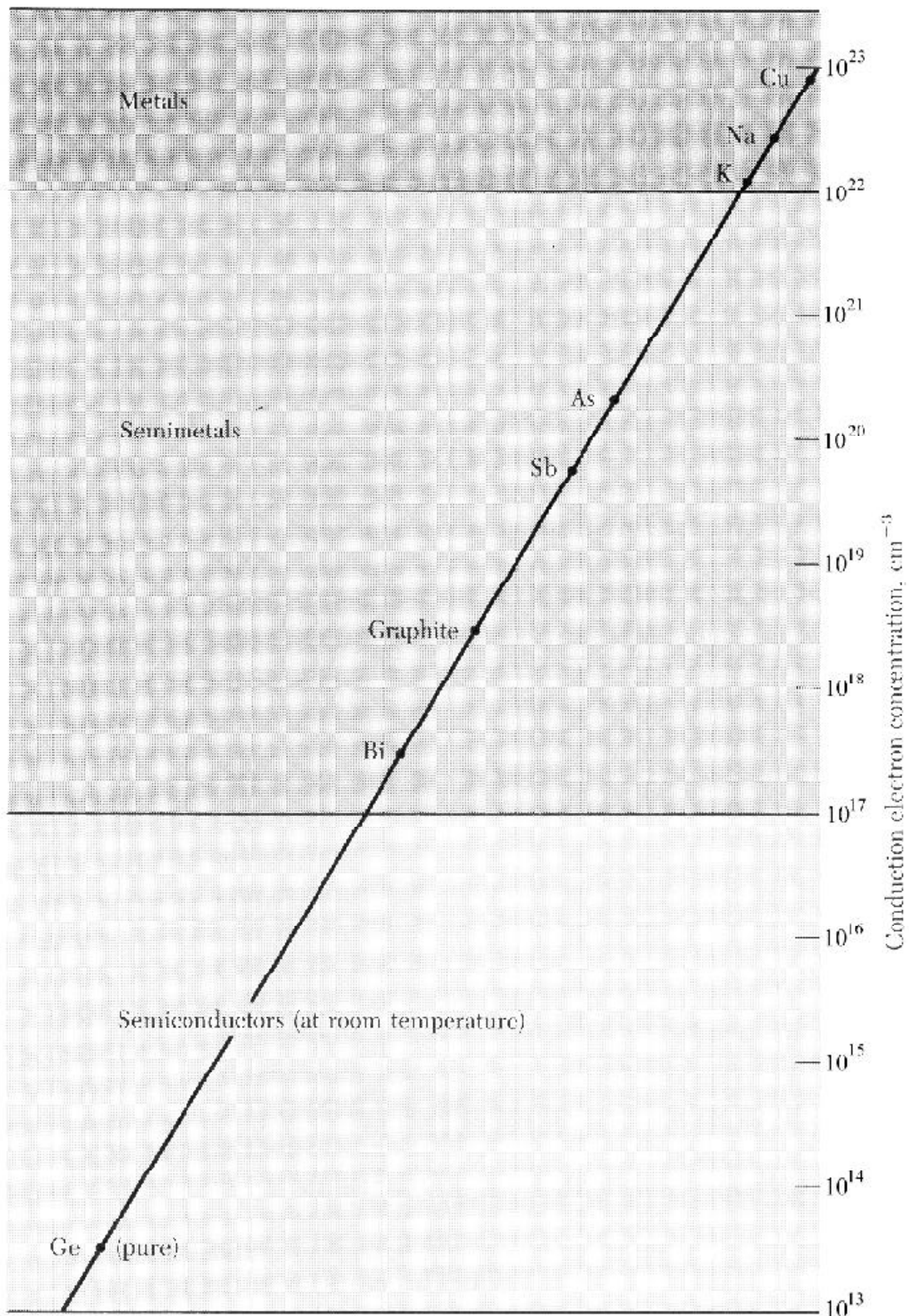
Anwendungen: Photodioden, Dioden-Laser, Solarzellen



**Figur 10.6** Wirkungsweise der Solarzelle. In einem Material werden durch die Absorption des Sonnenlichts positive elektrische Ladungsträger freigesetzt. Diese werden in einem internen, elektrischen Feld in der Grenzschicht zweier Materialien getrennt und über Metallelektroden einem äusseren Verbraucherwiderstand zugeführt. Die vom Sonnenlicht erzeugte elektrische Leistung kann als Strom und Spannung an diesem gemessen werden.



**Figur 10.7** Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle, a) ohne Beleuchtung, b) bei Beleuchtung.  $I_S$  ist der Sperrspannungssättigungsstrom bei in Sperrrichtung gepolter Diode.  $U_L$  ist die Photoleerlaufspannung,  $I_K$  ist der Photokurzschlussstrom.  $I_M$  und  $U_M$  sind Strom und Spannung, wenn die Diode so belastet ist, dass sie die maximale elektrische Leistung an einen Verbraucher abgibt.



**Figur 10.8** Ladungsträger für Metalle, Halbmetalle und Halbleiter bei Raumtemperatur.

## 10.4 Thermoelektrischer-Effekt

### Peltier-Effekt

Ein 1834 von dem französ. Physiker J.C.A. Peltier (1785–1845) entdeckter *thermoelektrischer Effekt*, der eine Umkehrung des Seebeck-Effekts darstellt. **Dabei führt der Stromfluß durch eine Kontaktstelle zwischen zwei unterschiedlichen Materialien in einer Richtung zu einer Abkühlung der Kontaktstelle, Umpolung des Stromflusses führt dagegen zu einer Erwärmung der Kontaktstelle.**

### Seebeck-Effekt

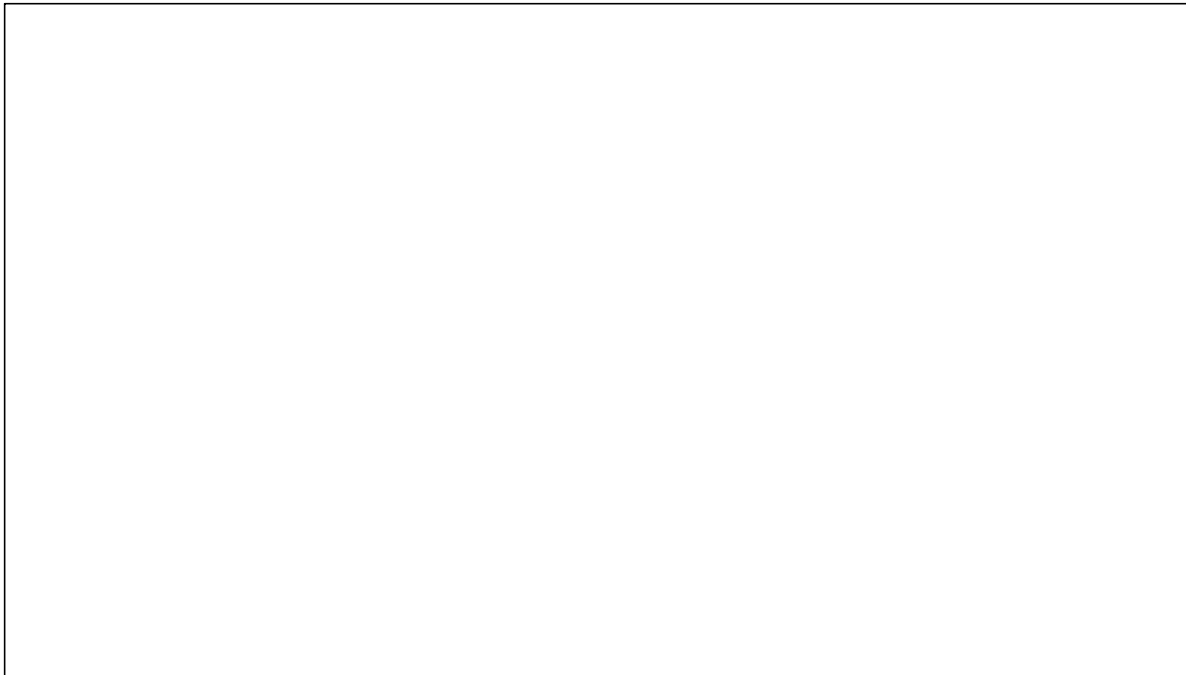
Ein 1821 von T. J. Seebeck entdeckter *thermoelektrischer Effekt*, der dann auftritt, wenn in einem aus zwei verschiedenen Metallen und/oder Halbleitern bestehendem Stromkreis die eine Kontaktstelle zwischen zwei Leitern erwärmt wird. **Dabei entsteht eine temperaturabhängige, elektromotorische Kraft durch die Temperatur-Abhängigkeit der Kontaktspannung, die beim Schliessen des Stromkreises einen elektrischen Strom hervorruft.**

*Der Seebeck-Effekt ist die Umkehrung des Peltier-Effektes.*

Experiment 10.4: Strom wird durch ein Peltier-Element geschickt.

Die Temperatur der beiden Elemente wird gemessen.

Skizze:



Beobachtung? .....

**Man versteht allgemein unter dem Begriff *Thermoelemente* geeignete Leiterkreise zur Erzeugung von elektrischer Spannungen, die jeweils aus wenigstens zwei verschiedenen Metallen oder Halbleitern bestehen.**

Von den in Thermoelementen verwendbaren metallischen Thermopaaren kann durch die Kombination Nickel-Chrom/Konstantan (Konstantan = 60% Cu + 40 % Ni Legierung) die grösste Thermospannung erzeugt werden.

Durch Messung der Thermokräfte der Metalle gegen ein Bezugsmetall, wobei die Temperatur der einen Lötstelle konstant gehalten wird, ergibt sich folgende *thermoelektrische Spannungsreihe* der Elemente: Sc, Sb, Fe, Sn, Au, Cu, Ag, Zn, Pb, Bi. Bei der Kombination von je zwei Metallen dieser Reihe erhält dasjenige bei Erwärmung der Lötstelle ein positives Potential, das in der Reihe vorangeht; das Potential des zweiten Metalls ist dann negativ. Wenn die Lötstellen der beiden Metalle auf unterschiedliche Temperatur gebracht werden, entsteht aufgrund des Seebeck-Effekts eine Thermospannung bzw. im Leiterkreis ein Thermostrom. Die Grösse der Thermospannung ergibt sich aus der thermoelektrischen Spannungsreihe sowie aus der Temperatur-Differenz zwischen den Lötstellen, weshalb Thermoelemente zur Temperaturmessung geeignet sind.

#### Anwendungen:

Beim Hintereinanderschalten mehrerer Thermoelemente, wobei die Lötstellen abwechselnd auf zwei verschiedenen Temperaturen gehalten werden, erhöht sich die Thermospannung proportional zu der Anzahl Elemente. Solche Thermosäulen eignen sich sehr gut zur Strahlungsmessung, wenn die eine Sorte von Lötstellen für gute Absorption geschwärzt ist und die andere von der Bestrahlung gut abgeschirmt wird.

Thermoelemente können in Peltier-Elementen auch zur Kälteerzeugung herangezogen werden.

Thermoelemente finden mannigfache Anwendung zur Temperaturmessung. Am häufigsten werden verwendet:

Für tiefe Temperaturen Au-Fe/Chromel und Kupfer/Wolfram-Rhenium, für Raumtemperatur Kupfer/Konstantan, für Temperaturen bis 800 °C Eisen/Konstantan, für Temperaturen bis 1600 °C Platin/Platin-Rhodium, für Temperaturen bis 2000 °C Iridium/Iridium-Rhodium und für Temperaturen bis 3100 °C Wolfram/Wolfram-Molybdän.

Thermoelektrische Isotopenbatterien bzw. SNAP-Generatoren zur Stromerzeugung in Herzschrittmachern, Bojen, Leuchttürmen und Satelliten, wobei die nötige Wärme von Radionukliden (Transurane) geliefert wird.



## 11. Kapitel: Lösungen

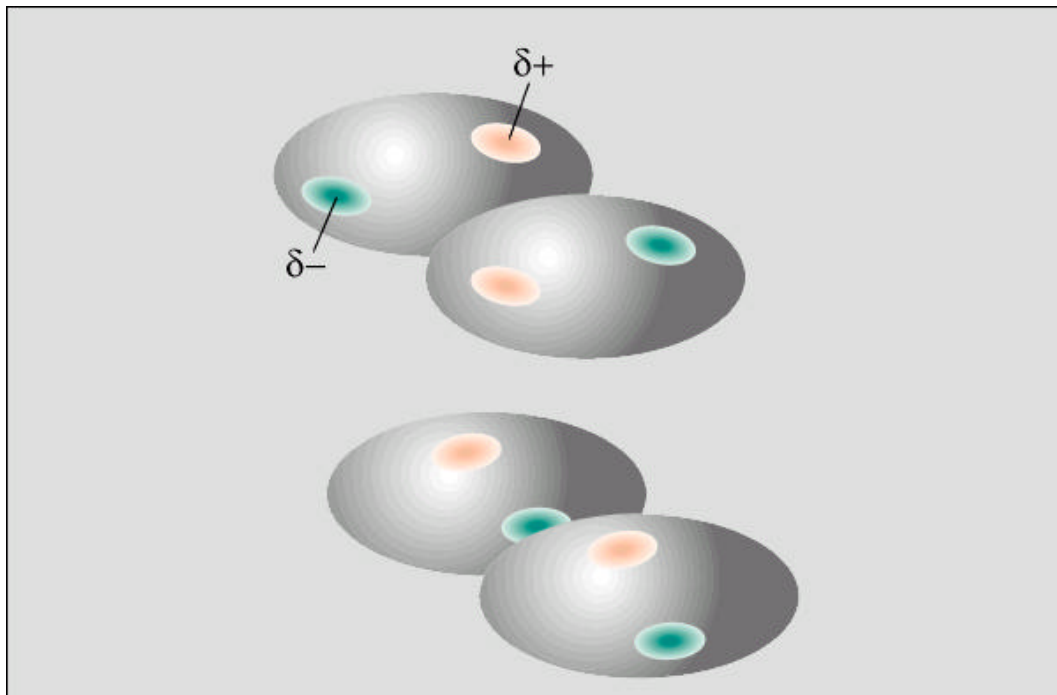
Einige Ergänzungen zum Kapitel 11 des Lehrbuchs.

### **11.1 Die Kräfte zwischen Molekülen**

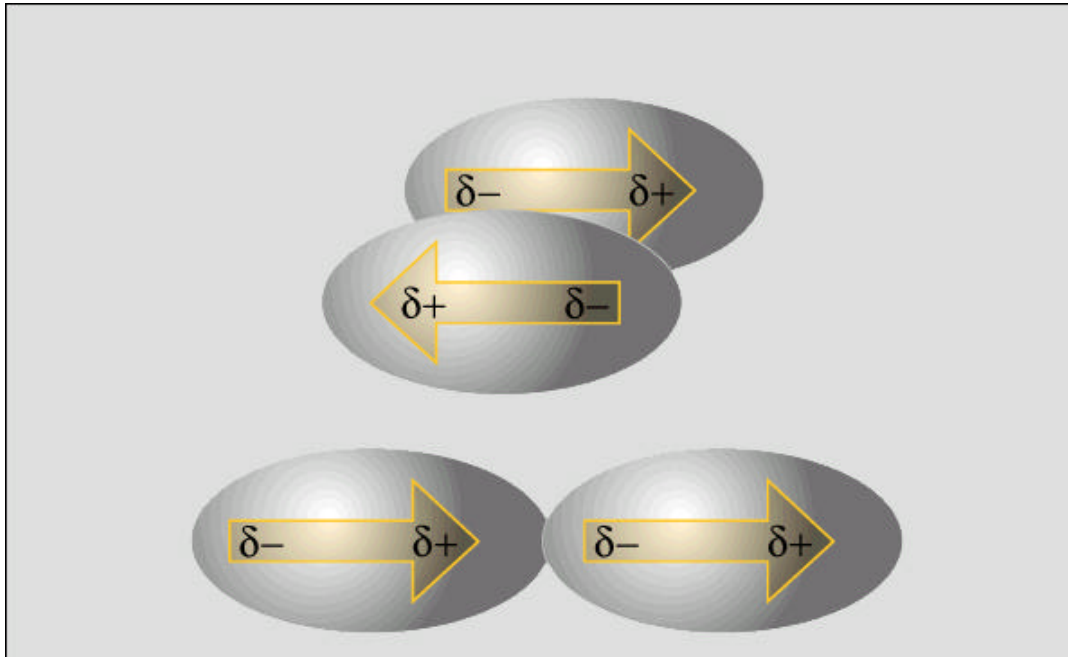
Moleküle werden über molekulare Kräfte zusammengehalten. Diese werden häufig als van der Waals Kräfte bezeichnet, zu Ehren von Johannes van der Waals, der die Auswirkungen dieser zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf das Verhalten von Gasen untersucht hat.

Man unterscheidet drei Hauptgruppen von zwischenmolekularen Wechselwirkungen (die Zahlen in Klammern entsprechen den typische Wechselwirkungsenergien):

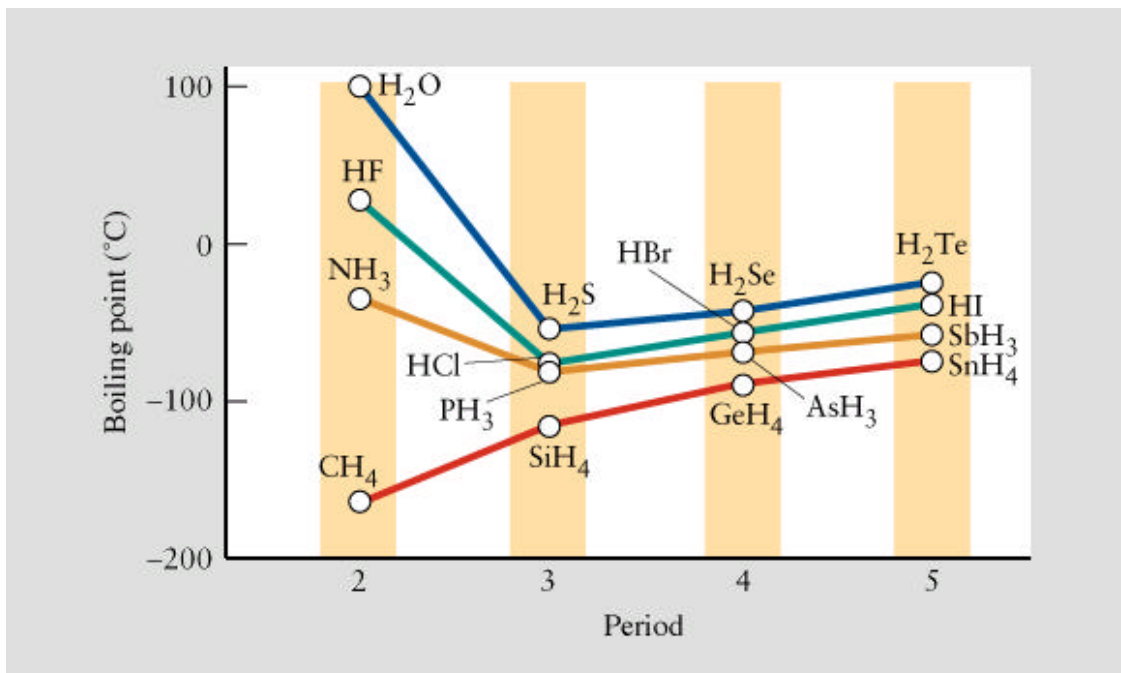
Dipol-Dipol	(0.3 - 2 kJ/mol)
Dispersion	(2 kJ/mol)
Wasserstoffbrücken	(20 kJ/mol)



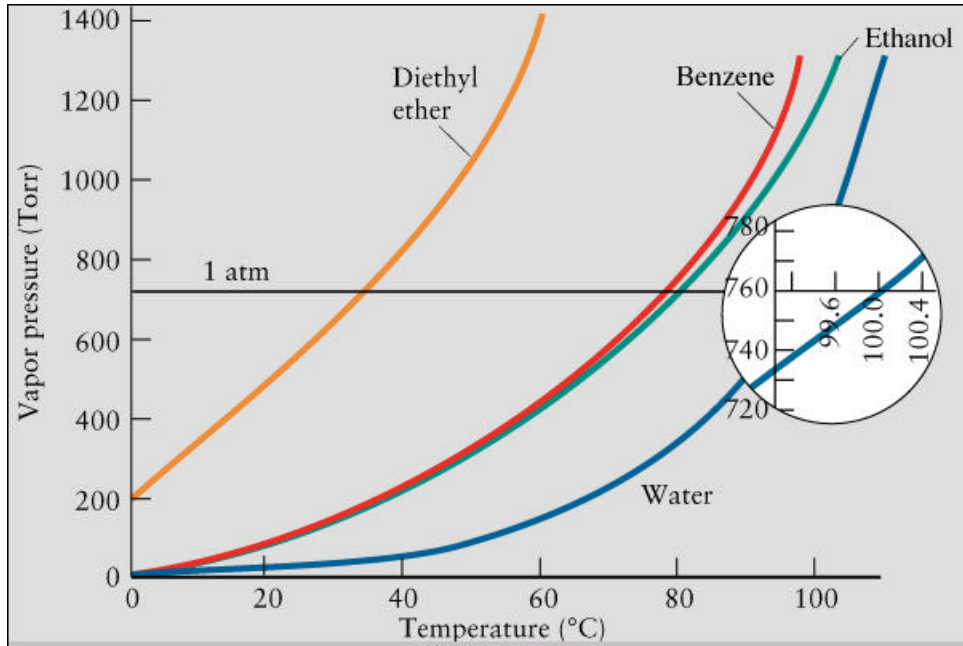
Figur 11.1 Illustration der Dispersionskräfte. Die Ladungen  $\delta+$  und  $\delta-$  ändern dauernd ihre Richtung. Sie kommen durch sehr schnell Ladungsfluktuationen (Fluktuation der Elektronen) in den einzelnen Molekülen zustande und erzeugen so anziehende Kräfte zwischen den Molekülen (auch London Kräfte genannt).



Figur 11.2 Polare Moleküle ordnen sich so an, dass ihre elektrostatische Wechselwirkung so gross wie möglich wird.



Figur 11.3 Verlauf der Siedepunkte der Hydride der Hauptgruppenelemente



Figur 11.4 Dampfdruck einiger Verbindungen als Funktion der Temperatur

### Experiment 11.1 Wasserbrücke

Material: 1 Hochspannungsgenerator bis 10`000 Volt, 2 Bechergläser 100 mL gut gereinigt und entfettet, 2 x destilliertes Wasser, 2 Platinelektroden.

Skizzieren Sie den experimentellen Aufbau:

Beobachtungen:

-----

-----

-----

**Wasserstoff-Brücke** = besonders wichtige Form einer Nebenvalenzbindung, die sich zwischen einem an einen Protonendonator X–H gebundenen Wasserstoff-Atom und dem einsamen Elektronenpaar (Lewisbase) eines anderen Atoms Y ausbildet.

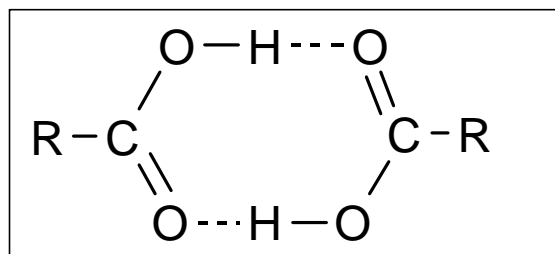
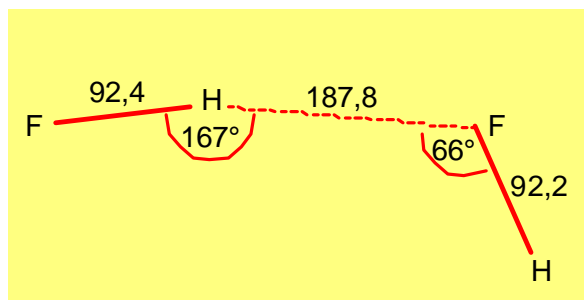
Schreibweise:  $\text{RX-H} \cdots \text{YR}'$  (Punktierte Linie = Wasserstoff-Brücke)

X, Y = O, N, S, Halogene

(seltener C als Protonendonator, z.B. im HCN,  $\text{pK}_a = 9.2$ ;  $\text{CH}_4$ ,  $\text{pK}_a \approx 50$ )

Die Polarität der kovalenten Bindung des Donators bedingt eine positive Teilladung  $\delta^+$  des Wasserstoffs (Protons), während das Akzeptoratom eine entsprechende negative Teilladung  $\delta^-$  trägt.

Ebenso wie die kovalente Bindung hat die Wasserstoffbrückenbindung im allgemeinen eine Vorzugsrichtung; bei intermolekularen H-Brücken ist i.a. die H-Brücke bei linearer Anordnung der Atome  $\text{X-H} \cdots \text{Y}$  am stärksten. Hierzu gibt es aber Ausnahmen; eine der bekanntesten ist  $(\text{HF})_2$ .



Dimere von Carbonsäuren

Intermolekulare H-Brücken und Intramolekulare H-Brücken

Dissoziationsenergien einiger H-gebundener Komplexe  $\text{RX-H} \cdots \text{YR}$

RXH	YR	$D_0$ (kJ/mol)
HCl	Ar	1,4
HCl	HCl	5,1
HF	HF	12,7
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	15,0
HF	HCN	18,9
HF	$\text{HC}_3\text{N}$	20,4
HF	$\text{CH}_3\text{CN}$	26,1

## **11.2 Schattenbilder aus den Anfängen der Photographie**

Die Anfänge der Photographie sind unzertrennlich mit den Namen N. Niépce (1765-1833), L.J. Daguerre (1787-1851), H.F. Talbot (1800-1877) und J. Herschel (1792-1871) verknüpft. Während Niépce und Daguerre die ersten photographischen Bilder auf einer polierten, mittels Asphalt lichtempfindlich gemachten, Zinn- und später auf einer silberbeschichteten Kupferunterlage realisiert haben, indem sie das entstandene Negativbild mittels Silberhalogeniden in ein Positivbild transferierten (vgl. dazu Spektrum der Wissenschaft, Februar 1997, S. 52), gelang es Talbot um 1835 erstmals ein photographisches Schattenbild auf Papier festzuhalten und zu fixieren. Es ist dieses Experiment von Henry Fox Talbot, das wir in der folgenden Vorschrift nacharbeitet wird, ohne allerdings zu versuchen, die Feinheit und Qualität der Schattenbilder der damaligen Zeit ganz zu erreichen.

Wenn Sie eine *Camera Obscura* verwenden, so können Sie nach diesem Verfahren auch photographische Bilder erzeugen. Wie man eine Lochkamera baut, ist z.B. in Spektrum der Wissenschaft, Januar 1982, S. 113-119 beschrieben oder den Bausatz „Fotografieren mit der selbstgebauten Lochkamera“ von R. Merz und D. Findeisen, Augustus Verlag.

### Experiment 11.2 Historische Photographie; Henry Fox Talbot, 1835

#### **Material**

- Weisses Papier, auch Filterpapier, ist geeignet. Die Papierwahl hat wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis.
- Wässrige 1 M AgNO<sub>3</sub> Lösung, , z.B 100 mL.
- 0.2 M NaCl Lösung, ca. 1 L.
- Schablone aus Pappe. *Ihren künstlerischen Fähigkeiten bei der Herstellung der Schablone sind keine Grenzen gesetzt.*
- Eine der Vorlage entsprechende Glasplatte.
- Feste plane Unterlage wie Brettchen, festen Karton etc.
- Plastik- oder Latex Handschuhe.
- Selbstgebastelte Dunkelkammer (z.B. schwarzes Tuch) mit Rotlichtlampe, einer grossen und zwei kleineren Plastikwannen.

#### **Herstellung des Schattenbildes**

##### a) Imprägnieren des Papiers mit AgCl/Ag<sup>+</sup>

Das Papier wird 1 bis 2 Minuten in die NaCl Lösung eingetaucht, so dass es gut getränkt ist. Das Papier wird dann zum Trocknen aufgehängt.

Der nächste Schritt ist unter Rotlicht und mit Handschuhen durchzuführen!

Das Papier wird gleichmässig mit AgNO<sub>3</sub> Lösung behandelt, so dass es gut mit dem sich bildenden Silberchlorid und den überschüssigen Ag<sup>+</sup> Ionen imprägniert ist. Dieses Ziel kann, je nach Grösse und Art des Papiers, auf verschiedene Arten erreicht werden. Ein weicher Pinsel kann eventuell gute Dienste leisten.

Das so hergestellte Papier wird im Dunkeln getrocknet.

Das Präparat ist, je nach Art des Papiers, einen bis höchstens mehrere Tage haltbar.

*b) Belichtung*

Das lichtempfindliche Papier wird zusammen mit der Schablone auf die Unterlage gelegt und mit einer Glasplatte beschwert. Durch das Glas hindurch wird belichtet, am besten mit direktem Sonnenlicht. Auch Lampen mit etwas UV-Anteil, wie Neonröhre oder Quarz-Halogen, können verwendet werden.

Beachten Sie den bereits von Talbot beobachteten *Eigensensibilisierungseffekt*.

*c) Fixierung des Bildes*

Das Papier wird im Dunkeln herausgenommen und gründlich mit fliessendem Wasser (2-3 Minuten) gespült. Anschliessend wird 3 mal während 1 Minute mit jeweils frischer 0.2 M NaCl Lösung fixiert (Fixierung nach Talbot, ca. 1835; die Fixierung mit Natriumthiosulfat wurde erst einige Jahre später von J. Herschel entdeckt).

Schliesslich wird das Papier mit dem fixierten Bild getrocknet.

Sorgfältig hergestellte Bilder sind in dieser Form gut haltbar.



Bild von William Henry Fox Talbot, entstanden um 1839. "Salt print made from two solar microscope negatives". The intensely sunlit image projected by the solar microscope made possible some of the earliest "camera" negatives.

## Schattenbilder aus den Anfängen der Photographie

Die Anfänge der Photographie sind unzertrennlich mit den Namen N. Niépce (1765-1833), L.J. Daguerre (1787-1851), H.F. Talbot (1800-1877) und J. Herschel (1792-1871) verknüpft. Während Niépce und Daguerre die ersten photographischen Bilder auf einer polierten, mittels Silberhalogenidhaltigem Asphalt lichtempfindlich gemachten, Zinnunterlage realisiert haben, gelang es Talbot um 1835, erstmals ein photographisches Schattenbild auf Papier festzuhalten und zu fixieren. Es ist dieses Experiment von Henry Fox Talbot, das wir in dieser Vorschrift nacharbeiten wollen, ohne allerdings zu versuchen, die Feinheit und Qualität der Schattenbilder der damaligen Zeit ganz zu erreichen.

Wenn Sie eine *Camera Obscura* verwenden, so können Sie nach diesem Verfahren auch photographische Bilder erzeugen. Wie man eine Lochkamera baut, ist z.B. in Spektrum der Wissenschaft, Januar 1982, S 113-119 beschrieben.

### Material

- Weisses Papier, auch Filterpapier, ist geeignet. Die Papierwahl hat wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis.
- Wässrige 1 M  $\text{AgNO}_3$  Lösung, , z.B 100 mL.
- 0.2 M  $\text{NaCl}$  Lösung, ca. 1 L.
- Schablone aus Pappe. *Ihren künstlerischen Fähigkeiten bei der Herstellung der Schablone sind keine Grenzen gesetzt.*
- Eine der Vorlage entsprechende Glasplatte.
- Feste plane Unterlage wie Brettchen, festen Karton etc.
- Plastik- oder Latex Handschuhe.
- Selbstgebastelte Dunkelkammer (z.B. schwarzes Tuch) mit Rotlichtlampe, einer grossen und zwei kleineren Plastikwannen.

### Herstellung des Schattenbildes

#### a) Imprägnieren des Papiers mit $\text{AgCl}/\text{Ag}^+$

Das Papier wird 1 bis 2 Minuten in die  $\text{NaCl}$  Lösung eingetaucht, so dass es gut getränkt ist.

Das Papier wird dann zum Trocknen aufgehängt.

Der nächste Schritt ist unter Rotlicht und mit Handschuhen durchzuführen!

Das Papier wird gleichmässig mit  $\text{AgNO}_3$  Lösung behandelt, so dass es gut mit dem sich bildenden Silberchlorid und den überschüssigen  $\text{Ag}^+$  Ionen imprägniert ist. Dieses Ziel kann, je

nach Grösse und Art des Papiers, auf verschiedene Arten erreicht werden. Ein weicher Pinsel kann eventuell gute Dienste leisten.

Das so hergestellte Papier wird im Dunkeln getrocknet.

Das Präparat ist, je nach Art des Papiers, einen bis höchstens mehrere Tage haltbar.

#### b) Belichtung

Das lichtempfindliche Papier wird zusammen mit der Schablone auf die Unterlage gelegt und mit einer Glasplatte beschwert. Durch das Glas hindurch wird belichtet, am besten mit direktem Sonnenlicht. Auch Lampen mit etwas UV-Anteil, wie Neonröhre oder Quarz-Halogen, können verwendet werden.

Beachten Sie den bereits von Talbot beobachteten *Eigensensibilisierungs-Effekt*.

#### c) Fixierung des Bildes

Das Papier wird im Dunkeln herausgenommen und gründlich mit fliessendem Wasser (2-3 Minuten) gespült. Anschliessend wird 3 mal während 1 Minute mit jeweils frischer 0.2 M NaCl Lösung fixiert (Fixierung nach Talbot, ca. 1835; die Fixierung mit Natriumthiosulfat wurde erst einige Jahre später von J. Herschel entdeckt).

Schliesslich wird das Papier mit dem fixierten Bild getrocknet.

Sorgfältig hergestellte Bilder sind in dieser Form gut haltbar.



## 12. Kapitel: Die Geschwindigkeit von Reaktionen

Unter chemischer Kinetik versteht man die Untersuchung von Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen und der Schritte, nach denen diese verlaufen.

### 12.1 Die Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten

Was ist eine Reaktionsgeschwindigkeit?

Wie kann man eine Reaktionsgeschwindigkeit messen?

#### 12.1.1 Reaktionsgeschwindigkeiten

In der Chemie definiert man Reaktionsgeschwindigkeiten genauso wie Geschwindigkeiten in anderen Bereichen der physikalischen Welt.

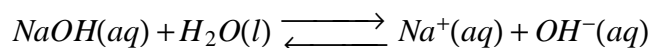
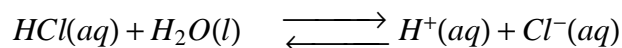
Eine Geschwindigkeit ist die Änderung einer Eigenschaft pro Zeiteinheit.

#### Experiment 12.1: Gibt man eine Base zu einer Säure, so ändert sich die Konzentration der Säure sehr schnell.

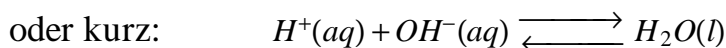
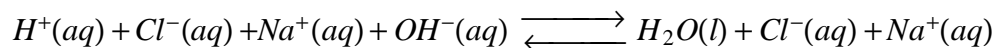
Vorlage: 25 ml 1M Salzsäure und 1 Tropfen Phenolphthalein Indikatorlösung.  
Zugabe: Portionenweise 1 M NaOH.

*Reaktionsgleichungen:*

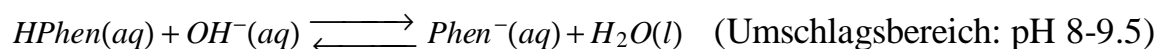
1. Dissoziationsgleichgewichte (beide liegen ganz rechts):



2. Neutralisationsreaktion:



3. Indikator-Reaktion des Phenolphthalein (HPhen farblos, Phen<sup>-</sup> rot-violett):



Beobachtungen?.....  
 .....  
 .....

Bemerkung: Die Geschwindigkeit der Neutralisationsreaktion ist offenbar gross.

Experiment 1.2: Im Versuch 1.2 (Gärung) hatten wir gesehen, dass die CO<sub>2</sub> Entwicklung nur langsam einsetzt. Die Geschwindigkeit des Abbaus von Glukose zu Alkohol plus CO<sub>2</sub> ist offenbar viel langsamer als die oben gezeigte Neutralisationsreaktion.

Experiment 3.2: Im Versuch 3.2 hatten wir die Fällung von Chromat in Wasser als Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und von Blei(II) als PbS und als PbI<sub>2</sub> angeschaut. Wir konnten unter anderem beobachten, dass die Fällungsreaktionen sehr rasch abliefen.

**Experiment 12.2: Landolt-Zeitversuch**

Lösung A: 4.3 g KIO<sub>3</sub> in 1 L Wasser.

Lösung B: 1.6 g konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3.3 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und 0.46 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 1 L Wasser.

Lösung C: 2.5 g Stärke in 50 mL H<sub>2</sub>O in der Siedehitze lösen und frisch verwenden.

Versuch Nr. ... : je 25 mL der Lösung A + 0.2 mL C + x mL H<sub>2</sub>O vorlegen.

Versuchsdurchführung: Zu der Vorlage rasch y mL der Lösung B geben.

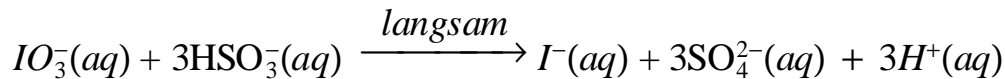
Versuch Nr.	mL H <sub>2</sub> O x	mL Lsg. B y	relative [Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] Konzentration c	Zeit t <sub>c</sub> [s]	c · t <sub>c</sub> Vorbereitung	c · t <sub>c</sub> Vorlesung
1	0	25	1			
2	5	20	0,8			
3	10	15	0,6			
4	15	10	0,4			

t<sub>c</sub> = „clock-period“

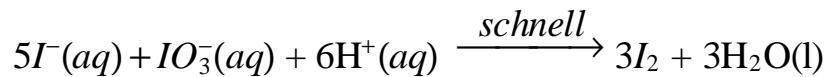
Beobachtungen:.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

Reaktionen, die im Landolt-Zeitversuch ablaufen.

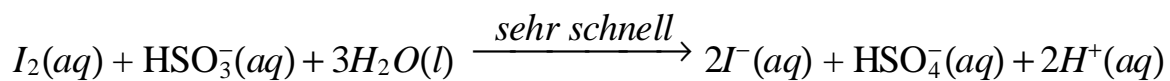
(A) Iodat wird von Hydrogensulfit zu Iodid reduziert:



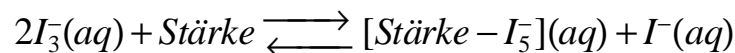
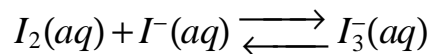
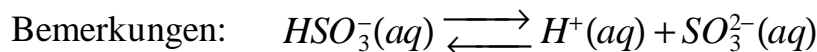
(B) Iodid und Iodat reagieren in saurer Lösung unter Bildung von elementarem  $I_2$ , welches mit Stärke die blaue Einlagerungsverbindung  $[Stärke - I_5](aq)$  bildet.



(C)  $I_2$  wird aber auch von Hydrogensulfit  $HSO_3^-(aq)$  sehr schnell zu Iodid  $I^-$  reduziert:



Wegen dieser schnellen Reaktion wird die blaue Einlagerungsverbindung erst nach völligem Verbrauch der Hydrogensulfitionen sichtbar.



Der  $KIO_3$ -Überschuss hat zur Folge, dass  $Na_2SO_3$  zum begrenzenden Reagens wird. (A) ist der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt. Die „clock-period“  $t_c$  ist die Zeit die es braucht um soviel  $[I_2]$  zu generieren, dass gerade alles  $SO_3^{2-}$  aufgebraucht ist.  $t_c$  kann aus dem Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[IO_3^-][SO_3^{2-}]$$

ermittelt werden. Die Konzentration an  $I_2$ , die es braucht damit der Indikator die typische Färbung zeigt, wird mit  $[I_2]_c$  bezeichnet. Wir können dann schreiben

$$\frac{D[I_2]}{D} = \frac{[I_2]_c}{t_c}$$

Daraus folgt für die „clock-period“:

$$t_c = \frac{[I_2]_c}{k[IO_3^-][SO_3^{2-}]}$$

Das heisst (wegen dem  $KIO_3$ -Überschuss), dass gilt:  $t_c[SO_3^{2-}] = \frac{[I_2]_c}{k[IO_3^-]}$  {konstant

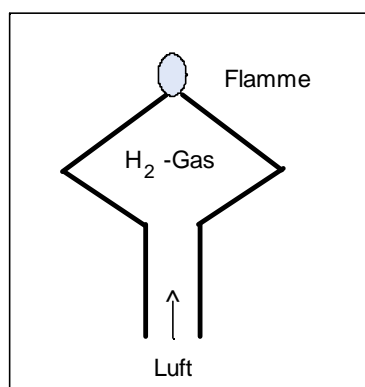
### Experiment 12.3: Knalltopf

Beobachtungen:.....  
 .....  
 .....  
 .....

Die Reaktion von Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff erfolgt explosionsartig.

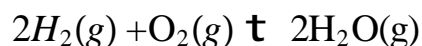
#### Weitere Erklärungen zu diesem Versuch:

Falls sich ein Gasgemisch in der Zusammensetzung kontinuierlich so ändert, dass die Brenngeschwindigkeit ständig zunimmt, so kann man eine Explosion erzeugen, die vorher von einer oszillatorischen Instabilität der Explosionsfront begleitet ist, die als Tongenerator wirkt.



Die nebenan skizzierte metallische Vorrichtung füllt man mit H<sub>2</sub>-Gas und zündet an der etwa 2 mm Ø betragenden oberen Öffnung an. Es brennt jetzt eine Diffusionsflamme, weil das leichte H<sub>2</sub>-Gas nach oben entweicht und sich schnell mit Luft mischt. Das entweichende Gas wird von unten durch Luft ersetzt, die sich wegen der hohen Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Moleküle rasch mischt. Dadurch entsteht ein homogenes H<sub>2</sub>/Luft-Gemisch, das oben innerhalb des Diffusionsflammenraums einen Bunsenkegel erzeugt. Dieser Bunsenkegel wird zusehends kleiner, weil das nachströmende Gas wegen der Luftzumischung immer dichter wird. Die Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt zu und strebt gegen den beim stöchiometrischen Verhältnis, H<sub>2</sub> zu Luft = 29.6% H<sub>2</sub> 70.4% Luft, maximalen Wert. Jetzt kommt der Grenzfall, bei dem der Kegel zu einer flachen Scheibe wird. Diese möchte in den Topf zurückschlagen. Dabei muss

sie durch das enge, von Metall umgebene Loch, in dem eine etwas höhere Gasgeschwindigkeit und eine etwas kleinere Temperatur (was eine kleinere Verbrennungsgeschwindigkeit bewirkt) herrschen als gerade darüber. Der Kegel wird deshalb wieder hinaufgeblasen, kehrt aber sofort wieder zurück, d.h. er oszilliert. Die schwingende heisse Gaslamelle erzeugt hörbare Töne. Deren Frequenz ändert sich allmählich von sehr hohen nach mittleren und schliesslich (nur kurz) tiefen Tönen, weil sich die Flamme bei zunehmender Verbrennungsgeschwindigkeit immer näher und länger an der Öffnung aufzuhalten vermag. Bei einer kritischen Verbrennungsgeschwindigkeit, in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung, entartet schliesslich die Schwingung zu einem Rückschlagen durch die Öffnung und einer **scharfen Detonation** des ganzen Gefässinhalts. Diese lange Geschichte lässt sich zusammenfassen zu



Die Aufgabe der Kinetik besteht darin, diese qualitativen Beobachtungen zunächst durch quantitative Gesetzmässigkeiten auszudrücken (phänomenologische Beschreibung) und in einem zweiten, in der Regel viel anspruchsvolleren Schritt, die Reaktionsabläufe auf molekularer Stufe zu deuten (mechanistische Beschreibung).

### Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} := \frac{\text{Konzentrationsänderung}}{\text{Zeitintervall}}$$

$\Delta c$  sei die Änderung der Konzentration in Mol pro Liter.

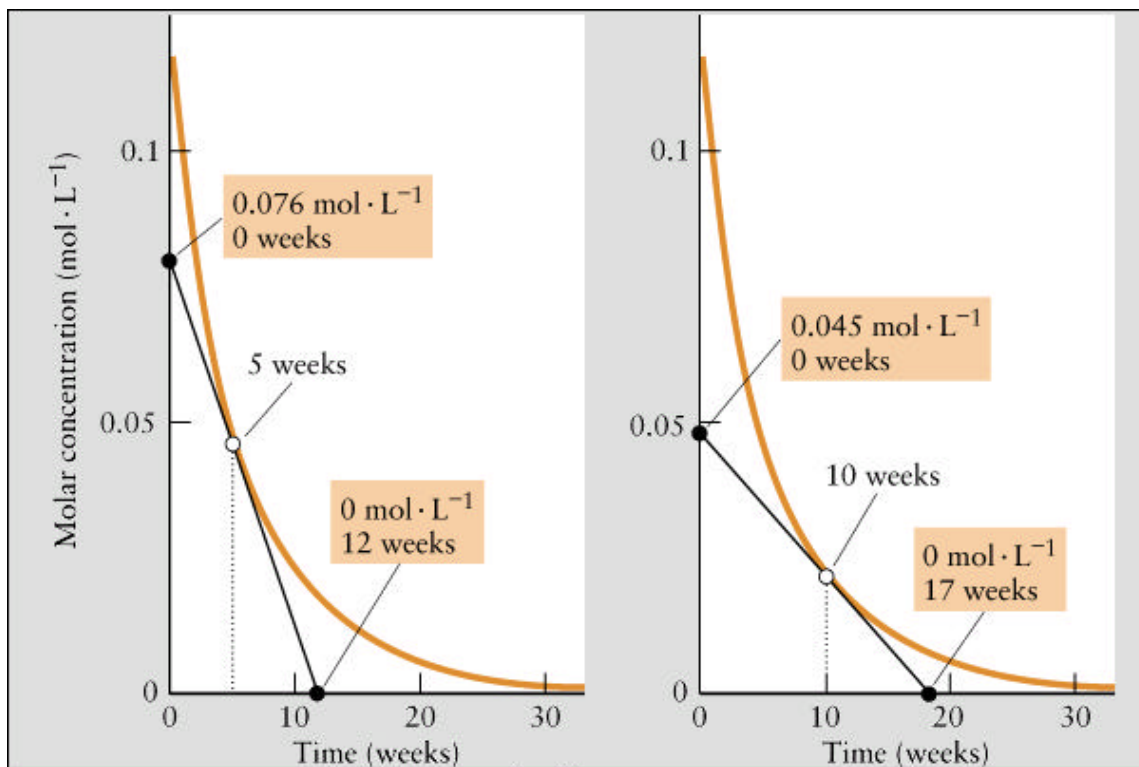
$\Delta t$  sei die Zeit, die für den Ablauf dieser Änderung benötigt wird.

Mit  $v$  bezeichnen wir die Reaktionsgeschwindigkeit, deren Einheit in diesem Fall Mol pro Liter und Sekunde ist.

$$\text{Einheit von } v = \text{mol } L^{-1} s^{-1} \text{ oder mol/(Ls)}$$

$$v = \frac{Dc}{Dt}$$

Ein einfacher Verlauf der zeitlichen Änderung der Konzentration eines Stoffs (in diesem Fall Penizillin) ist in Figur 12.1 illustriert. Die Tangenten entsprechen der Reaktionsgeschwindigkeit  $v = \frac{Dc}{Dt}$  zur entsprechenden Zeit. Es ist leicht zu erkennen, dass bei der in Figur 12.1 illustrierten Situation die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant ist; sie nimmt stetig ab.



Figur 12.1 Zeitliche Änderung des Penizillingehalts einer bei 25° C gelagerten Probe.

Zahlen-Beispiel: Die Konzentration des HI, das sich in einem Glasbehälter befindet, nehme unter den vorgegebenen Bedingungen entsprechend der Gleichung  $2 \text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{I}_2(s)$  innerhalb von 100.0 s um 0.50 mol/L ab.

Das ergibt eine Geschwindigkeit der HI Zerfalls von:

$$v_{\text{HI}} = \frac{0.50 \text{ mol/L}}{100.0 \text{ s}} = 5.0 \% 10^{-3} \text{ mol/(L s)}$$

***Es ist wichtig festzuhalten, bezüglich welcher Substanz man die Reaktionsgeschwindigkeit angibt.***

### **Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit**

Bei den meisten Reaktionen verändert sich die Geschwindigkeit, wenn die Edukte verbraucht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den momentanen Konzentrationsverhältnissen ab.

Beispiel: Es ist bekannt, dass  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach der folgenden Reaktionsgleichung zerfällt:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann anhand einer Druck- oder einer Volumenmessung verfolgt werden. Man hat dabei den folgenden Zusammenhang gefunden:

$$v_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Solche Gleichungen nennt man **Geschwindigkeitsgesetze**.

$k$  ist die Geschwindigkeitskonstante. Ihr Wert beträgt bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$   $5.23 \% 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $k = 5.23 \% 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 12.1.2 Geschwindigkeitsgesetze

#### **Definition**

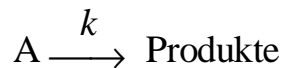
Ein Geschwindigkeitsgesetz ist eine Gleichung für die momentane Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der momentanen Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

oder:

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion ist eine Gleichung, die die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  als Funktion der Konzentrationen der beteiligten Stoffe ausdrückt.

Wir wollen ein analoges Beispiel, wie die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , zunächst rein formal behandeln.

A zerfällt nach folgender Gleichung:



Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A$$

Reaktionen, die einem solchen Geschwindigkeitsgesetz gehorchen, heißen

**Reaktionen 1. Ordnung.**

Wir fragen jetzt nach dem Verlauf der Konzentration von A als Funktion der Zeit. Dieses Problem soll mit Hilfe des kleinen MATHCAD Programms KINE1ORD.MCD gelöst werden.

**Reaktionen 1. Ordnung:**  $c$  stehe für die Konzentration einer Substanz A. Für die Geschwindigkeit  $v_A$ , mit der A zerfällt, gelte:  $v_A = -k \cdot c$ .  $c$  zu Beginn des Experimentes bezeichnen wir als Anfangskonzentration  $c_0$ . Die Konzentration zur Zeit  $t$  bezeichnen wir mit  $c_t$  und im allgemeinen Fall mit  $c(t, k, c_0)$ .

Geschwindigkeitsgesetz:  $\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$

Variablenseparation:  $\frac{dc}{c} = -k \cdot dt$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz:  $\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{c} dc = - \int_0^t k du$

*Symbolic "Simplify"* liefert:  $\ln(c_t) - \ln(c_0) = -k \cdot t$

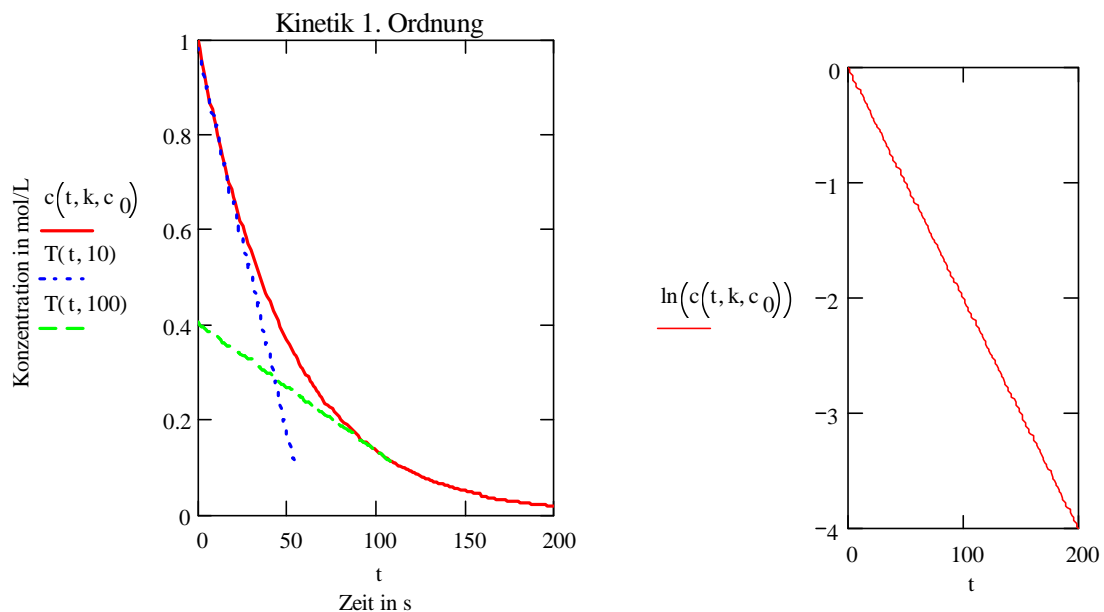
*Symbolic "Solve for Variable" c*  
gefolgt von "Simplify" liefert:  $c_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Damit kennen wir das integrierte Geschwindigkeitsgesetz:  $c(t, k, c_0) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

Tangente an die Kurve an der Stelle  $T_a$  legen:  $\text{Tange}(T_a, k, c_0) := \frac{c(T_a + 1, k, c_0) - c(T_a, k, c_0)}{(T_a + 1) - T_a}$

Zahlenwerte ( $s$ , mol/L,  $s^{-1}$ ):  $t := 0..200$      $c_0 := 1$      $k := 0.02$

Zeichnen der Tangente:  $T(t, T_a) := \text{Tange}(T_a, k, c_0) \cdot (t - (T_a + 1)) + c(T_a + 1, k, c_0)$





**Definition der Halbwertszeit:**

Die Halbwertszeit  $\tau$  einer Komponente ist die Zeit, in der ihre Konzentration auf die Hälfte der Anfangskonzentration absinkt.

Das heisst, dass zur Zeit  $t = \tau$  die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{c(\tau, k, c_0)}{c_0} := \frac{1}{2} \quad \text{Einsetzen dieser Bedingung in } c(t, k, c_0) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{führt zu:}$$

$$\frac{1}{2} := e^{-k \cdot \tau} \quad \Rightarrow \quad 2 := e^{k \cdot \tau} \quad \Rightarrow \quad \tau := \frac{\ln(2)}{k}$$

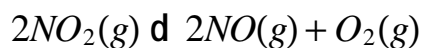
Die Halbwertszeit  $t$  ist für Reaktionen  
1. Ordnung eine Konstante:

$$\tau := \frac{\ln(2)}{k}$$

Für den oben besprochenen Fall erhalten  
wir folgende Halbwertszeit (Sekunden):

$$\tau = 34.66$$

Beispiel:  $\text{NO}_2$  zerfällt bei höherer Temperatur in  $\text{NO}$  plus Sauerstoff, entsprechend der Gleichung:



(Bemerkung: Unter geeigneten Bedingungen kann diese Reaktion auch in umgekehrter Richtung ablaufen.)

Es wurde empirisch beobachtet, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung von  $\text{NO}_2$  durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$v_{\text{NO}_2} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k [\text{NO}_2]^2 \quad \text{mit} \quad k = 0.54 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{bei } 300 \text{ }^\circ\text{C}.$$

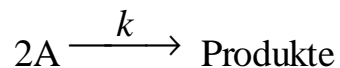
Die  $\text{NO}_2$  Zersetzung wird als Reaktion 2. Ordnung bezeichnet, weil die Geschwindigkeit proportional zum Quadrat der  $\text{NO}_2$  Konzentration ist.

**Definition**

Die **Ordnung einer Reaktion** bezüglich einer Komponente ist gleich der Potenz, mit der diese Komponente ins Geschwindigkeitsgesetz eingeht.

Die **Gesamtordnung einer Reaktion** ist gleich der Summe der Exponenten der in der Gleichung vorkommenden Komponenten.

Analog wie für Reaktionen 1. Ordnung wollen wir auch Reaktionen 2. Ordnung formal untersuchen. A zerfalle nach folgender Gleichung:



Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion laute:  $\frac{dc_A}{dt} = -k (c_A)^2$

Wir fragen nach dem Verlauf der Konzentration von A als Funktion der Zeit.

Dieses Problem wird mit Hilfe des Programms KINE2ORD.MCD gelöst.

**Reaktionen 2. Ordnung:**  $c$  stehe für die Konzentration einer Substanz B. Für die Geschwindigkeit  $v_B$  mit der B zerfällt gelte:  $v_B = -k \cdot c^2$ .  $c$  zu Beginn des Experimentes bezeichnet man als Anfangskonzentration  $c_0$ . Die Konzentration zur Zeit  $t$  bezeichnen wir mit  $c_t$  und im allgemeinen Fall mit  $c(t, k, c_0)$ .

Geschwindigkeitsgesetz:  $\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^2$

Variablenseparation:  $\frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt$

Integriertes Geschwindigkeitsgesetz:  $\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{c^2} dc = - \int_0^t k \cdot dt$

Symbolic "Expand Expression" liefert:  $\frac{-1}{c_t} + \frac{1}{c_0} = -k \cdot t$

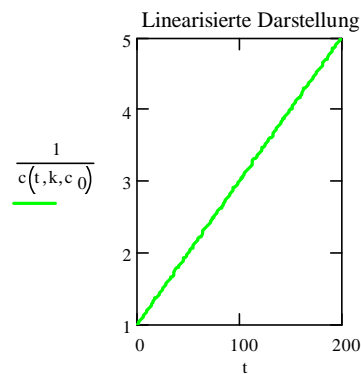
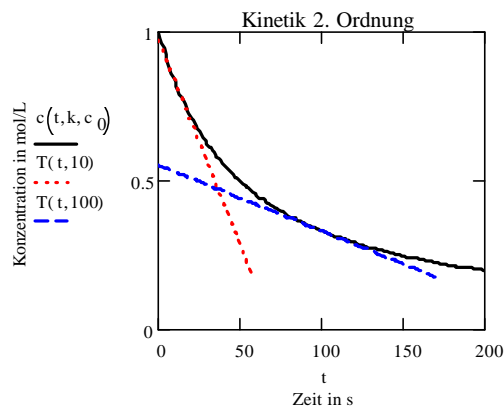
Symbolic "Solve for Variable"  $c_t$  liefert:  $\frac{c_0}{(1 + k \cdot t \cdot c_0)}$

Damit kennen wir das integrierte Geschwindigkeitsgesetz:  $c(t, k, c_0) = \frac{c_0}{(1 + k \cdot t \cdot c_0)}$

Tangente an die Kurve an der Stelle  $T_a$ :  $\text{Tange}(T_a, k, c_0) := \frac{c(T_a + 1, k, c_0) - c(T_a, k, c_0)}{(T_a + 1) - T_a}$

Zahlenwerte ( s, mol/L, (mol/L)  $^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $t := 0..200$      $c_0 := 1$      $k := 0.02$

Zeichnen der Tangente:  $T(t, T_a) := \text{Tange}(T_a, k, c_0) \cdot (t - (T_a + 1)) + c(T_a + 1, k, c_0)$



**Definition der Halbwertszeit  $\tau$ :**

Die Halbwertszeit  $\tau$  einer Komponente ist die Zeit, in der ihre Konzentration auf die Hälfte der Anfangskonzentration absinkt.

$$\frac{c(\tau, k, c_0)}{c_0} := \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{(1 + k \cdot \tau \cdot c_0)} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \tau := \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Die Halbwertszeit  $\tau$  ist für Reaktionen

2. Ordnung keine Konstante mehr.

Sie hängt von der jeweiligen Anfangskonzentration ab:

$$\tau := \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Für den oben besprochenen Fall erhalten wir folgende Halbwertszeit (Sekunden):

$$\tau = 50$$

**Vergleich** zwischen dem zeitlichen Verlauf der Konzentrationen bei Reaktionen

1. Ordnung und 2. Ordnung.

Reaktionen 1. Ordnung: A werde verbraucht,



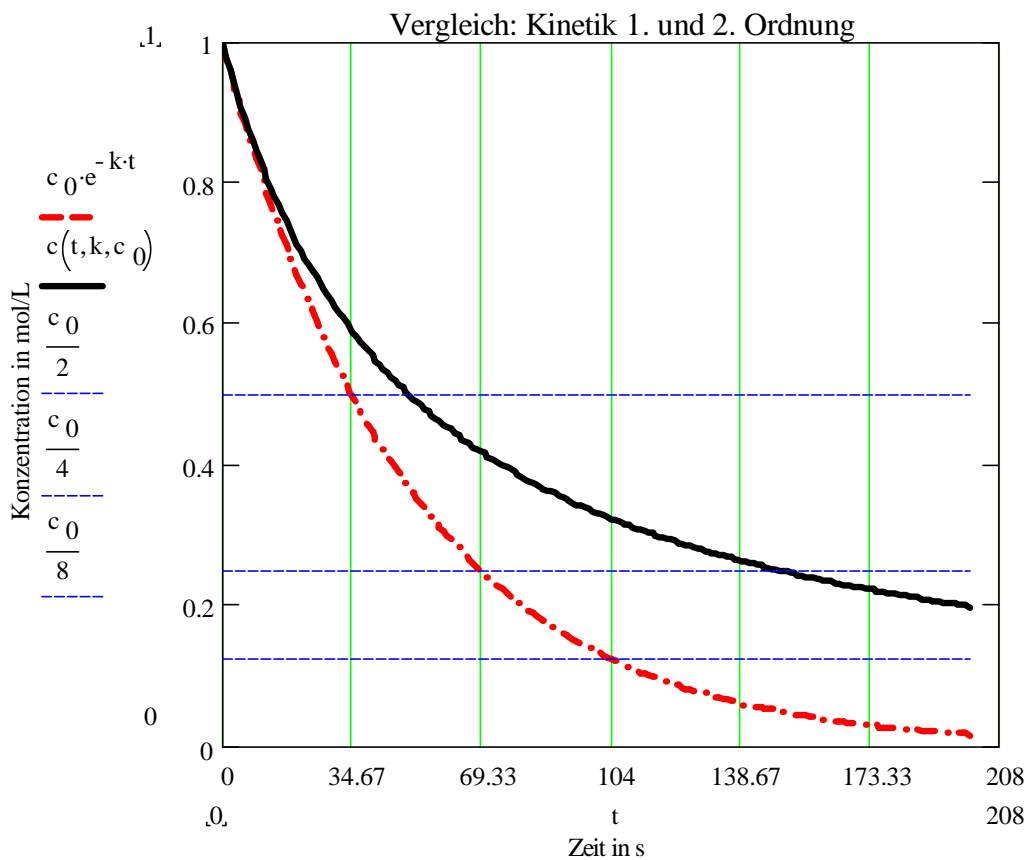
$$\frac{d}{dt}A = -k \cdot A$$

Reaktionen 2. Ordnung: B werde verbraucht,

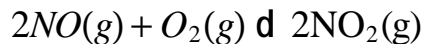


$$\frac{d}{dt}B = -k \cdot B^2$$

Bemerkung: Bitte beachten Sie, dass die Dimension von  $k$  für die beiden Fälle verschieden ist.



Wir haben weiter oben die Zersetzung von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  und  $1/2\text{O}_2$  studiert. Für die umgekehrte Reaktion



wurde folgendes Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

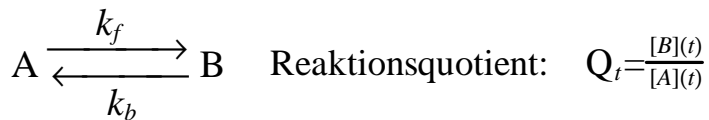
$$v_{\text{NO}} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Diese Reaktion ist somit 2. Ordnung bezüglich  $\text{NO}$  und erster Ordnung bezüglich  $\text{O}_2$ . Die Gesamtordnung der Reaktion ist  $2+1=3$ .

Eine interessante Zusammenstellung von Geschwindigkeitsgesetzen und Geschwindigkeitskonstanten finden Sie in Tabelle 12.1 (Seite 470) des Lehrbuchs.

### **Reaktionen in beide Richtungen**

Wir haben bisher Reaktionsabläufe nur in einer Richtung beschrieben. Jetzt sollen auch Rückreaktionen zugelassen werden. Formal kann eine solche Situation wie folgt beschrieben werden:



$k_f$  ist die Geschwindigkeitskonstante für die Vorwärtsreaktion und  $k_b$  jene für die Rückreaktion.

Wir nehmen einfachheitshalber an, dass die Geschwindigkeiten  $v_f$  für die Vorwärtsreaktion und  $v_b$  für die Rückreaktion jeweils 1. Ordnung in A bzw. B seien. Dann gilt:

$$v_f = k_f [A] \quad \text{und} \quad v_b = k_b [B]$$

Für die Gesamtgeschwindigkeit  $v$  der Reaktion gilt:

$$v = v_f - v_b \quad \text{Einsetzen von } v_f \text{ und } v_b \text{ liefert: } v = k_f [A] - k_b [B]$$

$c_A^0$  und  $c_B^0$  seien die Anfangskonzentrationen zur Zeit  $t=0$ . Mit  $x$  bezeichnen wir die Konzentrationsänderungen, so dass gilt:

$$c_A = c_A^0 - x$$

$$c_B = c_B^0 + x$$

Damit können wir schreiben:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_f (c_A^0 - x) - k_b (c_B^0 + x)$$

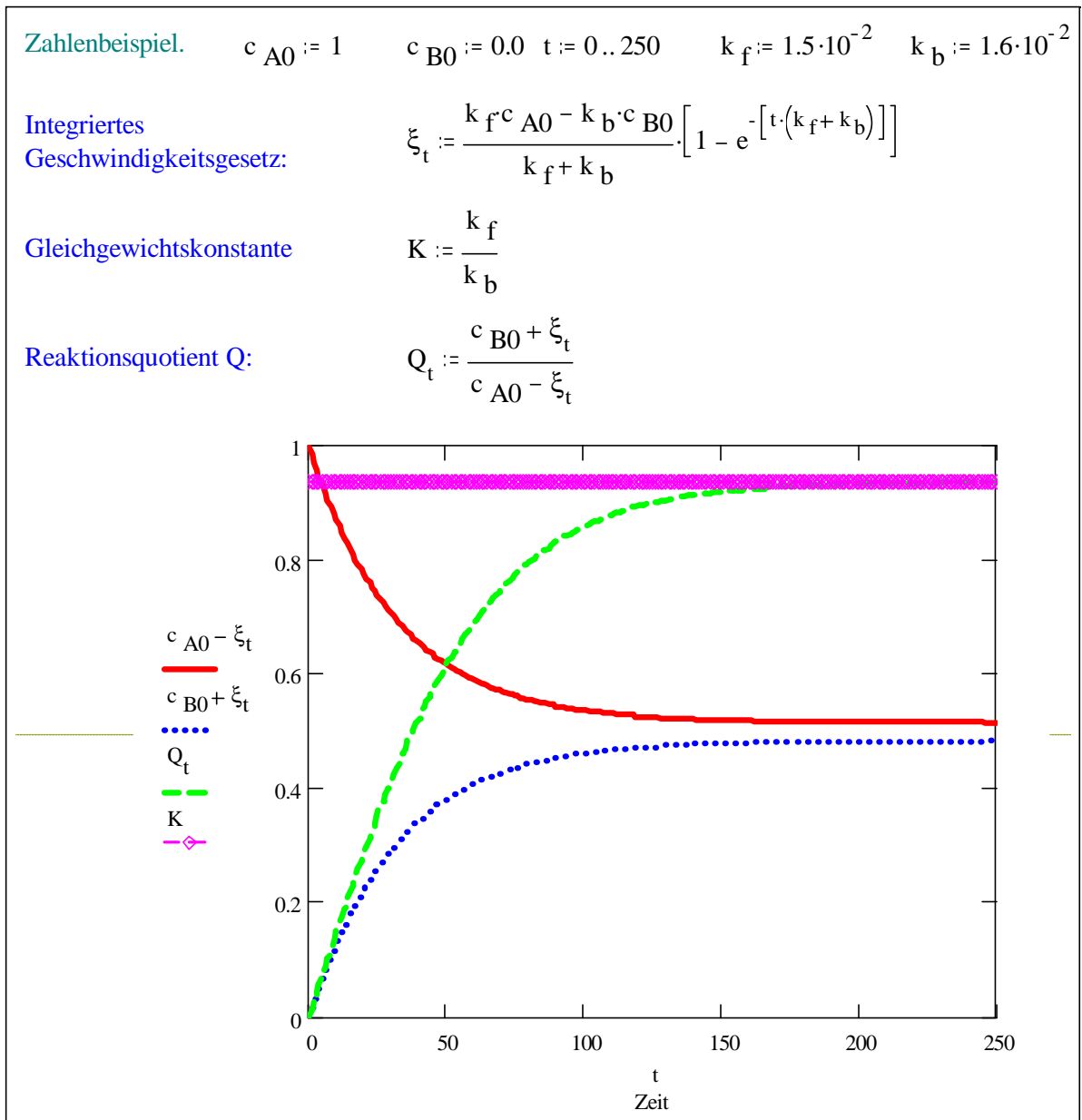
Diese Gleichung lässt sich wie folgt vereinfachen:

$$\frac{dx}{dt} = (k_f \cdot c_A^0 - k_b \cdot c_B^0) - (k_f + k_b) \cdot x$$

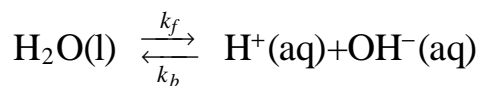
Wir fragen jetzt nach dem Verlauf der Konzentrationen von A und B als Funktion der Zeit. Auch dieses Problem wollen wir mit Hilfe des Programms KINE1F\_B.MCD lösen.

	$k_f$ $A \rightleftharpoons B$ $k_b$
<b>Kinetik 1. Ordnung: Reaktionen in beiden Richtungen</b>	
<b>Geschwindigkeitsgesetz:</b>	$\frac{dx}{dt} := (k_f \cdot c_{A0} - k_b \cdot c_{B0}) - (k_f + k_b) \cdot x$
<b>Vereinfachungen:</b>	$\beta := k_f + k_b \quad \alpha := (k_f \cdot c_{A0} - k_b \cdot c_{B0})$
<b>Integriertes Geschwindigkeitsgesetz:</b>	$\int_0^x \frac{1}{\alpha - \beta \cdot \xi} d\xi = \int_0^t 1 du$
<b>Symbolic "Simplify":</b>	$\frac{-(\ln(\alpha - \beta \cdot x) - \ln(\alpha))}{\beta} = t$
<b>Symbolic "Solve for variable x and Simplify":</b>	$\frac{-(\exp(\ln(\alpha) - t \cdot \beta) - \alpha)}{\beta}$ $-(\exp(-t \cdot \beta) - 1) \cdot \frac{\alpha}{\beta}$
<b>Ergebnis:</b>	$x(t, \alpha, \beta) := \frac{\alpha}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot t})$

Wenn nach einiger Zeit der Umsatz von A nach B gleich gross ist wie jener von B nach A, wenn also gilt:  $v_f = v_b$ , so ist das Gleichgewicht erreicht. Diese Gleichgewichtseinstellung kann anhand der Lösung dieses Problems sehr gut verfolgt werden.



Eine wichtige Reaktion, die in beide Richtungen läuft, ist:



Wir wollen die Gleichgewichtskonzentrationen mit dem Index e versehen und dividieren die Konzentrationen durch  $M$  (=mol/L), damit die Gleichgewichtskonstante dimensionslos wird. Das Ionenprodukt  $K_w$  von Wasser ist wie folgt definiert:

$$K_w = \frac{[\text{H}^+]_e}{M} \cdot \frac{[\text{OH}^-]_e}{M}$$

Analog zur Definition des pH wird der  $pK_w$  Wert des Ionenprodukts als negativer Zehnerlogarithmus von  $K_w$  definiert:

$$pK_w := -^{10} \log K_w \quad \text{Zahlenwert: } pK_w = 14.01 \quad T = 298 \text{ K}$$

Geschwindigkeitsgesetz:  $\frac{dn}{dt} = v_f - v_b = k_f[H_2O] - k_b[H^+][OH^-]$

Gleichgewichtsbedingung:  $\frac{k_f}{k_b} = \frac{[H^+]_e[OH^-]_e}{[H_2O]_e} = K$

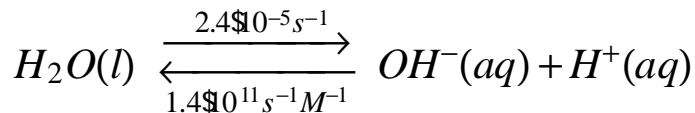
Zusammenhang zwischen der Dissoziationskonstanten  $K$  und dem Ionenprodukt

$K_w$ :  $K = \frac{K_w}{[H_2O]_e/M}$

Bei Raumtemperatur gelten die folgenden Zahlenwerte:

$$pK_w = 14.01 \quad \text{d} \quad K_w = 0.977 \cdot 10^{-14}$$

Diese wichtige Reaktion, die in Wasser **dauernd** abläuft, ist sehr genau untersucht worden. Bei 298 K wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten gemessen:



Die molare Konzentration an Wassermolekülen in reinem Wasser beträgt bei Raumtemperatur:

$$M = \frac{0.998 \text{ kg/L}}{18.0 \text{ g/mol} \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}} = 55.4 \text{ mol/L}$$

Damit erhalten wir für die Dissoziationskonstante  $K$ :

$$K = \frac{0.977 \cdot 10^{-14}}{55.4} = 1.76 \cdot 10^{-16}$$

Aufgabe: Berechnen Sie die Dissoziationskonstante aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  und  $k_b$ .



## 12.2 Die Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten

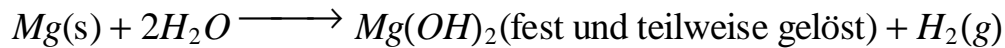
Siehe Lehrbuch Seite 478 bis 488.

### 12.2.1. Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

#### Experiment 12.4: Auflösen von Magnesium in kaltem und in heissem bidest. Wasser.

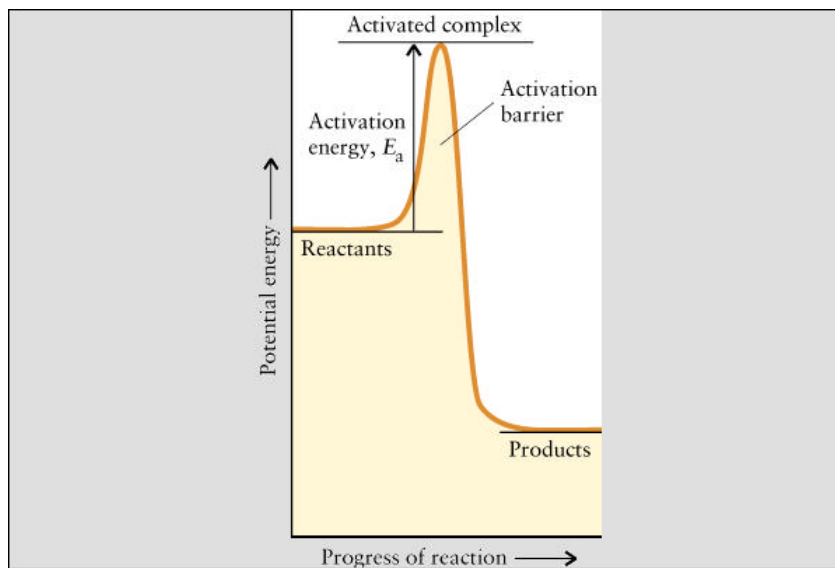
Siehe Abbildung 12.16, Seite 479.

Reaktionsgleichungen:



Reaktion des Indikators: ...

Beobachtungen:.....  
 .....  
 .....



Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  kann durch die Gleichung von Arrhenius beschrieben werden:

**Arrhenius:**  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  *oder*  $\ln \frac{k}{k_0} = \ln \frac{A}{A_0} - \frac{E_a}{R/T}$

$A$  = Arrheniusparameter (Frequenzfaktor)

$E_a$  = Aktivierungsenthalpie

Ein Zahlenbeispiel zu der Gleichung von Arrhenius ist im MATHCAD Programm auf der folgenden Seite beschrieben.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Acetaldehyd nach



wurde zwischen 700 und 1000 K untersucht.

Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie  $E_a$  und den Vorfaktor A.

Die Kinetik ist 2. Ordnung in  $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ . T in Kelvin, k in  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $E_a$  in J/mol, A in  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Messwerte:

T :=	700	k :=	0.011
	730		0.035
	760		0.105
	790		0.343
	810		0.789
	840		2.17
	910		20.0
	1000		145

Vorbereitungen:

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$A_0 = 1.00 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_0 = 1.00 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$i := 1.. \text{length}(k)$$

$$k_{\text{ARR}}(T, A, E_a) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

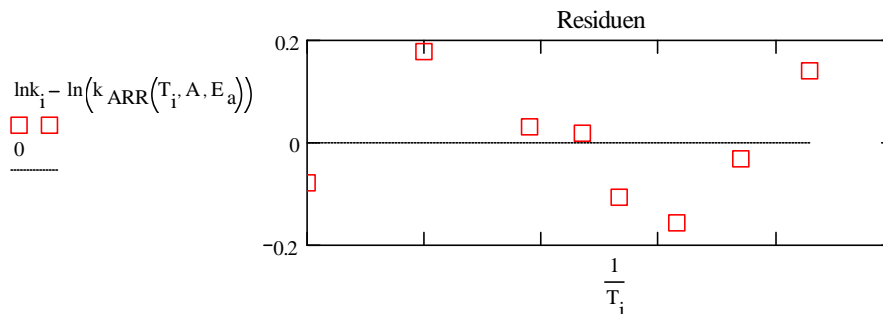
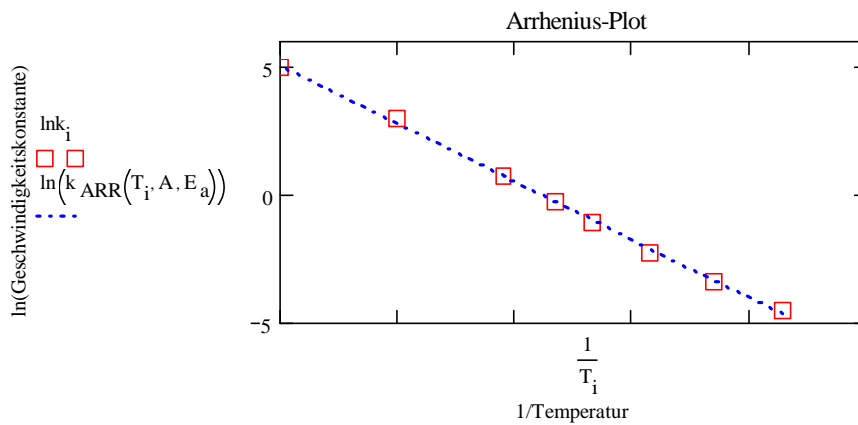
Bestimmung der  
Arrhenius Parameter  
 $E_a$  und A:

$$\ln k_i := \ln\left(\frac{k_i}{k_0}\right) \quad \text{inv}T_i := \frac{1}{T_i} \quad E_a := -\text{slope}(\text{inv}T, \ln k) \cdot R \quad A := e^{\text{intercept}(\text{inv}T, \ln k)}$$

Ergebnis:

$$E_a = 1.88 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$A = 1.08 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



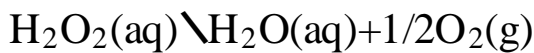
12.2.2. Katalyse (siehe Lehrbuch Seite 484 Abbildung 12.23)

**Experiment 12.5: Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Zugabe eines Katalysators.**

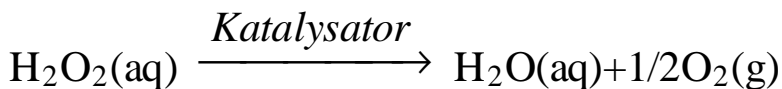
20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% in Sulfierkolben vorlegen. Langsam 5 mL 0.05 M KI-Lsg. aus einem 10 mL Tropftrichter zutropfen. Die Reaktion kann mit 100 mL Wasser aus dem 100 mL Tropftrichter gestoppt werden.

Beobachtungen?.....  
 .....  
 .....

Die Reaktion

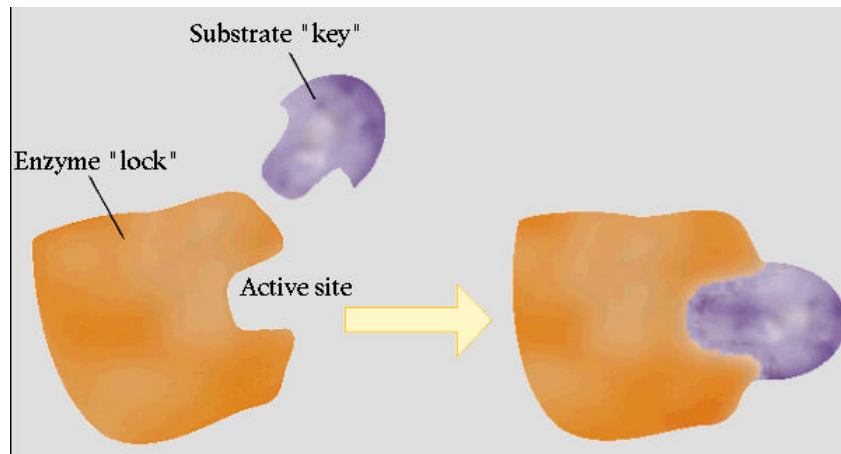


läuft nicht oder nur äusserst langsam ab, weil die Spinmultiplizität ändert. Gibt man einen Katalysator bei, wie KI, Platinschwarz, MnO<sub>2</sub>, einen Tropfen Blut, etc., der das Spinmultiplizitätsverbot aufhebt, so erfolgt rasche Zersetzung.



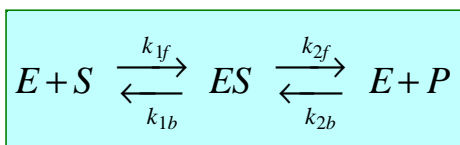
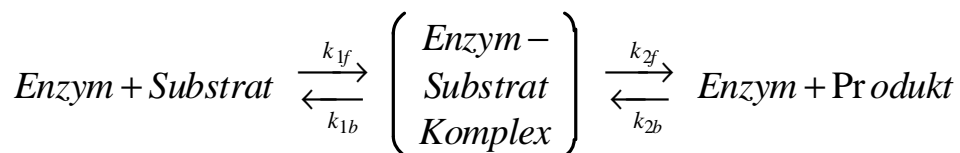
Frage: Wenn Sie H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in einem sauberen Gefäss im Verhältnis 2 zu 1 mischen, passiert nichts. Bringen Sie etwas Platinschwarz in das Gefäss, so reagiert das Gemisch explosionsartig! Weshalb reagieren H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in reinem Zustand nicht spontan?

Katalyse spielt auch in Organismen eine sehr wichtige Rolle. Wir wollen an dieser Stelle die unter dem Namen *Michaelis-Menten* bekannte Enzymkinetik untersuchen. Anhand der *Michaelis-Menten* Kinetik können die Begriffe **Folgereaktionen, vorgelagertes Gleichgewicht, geschwindigkeitsbestimmender Schritt** und **Katalyse** erklärt werden.



Enzyme sind definitionsgemäss Biokatalysatoren. Sie können deshalb durch ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung nachgewiesen werden.

Reaktionsschema:



Die quantitative Behandlung dieser noch einfach scheinenden Kinetik ist nicht trivial. Aus diesem Grund wird sie in der Regel unter Annahme der folgenden Bedingungen, den sogenannten *Michaelis-Menten Enzymkinetik Bedingungen*, ausgewertet:

- Die Katalysatorkonzentration sei klein gegenüber  $[S]+[P]$ .
- Die Rückreaktion sei vernachlässigbar,  $k_{2b}=0$ .
- Die Konzentration von ES werde durch ein vorgelagertes Gleichgewicht bestimmt:  

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$

Es ist für Biologen und Biochemiker nicht immer einfach (oft vielleicht gar nicht möglich) zu prüfen, ob diese Bedingungen in dem von ihnen untersuchten Fall erfüllt sind. Mit Hilfe von Mathcad können wir dieses schwierige Problem wenigstens rechnerische ohne allzugrossen Aufwand lösen.

Der im Programm MICHEL1.MCD erklärte Lösungsweg ist für *Mathcad-Freaks* gedacht. Die Ergebnisse können von allen verstanden werden.



Erhaltungssätze:  $E_0 = [E] + [ES]$ ,  $S_0 + P_0 = [S] + [ES] + [P]$

Im folgenden werden die Konzentrationen nicht mehr in Klammern geschrieben. Die Dimension der Stöchiometriematrix ist 2, das System verfügt über 2 Freiheitsgrade.

Stöchiometriematrix: 
$$N = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad \xi = \begin{bmatrix} \xi_0 \\ \xi_1 \end{bmatrix}$$

$$N^T \cdot \xi = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \xi_0 \\ \xi_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E - E_0) \\ (S - S_0) \\ ES \\ (P - P_0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\xi_0 + \xi_1 \\ -\xi_0 \\ \xi_0 - \xi_1 \\ \xi_1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} E = E_0 - \xi_0 + \xi_1 \\ S = S_0 - \xi_0 \\ ES = \xi_0 - \xi_1 \\ P = P_0 + \xi_1 \end{array}$$

Geschwindigkeitsgesetze:

$$v_0 = v_{f0} - v_{b0} \quad v_0 = k_{f0} \cdot E \cdot S - k_{b0} \cdot ES \quad \frac{d\xi_0}{dt} = v_0$$

$$v_1 = v_{f1} - v_{b1} \quad v_1 = k_{f1} \cdot ES - k_{b1} \cdot E \cdot P \quad \frac{d\xi_1}{dt} = v_1$$

Damit haben wir zwei Differentialgleichungen in den Reaktionslaufzahlen  $\xi_0$  und  $\xi_1$ :

$$\frac{d\xi_0}{dt} = k_{f0} \cdot E \cdot S - k_{b0} \cdot ES$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_{f1} \cdot ES - k_{b1} \cdot E \cdot P$$

Substitution der Konzentrationen durch die Reaktionslaufzahlen liefert:

$$\frac{d\xi_0}{dt} = k_{f0} \cdot (\xi_0)^2 - (k_{f0} \cdot \xi_1 + k_{f0} \cdot E_0 + k_{f0} \cdot S_0 + k_{b0}) \cdot \xi_0 + (k_{f0} \cdot S_0 + k_{b0}) \cdot \xi_1 + k_{f0} \cdot E_0 \cdot S_0$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_{f1} \cdot (\xi_0 - \xi_1) - k_{b1} \cdot (E_0 - \xi_0 + \xi_1) \cdot (P_0 + \xi_1)$$

Eine der Geschwindigkeitskonstanten kann durch Definition einer reduzierten Zeit  $\theta = t \cdot k_{f0}$  eliminiert werden. Mit den Abkürzungen:

$$k_{b1f0} = k_{b1}/k_{f0}, \quad k_{f10} = k_{f1}/k_{f0}, \quad K = k_{f0}/k_{b0} \quad \text{folgt:}$$

$$\frac{d\xi_0}{d\theta} = (\xi_0)^2 - \xi_0 \cdot \xi_1 - \left( S_0 + \frac{1}{K} \right) \cdot (\xi_0 - \xi_1) + E_0 \cdot (S_0 - \xi_0)$$

$$\frac{d\xi_1}{d\theta} = k_{f10} \cdot (\xi_0 - \xi_1) - k_{b1f0} \cdot (E_0 - \xi_0 + \xi_1) \cdot (P_0 + \xi_1)$$

Zeit ... startt:= 0 endt := 20      Anfangsbedingungen:  $\xi^{<0>} := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$   
 Anzahl Schritte: npoints:= 500      j := 0..npoints

Für die folgenden Parameter ist die Bedingung für vorgelagertes Gleichgewicht **nicht** erfüllt.

$S_0 := 1$     $E_0 := 0.7$     $P_0 := 0.2$     $K := 0.8$     $k_{f10} := 1$     $k_{b1f0} := 0.1$

Ableitungen ...

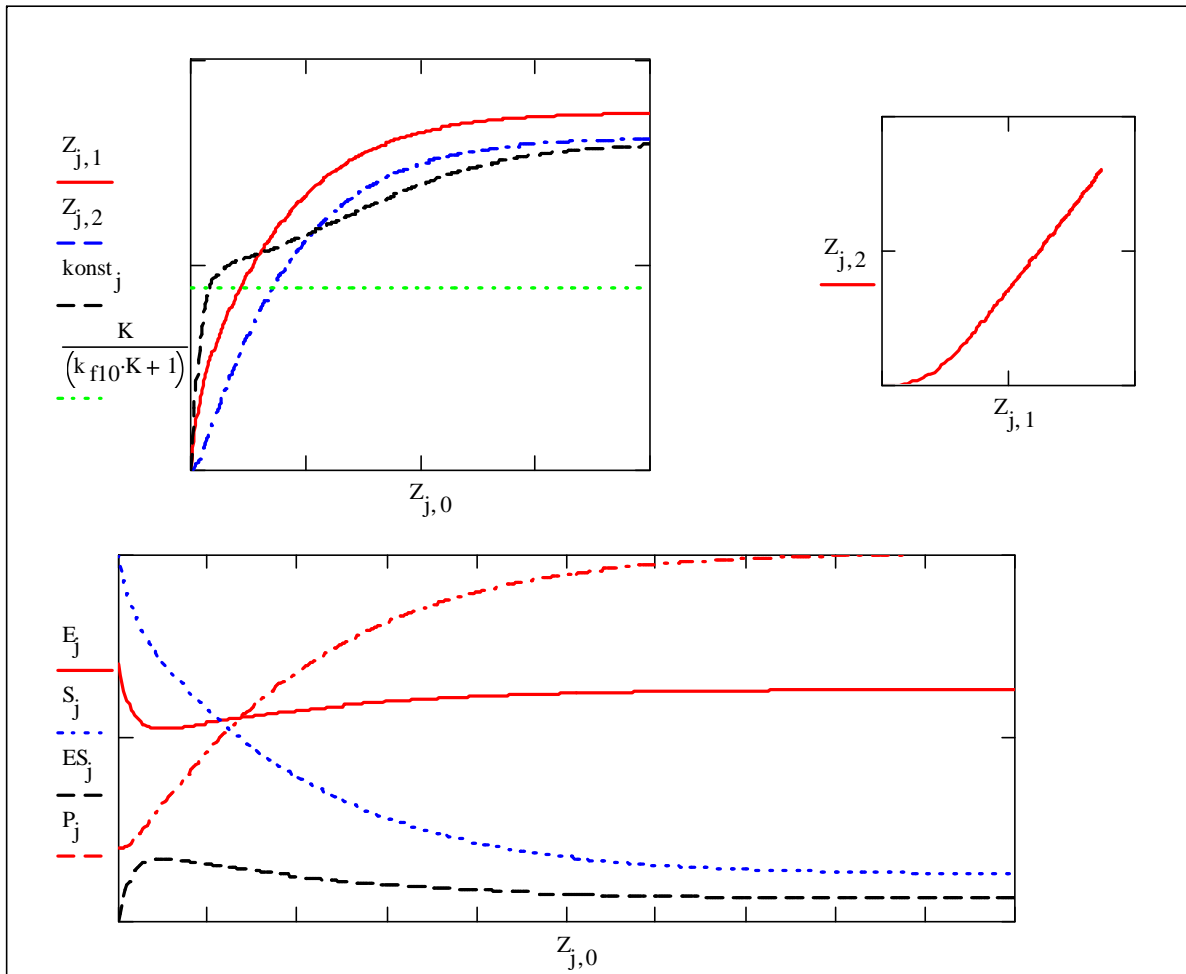
$$F(\theta, \xi) := \begin{bmatrix} (\xi_0)^2 - \xi_0 \xi_1 - (\xi_0 - \xi_1) \cdot \left( S_0 + \frac{1}{K} \right) + E_0 \cdot (S_0 - \xi_0) \\ k_{f10} (\xi_0 - \xi_1) + k_{b1f0} (\xi_0 - \xi_1 - E_0) \cdot (P_0 + \xi_1) \end{bmatrix}$$

Runge-Kutta:      Z := rkfixed( $\xi$ , startt, endt, npoints, F)

Umrechnen auf Konzentration von S, E, ES und P:-----

$$E_j := E_0 - Z_{(j,1)} + Z_{(j,2)} \quad S_j := S_0 - Z_{(j,1)} \quad ES_j := Z_{(j,1)} - Z_{(j,2)} \quad konst_j := \frac{ES_j}{(E_j \cdot S_j)}$$

$$P_j := P_0 + Z_{(j,2)}$$



Für die folgenden Parameter ist die Bedingung für vorgelagertes Gleichgewicht erfüllt.

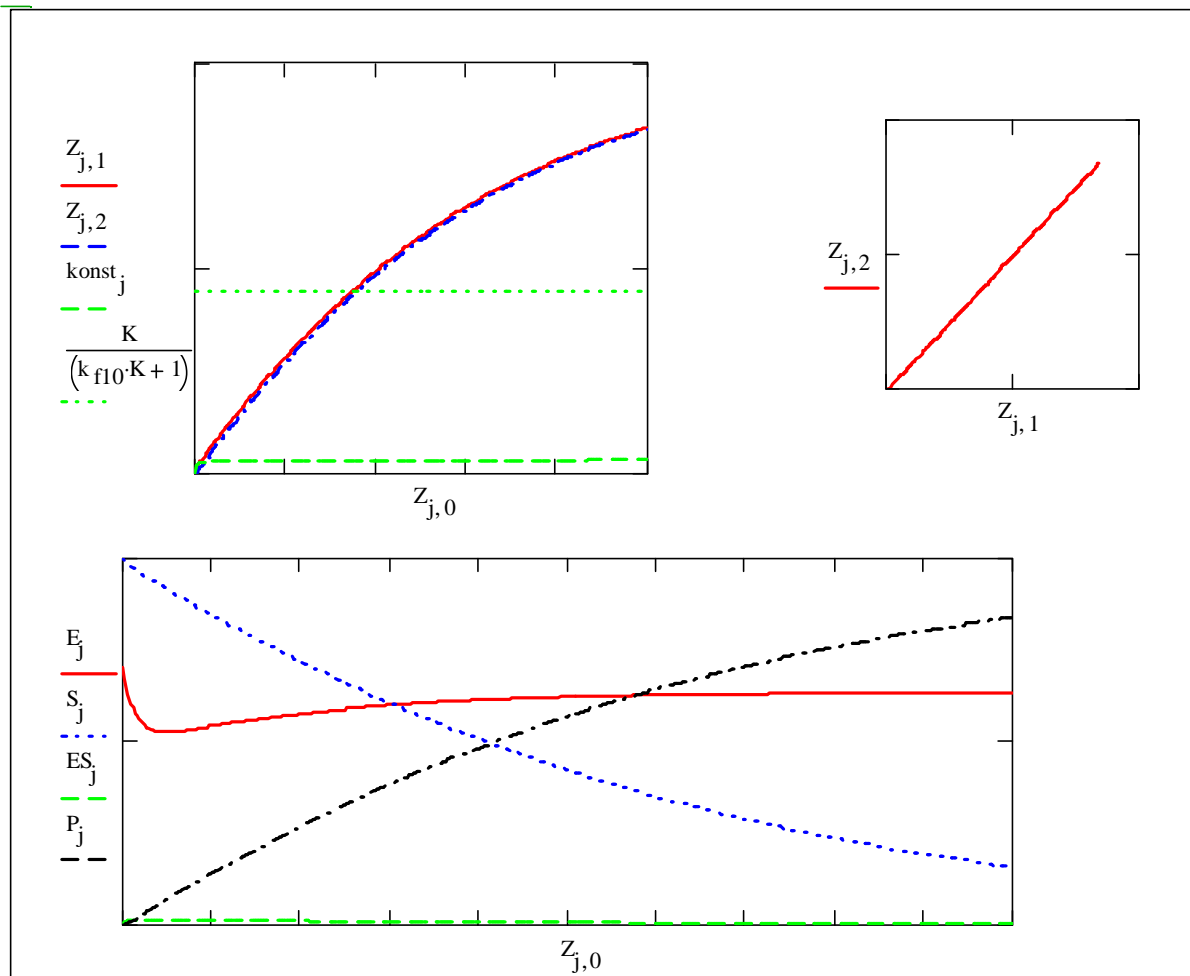
$$S_0 := 1 \quad E_0 := 0.05 \quad P_0 := 0.0 \quad K := 0.8 \quad k_{f10} := 1 \quad k_{b1f0} := 0.0 \quad \text{endt} := 100$$

$$F(t, \xi) := \begin{bmatrix} (\xi_0)^2 - \xi_0 \cdot \xi_1 - (\xi_0 - \xi_1) \cdot \left( S_0 + \frac{1}{K} \right) + E_0 \cdot (S_0 - \xi_0) \\ k_{f10} \cdot (\xi_0 - \xi_1) + k_{b1f0} \cdot (\xi_0 - \xi_1 - E_0) \cdot (P_0 + \xi_1) \end{bmatrix}$$

$$Z := \text{rkfixed}(\xi, \text{startt}, \text{endt}, \text{npoints}, F)$$

Umrechnen auf Konzentration von S, E, ES und P:-----

$$S_j := S_0 - Z_{(j,1)} \quad ES_j := Z_{(j,1)} - Z_{(j,2)} \quad P_j := P_0 + Z_{(j,2)} \quad \text{konst}_j := \frac{ES_j}{(E_j \cdot S_j)}$$



In der Enzymkinetik scheint oft die Bedingung erfüllt zu sein, dass die Konzentration an freiem Enzym konstant ist, das heisst:

$$\frac{dE}{dt} := 0 \quad \text{daraus folgt:} \quad \frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_0}{dt} := 0 \quad \Rightarrow \quad k_{f1} \cdot ES - k_{b1} \cdot E \cdot P - k_{f0} \cdot E \cdot S + k_{b0} \cdot ES := 0$$

Eine weitere Annahme, die als gerechtfertigt betrachtet wird, ist  $k_{b1} = 0$ . Dies führt zu:

$$\frac{ES}{E \cdot S} := \frac{k_{f0}}{k_{f1} + k_{b0}} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_{f0}}{k_{f1} + k_{b0}} := \frac{K}{1 + K \cdot k_{f0}} \quad K := \frac{k_{f0}}{k_{b0}}$$

Verwenden wir zudem die Bedingung  $E_0 = E + ES$ , so folgt nach einigen Umformungen:

$$ES := E_0 \cdot \frac{k_{f0}}{k_{f1} + k_{b1} + k_{f0} \cdot S} \cdot S \quad \Rightarrow \quad ES := E_0 \cdot \frac{S}{K_M + S} \quad \text{mit:} \quad K_M := \frac{k_{b0} + k_{f1}}{k_{f0}}$$

Dieses Ergebnis wird in  $\frac{dP}{dt} := k_{f1} \cdot ES$  eingesetzt:

$$\frac{dP}{dt} := E_0 \cdot \frac{k_{f1}}{K_M + S} \cdot S$$

Die Enzymkinetik hängt unter den gemachten Voraussetzungen linear von der zugegebenen Enzymmenge  $E_0$  ab.

$K_M$  nennt man *Michaelis-Menten* Konstante.

Die Maximalgeschwindigkeit wird erreicht, wenn  $S \gg K_M$  ist.

Mit den Bezeichnungen:

$$v := \frac{dP}{dt} \quad a := \frac{K_M}{E_0 \cdot k_{f1}} \quad b := \frac{1}{E_0 \cdot k_{f1}}$$

kann man schreiben:

$$\frac{S}{v} = a + b \cdot S$$

Numerisches Beispiel  
(enzymatischer Abbau von Sucrose S):

$i := 0..last(S)$

$$y_i := \frac{S_i}{v_i} \quad a := \text{intercept}(S, y) \quad b := \text{slope}(S, y)$$

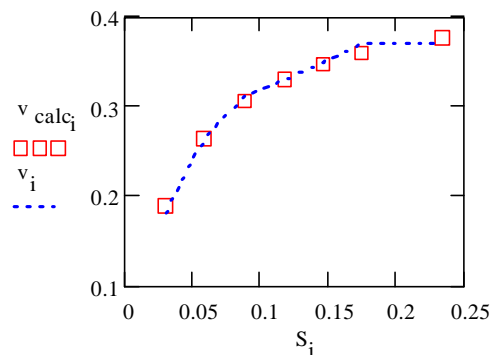
$$\text{corr}(S, y) = 0.999 \quad v_{\text{calc}_i} := \frac{S_i}{a + b \cdot S_i} \quad K_M := \frac{a}{b}$$

$$a = 0.087$$

$$b = 2.273$$

$$K_M = 0.038$$

$S =$	$\begin{bmatrix} 0.0292 \\ 0.0584 \\ 0.0876 \\ 0.1170 \\ 0.1460 \\ 0.1750 \\ 0.2340 \end{bmatrix}$	$v =$	$\begin{bmatrix} 0.182 \\ 0.265 \\ 0.311 \\ 0.330 \\ 0.349 \\ 0.372 \\ 0.371 \end{bmatrix}$
-------	--	-------	---





12.2.3. Autokatalyse und oszillierende Reaktionen

Bei der Autokatalyse beschleunigt ein *Reaktionsprodukt* die Geschwindigkeit einer Reaktion. Eine autokatalysierte Reaktion der Bildung von P aus A könnte zum Beispiel ein Geschwindigkeitsgesetz der folgenden Form

$$\frac{d[P]}{dt} = k [A][P]$$

aufweisen. Die Reaktion kann erst dann starten, wenn etwas P zugegeben wird oder auf einem anderen Weg gebildet worden ist.

Experiment 3.9: Quantitative Oxidation von Oxalat mit Kaliumpermanganat.

Bei diesem Experiment konnten Sie beobachten, dass bei Zugabe von  $\text{KMnO}_4$  zu der Oxalat Lösung sofort eine vorerst stabile Blau-Färbung eintrat, die nach einigen Minuten schlagartig verschwand (siehe auch Potentialverlauf zu Beginn des Experiments) und erst im Umschlagspunkt wieder permanent wurde. Worin besteht bei dieser Reaktion die Autokatalyse?

**Experiment 12.6: Die Rijke Röhre.**

Die entstehenden Schwingungen sind rein physikalischer Art.

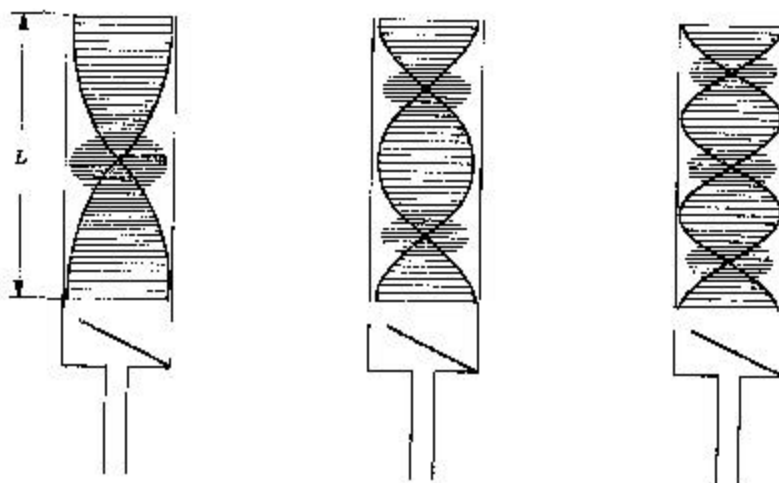
Zur Erinnerung aus Kapitel 5, Molekülgeschwindigkeit, S. 5.24 ff.

$$c = \frac{1}{2L} C_s(\text{Luft}) = \frac{1}{2L} 344 \text{ m/s}$$

Langes, mittleres und kurzes Rohr: 0.7m, 0.5m, 0.3m

(Spektrum der Wissenschaft, April 4 (1983) 124-129)

Beobachtungen?.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....



Thermische Schwingungen der Luft lassen in einer Rijke-Röhre eine Schallwelle entstehen. Wenn man ein senkrechtes Glasrohr, in dessen unterer Hälfte sich ein waagerechtes Drahtnetz befindet, von unten mit einem Bunsenbrenner erhitzt und anschliessend die Flamme wegnimmt, fängt das Rohr an zu klingen. Dabei bildet sich in der Luftsäule eine stehende Welle aus - mit Schwingungsbäuchen an den Rohrenden und einem Schwingungsknoten in der Mitte. In den Bäuchen schwingen die Luftmoleküle mit maximaler Amplitude - wobei die Richtung oberhalb und unterhalb des Knotens entgegengesetzt ist. Im Knoten selbst befinden sich die Moleküle in Ruhe. Die Folge: Während der ersten Hälfte der Schwingungsperiode streben alle Luftmoleküle zum Knoten hin und erhöhen dort den Druck. Die kühlere Luft, die von unten durch das Gitter strömt und sich dort aufwärmt, erfährt einen zusätzlichen Auftrieb, weil sie spezifisch leichter wird. Dadurch verstärkt sich der Druckanstieg im Knoten.

In der zweiten Phase schwingen die Luftmoleküle vom Knoten weg. Jetzt kommt von oben warme Luft zum Gitter, die nur wenig Wärme aufnehmen kann. Sie erfährt erst wieder einen Anstoss nach oben, wenn sich die Schwingungsrichtung erneut umkehrt.

**Experiment 12.7: Joduhr**

Gezeigt wird ein relativ einfaches System, das während einer gewissen Zeit eine „selbsterzeugte Organisationsstruktur“ aufweist.

Lösung A: 1.5 g  $\text{KIO}_3$  und 10 mL 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 mL destilliertes Wasser geben.

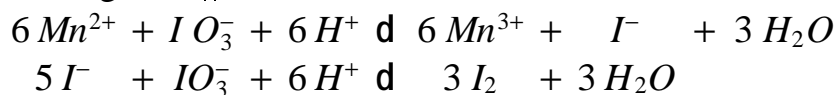
Lösung B: 1g Malonsäure, 1.5 g Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und 10 mL 1%ige Stärkelösung in 100 mL destilliertes Wasser geben.

Lösung C: 135 mL 10 %iges  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

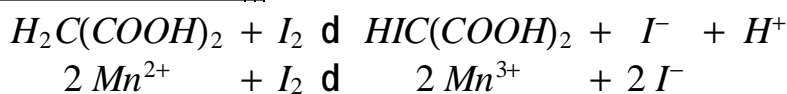
Versuchsdurchführung: Die drei farblosen Lösungen schüttet man gleichzeitig in den Standzylinder und rührt kräftig. Nach einer kurzen Anlaufzeit beginnen die Oszillationen.

Reaktionen:

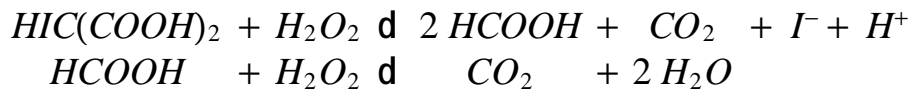
Bildung von  $\text{I}_2$ :



Verbrauch von  $\text{I}_2$ :

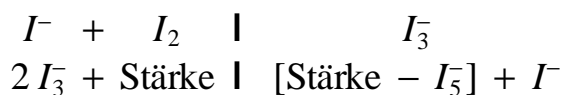


Zusätzliche Bildung von I



und Säure - Base Gleichgewichte

Zusatzreaktionen:



Beobachtungen?.....  
 .....  
 .....  
 .....

Eine autokatalytische Reaktion, die zudem oszillatorisches Verhalten zeigt, ist von A.J. Lotka bereits 1910 (Zeitschrift für physikalische Chemie, 72, 1910, 508) vorgeschlagen worden. Diese Kinetik ist als Räuber-Beute Modell bekannt. Sie beruht auf den folgenden Annahmen:

a)  $\overset{H}{\text{e}} A$  H(asen) strömen ins Revier und bilden die Population A.

b)  $A + F \xrightarrow{k_1} 2F$  F(üchse) fressen Hasen und pflanzen sich fort.

a)  $F \xrightarrow{k_2} \text{d}$  F(üchse) sterben oder verlassen das Revier.

Weil H konstant gehalten wird (unendlich grosses Reservoir), ist der Zustrom von A konstant und gleich H. Damit gilt:

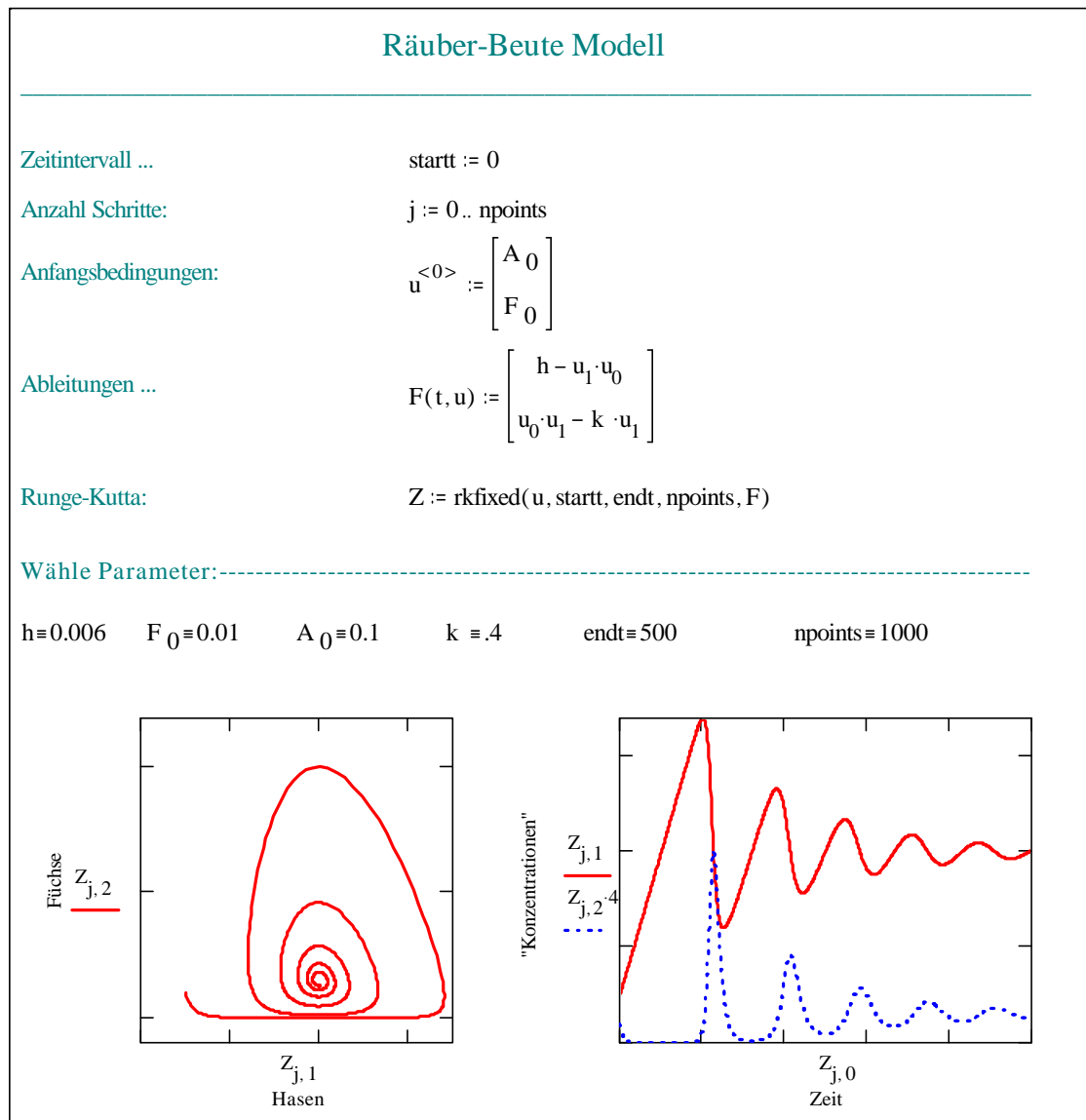
$$\frac{d[A]}{dt} = H - k_1[A][F]$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_1[A][F] - k_2[F]$$

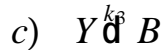
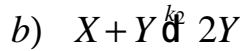
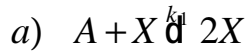
$$\frac{1}{k_1} \frac{d[u_0]}{dt} = h - u_0 u_1$$

$$\frac{1}{k_1} \frac{d[u_1]}{dt} = u_0 u_1 - k u_1$$

Eine numerische Lösung dieser gekoppelten Differentialgleichungen ist in **RAEUBER.MCD** gegeben. Zur Vereinfachung dividieren wir beide Gleichungen durch die Konstante  $k_1$  und führen folgende Bezeichnungen ein:  $h=H/k_1$ ,  $u_0=[A]$  und  $u_1=[F]$ ,  $k=k_2/k_1$ , Zeit =  $t/k_1$ .



Die als Lotka-Volterra bekannte Reaktion ist eine Erweiterung des Räuber-Beute Modells und kann wie folgt formuliert werden:

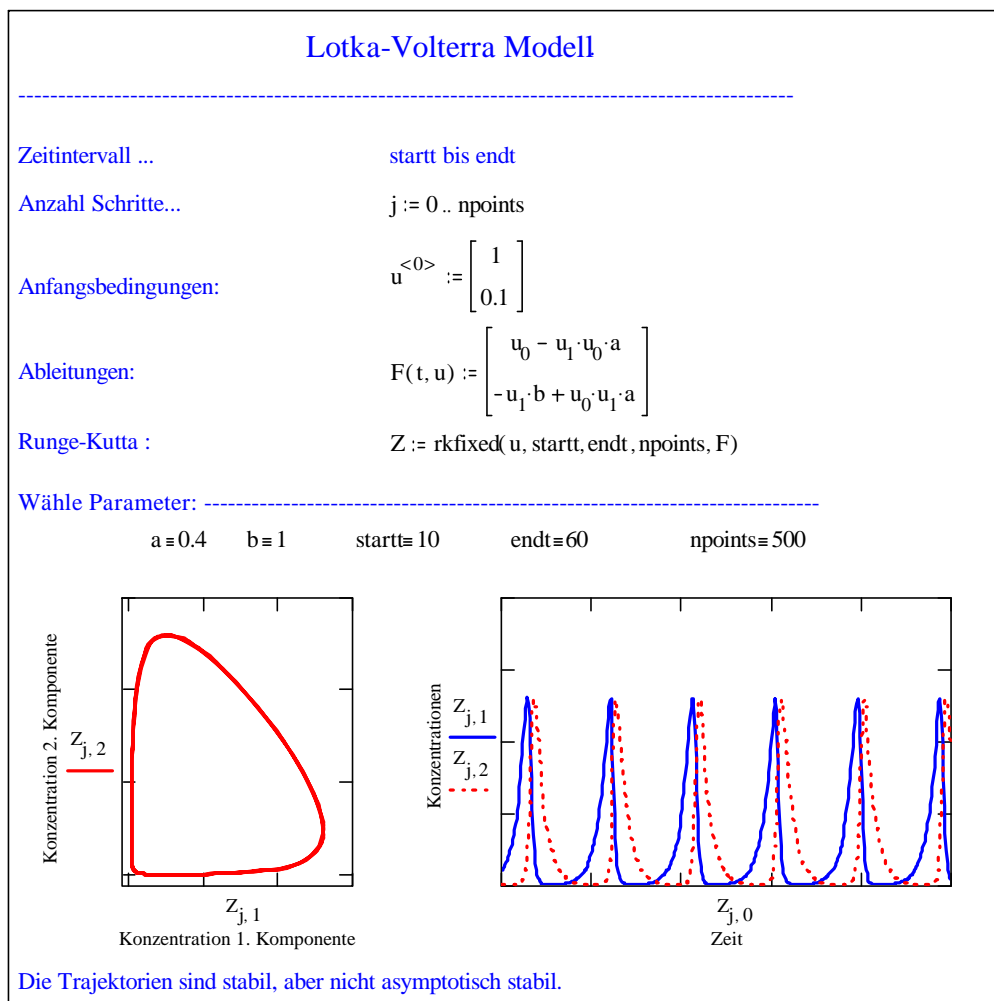


Die Schritte a) und b) verlaufen autokatalytisch. Die Konzentration von A wird durch entsprechende Einstellung des Zuflusses konstant gehalten. Das Produkt B hat keinen Einfluss auf die Kinetik. Als Variablen bleiben die Konzentrationen der beiden Zwischenprodukte X und Y und wir können die folgenden Differentialgleichungen aufschreiben:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [X] [A] - k_2 [X] [Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2 [X] [Y] - k_3 [Y]$$

Die numerische Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist in **LOTKA\_V.MCD** gegeben. Analog wie im vorangehenden Beispiel dividieren wir beide Gleichungen durch die Konstante  $k_1[A]$  und führen entsprechende Bezeichnungen ein.



Diese beiden Beispiele zeigen, dass autokatalytische Reaktionen zu oszillatorischem Verhalten führen können. Chemische Reaktionen, die diesen beiden Beispielen gehorchen, sind allerdings nicht bekannt. Solche werden jedoch durch den Brüsselator (Ilya Prigogine, Nobelpreis für Chemie 1977) beschrieben. Vgl. dazu **BRUXELAT.MCD**.

Sehr gut untersucht ist das als Brüsselator bezeichnete trimolekulare Modell



Dabei nimmt man an, dass A und B von aussen kontrolliert werden.

Das heisst, A und B werden konstant gehalten, variabel sind X und Y.

Das führt zu den Geschwindigkeitsgesetzen:

$$\frac{d}{dt} X := A - B \cdot X + X^2 \cdot Y - X$$

$$\frac{d}{dt} Y := B \cdot X - X^2 \cdot Y$$

Besonders interessant an diesem System ist, dass es bei vorgegebenem A und B unabhängig von den Anfangskonzentrationen von X und Y nach einer gewissen Zeit immer die gleichen periodischen Konzentrationsschwankungen durchläuft. Man nennt diese zu mehreren Ausgangszuständen gehörende Bahn auch Grenzzirkel; die Dauer einer Periode hängt von A und B ab.

Dieses Verhalten im folgenden Programm illustriert, in dem X durch  $u_0$  und Y durch  $u_1$  substituiert worden sind.

Für das Auftreten von Oszillationen müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

- (a) Die Reaktion muss weit entfernt vom Gleichgewicht sein.
- (b) Die Reaktion muss einen autokatalytischen Schritt enthalten.
- (c) In dem System müssen zwei stationäre Zustände auftreten.

Eine detaillierte Diskussion solcher Gleichungen finden Sie z.B. in: "EXPLORING COMPLEXITY" von G. Nicolis und I. Prigogine Verlag R. Piper GmbH & Co München, 1989.

Anzahl Schritte

npoints := np

Parameter

A := a

B := b

Anfangsbedingungen:

$$\mathbf{u}^{<0>} := \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \end{bmatrix}$$

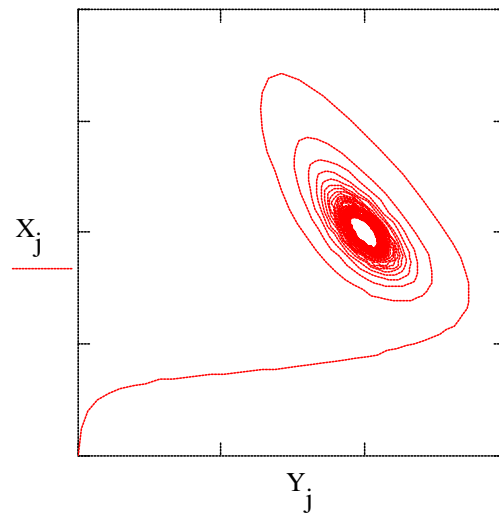
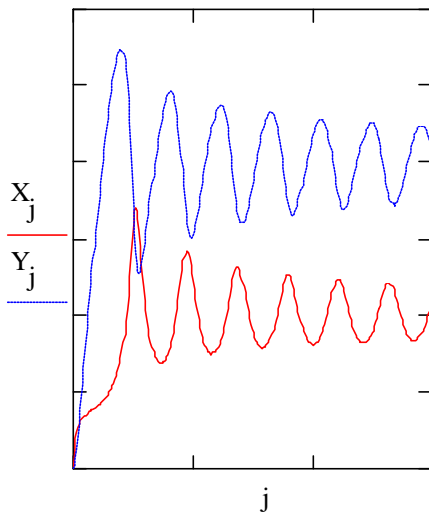
j := 0.. npoints

Differentialgleichungssystem:

$$F(t, \mathbf{u}) := \begin{bmatrix} A - B \cdot u_0 + (u_0)^2 \cdot u_1 - u_0 \\ B \cdot u_0 - (u_0)^2 \cdot u_1 \end{bmatrix}$$

Runge-Kutta:

Z := rkfixed(u, startt, endt, npoints, F)

 $X_j := Z_{j, 1}$  $Y_j := Z_{j, 2}$ 

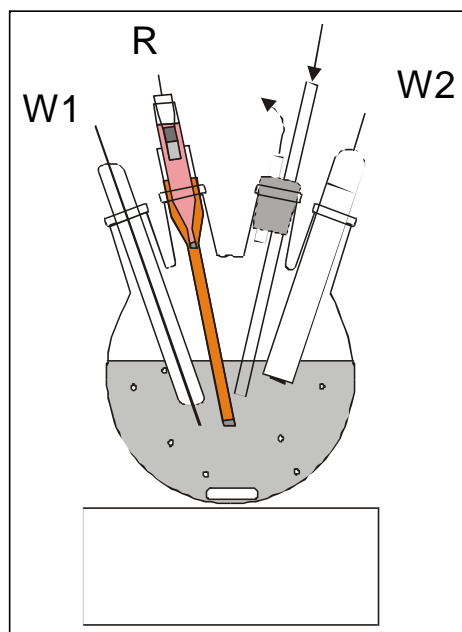
Parameter-Wahl: startt = 0 endt = 300  $x_0 = 0$   $y_0 = 0$  a = 1 b = 2 np = 2000

**Experiment 12.8: Belousov-Zhabotinskii Reaktion** (vgl. R.J. Field, J. Chem. Education 49 (1972) 309)

Dieses Experiment besteht aus zwei Teilen. Als erstes wollen wir die Oszillationen anhand der Farbänderungen eines Redoxindikators und gleichzeitig mit Hilfe von Sensoren beobachten. Als zweites wollen wir den vereinfachten Reaktionsverlauf rechnerisch simulieren.

**A) Experimentelle Beobachtung des Experiments:**

Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion ist im wesentlichen eine durch Cer-Ionen katalysierte Oxidation von Malonsäure  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  mit Bromat  $\text{BrO}_3^-$  zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCOOH}$ , wobei Bromat zu Bromid reduziert wird. Bei dieser Reaktion treten zeitliche Schwankungen im  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  Konzentrationsverhältnis in Kombination mit einer Zu- und Abnahme der  $\text{Br}^-$  Konzentration auf. Diese Oszillationen können durch Zugabe eines Redoxindikators (Ferroin) oder mit Hilfe von Sensoren, die das  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  Paar (Pt-Elektrode) und die  $\text{Br}^-$  Konzentration (Ionsenselektive Elektrode) detektieren.



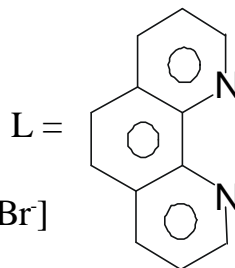
*Versuchsdurchführung:*

40 mL 1.5 M Malonsäure Lösung  
32 mL 0.5 M  $\text{KBrO}_3$  Lösung  
80 mL 1.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Lösung  
10 mL 0.3 M  $\text{KBr}$  Lösung

werden ins Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Bei der Zugabe des Bromids entsteht etwas Brom, das die Reaktionslösung leicht gelb färbt. Einleiten von Stickstoff beschleunigt den Bromabbau. Sobald die Reaktionslösung farblos ist, werden 0.5 mL Ferroin-Indikator Lösung 50 mg Ammoniumcer(IV)sulfat Dihydrat zugegeben. Nach ca. 12 Minuten ist das Ammoniumcer(IV)sulfat gelöst und die Oszillationen können starten.

Beobachtungen?.....

Ferroin:  $[\text{Fe}^{2+}\text{L}_3]^{2+}$  rot  
 $[\text{Fe}^{3+}\text{L}_3]^{3+}$  blau



Sensoren:  $\ln [\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$  und  $\ln [\text{Br}^-]$

Das Ergebnis einer Messung ist auf der folgenden Seite dargestellt.



## Experiment 12.8: Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

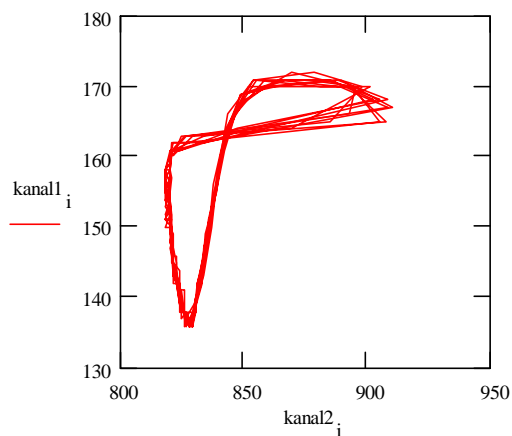
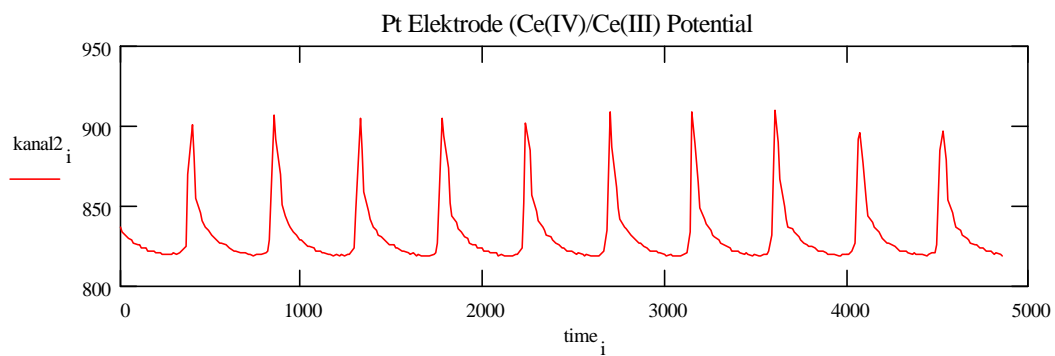
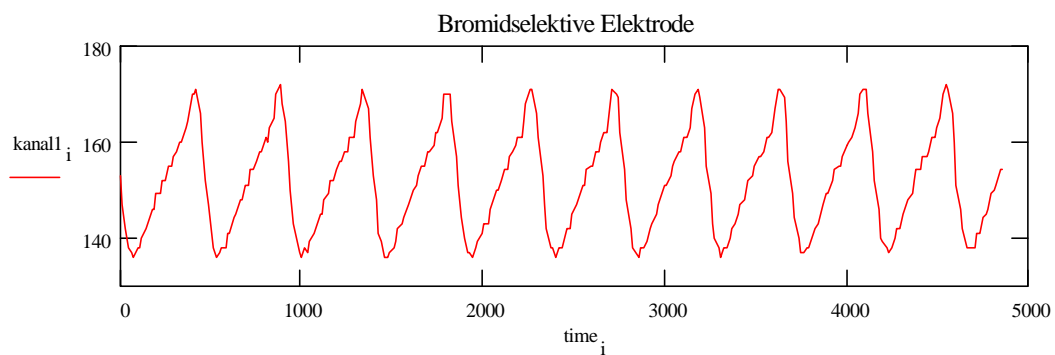
Einlesen der Messdaten:  $m := \text{READPRN}(\text{"Belu\_mcd.dat"} )$   
 $\text{rows}(m) = 311$   $i := 0.. \text{rows}(m) - 1$

$\text{messpt} := m^{<0>}$   $\text{kanal1} := m^{<1>}$   $\text{kanal2} := m^{<2>}$

Messdauer [s]:  $\text{totaltime} := 4874$

Zeit pro Messpunkt [s]:  $\text{tperpoint} := \frac{\text{totaltime}}{\text{rows}(m)}$   $\text{time}_i := i \cdot \text{tperpoint}$

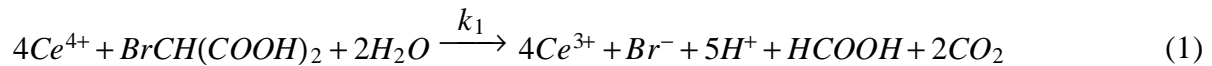
Zeitlicher Verlauf der Elektrodenpotentiale:



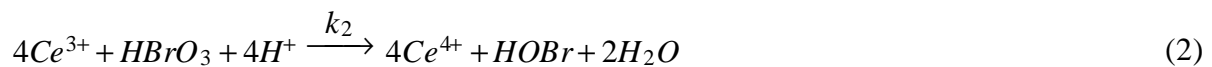
### B) Simulation der Belousov Zhabotinskii-Reaktion.

Das Zustandekommen der Oszillationen der Belousov-Zhabotinskii Reaktion kann mit Hilfe des folgenden etwas vereinfachten kinetischen Modells beschrieben werden:

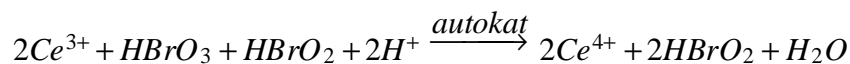
Die Reaktion läuft ab, wenn man zu einer schwefelsauren Lösung von Malonsäure und Bromat eine Lösung von  $Ce(SO_4)_2$  hinzufügt. Die Malonsäure und Bromat müssen in grossem Ueberschuss vorliegen. Dabei wird zunächst Brommalonsäure gebildet. Weil diese Reaktion für das Auftreten der Oszillationen unwesentlich ist, beginnen wir bei der Simulation mit der Brommalonsäure. Dann läuft zunächst die folgende Reaktion ab:



$Ce^{4+}$  wird zu  $Ce^{3+}$  reduziert, und die Brommalonsäure wird oxidiert. Die  $Ce^{4+}$  Konzentration nimmt dadurch zunächst ab. In dem Mass, in dem  $Ce^{3+}$  gebildet wird, sollte die Reaktion



einsetzen. Dies ist zunächst nicht der Fall. Die in (1) entstehenden Bromidionen blockieren diese Reaktion, weil (2) nach dem folgenden **autokatalytischen** Mechanismus abläuft



Das für die Autokatalyse wesentliche Zwischenprodukt  $HBrO_2$  wird durch die Bromidionen gemäss



abgebaut.

Mit abnehmender  $Ce^{4+}$  Konzentration wird nach (1) immer weniger  $Br^-$  gebildet. Das noch vorhandene Bromid reagiert mit dem Bromat gemäss



Sobald die Bromidkonzentration einen kritischen Wert **ckrit** unterschreitet, setzt die Reaktion (2) ein, wodurch die  $Ce^{4+}$  -Konzentration ansteigt, ebenso wieder die Bromidkonzentration gemäss (1). Sie übersteigt schliesslich den kritischen Wert **ckrit**, die Reaktion (2) wird wieder blockiert, und das Spiel kann von vorne beginnen. Die Oszillationen hören auf, sobald die Vorräte an Brommalonsäure und Bromat aufgebraucht sind. Die in (3) und (4) entstehenden Produkte  $HOBr$  und  $Br_2$  treten nur in geringer Konzentration auf, weil sie mit Brommalonsäure weiterreagieren. Da Brommalonsäure und Bromat in grossem Ueberschuss vorliegen, kann man die Reaktionen (1) und (2) als Reaktionen 1. Ordnung formulieren:

$$\frac{d}{dt} \text{Ce(IV)} := -k_1 \cdot \text{Ce(IV)} \quad \text{für Reaktion (1)}$$

$$\frac{d}{dt} \text{Ce(IV)} := k_2 \cdot \text{Ce(III)} \quad \text{für Reaktion (2)}$$

Laufen beide Reaktionen gleichzeitig ab, dann ist

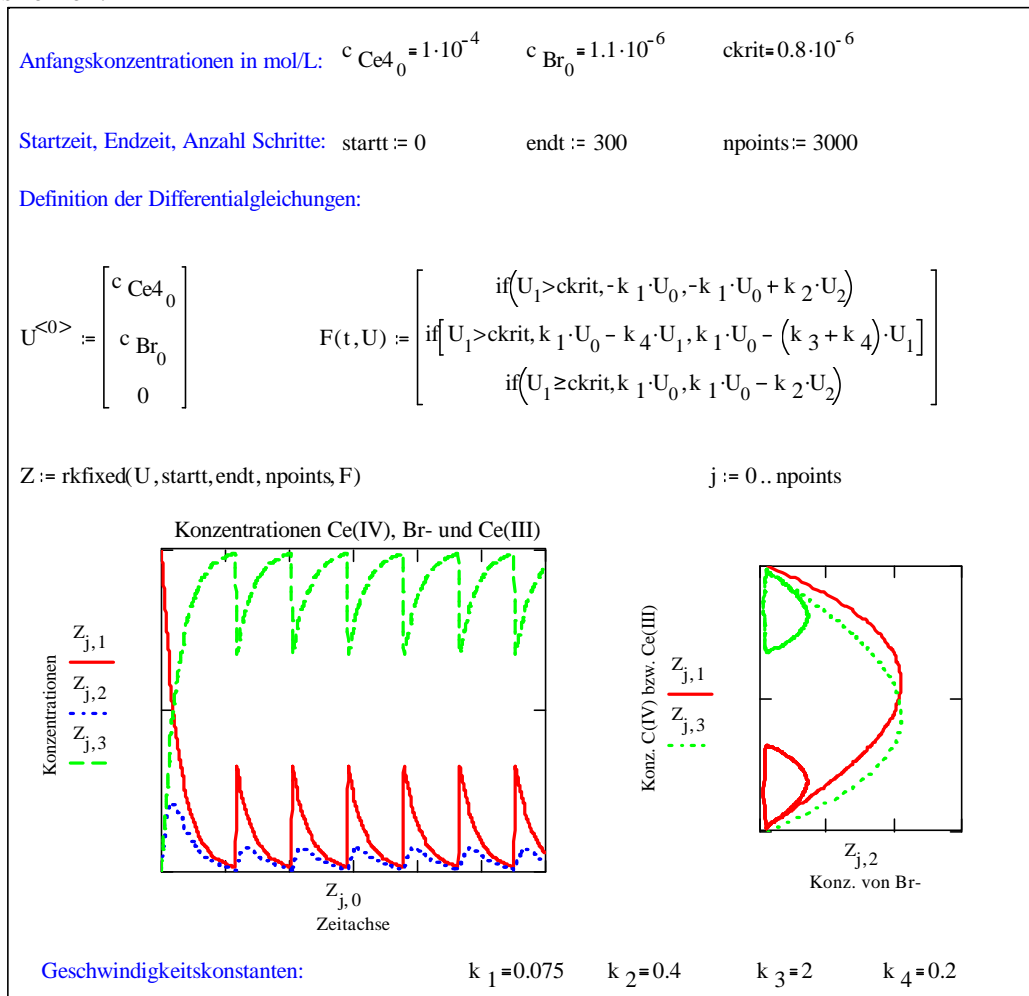
$$\frac{d}{dt} \text{Ce(IV)} := -k_1 \cdot \text{Ce(IV)} + k_2 \cdot \text{Ce(III)} \quad (5)$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Bromidionen gilt

$$\frac{d}{dt} \text{Bromid} := k_1 \cdot \text{Ce(IV)} - k_3 \cdot \text{Bromid} - k_4 \cdot \text{Bromid} \quad (6)$$

Die Bedingungen werden so gewählt, dass zur Zeit  $t=0$  gilt:  $[\text{Br}] > c_{\text{krit}}$ . Unter dieser Voraussetzung fällt in (5) das zweite Glied der rechten Seite weg, ebenfalls fällt in (6) das zweite Glied weg. Sobald  $c_{\text{krit}}$  unterschritten wird, laufen (5) und (6) vollständig ab.

Das Ergebnis dieser Kinetik ist auf der folgenden Seite illustriert. Sie können erkennen dass die Simulation wesentliche Züge der experimentell beobachteten  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (Pt-Elektrode) und die Br<sup>-</sup> Konzentrationsschwankungen (Ionenselektive Elektrode) wiedergibt, dass aber feine Details fehlen.



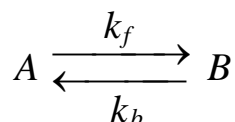
Ergänzungen zum Kapitel 22, Nuklearchemie

Prof. Heinz Gaggeler

## 13. Kapitel: Das chemische Gleichgewicht

Einige Ergänzungen zum Kapitel 13 des Lehrbuchs.

Wir untersuchen nochmals die auf Seite 12.13 besprochene Reaktion



die in beiden Richtungen abläuft und bei der sich nach Ablauf einer bestimmten Zeit ein Gleichgewicht einstellt.

Der **Reaktionsquotient**  $Q_c$  dieser Reaktion ist definiert als

$$Q_c = \frac{c_B}{c_A}$$

Das Gleichgewicht ist dadurch definiert, dass die Reaktion von rechts nach links und jene von links nach rechts genau gleich schnell ablaufen. Das hat zur Folge, dass im Gleichgewicht der Reaktionsquotient  $Q_c$  konstant wird. Wir wollen diesen Zusammenhang quantitativ untersuchen. Dazu können die auf Seite 12.13 bis 12.15 gefundenen Ergebnisse verwendet werden.

$$\left. \begin{array}{l} v_f = k_f \cdot c_A \\ v_b = k_b \cdot c_B \end{array} \right\} \begin{array}{l} v = v_f - v_b \\ v = k_f c_A - k_b c_B \end{array}$$

$$c_A = c_A^0 - x$$

$$c_B = c_B^0 + x$$

$c_A^0$  und  $c_B^0$  sind die Anfangskonzentrationen.

$$v = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_f(c_A^0 - x) - k_b(c_B^0 + x)$$

$$x(t) = \frac{\alpha}{\beta}(1 - e^{-t\beta})$$

$$\alpha = k_f c_A^0 - k_b c_B^0$$

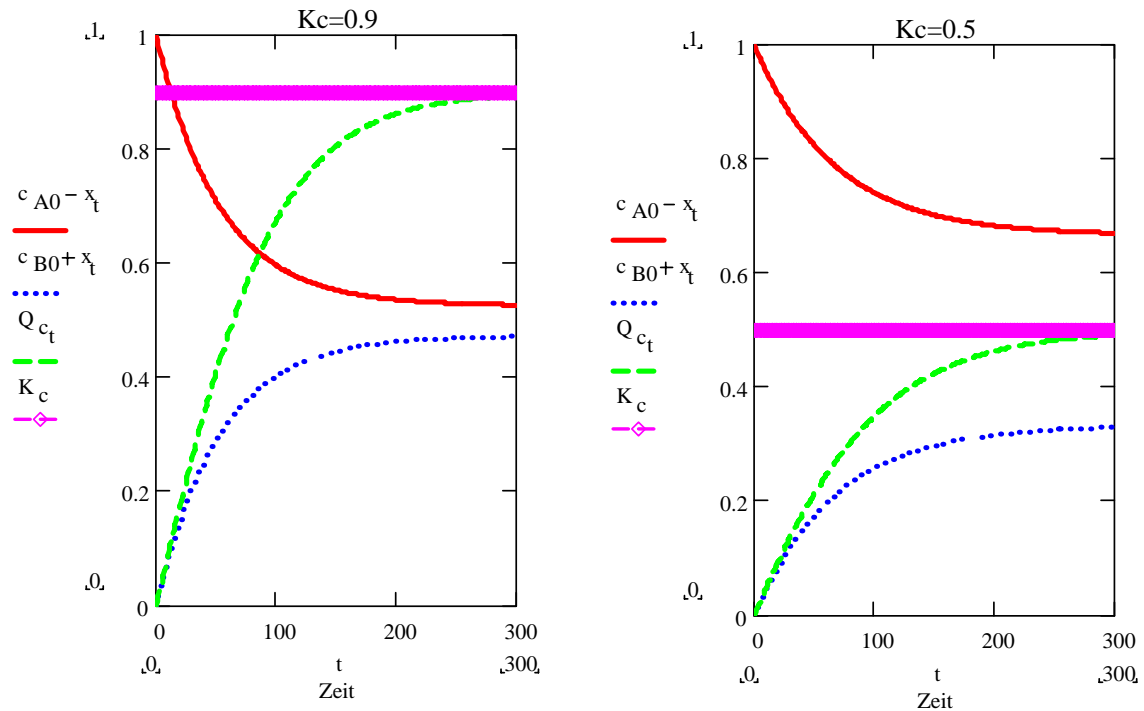
$$\beta = k_f + k_b$$

$$Q_c(t) = \frac{c_B^0 + x(t)}{c_A^0 - x(t)}$$

Nach ausreichender Zeit (man sagt, nach unendlich langer Zeit) stellt sich das Gleichgewicht ein, das mit Hilfe der sogenannten Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  beschrieben wird:

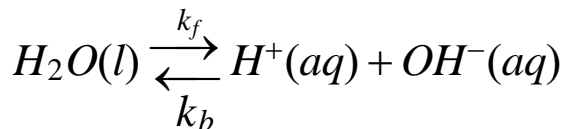
$$K_c = Q_c(t \rightarrow \infty) = \frac{c_B^0 + x(t \rightarrow \infty)}{c_A^0 - x(t \rightarrow \infty)}$$

Dies ist in Figur 13.1 illustriert.



**Figur 13.1** Gleichgewichtseinstellung für  $K_c=0.9$ , links, und für  $K_c=0.5$ , rechts. Die Bilder wurden mit Hilfe von Kine1f\_b.mcd erstellt.

Ein wichtiges Gleichgewicht, das bereits auf den Seiten 12.15 und 12.16 diskutiert wurde, ist die Autoprotolyse von Wasser:



Der Reaktionsquotient dieser Reaktion ist wie folgt definiert ( $M=\text{mol/L}$ ):

$$Q_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \cdot \frac{1}{M}$$

**Weil Reaktionsquotienten und Gleichgewichtskonstanten dimensionslos sind, wurde durch M dividiert.**

$$v = v_f - v_b$$

$$v = \frac{dx}{dt}$$

$$[H_2O] = [H_2O]_0 - x$$

$$[H^+] = [H^+]_0 + x$$

$$[OH^-] = [OH^-]_0 + x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_f([H_2O]_0 - x) - k_b([H^+]_0 + x)([OH^-]_0 + x)$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{dx}{dt} = 0$$

Damit gilt im Gleichgewicht:

$$0 = k_f([H_2O]_0 - x) - k_b([H^+]_0 + x)([OH^-]_0 + x)$$

mit  $x = x(t \rightarrow \infty)$ . Wir schreiben diese Gleichung wie folgt:

$$0 = k_f[H_2O] - k_b[H^+][OH^-]$$

Auflösen dieser Gleichung nach  $k_f/k_b$  gibt:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = Q_c \cdot M$$

Weil diese Beziehung unter der Bedingung  $\frac{dx}{dt} = 0$  hergeleitet wurde, ist  $Q_c = K_c$  und wir können schreiben:

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \cdot \frac{1}{M}$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  von Wasser nennt man auch Dissoziationskonstante. Wegen der grossen Bedeutung von Wasser, führt man den Begriff des Ionenprodukts  $K_w$  von Wasser ein.

$$K_w = [H^+][OH^-] \cdot \frac{1}{M^2} \quad \text{Ionenprodukt von Wasser}$$

$$K_w = K_c \cdot \frac{[H_2O]}{M}$$

Definition:  $pK_w = -10 \log K_w$

Analogie:  $pH = -10 \log a_{H^+}$

Zahlenwerte bei 298 K:

$$\begin{aligned} K_w &= 0.98 \cdot 10^{-14} \\ \Rightarrow K_c &= \frac{0.98 \cdot 10^{-14}}{55.4} = 1.77 \cdot 10^{-16} \\ pK_w &= 14.01 \end{aligned}$$

Neutrales Wasser ist dadurch definiert, dass die Protonen- und die Hydroxylionenkonzentration gleich gross sind:  $[H^+] = [OH^-]$

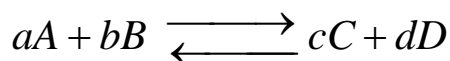
- Fragen:
- 1) Welchen pH weist neutrales Wasser auf?
  - 2) Woher stammt die Zahl 55.4?
  - 3) Weshalb ist es gerechtfertigt, das Ionenprodukt  $K_w$  von Wasser zu definieren?

Antworten: .....



Das Massenwirkungsgesetz (siehe LB S.508)

Wir untersuchen das folgende Gleichgewicht zwischen den vier Reaktionspartnern A, B, C und D. Mit a, b, c und d werden die zugehörigen Stöchiometrie-Koeffizienten bezeichnet.



Die Standardkonzentration wird mit  $c^\phi$  bezeichnet.

Ihr Wert beträgt in der Regel:  $c^\phi = 1 \text{ mol/L}$ . Mit dieser Abmachung gilt für den Reaktionsquotienten dieser Reaktion:

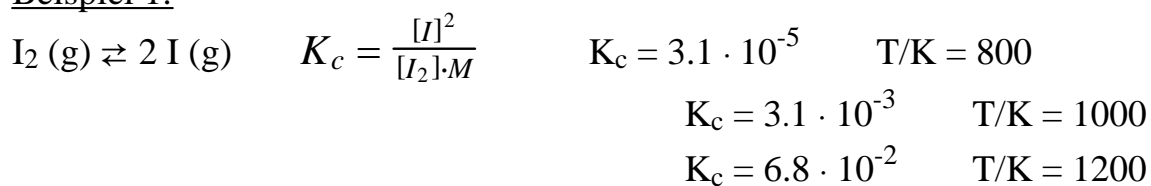
$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot (c^\phi)^{a+b-(c+d)}$$

Aufgabe: Zeigen Sie, dass der so definierte Reaktionsquotient dimensionslos ist.

Im Gleichgewicht ist der Reaktionsquotient  $Q_c$  konstant. Diese Konstante heisst Gleichgewichtskonstante und wird mit  $K_c$  abgekürzt.

$$\text{Gleichgewicht: } Q_c = K_c$$

Gleichgewichtskonstanten haben spezifische Werte, die von der Temperatur abhängen.

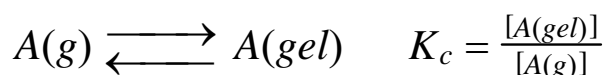
Beispiel 1:

Vgl. dazu LB S. 509 und Aufgabe 10.2.

Beispiel 2:

Lösungsgleichgewicht eines Gases A in einem Lösungsmittel.

Voraussetzung: Das Gas reagiere nicht mit dem Lösungsmittel; d.h. es bildet sich eine „ideale“ Lösung.



$$nRT = pV \quad \Rightarrow \quad p = n \frac{RT}{V}$$

$$p_A = x_A p \quad x_A = \frac{n_A}{n}$$

$$p_A = \frac{n_A}{n} n \frac{RT}{V} = \frac{n_A}{V} RT = [A(g)] RT$$

$$K_c = \frac{[A(gel)]}{[A(g)]} = \frac{[A(gel)]}{p_A/(RT)} \quad \Rightarrow \quad [A(gel)] = \frac{K_c}{RT} p_A$$

Damit haben wir das Henry'sche Gesetz gefunden:

$$[A(gel)] = k_H \times p_A$$

$k_H$  nennt man Henry'sche Konstante.

Gas	$k_H/\text{molL}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ bei 20 °C	Löslichkeit bei 20 °C Mol/L?	Vol% in Luft
Ar	$1,5 \cdot 10^{-8}$		0.93
H <sub>2</sub>	$1,8 \cdot 10^{-9}$		0.00
O <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-8}$		20.95
N <sub>2</sub>	$7,0 \cdot 10^{-9}$		78.09
CO <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-7}$		0.03

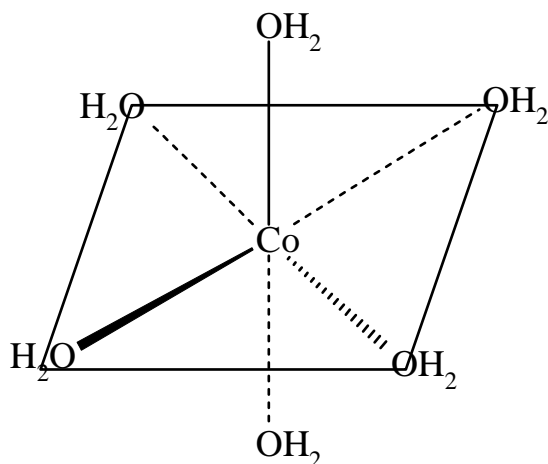
Beispiel: Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei 20 °C

$$[O_2(gel)] = 1.3 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L Pa}} \cdot \frac{20.95}{100} \times 10^5 \text{ Pa} = 2.7 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

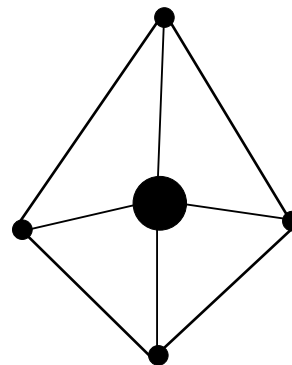
Vgl. dazu das Lehrbuch Seite 433 und die Aufgabe 10.4.

### Experiment 13.1: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

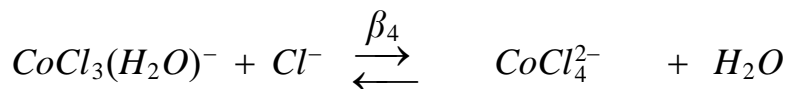
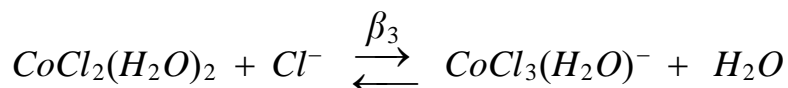
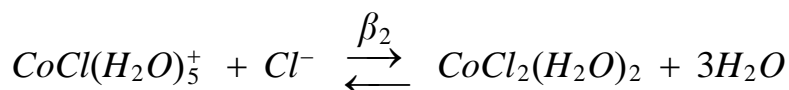
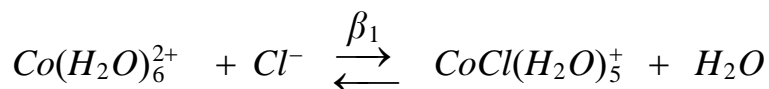
Dieses Experiment unterscheidet sich gegenüber dem Experiment 6.10 darin, dass wir die Beobachtungen etwas vollständiger auswerten.



Oktaeder rosa



Tetraeder blau



β-Werte bei 25 °C:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 0.17 \\ \beta_2 &= 1.7 \cdot 10^{-3} \\ \beta_3 &= 3.1 \cdot 10^{-3} \\ \beta_4 &= 8.8 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

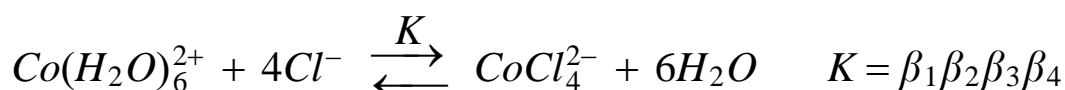
$$\beta_1 = \frac{[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{Cl}^-]}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+][\text{Cl}^-]}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cl}^-]}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-][\text{Cl}^-]}$$

Gesamtreaktion:



$$K_{1234} = \beta_1\beta_2\beta_3\beta_4$$

oktaedrisch $a_{\text{okt}}$		tetraedrisch $a_{\text{tet}}$
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \quad K_{1234}$
rosa bei ca. 0 °C		blau bei ca. 40 °C

$$K_{1234} = \frac{a_{\text{tet}} \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^6}{a_{\text{okt}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^4} = \frac{a_{\text{tet}}}{a_{\text{okt}}} \cdot \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^6}{(a_{\text{Cl}^-})^4}$$

Wir beobachten die Farbe von 1 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 25 mL Isopropanol + 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  bei 3 verschiedenen Temperaturen

Temperatur °C	Farbe

Frage: Bei welcher Temperatur liegen vorwiegend oktaedrische bzw. tetraedrische Komplexe vor?

Quantitativer Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Wert der Gleichgewichtskonstanten:

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = \frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Siehe LB S. 532}$$

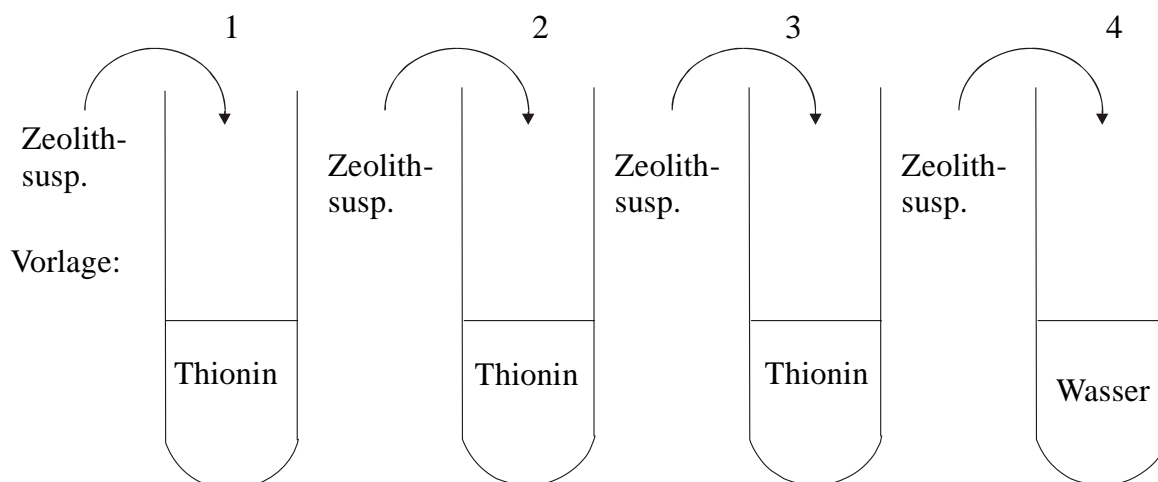
Experiment 13.2: Gleichgewicht beim Einbau eines Farbstoffs in Nanokavitäten

In vier Reagenzgläsern werden folgende Proben vorbereitet:

1), 2) und 3) 4 mL  $2 \cdot 10^{-5}$  molare wässrige Thioninlösung

4) 4 mL Wasser (als Referenz)

(i) Zu den vier Proben werden je 2 mL einer Zeolith L Suspension (2 g Zeolith L in 100 mL Wasser) gegeben. (ii) Dann wird Probe 3) kurz zum Sieden gebracht und die Farbe beobachtet. (iii) Zu den Proben 2) und 3) werden einige Tropfen 13% Hypochlorit-Lösung gegeben. Was passiert?

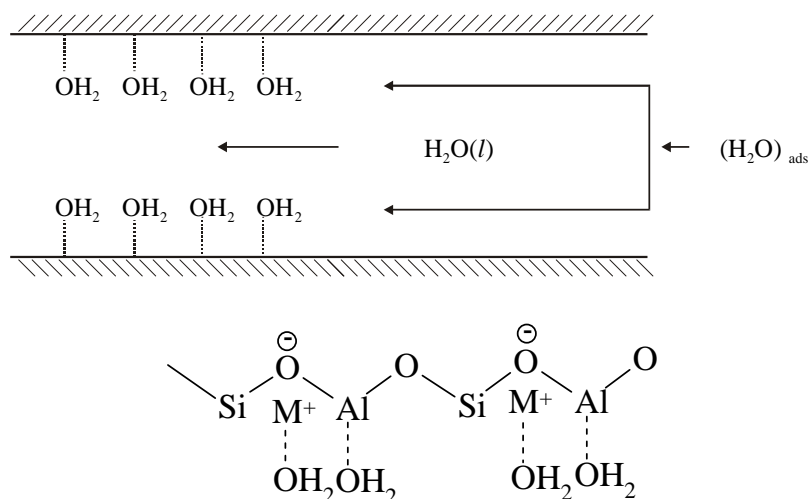


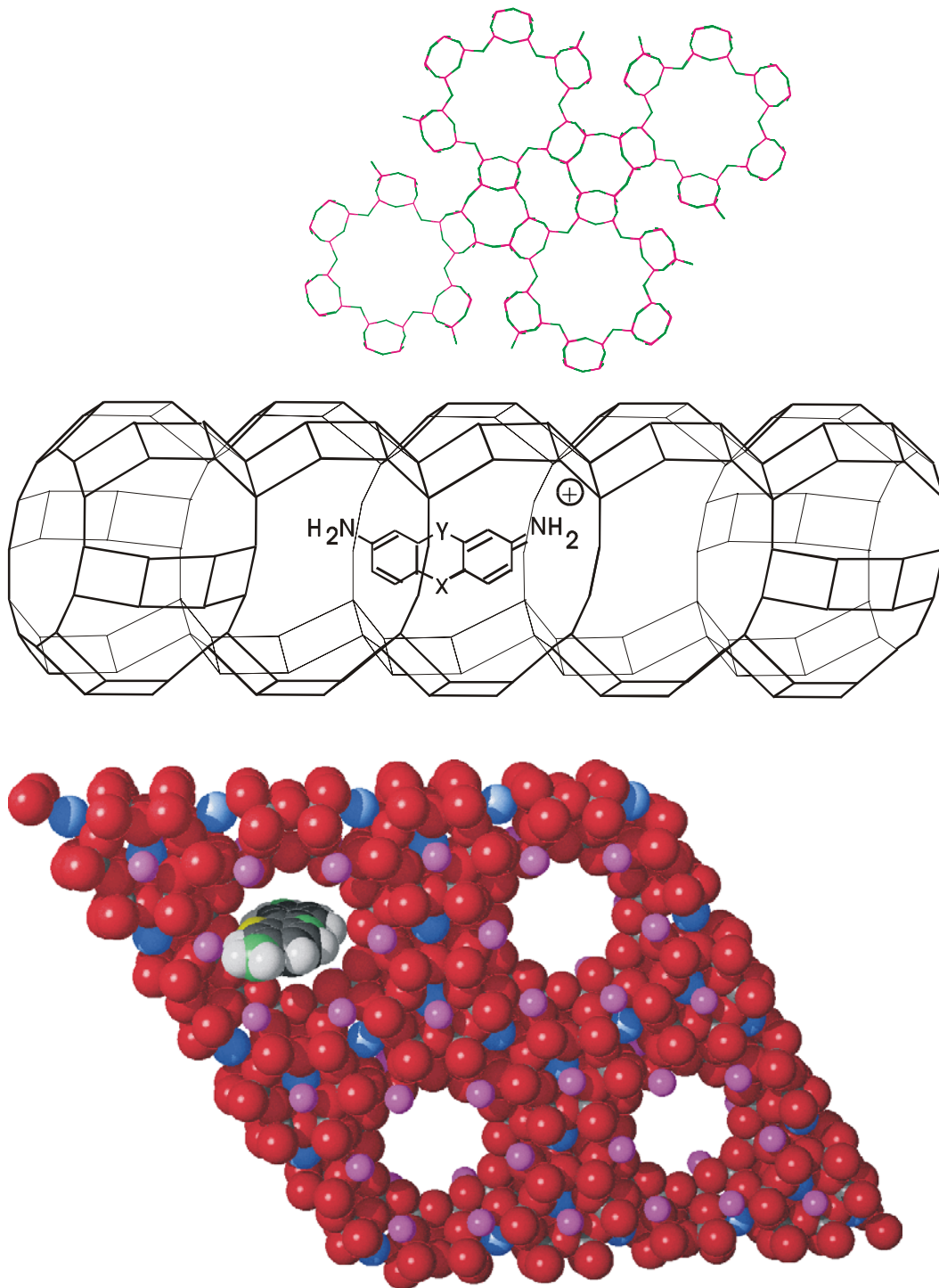
Erklärungen: Zeolithen L besteht aus zylinderförmigen Mikrokristallen, die von Kanälen durchzogen sind. Stöchiometrie von Zeolith L:

$M^+_9(SiO_2)_{27}(AlO_2)_9 \cdot 21H_2O$ ;  $M^+$  kann z.B.  $Na^+$ ,  $K^+$  etc. sein. Von den 21  $H_2O$  Molekülen pro Formeleinheit befinden sich 12 in den grossen Kanälen, die in Figur 13.2 in der Aufsicht als Öffnungen erscheinen.

Schematische Darstellung der Verhältnisse in einem Kanal. Jedes Si und jedes Al ist von 4 O koordiniert, vgl. LB Abb. 19.10, S. 748. Die adsorbierten

$(H_2O)_{ads}$  Moleküle reagieren viel saurer als  $H_2O(l)$





**Figur 13.2:** Oben: Teil eines Kanals, der ein Thioninkation enthält ( $X=N$ ,  $Y=S$ ). Unten: Raumerfüllendes Modell; Aufsicht, die vier Röhreneingänge zeigt. Der Eingang links oben wird gerade von einem Thionin belegt; (Bild aus J. Phys. Chem. 101 (1997) 1397).

Beobachtungen:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

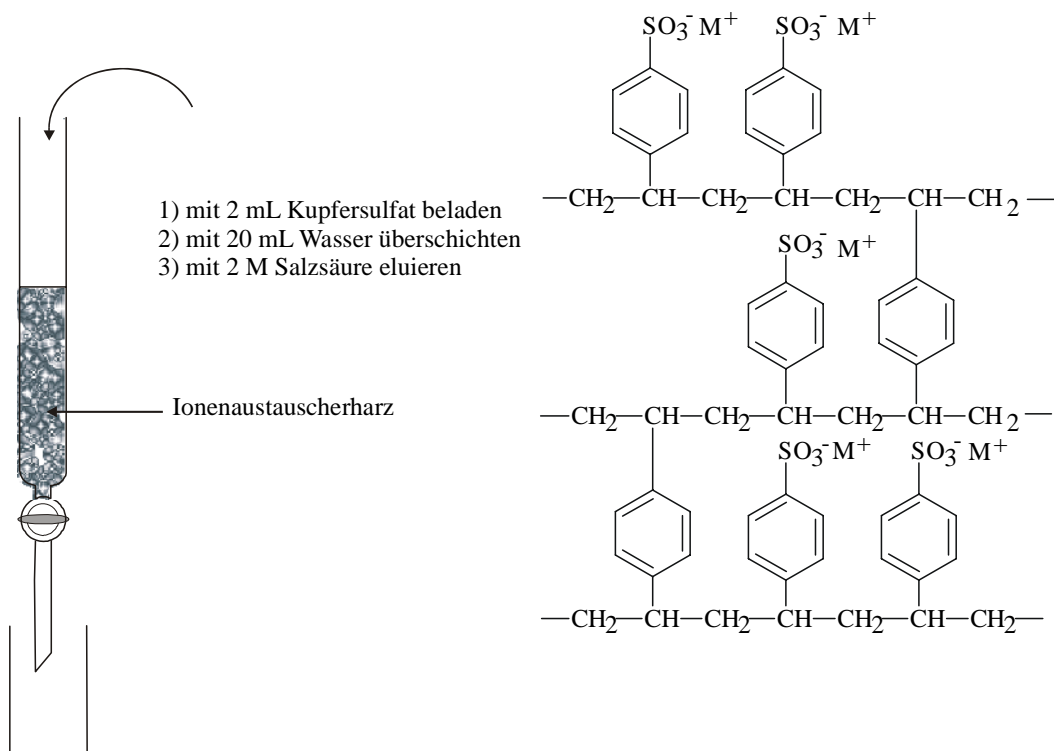
.....

.....

Experiment 13.3: Gleichgewicht im Ionentauscher

*Ausgangssituation:* Kationenaustauscherharz das mit 2 M Salzsäure regeneriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen wurde, bis dieses den Ionentauscher neutral verlies, so dass dieser als Harz-[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>][H<sup>+</sup>] vorliegt.

- Die so präparierte Säule wird mit 2 mL 1 M Kupfersulfatlösung beladen.  
Beobachten Sie den Farbumschlag in der Vorlage.
- Dann wird mit 20 mL Wasser überschichtet.  
Beobachten Sie die Vorlage und die Säule.
- Jetzt wird mit 2 M Salzsäure eluiert.  
Beobachten Sie die Säule und die Vorlage.

Ionenaustauscherharz

Die Vorlage enthält Methylorange als Indikator. Methylorange ist im sauren Bereich rot und im neutralen bis basischen Bereich gelb bis gelborange. Der Umschlagbereich liegt zwischen pH 3.1 und 4.4.

Beobachtungen:

.....

.....

.....

.....

.....

.....



## 14.+15 Kapitel: Säuren, Basen, Salze, Löslichkeitsprodukt

Einige Ergänzungen zu den Kapiteln 14 und 15 des Lehrbuchs.

S. 107

Eine **Arrhenius-Säure** ist eine Verbindung, die Wasserstoffatome enthält und diese in wässriger Lösung als  $H^+(aq)$  abgeben kann.

Eine **Arrhenius-Base** ist eine Verbindung, die in wässriger Lösung  $OH^-(aq)$  Ionen freisetzt.

S. 540

Eine **Brønsted-Säure** ist ein Protonen-Donor.

Eine **Brønsted-Base** ist ein Protonen-Akzeptor.

S. 311

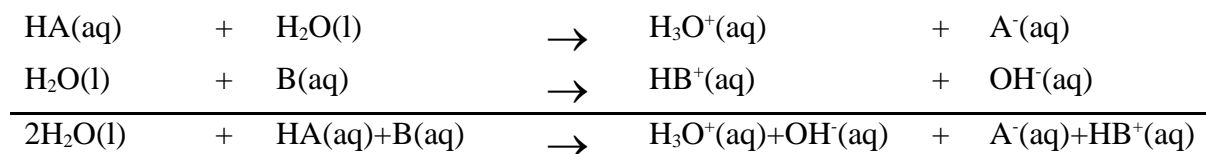
Eine **Lewis-Säure** ist eine Elektronenpaar-Akzeptor.

Eine **Lewis-Base** ist ein Elektronenpaar-Donor.

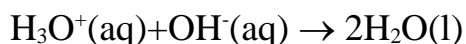
Bemerkung: In typischen Säure-Base Reaktionen ändern die Oxidationszahlen der beteiligten Atome nicht. Falls Änderungen von Oxidationszahlen festgestellt werden, so handelt es sich um eine Redoxreaktion. Redoxreaktionen können von Säure-Base Reaktionen begleitet sein.

Die Kapitel 14 + 15 handeln vorwiegend von Brønsted-Säure und Brønsted-Base Reaktionen.

Reaktion einer starken Säure mit einer starken Base:



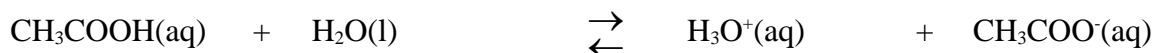
Für starke Säuren und Basen liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite, so dass für die Neutralisationsreaktion gesamthaft gilt:



Falls die Interpretation stimmt, dass diese Gleichung die Neutralisationsreaktion von starken Säuren mit starken Basen richtig beschreibt, so müssen die Neutralisationswärmen für verschiedene Säure-Base Paare gleich gross sein.

Wir haben dies bereits im Experiment 6.8 am Beispiel 1 M Salzsäure plus 1 M Natronlauge untersucht und den in Tabelle 14.2, S. 541, angegebenen Wert bestätigt.

Schreibweisen:



$$Q_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Im Gleichgewicht gilt:  $K_c = Q_c$

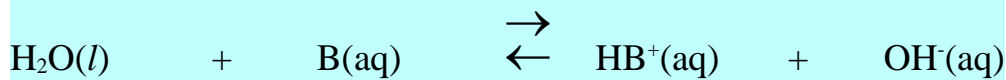
(14+15).2

Weil die Wasserkonzentration näherungsweise konstant ist ( $[H_2O] \approx 55.4M$ ), ist es zweckmässig, die **Säurekonstante  $K_a$**  wie folgt zu definieren:

$$K_a = K_c \cdot [H_2O] \cdot \frac{1}{M} \quad \Rightarrow \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \cdot [H_2O] \cdot \frac{1}{M}$$

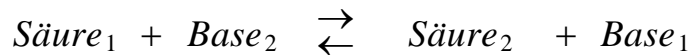
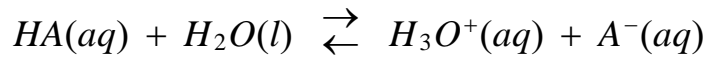
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{1}{M}$$

**Basekonstante  $K_b$ :**



$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \cdot \frac{1}{M}$$

Konjugierte Säure-Base Paare

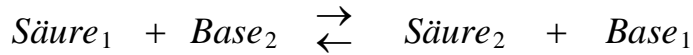
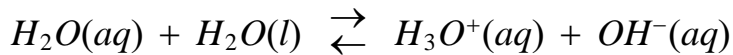


*konjugiert*

*konjugiert*

$$Q_c = \frac{[Säure_2][Base_1]}{[Base_2][Säure_1]}$$

Im Gleichgewicht gilt:  $K_c = Q_c$

Autoprotolyse von Wasser

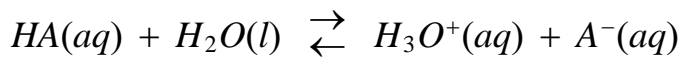
$$K'_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad K_c = K'_c \frac{[H_2O]}{M} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]M} \quad K_c = 1.77 \cdot 10^{-16} \text{ bei } 298 \text{ K}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \frac{1}{M^2} = K_c \frac{[H_2O]}{M}$$

$$pK_w = -10 \log K_w = -10 \log([H_3O^+][OH^-] \frac{1}{M^2})$$

$$pK_w = -10 \log \frac{[H_3O^+]}{M} -10 \log \frac{[OH^-]}{M}$$

$$pK_w = \quad pH \quad + \quad pOH \quad = 14$$

Dissoziation einer einprotonigen Säure als Funktion des pH

$$\text{Säurekonstante:} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{1}{M}$$

$$\text{Gesamtkonzentration an Säure:} \quad [HA]_0 = [HA] + [A^-]$$

$$\text{Dissoziationsgrad:} \quad \alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0}$$

Gesucht ist der Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad  $\alpha$ , dem  $pK_a$  der Säure und dem pH der Lösung.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{1}{M} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]_0 - [A^-]} \cdot \frac{1}{M}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{M} \left( \frac{[A^-]}{[HA]_0 - [A^-]} \right) = \frac{[H_3O^+]}{M} \left( \frac{[A^-]/[HA]_0}{1 - [A^-]/[HA]_0} \right) = \frac{[H_3O^+]}{M} \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)$$

$$(1 - \alpha)K_a = \frac{[H_3O^+]}{M} \alpha$$

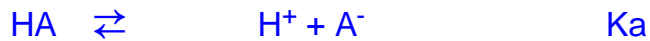
$$\alpha = \frac{K_a}{\frac{[H_3O^+]}{M} + K_a} = \left( \frac{1}{M} \frac{[H_3O^+]}{K_a} + 1 \right)^{-1}$$

Einsetzen der beiden Beziehungen  $\frac{[H_3O^+]}{M} = 10^{-pH}$  und  $K_a = 10^{-pK_a}$  führt zu:

$$\alpha = (1 + 10^{(pK_a - pH)})^{-1}$$

Damit haben wir den Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad einer Säure HA und dem pH der Lösung gefunden. Dieses Ergebnis ist in dem Mathcad Programm DISS14\_1.mcd auf der nächsten Seite für drei verschiedene Säurekonstanten ausgewertet.

## Dissoziation einer einprotonigen Säure als Funktion des pH.

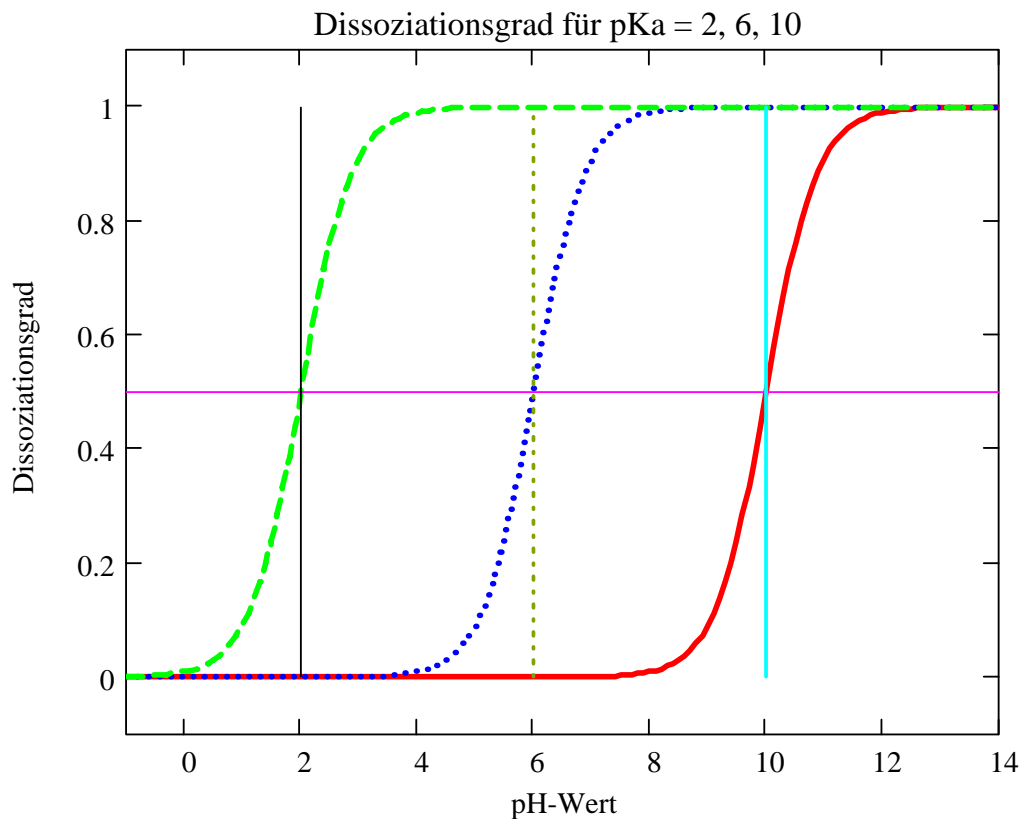


Dissoziationsgrad  $\alpha$ :  $\alpha = [\text{A}^-]/[\text{HA}]_0$

$$i := 0..2 \quad K_{a_i} := 10^{-10 + 4 \cdot i}$$

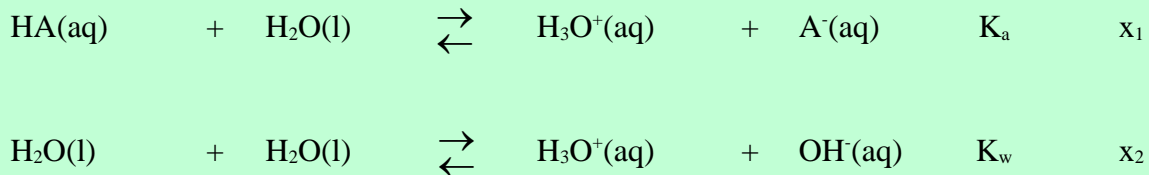
$$I := 0..150 \quad pK_{a_i} := -\log(K_{a_i})$$

$$pH_I := \frac{I}{10} - 1 \quad \alpha_{I,i} := \left(1 + 10^{pK_{a_i} - pH_I}\right)^{-1} \quad w_{I,i} := pK_{a_i}$$



Berechnung des pH einer einprotonigen schwachen Säure

Für solche Berechnungen werden häufig Näherungsformeln verwendet. Die Art, wie diese Näherungen zustandekommen ist nicht immer einfach ersichtlich. Wir wollen deshalb einen Fall sowohl exakt als auch mit Hilfe einer Näherung untersuchen.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{1}{M} = \frac{1}{M} \cdot \frac{(x_1+x_2)x_1}{([HA]_0-x_1)}$$

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{M^2} = \frac{1}{M^2} \cdot (x_1 + x_2)x_2$$

Es stehen uns zwei Gleichungen für die beiden Unbekannten  $x_1$  und  $x_2$  zur Verfügung. Das Problem kann also ohne weiteres exakt gelöst werden.

In vielen praktisch vorkommenden Fällen ist allerdings  $x_2 \ll x_1$ , so dass mit ausreichender Genauigkeit gilt:  $(x_1 + x_2) \approx x_1$ . Unter dieser Voraussetzung können wir schreiben:

$$K_a \approx \frac{1}{M} \cdot \frac{(x_1)^2}{([HA]_0-x_1)} \quad \text{und somit:}$$

$$x_1 = \frac{K_a}{2} \left( -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{[HA]_0}{K_a}} \right) \quad \text{und} \quad [H_3O^+] \approx x_1$$

Falls  $4 \frac{[HA]_0}{K_a} \gg 1$ , kann diese Gleichung weiter vereinfacht werden.

Aufgabe: Führen Sie diese Vereinfachung durch.

Im folgenden Mathcad Programm (SABA14\_2.mcd) wird die exakte Lösung numerisch ausgewertet und das Ergebnis mit der vereinfachten Lösung verglichen.

## Berechnung des pH einer einprotonigen schwachen Säure in Wasser.



Gleichungen: 
$$K_a = \frac{(x_1 + x_2) \cdot x_1}{(\text{HA}_0 - x_1)} \quad K_w = (x_1 + x_2) \cdot x_2$$

Solange die  $\text{OH}^-$  Konzentration gegenüber jener von  $\text{H}^+$  klein ist, kann  $x_1 + x_2 \approx x_1$  gesetzt werden. Das führt zu:

$$K_a = \frac{x_1^2}{(\text{HA}_0 - x_1)}$$

Daraus erhalten wir als Schätzwert für die  $\text{H}^+$  und die  $\text{OH}^-$  Konzentrationen:

$$\text{H}_{\text{gesch}} := \left[ 0.5 \cdot K_a \cdot \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \text{HA}_0}{K_a}} \right) \right] \quad x_1 := \text{H}_{\text{gesch}}$$

$$\text{OH}_{\text{gesch}} := 0.5 \cdot \left( -x_1 + \sqrt{x_1^2 + 4 \cdot K_w} \right) \quad x_2 := \text{OH}_{\text{gesch}}$$

Ergebnis: 
$$\text{H}_{\text{gesch}} = 5.57 \cdot 10^{-8} \quad \text{OH}_{\text{gesch}} = 7.6 \cdot 10^{-8}$$

Vorgabe des Ionenprodukts von Wasser, der Säurekonstanten und der Säurekonzentration:

$$K_w = 10^{-14} \quad K_a = 3.1 \cdot 10^{-14} \quad \text{HA}_0 = 0.1$$

Wir untersuchen, ob und wann diese Schätzung genügend exakt ist, indem wir auf numerischem Weg die exakte Lösung ermitteln:

Given  $x_1 > 0 \quad x_1 < \text{HA}_0 \quad x_2 > 0$

$$\log(K_a) = \log \left[ \frac{x_1 \cdot (x_1 + x_2)}{\text{HA}_0 - x_1} \right]$$

$$\log(K_w) = \log \left[ (x_1 + x_2) \cdot x_2 \right]$$

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} := \text{Minerr}(x_1, x_2)$$

(14+15).7

Ergebnis:-----

$$\begin{array}{lll} \text{H}_{\text{plus}} := x_1 + x_2 & \text{H}_{\text{plus}} = 1.14 \cdot 10^{-7} & \text{H}_{\text{gesch}} = 5.57 \cdot 10^{-8} \\ \text{OH}_{\text{minus}} := x_2 & \text{OH}_{\text{minus}} = 8.74 \cdot 10^{-8} & \text{OH}_{\text{gesch}} = 7.6 \cdot 10^{-8} \\ \text{HA} := \text{HA}_0 - x_1 & \text{HA} = 0.1 & \\ \text{A}_{\text{minus}} := x_1 & \text{A}_{\text{minus}} = 2.708 \cdot 10^{-8} & \end{array}$$

**Der pH Wert der Lösung beträgt:**  $\text{pH} := -\log(\text{H}_{\text{plus}})$   $\text{pH} = 6.94$

Test auf numerische Stabilität:  $\text{ERR} = 0$

$$\frac{\text{A}_{\text{minus}} + \text{HA}}{\text{HA}_0} = 1 \quad \frac{\text{A}_{\text{minus}} \cdot \text{H}_{\text{plus}}}{\text{HA}} \cdot \frac{1}{K_a} = 1 \quad \frac{\text{OH}_{\text{minus}} \cdot \text{H}_{\text{plus}}}{K_w} = 1$$

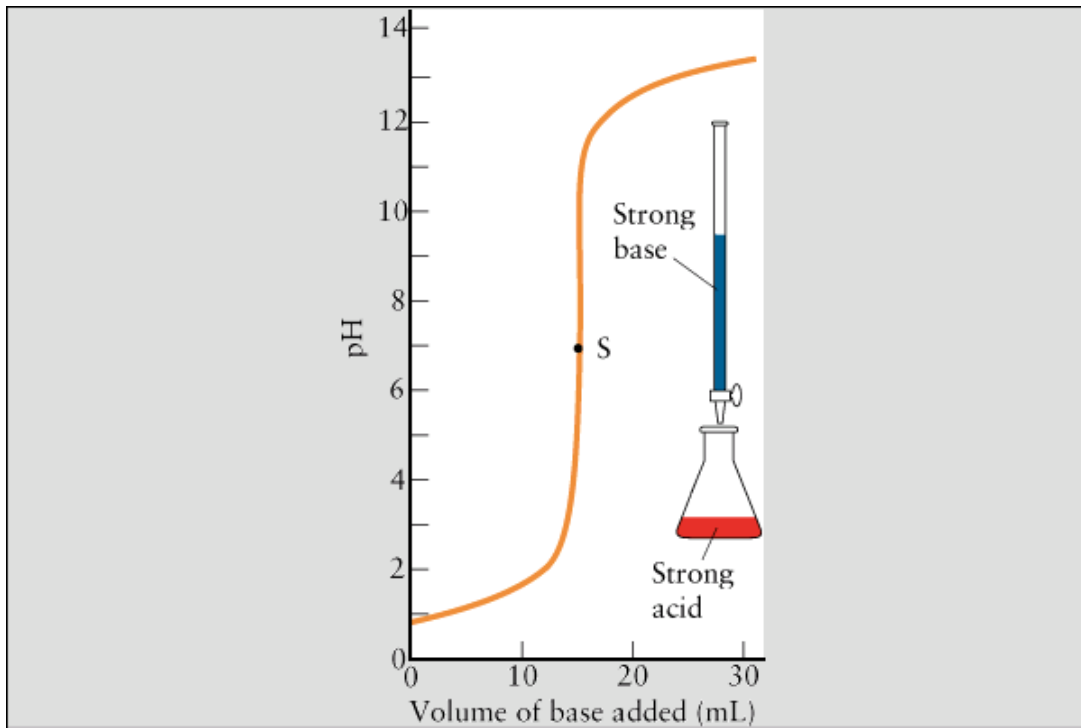
Schlussfolgerung:

Für sehr kleine  $K_a$  Werte und kleine Säurekonzentration erweist sich die Schätzung als unzureichend.

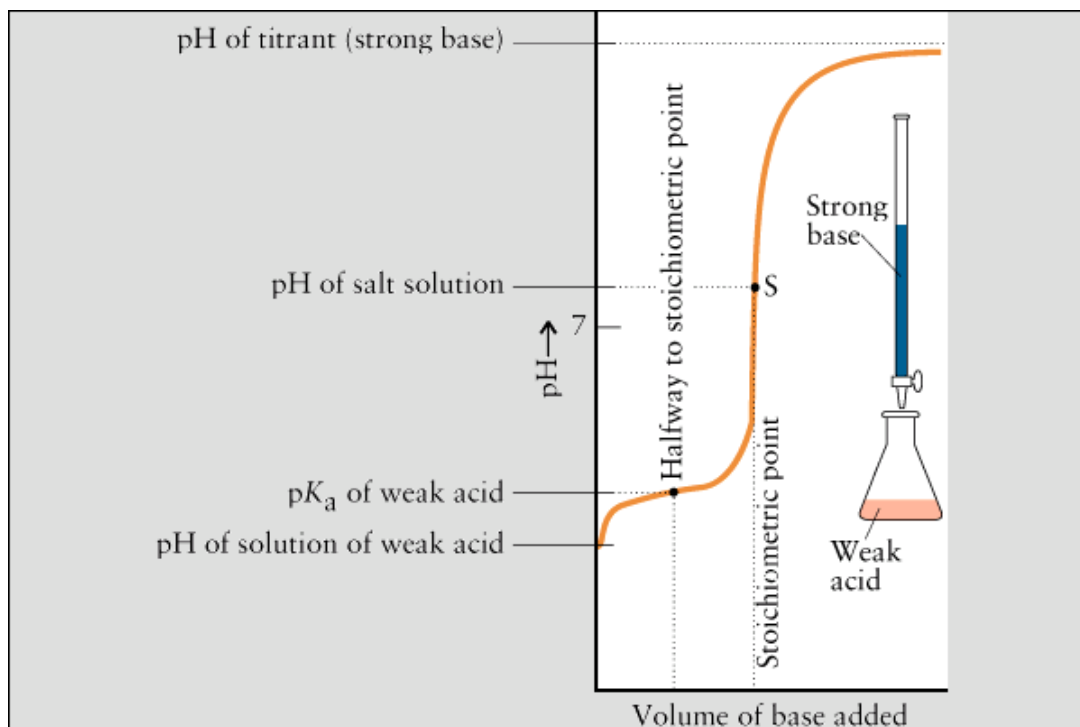
In allen andern Fällen ist sie ausgezeichnet bis ausreichend.

(14+15).8

Als nächstes wollen wir die Reaktion einer einprotonigen Säure mit einer Base in wässriger Lösung untersuchen. In SABA14\_3.mcd wird gezeigt, wie man die im nächsten Bild illustrierte Titrationskurve einer starken Säure mit einer starken Base berechnet.

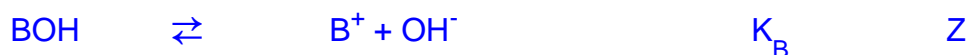


In SABA14\_4.mcd wird das Problem allgemein gelöst und am Fall der Titrationskurve einer Schwachen Säure mit einer starken Base, wie sie unten abgebildet ist, der Begriff eines Puffers und der Pufferkapazität illustriert.





## Reaktion einer starken Säure mit einer starken Base in Wasser



Gleichungen:-----

Bilanzen:

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - X \quad [\text{A}^{-}] = X$$

$$[\text{H}^{+}] = X + Y$$

$$[\text{OH}^{-}] = Y + Z$$

$$[\text{BOH}] = [\text{BOH}]_0 - Z \quad [\text{B}^{+}] = Z$$

Gleichgewichte:

$$K_{\text{A}} = \frac{(X + Y) \cdot X}{[\text{HA}]_0 - X}$$

$$K_{\text{w}} = (X + Y) \cdot (Y + Z)$$

$$K_{\text{B}} = \frac{(Z + Y) \cdot Z}{[\text{BOH}]_0 - Z}$$

## Titration einer starken Säure mit einer starken Base

Falls HA eine starke Säure ist und BOH eine starke Base, so gilt jederzeit:

$$[\text{A}^{-}] = [\text{HA}]_0 \quad \text{und} \quad [\text{B}^{+}] = [\text{BOH}]_0$$

Unter diesen Bedingungen gilt:

$$X = [\text{HA}]_0$$

$$Z = [\text{BOH}]_0$$

$$[\text{H}^{+}] = X + Y$$

$$[\text{OH}^{-}] = Y + Z$$

Damit wird das Problem sehr einfach.

Aus

$$K_w = (HA_0 + Y) \cdot (BOH_0 + Y)$$

erhalten wir  
durch Auflösen  
nach Y:

$$Y = \frac{-1}{2} \cdot HA_0 - \frac{1}{2} \cdot BOH_0 + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{(BOH_0 - HA_0)^2 + 4 \cdot K_w}$$

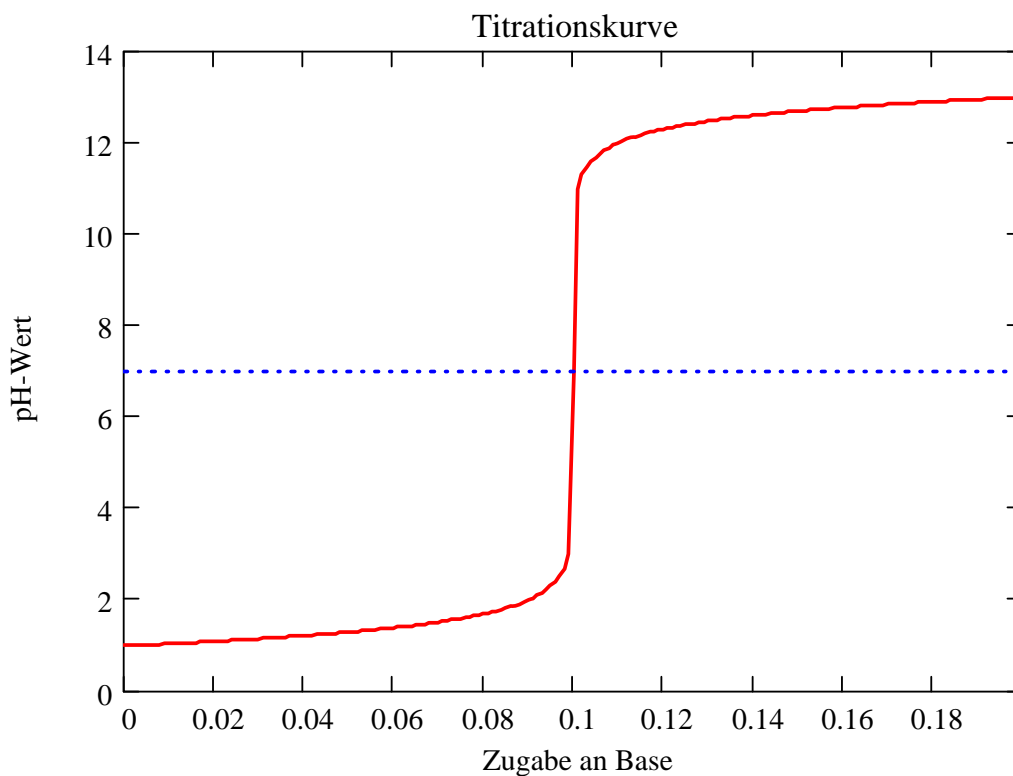
Zugabe an Base:

$$BOH := 0., \text{ step.}.. BOH_0$$

Aus  $H^+ = HA_{\text{tot}} + Y$  folgt:

$$H_{\text{PLUS}}(BOH) := \frac{1}{2} \cdot \left[ (HA_0 - BOH) + \sqrt{(HA_0 - BOH)^2 + 4 \cdot K_w} \right]$$

$$\text{pH}(BOH) := -\log(H_{\text{PLUS}}(BOH))$$

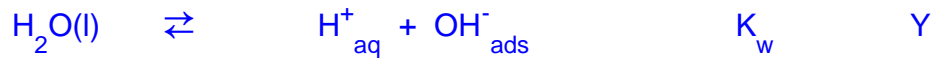
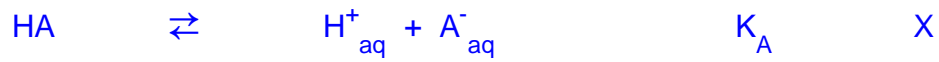


Vorgabe der Säurekonz. der max.  
Zugabe an Base und der Portionen:

$$HA_0 = 0.1 \quad BOH_0 = 0.2 \quad \text{step} = 0.001$$

Ionenprodukt von Wasser

$$K_w = 10^{-14}$$

**Reaktion einer Säure mit einer Base in Wasser**

Gleichungen:-----

Bilanzen:

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - \text{X} \quad [\text{A}^{-}] = \text{X}$$

$$[\text{H}^{+}] = \text{X} + \text{Y}$$

$$[\text{OH}^{-}] = \text{Y} + \text{Z}$$

$$[\text{BOH}] = [\text{BOH}]_0 - \text{Z} \quad [\text{B}^{+}] = \text{Z}$$

Gleichgewichte:

$$K_{\text{A}} = \frac{(\text{X} + \text{Y}) \cdot \text{X}}{[\text{HA}]_0 - \text{X}}$$

$$K_{\text{w}} = (\text{X} + \text{Y}) \cdot (\text{Y} + \text{Z})$$

$$K_{\text{B}} = \frac{(\text{Z} + \text{Y}) \cdot \text{Z}}{[\text{BOH}]_0 - \text{Z}}$$

**Titration einer Säure ( $K_{\text{a}} > 10^{-8}$ ) mit einer Base ( $K_{\text{b}} > 10^{-10}$ )**

(Kleiner Säure bzw. Base-Konstanten verursachen numerische Instabilität die hier nicht berücksichtigt sind.)

$$K_{\text{w}} = 10^{-14} \quad p := \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}} \cdot K_{\text{a}}}$$

$$f(p, K_{\text{b}}, K_{\text{w}}, [\text{HA}]_0, x, y) = \begin{cases} 2 \cdot \ln(x + y) - \ln\left(\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}} + x + y\right) & \text{if } p < 10^{-6} \\ \ln\left([\text{HA}]_0 - x\right) \cdot (x + y) - \ln\left([\text{HA}]_0 - x \cdot (1 - p)\right) & \text{otherwise} \end{cases}$$

Given

$$y^2 + y \cdot x + \text{BOH} \cdot \exp\left(f(p, K_b, K_w, \text{HA}_0, x, y)\right) = K_w$$

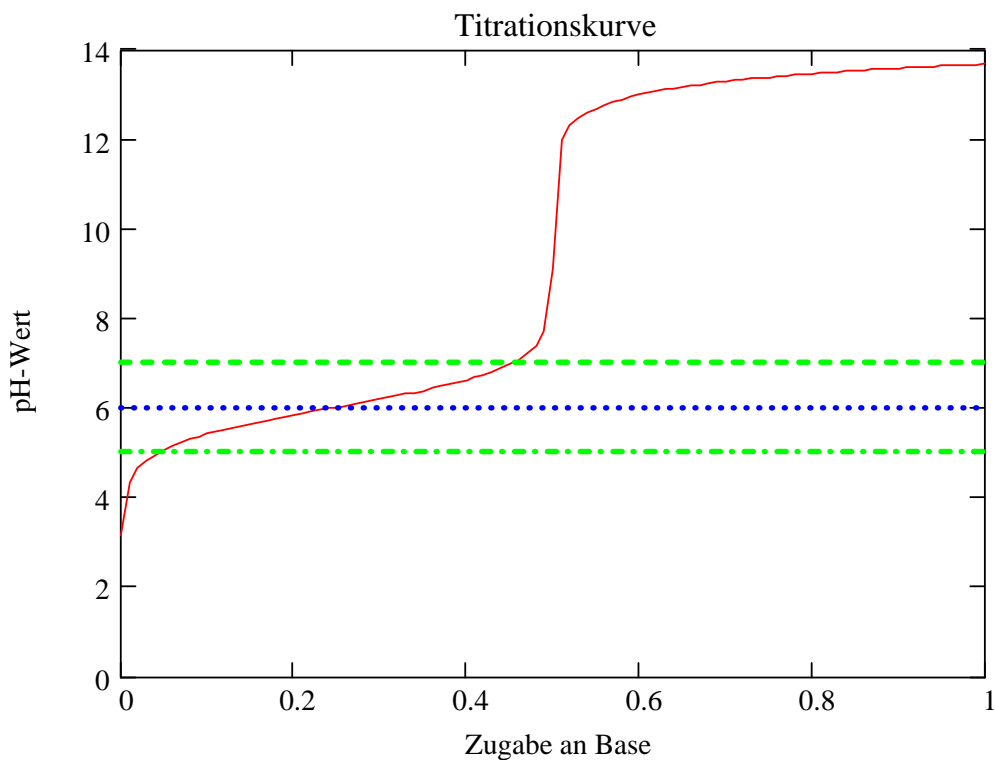
$$x^2 + x \cdot y + x \cdot K_a = K_a \cdot \text{HA}_0$$

$$F(K_a, K_w, p, \text{HA}_0, \text{BOH}) := \text{Find}(x, y)$$

$$\text{BOH} := 0., \text{step}.. \text{BOH}_0$$

$$\text{H PLUS}(\text{BOH}) := F(K_a, K_w, p, \text{HA}_0, \text{BOH})_0 + F(K_a, K_w, p, \text{HA}_0, \text{BOH})_1$$

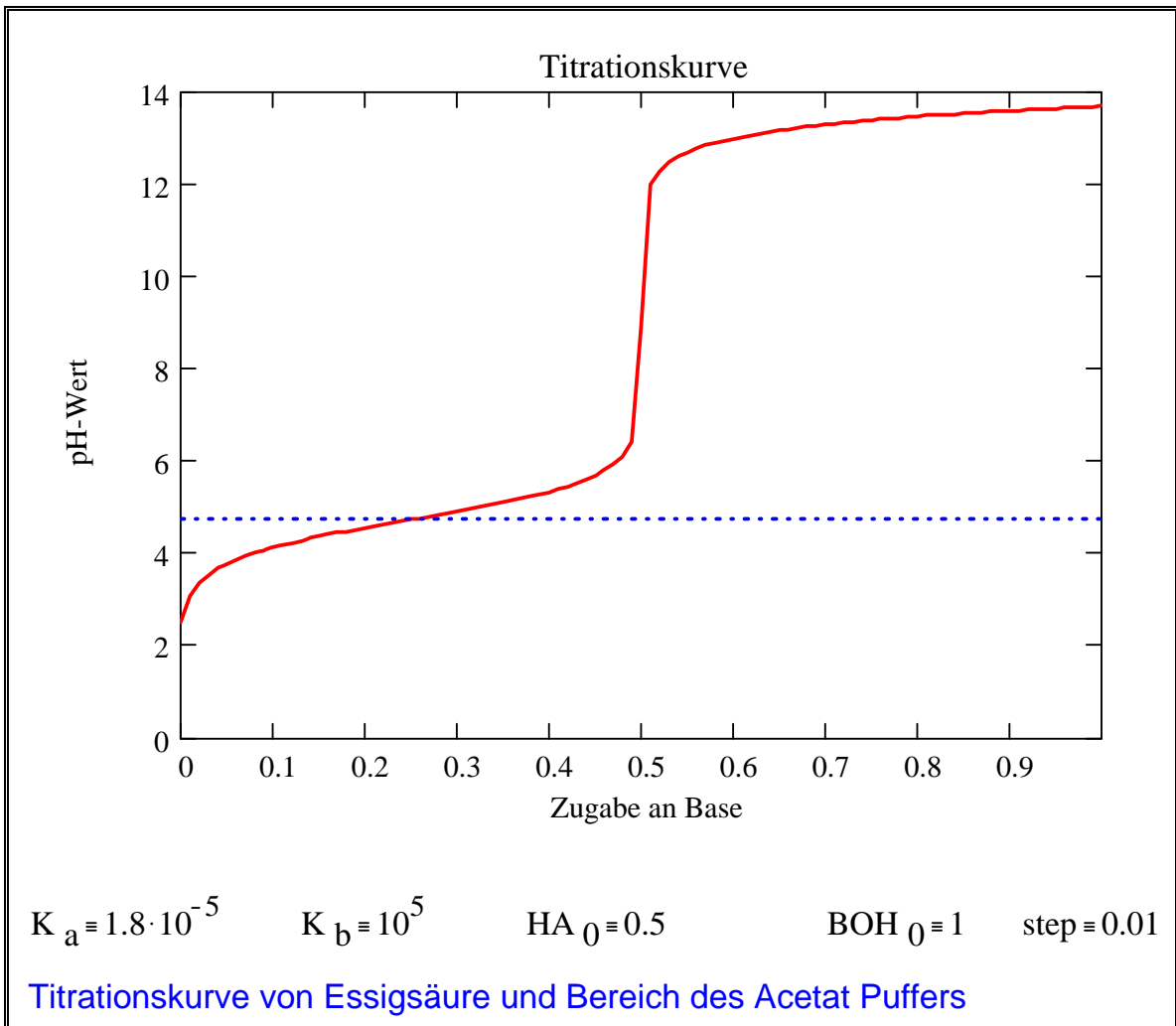
$$\text{pH}(\text{BOH}) := -\log(\text{H PLUS}(\text{BOH}))$$

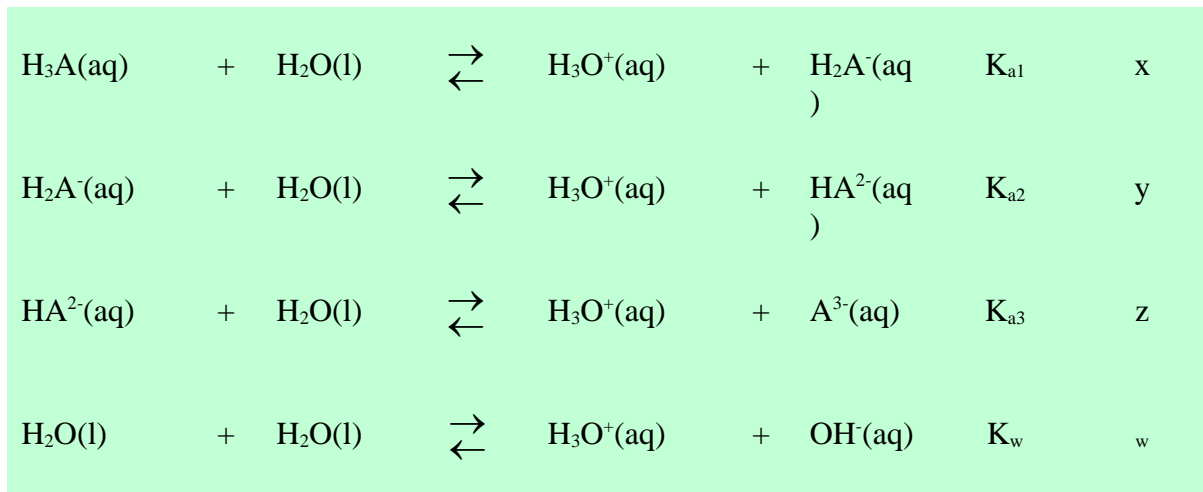


$$K_a \equiv 1 \cdot 10^{-6} \quad K_b \equiv 10^1 \quad \text{HA}_0 \equiv .5 \quad \text{BOH}_0 \equiv 1.0$$

Starwerte:  $x \equiv .01$   $y \equiv .99$   $\text{step} \equiv 0.01$   $p = 1 \cdot 10^{-9}$

Das Diagramm illustriert auch den Bereich, in dem das System als Puffer wirkt.



Mehrwertige Säuren und Basen

Bei einer dreiprotonigen Säure in Wasser sind also 4 Reaktionen zu berücksichtigen. Gleichgewicht ist dann erreicht, **wenn sich alle vier Reaktionen im Gleichgewicht befinden.**

Gleichgewichte	Stoffbilanzen
$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2A^-]}{[H_3A]} \cdot \frac{1}{M}$	$[H_3A] = [H_3A]_0 - x$
$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]} \cdot \frac{1}{M}$	$[H_2A^-] = x - y$
$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]} \cdot \frac{1}{M}$	$[HA^{2-}] = y - z$
$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{M^2}$	$[A^{3-}] = z$
	$[H_3O^+] = x + y + z + w$
	$[OH^-] = w$

Es stehen somit 4 Gleichungen zur Verfügung, so dass die 4 Unbekannten x, y, z und w berechnet werden können. Die exakte numerische Bestimmung der einzelnen Konzentrationen ist ohne weiteres möglich. Das gilt sogar für jede n-protonige Säure.

Falls die Gleichgewichtskonstanten die Bedingung  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$  erfüllen, so kann in guter Näherung jedes Gleichgewicht separat behandelt werden.

**Table 14.5 Acidity constants of polyprotic acids**

Acid	$K_{a1}$	$pK_{a1}$	$K_{a2}$	$pK_{a2}$	$K_{a3}$	$pK_{a3}$
sulfuric acid, $H_2SO_4$	strong		$1.2 \times 10^{-2}$	1.92		
oxalic acid, $(COOH)_2$	$5.9 \times 10^{-2}$	1.23	$6.5 \times 10^{-5}$	4.19		
sulfurous acid, $H_2SO_3$	$1.5 \times 10^{-2}$	1.81	$1.2 \times 10^{-7}$	6.91		
phosphorous acid, $H_3PO_3$	$1.0 \times 10^{-2}$	2.00	$2.6 \times 10^{-7}$	6.59		
phosphoric acid, $H_3PO_4$	$7.6 \times 10^{-3}$	2.12	$6.2 \times 10^{-8}$	7.21	$2.1 \times 10^{-13}$	12.68
tartaric acid, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	$6.0 \times 10^{-4}$	3.22	$1.5 \times 10^{-5}$	4.82		
carbonic acid, $H_2CO_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	6.37	$5.6 \times 10^{-11}$	10.25		
hydrosulfuric acid, $H_2S$	$1.3 \times 10^{-7}$	6.89	$7.1 \times 10^{-15}$	14.15		

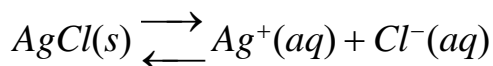
**Table 15.4 Typical buffer systems**

Composition	$pK_a$
ACID BUFFERS	
$CH_3COOH/CH_3CO_2^-$	4.74
$HNO_2/NO_2^-$	3.37
$HClO_2/ClO_2^-$	2.00
BASE BUFFERS	
$NH_4^+/NH_3$	9.25
$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	9.81
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7.21

### Die Löslichkeitskonstante $K_s$

In einer gesättigten Lösung eines Salzes steht das feste Salz in dynamischem Gleichgewicht mit seinen Ionen in der Lösung. Wir wollen dies am Beispiel des Silberchlorids diskutieren. Das Silberchloridgleichgewicht wird heutzutage sehr oft für den Aufbau von Referenzelektroden verwendet (ersetzt die zwar besseren aber toxischen Calomelektroden  $Hg|Hg_2Cl_2, Cl^-$ ). Silberchlorid hatten wir auch im Versuch 10.6 verwendet.

Gibt man etwas Silbernitrat ( $AgNO_3$ ) zu einer chloridhaltigen wässrigen Lösung, so bildet sich sofort ein weisser Niederschlag. Der Niederschlag von Silberchlorid setzt sich sofort in ein **heterogenes** dynamisches Gleichgewicht mit den  $Ag^+$  und den  $Cl^-$  Ionen in der Lösung.



Der Reaktionsquotient dieser Reaktion lautet wie folgt:

$$Q_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]_{(s)}} \cdot \frac{1}{M}$$

Im Gleichgewicht gilt:  $Q_c = K_c$  und somit:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]_{(s)}} \cdot \frac{1}{M}$$

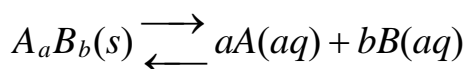
Die **Konzentration** des Feststoffes  $\text{AgCl}(s)$  ist **konstant**, unabhängig davon, wie viel davon vorliegt. Wir schreiben dementsprechend:  $[\text{AgCl}]_s = \text{konstant}$ . Es ist zweckmässig und üblich, die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  mit der konstanten Konzentration  $[\text{AgCl}]_s$  zu multiplizieren und das Produkt als neue Konstante zu definieren, die man Löslichkeitsprodukt oder Löslichkeitskonstante nennt.

$$\underbrace{K_c \cdot [\text{AgCl}]_s \cdot \frac{1}{M}}_{K_s} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \frac{1}{M^2}$$

Das Produkt  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \frac{1}{M^2}$  ist im Gleichgewicht also gleich dem konstanten Wert  $K_c \cdot [\text{AgCl}]_s \cdot \frac{1}{M}$  und wird als Löslichkeitskonstante  $K_s$  angegeben.

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \frac{1}{M^2}$$

Analog wie das Silberchloridgleichgewicht können alle heterogenen Gleichgewichte behandelt werden, bei denen der Niederschlag eine definierte Zusammensetzung aufweist. Wir schreiben:



$$K_c = \frac{[A]^a [B]^b}{[A_a B_b]_{(s)}} \cdot \frac{M}{M^{a+b}}$$

Weil  $[A_a B_b]_{(s)}$  konstant ist, schreiben wir:

$$K_c \frac{[A_a B_b]_{(s)}}{M} = \frac{[A]^a [B]^b}{M^{a+b}}$$

Mit  $K_s = K_c \frac{[A_a B_b]_{(s)}}{M}$  können wir schreiben:

$$K_s = \frac{[A]^a [B]^b}{M^{a+b}}$$

Als Beispiel für eines solches Löslichkeitsproduktes können wir für Silbersulfid  $\text{Ag}_2\text{S}$  verwenden:





$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] \cdot \frac{1}{M^3} = 6.3 \cdot 10^{-51}$$

Weitere Beispiele finden Sie in der folgenden Tabelle und insbesondere in Tabelle 15.5, S. 610 des Lehrbuchs.

**Table 15.5 Solubility products at 25° C, (pg. 4)**

Compound	Formula	$K_{sp}$
silver bromide	AgBr	$7.7 \times 10^{-13}$
carbonate	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$6.2 \times 10^{-12}$
chloride	AgCl	$1.6 \times 10^{-10}$
hydroxide	AgOH	$1.5 \times 10^{-8}$
iodide	AgI	$1.5 \times 10^{-16}$
sulfide	Ag <sub>2</sub> S	$6.3 \times 10^{-51}$
zinc hydroxide	Zn(OH) <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-17}$
sulfide	ZnS	$1.6 \times 10^{-24}$

Aufgaben:

(1) Berechnen Sie die Konzentration an freien Ag<sup>+</sup>(aq) Ionen in einer 10<sup>-3</sup> M Clorid, Bromid und Jodid Lösung, über dem entsprechenden Niederschlag.

(2) Wieviele freie Ag<sup>+</sup>(aq) und wieviele freie S<sup>2-</sup>(aq) Ionen liegen in 100 mL Wasser vor, das Ag<sub>2</sub>S(s) enthält.

(3) Was passiert, wenn Sie zu einem AgCl Niederschlag in Wasser Ammoniak geben?

(4) Was passiert, wenn Sie zu einem AgCl Niederschlag in Wasser KCN geben?

Verwenden Sie für die Beantwortung dieser Fragen die Tabellen 15.5 und 15.6.

**Table 15.6 Formation constants in water at 25° C**

Equilibrium	$K_f$
Ag <sup>+</sup> (aq) + 2 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	$5.6 \times 10^8$
Ag <sup>+</sup> (aq) + 2 NH <sub>3</sub> (aq) ⇌ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	$1.6 \times 10^7$
Au <sup>+</sup> (aq) + 2 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	$2.0 \times 10^{38}$
Cu <sup>2+</sup> (aq) + 4 NH <sub>3</sub> (aq) ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (aq)	$1.2 \times 10^{13}$
Hg <sup>2+</sup> (aq) + 4 Cl <sup>-</sup> (aq) ⇌ HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	$1.2 \times 10^5$
Fe <sup>2+</sup> (aq) + 6 CN <sup>-</sup> (aq) ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (aq)	$7.7 \times 10^{36}$
Ni <sup>2+</sup> (aq) + 6 NH <sub>3</sub> (aq) ⇌ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> (aq)	$5.6 \times 10^8$

## 16.+17. Kapitel: Elektrochemie und Thermodynamik

Einige Ergänzungen zu den Kapiteln 16 und 17 des Lehrbuchs.

### Maximale Arbeit, die ein chemisches System leisten kann

Die **maximale Arbeit**, die ein chemisches System leisten kann, wird als **Freie Enthalpie G** bezeichnet.

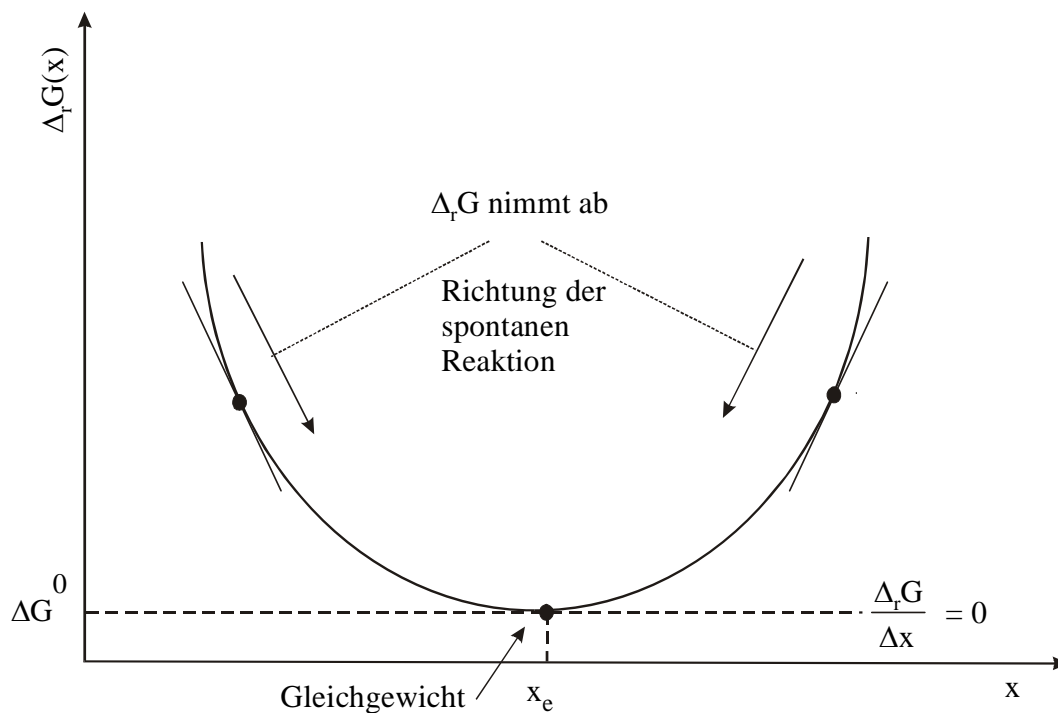
Eine spontane chemische Reaktion ist immer mit einer einhergehenden Abnahme der maximalen Arbeit verbunden, die das System leisten kann.

Wir untersuchen die Reaktion: **A → B**

x = Reaktionsvariable

[A]<sub>0</sub>, [B]<sub>0</sub> = Anfangskonzentrationen

Reaktionsquotient:  $Q_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{[B]_{0+x}}{[A]_{0-x}}$



**Figur 7.1** Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  als Funktion der Reaktionsvariablen  $x$ .

Im Minimum der Funktion  $\Delta_r G(x)$ , die die Freie Reaktionsenthalpie ausdrückt, wird die Änderung  $\frac{\Delta_r G}{\Delta x}$  gleich null. An dieser Stelle ist das Gleichgewicht erreicht. Somit gilt  $Q_c = K_c$ .

**Gleichgewichtsbedingung:**  $\frac{\Delta_r G}{\Delta x} = 0 \Rightarrow Q_c = K_c = \frac{[B]_e}{[A]_e}$

Die Änderung der Freien Enthalpie einer chemischen Reaktion wird in Bezug auf ihren Wert im Gleichgewicht angegeben und als Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  bezeichnen.

$\Delta G^0$  wird aus der Freien Standardbildungsenthalpie der reinen Ausgangsstoffe und der reinen Produkte berechnet:

$$\Delta G^0 = G_{\text{Produkte}}^{\ominus} - G_{\text{Edukte}}^{\ominus}$$

Entsprechend der Figur 7.1 gilt:

$$\Delta_r G(x) = \Delta_r G_{\text{Produkte}}(x) - \Delta_r G_{\text{Edukte}}(x)$$

Man kann zeigen, dass die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\frac{\Delta_r G}{\Delta x} = RT \ln Q_c + \Delta G^0$$

Weil im Gleichgewicht  $\frac{\Delta_r G}{\Delta x}$  gleich null ist und weil in diesem Punkt  $Q_c$  in  $K_c$  übergeht folgt:

$$0 = RT \ln Q_c + \Delta G^0 \quad \text{bzw.} \quad 0 = RT \ln K_c + \Delta G^0$$

Eine kleine Umformung führt zu der wichtigen Gleichung (I), die die Freie Standardreaktionsenthalpie mit der Gleichgewichtskonstanten verknüpft:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

(I)

Aus  $\frac{\Delta_r G}{\Delta x} = RT \ln Q_c + \Delta G^0$  folgt für 1 Mol Umsatz ( $\Delta x = 1$  Mol), dass die maximale Arbeit, die das System leisten kann, gegeben ist durch:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q_c$$

(II)

Die beiden Gleichungen (I) und (II) haben viele wichtige Anwendungen in der Chemie und in der Biologie.

Beispiele: a) 16.10 + 16.11 im LB  
b) Seite 672 im LB  
c) Experimente 17.1 - 17.6

### Experiment 17.1: Passivierung eines Eisenblechs

- Material : 2 polierte mit Toluol und HCl(konz.) gereinigte Eisenblechstücke  
Becherglas mit 200 mL konzentrierter Salpetersäure (65%)  
Becherglas mit 200 mL 0.2 M Kupfersulfatlösung
- Durchf.: (In einer Kapelle durchführen, es entstehen Nitrose Gase!)  
Ein Eisenblech wird kurz in die konz. Salpetersäure getaucht,  
- dann beide Proben hintereinander **kurz** (ca. 1 s) in 0.2 M CuSO<sub>4</sub> tauchen

Beobachtungen:.....  
.....  
.....  
.....

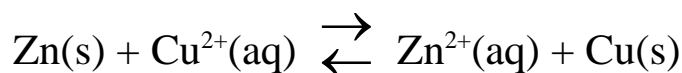
### Experiment 17.2: Grundlage einer Galvanischen Zelle

- Material: Zn-Blech und Becherglas mit 50 mL 1 M CuSO<sub>4</sub>  
Cu-Blech und Becherglas mit 50 mL 1 M ZnSO<sub>4</sub>
- Durchführung: A) Das Zn-Blech wird in die CuSO<sub>4</sub> Lösung getaucht  
B) Das Cu-Blech wird in die ZnSO<sub>4</sub> Lösung getaucht

Beobachtungen:

A)	B)

Reaktionen: In beiden Fällen findet grundsätzlich die gleiche Reaktion statt. Im einen Fall starten wir rechts und im andern auf der linken Seite.



$$Q_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_e}{[\text{Cu}^{2+}]_e} \quad \ln(K_c) = 85.6$$

Bemerkung: Im Gleichgewicht kennzeichnen wir die Konzentrationen manchmal mit einem Index e, um die Situation speziell hervorzuheben.

Frage:

Wie gross sind die  $\text{Cu}^{2+}$  und die  $\text{Zn}^{2+}$  Konzentrationen im Gleichgewicht?  
(Der Zn-Blech bzw. der Cu-Blech Vorrat sei so gross, dass auch im Gleichgewicht noch  $\text{Zn(s)}$  bzw.  $\text{Cu(s)}$  vorhanden ist.)

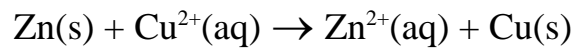
A) Anfangskonzentrationen:  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \text{ M}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0 \text{ M}$

$$K_c = \frac{x_e}{[\text{Cu}^{2+}]_0 - x_e} \quad \Rightarrow x_e = \dots \quad [\text{Zn}^{2+}]_e = ? \quad [\text{Cu}^{2+}]_e = ?$$

B) Anfangskonzentrationen:  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0 \text{ M}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 1 \text{ M}$

$$\Rightarrow K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_0 - x_e}{x_e} \quad \Rightarrow x_e = \dots \quad [\text{Zn}^{2+}]_e = ? \quad [\text{Cu}^{2+}]_e = ?$$

Bei der Reaktion des Zn-Blechs mit dem  $\text{Cu}^{2+}$  nach



kann die Arbeit  $\Delta G^0 = -RT \ln K_c$  gewonnen werden.

Aufgaben:

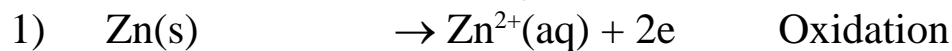
- Wie gross ist  $\Delta G^0$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?
- Erfinden Sie eine Maschine, die es erlaubt, diese Arbeit möglichst verlustfrei zu nutzen!

Lösung:

a)  $\Delta G^0 = -RT \ln K_c$

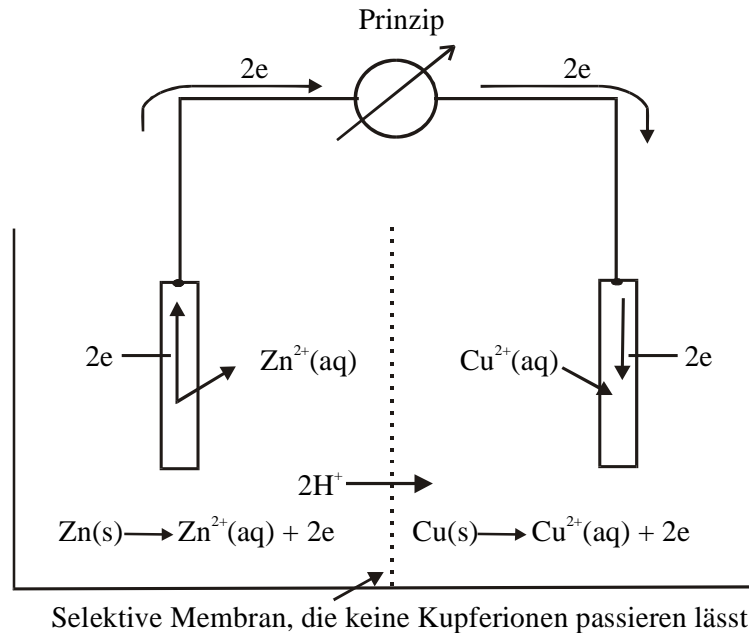
$$\Delta G^0 = -8.31 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 298\text{K} \cdot 85.6 = -212 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

b) Eintauchen eines Zn-Blechs in eine  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -Lösung führt, neben der Auflösung von Zink und der Abscheidung von Kupfer, lediglich zu einer Erwärmung. Wärmemaschinen sind in der Regel nicht effizient. Wir müssen also etwas Gescheiteres erfinden! Dazu zerlegen wir die Reaktion in 2 Teilreaktionen:



Wenn es gelingt, die Elektronen „abzufangen“, so kann elektrischer Strom und damit elektrische Energie gewonnen werden.

**Wichtige Idee:** Die Reaktionen 1) und 2) *räumlich trennen* und einen geschlossenen Stromkreis aufbauen. Das Prinzip dieser Idee ist in Figur 7.2 skizziert (vgl. Abb. 17.3 - 17.5 im Lehrbuch):



Figur 7.2 Prinzip einer Galvanischen Zelle. Die selektive Membran darf keine  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen durchlassen. Da es schwierig ist, Membranen zu finden die nur  $\text{Zn}^{2+}$  Ionen aber keine  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen durchlassen, kann man die Stromkreis mit einem Protonentransport schliessen. Bei der Verwendung einer Salzbrücke können auch die Sulfationen dazu dienen.

1 mol Elektronen nennt man 1F

$1F \triangleq 96'485 \text{ C/mol}$  (Faraday Konstante)

$$1 \text{ Ampère} = \frac{1C}{1s}$$

$$1V = \frac{1J}{1C}$$

$$1V \cdot 1F = \underbrace{\frac{1J}{1C}}_{1V} \cdot \underbrace{96'485 \frac{C}{mol}}_{1F}$$

$$V \cdot F \triangleq 96485 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G^0 = E^0 \cdot F \cdot \nu \cdot e^-$$

$\nu \cdot e^- = \text{Anzahl mol Elektronen pro Formelumsatz}$

Aus  $e^- = -1$  folgt natürlich  $(\nu e^-) = -\nu$ . Damit können die grundlegenden Beziehungen der Elektrochemie wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta G^0 = - E^0 \cdot F \cdot \nu$$

$$\Delta G = - E \cdot F \cdot \nu$$

oder

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{F \cdot \nu}$$

$$E = - \frac{\Delta G}{F \cdot \nu}$$

### Experiment 17.3: Daniell-Element

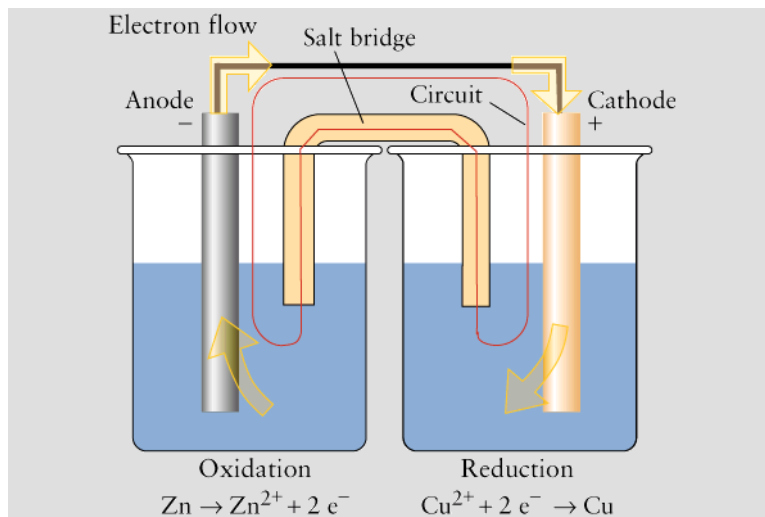
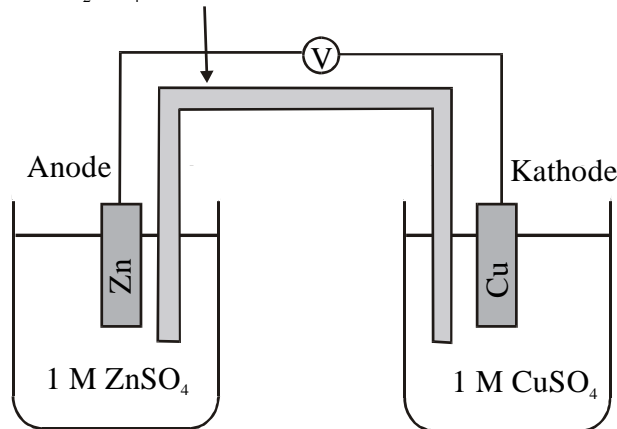
Material: Zn-Blech und Becherglas mit 50 mL 1 M ZnSO<sub>4</sub>  
Cu-Blech und Becherglas mit 50 mL 1 M CuSO<sub>4</sub>  
Salzbrücke gefüllt mit 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Multimeter

Durchführung: Die ZnSO<sub>4</sub> und die CuSO<sub>4</sub> Lösungen werden mit der Salzbrücke elektrisch verbunden.  
Das Zn-Blech wird in die ZnSO<sub>4</sub> und das Cu-Blech in die CuSO<sub>4</sub> Lösung getaucht und bei hohem Widerstand (d.h. Stromfrei) die Potentialdifferenz beobachtet.

Schreibweise: Zn(s) | Zn<sup>2+</sup>(aq) || Cu<sup>2+</sup>(aq) | Cu(s)

Falls  $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{F \cdot \nu}$  richtig ist, so sollten wir die ihr entsprechende Potentialdifferenz  $E^0 = -\frac{-212 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{96.5 \cdot 10^3 \text{ C/mol} \cdot 2} = \frac{212}{96.5 \cdot 2} \cdot \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1.09 \text{ V}$  beobachten.

1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Salzbrücke



Figur 17.3: Prinzip des Daniell-Elements. Die Messung muss stromfrei erfolgen. Warum?

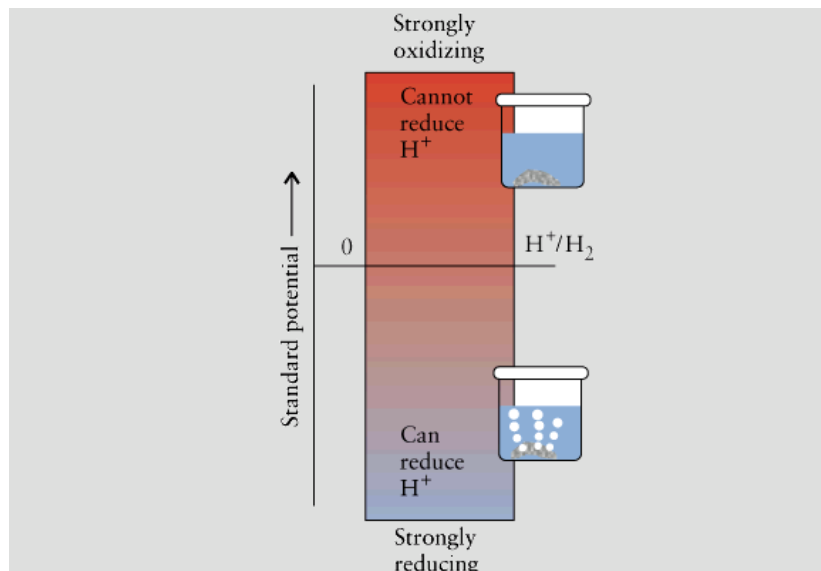
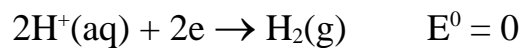
Beobachtungen:.....

Tabellierung von Redoxpotentialen (siehe 17.3 im LB S.676)Internationale Abmachung:**Standardelektrodenpotentiale werden als Reduktionspotentiale angegeben.**

Halbzelle 1	: Red <sub>1</sub>	→ Ox <sub>1</sub> + e	E <sup>0</sup> (Anode)
Halbzelle 2	: Ox <sub>2</sub> + e	→ Red <sub>2</sub>	E <sup>0</sup> (Kathode)
Zelle	: Red <sub>1</sub> + Ox <sub>2</sub>	→ Ox <sub>1</sub> + Red <sub>2</sub>	E(Zelle) = E <sup>0</sup> (Anode)+E <sup>0</sup> (Kathode)= -E <sup>0</sup> <sub>Ox<sub>1</sub>/Red<sub>1</sub> + E<sup>0</sup><sub>Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub></sub></sub>

Frage: Wie können die Halbzellenpotentiale tabelliert werden?Antwort: **Eine geeignete Halbzelle wird als Referenz gewählt.****Ihrem Potential wird ein fester Wert zugeordnet:**

$$E^0(\text{Referenz}) = \text{fester Wert}$$

**Halbzellenpotentiale werden in bezug auf diesen Wert angegeben.**Internationale Abmachung:**Als Referenz wird die sogenannte Normalwasserstoffelektrode gewählt.**Figur 17.4 Je negativer das Redoxpotential ist, desto stärker reduzierend wirkt Red.Unten:  $E^0(Li^+, Li_{Metall}) = -3.05 \text{ V}$ . Oben  $E^0(F_2, F^-) = 2.87 \text{ V}$ .



Einige Standardreduktionspotentiale (vgl. Kapitel 4):

Für Reaktionen vom Typ  $\text{Ox} + \nu e \rightarrow \text{Red}$  gilt die Gleichung von Nernst:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - \frac{59 \text{ mV}}{\nu} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

	Ox			Red	$E^0_{\text{Ox/Red}} / \text{V}$
1	$\text{Fe}^{3+}$	+ 3e	→	$\text{Fe}^0$	-0.04
2	$2 \text{H}^+$	+ 2e	→	$\text{H}_2$	0
3	$\text{AgCl}$	+ e	→	$\text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	0.22
4	$\text{Cu}^{2+}$	+ 2e	→	$\text{Cu}^0$	0.34
5	$\text{I}_2$	+ 2e	→	$2 \text{I}^-$	0.54
6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+ e	→	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.69 (sauer)
7	$\text{Ag}^+$	+ e	→	$\text{Ag}^0$	0.8
8	$\text{O}_2$	+ 4 $\text{H}^+$ + e	→	$2 \text{H}_2\text{O}$	1.23
9	$\text{MnO}_4^-$	+ 8 $\text{H}^+$ + 5e	→	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.51

### Konzentrationszellen

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_c$$

$$\Delta G^0 = - \nu F \cdot E^0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_c$$

$$\Delta G = -\nu F E$$

Aus diesen Gleichungen folgt die **Nernst'sche Gleichung**:

$$E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q_c$$

Bei 25 °C kann diese Gleichung wie folgt geschrieben werden:

$$E = E^0 - \frac{59 \text{ mV}}{\nu} \log Q_c$$

Wir wollen die Nernst'sche Gleichung anhand von 2 Experimenten illustrieren.

#### Experiment 17.4: Nernst'sche Gleichung 1, Konzentrationszelle

Potentialdifferenz zwischen zwei Silberstäben, die in Lösungen gleicher Ionenstärke aber unterschiedlicher Silberionenkonzentration tauchen.

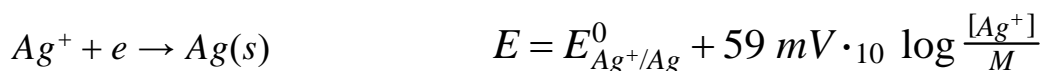
Material: Becherglas mit 50 mL 1 M NaNO<sub>3</sub> + 10<sup>-2</sup> M AgNO<sub>3</sub>  
Becherglas mit 50 mL x M NaNO<sub>3</sub> + y M AgNO<sub>3</sub> (x + y = 1)  
Salzbrücke gefüllt mit 1 M NaNO<sub>3</sub>  
Zwei Silberelektroden  
pH Meter

Durchführung: Die Potentialdifferenzen zwischen den beiden Elektroden messen.



Figur 17.5 Silberionen-Konzentrationszelle

An jeder Elektrode gilt:



Die Alkalikationen beeinflussen die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Silberelektroden nicht, solange die Ionenstärke auf beiden Seiten gleich gross ist.

Für die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode im Becherglas links, E<sub>L</sub>, und jener im Becherglas rechts, E<sub>R</sub>, gilt:

(16+17).10

$$\Delta E = E_R - E_L$$

$$\Delta E = \left( E_{Ag^+/Ag}^0 + 59 \text{ mV} \cdot \log \frac{[Ag^+]_R}{M} \right) - \left( E_{Ag^+/Ag}^0 + 59 \text{ mV} \cdot \log \frac{[Ag^+]_L}{M} \right)$$

$$\Delta E = 59 \text{ mV} \cdot \log \left( \frac{[Ag^+]_R}{M} \right) - 59 \text{ mV} \cdot \log \left( \frac{[Ag^+]_L}{M} \right)$$

$$\Delta E = 59 \text{ mV} \cdot \log \left( \frac{[Ag^+]_R}{[Ag^+]_L} \right)$$

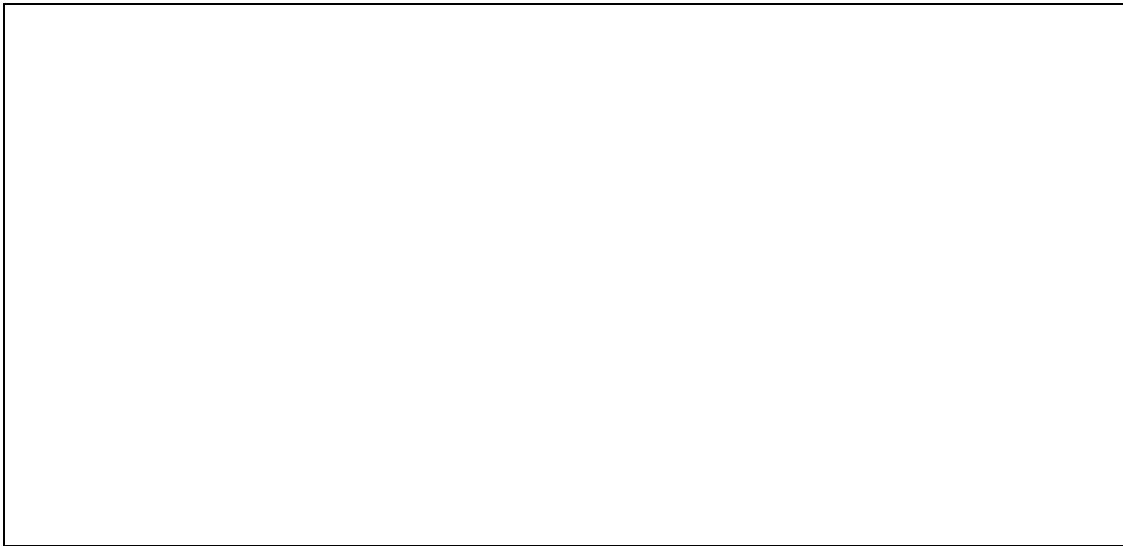
$[Ag^+]_L$	$[Ag^+]_R$	$\Delta E(\text{berechnet})/\text{mV}$ <i>bei 25<sup>0</sup>C</i>	$\Delta E(\text{beobachtet})/\text{mV}$
10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-2</sup> M	...	...
10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-1</sup> M	...	...
10 <sup>-2</sup> M	1 M	...	...

Experiment 17.5: Nernst'sche Gleichung 2, Potential in Bezug auf eine Referenzelektrode

Änderung des Potentials eines Silberstabs der in eine Silbernitratlösung taucht, deren Konzentration in kleinen Schritten verändert wird, in Bezug auf eine Standard-Elektrode.

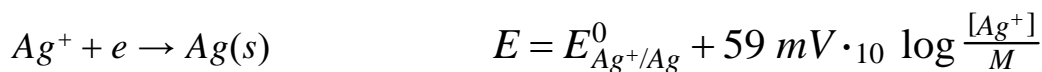
Material: Titrationsgefäß mit 40 mL 0.5 M KNO<sub>3</sub>  
 0.1 M Silbernitrat Lösung  
 Silberelektrode  
 Referenzelektrode mit doppelter Salzbrücke ( Ag/AgCl in 3 M KCl; E<sup>0</sup> = 211.5 mV bei 20 °C).  
 pH-Meter, PC für Datenerfassung

Durchführung: Portionenweise Silbernitratlösung zugeben und das Potential der Silberelektrode im Vergleich zur Referenzelektrode messen.  
 Daten mit NERNST.MCD auswerten.



Figur 17.6 Potential eines Silberstabs in Silbernitrat in Bezug auf eine Referenzelektrode

Elektrodenreaktion:



Potentialdifferenz zwischen dem Silberstab und der Referenzelektrode:

$$\Delta E = \left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 59 \text{ mV} \cdot_{10} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{M} \right)_L - E_{\text{Ref}}$$

$$\Delta E = \left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Ref}} \right) + 59 \text{ mV} \cdot_{10} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{M}$$

Die Messwerte werden in NERNST.MCD dargestellt und mit den aus dieser Gleichung berechneten Werten verglichen. In Tabelle 17.3 (LB S.676) finden wir für das Standardelektrodenpotential von Silber:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.80 \text{ V}$ .

## Experiment 17.3: Nernst'sche Gleichung

Änderung des Potentials  $E_{\text{Ag}}$  eines Silberstabs, der in eine  $\text{AgNO}_3$  Lösung taucht, in Abhängigkeit der  $\text{AgNO}_3$  Konzentration, bei  $25^\circ \text{C}$ .

Das Potential wird in Bezug auf das Potential einer Standard Elektrode gemessen. Diese Elektrode heisst Referenzelektrode. Wir bezeichnen ihr Potential mit  $E_{\text{Ref}}$ .

Vorlage: 40 mL 0.5 M  $\text{KNO}_3$

Zugabe: Portionenweise 0.1 M  $\text{AgNO}_3$

### 1. Messwerte:

Als erstes werden die Messwerte eingelesen und umgerechnet.

Einlesen der Messdaten:

$m := \text{READPRN}("n2404b.dat")$

Anzahl Messpunkte:

$\text{rows}(m) = 91 \quad j := 1.. \text{rows}(m) - 2$

Zugabe in mL:

$\text{volumen}_j := m^{<0>}$

Potential in mV:

$E_{\text{exp}} := m^{<1>}$

Umrechnung der  $\text{AgNO}_3$

Zugabe in [mol/L]:

$C_{\text{Agplus}_j} := \frac{\text{volumen}_j \cdot C_0}{V_0 + \text{volumen}_j}$

Konzentration der  $\text{AgNO}_3$

Lösung in [mol/L]:

$C_0 = 0.1 \quad C_{\text{Agplus}_0} := C_{\text{Agplus}_1}$

Volumen der Vorlage in mL:

$V_0 = 40$

Potential der

Referenzelektrode in mV:

$E_{\text{Ref}} = 236.3$

Standard  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

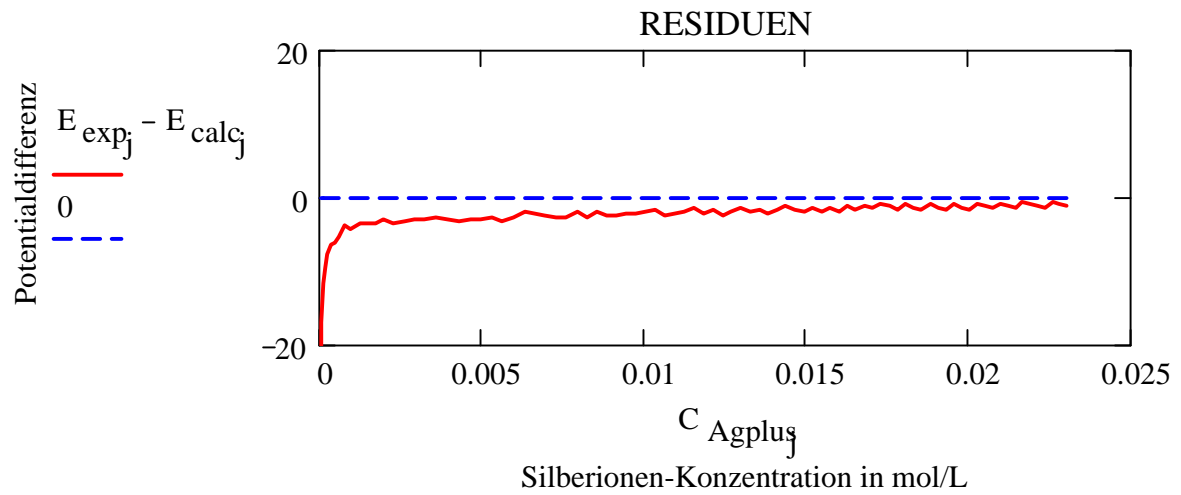
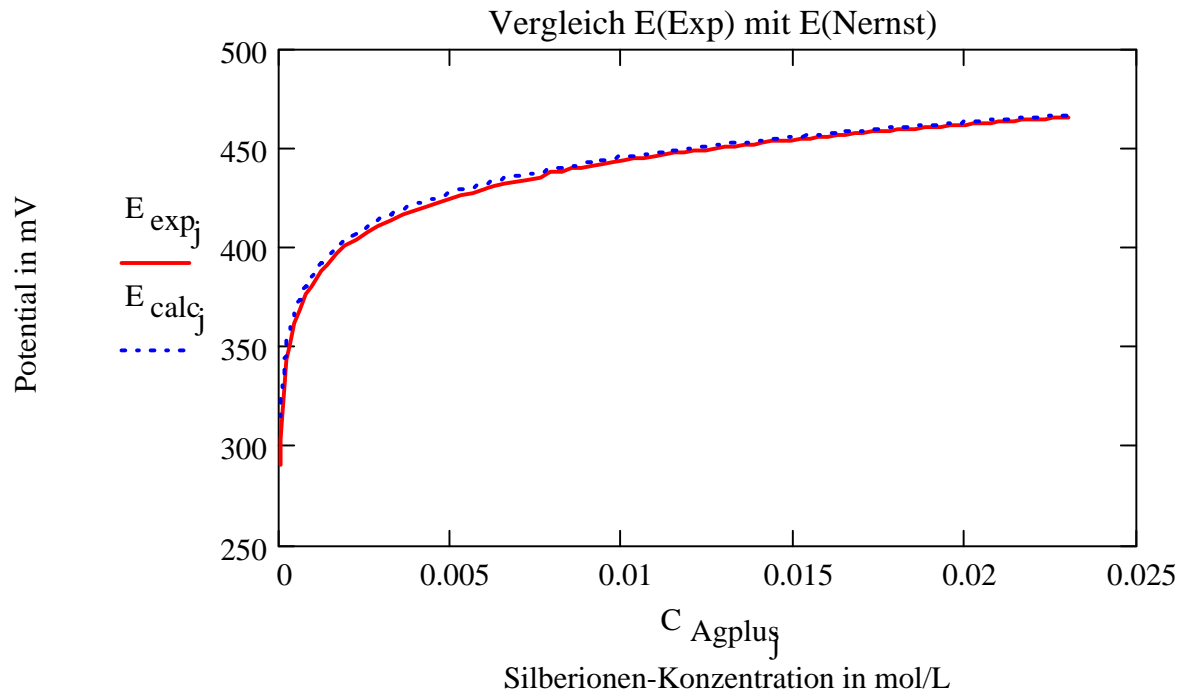
Potential in mV:

$E_0 = 800$

Nernst'sche Gleichung:

$E_{\text{calc}_j} := (E_0 - E_{\text{Ref}}) + 59 \cdot \log(C_{\text{Agplus}_j})$

## 2. Darstellung der Messwerte und Vergleich mit der Nernst'schen Gleichung



Experiment 17.6 Löslichkeitsprodukt und Nernst'sche Gleichung  
(Fällungstitation)

Material: Vorlage: je 3 mL 0.1 M KCl, KBr und KJ in 40 mL 0.1 M KNO<sub>3</sub>.

Titrierlösung: 0.1 M AgNO<sub>3</sub>

Referenzelektrode (Ag/AgCl in 3M KCl, E<sup>0</sup> = 207 mV)

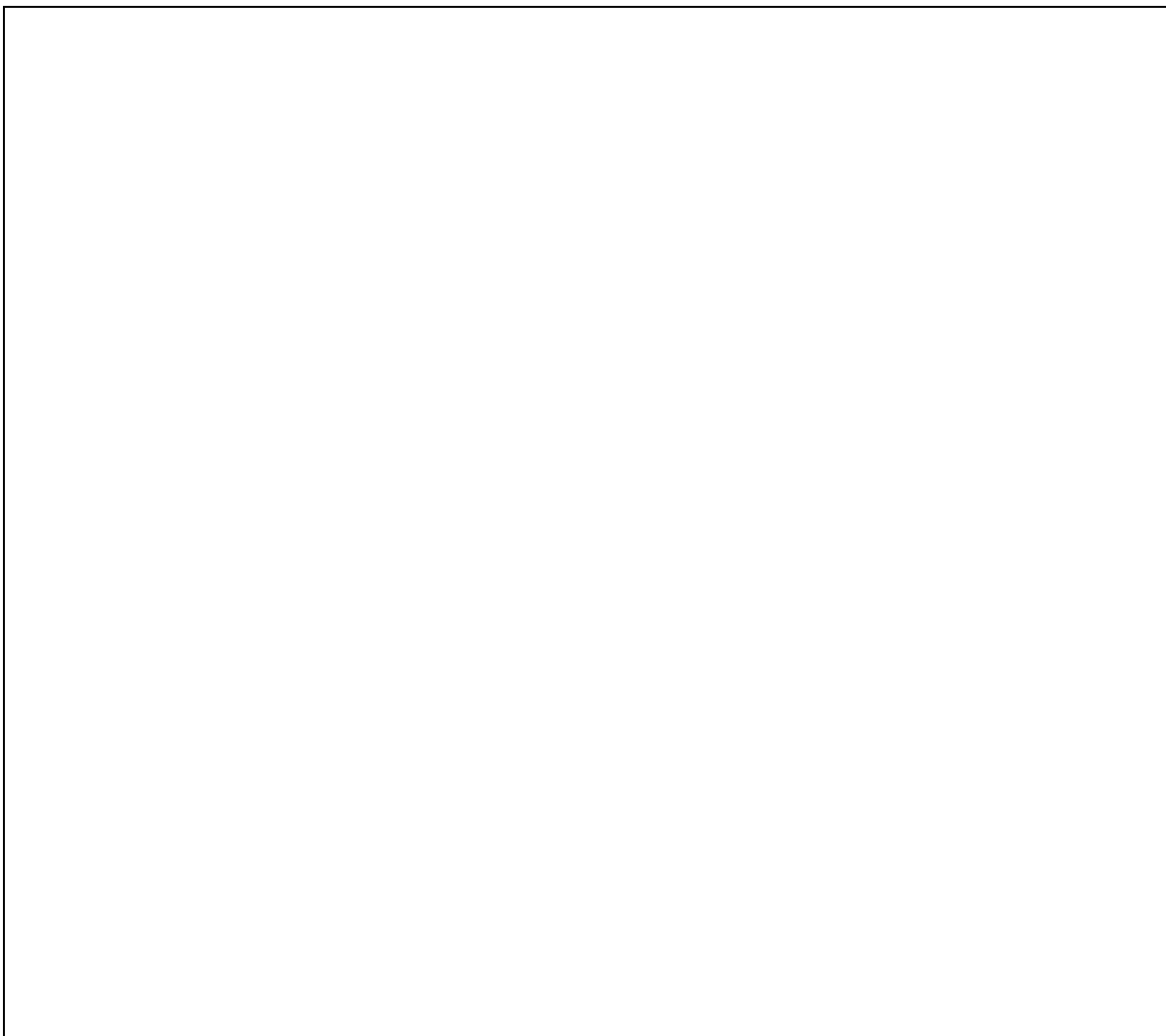
Silberelektrode

pH Meter

Dosimat

PC für Datenerfassung

Durchführung: Zu der Vorlage wird portionenweise Silbernitrat unter kräftigem Rühren zugegeben und das Potential der Silberelektrode registriert. Das Ergebnis wird in CLBRI.MCD dargestellt und ausgewertet.



Figur 17.7 Experimenteller Aufbau zu diesem Experiment

Die AgCl Referenzelektrode  $AgCl(s) | Ag(s), Cl^-(aq)$

Elektrodenreaktion:  $AgCl(s) + e \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 59 \text{ mV} \cdot 10 \log \frac{[Cl^-]}{M} \quad E_{AgCl/Ag}^0 = 220 \text{ mV}$$

Es ist vorteilhaft, die Elektrodenreaktion in zwei Teilschritte zu zerlegen:

Lösungsgleichgewicht:  $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] \frac{1}{M^2} \Rightarrow \frac{[Ag^+]}{M} = K_s \frac{M}{[Cl^-]}$$

Elektrodenreaktion:  $Ag^+(aq) + e \rightarrow Ag(s)$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 59 \text{ mV} \cdot 10 \log \frac{[Ag^+]}{M}$$

Aus dem Lösungsgleichgewicht und der Elektrodenreaktion folgt:

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 59 \text{ mV} \cdot 10 \log K_s \frac{M}{[Cl^-]}$$

$$E = \left( E_{Ag^+/Ag}^0 + 59 \text{ mV} \cdot 10 \log K_s \right) + 59 \text{ mV} \cdot 10 \log \frac{M}{[Cl^-]}$$

$$E_{AgCl/Ag}^0 = \left( E_{Ag^+/Ag}^0 + 59 \text{ mV} \cdot 10 \log K_s \right)$$

Damit haben wir die Gleichung für die AgCl Referenzelektrode

$AgCl(s) | Ag(s), Cl^-(aq)$  gefunden:

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 59 \text{ mV} \cdot 10 \log \frac{[Cl^-]}{M}$$

Beachten Sie, dass das Potential der Referenzelektrode von der Chloridionenkonzentration abhängt.



## Experiment 17.6: Löslichkeitsprodukt und Nernst'sche Gleichung

Änderung des Potentials  $E_{\text{Ag}}$  eines Silberstabs, der in eine  $\text{I}^- + \text{Br}^- + \text{Cl}^-$  enthaltende Lösung taucht, in Abhängigkeit der  $\text{AgNO}_3$  Zugabe bei  $25^\circ \text{C}$ .

Das Potential wird in Bezug auf das Potential einer Standard-Elektrode gemessen. Diese Elektrode nennt man Referenzelektrode. Wir bezeichnen ihr Potential mit  $E_{\text{Ref}}$ .

Zugabe: Portionenweise 0.1 M  $\text{AgNO}_3$

### 1. Messwerte:

Als erstes werden die Messdaten eingelesen und umgerechnet.

Einlesen der Messdaten:  $m := \text{READPRN}(\text{"arg2404.dat"})$

Anzahl Messpunkte:  $\text{rows}(m) = 146$   $i := 1 .. \text{rows}(m) - 2$

Zugabe in mL:  $\text{volumen} := m^{<0>}$

Potential in mV:  $E_{\text{Ag}} := m^{<1>} + E_0$

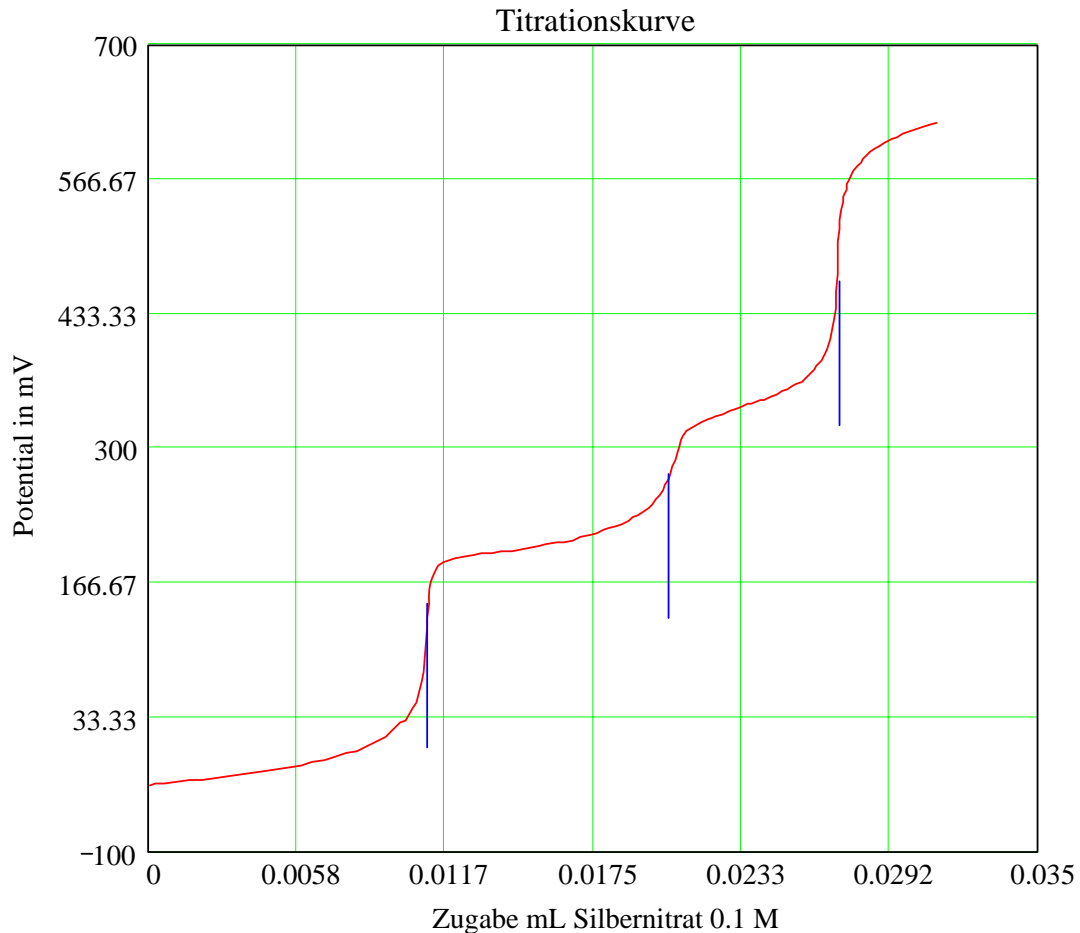
Umrechnung der  $\text{AgNO}_3$   
Zugabe in [mol/L]:  $C_{\text{Agplus}_i} := \frac{\text{volumen}_i \cdot C_0}{V_0 + \text{volumen}_i}$

Konzentration der  $\text{AgNO}_3$   
Lösung in [mol/L]:  $C_0 = 0.1$

Volumen der Vorlage in mL:  $V_0 = 40$

Potential der Referenzelektrode:  $E_0 = 207$

## 2. Darstellung der Messwerte



Der Verlauf dieser Titrationskurve folgt aus den unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten der drei Silberhalogenide. Die Theorie ist analog zu jener der Silber-Silberchlorid Referenzelektrode. Mit  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$  gilt:

Lösungsgleichgewicht:  $\text{AgX}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{X}^-(aq)$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \Rightarrow \frac{[\text{Ag}^+]}{M} = K_s \frac{M}{[\text{X}^-]}$$

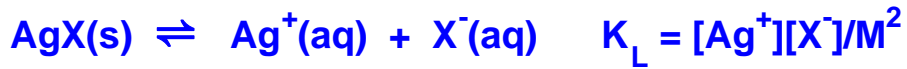
Elektrodenreaktion:  $\text{Ag}^+(aq) + e \rightarrow \text{Ag}(s)$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 59 \text{ mV} \cdot 10 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{M}$$

Das Ergebnis dieser Überlegung ist auf der folgenden Seite in AgIBrCl.mcd illustriert.

Aufgabe: Herleitung der die in AgIBrCl.mcd verwendeten Gleichungen.

## Löslichkeitsprodukt und Nernst'sche Gleichung



$$E_0 := 800$$

$$i := 0..100$$

$$J := 0..2$$

$$I_0 := 0.1$$

$$\text{Ag}_{z_i} := \frac{0.2}{100} \cdot i$$

$$\beta_i := \text{Ag}_{z_i} + I_0$$

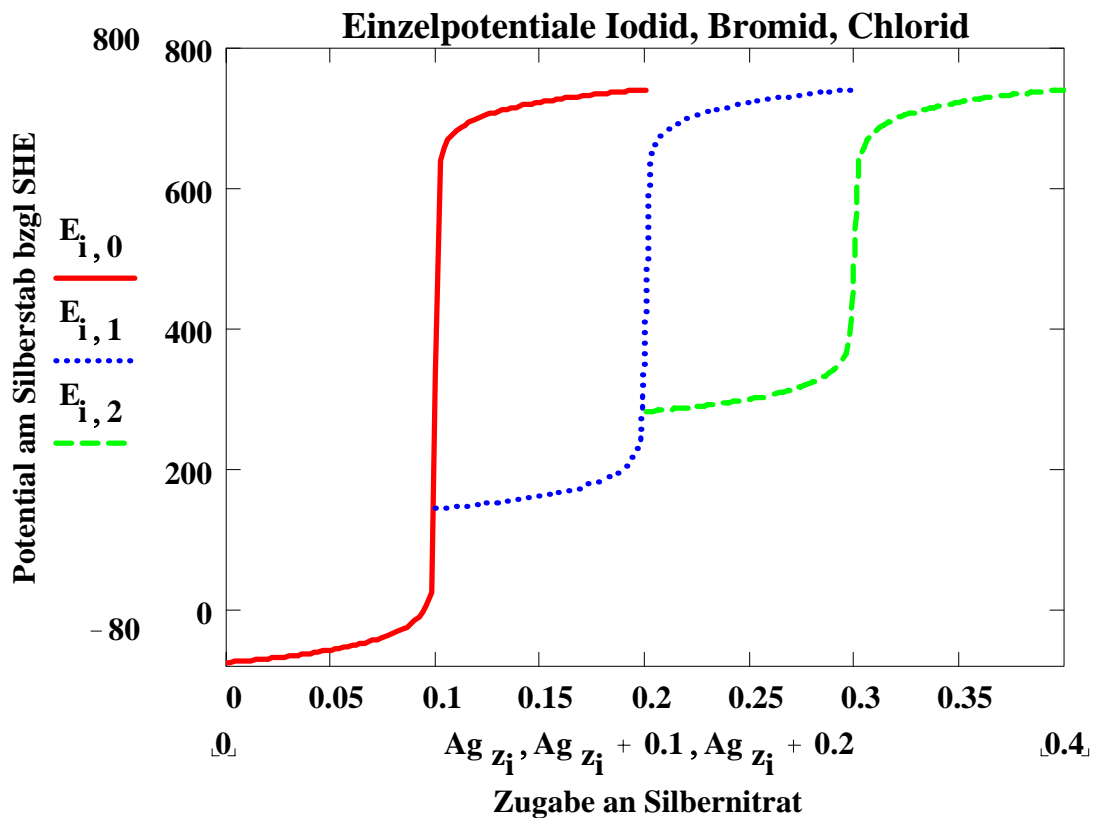
$$K_{L_0} := 1.5 \cdot 10^{-16}$$

$$K_{L_1} := 7.7 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{L_2} := 1.7 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{i,J} := \text{Ag}_{z_i} \cdot I_0 - K_{L_J} \quad x_{i,J} := 0.5 \cdot \left[ \beta_i - \sqrt{(\beta_i)^2 - 4 \cdot c_{i,J}} \right]$$

$$\text{Ag plus}_{i,J} := \text{Ag}_{z_i} - x_{i,J} \quad E_{i,J} := E_0 + 59 \cdot \log(\text{Ag plus}_{i,J})$$



# Übungen zur Vorlesung Allgemeine Chemie

## 1. Serie

### 1.1 Stoffe und ihre Eigenschaften

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 1.1 und 1.3.

### 1.2 Masseinheiten

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 1.4 bis 1.8.

Einige dieser Beispiele empfinden Sie vielleicht als trivial. Es zeigt sich jedoch, dass viele Studenten im korrekten Umgang mit Einheiten erhebliche Probleme haben. Sorgfältiges Studium dieser einfachen Beispiele wird Ihnen später helfen, lästige Fehler zu vermeiden.

### 1.3 Signifikante Zahlenwerte

Lesen Sie den LB Abschnitt 1.3.2.

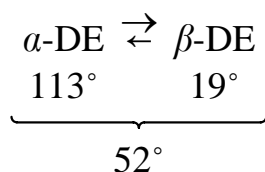
### 1.4 Die folgende Aufgabe bezieht sich auf das Experiment 1.8.

Wie gross ist der prozentuale Anteil von  $\alpha$ -D-Glucose ( $\alpha$ -DE) und von  $\beta$ -D Glucose ( $\beta$ -DE) in Wasser bei Raumtemperatur, wenn

$$[a]_{\lambda}^T (\alpha\text{-DE}) = 113^{\circ}$$

$$[a]_{\lambda}^T (\beta\text{-DE}) = 19^{\circ}$$

$$[a]_{\lambda}^T (\alpha\text{-DE}, \beta\text{-DE}) = 52^{\circ}$$



### 1.5 Bearbeiten Sie das LB Beispiel 1.11.

### 1.6 Erklären Sie, weshalb Phenolphthalein in saurer Lösung farblos und in alkalischer Lösung farbig ist.

## **2. Serie**

### 2.1 Atome

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 2.1 bis 2.3.

### 2.2 Molmasse $M_m$

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 2.5 bis 2.7.

### 2.3 Ionen und ionische Verbindungen

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 2.8 bis 2.10.

### 2.4 Chemische Nomenklatur

Lesen Sie den LB Abschnitt 2.3.3.

### 2.5 Was ist die "treibende Kraft" für die im Experiment 1.14 gemachte Beobachtung?

### 2.6 Suchen Sie die im Experiment 2.3 vorkommenden Atome im Periodensystem.

### **3. Serie**

#### 3.1 Stöchiometrie

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 3.1 bis 3.5.

3.2 Formulieren Sie die eingerichteten Reaktionsgleichungen in den Experimenten 3.2 und 3.3.

3.3 Formulieren Sie die Reaktionen von  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{f})$  und  $\text{CO}_2(\text{g})$  mit Wasser

3.4 Was passiert, wenn Sie  $\text{CaO}$  und wenn Sie  $\text{Li}_2\text{O}$  in Wasser lösen?

3.5 Formulieren Sie die Säure Base Reaktion von Wasser mit Wasser.

3.6 Vergleichen Sie die Formeln und das Verhalten der beiden Indikatoren Phenolphthalein (Umschlagbereich pH 8 - 9.5, von farblos nach rosa, Experiment 1.4) und Bromthymolblau (Umschlagbereich pH 6 - 7.5, von gelb nach blau, Experiment 3.5). Geben Sie eine einfache Erklärung für den beobachteten Farbumschlag.

## 4. Serie

### 4.1 Oxidationszahlen.

- a) Worin besteht der Unterschied zwischen den in den Vorlesungsunterlagen S. 3.2 angegebenen Regeln für die Zuordnung von Oxidationszahlen (Oz) und dem Lehrbuch.
- b) Welche Konsequenzen ergeben sich für die Zuordnung der Oz bei den folgenden Verbindungen:  
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$

### 4.2 Redoxreaktionen

Bearbeiten Sie die LB Beispiele 3.8 bis 3.11.

- 4.3 a) Formulieren Sie (ohne nachzuschlagen!) die eingerichtete Reaktionsgleichung für die im Experiment 3.9 gezeigte Redoxtitration.
- b) Weshalb wurde die Titration in saurer Lösung bei erhöhter Temperatur durchgeführt?
- c) Was haben Sie zu Beginn der Titration beobachtet (vgl. auch Potentialverlauf!). Wie kann man diese Beobachtung erklären?
- d) In den Versuchsunterlagen ist die Gleichung von Nernst anders geschrieben als im Lehrbuch (S. 685). Untersuchen Sie, ob die verschiedenen Schreibweisen gleichwertig sind.
- e) Wie kann man den Sprung beim Äquivalenzpunkt in der Titrationskurve verstehen?
- f) Der Verbrauch an 0.020 M  $\text{KMnO}_4$  Lösung betrug 9.85 mL. Wie gross ist die Konzentration der untersuchten Oxalatlösung (Vorlage: 10 mL).

### 4.4 Elektrochemische Oxidation von Iodid zu Iod.

Im Experiment 3.8 betrug der Strom ... mA. Die Zeit, während der Strom geflossen war, betrug ... Minuten. Wie gross war der Umsatz an  $\text{I}^-$  und wieviel  $\text{I}_2$  wurde gebildet?

## 5. Serie

- 5.1 Wieviel ml O<sub>2</sub> und wieviel ml H<sub>2</sub> werden im Experiment 4.1 pro Minute bei Raumtemperatur gebildet, wenn 1A Strom fliesst?
- 5.2 Wieviel L Erdgas entspricht die im Experiment 4.2 gefundene Wassermenge?  
Wassermenge: ...
- 5.3 Experiment 4.3:  
Wieviel L H<sub>2</sub> werden benötigt, um 0.5 g CuO zu Cu zu reduzieren?
- 5.4 Experiment 4.4:  
Wieviel mg Cu sind in diesem Experiment entstanden?
- 5.5 Stöchiometrie  
Bearbeiten Sie die LB Beispiele 4.1 bis 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 und 4.15.
- 5.6 Formulieren Sie die Reaktionen, die sich beim Auflösen von CuSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, AgClO<sub>4</sub> und Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Wasser abspielen. Vergleichen Sie das Ergebnis mit den Beobachtungen im Experiment 4.5.
- 5.7 Bei der gravimetrischen Analyse von 25.0 ml einer wässrigen Ni<sup>2+</sup> Lösung mit H<sub>2</sub>DMGL wurden die folgenden Werte gemessen:  
Tiegel + Filtrat: 31.7343 g  
Tiegel: 31.4111 g  
Wie gross war der Ni<sup>2+</sup> Gehalt der Lösung in mol/L?



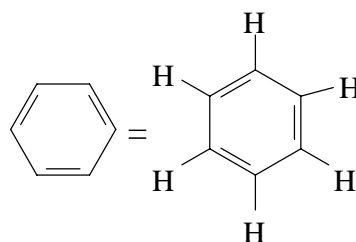
## 6. Serie

- 6.1 Bearbeiten Sie die Lehrbuchbeispiele 5.1 bis 5.12.
- 6.2 Isaak Newton wiegt 65 kg. Berechnen Sie den Druck, den er auf den Boden ausübt, wenn er:  
 a) Schuhe mit Sohlen von insgesamt  $250 \text{ cm}^2$  Fläche trägt  
 b) Eisbügel mit Spitzen der Gesamtfläche von  $2 \text{ cm}^2$ .
- 6.3 Berechnen Sie den von einer Flüssigkeit ausgeübten Druck, wenn die Höhe der Säule gleich  $h$  ist und die Dichte der Flüssigkeit gleich  $\rho$ .
- 6.4 In einem industriellen Prozess wird ein Gas bei konstantem Volumen auf  $500 \text{ K}$  aufgeheizt. Das Gas wird bei einem Druck von  $100 \text{ bar}$  bei  $300 \text{ K}$  eingebracht.  
 Wie gross ist sein Druck bei der Arbeitstemperatur?
- 6.5 Ein Behälter vom Volumen  $10 \text{ L}$  enthalte  $1 \text{ mol N}_2$  und  $3 \text{ mol H}_2$  bei  $289 \text{ K}$ .  
 Wie gross ist der Gesamtdruck?
- 6.6 Die Zusammensetzung von trockener Luft in Meereshöhe in Massen % ist etwa:  $\text{N}_2 / \% = 75.5$ ,  $\text{O}_2 / \% = 23.2$ ,  $\text{Ar} / \% = 1.3$ .  
 Wie gross ist der Partialdruck jeder Komponente, wenn der Gesamtdruck  $1 \text{ bar}$  beträgt?
- 6.7 Zeigen Sie, dass Berücksichtigung des Eigenvolumens der Gaspartikel ( $V_m \rightarrow V_m - b$ ) und der Anziehung zwischen den Teilchen ( $p \rightarrow p - \frac{a}{V_m^2}$ ) in der idealen Gasgleichung zur van der Waals Gleichung führt.
- 6.8 Berechnen Sie das Molvolumen von  $\text{CO}_2$  bei  $500 \text{ K}$  und  $100 \text{ bar}$  mit Hilfe der van der Waals Gleichung.  $a$  und  $b$  können Sie einer Tabelle entnehmen.
- 6.9 Eine Probe Argon befindet sich im Zustand  $V_m / (\text{L mol}^{-1}) = 17.2$ ,  $p / \text{bar} = 10$ ,  $T / \text{K} = 280$ .  
 Berechnen Sie das Volumen, den Druck und die Temperatur von  $\text{N}_2$  in dem dazu korrespondierenden Zustand. Bekannt sind  $V_c$ ,  $p_c$ ,  $T_c$  der beiden Gase.

- 6.10 Eine Gasmischung bestehe aus 320 mg CH<sub>4</sub>, 175 mg Ar und 225 mg Ne. Der Partialdruck von Neon beträgt bei 300 K 665 Torr.  
Berechnen Sie:  
a) das Volumen  
b) den Gesamtdruck der Gasmischung in bar bei 300 K.
- 6.11 Berechnen Sie die kritischen Konstanten eines van der Waals Gases mit den Parametern  $a/(\text{bar L}^2 \text{ mol}^{-2}) = 0.751$  und  $b/(\text{L} \times \text{mol}^{-1}) = 0.0226$ .
- 6.12 Berechnen Sie aus den van der Waals Parametern von Cl<sub>2</sub> Näherungswerte für:  
a) die Boyle Temperatur  
b) den Radius des Moleküls.  
Vergleichen Sie den berechneten Radius von Cl<sub>2</sub> mit dem Atomradius von Cl.

## 7. Serie

- 7.1 Ein Motor leiste mit 15 kJ/s mechanische Arbeit an der Umgebung und gebe pro Sekunde 2 kJ Wärme an sie ab. Um wieviel ändert die Energie des Systems „Motor + Energieversorgung“ pro Sekunde?
- 7.2 Berechnen Sie die Arbeit, die unter isothermen Bedingungen ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) geleistet wird, wenn 50 g Fe mit Salzsäure umgesetzt werden:  
 a) in einem geschlossenen Gefäss bei konstantem Volumen,  
 b) in einem offenen Gefäss
- 7.3 Wasser werde bei 1 bar zum Sieden gebracht. Die Siedetemperatur beträgt 373.15 K. Wird elektrischer Strom von 0.5 A bei 12 V während 300 s durch einen in thermischem Kontakt stehenden Widerstand geleitet, so findet man, dass 0.798 g Wasser verdampfen. Wie gross ist die dabei auftretende Änderung der molaren Enthalpie  $\Delta H_m$  des Wassers?
- 7.4 Wieviel Mol  $\text{CH}_3\text{OH}$  müssen Sie in einer Brennstoffzelle pro Sekunde umsetzen, um einen Strom von 100 Ampère zu erzeugen?
- 7.5 Wieviel  $\text{H}_2$  müssen Sie in einer Wasserstoffbrennstoffzelle pro Sekunde umsetzen, um bei einer Spannung von 0.7 Volt eine Leistung von 0.7 kW zu erbringen?
- 7.6 Die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R^{\circ}$  für die Hydrierung von Propen beträgt -124 kJ/mol:  
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_3 (\text{g})$   
 Die Standard-Verbrennungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Verb}}^{\circ}$  von Propan beträgt -2220 kJ/mol:  
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2 (\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
 Wie gross ist die Standard-Verbrennungsenthalpie von Propen?
- 7.7 Bearbeiten Sie die LB Beispiele 6.1 bis 6.12.
- 7.8 Lesen Sie insbesondere 6.2.3 und 6.2.4, sowie Exkurs 6.1.
- 7.9 Erstellen Sie eine Kurve  $k(T_2)/k(T_1)$  im Temperaturbereich 200-400 K unter Verwendung der Gleichung von van't Hoff, für  $\Delta H_R^{\circ} = 10 \text{ kJ/mol}$ .
- 7.10 Wie gross ist die Verbrennungsenthalpie von Glucose?
- 7.11 Berechnen Sie  $\Delta H_R^{\circ}$  der Reaktion:



## 8. Serie

8.1 Bearbeiten Sie die LB Beispiele 7.1 bis 7.12.

8.2 Zeigen Sie, dass die Wellenfunktionen

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{x}{L} \cdot n\pi\right),$$

die das Teilchen im linearen Kasten beschreiben,

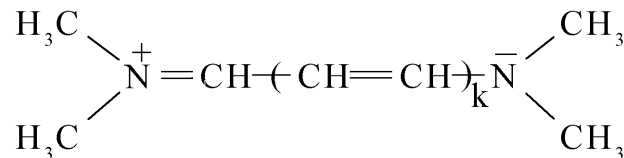
a) normiert

b) orthogonal sind

$$a) \int_0^L \psi_n(x) \psi_n(x) dx = 1 \text{ für } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$b) \int_0^L \psi_n(x) \psi_m(x) dx = 0 \text{ für } n \neq m$$

8.3 Berechnen Sie die Wellenlänge, bei der die Farbstoffe



Licht absorbieren;  $k = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$

8.4 Erklären Sie mit Hilfe des "linearen Kasten - Modells" den Farbumschlag der sauren Form des Phenolphthalein (farblos) nach rotviolett, bei Zugabe von Base.

8.5 Welche Werte nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\psi_m(\varphi) \psi_m^*(\varphi)$  für das Elektron auf einem Ring an. Wie muss man das erhaltene Ergebnis interpretieren.

8.6 Der Bahndrehimpuls der  $\pi$ -Elektronen ist gesamthaft gleich Null. Im Benzolradikalanion  $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$  und im Benzolradikalkation  $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$  hingegen, ist der Bahndrehimpuls  $l_z = \pm 2$  bzw.  $\pm 1$ . Warum?

8.7 Bei welcher Wellenlänge erwarten Sie für Benzol aufgrund des Kastenmodells Absorption von Licht? Die  $C\equiv C$  Bindungslänge im Benzol beträgt 139 pm. Das experimentell beobachtete Absorptionsmaximum liegt bei 204 nm.

8.8 Berechnen Sie den Energieunterschied  $\Delta E_{n_1 n_2} = E_{n_2} - E_{n_1}$  für das H-Atom .

Berechnen Sie den Energieunterschied

$\Delta E_{n_1 n_2} = E_{n_2} - E_{n_1}$  für das H-Atom

für  $n_1 = 2$  und  $n_2 = 3, 4$  und  $5$ , in eV und in  $\text{cm}^{-1}(\lambda)$ .  $E_n = -13.6 \cdot \frac{1}{n^2}$ ,

$1\text{eV} \cong 8066 \text{ cm}^{-1}$

Berechnen Sie die Wellenlänge (nm) des emittierten Lichtes für die Übergänge von  $n = 3$ ,  $n = 4$  und  $n = 5$  nach  $n = 2$ .

Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit den Figuren 7.8 und 7.11.

Bemerkung:  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$  ;  $\lambda = \frac{1}{\bar{\lambda}}$

8.9 Berechnen Sie aus  $E_n = - | 3.6\text{eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$  die Ionisierungsarbeit für die folgenden Fälle:

$\text{Li}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{3+} + e \quad I_3 = \dots$

$\text{Be}^{3+} \rightarrow \text{Be}^{4+} + e \quad I_4 = \dots$

$\text{B}^{4+} \rightarrow \text{B}^{5+} + e \quad I_5 = \dots$

$\text{C}^{5+} \rightarrow \text{C}^{6+} + e \quad I_6 = \dots$

8.10 Skizzieren Sie das 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> Orbital

8.11 Vergleichen Sie den Verlauf a) der Atom- und Ionisierungsradien (7.28),

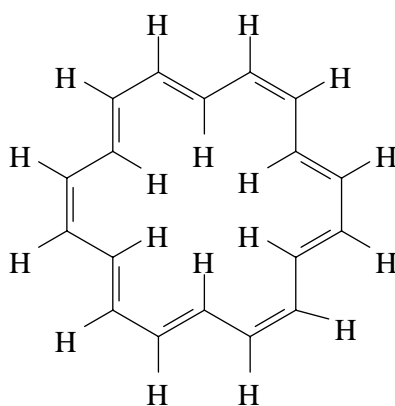
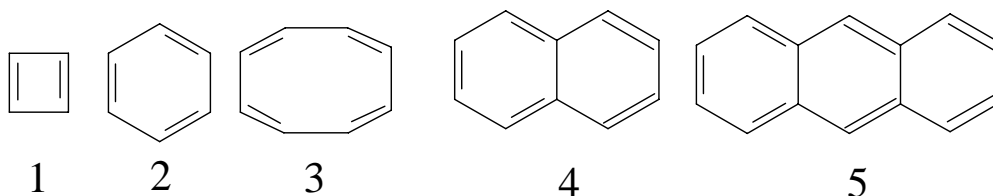
b) die Ionisierungsenergien der Elemente (7.29), c) die

Elektronenaffinität

der Elemente (7.35) mit der Lage der Elemente im Periodensystem.

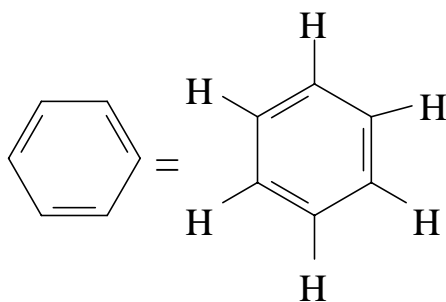
Was fällt Ihnen dabei auf?

8.12 Die Hückelregel lautet: Aromatische Systeme sind stabil, wenn sie  $4N + 2 = 2(2N + 1)$ , mit  $N = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\pi$ -Elektronen aufweisen.  
Welche der folgenden Ringe sind stabil?



6

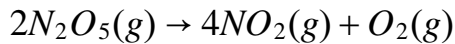
Bemerkung:



## 9. Serie

9.1 Studieren Sie die Beispiele 12.1 bis 12.13 im Lehrbuch.

9.2 Wir untersuchen die folgende Reaktion:

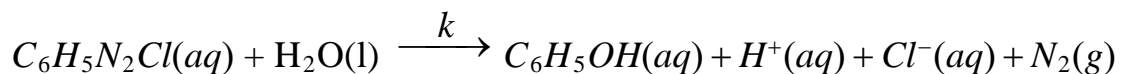


Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann zum Beispiel anhand einer Druckmessung verfolgt werden. Man hat dabei den folgenden Zusammenhang gefunden:

$$v_{N_2O_5} = -k \cdot [N_2O_5]$$

Bei 25 °C gilt:  $k=3.38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Nach welcher Zeit ist der Druck in einem geschlossenen Gefäss auf 2.0 bar angestiegen, wenn er zur Zeit  $t=0$  1.0 bar betrug und zu diesem Zeitpunkt reines  $N_2O_5$  vorlag? Wie gross ist die Halbwertszeit von  $N_2O_5$ ?

9.3 Wird das Diazonium Salze von Benzol in Wasser gelöst, so zersetzt es sich entsprechend der folgenden Gleichung:



Es wurde beobachtet, dass diese Zersetzung erster Ordnung ist in Bezug auf die Konzentration des Diazonium Salzes. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 20 °C  $0.0016 \text{ min}^{-1}$ .

- Wie gross ist die Halbwertszeit von des Diazoniumsalzes in Wasser?
- Berechnen Sie Volumenzunahme als Funktion der Zeit, die bei 1.0 bar beobachtet werden kann, wenn 35.0 g Diazoniumchlorid bei 20 °C in 1.0 L Wasser gelöst werden.
- Berechnen Sie pH Änderung, die als Funktion der Zeit beobachtet werden kann, wenn man 35 mg Diazoniumchlorid bei 20 °C in 1.0 L Wasser löst.

## 10. Serie

- 10.1 Studieren Sie die Beispiele 13.1 bis 13.11 im Lehrbuch.
- 10.2 0.01 Mol I<sub>2</sub> werden in einen Behälter von 1 L gegeben, der anschliessend gekühlt, evakuiert und gut verschlossen wird. Wie gross ist die Konzentration an I Atomen bei 800 K, 1000 K und 1200 K im Gleichgewicht? Wie gross ist der Druck im Kolben unter diesen Bedingungen? Verwenden Sie die Gleichgewichtskonstanten in Tabelle 13.2 des LB.
- 10.3 Studieren Sie die Beispiele 14.1 bis 14.16 im Lehrbuch.
- 10.4 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der Gase N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar und CO<sub>2</sub> in Wasser bei 20 °C in Gegenwart von Luft.  
Verwenden Sie dazu die Henryschen Konstanten im Lehrbuch Seite 433 und die Zusammensetzung von Luft auf Seite 169.  
Gas (gelöst) =  $k_H \cdot p_G$   
- Weshalb ist der für CO<sub>2</sub> berechnete Wert ev. ungenau?  
- Wie gross ist die Löslichkeit von H<sub>2</sub>(g) in Wasser bei einem Partialdruck von 0.4 bar?  
(Verwenden Sie in allen Rechnungen einen Gesamtdruck von 1 bar.)
- 10.5 Erklären Sie die Vorgänge im Ionenaustauscherexperiment (13.2).  
Weshalb funktioniert dieses Experiment?
- 10.6 Reaktionsgleichungen, Gleichgewichtskonstanten, Stoffbilanzen einer 3 - protonigen Säure in Wasser?
- 10.7 Studieren Sie die Beispiele 15.1 bis 15.15 im Lehrbuch.
- 10.8 Studieren Sie die Beispiele 16.1 bis 16.11 im Lehrbuch.
- 10.9 Studieren Sie die Beispiele 17.1 bis 17.10 im Lehrbuch.



## 11.Serie

- 11.1 Bearbeiten Sie die Beispiele 16.1 bis 16.11 im Lehrbuch.
- 11.2 Bearbeiten Sie die Beispiele 17.1 bis 17.7 im Lehrbuch.
- 11.3 Berechnen Sie die Konzentration an freien  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  - Ionen in einer wässrigen  $10^{-2}$  M NaX Lösung, die festes  $\text{AgX}(\text{s})$  enthält;  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ . Verwenden Sie Die Tabelle 15.5.
- 11.4 Berechnen Sie die  $\text{Cu}^{2+}$  - bzw.  $\text{Zn}^{2+}$  - Konzentrationen im Gleichgewicht.
- Ein  $\text{Zn}(\text{s})$  Blech wird in eine  $\text{Cu}^{2+}\text{SO}_4$  - Lösung getaucht.
  - Ein  $\text{Cu}(\text{s})$  Blech wird in eine  $\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4$  - Lösung getaucht.
- 11.5  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) \quad E^0 = 0.8 \text{ V}$   
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \quad E^0 = 0.34 \text{ V}$   
 Welche Potentialdifferenz wird beobachtet, wenn ein Cu-Draht in eine 1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und ein Ag-Draht in eine 1 M  $\text{AgNO}_3$  - Lösung taucht; die beiden Lösungen werden mit einer 1 M  $\text{NaNO}_3$  Salzbrücke verbunden.
- $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}) (1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) (1 \text{ M}) \mid \text{Cu}$   
 Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  
 $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}(\text{s})$ ?
- 11.6 Bei einer biologischen Zelle sei die  $\text{K}^+$  - Konzentration im Innern der Zelle 25 x grösser als in der Umgebung.  
 Welche Potentialdifferenz herrscht zwischen dem Innern der Zelle und ihrer Umgebung?
- 11.7 Zeigen Sie, dass die Nernst'sche Gleichung
- $$E = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q_c$$
- bei 25 °C wie folgt geschrieben werden kann:
- $$E = E^0 - \frac{59\text{mV}}{v} \cdot \log Q_c$$