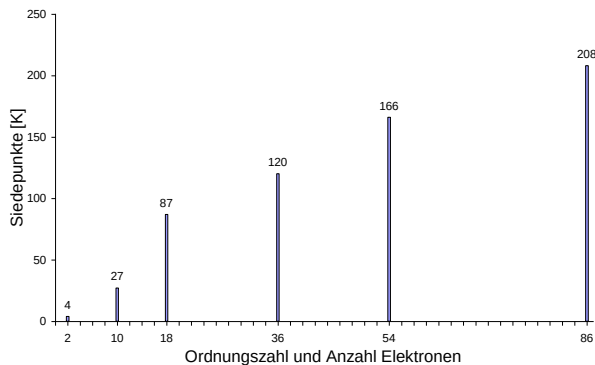


Kapitel 4:

Anziehende Kräfte zwischen Stoffteilchen

Bereits im letzten Kapitel wurde mehrfach betont, welche Bedeutung Schmelz- und Siedepunkte als Maß für Kohäsionskräfte haben. Die Bedeutung der Kohäsionskräfte ist groß: Sie sind verantwortlich dafür, dass Stoffe (und damit die Welt wie wir sie kennen) überhaupt in fester oder flüssiger Form existieren. Sie sind ebenso dafür verantwortlich, dass sich Öl nicht mit Wasser mischt, wie für die Weitergabe des genetischen Codes. Die Ursache der Kohäsionskräfte konnte bisher aber nur für Metalle (positive Atomrümpfe, bindendes Elektronengas aus Valenzelektronen) und für Ionenverbindungen (elektrostatische Anziehung zwischen positiven und negativen Ionen) erklärt werden. Beim Sonderfall der Atomkristalle sind die Bindungen zwischen den Stoffteilchen gleichzusetzen mit den Elektronenpaarbindungen zwischen den Atomen. Soll Quarz schmelzen, so müssen notgedrungen kovalente Bindungen gespalten werden. Keine Erklärung hatten wir aber bisher für die wichtige Klasse der molekularen Stoffe. Moleküle sind per Definition ungeladen, deshalb scheint es keine Kräfte zwischen Molekülen geben zu können. Dass trotzdem eine Erklärung gefunden wurde, das verdanken wir dem niederländischen Physiker JOHANNES VAN DER WAALS (Nobelpreis 1910). Sie beruht auf der Beobachtung, dass sogar Edelgase (ungeladene, einatomige, kugelige Stoffteilchen) Kohäsionskräfte aufweisen. Die so genannten van der Waals'schen Kräfte sind das Thema des ersten Lernschrittes von diesem Kapitel. Die van der Waals'schen Kräfte können aber nicht für alle molekulare Stoffe befriedigende Interpretationen bzgl. der Kohäsionskräfte liefern. Molekülgeometrien und Elektronegativitätswerte spielen eine Rolle bei den Dipol-Dipol-Bindungen und bei den Wasserstoffbrücken (anschließende Lernschritte). Weil dieselben Kräfte auch für das Löslichkeitsverhalten von Stoffen in Flüssigkeiten und für die besondere Natur des Wassers verantwortlich sind, kommen diese Themen auch in diesem Kapitel zur Sprache.



Die Siedetemperaturen der Edelgase in Abhängigkeit der Elektronenzahl

⇒ Waschmittel, Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt

Kurzlebige Dipole: VAN DER WAALSsche Kräfte

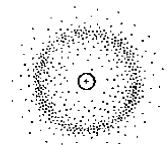
Kapitel 4: Kräfte zwischen Stoffteilchen

Bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel wurde erwähnt, dass sogar ungeladene Teilchen wie Edelgasatome untereinander anziehende Wechselwirkungen aufbauen. Da die Stärke dieser Kräfte allein von der Gesamtzahl der Elektronen abhängt, kann das Modell auf alle Teilchen mit Elektronen angewendet werden. Weil sie in der Regel schwach sind, fallen sie aber nur bei Edelgasen und molekularen Stoffen ins Gewicht, in denen nicht andere, stärkere Kräfte dominieren.

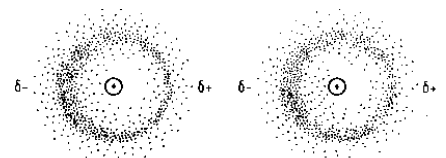
Das Zustandekommen der VAN DER WAALSschen Kräfte lässt sich so erklären, dass in Stoffteilchen fortwährend kurzfristige Ladungsverschiebungen stattfinden. Elektronenhüllen sind „bewegte Systeme“; daher ist es möglich, dass die rechts oben stehende gezeichnete symmetrische Ladungsverteilung (erkennbar an der gleichmäßigen Punktierung) kurzfristig gestört wird (Abbildung darunter links):

Die linke Hälfte der Elektronenhülle ist etwas elektronenreicher, wodurch hier ein negativer Pol δ^- , eine sog. negative Partialladung (Teil-Ladung, da nur ein Bruchteil einer Elementarladung) resultiert. Selbstverständlich fehlt dieser Anteil der Elektronenhülle auf der Gegenseite, so dass hier ein genau gleichstarker positiver Pol δ^+ , eine positive Partialladung vorliegt. Wie die beiden unten rechts stehenden Abbildungen zeigen, tritt zwischen entgegengesetzt geladenen Polen benachbarter Edelgasatome eine anziehende Kraft auf.

Solche sehr kurzlebige, aber immer wieder entstehende Dipole (di bedeutet zwei, Dipol also ein Teilchen mit zwei Polen), deren Stärke mit der Anzahl der im Stoffteilchen vorhandenen Elektronen (nicht nur Valenzelektronen!) zunimmt, sind alleinige Ursache von anziehenden Kräften in Edelgasen und vielen molekularen Stoffen.



Ladungsverteilung symmetrisch



Ladungsverteilung asymmetrisch
Anziehung zwischen δ^+ und δ^-

L 25

Fragen zu L 25

1. Reihen Sie die Elementarstoffe der VII. Hauptgruppenelemente, Halogene genannt, (F_2 , Cl_2 etc.) nach steigenden Siedepunkten ein.
2. Vergleichen Sie die Kohäsion im Methan CH_4 und Propan C_3H_8 .
3. Der Schmelzpunkt von Methan CH_4 beträgt $-182^\circ C$ und der von Propan C_3H_8 $-190^\circ C$! Ist diese Tatsache für Sie plausibel oder nicht? Vergleichen Sie dazu auch mit der Frage 1 in L *Schmelz- und Siedepunkte*.

Permanente Dipole: Dipol-Dipol-Bindung

Kapitel 4: Kräfte zwischen Stoffteilchen

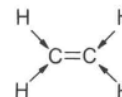
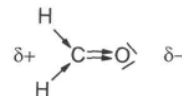
Ein zuverlässiges Maß für die zwischenmolekularen Kräfte ist der Siedepunkt (die Gitterstabilität, wofür der Schmelzpunkt ein Maß ist, hängt auch von der Regelmäßigkeit der Gitterkräfte in allen Raumrichtungen ab).

Wir vergleichen nun die Siedepunkte der Stoffe Formaldehyd CH_2O ($-21\text{ }^\circ\text{C}$) und Ethen C_2H_4 ($-104\text{ }^\circ\text{C}$). Da beide Molekülarten 16 Elektronen aufweisen, sollten die VAN DER WAALSSchen Kräfte und daraus folgend die Siedepunkte etwa gleich hoch sein. Die Siedepunkte zeigen aber, dass die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen CH_2O viel größer sind als zwischen den Molekülen C_2H_4 . Dies beruht darauf, dass zwischen den Molekülen CH_2O zusätzlich zu den VAN DER WAALSSchen Kräften die sog. Dipol-Dipol-Bindung auftritt.

In der nebenstehenden Valenzstrichformel des Formaldehyd-Moleküls sind die Elektronenpaare (Striche) mit Pfeilspitzen versehen. Sie bringen zum Ausdruck, dass die Bindungselektronen nicht zu gleichen Anteilen den beiden Atomen gehören, sondern mehr von demjenigen Atom beansprucht werden, auf das der Pfeil zeigt. Es handelt sich dabei um dasjenige Atom, das die größere Elektronegativität (EN) hat. In solchen Fällen liegt eine permanente (bleibende) Ladungsverschiebung vor und die Bindung wird als polar bezeichnet. Die polaren Bindungen in einem Molekül können im Gesamtmolekül einen permanenten Dipol erzeugen, wenn sie wie in Formaldehyd tendenziell in die selbe Richtung zeigen. Die Anziehung zwischen permanenten Dipolen von zwei Molekülen wird Dipol-Dipol-Bindung genannt.

Beim Ethenmolekül C_2H_4 sind zwar die Bindungselektronen der kovalenten Bindungen zwischen C und H auch nach C hin verschoben, aber das Gesamtmolekül hat eine völlig symmetrische Ladungsverteilung; es hat trotz schwach polaren Bindungen keinen permanenten Dipol, resp. es ist als ganzes Molekül gänzlich unipolar. Zwischen diesen Molekülen treten nur VAN DER WAALSSche Kräfte auf.

Bindungen gelten allgemein als stark polar, wenn die Differenz der EN-Werte der beteiligten Atom 0.9 oder größer ist. Bei kleineren EN-Differenzen sind Bindungen weniger polar und tragen entsprechend weniger zur Dipolnatur von Molekülen bei. Aber auch polare Bindungen führen erst bei geeigneter Molekülgeometrie zu einem Moleküldipol, wie das Beispiel C_2H_4 zeigt.



L 26

Fragen zu L 26

1. Wie groß sind die EN-Differenzen der kovalenten Bindungen in CH_2O und C_2H_4 ?
2. Welches der beiden Moleküle CCl_4 und CH_2Cl_2 ist ein permanenter Dipol? Beweisen Sie Ihre Meinung anhand der Valenzstrichformeln.
3. Welche Luftbestandteile (N_2 , O_2 , CO_2 , Edelgase) sind permanente Dipole?

Wasserstoffbrücken

Kapitel 4: Kräfte zwischen Stoffteilchen

Die Dipol-Dipol-Bindung ist besonders stark, wenn sog. Wasserstoffbrücken vorliegen. Diese Art zwischenmolekularer Kräfte ist in Lebewesen von erstrangiger Bedeutung und bestimmt im Wesentlichen das Löslichkeitsverhalten von Molekularstoffen.

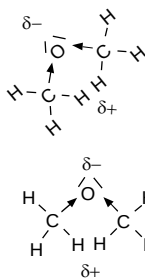
Wasserstoffatome haben in Molekülen neben dem bindenden Elektronenpaar keine weiteren Elektronen. Der Rest des Atoms besteht nur noch aus dem Kern. Dies ist das Besondere gegenüber allen anderen Atomarten. Die positive Ladung, welche vom bindenden Elektronenpaar gebunden wird, ist daher auf das kleine Volumen des Kerns konzentriert. Hängen nun H-Atome an den besonders stark elektronegativen (elektronensaugenden) O- oder N-Atomen (der Sonderfall H-F wird wegen seiner geringen Bedeutung nicht berücksichtigt) so sind die Protonen (H-Kerne) von Elektronen weitgehend entblößt; sie wirken daher als „stark positiv geladene Spitzen“ nach außen. Solche H-Atome (an N oder O hängend) nennt man „aktive Stellen für Wasserstoffbrücken“.

„Passive Stellen für Wasserstoffbrücken“ sind Stellen, an denen die aktiven Stellen „andocken“ können. Es handelt sich dabei um nicht bindende Valenzelektronenpaare an O- oder N-Atomen, aber nur wenn diese Atome Teil des negativen Pols in einem Molekül mit Dipolcharakter sind.

Die besonders starke Dipol-Dipol-Anziehung, die durch H-Brücken zustande kommt, zeigt ein Vergleich der Siedepunkte der beiden untenstehenden Molekularstoffe. Beide Moleküle haben die Summenformel C_2H_6O und somit gleiche VAN DER WAALSsche Kräfte. Zudem haben beide Moleküle permanente Dipole! Aber nur zwischen Ethanolmolekülen sind H-Brücken (eine H-Brücke ist mit gestrichelter Linie eingezeichnet) möglich, da jedes von ihnen zwei passive und eine aktive Stelle hat. Zwischen Dimethylethermolekülen können keine H-Brücken ausgebildet werden, da keine aktiven Stellen vorliegen (nur zwei passive an O vorhanden)!

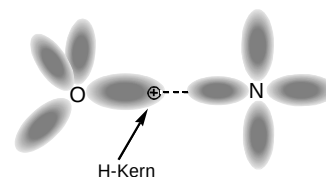
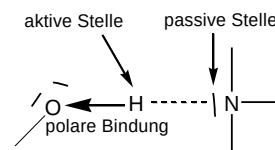
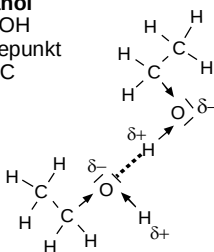
Dimethylether

CH_3OCH_3
Siedepunkt
 $-25^\circ C$



Ethanol

C_2H_5OH
Siedepunkt
 $+78^\circ C$



Oben: Wasserstoffbrücke gezeichnet mit Valenzstrichformeln.

Unten: Dieselbe Situation ergänzt mit Elektronenwolken. Es wird ersichtlich, dass wegen der Polarität der O-H-Bindung, das Proton (aktive Stelle) das Orbital am N wenigstens teilweise als Bindungselektronenpaar akzeptieren kann.

L 27

Fragen zu L 27

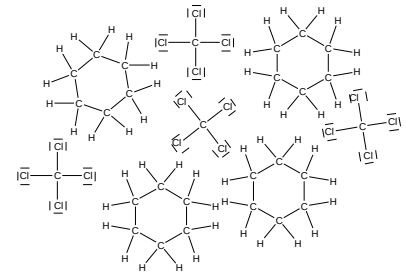
1. Wie viele aktive und passive Stellen für H-Brücken hat ein Wassermolekül?
2. Wie viele H-Brücken können die Moleküle Ethanol und Dimethylether mit (viel) Wasser bilden?
3. Haben die Teilchen der Luft (N_2 , O_2 , CO_2 , Edelgase) Stellen für H-Brücken?

Löslichkeit von Flüssigkeiten

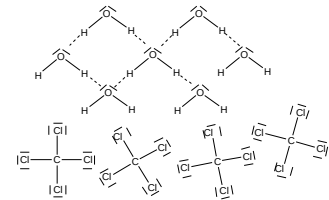
Kapitel 4: Kräfte zwischen Stoffteilchen

Cyclohexan, eine benzinähnliche Flüssigkeit, besteht aus ringförmigen Molekülen der Summenformel C_6H_{12} , die wegen ihrer Symmetrie völlig unpolar sind. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass Kohlenwasserstoffmoleküle (nur aus Kohlenstoff C und Wasserstoff H bestehend) auch dann praktisch unpolar sind, wenn sie nicht symmetrisch gebaut sind!

Gibt man nun zu einer bestimmten Menge Cyclohexan (Dichte = 0,78 kg/Liter), eine gleichgroße Menge der Flüssigkeit Tetrachlormethan CCl_4 mit der Dichte von 1,6 kg/L, so entsteht nach kurzem Schütteln ein einheitliches Stoffsystem. Wegen der Wärmebewegung durchmischen sich die Moleküle der beiden Stoffe vollständig. Es findet also keine Trennung aufgrund der stark unterschiedlichen Dichte (und damit dem spezifischen Gewicht) der beiden Stoffe statt! (Nebenstehende Abbildung oben.)



Gibt man aber zu einer bestimmten Menge Tetrachlormethan den Stoff Wasser mit der Dichte 1,0 kg/L und schüttelt zwecks Durchmischung, so erscheint das farblose Stoffsystem weiß, weil kleinste Tröpfchen der beiden ineinander unlöslichen Flüssigkeiten das weiße Tageslicht reflektieren (wie feinstverteiltes Eis, d. h. Schnee). Lässt man das Stoffgemisch stehen, bilden sich zwei flüssige Phasen: unten das schwerere Tetrachlormethan und darüber das leichtere Wasser. Die Phasengrenze zwischen den beiden Flüssigkeiten ist sichtbar, ähnlich wie man die Oberfläche einer Flüssigkeit in einem Gefäß sieht. (Unter einer Phase eines Stoffsystems versteht man einen einheitlich erscheinenden Bereich des betreffenden Systems.) Der Grund für die Trennung der ineinander nicht löslichen Flüssigkeiten liegt in der Fähigkeit der Wassermoleküle unter sich Wasserstoffbrücken auszubilden. Die Wassermoleküle suchen sich geradezu, bilden Tropfen und verdrängen die Tetrachlormethanmoleküle. Diese bilden dann "notgedrungen" eine separate Phase. (Nebenstehende Abbildung unten.)



Etwas anderes beobachtet man, wenn statt des Stoffes Tetrachlormethan der Stoff Methanol (CH_3OH) mit Wasser gemischt wird. In diesem Fall wird sich wiederum nur eine Phase bilden (also Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander), da sich Methanol mit seinen drei Stellen für H-Brücken in das Netzwerk der H-Brücken von Wasser integrieren kann. Es gilt bei solchen Überlegungen zu berücksichtigen, dass eine H-Brücke nicht einen beliebig großen wasserunlöslichen Molekülrest in die Lösung "mitschleppen" kann. Bei Methanol ist der Rest CH_3 - offensichtlich genügend klein und stört nicht.

L 28

Fragen zu L 28

1. Was wird man beobachten, wenn man $C_6H_{12}(l)$ mit $H_2O(l)$ schüttelt und das System anschließend stehen lässt?
2. Propanol $C_3H_7OH(l)$ ist gut wasserlöslich, Butanol $C_4H_9OH(l)$ hingegen weniger und Pentanol $C_5H_{11}OH(l)$ ist nicht wasserlöslich. Warum nimmt die Wasserlöslichkeit der drei genannten Moleküle in dieser Reihenfolge ab, wo doch alle die gleiche Anzahl Wasserstoffbrücken bilden können?
3. Aceton ist sowohl in Wasser, wie auch in Cyclohexan löslich. Warum?



Ion-Dipol-Bindung

Kapitel 4: Kräfte zwischen Stoffteilchen

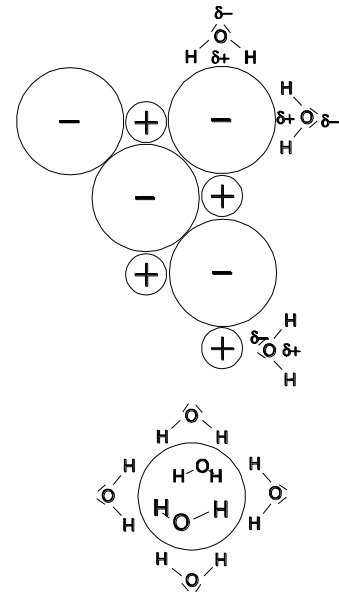
Kochsalz ist (wie alle Salze) bei Raumtemperatur fest. Die Gitterkräfte vermögen also bei dieser Temperatur der Eigenbewegung der Ionen standzuhalten. Gibt man nun aber Wasser von Raumtemperatur zu (die Eigenbewegung der Teilchen wird also nicht verstärkt), so beginnt der Gitterverband auseinander zu fallen; die einzelnen Ionen lösen sich ab und treten in die flüssige Phase über.

Aus dieser Beobachtung folgt zwingend, dass die Anwesenheit von Wassermolekülen auf irgendeine Weise die Gitterkräfte schwächen muss. Dies kommt dadurch zustande, dass sich Wassermoleküle über eine sog. Ion-Dipol-Bindung an die Ionen an der Kristalloberfläche anlagern. Die negativen Ionen üben dabei eine anziehende Kraft auf die positiven Pole der Wassermoleküle aus, die positiven Ionen eine auf die negativen Pole und umgekehrt. Auf die Nachbarionen wirken die Pole des Dipols hingegen abstoßend, was die Gitterkräfte in diesem Bereich schwächt. (Nebenstehend wirken die Pole $\delta+$ der Wassermoleküle auf die positiven Ionen oder auch wie unten gezeigt $\delta-$ auf die negativen Ionen abstoßend).

Oberflächenteilchen der Kristallecken (Eckteilchen) werden am schwächsten an den Kristall gebunden, weil sie am wenigsten Bindungspartner haben. Zudem können sich an den Eckteilchen am meisten Wassermoleküle anlagern und somit die Bindung an den Kristall stärker lockern. Daher gehen praktisch nur Eckteilchen in Lösung; das Auflösen von Kristallen erfolgt immer von den Ecken her.

In wässriger Lösung liegen die Ionen von Salzen dann hydratisiert vor, d. h. sie sind durch Ion-Dipol-Bindung allseitig von Wassermolekülen umgeben; es liegen sog. Aquakomplexe vor. Oft beträgt die Zahl der Liganden von Aquakomplexen 6, d. h. die Wasserliganden sind in den Ecken eines Oktaeders um das Zentral-Ion angeordnet.

Es dürfte einleuchten, dass die Löslichkeit von Salzen von der Temperatur (Eigenbewegung der Stoffteilchen) und von der Gitterstabilität abhängt. Als Regel kann man sich merken, dass Salze aus Hauptgruppenelementen dann gut wasserlöslich sind, wenn mindestens die eine Ionenart nur einfach geladen ist! Gewisse Ausnahmen machen die kleinen Ionen Li^+ und F^- (hohe Ladungsdichte an der Oberfläche).



L 29

Fragen zu L 29

1. Warum kann man durch Umrühren den Auflösenvorgang sehr stark beschleunigen?
2. Welche der nachstehenden Salze sind gemäß Löslichkeitsregel kaum wasserlöslich: Na_2S , Al_2O_3 , KBr ?
3. Warum löst sich das gut wasserlösliche Kochsalz nicht in Cyclohexan?

Die Besonderheiten des Wassers

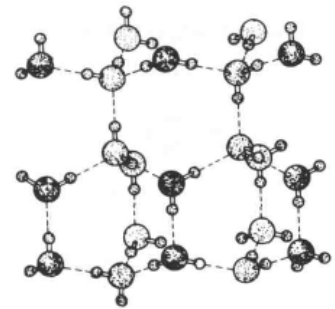
Kapitel 4: Kräfte zwischen Stoffteilchen

Eis ist leichter als Wasser. Daher müssen die Wassermoleküle H_2O im Eis weniger dicht gepackt sein. Der Eiskristall enthält Löcher, sog. Hohlräume.

Die nebenstehende Abbildung zeigt, wie der Eiskristall aufgebaut ist. Allerdings muss man sich die Wassermoleküle voluminöser vorstellen. Jedes Wassermolekül bildet vier Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) mit vier Nachbarmolekülen, welche tetraedrisch angeordnet sind. Wegen der gewinkelten Gestalt der Moleküle H_2O ergeben sich dadurch Hohlräume. Der beschriebene Bau des Stoffes Wasser ist in dieser Art einzigartig. Kein anderes Molekül vermag all seine Atome (außer die an der Oberfläche) großräumig durch Wasserstoffbrücken mit Nachbarmolekülen zu verbinden. Die maximale Vernetzung mittels Wasserstoffbrücken ist unter anderem verantwortlich für den relativ hohen Siedepunkt verglichen mit ähnlich großen Molekülen, wie z.B. Ammoniak NH_3 (-33°C).

Wird Eis erwärmt, so verhält es sich wie jeder Feststoff; es dehnt sich geringfügig aus. Beim Schmelzen jedoch verhält sich der Stoff Wasser anders; das Volumen nimmt um etwa 1/11 (9 %) ab (sog. Anomalie des Wassers). Dies beruht darauf, dass beim Schmelzen etwa 50 % der Hohlraumstruktur abgebaut wird. Auch in flüssigem Wasser existieren eisähnliche Bereiche (sog. Clusters) mit Hohlraumstruktur, die bei 0°C im Mittel etwa 450 H_2O -Moleküle umfassen und in deren Hohlräumen Luftmoleküle vorliegen.

Erwärmt man Wasser von 0°C , so nimmt das Volumen bis 4°C geringfügig ab, weil die Clusters kleiner werden. Bei 4°C hat Wasser die größte Dichte (1 kg/L). Bei weiterem Erwärmen werden die Clusters zwar noch kleiner, wegen dem zunehmenden Platzbedarf der Stoffteilchen wegen der Wärmebewegung verhält sich Wasser aber trotzdem wie andere Flüssigkeiten, d. h. es dehnt sich etwas aus (Dichte bei 100°C : 0,96 kg/L).



L 30

Fragen zu L 30

1. Fische leben von dem in den Hohlräumen eingeschlossenen Sauerstoff, können aber in warmem Wasser schlechter atmen als in kaltem. Warum?
2. Ammoniakmoleküle besitzen wie Wasser vier Stellen für H-Brücken. Trotzdem vermögen sie nicht alle ihre Atome großräumig über Wasserstoffbrücken mit anderen Ammoniakmolekülen zu vernetzen. Was ist anders im Vergleich mit Wassermolekülen?
3. Mischt man Wasser mit wasserlöslichen Flüssigkeiten, so beobachtet man, dass Luft entweicht und dass das Volumen der Mischung kleiner ist als das Volumen der beiden Flüssigkeiten zusammen. Warum?

Erfolgskontrolle zu Kapitel 4

1. Worauf beruht der Unterschied der Siedepunkte von Ethan C_2H_6 ($-89\text{ }^\circ\text{C}$) und Ethen C_2H_4 ($-104\text{ }^\circ\text{C}$)?
2. Erklären Sie die unterschiedliche Kohäsion in den Verbindungen CH_2O (Siedepunkt $-21\text{ }^\circ\text{C}$) und C_2H_6 (Siedepunkt $-89\text{ }^\circ\text{C}$).
3. Worauf beruht der höhere Siedepunkt ($+65\text{ }^\circ\text{C}$) des Methanols CH_3OH gegenüber dem des Formaldehyds CH_2O ($-21\text{ }^\circ\text{C}$)?
4. Cyclohexan C_6H_{12} siedet bei $81\text{ }^\circ\text{C}$, Methanol CH_3OH bei $65\text{ }^\circ\text{C}$. Interpretieren Sie diesen Sachverhalt.
5. Sowohl Propan-2-ol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ als auch Aceton CH_3COCH_3 sind mit Wasser mischbar. Erklären Sie diesen Sachverhalt.
6. Welcher Stoff von Aufgabe 5 muss den höheren Siedepunkt haben? Begründen.
7. Die Flüssigkeiten CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ sind mit Wasser mischbar, die Flüssigkeit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ hingegen kaum (knapp 1 %) wasserlöslich. Worauf beruht der Unterschied?
8. Wie viele aktive und passive Stellen für Wasserstoffbrücken hat das Molekül des Ethan-1,2-diols $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ (sog. Glykol)?
9. Beurteilen Sie die Löslichkeit der Flüssigkeit Glykol (siehe vorangehende Frage) in Wasser und in Cyclohexan $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$.
10. Beurteilen Sie die Löslichkeit der Salze Calciumchlorid und Calciumoxid in Wasser und Cyclohexan.
11. Bei welchen der folgenden Salzen kann man die Wasserlöslichkeit nicht beurteilen und warum nicht? MgS , Na_3PO_4 , NH_4Cl , ZnCl_2 , BaCl_2 .
12. Warum bilden sich Luftkügelchen in der Flüssigkeit, wenn wasserlösliche Stoffe in Wasser aufgelöst werden?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 4

1. Beide Moleküle sind unpolar. Ethanmoleküle haben mehr Elektronen (18 statt 16); somit wirken etwas stärkere VAN DER WAALSsche Kräfte.
2. Wären nur VAN DER WAALSsche Kräfte wirksam, so hätten wir analoge Verhältnisse wie bei Antwort 1. Die Moleküle CH_2O sind jedoch permanente Dipole.
3. Beide Moleküle sind permanente Dipole. Die Siedepunktdifferenz kann nicht auf der Differenz der VAN DER WAALSschen Kräfte beruhen. Die viel größere Differenz (86 °C) beruht auf der besonders starken Dipol-Dipol-Bindung: zwischen CH_3OH -Molekülen sind H-Brücken möglich.
4. Cyclohexanmoleküle haben 48 Elektronen, Methanolmoleküle nur 18. Obwohl zwischen Methanolmolekülen H-Brücken möglich sind, bewirken die wesentlich größeren VAN DER WAALSschen Kräfte eine größere Kohäsion im Cyclohexan.
5. Die nebenstehenden Valenzstrichformeln zeigen, dass die Moleküle je zwei passive (und Propan-2-ol zusätzlich eine aktive) Stellen für H-Brücken mit Wasser haben.

$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O} \\ & \diagdown & \parallel \\ & \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & \diagup & \diagup \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{O} & - & \text{H} \\ & \diagdown & & \diagup & \diagup & & \\ & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{H} \\ & \diagup & & \diagdown & \diagdown & & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$$
6. Propan-2-ol (Siedepunkt 83 °C), da H-Brücken möglich sind. Beim Aceton (Siedepunkt 56 °C) fehlen die aktiven Stellen.
7. Beim Molekül $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist der wasserunlösliche Kohlenwasserstoffrest $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ so groß, dass die sich suchenden Wassermoleküle unter sich intensivere Bindungen (Wasserstoffbrücken) eingehen.
8. Nebenstehend ist ersichtlich, dass Glykolemoleküle 2 aktive und 4 passive Stellen für H-Brücken haben. Darum siedet Glykol bei +198°C.

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown & \diagup & \diagdown & \diagup \\ & \text{C} & - & \text{C} & \\ & \diagup & \diagdown & \diagup & \diagdown \\ \text{H} & - & \text{O} & - & \text{I} & & \text{I} & - & \text{O} & - & \text{H} \end{array}$$
9. Glykol ist mit Wasser mischbar (in jedem beliebigen Verhältnis löslich), da viele H-Brücken möglich sind, aber unlöslich in Cyclohexan (die Glykolemoleküle suchen sich stark).
10. Gemäß den Löslichkeitsregeln (einfache Ionen der Hauptgruppenelemente, mindestens eine Ionenart einfach geladen) ist CaCl_2 wasserlöslich und CaO ($\text{Ca}^{2+}/\text{O}^{2-}$) nicht. In Cyclohexan sind beide nicht löslich, da den Cyclohexanmolekülen die Möglichkeit zur Ausbildung von Ion-Dipol-Bindungen fehlt.
11. Nur ZnCl_2 : Zn ist kein Hauptgruppenelement.
12. Moleküle von löslichen Stoffen "beschäftigen" H-Brücken von Wassermolekülen, die Hohlraumstruktur wird zerstört, die Luft in den Hohlräumen entweicht.

Kapitel 5:

Reaktion und Energie

Ständig laufen in und um uns Stoffumwandlungen (=chemische Reaktionen) ab. Dank diesen ist es uns möglich Nahrungsmittel zu verwerten oder aus Rohstoffen gewünschte Güter herzustellen. Es ist daher eine zentrale Frage, wann, warum und wie überhaupt chemische Reaktionen eintreten.

Zur Beschreibung von Reaktionen verwenden die Chemiker Gleichungen. Sie beinhalten einerseits Stoffformeln oder Stoffteilchenformeln und andererseits die Mengenverhältnisse der Stoffe oder Stoffteilchen bei der Reaktion. Im folgenden Kapitel wird dieser Formalismus anhand von bekannten und auffälligen Reaktionen, den Verbrennungen, erläutert.

Im Zusammenhang mit Verbrennungsreaktionen drängt sich auch die Frage nach dem Energieumsatz bei Reaktionen auf. Fast alle Reaktionen sind von einer Energieabgabe oder -aufnahme begleitet, nur ist sie selten so offensichtlich wie bei den Verbrennungen. Auf welche Art und Weise diese chemische Energie in Stoffen gebunden ist, wird ebenfalls in diesem Kapitel behandelt.

Für das bessere Verständnis der nächsten Lernschritte sind die folgenden Angaben hilfreich:

Verbrennungen sind Reaktionen, bei denen Licht und Wärme frei wird. Die im Alltag erfolgenden Verbrennungen sind immer Reaktionen eines kohlenstoffreichen Brennstoffs (Holz, Brennsprit, Benzin usw.) mit dem Sauerstoff der Luft. Die Luft besteht zwar größtenteils aus Stickstoff N_2 (78%), an Verbrennungsreaktionen nehmen aber nur die Sauerstoffmoleküle O_2 (21%) teil. Als neue Stoffe entstehen in der Regel Wasser (H_2O), Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO) oder Ruß (C). Bei vollständiger Verbrennung (z.B. im Labor mit reinem Sauerstoff) entsteht ausnahmslos CO_2 als kohlenstoffhaltiges Produkt. In der Praxis erfolgt eine Verbrennung wegen ungenügender Durchmischung der Brennstoffe mit Luft aber nur unvollständig, so dass auch Kohlenstoffverbindungen mit weniger als zwei Sauerstoffatomen pro C-Atom auftreten oder dass sogar Ruß (fast reiner Kohlenstoff) entsteht.



⇒ Energie in Nahrungsmitteln,
Bindungsenthalpien,
Bildungsenthalpien, Entropie,
Bunsenbrenner

Reaktionsgleichungen

Kapitel 5: Reaktion und Energie

Bei vollständigen Verbrennungen entstehen aus den C- und H-Atomen der Brennstoffe Kohlendioxidgas $\text{CO}_2(\text{g})$ und Wasserdampf $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Wir betrachten nun die vollständige Verbrennung des Erdgases Methan $\text{CH}_4(\text{g})$.

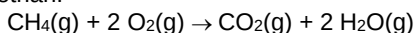
Reaktionspartner des Brennstoffs $\text{CH}_4(\text{g})$ ist der Luftsauerstoff $\text{O}_2(\text{g})$. Diese beiden Gase sind die Ausgangsstoffe (auch Edukte oder Reaktanden genannt) unserer Verbrennungsreaktion. Die entstehenden Stoffe $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ werden Reaktionsprodukte (Endstoffe) genannt.

Bei Reaktionsgleichungen stellt man Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte einander gegenüber, die Ausgangsstoffe links und die Reaktionsprodukte rechts vom Reaktionspfeil ($\rightarrow$), der die Bedeutung hat „wird überführt in“ oder „reagiert zu“. Die vollständige Verbrennung von Methan könnte also wie folgt beschrieben werden:

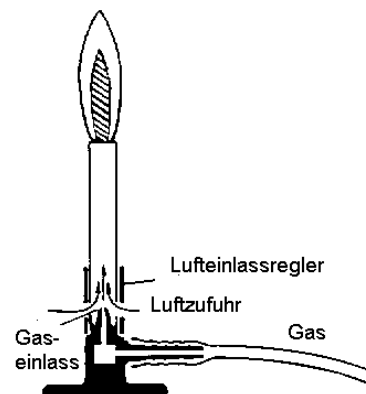


Dies wäre einfach eine Abkürzung für die Aussage, dass aus den Ausgangsstoffen Methangas und Sauerstoffgas die Reaktionsprodukte Kohlendioxidgas und Wasserdampf entstehen.

In der Chemie ist es aber üblich, solche Aussagen als Reaktionsgleichungen zu formulieren, entsprechend algebraischen Gleichungen. Bei Reaktionsgleichungen müssen links- und rechts vom Reaktionspfeil gleich viele Elementarteilchen stehen; bei Reaktionen von Molekülen (ungeladene Stoffteilchen) genügt es, die Art und Anzahl der Atome in Übereinstimmung zu bringen. Da aus einem Molekül CH_4 gerade 1 CO_2 -Molekül (haben je ein C-Atom) und zwei Wassermoleküle (haben insgesamt vier H-Atome) entstehen, werden dazu 4 O-Atome oder 2 Moleküle O_2 benötigt. Somit lautet die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Methan:



Koeffizienten 1 (vor $\text{CH}_4(\text{g})$ und $\text{CO}_2(\text{g})$) werden nicht geschrieben.



Der Bunsenbrenner wird im Labor zum Heizen verwendet. Er wird meist mit Erdgas betrieben, einem Gasgemisch, das zum überwiegenden Teil aus Methan besteht.

L 31

Fragen zu L 31

1. Geben Sie die Reaktionsgleichung an für $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (vollständige Verbrennung).
2. Formulieren Sie die vollständige Verbrennung von Oktandampf $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$.
3. Wie lautet die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

Reaktionsgleichungen und Partikelgleichungen

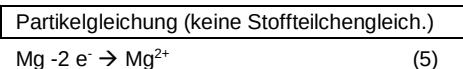
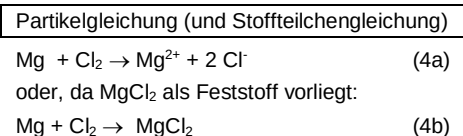
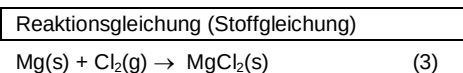
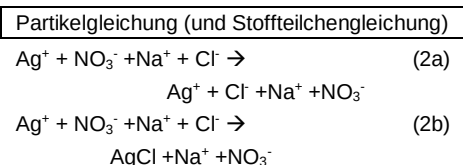
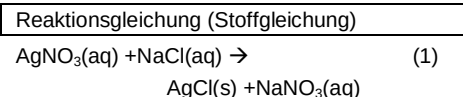
Kapitel 5: Reaktion und Energie

Die Gleichung $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ist eigentlich eine Gleichung, welche Formeln von Stoffteilchen enthält, die die betreffenden Stoffe bilden. Wir entnehmen ihr aber zugleich die Information, dass Methangas mit Sauerstoffgas zu Kohlendioxidgas und Wasser reagiert. Wir erhalten also zugleich Informationen auf Stoffebene wie auch auf Stoffteilchenebene. Bereits in *Kapitel 2, L Stoffteilchen* wurde darauf hingewiesen, dass Unterschiede zwischen der Formulierung auf Teilchenebene und Stoffebene auftreten können wenn Ionenverbindungen beteiligt sind. Ionen sind geladene Stoffteilchen, Stoffe sind immer ungeladen. Man kann chemische Gleichungen mit Stoffteilchenformeln oder mit Stoffformeln formulieren. Die Aussagekraft ist nicht immer dieselbe, wie folgende zwei Beispiele zeigen:

1. Die Gleichung (1) beschreibt das Entstehen eines unlöslichen Feststoffes $\text{AgCl}(\text{s})$ beim Zusammengeben der beiden Lösungen $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq})$. Formuliert man die Reaktionsgleichung als Stoffteilchengleichung, ergibt dies die Gleichung (2a): Die Ionen haben keine Veränderung erfahren, es hat nur ein Ionentausch in den Salzen stattgefunden, was in dieser Formulierung nicht ersichtlich ist. Verursacht wird dieser durch die offenbar stärkere ionische Anziehung in AgCl . Aufschlussreicher ist die alternative Formulierung (2b), in der für feste Salze die Formeleinheit für das Stoffteilchen steht.
2. Die Verbrennung von Magnesiummetall in Chlorgas zu Magnesiumchlorid wird wie in Gleichung (3) formuliert. Erst in der mit Ionenformeln geschriebenen Gleichung (4a) werden die Veränderungen an Mg und Cl_2 sichtbar, im Gegensatz zur Formulierung mit der Formeleinheit (MgCl_2) als Stoffteilchen des Feststoffes (4b).

Wir merken uns Folgendes:

- Man kann chemische Reaktionen entweder auf Stoffebene (Reaktionsgleichung) oder auf Teilchenebene (Partikelgleichung) formulieren, je nachdem welche Aussage erfolgen soll.
- Reaktionsgleichung und Partikelgleichung unterscheiden sich wenn Ionenverbindungen beteiligt sind und die Ionen in Ionenformeln geschrieben werden.
- Partikelgleichungen sind häufig Stoffteilchengleichungen, das Wort Partikel schließt aber auch andere Teilchen mit ein. Die Formulierung der Elektronenabgabe bei der Bildung des Magnesium-Ions z.B. ist nur als Partikelgleichung formulierbar. Mehr dazu in Kap. 8



L 32

Fragen zu L 32

1. Welche Formeln haben die Stoffteilchen in den folgenden Stoffen? Ionen mit Ionenformeln beschreiben.
 Na_3PO_4 , CO_2 , NH_4Cl , HCl , NaHSO_4 , BaSO_4
2. Wie lauten Partikelgleichung und Reaktionsgleichung für die Verbrennung von elementarem Wasserstoff mit elementarem Sauerstoff zu Wasser?
3. Gießt man gelöstes Bariumchlorid $\text{BaCl}_2(\text{aq})$ zu gelöstem Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ entsteht ein weißer, unlöslicher Feststoff (BaSO_4) und gelöstes Kochsalz. Wie lauten Partikelgleichung, Reaktionsgleichung für diesen Vorgang?

Die Stoffmengeneinheit Mol

Kapitel 5: Reaktion und Energie

Stoffteilchen sind viel zu klein um mit unseren Sinnen wahrgenommen zu werden. Stoffe, die wir handhaben können - auch wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt - bestehen immer aus einer unvorstellbar großen Menge der jeweiligen Stoffteilchen. Daher war es notwendig, für abwägbare Stoffportionen eine sehr große Stückzahl für die Stoff(teilchen)menge einzuführen, das sog. Mol:

$$1\text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$$

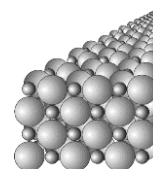
Diese sehr große Stückzahl (gewissermaßen das Chemikerdutzend) wurde deswegen eingeführt, weil folgende (sehr praktische!) Beziehung gilt: Der Zahlenwert der in [u] (Atommasseneinheit) gemessenen Masse eines einzelnen Teilchens ist gleichgroß wie der Zahlenwert der in [g] (Gramm) gemessenen Masse von 1 mol der betreffenden Teilchen. Folgende Beispiele sollen diesen Sachverhalt illustrieren:

1. Die Masse von Eisenatomen beträgt rund 56 u. Die Masse von 1 mol solcher Atome ($6,022 \cdot 10^{23}$ Stück Fe-Atome) beträgt 56 g (abwägbare Stoffportion elementaren Eisens). Hier steht der Zahlenwert 56 sowohl für die Masse des Teilchens Fe in [u] als auch für die Masse von 1 mol solcher Teilchen in [g]. Die „molare Masse“ von Eisen ist 56 g/mol.

2. Wassermoleküle haben die Masse von 18 u (zwei H-Atome zu 1 u und ein O-Atom zu 16 u). Die Masse von 1 mol Wassermolekülen beträgt 18 g. (Masse von $6,022 \cdot 10^{23}$ Molekülen H_2O). Die „molare Masse“ von Wasser beträgt somit 18 g/mol.

Es versteht sich von selbst, dass die Teilchenart immer genau angegeben werden muss. So kann man nicht einfach von 1 mol Sauerstoff sprechen, sondern muss angeben, ob man 1 mol O-Atome oder 1 mol O_2 -Moleküle meint. Bei Salzen bezieht sich der Molbegriff fast immer auf die Formeleinheit, welche die Ionen samt ihrem kleinsten ganzzahligen Verhältnis im Stoff angibt. 1 mol des Stoffes NaCl (Na^+ und Cl^- -Ionen im Verhältnis 1:1) enthält also $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchenpaare Na^+ und Cl^- , obwohl solche Teilchenpaare nicht eine Baueinheit des Kochsalzkristalles sind.

Analogien zum Molbegriff:



Ein mol (Formeleinheiten) NaCl bestehen aus:

- 1 mol Na^+ Ionen
- 1 mol Cl^- Ionen
- 2 mol Ionen insgesamt



Ein Dutzend Ehepaare bestehen aus:

- 1 Dutzend Männer (männliche Menschen)
- 1 Dutzend Frauen (weibliche Menschen)
- 2 Dutzend Menschen insgesamt

L 33

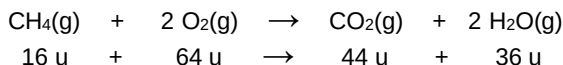
Fragen zu L 33

1. Die Atommasseneinheit [u] ist eine wesentlich kleinere Einheit als die Einheit [g]. In *L Bausteine der Atome* ist angegeben, welche Masse in [g] ein u besitzt. Berechnen Sie mit diesen Angaben, welcher Masse in [u] ein Gramm entspricht.
2. Welche Masse in Gramm hat ein mol Aluminiumoxid (Al_2O_3) und wie viele mol Ionen enthält diese Stoffportion?
3. Wie viele mol Ionen enthält die Stoffportion von 39 g Calciumfluorid CaF_2 ?

Massenverhältnisse bei Reaktionen

Kapitel 5: Reaktion und Energie

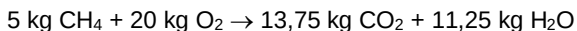
Im Lernschritt *Reaktionsgleichungen* wurde erläutert, wie man mit chemischen Gleichungen Stoffumwandlungen beschreibt. In den Reaktionsgleichungen geben die stöchiometrischen Faktoren (die Zahlen vor den Stoffformeln) an, in welchem Teilchenmengenverhältnis die einzelnen Stoffe miteinander reagieren. Über die Teilchenmassen in [u] sind auch die Massenverhältnisse festgelegt. Die Stoffmengeneinheit Mol bietet nun die Möglichkeit, aus den Teilchenmengenverhältnissen Massenverhältnisse in [g] (Gramm) zu berechnen, was insofern von Bedeutung ist, als dass im Labor Massen auf der Waage bestimmt werden können, nicht jedoch Teilchenmengen. Will man z.B. die Frage beantworten, wie viele Gramm Sauerstoff bei der vollständigen Verbrennung einer bestimmten Menge Methan notwendig ist und/oder wie viele Gramm Kohlendioxidgas und Wasserdampf dabei entstehen, so muss man zuerst die Reaktionsgleichung aufstellen und dann die Massen der Ausgangs- und Endstoffe in [u] einsetzen:



Ersetzt man die stöchiometrischen Faktoren durch die Molzahlen (2 mol O₂ anstelle von 2 O₂), so erhält man die Massen der Reaktionsteilnehmer in [g] und damit auch die Massenverhältnisse in [g] der bei der Reaktion umgesetzten Stoffmengen. Reaktionsgleichungen und Massengleichungen können wie algebraische Gleichungen behandelt werden.

Soll z. B. die Frage beantwortet werden, wie viel Sauerstoff für die vollständige Verbrennung von 5 kg Methangas notwendig ist und wie viel Kohlendioxidgas und Wasserdampf dabei entstehen, so muss die Massengleichung zuerst durch 16 dividiert werden. Man erhält die Massenverhältnisse beim Einsatz von 1g Methan. Anschließend wird die gesamte Gleichung mit 5000 (für 5000g = 5 kg) multipliziert.

Daraus ergeben sich die Massenverhältnisse bei dieser Reaktion:



Bei der vollständigen Verbrennung von 5 kg Methan werden also 20 kg Sauerstoff benötigt und es entstehen 13,75 kg Kohlendioxid und 11,25 kg Wasserdampf.

L 34

Fragen zu L 34

1. Wie viele Gramm Kohlendioxid entstehen bei der vollständigen Verbrennung von 8 g Brennsprit (gewöhnlicher Alkohol), der die Formel C₂H₅OH hat?
2. Wie viele Gramm Methan wurden vollständig verbrannt, wenn dabei 10 kg Wasser entstand?
3. Wie viel Chlor ist notwendig, um 1 kg Magnesium in Magnesiumchlorid überzuführen?

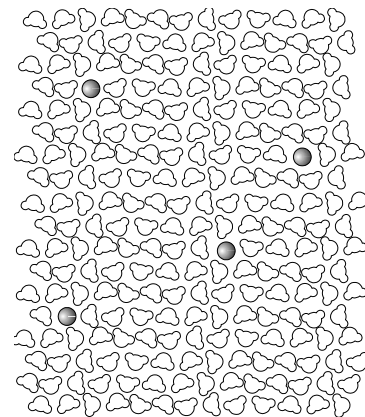
Stoffmengenkonzentrationen

Kapitel 5: Reaktion und Energie

Chemiker lassen Reaktionen häufig in Lösung ablaufen, weil hier die Beweglichkeit der Teilchen groß ist und sog. reaktionswirksame Zusammenstöße zwischen den Stoffteilchen häufiger sind als bei Feststoffreaktionen. Die Eigenschaft einer Lösung wird in solchen Fällen nicht nur durch den gelösten Stoff, sondern auch durch die Menge des Lösungsmittels mitbestimmt. Mehr Lösungsmittel bedeutet z.B. größere Abstände zwischen den Stoffteilchen und damit verbunden weniger reaktionswirksame Zusammenstöße bei Reaktionen.

Neben der Stoffmengeneinheit mol muss deshalb auch die Menge (aus praktischen Gründen das Volumen) des Lösungsmittels angegeben werden. Der Quotient aus den beiden Größen wird als Stoffmengenkonzentration bezeichnet, die in mol/L (mol durch Liter) angegeben wird. Das Symbol für die Stoffmengenkonzentration (in der Folge nur noch als Konzentration bezeichnet) ist $c(X)$, wobei X das Symbol für die jeweilige Teilchenart oder bei Salzen der Formeleinheit ist. Schreibt man z. B. $c(\text{NaCl}, \text{aq}) = 1 \text{ mol/L}$, so bedeutet dies eine wässrige (aq von aqua, Wasser) Kochsalzlösung, die pro Liter 1 mol (58 g) Kochsalz gelöst enthält. Um einen Liter einer solchen Lösung herzustellen, müssen 58 g NaCl in einen 1-Liter-Meßkolben (geeichtes Gerät, das eine genaue Volumenabmessung ermöglicht) gegeben, Wasser zugefügt, aufgelöst und mit Wasser auf das Endvolumen von 1 L ergänzt werden. Nun beträgt die Konzentration des Kochsalzes, und zwar der Formeleinheiten NaCl, 1 mol/L.

Die Formeleinheiten von Salzen beschreiben nicht wirkliche kleinste Einheiten des Stoffes. Sie geben nur das kleinste ganzzahlige Verhältnis der Ionen an, welche den Stoff bilden. Da die Formeleinheit NaCl aus je einem Ion Na^+ und Cl^- gebildet wird, gilt für die Lösung mit $c(\text{NaCl}, \text{aq}) = 1 \text{ mol/L}$, dass sowohl die Konzentrationen der Na^+ -Ionen, wie auch die der Cl^- -Ionen 1 mol/L beträgt. Demgegenüber gilt für eine Lösung mit $c(\text{CaCl}_2, \text{aq}) = 1 \text{ mol/L}$ - da eine Formeleinheit CaCl_2 aus einem Ca^{2+} -Ion und zwei Cl^- -Ionen besteht - dass die Konzentration der Ca^{2+} -Ionen auch 1 mol/L beträgt, diejenige von den Cl^- -Ionen jedoch das Doppelte, nämlich 2 mol/L. Das Total der gelösten Ionen (nicht der Formeleinheiten) ist folglich $1 \text{ mol/L} + 2 \text{ mol/L} = 3 \text{ mol/L}$.



In einer wässrigen Lösung der Konzentration 1 mol/L ist ungefähr jedes 57ste Teilchen ein Teilchen des gelösten Stoffes (Kugeln). Die restlichen Teilchen sind Wassermoleküle.

L 35

Fragen zu L 35

1. Wie viele Gramm Kochsalz müssten abgewogen werden, um damit 1 dL (Deziliter) einer Lösung mit $c(\text{NaCl}, \text{aq}) = 1 \text{ mol/L}$ herzustellen?
2. 11g $\text{CaCl}_2(\text{s})$ werden aufgelöst; Endvolumen 2 dL. Wie groß ist die Konzentration aller gelösten Ionen, d. h. $c(\text{gelöste Ionen})$?
3. 1 mL einer Calciumchlorid-Lösung enthält 1 mg Chlorid. Wie groß ist $c(\text{Ca}^{2+})$?

Stoffmengenangaben bei Gasen (Der Satz von AVOGADRO)

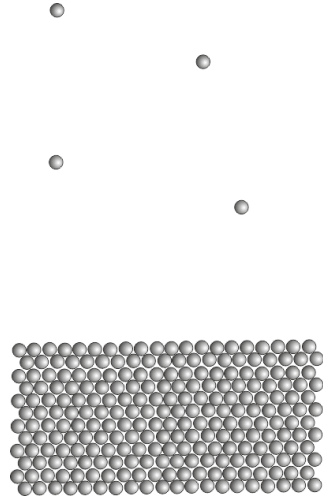
Kapitel 5: Reaktion und Energie

Im Jahre 1811 formulierte AVOGADRO (Professor in Turin, Mitbegründer der modernen Molekulartheorie) den nach ihm benannten Satz, der eine wichtige Eigenschaft der Gase erfasst: „Gleich große Volumina von Gasen (oder Gasgemischen) enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekülen" (oder Edelgasatomen).

Bei den sog. Normalbedingungen (Druck: 1,013 bar, Temperatur: 0 °C) nimmt 1 mol Gas ($6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle bzw. Edelgasatome) das Volumen von 22,4 L (Liter) ein. Daher kann durch Messung des Gasvolumens bei Normalbedingungen auf die Stoffmenge (in mol) einer Gasportion geschlossen werden. Stellt man z. B. fest, dass bei einer Reaktion 1,12 L eines Gases von Normalbedingungen entstehen, so kann man errechnen, dass 0,05 mol (1/20 mol) Gasteilchen gebildet wurden.

Gase verhalten sich also (näherungsweise) unabhängig davon, welcher Art die Gasteilchen (Moleküle, Edelgasatome) sind. Das beruht darauf, dass Gasteilchen bei normalen Drücken und Temperaturen nur etwa 1/1000 des Gesamtvolumens ausmachen (99,9 % ist also leerer Raum), d. h. weit auseinander liegen. Die sog. mittlere freie Weglänge, d. h. die Strecke, die ein Gasteilchen von Zusammenstoß (Eigenbewegung!) zu Zusammenstoß mit einem anderen Gasteilchen zurücklegt, beträgt etwa 10 Teilchendurchmesser in jeder Raumdimension ($10 \cdot 10 \cdot 10$ in den drei Raumkoordinaten ergibt den Faktor 1000). Wegen diesen großen mittleren Abständen sind auch die zwischenpartikulären Kräfte (Kräfte zwischen den Stoffteilchen) sehr klein, so dass sie praktisch vernachlässigbar werden. - Anders ist es bei komprimierten Gasen, wo die Teilchen näher beisammen liegen.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass Gase von Normalbedingungen eine rund tausendmal kleinere Dichte (Masse durch Volumen) haben als kondensierte Phasen (Flüssigkeiten, Feststoffe): So hat trockene Sommerluft die Dichte von rund 1 g/L, Wasser aber 1000 g/L.



Der Abstand zwischen Edelgasatomen im kondensierten Zustand (oben) und im gasförmigen Zustand (unten) in der Ebene, bei einem durchschnittlichen Abstand von 10 Teilchendurchmessern.

L 36

Fragen zu L 36

1. Wie viele L Sauerstoffgas sind nötig, um 3 L Methangas vollständig zu verbrennen, wenn beide Gase denselben Druck und dieselbe Temperatur haben?
2. Wie viel Luft benötigt die vollständige Verbrennung von 1 m³ Propangas C₃H₈(g)? (Hinweis: Luft besteht nur zu rund 21% aus elementarem Sauerstoff.)
3. Welches Volumen haben 5 kg Sauerstoffgas bei Normalbedingungen?

Spaltung und Bildung von Bindungen

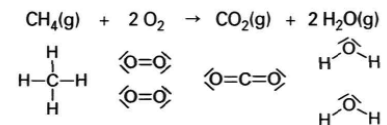
Kapitel 5: Reaktion und Energie

Damit eine Bindung (Ionenbindung, Metallbindung, kovalente Bindung oder zwischenmolekulare Bindung) gespalten („auseinander gerissen“) werden kann, muss Arbeit (Kraft • Weg) zur Überwindung der Anziehungskräfte verrichtet werden. Vorgänge, bei denen Energie (gespeicherte Arbeit) aufgenommen wird, nennt man endotherme Vorgänge. Sie heißen so, weil sie die für die Spaltung benötigte Energie in Form von Wärme der Umgebung „stehlen“ können. Umgebungswärme fließt ins Stoffsystem hinein (endo: nach innen, thermos: Wärme), fehlt dann aber natürlich in der Umgebung (z.B. im Lösungsmittel), was sich anhand einer Abkühlung bemerkbar macht. Ein typischer Vorgang, bei dem Bindungen mit Hilfe der Umgebungswärme gespalten werden, ist das Verdunsten von Wasser. Die Kälte, die man in nassen Kleidern spürt, zeugt von der Energieaufnahme zum Spalten der Wasserstoffbrücken (Verdampfungswärme). Gleiches gilt für das Schmelzen von Eis, wo die zugeführte Wärme, z.B. mit einer Flamme, nicht für die Erwärmung des Eises, sondern für den Schmelzprozess verwendet wird (Schmelzwärme).

Bei der Bildung einer Bindung wird Energie freigesetzt. Vorgänge, bei denen Energie abgegeben wird, nennt man exotherme Vorgänge (exo: nach außen). Dabei wird in umgekehrter Analogie zu den endothermen Vorgängen Wärme abgeben und die Umgebung erwärmt.

Bei jeder chemischen Reaktion werden bestehende Bindungen gespalten und neue Bindungen gebildet. So werden bei der vollständigen Verbrennung von Methangas $\text{CH}_4(\text{g})$ die Bindungen C-H der Methanmoleküle und die Bindungen $\text{O}=\text{O}$ der Sauerstoffmoleküle gespalten (Energieaufnahme) und die (andersartigen!) Bindungen $\text{C}=\text{O}$ in den Molekülen $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{O}-\text{H}$ in den Wassermolekülen $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ neu gebildet (Energieabgabe).

Je nach dem wie viel Energie der endotherme Teilschritt der Bindungsspaltungen benötigt und der exotherme Teilschritt der Bindungsbildungen freisetzt, ist der Gesamtvorgang endo- oder exotherm.



L 37

Fragen zu L 37

1. Sind Verbrennungen exo- oder endotherme Vorgänge?
2. Wasser und auch Kohlendioxid sind wichtige Feuerlöschmittel. Was lässt sich daher über die Stärke der kovalenten Bindungen dieser Moleküle sagen?
3. Sind das Gefrieren von Wasser und das Kondensieren von Wasserdampf exotherme oder endotherme Prozesse?

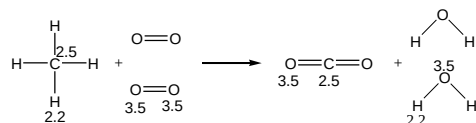
Die Reaktionsenthalpie ΔH

Kapitel 5: Reaktion und Energie

Ob eine Reaktion exotherm oder endotherm ist kann sehr leicht durch Messung der Temperaturveränderung in den reagierenden Stoffen bzw. in deren Umgebung bestimmt werden. Das Ergebnis lässt sich aber auch berechnen. Dazu benötigt man Zahlenwerte für die Bindungsenergien der gespaltenen und gebildeten Bindungen. Die Bindungsenergie oder Bindungsenthalpie H (von engl. heat) ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um eine bestehende Bindung zu spalten. Dieser Betrag ist genau gleichgroß wie der Energiebetrag, der bei der Bildung dieser Bindung frei wird. Wenn bei der Bildung einer Bindung sehr viel Energie frei wird, ist die Bindung folglich stabil, sie wird nicht so leicht gespalten. Weil beim Bilden der Bindung viel Energie entwichen ist, wird sie auch als energiearm bezeichnet.

Bindungsenthalpien für viele Bindungen wurden gemessen und in Tabellenwerken aufgeführt. Mit ihnen wird eine Bilanz erstellt, in welcher die Bindungsenthalpien der zu spaltenden Bindungen als "Aufwand" aufgeführt werden, die Bindungsenthalpien aller zu bildenden Bindungen als "Ertrag". Die Differenz der Summen aller Aufwendungen und Erträge wird als Reaktionsenthalpie ΔH bezeichnet.

Eine einfachere Berechnungsgrundlage, welche aber nur die Entscheidung exo- oder endotherm zulässt, bietet die Polaritätsfaustregel. Gemäß dieser Regel ist eine kovalente Bindung umso stärker, je polarer sie ist. Erstellt man nun die oben beschriebene Bilanz mit den ΔEN -Werten der betreffenden Bindungen (ΔEN = Differenz der Elektronegativitätswerte der beiden an einer Bindung beteiligten Atome), so kann man feststellen, ob bei der Reaktion generell polarere (stärkere Bindungen, exotherme Gesamtreaktion) oder unpolarere Bindungen entstehen. Bei der rechts dargestellten Verbrennung von Methan (EN-Werte ausgewählter Atome neben den Atomsymbolen eingetragen) handelt es sich demnach um eine exotherme Gesamtreaktionen, weil die Summe der ΔEN -Werte bei den Produkten erheblich größer ist (7.2) als bei den Edukten (1.2). ΔH erhält in solchen Fällen ein negatives Vorzeichen, da Energie aus der Reaktionsmischung entweicht und damit von den reagierenden Stoffen abgezogen wird.



ΔEN -Werte:

$$4 \times 0.3 + 2 \times 0$$

Summe bei der
Bindungsspaltung
= 1.2

$$2 \times 1.0 + 4 \times 1.3$$

Summe bei der
Bindungsbildung
= 7.2

L 38

Fragen zu L 38

- Welchem Teil der nachstehend aufgeführten kontroversen Aussagen darf man dem Begriff schwache Bindung zuordnen?
 - energiereich / energiearm
 - bei der Bildung wird viel / wenig Energie frei
 - die Spaltung ist endo-/exotherm
- Ist der Zerfall von Ammoniak $NH_3(g)$ in seine Elementarstoffe $H_2(g)$ und $N_2(g)$ endo- oder exotherm?
- Falls die Edukte z.B. flüssig sind und die Produkte gasförmig (Verbrennung von Benzin) darf die Polaritätsfaustregel nicht angewendet werden. Was kann die Regel in einem solchen Fall nicht berücksichtigen?

Katalysatoren

Kapitel 5: Reaktion und Energie

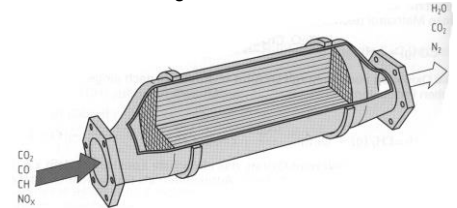
Eine Kerze kann an der Luft jahrelang aufbewahrt werden, ohne dass die mögliche Verbrennungsreaktion eintritt. Damit diese Reaktion in Gang gesetzt wird, muss „aktiviert“ werden. Man muss Aktivierungsenergie zuführen.

Die im Alltag gebräuchliche Art der Reaktionsauslösung ist die Zündung durch Wärmezufuhr. Diese Aktivierungsenergie spaltet die bestehenden Bindungen eines kleinen Teils der Ausgangsstoffe, womit die Neukombination zu den hitzebeständigeren (energieärmeren) Bindungen der Reaktionsprodukte erfolgen kann. Da dabei Energie frei wird (exotherme Reaktion), kann diese für die Aktivierung weiterer Ausgangsstoffe verwendet werden, womit die Reaktion (z. B. eine Verbrennung) abläuft.

Die Auslösung möglicher Reaktionen kann aber auch ohne Zündung (d. h. Energiezufuhr durch Wärme, Strahlungsenergie (z. B. Licht) oder elektrische Energie) erfolgen, indem sog. Katalysatoren eingesetzt werden. Katalysatoren sind Fremdstoffe, die mit einem (oder beiden) Ausgangsstoffen Zwischenverbindungen bilden, in denen die bestehenden Bindungen der Ausgangsstoffe gelockert oder gar gespalten werden, womit die Reaktionsauslösung ohne zusätzliche Wärmezufuhr erfolgt. Katalysatoren werden - obwohl sie an der Reaktion teilhaben - letzten Endes nicht verbraucht. Sie liegen am Ende der Reaktion praktisch unverändert vor und können immer wieder zur Reaktionsauslösung verwendet werden. Katalysatoren sind meist in kleinen Mengen wirksam.

Der Begriff Katalysator dürfte im Alltag von den Kraftfahrzeug-Katalysatoren her bekannt sein, die dafür sorgen, dass Schadstoffe der Abgase in unschädliche Stoffe überführt werden können. Es handelt sich um einen porösen Körper von großer, mit Edelmetall beschichteter Oberfläche. Fremdmoleküle vergiften den Katalysator und beeinträchtigen seine Funktionsweise. Aber viel wichtiger sind die sog. Enzyme, die Katalysatoren, die in lebenden Organismen die staunenswerte Vielfalt der Stoffwechselvorgänge bei normalen Temperaturen ermöglichen. Es handelt sich um riesige Moleküle mit großer Spezifität, welche nach dem Schlüssel-Lock-Prinzip arbeiten. Sie sind häufig empfindlich gegenüber Hitze, Säuren, Laugen und Lösungsmittel.

Der Katalysator in Kraftfahrzeugen wandelt Stickoxide NO in N_2 und O_2 um, CO in CO_2 , C-H-Verbindungen in CO_2 und H_2O .



L 39

Fragen zu L 39

1. Warum reagiert ein Gemisch von $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{O}_2(\text{g})$ (Knallgas) nicht von selbst? Was entsteht nach erfolgter Zündung? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
2. Oft wird unter einem Katalysator eine Art Filter verstanden. Was ist an dieser Vorstellung falsch?
3. Warum dürfen mit einem Katalysator ausgerüstete Fahrzeuge nur mit bleifreiem Benzin betankt werden?

Freiwillig verlaufende Reaktionen

Kapitel 5: Reaktion und Energie

Reaktionen, die „von selbst“, oft allerdings erst nach erfolgter Aktivierung durch Zündung oder Katalysatoren, ablaufen, nennt man freiwillig oder spontan verlaufende Reaktionen. Typische freiwillig verlaufende Reaktionen sind z.B. Verbrennungen.

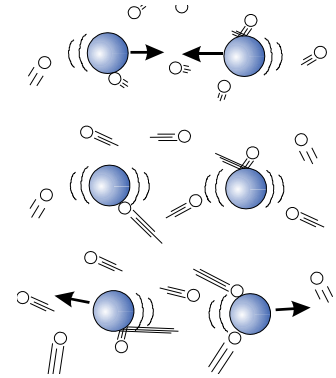
Nicht freiwillig verlaufende Reaktionen sind im Alltag schwieriger auszumachen. Dazu gehört z.B. das Schmelzen von Eis bei Außentemperaturen unter 0°C . Ohne ständige Energiezufuhr kommt der Prozess zum Erliegen.

Die letztgenannte Reaktion ist eine endotherme Reaktion, hingegen sind die Verbrennungsreaktionen exotherm. Man könnte nun meinen, nur exotherme Reaktionen laufen freiwillig ab. Dass dies nicht so ist, zeigt ein weiteres Beispiel, das zwar gerade keine richtige Reaktion (Stoffumwandlung) ist, das sich aber für die Betrachtung des Problems seiner Einfachheit wegen bestens eignet.

Man stelle sich eine Gasflasche mit einem komprimierten Gas darin vor. Zwischen den Gasteilchen wirken van der Waals'sche Kräfte und sorgen für einen geringen Zusammenhalt. Wird das Ventil geöffnet, strömen die Teilchen aus und entfernen sich voneinander. Bestehende Bindungen zwischen den Teilchen werden gespalten, ein endothermer Vorgang, der dafür verantwortlich ist, dass sich das Gas stark abkühlt. Je wärmer es ist, desto größer ist der Gasdruck und desto stärker strömt das Gas durch die Öffnung. Kühlt man immer weiter ab, wird die Teilchenbewegung schwächer. Bei sehr tiefen Temperaturen wird ein Punkt erreicht, wo das Gas nicht mehr ausströmt. Unterhalb dieser Temperatur vermögen die zusammenhaltenden Kräfte die Teilchen am Ausströmen zu hindern und sogar weitere anzuziehen. Wie bei allen "richtigen" Reaktionen auch, entscheidet hier letztendlich die Temperatur in welche Richtung der Vorgang abläuft.

Die Reaktionsrichtung wird folglich von zwei Tendenzen bestimmt: Teilchen, die sich anziehen, haben die Tendenz der Anziehungskraft zu folgen und stärkere Bindungen zu bilden. Die Wärmebewegung hat die Tendenz die Teilchen auseinander zu treiben. Diese Tendenz nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Raumtemperatur ist der Einfluss der Umgebungswärme oft klein, so dass die Tendenz der Bindungsbildung überwiegt und exotherme Reaktionen freiwillig ablaufen. Bei hohen Temperaturen dagegen werden Teilchen gezwungen auseinander zu driften, so dass diese Tendenz in großem Maße die Reaktionsrichtung mitbestimmt.

Der Einfluss der Umgebungswärme auf eine Reaktion kann auch quantifiziert werden. Weiterführende Bücher geben dazu unter dem Begriff "Entropie" Auskunft.



Der Einfluss der Wärmebewegung der Umgebung auf ein sich anziehendes Teilchenpaar:

Oben: Tiefe Temperatur, einwirkende Kräfte kleiner als Anziehungskräfte.

Mitte: Mittlere Temperatur, Kräftegleichgewicht.

Unten: Hohe Temperatur: Einwirkende Kräfte größer als Anziehungskräfte, Teilchen driften auseinander.

L 40

Fragen zu L 40

1. Was passiert in einer Gasflasche, wenn das Gas auf annähernd 0 K abgekühlt wird?
2. Eis, welches bis genau 0°C (und nicht weiter) erwärmt wird, taut nicht auf. Wasser, das genau auf 0°C abgekühlt wird, gefriert nicht. Vergleichen Sie die beiden reaktionsrichtungsbestimmenden Tendenzen bei 0°C .
3. Ein Stück Kohle (C(s)) wird verbrannt, es entsteht das Gas $\text{CO}_2(\text{g})$. Welchen Einfluss üben die beiden reaktionsrichtungsbestimmenden Tendenzen auf diese Reaktion aus?

Erfolgskontrolle zu Kapitel 5

1. Glykol hat die Gruppenformel $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf für die vollständige Verbrennung von Glykoldampf.
2. Welches sind zwei wichtige Reaktionsprodukte, die bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe anfallen?
3. Worauf beruht das gelbe Leuchten von Flammen, welches häufig bei unvollständiger Verbrennung auftritt?
4. Holz ist ein fester Brennstoff. Er kann erst bei größerer Hitze entzündet werden, wie jedermann weiß, der versucht hat ohne Zeitungen oder anderen Brennhilfen ein Feuer zu entfachen. Brennendes Holz bildet Flammen, d. h. Reaktionsräume von Gasen. Erklären Sie, wie es zu dieser Erscheinung kommt.
5. Lebewesen gewinnen ihre Betriebsenergie durch die Reaktion von Glucose (Traubenzucker) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ mit Luftsauerstoff, wobei Kohlendioxidgas und Wasser entstehen. Stellen Sie die Reaktionsgleichung dieses Vorgangs (sog. Atmung) auf.
6. Welche Bindungen sind bei einem exothermen Vorgang stärker (hitzebeständiger), die der Ausgangsstoffe oder die der Reaktionsprodukte?
7. Warum schmelzen Schnee und Eis bei warmem Wetter nicht schlagartig, sondern relativ langsam?
8. Warum erwärmt sich ein wasserhaltiges Gebiet bei Sonneneinstrahlung viel weniger stark als ein Wüstengebiet, in dem Wasser fehlt?
9. Erklären Sie, weswegen sich ein Gebiet mit Luftfeuchtigkeit ($\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ in der Luft) in der Nacht weniger stark abkühlt als eines mit trockener Luft.
10. Welche Wirkung haben Katalysatoren? Nehmen diese Stoffe an der Reaktion teil oder nicht? Werden sie bei der Reaktion verbraucht oder nicht?
11. Welche beiden „Tendenzen“ bestimmen den freiwilligen Verlauf von Reaktionen?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 5

1. Die Gruppenformel $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ gibt an, in welcher Weise die Atome im Molekül miteinander verknüpft sind; sie kann ersetzt werden durch die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Reaktionsgleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
2. Das giftige, farb- und geruchlose $\text{CO}(\text{g})$ und Ruß, praktisch $\text{C}(\text{s})$.
3. Das gelbe Licht wird durch in der Hitze glühende, kleinste Kohlenstoffeinheiten (die nicht mit O_2 reagierten) ausgesendet. Aus ihnen bildet sich der Ruß.
4. Zuerst erfolgt eine Hitzezersetzung der Moleküle des Holzes; es entstehen brennbare Dämpfe, die mit Luft durchmischt die Flamme bilden.
5. Bei diesem Vorgang bedeutet „Atmung“ nicht das Ein- und Ausatmen von Luft, sondern die Reaktion, die die Betriebsenergie vieler Lebewesen liefert:
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Dieser Vorgang ist exotherm (energiefreisetzend). Der Umkehrvorgang, der mit Hilfe des Sonnenlichts in Pflanzen erfolgt, ist die energiespeichernde (endotherme) sog. Photosynthese, auf der letzten Endes alles Leben beruht.
6. Die der Reaktionsprodukte. Je stärker exotherm ein Vorgang ist, umso stärker (hitzebeständiger) sind die entstehenden Bindungen.
7. Weil die Energiemenge groß ist, die für die Aggregatzustandsänderung $(\text{s}) \rightarrow (\text{l})$ notwendig ist (sog. Schmelzwärme).
8. Weil ein großer Teil der eingestrahnten Energie für die Verdampfung von Wasser verbraucht wird und demzufolge nicht für die Temperaturerhöhung zur Verfügung steht.
9. Kondensiert die Luftfeuchtigkeit, d. h. spielt sich der Vorgang $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, die Taubildung, ab, so wird die sehr große Kondensationsenergie frei.
10. Katalysatoren bilden Zwischenverbindungen und lockern so bestehende Bindungen. Sie nehmen also an der Reaktion teil, werden aber nicht verbraucht.
11. Bindungskräfte und die Eigenbewegung der Stoffteilchen.

Kapitel 6:

Gleichgewichts- lehre

Bei den bisher besprochenen Reaktionen ging es meistens um Stoffumwandlungen in offenen Systemen. Die neu entstandenen Stoffe konnten bei den Verbrennungen z.B. in die Atmosphäre entweichen. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, hat dies zur Folge, dass solche Reaktionen vollständig ablaufen, d.h. die Edukte setzen sich vollständig in die Produkte um. Im Hinblick auf das darauf folgende Kapitel *Saure und alkalische Lösungen* wird nun das Augenmerk auf Reaktionen gerichtet, welche in geschlossenen Gefäßen ablaufen oder in Lösungen, wo meistens weder Edukte noch Produkte in größerer Menge aus der Flüssigkeit entweichen. In solchen Fällen können sich dynamische Gleichgewichte einstellen, weil nicht entweichende Produkte zunehmend in Edukte zurück reagieren.

Zur Veranschaulichung eines dynamischen Gleichgewichts wird im nächsten Lernschritt der Dampfkochtopf vorgestellt, obwohl darin - falls nur mit Wasser gefüllt - gerade keine eigentliche chemische Reaktion (Stoffumwandlung) stattfindet, sondern lediglich eine Phasenumwandlung oder Aggregatzustandsänderung. Wegen der leichten Überschaubarkeit der Vorgänge bietet der Dampfkochtopf aber einen vorzüglichen Einstieg in das Thema.

⇒ Der Stickoxidkreislauf in der unteren Troposphäre

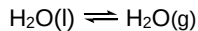
Das dynamische Gleichgewicht

Kapitel 6: Gleichgewichtslehre

Lässt man in einem geöffneten Dampfkochtopf Wasser sieden, so dass die Luft entweicht und verschließt man anschließend mit dem Deckel, so befindet sich in dem Gefäß nur flüssiges Wasser $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ und Wasserdampf $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Das Federventil im Deckel ist ein Manometer (Druckmesser); es gibt den Überdruck des Wasserdampfs an. Aus Erfahrung wissen wir, dass bei konstant gehaltener Temperatur auch der Wasserdampfdruck unverändert (konstant) ist.

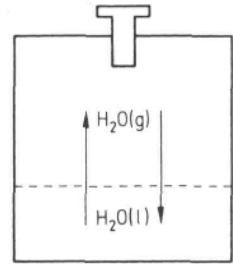
Wegen der Eigenbewegung der Stoffteilchen laufen aber an der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig fortwährend (und sehr rasch) Verdampfung und Kondensation ab: besonders energiereiche Wassermoleküle können sich aus der Flüssigkeit losreißen und gehen in die Gasphase (Verdampfung). Andererseits stoßen die Wassermoleküle im Gaszustand nicht nur gegenseitig zusammen, sondern prallen auch auf die Phasengrenzen, wo sie die messbare Druckkraft erzeugen. Die auf die Flüssigkeitsoberfläche prallenden H_2O -Moleküle geben beim Zusammenstoß Energie ab und werden durch die Kohäsionskräfte (H-Brücken) in den Flüssigkeitsverband integriert, d. h. sie kondensieren.

Da bei gleich bleibender (konstanter) Temperatur auch der Dampfdruck - ein Maß für die Konzentration der Gasteilchen bei gleich bleibender Temperatur - konstant bleibt, müssen pro Zeiteinheit genau gleich viele Moleküle verdampfen wie kondensieren (die Gasteilchenkonzentration muss gleich bleiben). Es laufen also zwei gegenläufige Reaktionen ab, die sich in ihrer Wirkung gerade aufheben. Dies symbolisiert man mit zwei Pfeilen für die Hin- und Rückreaktion ($\rightleftharpoons$):



(Lies: Wasser steht im Gleichgewicht mit Wasserdampf, oder: Wasser reagiert im Gleichgewicht zu Wasserdampf.)

Man bezeichnet einen solchen Zustand als dynamisches Gleichgewicht; dynamisch, weil die Hin- und die Rückreaktion fortwährend ablaufen und Gleichgewicht, weil sich äußerlich betrachtet keine Veränderung feststellen lässt.



L 41

Fragen zu L 41

1. Zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Siedepunkt haben die gleiche Temperatur und befinden sich unterhalb ihres Siedepunktes? Haben beide den gleichen Dampfdruck in diesem Zustand?
2. In einem Dampfkochtopf, der etwas Wasser enthält, hat sich ein Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewicht ausgebildet. Nun wird die Temperatur um 10°C erhöht. Nach einer Weile stellt sich wieder ein Gleichgewichtszustand ein. Verdampfen im neuen Gleichgewichtszustand mehr Teilchen pro Zeiteinheit als im alten? Wie steht es bei der Kondensation?
3. Warum kann sich im offenen Dampfkochtopf kein dynamisches Gleichgewicht bilden?

Die Reaktionsgeschwindigkeit

Kapitel 6: Gleichgewichtslehre

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion versteht man die pro Zeit- und Volumeneinheit umgesetzte Stoffmenge (in mol).

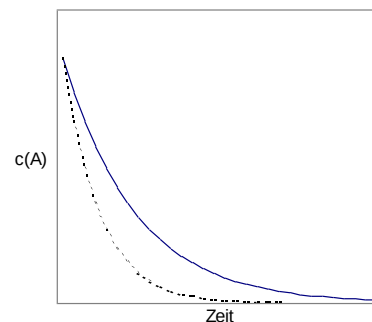
Die folgenden Überlegungen beziehen sich alle auf eine Reaktionsrichtung (z.B. auf eine Hinreaktion). Bei Gleichgewichtsreaktionen sind sie aber für beide Reaktionsrichtungen gültig. Bei Mehrphasenreaktionen (Reaktion von einer Flüssigkeit mit einem Gas oder einem Feststoff mit einer Flüssigkeit etc.) hängt die Reaktionsgeschwindigkeit v stark von der Größe der Phasengrenzfläche (wo sich die Teilchen der Reaktionspartner treffen können) ab. So löst sich ein fein gepulvertes Salz rascher als große Kristalle, wenn die übrigen Bedingungen (Temperatur, Umrühren) gleich sind. Das beruht darauf, dass viel mehr reaktionsfähige Eckteilchen vorhanden sind.

Wir wollen aber nur sog. Einphasenreaktionen betrachten, bei der die Reaktionspartner A und B entweder in der Gasphase oder aber in Lösung (flüssige Phase) vorliegen. In diesen beiden Fällen sind die Stoffteilchen beweglich und können infolge ihrer Eigenbewegung reaktionswirksam (Spaltung bestehender Bindungen) zusammenstoßen. Die Reaktionsgeschwindigkeit v für eine Reaktion der Ausgangsstoffteilchen (Edukte) A und B gehorcht in diesen Fällen der folgenden Beziehung:

$$v(A+B) = k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B)$$

$k(A+B)$ ist die sog. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Teilchensorte A mit der Teilchensorte B. Sie hängt ab von der Stärke der zu spaltenden Bindungen. Da die Bindungen mit steigenden Temperaturen schwächer werden (die Atome der Moleküle sind in fortwährender Bewegung, die mit steigenden Temperaturen verstärkt wird, was eine Bindungslockerung zur Folge hat), ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k auch temperaturabhängig. Auch Katalysatoren vermögen bestehende Bindungen zu lockern, so dass k auch davon abhängt.

Das Produkt der Konzentrationen der beweglichen Teilchen $c(A) \cdot c(B)$ ist ein Maß für die Anzahl reaktionswirksamer Zusammenstöße bei einer bestimmten Temperatur. Mit steigenden Temperaturen wächst natürlich auch die Wahrscheinlichkeit reaktionswirksamer Zusammenstöße, da die Eigenbewegung der Teilchen zunimmt.



Im Laufe der Reaktion nehmen die Konzentrationen der Reaktionspartner ab. Hier ist die Abnahme der Konzentration des einen Eduktes (A) als Funktion der Zeit aufgetragen und zwar einmal mit $k = 1$ (—) und einmal mit $k = 2$ (-----).

L 42

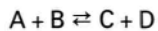
Fragen zu L 42

1. Eine Temperaturzunahme von 10 °C verdoppelt (mindestens) die Reaktionsgeschwindigkeit. Um welchen Faktor nimmt daher v bei 50 °C Temperaturerhöhung zu?
2. Wir betrachten für die folgende Frage Reaktionen, welche nur in einer Richtung ablaufen: Wie verändern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen im Verlaufe der Zeit und welche Reaktion ist eher beendet: diejenige mit $k = 1$ oder diejenige mit $k = 2$? (Werte willkürlich gewählt.)
3. Vergleichen Sie $v(A+B)$ für $c(A) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(B) = 1 \text{ mol/L}$ einerseits mit $c(A) = 0,55 \text{ mol/L}$ und $c(B) = 0,55 \text{ mol/L}$ andererseits.

Die Gleichgewichtskonstante

Kapitel 6: Gleichgewichtslehre

Der dynamische Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion genau gleich groß ist wie die der Rückreaktion. Dieser Zustand kann sich nur bei gleich bleibender Temperatur und im geschlossenen Gefäß einstellen. Wir betrachten nun Einphasengleichgewichte (alle beteiligten Stoffe entweder gasförmig oder gelöst) mit den Ausgangsstoffteilchen A und B sowie den Teilchen C und D als Reaktionsprodukte:



Die Reaktion von links nach rechts wird als Hinreaktion bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist $v(A+B) = k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B)$. Die Reaktion von rechts nach links wird als Rückreaktion bezeichnet. Für sie gilt:

$$v(C+D) = k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D).$$

Für den Zustand des dynamischen Gleichgewichtes gilt immer:

$$v(\text{Hinreaktion}) = v(\text{Rückreaktion})$$

Daher gilt für den oben stehenden Fall eines Einphasengleichgewichts:

$$\begin{aligned} v(A+B) &= v(C+D) \\ k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B) &= k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D) \end{aligned}$$

Man kann diese Gleichung umformen zu:

$$\frac{k(A+B)}{k(C+D)} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} \quad \text{oder} \quad K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Die zweite Gleichung wird als sog. Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet. Wirksame Masse ist ein alter Ausdruck für die Konzentration, es ist also ein „Konzentrationsgesetz“. Der Quotient der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k heißt Gleichgewichtskonstante K .

Die Gleichgewichtskonstante K ist immer abhängig von der Temperatur! Es ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Gleichgewichten.

L 43

Fragen zu L 43

1. Ist die Gleichgewichtskonstante K des Gleichgewichtes $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ in einem Dampfkochtopf bei normaler Arbeitstemperatur (ca. 120°C) grösser oder kleiner als 1?
2. Warum hängt die Gleichgewichtskonstante K immer von der Temperatur ab?
3. Wie lautet das MWG für das Gleichgewicht $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(g)$?

Störungen der Gleichgewichte

Kapitel 6: Gleichgewichtslehre

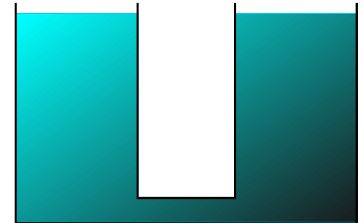
Der dynamische Gleichgewichtszustand kann sich nur im geschlossenen Gefäß und bei gleich bleibender Temperatur einstellen. Als geschlossenes Gefäß kann näherungsweise auch eine Lösung (auch das Meer oder ein See) betrachtet werden, sofern die gelösten Stoffe schwerflüchtig sind. Auch die Atmosphäre kann ein geschlossenes Gefäß sein, weil kaum ein Stoffaustausch mit dem Weltall stattfindet. Gerade bei den letztgenannten Beispielen wird deutlich, dass in chemische Gleichgewichte häufig eingegriffen wird, sei es durch Temperaturänderungen oder durch Zugabe (Autoabgase!) oder Entfernung von Stoffen. Welche Auswirkungen haben solche Störungen auf die Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe?

Für den Gleichgewichtszustand $A+B \rightleftharpoons C + D$ gilt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion gleich sind:

$$k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B) = k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D)$$

Werden z.B. die Produkte C oder D (oder gar beide zusammen) kontinuierlich entfernt, so wird die Rückreaktionsgeschwindigkeit $v(C+D) = k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D)$ kleiner oder im Extremfall sogar Null. Da nun die Hinreaktion fortwährend überwiegt, läuft die Reaktion vollständig von links nach rechts ab. Wird nur ein Teil von C und D entfernt, verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion ebenfalls. Durch die nach wie vor schnelle Hinreaktion werden C als auch D „nachproduziert“ (aus A und B) bis sich die Konzentrationen so weit verändert haben, dass der Quotient im Massenwirkungsgesetz wieder seinen ursprünglichen Wert erreicht hat. Bei derartigen Eingriffen verändert sich die Gleichgewichtskonstante K nicht.

K ist jedoch abhängig von der Temperatur. Am Beispiel des Zweiphasen-Gleichgewichts (Dampf-Wasser) im Dampfkochtopf erkennen wir, dass eine Temperaturerhöhung zur Bildung von mehr des energiereicheren Dampfes führt. Man sagt, das Gleichgewicht verschiebt sich mehr auf die Seite des Dampfes. Temperaturerhöhungen fördern auch bei Einphasengleichgewichten immer die endotherme Reaktionsrichtung, wobei über die tatsächliche Lage des neuen Gleichgewichtszustandes auch noch andere Faktoren (z.B. der Druck) entscheiden. Bei Temperaturveränderungen verändert sich K.



Der dynamische Gleichgewichtszustand kann mit zwei miteinander verbundenen mit Wasser gefüllten Gefäßen verglichen werden. Fortwährend diffundieren Wassermoleküle von einem Gefäß ins andere, die Niveaus der Flüssigkeiten bleiben gleich hoch. Schöpft man aus einem Gefäß Wasser heraus, wird der Wasserverlust sofort ausgeglichen.

L 44

Fragen zu L 44

1. Warum laufen Reaktionen in Lösung, bei denen ein Gas als Reaktionsprodukt (z.B. CO_2 bei Brausetabletten) entsteht, im offenen Gefäß vollständig ab?
2. In einer Lösung herrscht das Gleichgewicht $A+B \rightleftharpoons C + D$. Nun wird zusätzlich etwas B zugegeben und gelöst. Nach kurzer Zeit stellt sich das Gleichgewicht wieder ein. Wie haben sich die Konzentrationen von A, C und D im Vergleich zum ursprünglichen Zustand verändert?
3. Wie verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g})$ aufgrund höherer Temperatur? (Vgl. L Die Reaktionsenthalpie ΔH , Polaritätsfaustregel.)

Erfolgskontrolle zu Kapitel 6

1. Stimmt die Aussage: „Im dynamischen Gleichgewichtszustand sind die Stoffkonzentrationen von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten gleich“?
2. Stimmt die Aussage: „Im dynamischen Gleichgewichtszustand sind Druck und Temperatur konstant“?
3. Stimmt die Aussage: „Im dynamischen Gleichgewichtszustand sind zwei Reaktionsgeschwindigkeiten gleich groß“?
4. Stimmt die Aussage: „Ein dynamischer Gleichgewichtszustand ist nicht von anwesenden Katalysatoren abhängig, wird aber mit Katalysatoren rascher erreicht“?
5. Für Einphasenreaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch $v(A+B) = k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B)$. Geben Sie an, wovon $k(A+B)$ abhängt und welche Bedeutung $c(A) \cdot c(B)$ hat.
6. Es gibt eine Faustregel, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur angibt. Wie lautet sie? (10 °C Temperaturerhöhung → ?)
7. Wie lautet das Massenwirkungsgesetz für die Ammoniaksynthese aus den Elementarstoffen, also für $3 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(\text{g})$?
8. Wie kann der rasche und vollständige Ablauf einer Reaktion erzwungen werden?
9. Es gilt folgendes Gleichgewicht: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Der Stoff A wird in einer Konzentration von 1.2 mol/L, der Stoff B in einer Konzentration von 0.8 mol/L in Lösung gegeben. Nach Einstellung des Gleichgewichts beträgt die Konzentration von A nur noch 0.9 mol/L. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 6

1. Nein. Siehe dazu die Antwort unter 3.
2. Diese Aussage ist richtig; die Antwort lautet also ja. In jedem dynamischen Gleichgewichtszustand ist keinerlei Veränderung beobachtbar.
3. Ja, diese Aussage ist richtig. In einem dynamischen Gleichgewichtszustand sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion genau gleich groß.
4. Auch diese Aussage ist vollkommen richtig, also die Antwort lautet ja.
5. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(A+B)$ beinhaltet die Reaktionsbereitschaft (Stärke der zu spaltenden Bindungen, also Art der Bindungen sowie Temperatur und Katalysatoren, die die Bindungsstärke beeinflussen). Das Konzentrationsprodukt ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines reaktionswirksamen Zusammenstoßes bei einer bestimmten Temperatur.
6. Eine Temperaturerhöhung von 10 °C verdoppelt (mindestens) die Reaktionsgeschwindigkeit.
7. Koeffizienten der Reaktionsgleichung [hier 3 für $H_2(g)$ und 2 für $NH_3(g)$] erscheinen als Potenzen im Massenwirkungsausdruck:

Für $3 H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ gilt

$$K = \frac{c^2(NH_3)}{c^3(H_2) \cdot c(N_2)}$$

(Da nach AVOGADRO zwischen Gaskonzentrationen (c) und Gasdrücken (p) direkte Proportionalität besteht, werden Massenwirkungsgesetze von Gasgleichgewichten meistens mit den Partialdrücken (p') formuliert. Der Partialdruck eines Gases in einem Gasgemisch ist sein Anteil am Gesamtdruck des Gasgemisches.)

8. Vollständiger Ablauf: Entzug eines (oder beider) Reaktionsprodukte. Rascher Ablauf: Temperaturoptimum, Katalysatoren, Zufuhr von Ausgangsstoffen. Vergleichen Sie Ihre Angaben mit *L Störungen der Gleichgewichte*.
9. Folgende Überlegungen spielen eine Rolle: A und B reagieren miteinander im Verhältnis 1:1 und erzeugen C und D im Verhältnis 1:1. Die Konzentrationsabnahme bei A und B ist gleich groß wie die Konzentrationszunahme bei C und D. Die Abnahme beträgt je 0.3 mol/L, das ist auch die Gleichgewichtskonzentration der Stoffe C und D. Es gilt:

$$K = \frac{0.3 \cdot 0.3}{0.9 \cdot 0.5} = 0.2$$

