

Georg Job

**Grundlegende Aspekte
der
chemischen Dynamik**

Vorlesungsskript Sommersemester 2001

Stoffe und Stoffumbildung

1. Stoffe und Grundstoffe

- Stoffe:** Materiearten und deren tatsächliche oder gedachte Komponenten.
- Grundstoffe:** diejenigen Stoffe A, B, C, ... , aus denen man sich alle Stoffe S einer Stoffgesamtheit S formal zusammengesetzt denkt.
- Gehaltsformel** (\equiv *Verhältnisformel*): Formel, die das Mengenverhältnis der am Aufbau von S beteiligten Grundstoffe A, B, C, ... beschreibt, $A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots$.
- Gehaltszahlen** $\alpha, \beta, \gamma, \dots$
- Gesamtgehaltszahl:** $\sigma := \alpha + \beta + \gamma + \dots$

2. Gemisch, Lösung, Gemenge, Phase

- Gemisch** (\equiv *Mischung*): homogen (Körnung < 1 nm), alle Bestandteile B, C, ... gleichberechtigt.
- Lösung:** homogen, gedanklich geschieden in *Lösemittel* A (Hauptbestandteil), *gelöste Stoffe* B, C, ... (Nebenbestandteile).
- Gemenge:** heterogen (Körnung > 100 nm) (*Kolloide:* mikroheterogen, Körnung 1 ... 100 nm).
- Phase:** Gesamtheit aller gleichartigen homogenen Teilbereiche eines Gemenges.

3. Stoffmenge

- Die Stoffmenge n ist wie die Ladung Q ganzzahlig gequantelt (z Ladungszahl, N Teilchenzahl):

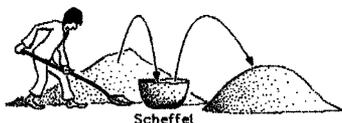
$$n = N \cdot \tau, \quad Q = z \cdot e.$$

Elementarladung: $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,
 Elementar(stoff)menge: $\tau = 1,6606 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$.
 (Altlast AVOGADRO-Konstante!): $N_A = \tau^{-1}$

- Messung – *direkt* durch Aufteilung einer Stoffportion in Einheitsportionen und deren Auszählung, – *indirekt physikalisch* z. B. durch Wägung, Volumemessung (M molare Masse, V_m molares Volumen),

$$n = m/M, \quad n = V/V_m \quad \text{usw.},$$

- *indirekt chemisch* gravimetrisch, maßanalytisch ...



Stoffe, allbekannte Beispiele:

<i>homogen:</i>	Wasser, Wein, Luft, Edelstahl ... ;
<i>heterogen:</i>	Holz, Granit, Schnee, Beton, Blut ... ;
ausgefallener Beispiele:	
<i>Hydroxyl</i>	OH, interstellar weit verbreitet;
<i>Singulett-Sauerstoff</i>	$^1\text{O}_2$, kurzlebige Gas aus angeregten O_2 -Molekeln, an Smog-Bildung in der Atmosphäre beteiligt;
<i>Parawasserstoff</i>	p- H_2 , Wasserstoffmodifikation aus Molekeln mit antiparallelem Kernspin;
<i>Dichlor</i> $I=0$	Teilgas des Dichlors, gebildet aus nichtrotierenden Cl_2 -Molekeln mit der Rotationsquantenzahl $I=0$;
<i>Elektronengas</i>	e, Hauptbestandteil von Plasmen;
<i>Neutronenmaterie</i>	n, Baustoff der Neutronensterne.

Häufig betrachtete Stoffgesamtheiten:

M(B,C,...)	[B,C,...-Gemische]: Gesamtheit der durch Mischung der Bestandteile B, C, ... erhältlichen Stoffe; <i>Grundstoffe:</i> die reinen Bestandteile B, C, ... ;
C	[chemische Stoffe]: Gesamtheit der "Reinstoffe", die Gegenstand der anorgan. oder organ. Chemie sind; <i>Grundstoffe:</i> die chem. Elemente H, He, Li, Be, ... ;
C*	[elektrochem. Stoffe]: Gesamtheit der chemischen Stoffe einschl. geladener ("Ionenarten", "Elektronen"); <i>Grundstoffe:</i> die chem. Elemente und "Elektronen";
N	[Nuklide]: Gesamtheit der Isotope aller Elemente; <i>Grundstoffe:</i> "Protonen" p ("Protonium"), "Neutronen" n ("Neutronium"), "Elektronen" e ("Elektronium").

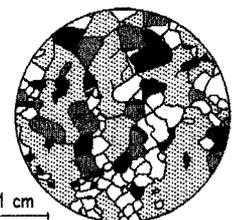
Gehaltsformeln, Beispiele aus verschiedenen Bereichen

für Gemische:	Wasser _{0,84} Ethanol _{0,16} (= Doppelkorn), (N ₂) _{0,78} (O ₂) _{0,21} (Ar) _{0,01} (= Luft);
intermetall.:	Cu _{0,83} Zn _{0,35} Pb _{0,02} (= Nippelmessing), Fe _{0,73} Cr _{0,18} Ni _{0,08} Si _{0,01} (= CrNi-Stahl);
isotopische:	$^{39}\text{K}_{0,9308}$ $^{40}\text{K}_{0,0001}$ $^{41}\text{K}_{0,0691}$ (= Kalium);
chemische:	CaCO ₃ (= Calciumcarbonat);
elektrochem.:	SO ₄ e ₂ (= Sulfationen ²⁻), UO ₂ e ₋₂ (= Uranylionen ²⁺);
nuklidische:	p ₂ n ₂ (= ^4He ium ²⁺ = α -Teilchen), p ₂₆ n ₃₀ e ₂₆ (= ^{56}Fe isen);
statistische:	H ₂ [0,13 1,086 2,012 3,009 ... (= H ₂), 0, 1, 2, 3, ... Rotationsquantenzahl J

Vielphasiges Gemenge

Beispiel Granit

	Quarz
	Alkali-Feldspat
	Kalknatron-Feldspat
	Glimmer



Direkte Messung von Stoffmengen: Sie ist seit vorgeschichtlicher Zeit in Gebrauch und auch heute in Haushalt, Handel und Gewerbe üblich, wobei die Einheitsportionen – meist durch Füllen und Leeren eines definierten Hohlraumes, aber auch auf andere Weise – von Hand (1 Prise Salz, 2 Teelöffel Zucker, 3 Bund Radieschen, 10 Schaufeln Sand) oder von selbsttätigen Meßgeräten (Bauarten: Balgen-, Kolben-, Trommel-, Flügelradzähler usw., zu finden in jedem Haushalt als Wasser- und Gaszähler) gebildet und gezählt werden.

4. Wichtigste Zusammensetzungsgrößen

Gehalt: qualitativer Oberbegriff, quantifizierbar durch

- a) (Stoff-) Mengenkonzentration $c(B) = n(B)/V$,
 b) Massenkonzentration $\beta(B) = m(B)/V$,
 c) (Stoff-) Mengenanteil $x(B) = n(B)/n_{ges}$,
 d) Massenanteil $w(B) = m(B)/m_{ges}$.

5. Kennzeichnung der Zustandsart

- | | |
|---|-------------------------------|
| a amorph | l flüssig (< liquidus) |
| A in A (≡ gelöst in A) | m monoatomar |
| c kristallin (< crystallinus) ¹⁾ | n im Normzustand |
| d gelöst (< dissolutus) | s fest (< solidus) |
| e im Gleichgewicht (< in equilibrio) | v glasig (< vitreus) |
| g gasig | w wäbrig (≡ gelöst in Wasser) |

¹⁾ |α, |β, |γ, |δ ... für verschiedene Kristallstrukturen

6. Allgemeine Umsetzung

- a) Umsatzformel (≡ Reaktionssymbol) $0 \rightarrow \sum_B \nu_B B$
 b) Umsatzzahlen (≡ stöchiometrische Zahlen)
 c) Umsatzgleichung $n_B = n_{B,0} + \nu_B \cdot \xi$
 d) Stand (≡ Reaktionslaufzahl)
 e) Umsatz $\Delta \xi$
 f) Umsatzgeschwindigkeit, Umsatzrate $\omega = \frac{\Delta \xi}{\Delta t}$

7. Relativität der stofflichen Begriffe

- a) Wie man einen Stoff aufzufassen hat, als
 – rein oder gemischt,
 – elementar oder verbunden,
 – einfach oder zusammengesetzt,
 hängt vom Rahmen ab, in dem er gesehen wird, z. B.:
 b) H, He, Be, B, C, N ... , sind chemisch elementar,
 – kernchemisch Gemische unterschiedlicher Isotope,
 – diese wiederum Verbindungen der Stoffe n ("Neutronium"), p ("Protonium"), e ("Elektronium"),
 – n und p (sowie andere Baryon- und Meson-Arten) wiederum Verbindungen der Quarksorten u und d.
 c) I₂ ist chemisch und kernchemisch ein Reinstoff, molekularstatistisch dagegen auffaßbar als
 – ein Gemisch von Molekelgesamtheiten (= "Stoffen") in verschiedenen Schwingungszuständen,
 – diese wiederum Gemische von Molekelgesamtheiten (= "Stoffen") in verschiedenen Rotationszuständen,
 – diese wiederum Gemische von Molekelgesamtheiten (= "Stoffen") in verschiedenen Translationszuständen.

Zahlenbeispiel zu Abschnitt 6: NH₃-Synthese

Umsatzformel,
 zweiseitig: $2 N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$,
 einseitig: $0 \rightarrow -2 N_2 - 3 H_2 + 2 NH_3$,
 Umsatzzahlen: $\nu(N_2) = -2$,
 $\nu(H_2) = -3$,
 $\nu(NH_3) = +2$,
 Anfangsstand: $\xi(8^h 00^m) = 130 \text{ mol}$,
 Endstand: $\xi(8^h 10^m) = 190 \text{ mol}$,
 Umsatz: $\Delta \xi = 60 \text{ mol}$,
 Mengenänderungen:
 $\Delta n(N_2) = -2 \cdot 60 \text{ mol} = -120 \text{ mol}$,
 $\Delta n(H_2) = -3 \cdot 60 \text{ mol} = -180 \text{ mol}$,
 $\Delta n(NH_3) = +2 \cdot 60 \text{ mol} = +120 \text{ mol}$,
 Umsatzgeschwindigkeit:
 $\omega = 60 \text{ mol} / 600 \text{ s} = 0,1 \text{ mol s}^{-1}$.

Stöchiometrie, Anwendung der Umsatzgleichung

Beispiel: maÑanalytische Bestimmung der Na₂CO₃-Menge in einem Kolben durch Titration einer Probe mit Salzsäure ($c = 100 \text{ mol m}^{-3}$)

$\Delta V_2 = -28 \text{ ml}$

50 ml

1 2 3

Stoffnummern ... steile Ziffern
 Bereichsnummern ... schräge Ziffern
 Anfangswerte ... eingestrichen
 Endwerte ... zweigestrichen
 $\Delta V = V'' - V'$, $\Delta n = n'' - n'$
 usw., folglich Verbräuche negativ!

$\Delta V_1 = -50 \text{ ml}$
 $V_1' = 250 \text{ ml}$

Zugrunde liegender Ansatz:

Stoff Nr.	1	2	3	4	5
Umsatzformel:	Na ₂ CO ₃	+ 2 HCl	→ 2 NaCl	+ CO ₂	+ H ₂ O
Umsatzgleichung:	$\Delta \xi = \frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \dots$				

Tatsächlicher Rechengang:

Umsatzgleichung: $\frac{c_{11} \Delta V_1}{\nu_1} = \frac{c_{22} \Delta V_2}{\nu_2}$

Daraus sind c_{11} und dann $n_{11} = V_1' c_{11}$ berechenbar:

$$n_{11} = V_1' \cdot c_{22} \cdot \frac{\nu_1 \cdot \Delta V_2}{\nu_2 \cdot \Delta V_1}$$

$$= 250 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 100 \text{ mol m}^{-3} \cdot \frac{(-1) \cdot (-28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3)}{(-2) \cdot (-50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3)}$$

$$= 7 \text{ mmol}$$

Gestaffelter Stoffaufbau

Beispiel: Baustahl

Gemenge Ferrito_{0,5}Perlito_{0,5}

Gemenge Ferrito_{0,96}Zementito_{0,04}

Verbindung Fe₃C

Gemisch ⁵⁴Fe_{0,06} ⁵⁶Fe_{0,92} ⁵⁷Fe_{0,02}

Verbindung p₂₆n₃₀e₂₆

Verbindung u₂d

1 μm

Gemenge, Gemische, Verbindungen auf sieben Ebenen. Beispielhaft ist jeweils für einen Bestandteil die Zusammensetzung auf der nächst tieferen Ebene angegeben. Die "chemischen Stoffe" bilden hier die vierte Ebene.

Begleiterscheinungen von Stoffumbildungen

1. Raumannspruch

a) Der Raumannspruch eines Stoffes B in einem gegebenen Umfeld (d. h. Zustandsart, Art und Menge etwaiger Mischungspartner $n(B)$, $n(B')$, $n(B'')$... , Temperatur T , Druck p usw.) wird durch das *molare Volumen* $V_m(B)$ gekennzeichnet.

b) Für einen reinen Stoff B ist $V_m(B) = V/n$ (V Volumen, n Menge der Stoffportion).

c) Für einen gelösten Stoff B definiert man als *partielles molares Volumen*

$$V_m(B) = \left(\frac{\Delta V}{\Delta n(B)} \right)_{\text{Umf.}}$$

(ΔV Volumenänderung infolge Zufuhr einer kleinen Menge $\Delta n(B)$ bei sonst unverändertem Umfeld, d. h. bei festem $n(B')$, $n(B'')$... T , p usw.).

Als Grundwert $\overset{\circ}{V}_m$ gilt der Wert im Grenzfall verschwindender Konzentration ($c \rightarrow 0$).

d) Der Rauminhalt einer Portion eines Gemisches ergibt sich aus den Mengen und Raumannsprüchen seiner Bestandteile B', B'' ...

$$V = n(B') \cdot V_m(B') + n(B'') \cdot V_m(B'') + \dots$$

2. Entropieanspruch

a) Der Entropieanspruch eines Stoffes B in einem gegebenen Umfeld wird durch die *molare Entropie* $S_m(B)$ gekennzeichnet.

b) Für einen reinen Stoff B ist $S_m(B) = S/n$ (S Entropie, n Menge der Stoffportion).

c) Für einen gelösten Stoff B definiert man als *partielle molare Entropie*

$$S_m(B) = \left(\frac{\Delta S}{\Delta n(B)} \right)_{\text{Umf.}}$$

(ΔS Entropieänderung infolge Zufuhr einer kleinen Menge $\Delta n(B)$ bei sonst unverändertem Umfeld).

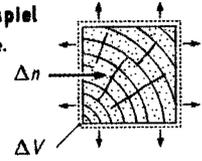
Als Grundwert $\overset{\circ}{S}_m$ gilt ein von verschwindender Konzentration ($c \rightarrow 0$) auf Normkonzentration c^\ominus logarithmisch hochgerechneter Wert.

d) Der Entropieinhalt einer Portion eines Gemisches ergibt sich aus den Mengen und Entropieansprüchen seiner Bestandteile B', B'' ...

$$S = n(B') \cdot S_m(B') + n(B'') \cdot S_m(B'') + \dots$$

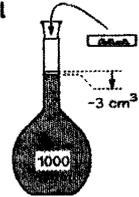
Raumannspruch, Alltagsbeispiel

Holz quillt bei Wasseraufnahme. Der Volumenzuwachs ΔV , bezogen auf die Zunahme der Wassermenge Δn , beträgt etwa $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.



Negativer Raumannspruch, Beispiel

Löst man 1 mol NaOH-Plättchen in 1000 cm^3 Wasser, schrumpft das Volumen (nach Abkühlung auf Anfangstemperatur) auf 997 cm^3 . Ursache: dichtere Packung der H_2O -Molekeln in den Hydrathüllen.



Raumannspruch, Normwerte

V_m^\ominus in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

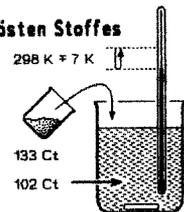
Elemente	Atomverband	fest	→	locker	
leicht	Diamant	3,4		Lithium	13,0
↓	Chrom	7,2		Kalium	45,4
schwer	Wolfram	9,6		Cäsium	71,0

Stoffe unter verschiedenen Bedingungen

$\text{H}_2\text{O} \text{s}$	19,7	$\text{H}_2\text{O} \text{H}_2\text{SO}_4$	9
$\text{H}_2\text{O} \text{l}$	18,1	$\text{H}_2\text{O} \text{HClO}_4$	0
$\text{H}_2\text{O} \text{g}$	24465	$\text{H}_2\text{O} \text{Holz}$	15
$\text{CaCO}_3 \text{s}$	36,9	$\text{Ca}^{2+} \text{w} + \text{CO}_3^{2-} \text{w}$	-21
Rohrzucker s	217,0	Rohrzucker w	210

Entropieanspruch eines gelösten Stoffes

Löst man 1 mol $\text{KNO}_3 | \text{s}$ in 1000 cm^3 Wasser, fällt die Temperatur um etwa 7 K ab. Es müssen rund $S_a = 102 \text{ Ct}$ nachgeführt werden, um die Anfangstemperatur zu halten.



Umsetzarbeit $W = -\Delta A \cdot \Delta \xi = -15,5 \text{ kJ} \cdot 1 \text{ mol} = -15,5 \text{ kJ}$,
erzeugte Entropie: $S_e = -W/T = 15,5 \text{ kJ}/298 \text{ K} = 52 \text{ Ct}$,
Entropiezuwachs: $\Delta S = S_a + S_e = 102 \text{ Ct} + 52 \text{ Ct} = 154 \text{ Ct}$.
Der Entropieanspruch des gelösten Salzes ist folglich mehr als doppelt so groß wie der des ungelösten.

Entropieanspruch, Normwerte

S_m^\ominus in Ct mol^{-1}

Elemente	Atomverband	fest	→	locker	
leicht	Diamant	2,4		Lithium	29,1
↓	Chrom	23,8		Kalium	64,7
schwer	Wolfram	32,7		Cäsium	85,2

Stoffe unter verschiedenen Bedingungen

$\text{H}_2\text{O} \text{s}$	44,8	$\text{CH}_3\text{COOH} \text{s}$	118
$\text{H}_2\text{O} \text{l}$	69,9	$\text{CH}_3\text{COOH} \text{l}$	160
$\text{H}_2\text{O} \text{g}$	188,7	$\text{CH}_3\text{COOH} \text{g}$	283
		$\text{CH}_3\text{COOH} \text{w}$	179
$\text{CaCO}_3 \text{s}$	92,9	$\text{Ca}^{2+} \text{w} + \text{CO}_3^{2-} \text{w}$	-102
Rohrzucker s	360,0	Rohrzucker w	352

Entropieanspruch, Konzentrationsabhängigkeit

logarithmisch ähnlich $\mu(c)$: $S_m = \overset{\circ}{S}_m - R \ln c_r$.

3. Umsatzbedingte Volumenänderungen

a) Kenngröße hierfür ist das (*differentielle molare*) **Reaktionsvolumen**:

$$\underline{V} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta \xi} \right)_{\text{Umf.}}$$

(ΔV Volumenänderung infolge eines kleinen Umsatzes $\Delta \xi$ bei sonst unverändertem Umfeld).

b) Für die Umsetzung $B' + B'' + \dots \rightarrow D' + D'' + \dots$ ist

$$\underline{V} = -V_m(B') - V_m(B'') - \dots + V_m(D') + V_m(D'') + \dots$$

4. Umsatzbedingte Entropieänderungen

a) Kenngrößen hierfür sind die

– (*differentielle molare latente*) **Reaktionsentropie**,

$$\underline{S} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta \xi} \right)_{\text{Umf.}}$$

(ΔS Entropieänderung infolge eines kleinen Umsatzes $\Delta \xi$ bei sonst unverändertem Umfeld).

– (*differentielle molare*) **erzeugte Reaktionsentropie**,

$$\underline{S}_e = \frac{A}{T} (1 - \eta) \quad \text{stets} > 0$$

(η Wirkungsgrad; bei frei ohne Energienutzung ablaufenden Stoffumbildungen ist $\eta = 0$).

– (*differentielle molare*) **ausgetauschte Reaktionsentropie** \underline{S}_a , ergibt sich aus der Entropiebilanz

$$\underline{S} = \underline{S}_a + \underline{S}_e$$

\underline{S}_a ist kalorimetrisch meßbar und für die spürbaren Wärmeeffekte bei Umsetzungen verantwortlich.

b) Für die Umsetzung $B' + B'' + \dots \rightarrow D' + D'' + \dots$ ist

$$\underline{S} = -S_m(B') - S_m(B'') - \dots + S_m(D') + S_m(D'') + \dots$$

5. Altlasten

a) (*differentielle molare*) **latente Reaktionswärme**,
 (*differentielle molare*) **erzeugte Reaktionswärme**,
 (*different. molare ausgetauschte*) **Reaktionswärme**,

$$Q = T \underline{S}, \quad Q_e = T \underline{S}_e, \quad Q_a = T \underline{S}_a$$

Wird Wärme nur als Energieaustauschform definiert, wird ausschließlich Q_a benutzt (geschrieben als Q).

b) **GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung** (links), **BERTHELOT-THOMSENSches Prinzip** (rechts) für eine frei (ohne Energienutzung, $\eta = 0$) ablaufende Stoffumbildung:

$$A = T \underline{S} - Q_a$$

$$A = Q_e \quad (\text{präzisierte Fassung}).$$

Kennzeichnung von Stoffumwandlungen

Umwandeln $(B \alpha \rightarrow B \beta)$	$\alpha \beta$
Schmelzen	sl Erstarren
Sieden	lg Tauen (Kondensieren) ..
Sublimieren	sg Desublimieren
Lösen	sd Auskristallisieren

Beispiel: $\underline{s}_s(\text{H}_2\text{O})$ molare Schmelzentropie des Wassers

Empfohlene Schreibweisen für Reaktionsgrößen,

die von einer "extensiven" ("mengenartigen") Größe Z abgeleitet sind, etwa Energie E , Volumen V , Entropie S :

integrale molare Reaktionsgrößen

Zur Vermeidung der "Bandwurm"-Bezeichnungen

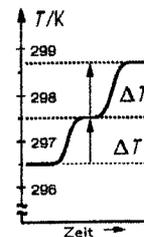
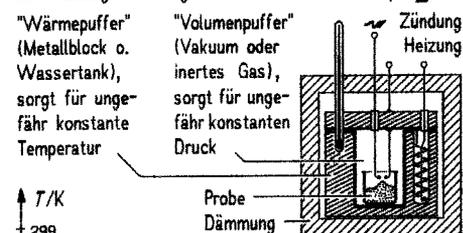
für die Reaktionsgrößen bietet sich der Rückgriff auf das Grundwort "-tönung" im Begriff "Wärmetonung" an:
 differentiell molare Reaktionswärme \rightarrow Wärmetonung,
 differentiell molare Reaktionsentropie \rightarrow Entropietönung,
 differentiell. molares Reaktionsvolumen \rightarrow Volumetonung.

Kalorimetrische Antriebsbestimmung, Beispiel

$\text{Fe|s} + \text{S|s} \rightarrow \text{FeS|s}$ bei Normtemperatur T^\ominus
 (Druckeinfluß unerheblich), Fe- und S-Menge je 0,100 mol.

■ Messung der (latenten) Reaktionsentropie \underline{S}
 durch Messung der Entropie der benutzten Probe im Anfangs- und Endzustand:

■ Messung der ausgetauschten Reaktionsentropie \underline{S}_a



Messung: Erwärmung durch während der Reaktion ausgetauschte Entropie
 Einmessung: Erwärmung durch elektr. erzeugte Entropie, $S_e = 28,0 \text{ Ct}$.

Auswertung: $\underline{S}_a = \frac{\Delta T \cdot S_e}{\Delta T' \cdot \Delta \xi}$

Ergebnis:

$$= \frac{1,20 \text{ K} \cdot 28,0 \text{ Ct}}{1,00 \text{ K} \cdot 0,100 \text{ mol}} = -336 \text{ Ct mol}^{-1}$$

■ Zusammenfassung der kalorimetrischen Teilergebnisse:
 erzeugte Reaktionsentropie $\underline{S}_e = \underline{S} - \underline{S}_a = 337 \text{ Ct mol}^{-1}$.
 Antrieb ... $A = T \cdot \underline{S}_e = 298 \text{ K} \cdot 337 \text{ Ct mol}^{-1} = 100 \text{ kJ}$.

Datenquellen für molare Volumen und Entropien

Zwischen mechanischen, thermischen und chemischen Größen ergeben sich aus der Energieerhaltung zahlreiche *Querbeziehungen* (Herleitung an anderer Stelle), die man zur Datenbeschaffung nutzen kann. So gilt

$$\alpha = -S_m, \quad \beta = V_m, \quad \alpha = \underline{S}, \quad \beta = -\underline{V}$$

Für reine Stoffe ist außerdem $V_m = M/\rho$ aus molarer Masse M und Massendichte ρ leicht berechenbar.

Antrieb chemischer Umsetzungen

1. Metrisierung des Begriffes

a) Jeder *Umsetzung* (\equiv *Reaktion*), beschrieben durch eine *Umsatzformel* (\equiv "*Reaktionssymbol*") der Art



wird eine skalare Größe \mathcal{A} zugeordnet, genannt *Antrieb* (\equiv *Affinität*), deren Wert von der Art der beteiligten Stoffe $B', B'', \dots, D', D'', \dots$ und der Beschaffenheit des *Umfeldes* abhängt, in dem sich die Stoffe befinden (d. h. Lösemittel, Zustandsart, Konzentrationen c , Temperatur T , Druck p , usw.).

b) Für das Vorzeichen von \mathcal{A} gilt, wenn eine Umsetzung nach Beseitigung etwaiger Hemmungen freiwillig vorwärts läuft – in Ruhe bleibt – rückwärts läuft:

$$\mathcal{A} > 0, \quad \mathcal{A} = 0, \quad \mathcal{A} < 0.$$

c) Für den Antrieb \mathcal{A} einer Umsetzung, die sich als Kopplung synchroner Teilschritte mit den Antrieben $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_3, \dots$ ergibt oder so auffassen läßt, gilt:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 + \dots$$

d) Dem Antrieb einer einzigen, freiwillig ablaufenden, hinsichtlich Art und Umfeld der Stoffe wohlbestimmten und streng wiederholbaren und damit einen unveränderlichen \mathcal{A} -Wert verkörpernden Umsetzung wird ein willkürlicher, aber fester Wert $\mathcal{A}_0 > 0$ zugeordnet.

2. Messung

a) *direkt*, indem man m "Exemplare" der Umsetzung, deren Antrieb \mathcal{A} gemessen werden soll, mit so vielen "Exemplaren" n der Bezugsreaktion gleichsinnig ($n > 0$) oder gegensinnig ($n < 0$) koppelt, bis der Gesamtantrieb verschwindet,

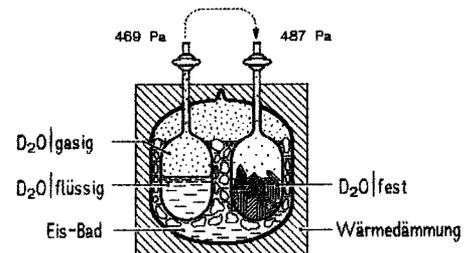
$$\mathcal{A}_{\text{gesamt}} = m\mathcal{A} + n\mathcal{A}_0 = 0 \quad \text{oder} \quad \mathcal{A} = -\frac{m}{n} \mathcal{A}_0.$$

b) *indirekt*, indem man die später hergeleiteten Gleichungen heranzieht, in der der Antrieb mit anderen meßbaren Größen (Umwandlungstemperaturen, Löslichkeiten, Gleichgewichtskonstanten, Zersetzungsdrücken, Dissoziationsgraden, Zellspannungen, Reaktionswärmen ...) verknüpft ist.

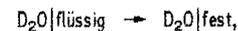
Die Affinität, ein alchemistisches Fossil

Der von der IUPAC empfohlene Name für die Größe \mathcal{A} ist "*Affinität*", zu deutsch "*Verwandtschaft*". Der Name geht auf die mittelalterliche Vorstellung zurück, daß Stoffe einander umso stärker binden, je *verwandter* sie sind. Dadurch wurde der Begriff "Affinität" mit "Bindungsstärke" und bei Umsetzungen der Art $B + C \rightarrow BC$ mit "Antrieb" gleichbedeutend. In diesem Sinne wird der Begriff noch heute benutzt: "Affinität der Halogene zum Natrium", "Affinität des O_2 oder CO zum Hämoglobin", "Elektronenaffinität des Chlors". Die IUPAC-Bezeichnung, angewandt z. B. auf die Dissoziation $BC \rightarrow B + C$, ist sinnwidrig und daher nicht allgemein zu empfehlen.

Verkörperung eines bestimmten Antriebswertes



Als Umsetzung einfachster Art dient hier die Erstarrung unterkühlten Schwerwassers (Gefrierpunkt: 276,97 K),

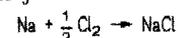


thermostatisiert durch Einbetten in ein Leichtwasser-Eisbad (Tripelpunktszelle mit 273,16 K). Die Umwandlung läuft freiwillig ab, wenn man den D_2O -Dampf aus dem linken in das rechte Gefäß übertreten läßt. Pumpet man den Dampf umgekehrt von rechts nach links, dann wird die Umwandlung in die Gegenrichtung gezwungen. Die Zelle verkörpert einen festen Antriebswert wie das Urkilogramm in Paris einen festen Massenwert. Wir setzen willkürlich (Grund: Anpassung an die SI-Einheiten, so daß "ein Gibbs" $1 G \equiv 1 J mol^{-1}$ wird):

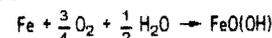
$$\mathcal{A}_0 = 85 G.$$

Antriebswerte (Beispiele für Zimmerbedingungen):

Bildung von Kochsalz aus den Elementen $\mathcal{A} = 384 \text{ kG}$



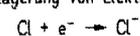
Rosten von Eisen an feuchter Luft: $\mathcal{A} \approx 950 \text{ kG}$



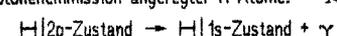
Wasserverdunstung bei 70% Luftfeuchte: $\mathcal{A} = 0,9 \text{ kG}$



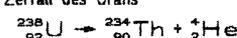
Anlagerung von Elektronen an Chloratome: $\mathcal{A} = 346 \text{ kG}$



Photonenemission angeregter H-Atome: $\mathcal{A} = 980 \text{ kG}$



α -Zerfall des Urans $\mathcal{A} = 403\,000\,000 \text{ kG}$



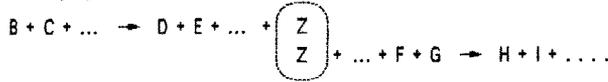
Mechanisches Gegenstück zur direkten Antriebsmessung: Wievielmals antriebsstärker eine Umsetzung als eine andere ist, läßt sich grundsätzlich wie bei Fahrzeugen ermitteln, indem man so viele Exemplare der einen Art mit so vielen der anderen Art gegeneinander koppelt, bis gerade Gleichgewicht herrscht.



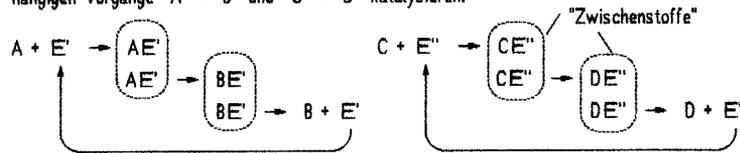
3. Kopplung chemischer Umsetzungen

- a) *chemisch* über gemeinsame Zwischenstoffe,
- b) *enzymatisch* . . über "Enzym-Substrat-Komplexe",
- c) *elektrisch* . . über Elektronen als "Zwischenstoff",
- d) *mechanisch* über Zylinder, Kolben, Getriebe usw.,
- e) *thermisch* über die ausgetauschte Wärme.

Chemische Kopplung: weitest verbreitet (fast alle Umsetzungen bestehen aus derart gekoppelten Teilschritten), jedoch für Meßzwecke kaum gezielt genug einsetzbar. Ein strenger Gleichlauf (*enge* Kopplung) wird erzwungen, wenn der Zwischenstoff Z unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht in merklicher Menge frei auftritt.

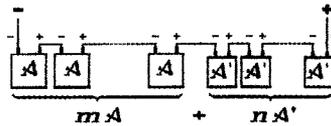


Enzymatische Kopplung: in lebenden Systemen in vielen Spielarten weitest verbreitet. Beispiel: In einer Lösung der Stoffe A, B, C, D mögen die Enzyme E' und E'' die unabhängigen Vorgänge $A \rightarrow B$ und $C \rightarrow D$ katalysieren:



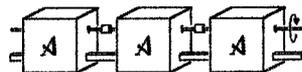
Elektrische Kopplung: Der Einschluß der Stoffe in geeignete galvanische Zellen gestattet auf einfache Weise beliebige Kopplungsverhältnisse auch bei ungleichen Temperaturen

Beispiel: Kopplung einer Umsetzung mit dem Antrieb \mathcal{A} und einer zweiten mit dem Antrieb \mathcal{A}' im Verhältnis $m:n$.



Mechanische Kopplung: in Gedankenversuchen mit reibungsfreien Vorrichtungen in der physikalischen Chemie oft benutzt. Der Einschluß der Stoffe in geeignete "mechanische Zellen" gestattet auf einfache Weise beliebige Kopplungsverhältnisse auch bei ungleicher Temperatur.

Rechts: Aufbau einer Zelle, in der die Umsetzung $B \cdot H_2O + C \rightarrow B + C \cdot H_2O$ die Drehung einer Welle bewirkt. Alle Teile der Zelle denke man sich in ein Bad getaucht, das für eine gleichbleibende Temperatur sorgt. Links: drei gekoppelte Zellen.



Thermische Kopplung: Praktisch viel benutztes Verfahren, das aber selbst im Gedankenversuch schwierig so zu gestalten ist, daß die Umsetzungen in einem festen Verhältnis gekoppelt werden. Rechts: laborübliche, sehr unzulängliche Kopplung zweier Umsetzungen.

4. Energieaufwand

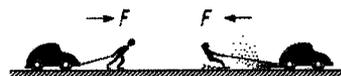
a) Arbeitsgleichung

Umsetzarbeit (\equiv Reaktionsarbeit)

$$W = -\mathcal{A} \cdot \Delta \xi$$

kleiner Umsatz

b) mechanischer Vergleich:

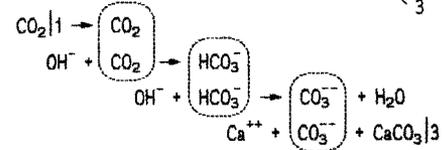
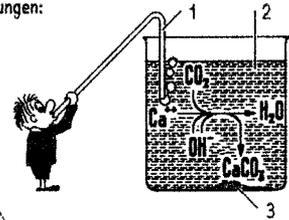


Arbeit = Schleppekraft \times Weg, $W = F_{\text{Schlepp}} \cdot \Delta x$,
 Arbeit = - Triebkraft \times Weg, $W = -F_{\text{Trieb}} \cdot \Delta x$.

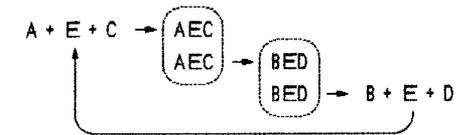
c) Antriebseinheit $J \text{ mol}^{-1} \equiv G$ ("Gibbs") (Name vorgeschlagen von WIBERG 1972).

Fällung von CaCO_3 aus Kalkwasser durch CO_2 aus der Atemluft als Beispiel für eine Folge chemisch gekoppelter Umsetzungen:

- Bereiche (Phasen):
- Atemluft 1
- Lösung 2
- (Nr. kann fehlen)
- Bodenkörper . . 3

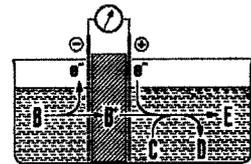


Auswechseln von E' und E'' gegen ein geeignetes anderes Enzym E bewirkt eine Kopplung im Verhältnis 1:1 (Je geringer die Enzymmenge, desto enger die Kopplung):

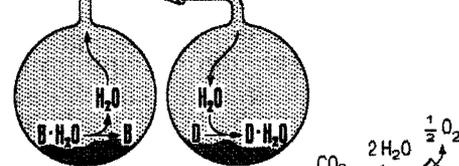
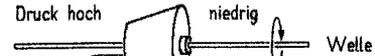


Galvanische Zelle für die willkürliche Umsetzung $B + C \rightarrow D + E$.

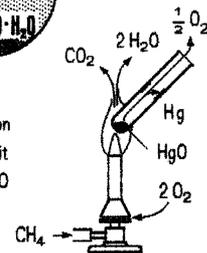
Die Wand zwischen den Elektroden ist nur für B^+ -Ionen, nicht für e^- durchlässig gedacht.



"Mechanische Zelle" mit idealisierter Turbine



Laborvariante: Kopplung von $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ mit $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$



Benennungsgrundsatz: Arbeit W nennen wir jeden Energieaufwand, den ein wahrer oder gedachter Experimentator aufbringen muß, um eine Veränderung in seiner Umwelt zu bewirken. Arbeiten benennen wir durch ein zielendes Zeitwort (= transitives Verb) nach der zu verrichtenden Tätigkeit. W gilt als negativ, wenn dabei Energie gewonnen wird. Beispiele aus der Mechanik:

- Schiebearbeit (F Schubkraft, x Ort) $W = F \Delta x$,
- Streckarbeit (F Zugkraft, l Länge) $W = F \Delta l$,
- Hubarbeit (G Gewichtskraft, h Höhe) $W = G \Delta h$,
- Ausdehnungsarbeit (V Volumen) $W = -p \Delta V$,
- Beschleunigungsarbeit (I Impuls) $W = v \Delta I$
 (= Arbeit zur Impulsvergrößerung, v Geschwindigkeit).

Chemisches Potential

1. Grundmerkmale

a) Jedem Stoff B läßt sich eine skalare Größe μ zuordnen, genannt sein *chemisches Potential*, die seine Neigung ausdrückt, sich mit anderen Stoffen *umzusetzen*, sich in andere Zustandsarten *umzuwandeln* oder sich räumlich *umzuverteilen*.

b) Die Größe μ , hängt von der *Art* und dem *Umfeld* (Lösemittel A, Zustandsart z, Konzentration c, Temperatur T, Druck p, ...) des Stoffes ab, aber nicht davon, mit wem und zu was er reagiert,
$$\mu = \mu(\mathbf{B}|\mathbf{A}, z, c, T, p \dots)$$

c) Der Antrieb einer *Stoffumbildung* ist durch den Abfall des chemischen Potentials von Ausgangszum Endzustand gegeben, das heißt im Falle einer

- *Umsetzung*: $\mathcal{A}(\mathbf{B}' + \mathbf{B}'' + \dots \rightarrow \mathbf{D}' + \mathbf{D}'' + \dots) = \mu(\mathbf{B}') + \mu(\mathbf{B}'') + \dots - \mu(\mathbf{D}') - \mu(\mathbf{D}'') - \dots$,
- *Umwandlung*: $\mathcal{A}(\mathbf{B}|\alpha \rightarrow \mathbf{B}|\beta) = \mu(\mathbf{B}|\alpha) - \mu(\mathbf{B}|\beta)$,
- *Umverteilung*: $\mathcal{A}(\mathbf{B}|_{\text{Ort1}} \rightarrow \mathbf{B}|_{\text{Ort2}}) = \mu(\mathbf{B}|_{\text{Ort1}}) - \mu(\mathbf{B}|_{\text{Ort2}})$.

2. Konstruktion der Größe μ

a) Wir setzen $\mu(\mathbf{B}) = \text{"Zerfallstrieb von B"}$, d. h.
$$\mu(\mathbf{B}) = \mathcal{A}(\mathbf{B} \rightarrow \text{Grundstoffe} | \text{fester Bezugszustand}) \Rightarrow \mathcal{A}(\text{Grundstoffe} | \text{fester Bezugszustand} \rightarrow \mathbf{B}) = -\mu(\mathbf{B})$$
.

b) Jede Umsetzung $\mathbf{B}' + \mathbf{B}'' + \dots \rightarrow \mathbf{D}' + \mathbf{D}'' + \dots$ kann als Kopplung folgender Teilschritte aufgefaßt werden:
- Zerfall der Ausgangsstoffe in die Grundstoffe,
- Bildung der Endstoffe aus den Grundstoffen;
$$\Rightarrow \mathcal{A}(\dots \rightarrow \dots) = \mu(\mathbf{B}') + \mu(\mathbf{B}'') + \dots - \mu(\mathbf{D}') - \mu(\mathbf{D}'') - \dots$$

c) Je nach Wahl der Grundstoffe und Bezugszustände ergeben sich verschiedene Potentialskalen. Wir wählen hierzu die chem. Elemente im *chemischen Normzustand* |n (298 K, 101 kPa, reiner Zustand, natürliches Isotopengemisch, im allgemeinen stabilste Modifikation) \longrightarrow "*herkömmliche μ -Skale*".

Verschiedene Potentialskalen

Je nach Wahl der *Grundstoffe und Bezugszustände* ergeben sich verschiedene μ -Skalen, etwa im Falle der

- "herkömmliche Skale": Stoffgesamtheit $\mathbf{C}^{\#}$ (chemische Stoffe und Ionen in *natürlicher* Isotopenzusammensetzung, Grundstoffe: Elemente im *Normzustand* (natürliches Isotopengemisch, 298 K, 101 kPa, i.a. stabilste Modifikation, Elektronen aus dem System $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ im hypothetischen Standardzustand mit gleitendem T);
- "atomare Skale": Stoffgesamtheit $\mathbf{C}_N^{\#}$ (chemische Stoffe und Ionen in *beliebiger* Isotopenzusammensetzung, Grundstoffe: Nuklide als isolierte, ruhende, neutrale Atome und Elektronen als isolierte, ruhende Teilchen;
- "nuklidische Skale": Stoffgesamtheit N (Nuklide, d. h. die Isotope aller chemischen Elemente) Grundstoffe: freie, ruhende Elektronen ("Elektronium"), Protonen ("Protonium"), Neutronen ("Neutronium").

Zerfall einer Verbindung in die Grundstoffe

In der herkömmlichen Skale beschreibt $\mu(\mathbf{B})$ den Zerfallstrieb des Stoffes B in die Elemente (im Normzustand).

Falls $\mu < 0$, ist B *beständig*, falls $\mu > 0$, ist B *unbeständig*, und zwar teils instabil, teils metastabil, hierbei teils harmlos, teils explosiv.



Beispiele: Die Brisanz des Zerfalls bestimmt weniger μ als vielmehr μ/σ , (σ Gesamtgehaltszahl, μ in kG)

	C_6H_6 l	NO_2 g	ClO_2 g	C_2H_2 g	S_4N_4 s
μ	+125	+51	+122	+209	+500
μ/σ	+10	+17	+41	+52	+63
	harmlos		explosiv		

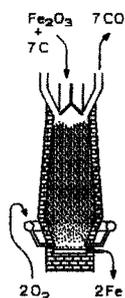
Antriebe aus chem. Potentials: Beispiel Hochofen

stöchiometrischer Ansatz

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$					
μ/kG	-744	3·0	2·0	3·(-137)	
\mathcal{A}	= -333 kG \Rightarrow läuft nicht ab!				

Zusätzliche Kohleverbrennung, wie im tatsächlichen Betrieb, liefert dagegen

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 7\text{C} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 7\text{CO}$					
μ/kG	-744	7·0	2·0	2·0	7·(-137)
\mathcal{A}	= +215 kG \Rightarrow kann ablaufen!				



Wie der Mann auf der Straße die Sache sieht: Das ganze Verhalten der Stoffe gehorcht offenbar einer simplen Spielregel. Jeder Stoff besitzt eine Neigung zur *Umsetzung, Umwandlung, Umverteilung* . . . , kurz gesagt, eine Art "*Umtrieb*". Die Größe μ ist ein Maß für diesen "Umtrieb". Je höher der μ -Wert, desto "*umtriebiger*", "*aktiver*", "*forscher*" der Stoff, je niedriger μ , desto "*schlaffer*", "*passiver*", "*lascher*" eine Materieart. Stoffumbildungen laufen freiwillig stets in Richtung fallender μ -Werte: "Umtriebiger" Stoffe gehen in "phlegmatischere" über, "forschere" Zustandsarten in "laschere", von "bertiebsamen" Stellen (mit starkem "Umtrieb") weichen die Stoffe nach "geruhsameren" Orten (mit schwachen "Umtrieb") aus. Kurz, *die Materie steht einem Zustand größter "Schlafheit" zu*. Wissenschaftler lieben abgehobener Redeweisen (bei denen Laien - aber auch sie selbst - leicht den Boden unter den Füßen verlieren).

3. Nullte Näherung

- a) In grösster (nullter) Näherung betrachtet man $\mu(B)$ als konstant.
- b) Eine etwas verfeinerte Betrachtung berücksichtigt qualitativ die Temp.-, Druck-, Gehaltsabhängigkeit (α Temperatur-, β Druck-, γ Gehaltskoeffizient).

Regeln: $0 > \alpha(B|s) > \alpha(B|l) \gg \alpha(B|g)$,
 $0 < \beta(B|s) < \beta(B|l) \lll \beta(B|g)$,
 $0 < \gamma(B)$.

4. Anwendungen in der Chemie

a) **Phasenumwandlungen:** Beständig ist jeweils diejenige Zustandsart (Phase) eines Stoffes, die das niedrigste chemische Potential hat.

- Wegen $\alpha(s) > \alpha(l) \gg \alpha(g)$ bewirkt T -Erhöhung bei Feststoffen *Schmelzung* und zuletzt *Verdampfung*.
- Wegen $\beta(s) < \beta(l) \lll \beta(g)$ bewirkt p -Erhöhung bei Gasen *Kondensation* und schließlich *Erstarrung*.

b) **Flüchtigkeit:** Wie leicht ein Stoff B verdunstet, siedet oder sublimiert, bestimmt hauptsächlich sein "Verdampfungsstrib" $\Delta(B \rightarrow B|g) = \mu(B) - \mu(B|g)$:

$10 \text{ kG} > \Delta > 0 \text{ kG}$,	Siedepunkt $\approx 200 \dots 300 \text{ K}$,
$0 \text{ kG} > \Delta > -10 \text{ kG}$,	$\approx 300 \dots 400 \text{ K}$,
$-10 \text{ kG} > \Delta > -20 \text{ kG}$,	$\approx 400 \dots 500 \text{ K}$,
$-20 \text{ kG} > \Delta > -30 \text{ kG}$,	$\approx 500 \dots 600 \text{ K}$,
usw.

c) **Löslichkeit:** Wie gut B in A löslich ist, bestimmt der "Lösungstrib" $\Delta(B \rightarrow B|A) = \mu(B) - \mu(B|A)$.

$\Delta > 6 \text{ kG}$,	<i>sehr leicht löslich</i> ,
$6 \text{ kG} > \Delta > 0 \text{ kG}$,	<i>leicht löslich</i> ,
$0 \text{ kG} > \Delta > -6 \text{ kG}$,	<i>mäßig löslich</i> ,
$-6 \text{ kG} > \Delta > -12 \text{ kG}$,	<i>schwer löslich</i> ,
$-12 \text{ kG} > \Delta$	<i>sehr schwer löslich</i> .

d) **Voraussage von Umsetzungen:** Der Vorgang $B' + B'' + \dots \rightarrow D' + D'' + \dots$ kann freiwillig ablaufen, wenn $\mu(B') + \mu(B'') + \dots > \mu(D') + \mu(D'') + \dots$ ist.

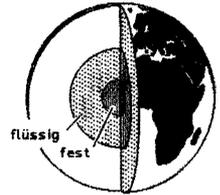
- Wegen $\alpha(s,l) \gg \alpha(g)$ begünstigt T -Erhöhung gasbildende und behindert gasbindende Vorgänge;
- Wegen $\beta(s,l) \lll \beta(g)$ behindert p -Erhöhung gasbildende und befördert gasbindende Vorgänge.

e) **Umverteilung:** Wegen $\gamma > 0$ wandert ein Stoff, sofern er beweglich ist, in Richtung fallender Konzentration. Endzustand ist eine Gleichverteilung.

Annähernde μ -Konstanz: Bei "wenigatomigen" Stoffen ($\sigma \approx 10$) bleibt $|\Delta\mu| \approx 10 \text{ kG}$, wenn $|\Delta T| \approx 30 \text{ K}$ für alle Zustandsarten, $p \approx 10^8 \text{ Pa}$ für flüssige und feste Stoffe, $c/10 \approx c \approx 10c$... für gelöste und gasige Stoffe.

Gegenspiel von T und p

Zum Erdmittelpunkt steigende Temp. ($> 5000 \text{ K}$) läßt den eisernen Erdkern schmelzen, bis 3600000 bar steigender Druck läßt ihn - ganz im Innern - wieder erstarren. Normschmelz- und -siedepunkt des Eisens 1809 K, 3340 K



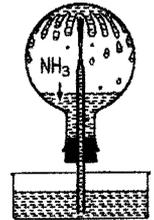
Springbrunnenversuch:

NH_3 löst sich sehr leicht in Wasser:

$$\Delta(\text{NH}_3|g \rightarrow \text{NH}_3|w) = 10 \text{ kG}$$

μ	-16,4	-26,4
-------	-------	-------

Durch den Druckabfall im Kolben wird Wasser im kräftigen Strahl hineingesogen.



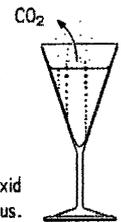
Sprudel, Brause, Sekt und Bier:

CO_2 löst sich ziemlich schwer in Wasser

$$\Delta(\text{CO}_2|g \rightarrow \text{CO}_2|w) = -8,4 \text{ kG}$$

μ	-394,4	-386,0
-------	--------	--------

Unter Überdruck hineingepreßtes Kohlendioxid sprudelt bei Druckentlastung wieder heraus.



Zucker im Tee - Salz in der Suppe:

Rohrzucker und Kochsalz lösen sich leicht in Wasser und verteilen sich aus eigenem Antrieb im ganzen Volumen.

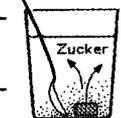
$$\Delta(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}|s \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}|w) = 6 \text{ kG}$$

μ	-1544	-1552
-------	-------	-------

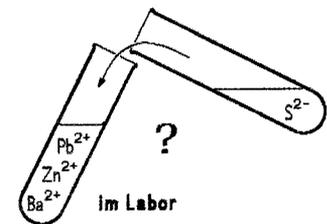
$$\Delta(\text{NaCl}|s \rightarrow \text{Na}^+|w + \text{Cl}^-|w) = 9 \text{ kG}$$

μ	-384	-262	-131
-------	------	------	------

Bei Stoffen, die in ν Teilchen dissoziieren, ist zur Beurteilung der Löslichkeit Δ/ν statt Δ heranzuziehen.



Anwendung



$\Delta(\text{Pb}^{2+} w + \text{S}^{2-} w \rightarrow \text{PbS} s)$	= +155 kG
μ	-24 +86 -93 Niederschlag!
$\Delta(\text{Zn}^{2+} w + \text{S}^{2-} w \rightarrow \text{ZnS} s)$	= +135 kG
μ	-174 +86 -196 Niederschlag!
$\Delta(\text{Ba}^{2+} w + \text{S}^{2-} w \rightarrow \text{BaS} s)$	$\Delta = -14 \text{ kG}$
μ	-561 +86 -461 kein Niederschlag!

Es fällt daher wegen des stärksten Antriebs zunächst PbS , dann ZnS , wenn Pb^{2+} verschwunden ist, während BaS auch durch überschüssiges S^{2-} nicht gefällt wird.

Massenwirkung

1. Grundmerkmale

- a) Bei hinreichend kleiner Konzentration $c(B)$ steigt das chemische Potential $\mu(B)$ stets um denselben Betrag $\Delta\mu$, wenn $c(B)$ um einen festen Faktor f wächst (unter sonst gleichen Bedingungen).
- b) $\Delta\mu$ ist der Temperatur T streng proportional, aber unabhängig von allen sonstigen Eigenschaften (Stoffart, Zustandsart, Lösemittel, Druck ...).
- c) Der Proportionalitätsfaktor beträgt $R = 8,314 \text{ G K}^{-1}$, wenn $f = e$ ist.

2. Massenwirkungsgleichungen

a) **Lineare** (\equiv erste) Näherung für kleine c -Änderungen

$$\mu = \mu_0 + \underbrace{RT \cdot \frac{\Delta c}{c}}_{\text{"Gehaltskoeffizient"}} \quad \text{für } |\Delta c| \ll c.$$

b) **Logarithm.** Näherung für beliebige c -Änderungen – mit beliebigem Konzentrations-Anfangswert c_0 :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0}$$

↑
wahrer μ -Anfangswert

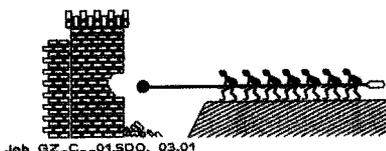
– mit genormtem Konz.-Anfangswert $c^\ominus = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ (c^\ominus Normkonzentration, c_r relative Konzentration):

$$\mu = \underbrace{\mu^\ominus}_{\text{Grundglied}} + \underbrace{RT \ln c_r}_{\text{Massenwirkungsglied ("Ballungsglied")}} \quad \text{mit } c_r = c/c^\ominus.$$

↑
gedachter μ -Anfangswert

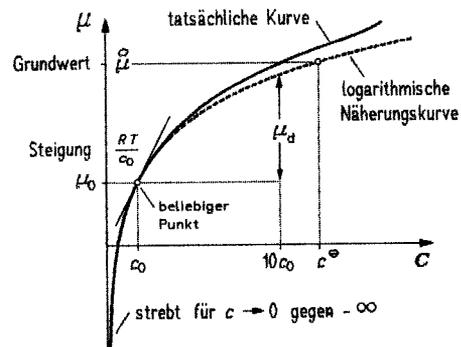
c) **Logarithmische Näherung für die c -Abhängigkeit des Antriebs $\mathcal{A}(B' + B'' + \dots \rightarrow D' + D'' + \dots)$ einer Umsetzung zwischen gelösten Stoffen**

$$\mathcal{A} = \underbrace{\mathcal{A}^\ominus = \mu^\ominus(B') + \mu^\ominus(B'') + \dots - \mu^\ominus(D') - \mu^\ominus(D'') - \dots}_{\text{Grundglied}} + \underbrace{RT \ln \frac{c_r(B') \cdot c_r(B'') \cdot \dots}{c_r(D') \cdot c_r(D'') \cdot \dots}}_{\text{Massenwirkungsglied ("Ballungsglied")}}$$



Zum Begriff der Massenwirkung: Je *geballter* der Einsatz, desto *durchschlagender* die Wirkung. Dieser Satz gilt auch für reagierende Stoffe. Ihr chemisches Potential (anschaulich ihr "Umtrieb") steigt, je stärker man die Stoffe *konzentriert* oder *massiert*, wie man auch sagen könnte. Dieser für das Reaktionsgeschehen höchst bedeutsame Effekt wird in der Chemie als *Massenwirkung* bezeichnet.

Konzentr.-Abhängigkeit des chem. Potentials



Die tatsächlichen Kurven können je nach Art des Stoffes und Lösemittels unterhalb oder oberhalb der logarithmischen Kurve verlaufen. Der logarithmische Anfangsteil der $\mu(c)$ -Kurve, der sich theoretisch bis nach $-\infty$ erstreckt, ist für alle Stoffe in jeder Umgebung gleichartig: Fällt die Konzentration um eine *Dekade*, dann sinkt das chemische Potential um stets denselben Betrag, das "Dekapotential" $\Delta\mu_d = RT \ln 10$.

Richtwerte:

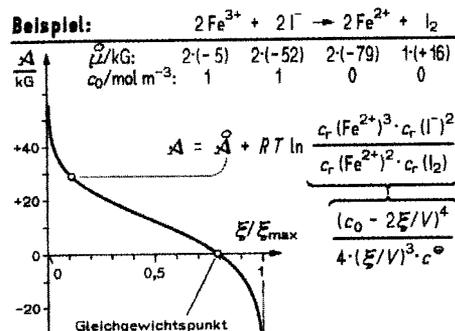
Zunahme des chemischen Potentials in kG bei einem Konzentrationsanstieg um den Faktor f (bei 298 K)

f	$\Delta\mu$	$\Delta\mu$ -Richtwert
1,5	1,005	1
2	1,72	2
5	3,99	4
10	5,708 (Dekapotential)	6

Massenwirkungsgleichungen, Gültigkeitsbereich

- leidlich brauchbar im Bereich
 - 0 ... $\approx 10000 \text{ mol m}^{-3}$ bei neutralen Stoffen,
 - 0 ... $\approx 100 \text{ mol m}^{-3}$ bei Ionen,
- ohne spürbaren Fehler im Bereich
 - 0 ... $\approx 100 \text{ mol m}^{-3}$ bei neutralen Stoffen,
 - 0 ... $\approx 1 \text{ mol m}^{-3}$ bei Ionen,
- streng richtig nur im Grenzfall $c \rightarrow 0$.

Beispiel:



Einfluß von Temperatur und Druck auf Stoffumbildungen

1. Temperaturabhängigkeit in linearer Näherung

a) des chemischen Potentials eines Stoffes B,

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T$$

Regel: $0 > \alpha(B|s) > \alpha(B|l) \gg \alpha(B|g)$;
 $\longleftarrow \alpha(B|w) \rightarrow$

b) des Antriebs $\mathcal{A}(B' + B'' + \dots \rightarrow D' + D'' + \dots)$,

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot \Delta T$$

wobei $\alpha = \alpha(B') + \alpha(B'') + \dots - \alpha(D') - \alpha(D'') - \dots$;

c) der Gleichgewichtskonstanten (unter Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung des Lösemittels),

$$\overset{\circ}{K} = \exp\left(\frac{\overset{\circ}{\mathcal{A}}_0 + \alpha \cdot \Delta T}{RT}\right)$$

d) Berechnung von Schmelz-, Siede-, Umwandlungs-, Zersetzungs-, Umsetzungs- ...-Temperaturen:

$$T = T_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\alpha}$$

2. Druckabhängigkeit in linearer Näherung

a) des chemischen Potentials eines Stoffes B,

$$\mu = \mu_0 + \beta \cdot \Delta p$$

Regel: $0 < \beta(B|s) < \beta(B|l) \ll \ll \beta(B|g)$
 $\longleftarrow \beta(B|w) \rightarrow$

b) des Antriebs $\mathcal{A}(B' + B'' + \dots \rightarrow D' + D'' + \dots)$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \beta \cdot \Delta p$$

wobei $\beta = \beta(B') + \beta(B'') + \dots - \beta(D') - \beta(D'') - \dots$;

c) der Gleichgewichtskonstanten (unter Vernachlässigung der Kompressibilität des Lösemittels),

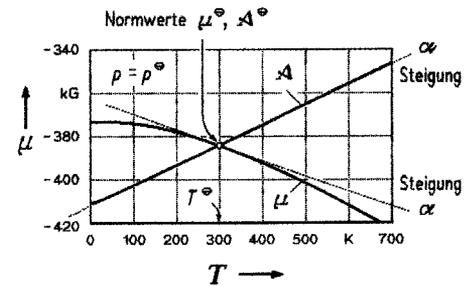
$$\overset{\circ}{K} = \exp\left(\frac{\overset{\circ}{\mathcal{A}}_0 + \beta \cdot \Delta p}{RT}\right)$$

d) Berechnung von Schmelz-, Siede-, Umwandlungs-, Zersetzungs-, Umsetzungs- ...-Drücken:

$$p = p_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\beta}$$

Temperaturabhängigkeit von Potential und Antrieb

Beispiel: $\mu(\text{NaCl})$ und $\mathcal{A}(\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2)$.
Das chemische Potential der meisten Stoffe fällt mit wachsender Temperatur immer steiler werdend ab. In kleinen Temp.-Bereichen kann man die Kurven näherungsweise als linear betrachten. Die $\mathcal{A}(T)$ -Kurven sind dabei gegenüber den $\mu(T)$ -Kurven deutlich geradliniger.



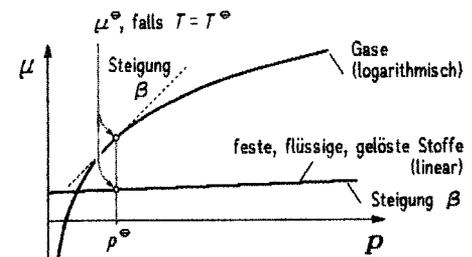
Lineare Näherung für $\mu(T)$, Anwendungsbereich
 Richtwert $\Delta T \approx \pm 100$ K
 für orientierende Betrachtungen $\Delta T \approx 1000$ K

Ursache für den relativ weiten Anwendungsbereich ist, daß für die beobachtbaren Erscheinungen nicht μ selbst, sondern \mathcal{A} , also μ -Differenzen maßgeblich sind, bei denen sich die nichtlinearen Beiträge teilweise wegheben.

Beispiel: H_2O -Gefrierpunkt T_F $\text{H}_2\text{O}|s \rightarrow \text{H}_2\text{O}|l$

μ° / kG :	-236,59	-237,18
$\alpha / \text{G K}^{-1}$:	-45	-70
$\mathcal{A}^\circ = 590 \text{ G}$, $\alpha = 25 \text{ G K}^{-1}$	$\Rightarrow T_F = 274 \text{ K}$.	

Druckabhängigkeit des chemischen Potentials



Lineare Näherung für $\mu(p)$, Anwendungsbereich

- für feste, flüssige, gelöste Stoffe und für die Antriebsberechnung entsprechender Umsetzungen:
 Richtwert $\Delta p \approx 1000$ bar,
 für orientierende Betrachtungen .. $\Delta p \approx 10000$ bar;

- für Gase und für die Antriebsberechnung von Umsetzungen, an denen Gase beteiligt sind:
 Richtwert $\Delta p/p < 10\%$,

Für größere Δp Massenwirkungsgleichung benutzen,
 $\mu = \overset{\circ}{\mu} + RT \ln p_r$,
 anwendbar im Druckbereich $p \approx 0 \dots 100$ bar.
 In diesem Bereich ist die Druckabhängigkeit der chem. Potentiale der übrigen Stoffe i. a. vernachlässigbar.

3. Normwerte (Kennzeichen °)

- a) der Zustandsparameter (Temp., Druck, Gehalte ...):
 $T^\circ = 298,15 \text{ K}$, $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$, $c^\circ = 1 \text{ kmol m}^{-3}$,
 $x^\circ = 1 (= 100\%)$, $w^\circ = 1 (= 100\%)$ usw.;
- b) der chem. Potentiale und davon abgeleiteter Größen:
 $\mu^\circ = \overset{\circ}{\mu}(T^\circ, p^\circ)$, $A^\circ = \overset{\circ}{A}(T^\circ, p^\circ)$, $K^\circ = \overset{\circ}{K}(T^\circ, p^\circ)$.

4. Gleichzeitige Temperatur- und Druckabhängigkeit

- a) des chemischen Potentials μ , des Antriebs A , der Gleichgewichtskonstanten K in erster Näherung:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta p, \quad A = A_0 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta p,$$

$$\overset{\circ}{K} = \exp\left(\frac{\overset{\circ}{A}_0 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta p}{RT}\right).$$

- b) Berechnung von Schmelz-, Siede-, Sublimations-, Löslichkeits-, Umwandlungs-, Zersetzungs-, Umsetzungs- ... -druckkurven oder -temperaturkurven (in linearer Näherung für $\mu(T)$),
- wenn weder Gase noch gelöste Stoffe beteiligt sind (in linearer Näherung für $\mu(p)$):

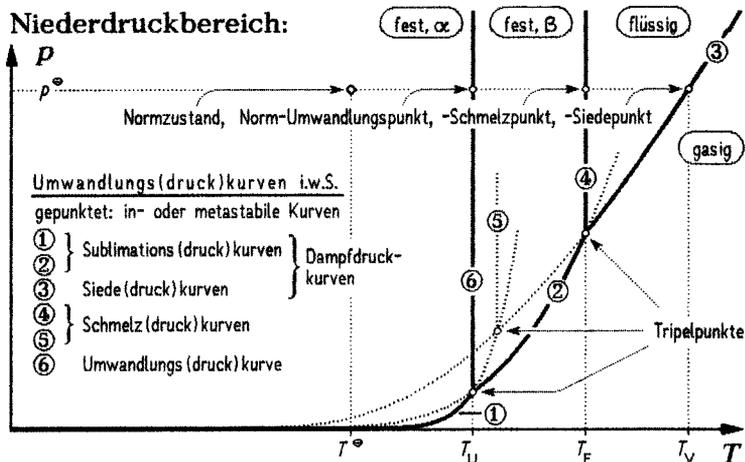
$$p = p_0 - \frac{A_0 + \alpha \cdot \Delta T}{\beta} \quad \text{bzw.} \quad T = T_0 - \frac{A_0 + \beta \cdot \Delta p}{\alpha}.$$

- wenn ein Gas oder ein gelöster Stoff beteiligt ist (in logarithmischer Näherung für $\mu(p)$ bzw. $\mu(c)$):

$$p = p^\circ \exp\left(\frac{\overset{\circ}{A}_0 + \alpha \cdot \Delta T}{RT}\right), \quad c = c^\circ \exp\left(\frac{\overset{\circ}{A}_0 + \alpha \cdot \Delta T}{RT}\right).$$

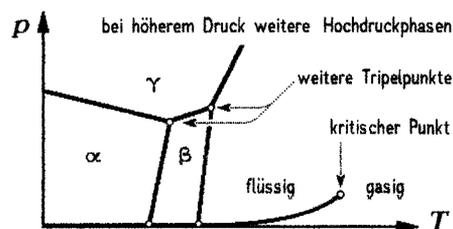
5. Einstoff-Zustandsschaubild (\equiv Phasendiagramm)

- a) Niederdruckbereich:



- b) Hochdruckbereich:

Dampfdruckkurve endet blind, die anderen Kurven in Tripelpunkten.



Physikalischer und chemischer Normzustand

- physikalisch: $T_n = 273,15 \text{ K}$, $p_n = 101325 \text{ Pa}$,
 - chemisch: $T^\circ = 298,15 \text{ K}$, $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$.
- Beispiel: molares Volumen eines Gases,
 $V_{m,n} = 22,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_m^\circ = 24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Zustandsparameter des chemischen Potentials

- Bevorzugt gewählt werden folgende Parameter:
- bei reinen festen und flüssigen Stoffen ... $\mu(T, p)$,
 - bei gelösten Stoffen ... $\mu(T, p, c)$,
 - bei Gasen ... $\mu(T, p)$,
 mit dem Teildruck p , der hier c vertritt, so daß $\mu(T, p)$ dieselbe Rolle spielt wie ... $\mu(T, c)$.
- Gase sind gleichsam "im Vakuum gelöste" Stoffe.
 Folge: $\overset{\circ}{\mu}(g)$ und $\overset{\circ}{K}$ bei Umsetzungen, an denen Gase beteiligt sind, hängen in der hier betrachteten Näherung nicht vom Druck ab!

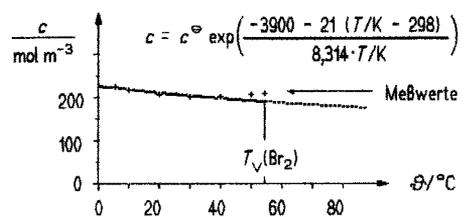
Anfangswerte, Grundwerte, Normwerte

- a) Anfangswerte: ... μ_0
 – sind für gelöste Stoffe die Werte $\mu(T_0, p_0, c_0)$,
 – für Gase und sonstige Stoffe die Werte $\mu(T_0, p_0)$
 mit beliebig wählbaren Anfangswerten T_0, p_0, c_0 .
- b) Grundwerte: ... $\overset{\circ}{\mu}$ (genauer $\overset{\circ}{\mu}_c, \overset{\circ}{\mu}_p, \overset{\circ}{\mu}_x, \dots$)
 – sind für gelöste Stoffe und Gase von kleinen Gehalten auf Normgehalte ($c^\circ, p^\circ, x^\circ, \dots$) logarithmisch hochgerechnete, gedachte Potentialwerte;
 – sind für sonstige Stoffe die wahren Potentialwerte im reinen Zustand.
 Dabei können T und p (außer bei Gasen) beliebig gewählt werden, nicht jedoch der Gehalt.
- c) Normwerte: ... μ° (genauer $\mu_c^\circ, \mu_p^\circ, \mu_x^\circ, \dots$)
 sind die Grundwerte im Normzustand ... $\overset{\circ}{\mu}(T^\circ, p^\circ)$.
- d) Für die von den chemischen Potentialen abgeleiteten Größen (A, K, \dots) gilt Entsprechendes.

Beispiel: Löslichkeit von Br₂

	Br ₂ l	→	Br ₂ w
μ° / kJG :	0		3,9
$\alpha / \text{G K}^{-1}$:	-152		-131

$$A^\circ = -3900 \text{ G}, \quad \alpha = -21 \text{ G K}^{-1}$$

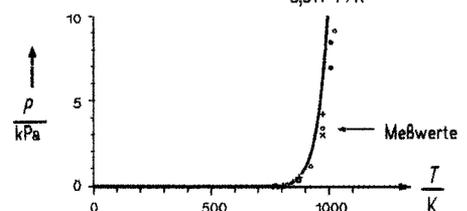


Beispiel: Zersetzungsdruck CaCO₃ → CaO + CO₂

μ° / kJG :	-1129	-604	-394
$\alpha / \text{G K}^{-1}$:	-93	-40	-214

$$A^\circ = -131000 \text{ G}, \quad \alpha = 161 \text{ G K}^{-1}$$

$$p = p^\circ \exp\left(\frac{-131000 + 161(T/K - 298)}{8,314 \cdot T/K}\right)$$

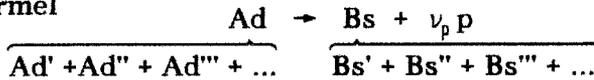


Säuren und Basen

1. Begriff (nach BRÖNSTED und LOWRY)

- a) **Säure:** "Protongabe" (\equiv Protonen-Don(at)or);
Kürzel: Ad (< lat. *acidum*), auch HA, BH⁺;
Base: "Protonnehmer" (\equiv Protonen-Akzeptor);
Kürzel: Bs (< grch. *basis*), auch A⁻, B.

- b) **Säure-Base-Paar** (\equiv Säure-Base-System): durch die Formel



verknüpfte (einfache oder zusammengesetzte) Säure und Base (ν_p Wertigkeit, $p \equiv \text{H}^+$); Kürzel: Ad/Bs. Bs heißt die zu Ad gehörige (\equiv korrespondierende, konjugierte) Base, Ad die zu Bs gehörige Säure.

2. Ad/Bs als Proton(en)speicher

- a) Ein Säure-Base-Paar Ad/Bs kann als stofflicher Speicher für Protonen aufgefaßt werden, der
– im Zustand Ad ganz gefüllt (voll protoniert),
– im Zustand Bs ganz leer (deprotoniert) vorliegt.

- b) Kenngrößen:

"Füllstand" > Proton(en)menge im Speicher: n_p ,
"Füllgrad" > Protonierungsgrad: $\Theta_p = n_p / n_{p,\max}$,
"Füllpegel" > Proton(en)potential:

$$\mu_p(\text{Ad/Bs}) = \frac{1}{\nu_p} \left[\mu(\text{Ad}) - \mu(\text{Bs}) \right],$$

$$\overbrace{\mu(\text{Ad}') + \mu(\text{Ad}'') + \dots}^{\text{Ad}} \quad \overbrace{\mu(\text{Bs}') + \mu(\text{Bs}'') + \dots}^{\text{Bs}}$$

- c) Beachtung der Massenwirkung im Fall eines gelösten Ad/Bs liefert die "Pegelgleichung" > HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung in Potentialschreibweise:

$$\mu_p(\text{Ad/Bs}) = \mu_p^\circ(\text{Ad/Bs}) + \frac{RT}{\nu_p} \ln \frac{c_r(\text{Ad}') \cdot c_r(\text{Ad}'') \cdot \dots}{c_r(\text{Bs}') \cdot c_r(\text{Bs}'') \cdot \dots}$$

3. Säurestärke

- a) Örtlich gleichen sich μ_p -Unterschiede sofort aus, es entsteht ein einheitliches Proton(en)potential,

$$\mu_p = \mu_p(\text{Ad/Bs}) = \mu_p(\text{Ad}^*/\text{Bs}^*) = \dots$$

- b) μ_p beschreibt, wie stark sauer eine Lösung reagiert, wie hoch der "Säurepegel" in der Lösung steht, $\mu_p(\text{Ad/Bs})$, wie stark sauer das Paar Ad/Bs reagiert, wie hoch der "Säurepegel" im Speicher Ad/Bs ist.

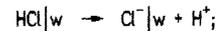
1) ">" ist zu lesen als "Oberbegriff zu", "<" als "Unterbegriff zu", " \equiv " als "dasselbe wie", "< lat. ..." als "aus lateinisch ..." "< grch. ..." als "aus griechisch ..." usw..

Einteilungsmerkmale für Säure-Base-Paare:

- einwertig: $\nu_p = 1$,
- mehrwertig: $\nu_p > 1$;
- einstufig: alle p auf einmal austauschend,
- mehrstufig: p stufenweise austauschend;
- einfach: Ad = Ad' und Bs = Bs',
- zusammengesetzt: Ad = Ad' + Ad'' + ... und/oder Bs = Bs' + Bs'' + ... ;
- gelöst: in Wasser, Ammoniak usw.,
- ungelöst: fest, flüssig, gasig;
- einphasig: nur in einer Phase vorliegend,
- mehrphasig: auf mehrere Phasen verteilt.
- geladen (\equiv ionisch): Ladungszahl $z \neq 0$,
- ungeladen (\equiv neutral): " " $z = 0$.

Beispiele für Säure-Base-Paare:

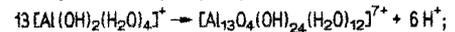
einstufig, einwertig, einfach und einphasig, Säure neutral, Base anionisch (einfachster Fall):



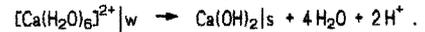
zweistufig, 2x einwertig, 1.Stufe: Säure zusammengesetzt und zweiphasig, 2.Stufe: Paar einfach und einphasig:



einstufig, sechswertig, einphasig, Säure zusammengesetzt:



einstufig, zweiwertig, zweiphasig, Base zusammengesetzt:



"Säurereihe", Normwerte $\mu_p^\circ = \mu_p^\circ(T^\circ, p^\circ)$ in kG

Ad \rightarrow Bs + $\nu_p p$	μ_p°
HeH ⁺ g \rightarrow He g + H ⁺	915
HClO ₄ w \rightarrow ClO ₄ ⁻ w + H ⁺	57
HCl w \rightarrow Cl ⁻ w + H ⁺	35
H ₂ SO ₄ w \rightarrow HSO ₄ ⁻ w + H ⁺	17
H ₃ O ⁺ w \rightarrow H ₂ O l + H ⁺	0
HSO ₄ ⁻ w \rightarrow SO ₄ ²⁻ w + H ⁺	-11
H ₂ CO ₃ w \rightarrow HCO ₃ ⁻ w + H ⁺	-21
CO ₂ w + H ₂ O l \rightarrow HCO ₃ ⁻ w + H ⁺	-36
NH ₄ ⁺ w \rightarrow NH ₃ w + H ⁺	-53
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ w \rightarrow Ca(OH) ₂ s + 4H ₂ O + 2H ⁺	-65
H ₂ O l \rightarrow OH ⁻ w + H ⁺	-80
NH ₃ w \rightarrow NH ₂ ⁻ w + H ⁺	-130
H g \rightarrow e ⁻ g + H ⁺	-231
HCl g \rightarrow Cl ⁻ g + H ⁺	-289
HF g \rightarrow F ⁻ g + H ⁺	-441

In wäßriger Lösung gilt Ad/Bs als

übersauer, wenn $\mu_p^\circ \geq +20$ kG,
stark sauer 0 ... +20 kG,
mild sauer -20 ... 0 kG,
schwach sauer -40 ... -20 kG,
schwach basisch -60 ... -40 kG,
mild basisch -80 ... -60 kG,
stark basisch -100 ... -80 kG,
überbasisch ≤ -100 kG.

4. Titrationskurven

a) Für gelöstes, einfaches, einwertiges Ad/Bs gilt:

$$n_p = \frac{n_{p,max}}{\exp\left(\frac{\overset{\circ}{\mu}_p - \mu_p}{RT}\right) + 1} \quad \text{"Füllstandsgleichung" > Protonierungsgleichung}$$

Beim Pegel $\mu_p = \overset{\circ}{\mu}_p$ ist Halbstand, $n_p = \frac{1}{2} n_{p,max}$.

b) Proton(en)kapazität B_p , Pufferkapazität β_p :

$$B_p := \frac{dn_p}{d\mu_p}, \quad \beta_p := \frac{B_p}{V}$$

c) Für mehrere Ad/Bs-Paare in einer Lösung gilt:

$$n_{p,gesamt} = n_{p,1} + n_{p,2} + n_{p,3} + \dots$$

$$B_{p,gesamt} = B_{p,1} + B_{p,2} + B_{p,3} + \dots$$

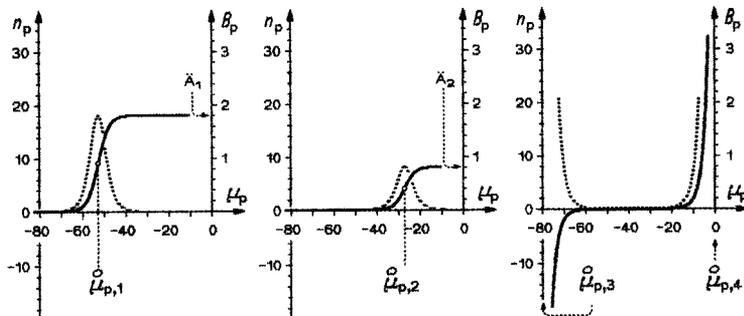
d) Für ein gelöstes, einfaches, einwertiges Säure-Base-Paar gilt (mit Maximum bei $\mu_p = \overset{\circ}{\mu}_p$):

$$B_p = \frac{n_{p,max}}{2RT \left[\cosh\left(\frac{\overset{\circ}{\mu}_p - \mu_p}{RT}\right) + 1 \right]}, \quad B_{p,max} = \frac{n_{p,max}}{4RT}$$

e) Zusammengesetzte Titrationskurven, Beiträge der einzelnen Säure-Base-Paare

Säure-Base-Paare 1, 2, 3, 4: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, HAc/Ac^- , $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$
 ausgezogen: $n_p(\mu_p)$ -Kurven, Proton(en)menge n_p in mmol,
 gestrichelt: $B_p(\mu_p)$ -Kurven, Proton(en)kapazität B_p in mmol kG⁻¹, μ_p in kG;
 $\overset{\circ}{\mu}_{p,i}$ Äquivalenzpunkt, $\overset{\circ}{\mu}_{p,i}$ Grundwert des Protonpotentials des i -ten Paares.

a) Beitrag des Paares 1 b) Beitrag des Paares 2 c) Beitrag des Wassers



Pegelgleichung für ein gelöstes, einfaches, einwertiges Säure-Base-Paar:

$$\mu_p = \overset{\circ}{\mu}_p + RT \ln \frac{c_r(\text{Ad})}{c_r(\text{Bs})}$$

für das Säure-Base-Paar $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}|$ mit $\overset{\circ}{\mu}_p = 0$ kG:

$$\mu_p = \overset{\circ}{\mu}_p + RT \ln c_r(\text{H}_3\text{O}^+)$$

für das Säure-Base-Paar $\text{H}_2\text{O}|/\text{OH}^-$ mit $\overset{\circ}{\mu}_p = -80$ kG:

$$\mu_p = \overset{\circ}{\mu}_p - RT \ln c_r(\text{OH}^-)$$

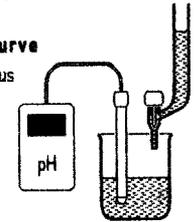
Protonierungsgleichungen für H_2O -Bestandteile

$$n_p = V c^\ominus \exp\left(-\frac{\overset{\circ}{\mu}_p - \mu_p}{RT}\right) \quad \text{für } \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}|,$$

$$n_p = V c^\ominus \exp\left(+\frac{\overset{\circ}{\mu}_p - \mu_p}{RT}\right) \quad \text{für } \text{H}_2\text{O}|/\text{OH}^-.$$

Aufnahme einer Titrationskurve

Beispiel: Titration einer Lösung aus
 8 mmol NaAc,
 18 mmol NH_3 ,
 5550 mmol H_2O ($\cong 100$ ml)
 mit einer HCl-Maßlösung.

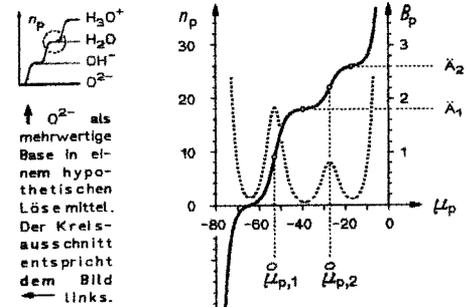


Dies Beispiel ist Grundlage aller dargestellten Kurven. μ_p ergibt sich aus der pH-Anzeige, $\mu_p = -\text{pH} \cdot \mu_d$, n_p aus dem Verbrauch V , $n_p = c(\text{HCl}) \cdot V$. H_2O -Zunahme durch zulaufende Maßlösung vernachlässigt.

Zusammengesetzte Titrationskurve, Summe

n_p für reines Wasser ist hier willkürlich 0 gesetzt. Daher führt Deprotonierung des Wassers zu negativen n_p -Werten (Protonen-Unterschub im Wasser).

d) Summe der Einzelbeiträge



5. Altlasten

Umrechnung alte in neue Größen

a) pH-Wert pH,

pK_S-Wert pK_S,

Pufferkapazität β,

$$\mu_p = \overset{\circ}{\mu}_{p,h} - \mu_d \cdot \text{pH}$$

$$\overset{\circ}{\mu}_p = \overset{\circ}{\mu}_{p,h} - \mu_d \cdot \text{pK}_S$$

$$\beta_p = \beta / \mu_d$$

mit dem Vergleichspegel: $\overset{\circ}{\mu}_{p,h} = \overset{\circ}{\mu}_p(\text{H}_3\text{O}^+|\text{w}/\text{H}_2\text{O}|)$

= 0 in herkömml. μ -Skale und Umrechnungsfaktor:

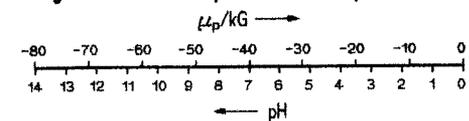
Dekapotentia $\mu_d = RT \ln 10 = 5,7$ kG bei 298 K.

b) HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung

für das gelöste, einfache, einwertige Säure-Base-Paar HA/A^- in herkömml. Schreibweise:

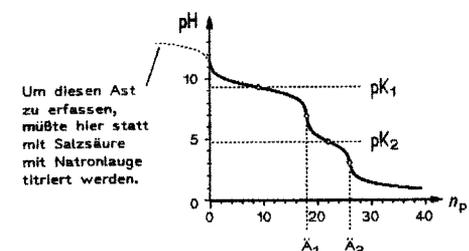
$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Vergleich von Protonpotential- und pH-Skale



Titrationen in herkömmlicher Darstellung

ergeben sich durch Kippen um 90° im Uhrzeigersinn und Übergang zur pH-Skale. (Statt n_p in mmol wie hier wird meist der Verbrauch V in ml aufgetragen)



Atome und Atomverbände

1. Eckwerte der chemischen Potentiale

a) Für $T \rightarrow 0$ verschwindet die Massenwirkung, $\mu^x = 0$,
für $c \rightarrow 0$ die molekulare Wechselwirkung, $\mu^+ = 0$,
für $p \rightarrow 0$ die Auswirkung des Druckes.

b) Eckwerte, μ -Werte im Grenzzustand $T, p, c \rightarrow 0$,
 $\bar{\mu} := \mu(0, 0) := \overline{\lim}_{T, p \rightarrow 0} \mu(T, p)$ für B|s, B|l, B|g,

$\bar{\mu} := \mu(0, 0, 0) := \overline{\lim}_{T, p, c \rightarrow 0} \mu(T, p, c)$ für B gelöst.

Sie bilden die Schnittstelle zur Quantenchemie.

2. Atomare μ -Skale

a) **Herkömmliche μ -Skale:** Als Vergleichsniveau dienen
– die Elektronen aus dem System $\frac{1}{2} \text{H}_2|g \rightarrow \text{H}^+|w + e^-$,
– die chemischen Elemente im Normzustand.
– Isotope Atome gelten als gleich, durch ungleiche
Masse und Ausrichtung der Kerne (des Kernspins)
bedingte Unterschiede werden gemäß der natür-
lichen Isotopenzusammensetzung gemittelt.

b) **Atomare μ -Skale:** Als Vergleichsniveau dienen
– die Elektronen als freie, ruhende Teilchen,
– die Nuklide als freie, ruhende, neutrale Atome.
– Atome ungleicher Masse und Ausrichtung der Kerne
gelten als verschieden.

Vorteil: direkter Zusammenhang zwischen quanten-
chemischen und chemisdynamischen Kenngrößen.

3. Antriebs-Eckwerte in der Bindungslehre

a) **Elektronenaffinität E_A** von B (ein- oder mehratomi-
gen, geladenen oder ungeladenen Molekeln):

$$E_A(B) = \bar{\Delta}(B|g + e^-|g \rightarrow B^-|g);$$

b) **molare Ionisierungsenergie I** von B:

$$I(B) = -\bar{\Delta}(B|g \rightarrow B^+|g + e^-|g), \quad I(B) \equiv E_A(B^+);$$

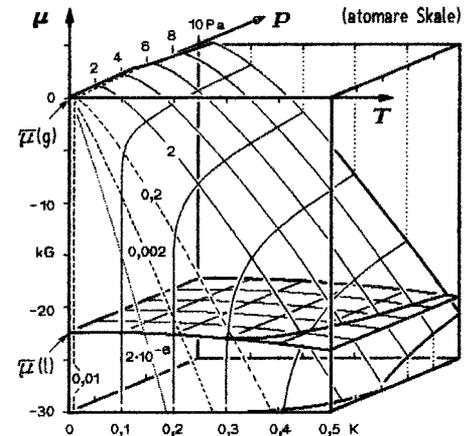
c) **molare Bindungsenergie $D(A-B)$** für eine Bindung
zwischen zwei Atomen oder Atomgruppen A und B:

$$D(A-B) = \bar{\Delta}(A|g + B|g \rightarrow A-B|g);$$

d) **molare Gitterenergie $D(ABC\dots)$** eines Kristallver-
bandes (kovalent, metallisch, ionisch ...) aus den
Bausteinen A, B, C ... (Atome, Moleküle, Ionen ...):

$$D(ABC\dots) = \bar{\Delta}(A|g + B|g + C|g + \dots \rightarrow ABC\dots).$$

Chemisches Potential des leichten Heliums
(^3He) in der Umgebung des absoluten Nullpunktes als
Gas (obere Fläche) und Flüssigkeit (untere Fläche). Die
Schnittlinie beider Flächen ist die Dampfdruckkurve.



Elektronenaffinitäten, Beispiele (in kJ)

Wegen $I(B) = E(B^+)$, ist eine eigene I-Tabelle unnötig.

1) neutrale Atome [$E(B) = -\bar{\Delta}(B^-)$ in atomarer Skale]

H	Na	K	O	F	Cl	Br	I
73	53	48	141	332	349	325	296

2) ionisierte Atome [$E(B^+) = \bar{\Delta}(B^+)$ in atomarer Skale]

H ⁺	Na ⁺	K ⁺	O ⁺	F ⁺	Cl ⁺	Br ⁺	I ⁺
1312	496	419	1314	1681	1251	1140	1008

Molare Bindungsenergien, Beispiele (in kJ mol⁻¹)

1) Einfach-, Zweifach-, Dreifach-Bindungen

H-H	H ₃ C-CH ₃	H ₂ C=CH ₂	HC≡CH	N≡N	O=O	C≡O*
433	367	711	954	942	494	1070**

2) Bindungen des Wasserstoffs

H-H	H-Li	H-Na	H-K	H-Cs	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
433	234	198	181	102	565**	427	363	295

H-CH ₃	H-CH ₂	H-CH	H-C	Mittel	H-OH	H-O	Mittel
432	453	421	335	410	494	424	459

*) festester Zweiatom-Verband, **) festeste H-Bindung.

Molare Gitterenergie, Beispiele (in kJ mol⁻¹)

1) feste Elemente [$D(B) = -\bar{\Delta}(B)$ in atomarer Skale]

He	Ne	Ar	Li	Na	K	Cs	Be	B	C	Fe	W
0,1	1,9	7,8	159	108	90	78	323	551	710	414	850

2) Ionenkristalle, zerlegt in Ionen und in Atome

Na ⁺ Cl ⁻	Ca ²⁺ O ²⁻	Ca ²⁺ F ²⁻	NaCl	CaO	CaF ₂
785	3450	2961	638	1058	1555

3) Molekülkristalle [$D(B) =$ Verdampfungsarbeit bei 0 K]

H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	S ₈	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
0,8	9	26	47	105	9	20	28	36

4. Energetische Isomere

- a) Begriff: – *isomer* heißen Stoffe mit gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Merkmalen, – *energetisch isomer (streng oder genähert)* nennen wir zwei Stoffe B und B*, wenn jedem Zustand einer B-Molekel (genau oder im Mittel) ein um einen festen Energiebetrag ε abweichender Zustand einer B*-Molekel entspricht.

- b) Für ein energetisches, um ε energiereicheres (angeregtes) Isomeres B* von B gilt im gleichen Umfeld

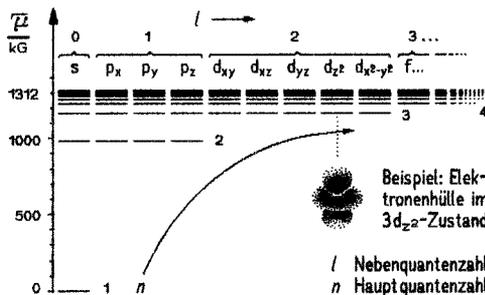
$$\mu(B^*) = \mu(B) + \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (\text{Anregungsgleichung}).$$

- c) ε -Werte sind teils klassisch-physikalisch erfaßbar, teils quantentheoretisch berechenbar, teils spektroskopisch meßbar. Sie verknüpfen Quantenchemie, Spektroskopie und chemische Dynamik und damit Atomen oder Atomverbänden zugeschriebene Merkmale mit makroskopisch feststellbarem Verhalten.

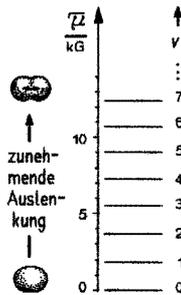
5. Niveaudiagramme

- a) Jedem *Energieniveau i* eines Atoms oder Moleküls B entspricht ein Potentialwert: $\bar{\mu}(B|i)$.
 b) Jedes Energieniveaudiagramm läßt sich durch die $\bar{\mu}$ -Werte eindeutig skalieren.
 c) Ein Übergang vom *i*-ten zum *j*-ten Niveau entspricht der Umwandlung $B|i \rightarrow B|j$.

Niveaudiagramme: 1) Elektronenzustände des atomaren Wasserstoffs



2) Schwingungszustände des molekularen Sauerstoffs



Jeder Stoff ein Isomerengemisch

Die Molekeln eines Stoffes B lassen sich nach verschiedenen Merkmalen in Unterklassen B', B'', B''', ... einteilen. Konstitution, Konformation, elektronische Anregung, Spinorientierung, Schwingungszustand, Drehzustand usw. sind denkbare Merkmale. Jede Gesamtheit von Molekeln B* eines Stoffes B mit gleichen Merkmalen ist als isomere Komponente von B auffaßbar und damit jeder Stoff als Isomerengemisch. Jedes Isomer B* kann durch Hinzunahme weitere Merkmale gedanklich seinerseits in Unterisomere aufgespalten werden, diese in Unter-Unter-Isomere usw..

Energetische Isomere, Beispiele ε/τ in kJ mol^{-1}

1) Monowasserstoff in elektronisch angeregten Zuständen
 Parameter: Elektronenkonfiguration

	H 1s	H 2s	H 2p _x	H 2p _y	H 2p _z	H 3s	H 4s
ε/τ	0	983	983	983	983	1165	1230

Jedes Isomer H|... besteht seinerseits aus zwei Komponenten, die sich durch die Spinorientierung unterscheiden.

Man beachte, daß zwar H|2p_x und H|1s energetisch isomer sind, aber nicht H|2p und H|1s, da einem H|1s-Zustand drei H|2p-Zustände gegenüberstehen.

2) Disauerstoff in verschiedenen Schwingungszuständen
 Parameter: Schwingungsquantenzahl v

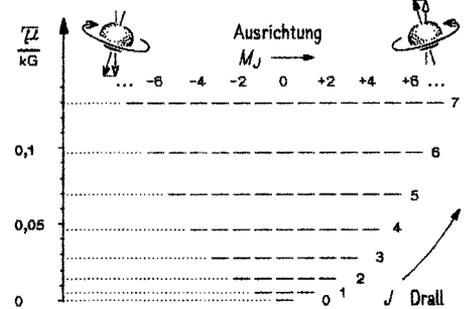
	O ₂ 0	O ₂ 1	O ₂ 2	O ₂ 3	O ₂ 4	...
ε/τ	0	19	38	57	76	...

Jedes Isomer O₂|... besteht seinerseits aus zahlreichen, durch den Rotationszustand unterschiedenen Komponenten.

3) Chlorwasserstoff in verschiedenen Rotationszuständen
 Parameter: Drehimpuls- und Richtungsquantenzahl J, M_J

	HCl 0,0	HCl 1,-1	HCl 1,0	HCl 1,+1	HCl 2,0	...
ε/τ	0	0,25	0,25	0,25	0,76	...

3) Drehzustände (≡ Rotationszustände) des Kohlenmonoxids



6. Elektronegativität (nach MULLIKEN)

- a) Elektron(en)potential $\bar{\mu}_e(B)$, bei dem die Hülle eines freien, ruhenden Atoms B gerade voll besetzt wird.
 b) $\mu_e < \mu_e(B)$ führt zur teilweisen Unterbesetzung (B^+), $\mu_e > \mu_e(B)$ zur teilweisen Überbesetzung (B^-).
 c) Es gilt $\bar{\mu}_e(B) = \frac{1}{2} [\bar{\mu}(B^-) - \bar{\mu}(B^+)]$.

Elektronegativität (nach MULLIKEN)

	H	Li	Na	K	Rb
$\bar{\mu}_e/\text{kJG}$	-692	-289	-276	-232	-224
	C	F	Cl	Br	I
$\bar{\mu}_e/\text{kJG}$	-605	-1005	-800	-732	-651

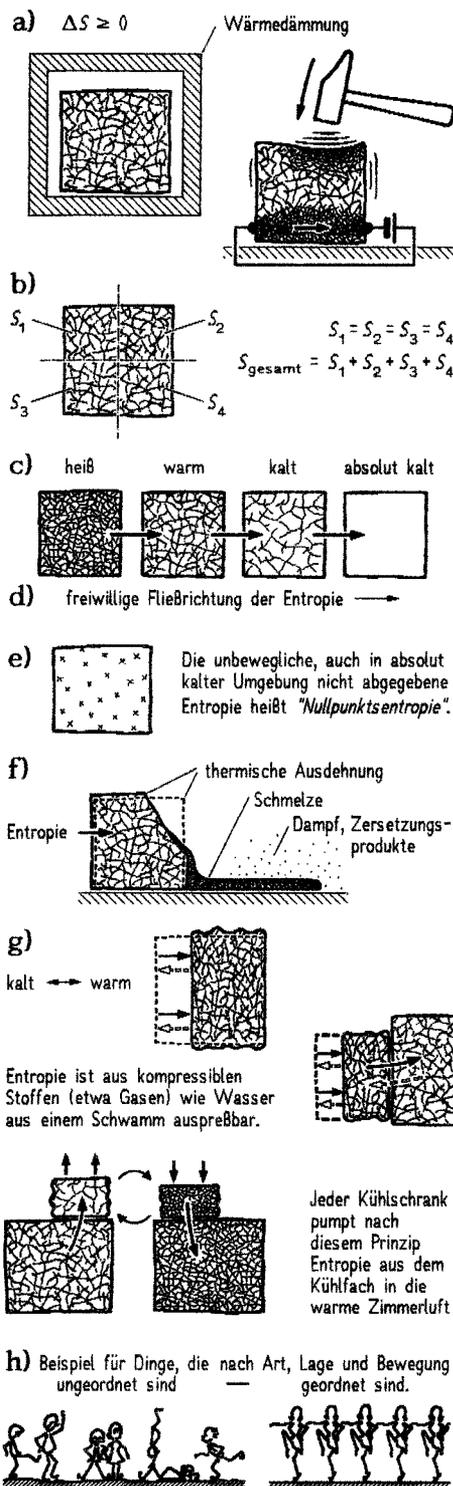
Eckwerte chemischer Potentiale, atomare Skala

Stoff	μ/kJG	Stoff	μ/kJG
H g	0	e ⁻ g	0
H ⁺ g	+1312	e ⁻ Cu	-432
H ⁻ g	-73	e ⁻ Pt	-517
H ₂ g,para	-433	e ⁺ g	0
H ₂ g,ortho	-431	e ⁺ e ⁻ g	-656

Entropie und Temperatur

1. Steckbrief der Entropie

- Jeder Gegenstand *enthält* Entropie, deren Menge S nicht abnehmen kann, wenn er wärmedicht (\equiv adiabatisch) umhüllt ist, wohl aber zunehmen, indem Entropie z.B. durch Reiben, Erschüttern, Bestrahlen, Hindurchschicken eines elektr. Stromes usw. im Innern *erzeugt* wird. (2. Hauptsatz der Wärmelehre)
- Nach Art und Zustand *gleiche* Gegenstände enthalten *gleiche* Entropiemengen; die Entropie eines zusammengesetzten Gegenstandes ist die Summe der Entropien seiner Teile.
- Hauptfolge eines Entropiezuwachses ist *Erwärmung*: Von *sonst gleichen* Gegenständen ist der entropiereichste der wärmste, ein entropieleerer absolut kalt.
- Zwischen sich berührenden Gegenständen *fließt* Entropie stets vom wärmeren zum kälteren. In absolut kalter Umgebung entweicht alle bewegliche Entropie (3. Hauptsatz der Wärmelehre).
- Die in Gitterfehlern *gefangene* Entropie ist nahezu unbeweglich und kann daher nicht merklich zur Warmheit eines Gegenstandes beitragen.
- Mögliche *Nebenfolgen* eines Entropiezuwachses: Änderung von Volumen, Gestalt, Zustandsart, Zusammensetzung, Magnetisierung, Elektrisierung ...
- Bei elastischem Verdichten wird ein Gegenstand i. a. wärmer, bei elastischem Dehnen kälter. In Berührung mit einem anderen, etwa gleichwarmen gibt er im ersten Fall Entropie ab, im zweiten nimmt er Entropie auf. Das erlaubt *Entropieübertragung* auch von einem kälteren auf einen wärmeren Gegenstand:
- Molekularkinetisch gesehen, beschreibt die Entropie die *Menge* der in einem Gegenstand vorhandenen *atomaren Unordnung*, und zwar hinsichtlich jeden Merkmals, durch das sich die Atome unterscheiden (Art, Lage, Bewegung, Bindungszustand ...).



Wärme nach Hausfrauenart: Aus ökotrophologischer Sicht ist Entropie das Etwas, was man in einem Suppentopf anreichern muß, um das Kochgut zu erwärmen, was der Kaffee verliert, wenn er in der Tasse erkaltet, was in der elektrischen Herdplatte, dem Mikrowellenherd, dem Ofen erzeugt wird, was im heißen Wasser befördert, über die Heizkörper verteilt und durch wärmedämmende Wände in der Wohnung und wollene Kleidung im Leib zusammengehalten wird, kurz das, was sich eine Hausfrau unter Wärme vorstellt. Leider haben die Gelehrten im vorigen Jahrhundert "erkannt", daß Wärme eine Form der Energie ist. Diese "Erkenntnis" – damals Kernstück des 1. Hauptsatzes der Wärmelehre und noch heute nahezu unerschüttertes Dogma – steht der hausfräulichen Ansicht entgegen.

2. Metrisierung der Entropie

- direkt:** z. B. durch die obigen Merkmale a) und b) und die Wahl einer verkörperten Entropieeinheit;
- indirekt:** z. B. durch die obigen Merkmale a) und b) zusammen mit der Definition der Temperatur (s. u.) und der Wahl einer verkörperten Temperatureinheit.
- SI-Einheit: $\text{J K}^{-1} \equiv \text{Ct}$ ("Carnot", vorgeschlagen von CALLENDAR 1911, schmilzt $0,893 \text{ cm}^3$ Eis).

3. Messung der Entropie

- direkt:** mittels üblicher Kalorimeter nach entsprechender *Einmessung* (\equiv Kalibrierung),
- indirekt:** z. B. durch Messung von Energieaufwand und Temperatur bei der Aufheizung einer Probe in hinreichend kleinen Temperaturschritten:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta W_i / T_i \quad (\text{"Entropie-Summengleichung"}).$$

4. Temperatur

- Grundbeobachtung: Je wärmer ein Gegenstand ist, desto energieaufwendiger die Entropievermehrung;
- (*thermodynam.*) Temperatur T eines Gegenstandes heißt der Proportionalitätsfaktor zwischen Entropiezuwachs und dazu erforderlichem Energieaufwand:

$$W = T \cdot \Delta S \quad \text{für kleine } \Delta S \text{ ("Arbeitsgleichung").}$$

- Einheit K (*Kelvin*), festgelegt durch die Wahl des Wassertripelpunktes (\equiv Schmelzpunkt reinen, luftfreien Wassers unter seinem eigenen Dampfdruck) als Verkörperung des T -Werts $273,16 \text{ K}$.
- Molekularkinetisch gesehen, beschreibt T die *Stärke* der atomaren Unordnung und Unruhe, d. h. die Heftigkeit der regellosen Molekularbewegung.

5. Wärmen, Kühlen, Heizen, Übertragen

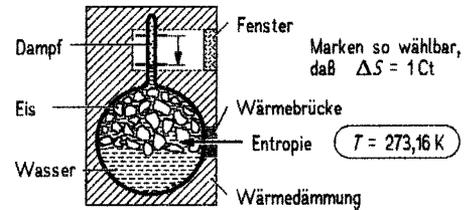
- Energieaufwand zum
 - "Wärmen" (\equiv Entropiezufuhr)
 - "Kühlen" (\equiv Entropieabfuhr, $\Delta S < 0$)
 - "Heizen" (\equiv Entropieerzeugung)
 - "Umwärmen" (\equiv Entropieübertragung)
$$\left. \begin{array}{l} \text{"Wärmen"} \\ \text{"Kühlen"} \\ \text{"Heizen"} \\ \text{"Umwärmen"} \end{array} \right\} W = T \cdot \Delta S, \quad W = \Delta T \cdot S.$$

- Maschinen zur Entropieübertragung: *Wärmepumpe*, $\Delta T > 0$, *Wärmeleistungsmaschine*, $\Delta T < 0$.

- Energieverlust** W_v wegen Unzerstörbarkeit erzeugter Entropie S bei einer Umwelttemperatur T_U :

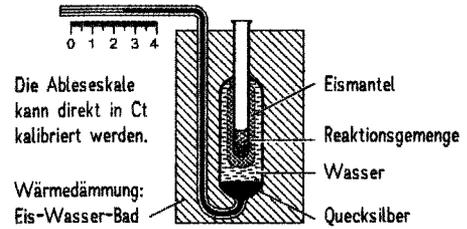
$$W_v = T_U \cdot S.$$

Verkörperung eines festen S - und T -Wertes

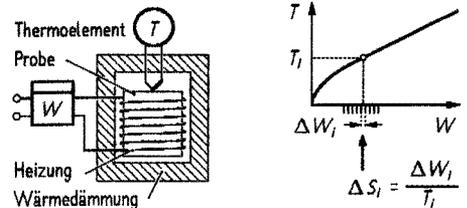


Direkte und indirekte Entropiemessverfahren

- BUNSEN-Eiskalorimeter** sehr genau, nutzt den Volumenschwund beim Schmelzen zur Anzeige; Eis erzeugbar z. B. durch Eingießen einer Kältermischung.



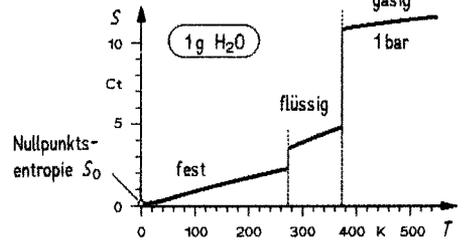
b) Messung des Entropieinhalts



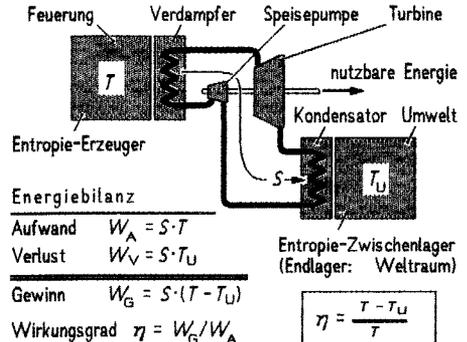
Entropien, Orientierungswerte in Ct

Substanz	Entropie in Ct
Feststoffe (1 cm^3 , 300 K)	1 ... 4
Flüssigkeiten (1 cm^3 , 300 K)	2 ... 5
Gase (1 dm^3 , 300 K , 1 bar)	5 ... 12
($0,1 \text{ dm}^3$, 300 K , 10 bar)	4 ... 11
Wärmestrahlung (1 km^3 , 300 K)	27
pralles Sonnenlicht (1 km^3)	1

Entropieinhalt und Temperatur



Wärmeleistung, Energie- und Entropiebilanz



Kleine Tabelle chemischer Potentiale

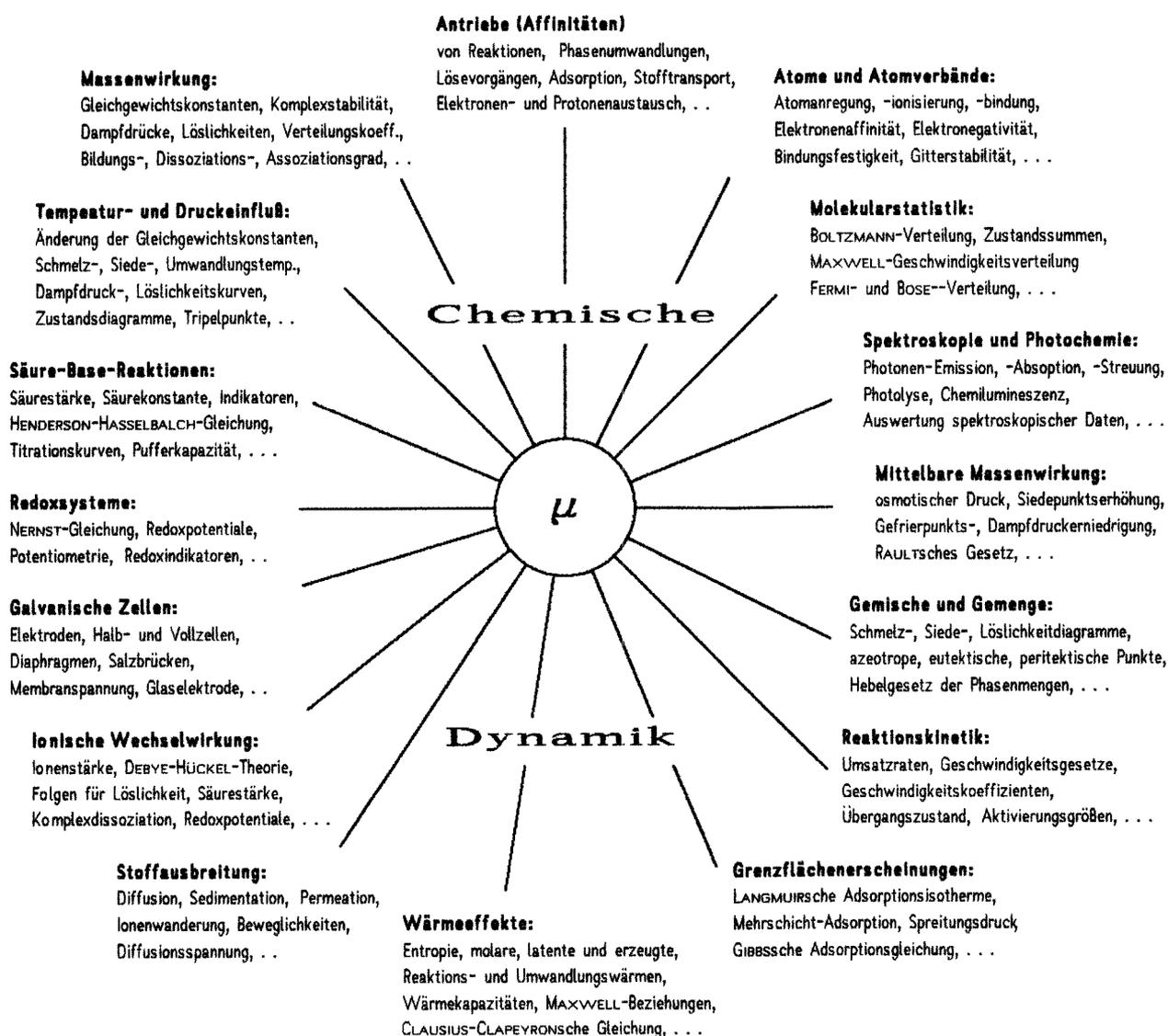
2.1 Chemische Dynamik

- a) **Gegenstand:** Beschreibung der Ursachen chemischer Veränderungen auf phänomenologischer, molekular-kinetischer, quantenstatistischer, quantenchemischer Ebene.
- b) **Ziel:** Berechnung der Kenngrößen chemischer Vorgänge unter Berücksichtigung aller wesentlichen mikro- und makrophysikalischen Parameter.

Schlüsselgröße chemisches Potential:

- μ bildet die Drehscheibe im Kalkül der chem. Dynamik,
- über die stoffliche Umwandlungen aller Art begrifflich verknüpfbar und rechnerisch zugänglich sind,
- über die sich die makro- und mikrophysikalischen Daten auf dem kürzesten Wege aus allen Richtungen in alle Richtungen verteilen und verrechnen lassen,

2.2 Wichtige Teilbereiche:



Chemische Potentiale im Normzustand

α Temperaturkoeffizient, β Druckkoeffizient, γ Gehaltskoeffizient; Als Nullniveau der Potentialscale sind die reinen Elemente in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung und das H^+ -Ion im (originären) chemischen Normzustand gewählt. $1 \text{ G} = 1 \text{ J mol}^{-1}$.

Stoff	Zustand	Formel	$\frac{\mu}{\text{kG}}$	$\frac{\alpha}{\text{G K}^{-1}}$	$\frac{\beta}{10^{-6} \text{ G Pa}^{-1}}$	$\frac{\gamma}{\text{kG}}$
Feststoffe						
Graphit	fest	C	0	- 5,7	5,4	2,48
Diamant	fest	C	2,9	- 2,4	3,4	2,48
Silber	fest	Ag	0	- 42,6	10,3	2,48
Branntkalk	fest	CaO	- 604,2	- 39,8	16,5	2,48
Kochsalz	fest	NaCl	- 384,0	- 72,4	27,0	2,48
Wassereis	fest	H ₂ O	- 236,6	- 44,8	19,7	2,48
Silberoxid	fest	Ag ₂ O	- 11,2	- 121,3	32,4	2,48
Schwefelstickst.	fest	S ₄ N ₄	$\approx + 500$		83,0	2,48
Kalkstein	fest	CaCO ₃	- 1128,8	- 92,9	36,9	2,48
Rohrzucker	fest	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	- 1543,5	- 350,0	217,0	2,48
Fichtenholz	fest	C _{0,32} H _{0,47} O _{0,21}	$\approx - 10$		≈ 10	2,48
Flüssigkeiten						
Quecksilber	flüssig	Hg	0	- 76,0	14,8	2,48
Wasser	flüssig	H ₂ O	- 237,2	- 69,9	18,1	2,48
Ethanol	flüssig	C ₂ H ₆ O	- 174,7	- 160,7	58,8	2,48
Gase						
Wasserstoff	gasig	H ₂	0	- 130,6	24465	2,48
Sauerstoff	gasig	O ₂	0	- 205,0	24465	2,48
Kohlendioxid	gasig	CO ₂	- 394,4	- 213,6	24465	2,48
Ammoniak	gasig	NH ₃	- 16,4	- 192,3	24465	2,48
Wasserdampf	gasig	H ₂ O	- 228,6	- 188,7	24465	2,48
Ethin	gasig	C ₂ H ₂	+ 209,2	- 200,8	24465	2,48
Ethanoldampf	gasig	C ₂ H ₆ O	- 168,6	- 282,0	24465	2,48
Luft	gasig	N _{1,56} O _{0,42} Ar _{0,01}	- 1,4	- 197,9	24465	2,48
gelöste Stoffe						
Sauerstoff	in Wasser	O ₂	+ 16,4	- 109,4	$\approx 10^1$	2,48
Sauerstoff	in Ethanol	O ₂	+ 12,6		$\approx 10^1$	2,48
Iod	in Wasser	I ₂	+ 16,4	- 137,2	≈ 50	2,48
Iod	in Chlorof.	I ₂	+ 4,2		≈ 50	2,48
Ammoniak	in Wasser	NH ₃	- 26,6	- 113,4	24,1	2,48
Kohlendioxid	in Wasser	CO ₂	- 386,0	- 117,5	$\approx 10^1$	2,48
Rohrzucker	in Wasser	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	- 1552		219,9	2,48
gelöste Ionen						
Wasserstoff(I)	in Wasser	H ⁺	0	0	0,2	2,48
Hydoxid	in Wasser	OH ⁻	- 157,3	- 10,8	- 5,2	2,48
Natrium(I)	in Wasser	Na ⁺	- 261,9	- 59,0	- 1,6	2,48
Calcium(II)	in Wasser	Ca ²⁺	- 553,0	55,2	- 17,7	2,48
Chlorid	in Wasser	Cl ⁻	- 131,3	- 56,5	18,0	2,48
Hydrog.carbonat	in Wasser	HCO ₃ ⁻	- 586,9	- 91,2	22,3	2,48
Carbonat	in Wasser	CO ₃ ²⁻	- 527,9	56,9	- 3,5	2,48

Normzustand bedeutet Temperatur $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$, Druck $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$, und

a) Mengenanteil $x^\ominus = 1$ für Stoffe, die als *rein* oder *vermischt* (d. h. in einem Gemisch als gleichberechtigte Partner aufgefäßt) oder als *Lösemittel* betrachtet werden,

b) Konzentration $c^\ominus = 1 \text{ kmol/m}^3$ für Stoffe, die als *gelöst* gelten.

Kleine mathematische Formelsammlung

1. Lineare, logarithmische, exponentielle Funktionen

a) Grundmerkmale:

– Die Funktion $y = f(x)$ heißt *linear*, wenn ein Zuwachs von x um einen festen Betrag a einen Zuwachs von y um einen festen Betrag b bewirkt:

$$f(x + a) = f(x) + b.$$

– Die Funktion $y = f(x)$ heißt *logarithmisch*, wenn ein Zuwachs von x um einen festen Faktor a einen Zuwachs von y um einen festen Betrag b bewirkt:

$$f(x \cdot a) = f(x) + b.$$

– Die Funktion $y = f(x)$ heißt *exponentiell*, wenn ein Zuwachs von x um einen festen Betrag a einen Zuwachs von y um einen festen Faktor b bewirkt:

$$f(x + a) = f(x) \cdot b.$$

- b) Schreibweisen: – lineare Funktion $y = mx + n$,
– logarithmische Funktion $y = \log_m x + n$,
– exponentielle Funktion $y = m^x \cdot n$,
insbesondere mit $e = 2,71828\dots$ $y = e^x \equiv \exp(x)$;
 $\exp(x)$ heißt schlechthin *Exponentialfunktion*.

2. Rechenregeln für exponentielle Ausdrücke

a) Regeln bei fester Basis a

$$a^0 = 1, \quad a^1 = a, \quad a^x \cdot a^y = a^{x+y}, \quad 1/a^y = a^{-y}, \quad a^x/a^y = a^{x-y},$$

$$(a^x)^y = a^{xy}, \quad \sqrt[y]{a} = a^{1/y}, \quad \sqrt[x]{a^y} = a^{y/x}.$$

b) Regeln für Basiswechsel

$$a = b^{\log_b a}, \quad a^x = b^{x \log_b a}.$$

3. Rechenregeln für logarithmische Ausdrücke

a) Sprechweise: $\log_a b$ "Log(arithmus) b zur Basis a "
Basis stets positiv, ungleich eins: $a > 0, a \neq 1$.

b) Regeln bei fester Basis a (Basis weggelassen):

$$\log 1 = 0, \quad \log a = 1$$

$$\log(xy) = \log x + \log y, \quad \log(x/y) = \log x - \log y,$$

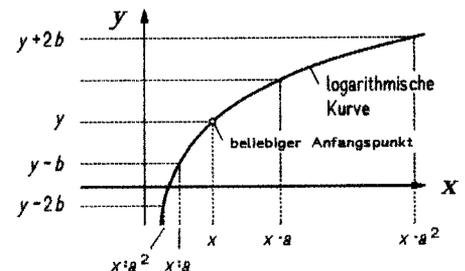
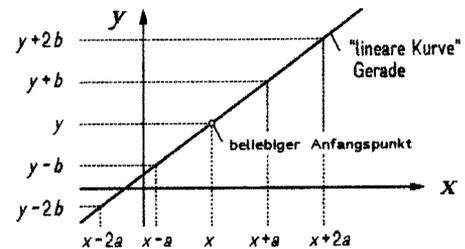
$$\log(1/x) = -\log x, \quad \log \sqrt[c]{x} = \frac{1}{c} \log x.$$

$$\log x^c = y \cdot \log x,$$

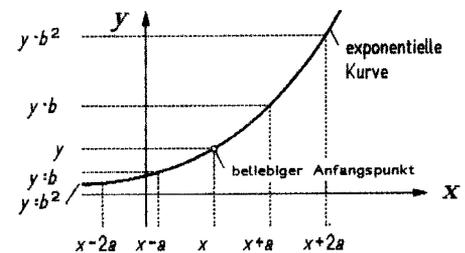
c) Regeln für Basiswechsel:

$$\log_a b = \log_a e \cdot \log_c b = \log_a c \cdot \log_c b,$$

$$\log_a b = 1/\log_b a.$$



Zur schnellen Überprüfung, ob eine gegebene Kurve logarithmisch ist, wählt man am einfachsten $a = 2$ und vergrößert oder verkleinert, ausgehend von einem beliebigen Anfangspunkt, die Abszisse wiederholt um diesen Faktor.



Zur schnellen Überprüfung, ob eine gegebene Kurve exponentiell ist, wählt man am einfachsten $b = 2$ und vergrößert oder verkleinert, ausgehend von einem beliebigen Anfangspunkt, die Ordinate wiederholt um diesen Faktor.

Gebäuchlichste Logarithmen(systeme):

natürliche (NEPERSche) Logarithmen: $\ln a = \log_e a$,
dekadische (BRIGGSche) Logarithmen: $\lg a = \log_{10} a$.
Umrechnung: $\ln a = \ln 10 \cdot \lg a$.

Umformung von Gleichungen, Operationskürzel:

Vorzeichen wechseln, Kehrwert bilden	-	1/
a addieren, subtrahieren	+ a	- a
mit a multiplizieren, durch a teilen	$\cdot a$: a
exponieren (zur Basis e bzw. a)	e^{\wedge}	a^{\wedge}
quadrieren, mit a potenzieren	$\wedge 2$	$\wedge a$
Wurzel ziehen (Quadratwurzel, a -te)	$\sqrt{\quad}$	$\sqrt[a]{\quad}$
logarithmieren (zur Basis e bzw. a)	\ln	\log_a
Sinus, Kosinus	\sin	\cos
usw. usf.