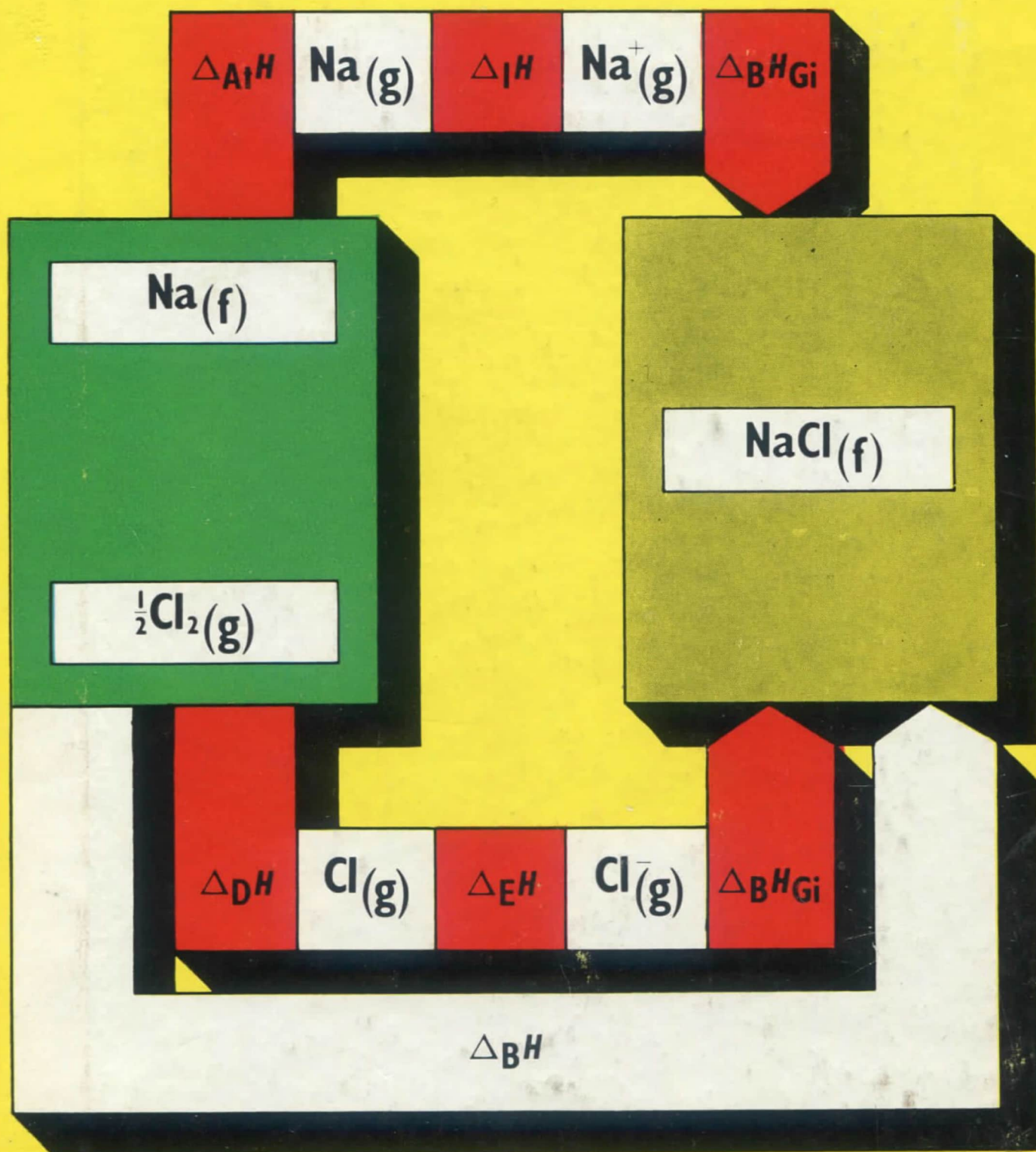


Schelinski Energetik chemischer Reaktionen



Schelinski
Energetik chemischer Reaktionen

G. I. Schelinski

Energetik chemischer Reaktionen

**Fachliche und methodische Hinweise
für Lehrer**



**Volk und Wissen
Volkseigener Verlag Berlin
1979**

Георгий Иванович Шелинский
Изучение основ энергетики
химических реакций
Пособие для учителей
Издательство „Просвещение“
Москва 1974

Übersetzung: Dr. Hans Mießner
Bearbeitung: Dr. Jochen Teichmann
Redaktion: Edward Gutmacher

© Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin 1979

1. Auflage

Lizenz-Nr.: 203 1000/78 (E 03 25 05-1)

LSV 1214

Zeichnungen: Ingrid Schäfer

Einband: Werner Fahr

Typografie: Atelier VWV, Wolfgang Lorenz

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“, 582 Bad Langensalza

Schrift: 9/10 Gill Monotype

Redaktionsschluß: 16. Dezember 1977

Bestell-Nr.: 707 170 3

DDR 6,20 M

Inhalt

Vorwort des Autors	7
Einführung	9
Symbolverzeichnis	11

1

Theoretische Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen	13
1. Reaktionswärme	14
2. Bildungsenthalpie chemischer Verbindungen	17
3. Grundgesetze der Thermochemie	24
4. Berechnung von Reaktionsenthalpien	27
5. Bildungsenthalpie und Dissoziationsenthalpie chemischer Bindungen	30
6. Atomisierungsenthalpie	35
7. Ionisierungsenergie der Atome	37
8. Elektronenaffinität der Atome	42
9. Kristallgitterenergie	44
10. Hydratationsenthalpie der Ionen	47
11. Über die Möglichkeit des Reaktionsablaufs in einer bestimmten Richtung	51
11.1. Faktoren, die die Richtung einer chemischen Reaktion bestimmen	51
11.2. Entropie und freie Enthalpie	56
11.3. Standardwerte thermodynamischer Funktionen	60
11.4. Chemisch-thermodynamische Berechnungen	62

2

Methodik zur Behandlung der Energetik chemischer Reaktionen	71
1. Bedeutung energetischer Vorstellungen für die Wei- terentwicklung des wissenschaftlich-theoretischen Niveaus des Chemieunterrichts	72
2. Hauptetappen der Herausbildung und Entwicklung von Vorstellungen über die Energetik chemischer Reaktionen im Chemieunterricht der Oberschule	73

3.	Behandlung von Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen im Chemieunterricht	74
3.1.	Wesen der chemischen Reaktion	74
3.2.	Erläuterung von Verlaufsbedingungen chemischer Reaktionen	77
3.3.	Aufklärung des Wesens der chemischen Reaktion auf der Grundlage elementarer Vorstellungen über die Zusammensetzung und die Struktur der Stoffe	80
4.	Behandlung quantitativer Gesetzmäßigkeiten der Energetik chemischer Reaktionen	83
4.1.	Bildungs- und Zersetzungsenthalpie	83
4.2.	Reaktionswärme (bzw. Reaktionsenthalpie) und Möglichkeiten der Berechnung	88
5.	Behandlung energetischer Fragen bei der Behandlung des Periodensystems der Elemente und der Struktur der Stoffe	91
6.	Entwicklung des Verständnisses für die Energetik chemischer Reaktionen bei der Behandlung von Nichtmetallen	100
6.1.	Behandlung der Halogene	100
6.2.	Behandlung des Schwefels	108
6.3.	Behandlung des Stickstoffs	114
6.4.	Behandlung des Kohlenstoffs und des Siliziums	125
7.	Behandlung der Energetik von Vorgängen beim Lösen von Elektrolyten	129
8.	Behandlung der Energetik im Zusammenhang mit der Behandlung von Metallen	132
	Register	143

Vorwort des Autors

Die Probleme der Energetik und deren Bedeutung für das Aufdecken von Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf chemischer Prozesse haben im Chemieunterricht der Oberschule bisher noch ungenügende Beachtung gefunden. Aus diesem Grunde hat der Autor auch den Versuch unternommen, eine Methodik auszuarbeiten, in der der Hauptakzent auf der Vorhersage der Möglichkeit des Verlaufs chemischer Reaktionen und auf der Vermittlung dieser Problematik im Unterrichtsprozeß liegt. Eine nicht minder wichtige Aufgabe war auch zu zeigen, wie sich die Lösung dieses Problems durch das bewußte Verständnis der Abhängigkeit grundlegender energetischer Parameter der Stoffe von ihrem inneren Aufbau ergibt. In diesem Zusammenhang wird in diesem Buch besonders hervorgehoben, daß eine direkte Abhängigkeit von der Elektronenstruktur nur den freien (isolierten) Atomen eigen ist. Bei dem Versuch, die Eigenschaften von Elementen und von Verbindungen zu vergleichen, müssen unbedingt solche Kennzeichen der Atom-„Verbände“, wie zum Beispiel die Atomisierungsenthalpie, die Kristallgitterenergie und die Hydratisierungsenthalpie, berücksichtigt werden.

Es ist bekannt, daß die Weiterentwicklung des wissenschaftlich-theoretischen Niveaus des Unterrichts die Erhöhung der wissenschaftlichen Qualifizierung der Lehrer voraussetzt. Der Autor hielt es daher für unumgänglich, im ersten Teil die theoretischen Grundlagen der Energetik darzulegen und ihre Anwendung auf chemische Prozesse zu zeigen. Die Frage nach der Möglichkeit des Reaktionsverlaufs in einer gegebenen Richtung reflektiert bekanntlich die Hauptaufgabe bei der Erforschung chemischer Erscheinungen. Daher werden auch solche Begriffe der chemischen Thermodynamik in elementarer Form erläutert, die das Reaktionsverhalten bestimmter Stoffe oder auch das inerte Verhalten anderer Stoffe erklären und die das Wesen der Reaktionsfähigkeit der Stoffe und den Einfluß verschiedener Faktoren auf deren Änderung verständlich machen.

Der Abschnitt 11 des ersten Teils, der den Fragen der chemischen Thermodynamik gewidmet ist, wurde gemeinsam mit W. A. Rabinowitsch und P. N. Sokolow geschrieben.

Die Grundlagen der vom Autor ausgearbeiteten Methodik wurden in Vorlesungen am Leningrader Lehrerbildungsinstitut vorgetragen.

In einigen Leningrader Schulen wurde ein pädagogisches Experiment durchgeführt, das auf einer schrittweisen Einführung der wichtigsten Begriffe zur

Energetik im Unterricht und der Nutzung dieser Begriffe für eine problemhafte Erarbeitung neuer Erkenntnisse beruhte. Dieses Experiment demonstrierte, daß die Behandlung der quantitativen Seite der Energetik bei einer stufenweisen Herleitung dieser Begriffe im Unterricht realisierbar ist. Beim Anwenden der Begriffe in Form einer problemhaften Gestaltung des Unterrichts beschränkte man sich in der genannten Untersuchung auf die Behandlung der qualitativen Interpretation, was natürlich durch die Neuartigkeit dieser Frage für die Praxis des Chemieunterrichts in der Oberschule bedingt ist.

Der Autor ist den Lehrern zu tiefem Dank verpflichtet, die sich aktiv daran beteiligten, die Anwendbarkeit der vorliegenden methodischen Konzeption in der Unterrichtspraxis zu überprüfen.

Einführung

Das vorliegende Buch vermittelt dem Leser einen umfassenden Einblick in die fachlichen Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen sowie deren didaktisch-methodischer Aufbereitung für die Behandlung im Chemieunterricht. Der Verfasser greift eine Problematik auf, die für die Grundlagenausbildung im Fach Chemie und im Chemieunterricht der Sowjetunion und der Deutschen Demokratischen Republik von Bedeutung ist. Das Betrachten der Energetik chemischer Reaktionen fördert entscheidend das Verständnis für das Wesen der Chemie und ermöglicht somit ein tieferes Eindringen in wesentliche Merkmale der chemischen Reaktion. Ein solches Wesensmerkmal der chemischen Reaktion bildet die Einheit von Stoff- und Energieumwandlung. Dabei kommt es darauf an, von den beobachtbaren äußeren Erscheinungen energetischer Veränderungen und von Energieumwandlungen auf wesentliche innere, gesetzmäßige Zusammenhänge im atomar-molekularen Bereich zu schließen beziehungsweise — ausgehend von erkannten Gesetzmäßigkeiten — theoretisch begründbare Voraussagen über die Energetik chemischer Reaktionen anzustellen. Nicht zuletzt spielen Fragen der Energetik eine bedeutsame Rolle für die Volkswirtschaft. Es ist daher begrüßenswert, daß der Autor mit seinen fachlichen und methodischen Hinweisen zur Behandlung von Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen wertvolle und vielfältige Anregungen für ein tiefgründiges Herangehen an das systematische Erfassen und Begreifen der chemischen Reaktion als zentrale Kategorie der Wissenschaft Chemie gibt.

Das Buch stellt einen Fundus sowjetischer Erfahrungen beim Behandeln wissenschaftlicher Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen im allgemeinbildenden Unterricht dar. Es enthält keine detaillierten Vorschläge für die didaktisch-methodische Gestaltung einzelner Unterrichtsstunden. Aber jeder Interessent — sei es ein Chemielehrer der allgemeinbildenden Oberschule oder ein Lehrbeauftragter in der Lehrerweiterbildung oder vielleicht sogar ein besonders interessierter Schüler, der das Fach Chemie als Studienrichtung wählen will — kann die Erläuterungen von Fakten, Begriffen, Gesetzen und Theorien für das Gewinnen eines Überblicks nutzen. Das Buch dient somit vor allem als Informationsquelle und als wertvolles Mittel für Anregungen im Prozeß der schöpferischen Arbeit bei der selbständigen Aneignung und Weitervermittlung von Wissen über Grundlagen der Thermodynamik.

Ein besonderer Vorzug dieses Buches ist es, daß Informationen über die Energetik chemischer Reaktionen mit grundsätzlichen didaktisch-methodischen Er-

läuterungen verbunden sind. Dabei wird besonders der Zusammenhang zwischen Stoffeigenschaften und Struktur der Stoffe dargestellt, wobei die Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften der Stoffe von den zwischen den Teilchen wirkenden Bindungsverhältnissen bewußt gemacht wird. Die grundsätzlichen Vorstellungen der Thermodynamik werden auf rationelle Weise zur Erklärung herangezogen. In dieser Einführung wird dabei auf komplizierte mathematische Formulierungen und Ableitungen verzichtet. Der Autor nutzt die Aussagen insbesondere des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik zur Anwendung auf chemische Reaktionen, um Unterrichtsstoff zur Energetik zusammenzufassen.

Ein weiterer Vorzug des Buches ist, daß eine umfassende Vielfalt von Stoffumwandlungen sowohl unter dem Aspekt der Einheit von Aufspaltung und Neuausbildung chemischer Bindungen als auch unter dem Gesichtspunkt einer exakten energetischen Bilanzierung gut faßbar dargestellt wird. Schließlich nimmt einen breiten Raum die Bestimmung der Verlaufsrichtung chemischer Reaktionen ein, die als dialektische Einheit des Wirkens energetischer und entropischer Zustandskomponenten an zahlreichen Reaktionsbeispielen gekennzeichnet wird.

Manche Aussagen gehen auch über den Rahmen der sowjetischen Lehrpläne hinaus. Sehr ausführlich werden das Berechnen von Energiebilanzen bei chemischen Reaktionen und daraus ableitbare Folgerungen für das Reaktionsgeschehen abgehandelt. Gerade dieser Teil dient zum Nachdenken über eine weitere wissenschaftliche Fundierung unseres Chemieunterrichts. Die erläuterten Zusammenhänge stellen eine echte Hilfe dar, auf der Basis einfacher Gesetzmäßigkeiten von großem Allgemeinheitsgrad die scheinbar unübersehbare Fülle von Einzelercheinungen im Bereich der Chemie vom Aspekt der Energie und ihrer Umwandlung her überschaubar zu machen.

Die methodischen Empfehlungen sind schöpferisch zu nutzen und sollen den Lehrern und Lehrbeauftragten in der Lehrerweiterbildung Anregungen für das Durchdringen ihres Unterrichts mit Betrachtungen über die Energetik chemischer Reaktionen geben. Gleichzeitig bilden sie Ansatzpunkte für die weitere Forschung auf dem Gebiet der Lehrplantheorie und der Methodik des Chemieunterrichts in der Deutschen Demokratischen Republik.

Bei der Übersetzung des Buches wurde eine Angleichung einzelner Begriffe und Schreibweisen an die Terminologie in der Deutschen Demokratischen Republik vorgenommen. Das betrifft beispielsweise die Vorzeichenregelung für die Angabe der Reaktionswärme, die Schreibweise thermochemischer Gleichungen und den konsequenten Bezug der Energetik auf molare Größen beziehungsweise auf den Enthalpiebegriff. Zu beachten ist ferner, daß in der Übersetzung das Mol als Einheit der Stoffmenge verwendet wird, das heißt, daß die Stoffmengen aller zählbaren Objekte, wie Atome, Moleküle, Ionen, Äquivalente, Formeleinheiten und Formelumsätze, in Mol angegeben werden.

Für wertvolle Hinweise bei der Bearbeitung des Buches sei an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. R. Mitzner, Prof. Dr. K. Quitzsch und Dr. W. Felber herzlich gedankt.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Gebräuchliche Einheit
a	Aktivität	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
A	Fläche	cm^2
c	Konzentration	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$C_{(p)}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{(v)}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
E	Elektronenaffinität bezogen auf 1 mol	eV $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔE^\ddagger	molare Aktivierungsenergie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
f	freie Energie	kJ
F	molare freie Energie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
g	freie Enthalpie	kJ
G	molare freie Enthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_B G$	molare freie Bildungsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_R G$	molare freie Reaktionsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
h	Enthalpie	kJ
H	molare Enthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{At} H$	molare Atomisierungsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_B H$	molare Bildungsenthalpie (Bildung aus den Elementen)	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{Bdg} H$	molare Bildungsenthalpie der Bindung (atomare Bildungsenthalpie)	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_D H$	molare Dissoziationsenthalpie der Bindung	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_H H$	molare Hydratationsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_L H$	molare Lösungsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(ΔH)		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_s H$	molare Sublimationsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_v H$	molare Verdampfungsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_z H$	molare Zersetzungsenthalpie (Zersetzung in die Elemente)	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Symbol	Bedeutung	Gebräuchliche Einheit
I	Ionisierungsenergie bezogen auf 1 mol	eV kJ · mol ⁻¹
K	Gleichgewichtskonstante	
n	Stoffmenge (Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen, Äquivalente, Formel- einheiten, Formelumsätze)	mol
N_A	AVOGADROsche Zahl	6,02 · 10 ²³ · mol ⁻¹
p	Druck	Pa; bar
q	Reaktionswärme	kJ
Q	molare Reaktionswärme	kJ · mol ⁻¹
r	Kernabstand	nm
R	Allgemeine Gaskonstante	8,31 · J · K ⁻¹ · mol ⁻¹
s	Entropie	J · K ⁻¹ ; kJ · K ⁻¹
S	molare Entropie	J · K ⁻¹ · mol ⁻¹ ; kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹
$\Delta_R S$	molare Reaktionstropie	kJ · K ⁻¹ · mol ⁻¹
T	Temperatur	K
ΔT	Temperaturdifferenz	K
u	innere Energie	kJ
U	molare innere Energie	kJ · mol ⁻¹
ΔU	Änderung der molaren inneren Energie	kJ · mol ⁻¹
$\Delta_G U$	molare Kristallgitterenergie	kJ · mol ⁻¹
v	Volumen	l; ml
V	molares Volumen	l · mol ⁻¹
w	Energie und Arbeit, allgemein	kJ
W	Energie und Arbeit bei molarem Umsatz	kJ · mol ⁻¹
W_{\max}	molare maximale Nutzarbeit	kJ · mol ⁻¹
W_{th}	thermodynamische Wahrscheinlichkeit	—
z	wirksame Wertigkeit; Ladung eines Ions	—
Δ	Differenz	—
ϑ	Temperatur	°C
φ	Bindungswinkel	° (Grad)
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Stöchiometriefaktoren	—
Obere Indizes an einer Größe:		
\ominus	Standardzustand	298 K, 101,3 k Pa \approx 0,1 MPa
\neq	aktivierter Zustand	—
Untere Indizes		
am Δ :	Prozesse	
an Größen:	Stoffe, Teilchen	
Untere Indizes an Symbolen und Formeln:		
(f)	fest	
(fl)	flüssig	
(g)	gasförmig	
(aq)	in wässriger Lösung (hydratisiert)	

Theoretische Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen

1. Reaktionswärme

Die Thermochemie ist ein Bestandteil der chemischen Thermodynamik, die ihrerseits zur physikalischen Chemie gehört. Eine ihrer Hauptaufgaben ist die Untersuchung des Energieaustauschs beim Ablauf chemischer Reaktionen.

Eine chemische Reaktion kann bei konstantem Druck ablaufen (z. B. in einem offenen Gefäß). In diesem Falle wird die ausgetauschte Energie als *Reaktionswärme bei konstantem Druck* $q_{(p)}$ bezeichnet. In den Fällen, wo sich das Volumen des Systems im Verlauf der chemischen Reaktion nicht ändert, wird die ausgetauschte Energie *Reaktionswärme bei konstantem Volumen* $q_{(v)}$ genannt (z. B. eine chemische Reaktion im Autoklaven). Das Wesen dieser Begriffe kann man sich mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik leicht erklären. Danach wird die dem System zugeführte Wärme q auf die Erhöhung der inneren Energie Δu und auf die Verrichtung einer Arbeit w durch das System aufgeteilt:

$$q = \Delta u - w$$

Unter der inneren Energie u eines gegebenen Systems¹ versteht man seinen Gesamtvorrat an Energie. Hierzu zählt man die Energie der Translationsbewegung der Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen), die Energie der innermolekularen Schwingungen der Atome und atomarer Gruppen, die Bewegungsenergie der Elektronen in den Atomen, die innernukleare Energie und andere Energieformen. Ausgenommen davon sind jedoch die kinetische Energie des Gesamtsystems und dessen potentielle Energie gegenüber der Erdanziehung.

Die innere Energie setzt sich aus der kinetischen und der potentiellen Energie der Teilchen zusammen, aus denen der gegebene Stoff (oder das Stoffsystem) besteht. Die innere kinetische Energie ist durch die ungerichtete Wärmebewegung (Translation, Rotation, Schwingung) der Teilchen bedingt und steht in direktem Zusammenhang mit der Temperatur. In dem Maße, wie die Temperatur steigt, verstärkt sich die Intensität dieser Bewegung. Die innere potentielle Energie hängt von der Wechselwirkung der Teilchen untereinander ab, das heißt von den Kräften der Anziehung und der Abstoßung.

Es ist gegenwärtig nicht möglich, den absoluten Betrag der inneren Energie irgendeines Systems zu bestimmen. Es ist jedoch in den meisten Fällen möglich, die Änderung der inneren Energie Δu im Verlauf eines Prozesses zu bestimmen. Zur Beantwortung vieler Fragen, die durch die Thermodynamik untersucht werden, erweist sich das bereits als völlig ausreichend. Wenn im betrachteten Prozeß die innere Energie des Systems zunimmt, ist Δu vereinbarungsgemäß positiv.

Im Ergebnis irgendeines Prozesses möge ein System aus dem Anfangszustand 1 in den Endzustand 2 übergehen und dabei eine Arbeit w verrichten sowie aus der Umgebung die Wärme q aufnehmen. Dabei verringert sich die innere Energie des Systems um den Betrag w und vergrößert sich um den Betrag q , so daß sie im Endzustand gleich

$$u_2 = u_1 + q + w$$

¹ Als System bezeichnet man einen Stoff oder eine Menge miteinander in Wechselwirkung stehender Stoffe, isoliert oder in Gedanken isoliert von dem sie umgebendem Medium.

ist, wobei u_1 und u_2 die inneren Energien des Systems im Anfangs- bzw. im Endzustand sind. Wenn man die Differenz $u_2 - u_1$ mit Δu bezeichnet, kann man die Gleichung in folgender Form schreiben:

$$\Delta u = q + w \quad \text{oder} \quad q = \Delta u - w$$

Diese Gleichungen stellen das Gesetz von der Erhaltung der Energie für stoffumwandelnde Prozesse dar. Danach hängt die Änderung der inneren Energie nicht von der Art und Weise der Prozeßführung ab, sondern ausschließlich vom Anfangs- und vom Endzustand des Systems. Dagegen hängt die Verteilung der Energie zwischen Wärme und Arbeit von der Art der Prozeßführung ab und kann unterschiedlich sein.

Wenn zum Beispiel während des Prozesses keinerlei Arbeit verrichtet wird, auch keine Expansionsarbeit gegen die Kräfte des äußeren Drucks, das heißt, wenn sich das Volumen des Systems nicht ändert, so ist $\Delta u = q_{(v)}$, wobei $q_{(v)}$ die Wärme ist, die vom System bei konstantem Volumen aufgenommen wird. Daraus folgt, daß bei chemischen Reaktionen, die bei konstantem Volumen verlaufen, die Abgabe oder Aufnahme von Wärme nur mit einer Änderung der inneren Energie des Systems verbunden ist. Im Falle einer Erwärmung eines Stoffes bei konstantem Volumen wird die Änderung der inneren Energie durch die Wärmekapazität des Stoffes bestimmt:

$$\Delta u = q_{(v)} = C_{(v)} \cdot n \cdot \Delta T,$$

wobei $C_{(v)}$ die molare Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Volumen, n die Stoffmenge des Stoffes in Mol und ΔT die Differenz zwischen End- und Anfangstemperatur ist.

In der Chemie trifft man am häufigsten auf isobare Prozesse, die bei konstantem Druck verlaufen. Wenn man für diese Fälle den Ausdruck $w = -p \Delta v$ ¹ in die Gleichung $q = \Delta u - w$ einführt, erhält man:

$$q_{(p)} = \Delta u + p \cdot \Delta v \quad \text{oder} \quad q_{(p)} = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1)$$

Man kann diese Gleichung auch anders schreiben:

$$q_{(p)} = (u_2 - pv_2) - (u_1 + pv_1)$$

Wenn man die Bezeichnung $u + pv = h$ einführt, erhält man

$$q_{(p)} = h_2 - h_1 = \Delta h$$

Die Größe h wird Enthalpie genannt (aus dem Griechischen: „erwärmen“). Diese thermodynamische Funktion ist definitionsgemäß *gleich der Summe aus der inneren Energie und des Produkts von Volumen und Druck*. Wenn die Reaktionswärme bei konstantem Volumen durch die Änderung der inneren Energie des Systems bestimmt wird, so ist sie unter diesen Bedingungen durch die Änderung der Enthalpie des Systems bedingt, das heißt

$$\Delta h = q_{(p)}.$$

Diese Gleichung macht die Bestimmung der Enthalpieänderung bei verschiedenen Prozessen möglich. So wird die Enthalpieänderung bei Erwärmung eines

¹ Die Arbeit w gegen die Kräfte des äußeren Drucks ist gleich der Kraft F , multipliziert mit der Weglänge Δs . Die Kraft ist andererseits gleich dem Druck p , multipliziert mit der Fläche A : $F = p \cdot A$. Daraus folgt $w = p \cdot A \cdot \Delta s$ bzw. $w = -p \cdot \Delta v$. (Abgabe von Arbeit entspricht Zunahme an Volumen und umgekehrt.)

Stoffes durch dessen Wärmekapazität bei konstantem Druck bestimmt:

$$\Delta h = q_{(p)} = C_{(p)} \cdot n \cdot \Delta T,$$

wobei $C_{(p)}$ die molare Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Druck ist. Bei einer Änderung des Aggregatzustandes und bei allotropen Übergängen des Stoffes entspricht die Enthalpieänderung der Energieänderung der entsprechenden Umwandlung (Schmelzen, Sieden, Umwandlung von einer Modifikation in die andere). Folglich ist die *Enthalpieänderung bei einer chemischen Reaktion gleich der Reaktionswärme der bei konstantem Druck ablaufenden Reaktion*.

Die Enthalpie charakterisiert wie die innere Energie den energetischen Zustand des Stoffes. Sie unterscheidet sich jedoch von der inneren Energie durch die Berücksichtigung der Energie, die der abgegebenen oder aufgenommenen Volumenarbeit entspricht. Sie wird ebenfalls durch den Zustand des Systems bestimmt, unabhängig davon, auf welchem Wege dieser Zustand erreicht wurde. Bei Beteiligung von Gasen kann der Unterschied zwischen Δu und Δh im Verlauf des einen oder anderen Prozesses beträchtlich sein. Das ist dadurch bedingt, daß bei chemischen Prozessen, die unter konstantem Druck verlaufen, die Volumenänderung in erster Linie mit der Änderung der Stoffmenge der gasförmigen Stoffe verbunden ist. Das Produkt $p \cdot v$ ist für die Stoffmenge n gasförmiger Stoffe gleich:

$$p \cdot v = nRT$$

Wenn bei einer Reaktion die Stoffmenge n_1 gasförmiger Stoffe verbraucht und die Stoffmenge n_2 gasförmiger Produkte gebildet werden, so ergibt sich

$$\Delta(p \cdot v) = (n_2 - n_1) R \cdot T = \Delta n \cdot R \cdot T.$$

Folglich ist

$$q_{(p)} = \Delta h = \Delta u + \Delta n \cdot R \cdot T \quad \text{oder} \quad q_{(p)} = q_{(v)} + \Delta n \cdot R \cdot T.$$

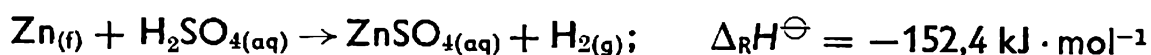
Beim Vergleich der Größen $q_{(p)}$ und $q_{(v)}$ wird deutlich, daß sich die Reaktionswärme bei konstantem Druck von der Reaktionswärme bei konstantem Volumen um den Betrag der Volumenarbeit unterscheidet. Bei Reaktionen, die in kondensierten Phasen ablaufen, das heißt, bei denen nur feste oder flüssige Stoffe beteiligt sind, ist der Unterschied zwischen $q_{(p)}$ und $q_{(v)}$ und folglich auch der zwischen Δh und Δu unbedeutend und kann vernachlässigt werden.

Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen bei konstantem Druck. Deshalb gilt das Hauptinteresse auch den isobaren Prozessen. Es wurde bereits hervorgehoben, daß die Reaktionswärme in diesem Falle gleich der Enthalpieänderung des Systems ist. In allgemeiner Form wird das gewöhnlich wie folgt ausgedrückt:

$$q_{(p,T)} = \Delta h = \sum h_{\text{Endzust.}} - \sum h_{\text{Anfangszust.}},$$

wobei das Zeichen \sum die Summierung bedeutet. Die Reaktionswärme bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist gleich der Summe der Enthalpien der Reaktionsprodukte abzüglich der Summe der Enthalpien der Ausgangsstoffe (unter Berücksichtigung der Stöchiometriefaktoren). Bei endothermen Prozessen, die bekanntlich unter Energieaufnahme verlaufen, nimmt man eine positive Enthalpieänderung an, das heißt $\Delta h > 0$. Bei exothermen Prozessen, die von einer Energieabgabe begleitet sind, nimmt man eine negative Enthalpieänderung an, das heißt $\Delta h < 0$. Seit einiger Zeit ist es üblich, die Bezeichnung

Δh und nicht $q_{(p)}$ zu benutzen, um bereits durch das Symbol Δh zu unterstreichen, daß die Reaktionswärme durch die Veränderung einer Eigenschaft des reagierenden Systems hervorgerufen wird. Deshalb spricht man gewöhnlich auch nicht von der Reaktionswärme, sondern von der Enthalpieänderung Δh . In der chemischen Thermodynamik werden im allgemeinen die Enthalpieänderungen auf ein Mol bezogen. Die entsprechenden Größen sind dann durch Großbuchstaben zu kennzeichnen; ihre Einheiten sind jeweils $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entsprechend lassen sich alle molaren Größen von den nichtmolaren Größen unterscheiden. Im folgenden werden fast ausschließlich die molaren Größen verwendet, ohne stets den Zusatz „molar“ zu gebrauchen. Aus der Kennzeichnung der Größe durch Großbuchstaben und der auf ein Mol bezogenen Einheit geht dieser Bezug eindeutig hervor. So bedeuten beispielsweise $Q_{(p,T)}$ die molare Reaktionswärme bei konstantem Druck und konstanter Temperatur und ΔH die molare Enthalpieänderung sowie $\Delta_R H$ die molare Reaktionsenthalpie. So beträgt die Enthalpieänderung bei der Reaktion zwischen 1 mol festem Zink (65 g) und einer Lösung, die 1 mol Schwefelsäure (98 g) enthält, 152,4 kJ (bei $T = 298 \text{ K}$ und $p = 0,1 \text{ MPa}$). Gewöhnlich wird das folgendermaßen formuliert:



Die Enthalpieänderung bei diesen Bedingungen wird *Standardreaktionsenthalpie* $\Delta_R H^\ominus$ genannt, wobei \ominus das Symbol für die Kennzeichnung der Bedingungen des *Standardzustandes* (298 K und 0,1 MPa) ist. Es sei noch erwähnt, daß es nicht möglich ist, den absoluten Betrag der Enthalpie, ebenso wie auch der inneren Energie, abzuschätzen. Für thermochemische Berechnungen und für die experimentelle Bestimmung thermochemischer Größen spielt das allerdings auch keine wesentliche Rolle, weil dabei lediglich die Zustandsänderung des Systems interessiert, das heißt die Änderung von H (oder U). Bei endothermen Prozessen wächst die Enthalpie des Systems; ΔH hat einen positiven Wert. Bei exothermen Prozessen wird die Enthalpie des Systems kleiner; ΔH hat daher einen negativen Wert.

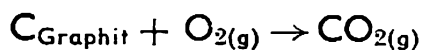
In allen Fällen (außer in besonders hervorgehobenen) werden im folgenden Größen benutzt, die für Prozesse bei konstantem Druck berechnet oder experimentell bestimmt wurden. Deshalb wird die Reaktionswärme bei diesen Prozessen, die molare Reaktionsenthalpie, mit dem Symbol $\Delta_R H$ (oder kurz: ΔH) bezeichnet. Gleichungen chemischer Reaktionen, in denen außer den beteiligten Stoffen auch noch die Reaktionswärmen aufgeführt sind, werden *thermochemische Gleichungen* genannt. In thermochemischen Gleichungen wird außerdem noch der Aggregatzustand der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte angegeben.

2. Bildungsenthalpie chemischer Verbindungen

Die molare *Standardbildungsenthalpie* $\Delta_B H^\ominus$ ist gleich der Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion von 1 mol einer Verbindung aus den Elementen bei Standardbedingungen (298 K und 0,1 MPa). Der unter diesen Bedingungen stabilste Zustand der Stoffe wird *Standardzustand* genannt. Für feste Stoffe ist dies die beständige poly-

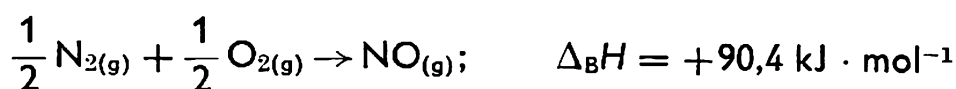
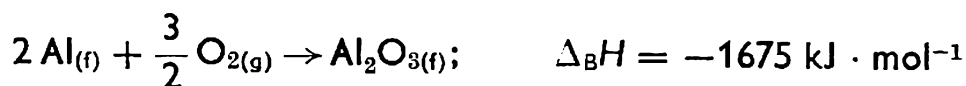
morphe Form bei Standardtemperatur (z. B. Graphit, rhombischer Schwefel). Für Gase ist der Standardzustand der Zustand eines idealen Gases bei 0,1 MPa. Für gelöste Stoffe nimmt man eine Konzentration — genauer eine Aktivität — an, die durch die Größe $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben wird. Der Lösung werden Eigenschaften zugeschrieben, die für eine unendliche Verdünnung charakteristisch sind.

Die Standardbildungsenthalpie des Kohlendioxids wird zum Beispiel folgendermaßen angegeben: $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das bedeutet, daß bei der Bildung von 1 mol Kohlendioxid aus festem Graphit und gasförmigem Sauerstoff unter Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$ und $p = 0,1 \text{ MPa}$) die Enthalpieänderung der Reaktion



—393,5 kJ beträgt, das heißt exotherm verläuft.

Die Bildungsenthalpien der Elemente im Standardzustand werden vereinbarungsgemäß gleich Null gesetzt. Das bedeutet natürlich nicht, daß die Bildung der Elemente aus einzelnen (isolierten) Atomen ohne Reaktionswärme verläuft. Da die Bildungsenthalpie auf ein Mol der Verbindung bezogen wird, ist in thermochemischen Gleichungen die Verwendung gebrochener Zahlen als Stöchiometriefaktoren völlig gerechtfertigt, zum Beispiel:



Wie aus der Definition des Begriffes folgt, ist die Bildungsenthalpie ein spezieller Fall der Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion, bei der als Ausgangsstoffe die Elemente in ihrer unter Standardbedingungen beständigen Form auftreten. Die Bildungsenthalpie kann unmittelbar als Reaktionsenthalpie für die Bildung der betreffenden Verbindung aus den Elementen bestimmt werden. In den Fällen, bei denen die Bildungsreaktionen der Verbindungen aus den Elementen nicht realisiert werden können, kommen verschiedene Berechnungsmethoden zur Anwendung. Wenn man zum Beispiel die Reaktionsenthalpie irgendeiner Reaktion, an der die betreffende Verbindung beteiligt ist, kennt, so kann man deren Bildungsenthalpie berechnen, sofern die Bildungsenthalpie der übrigen Reaktionsteilnehmer bekannt sind. Derartige Beispiele sollen im weiteren behandelt werden.

Die molaren Standardbildungsenthalpien einiger Oxide sind in Tabelle 1 angeführt. So beträgt die molare Standardbildungsenthalpie des flüssigen Wassers

$$\Delta_{\text{B}}H_{\text{H}_2\text{O}(\text{fl})}^{\ominus} = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}:$$



Tabelle 1 Molare Standardbildungsenthalpien einiger Oxide

Oxid	Molare Standardbildungs- enthalpie $\Delta_B H^\ominus$ in kJ · mol ⁻¹ bezogen auf		Oxid	Molare Standardbildungs- enthalpie $\Delta_B H^\ominus$ in kJ · mol ⁻¹ bezogen auf	
	Formeleinheit	Äquivalent		Formeleinheit	Äquivalent
Li ₂ O(f)	— 598,3	—299,1	PbO(f)	— 217,8	—108,9
Na ₂ O(f)	— 430,6	—215,3	TiO ₂ (f)	— 943,9	—235,9
K ₂ O(f)	— 363,2	—181,6	ZrO ₂ (f)	—1094,0	—273,5
Rb ₂ O(f)	— 359,2	—179,6	N ₂ O ₅ (g)	12,5	1,25
Cs ₂ O(f)	— 355,4	—177,7	NO ₂ (g)	33,9	8,4
CuO(f)	— 155,6	— 77,8	NO(g)	90,4	45,2
Cu ₂ O(f)	— 167,3	— 83,6	P ₄ O ₁₀ (f)	—3096,0	—154,8
Ag ₂ O(f)	— 32,2	— 16,1	SO ₂ (g)	— 296,9	— 74,2
BeO(f)	— 598,7	—299,3	SO ₃ (g)	— 395,2	— 65,9
MgO(f)	— 601,2	—300,6	SeO ₃ (f)	— 184,5	— 30,7
CaO(f)	— 635,1	—317,6	SeO ₂ (f)	— 230,5	— 57,6
SrO(f)	— 604,2	—302,1	TeO ₂ (f)	— 325,5	— 81,3
BaO(f)	— 556,6	—278,3	CrO ₃ (f)	— 594,5	— 99,1
RaO(f)	— 543,9	—271,9	Cr ₂ O ₃ (f)	—1141,0	—190,1
ZnO(f)	— 348,9	—174,5	H ₂ O(g)	— 241,8	—120,9
CdO(f)	— 256,2	—128,1	H ₂ O(fl)	— 285,8	—142,9
HgO(f)	— 90,4	— 45,2	H ₂ O(f)	— 291,8	—145,9
B ₂ O ₃ (f)	—1264,0	—210,6	Cl ₂ O(g)	75,7	37,8
Al ₂ O ₃ (f)	—1675,0	—279,1	ClO ₂ (g)	104,6	26,1
Sc ₂ O ₃ (f)	—1907,4	—317,9	Cl ₂ O ₇ (g)	271,9	19,4
Y ₂ O ₃ (f)	—1862,4	—310,4	Cl ₂ O ₇ (fl)	320,9	22,9
La ₂ O ₃ (f)	—1792,2	—298,7	J ₂ O ₅ (f)	— 183,2	— 18,3
CO ₂ (g)	— 393,5	— 98,3	MnO(f)	— 384,9	—192,4
CO(g)	— 110,5	— 55,2	MnO ₂ (f)	— 519,6	—259,8
SiO ₂ (f)	— 878,6	—219,6	Fe ₂ O ₃ (f)	— 821,4	—136,9
GeO ₂ (f)	— 539,7	—134,9	Fe ₃ O ₄ (f)	—1117,7	—139,7
SnO ₂ (f)	— 580,8	—145,2	FeO(f)	— 263,8	—131,9
SnO(f)	— 286,0	—143,0	CoO(f)	— 238,9	—119,4
PbO ₂ (f)	— 176,6	— 64,1	NiO(f)	— 239,7	—119,8

Außerdem ist in Tabelle 1 auch der Wert von $\Delta_B H^\ominus_{H_2O}$ für Wasserdampf angegeben. Diesen Wert erhält man, wenn man von $\Delta_B H^\ominus_{H_2O}$ für flüssiges Wasser seine Verdampfungsenthalpie unter Standardbedingungen

$\Delta_V H^\ominus_{H_2O} = -44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, abzieht:

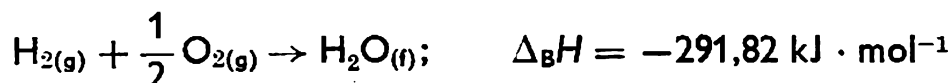
$\Delta_B H^\ominus_{H_2O(g)} = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die molare Standardbildungsenthalpie des Wasserdampfes beträgt also $\Delta_B H^\ominus = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dabei wird angenommen, daß der Wasserdampf die Eigenschaften eines idealen Gases hat:



In Tabelle 1 ist auch die molare Standardbildungsenthalpie des Wassers im festen Zustand (Eis) angegeben:

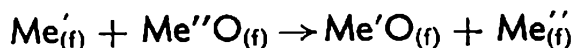
$$\Delta_B H_{\text{H}_2\text{O}(f)}^\ominus = -291,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



An diesen Beispielen wird deutlich, daß die Enthalpieänderungen beim Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen, das heißt die Enthalpieänderungen von Phasenübergängen, gewöhnlich bedeutend geringer sind als bei typischen chemischen Reaktionen.

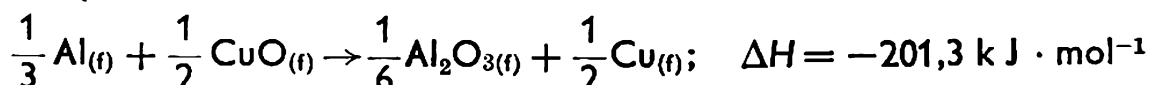
Eine genaue Analyse der Tabelle 1 erlaubt die Ableitung einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten. So fällt in der Reihe der Oxide, die von den Elementen der I. Hauptgruppe gebildet werden, der Wert der Bildungsenthalpie in der Richtung vom Lithiumoxid zum Zäsiumoxid. Der größte Betrag der Bildungsenthalpie von Oxiden der Elemente der II. Hauptgruppe wird vom Kalziumoxid erreicht. Beim Betrachten der Bildungsenthalpien der Oxide, die von den Elementen der IV. Hauptgruppe gebildet werden, wird deutlich, daß der maximale Wert beim Siliziumdioxid liegt. Das alles deutet auf eine Komplexität der Effekte bei der Wechselwirkung der Stoffe hin. Bei der Erklärung der angeführten Komplexität müssen notwendigerweise viele Faktoren berücksichtigt werden. Dazu können der Aufbau und die Größe der Atome der Elemente, die die Ausgangsstoffe bilden, gerechnet werden, sowie die Natur und die Stärke der chemischen Bindung sowohl in den Ausgangsstoffen als auch in den Reaktionsprodukten, der Typ des Kristallgitters usw.

Eine tiefere Analyse dieser Gesetzmäßigkeiten läßt den Schluß zu, daß die Eigenschaften der Elemente nicht nur durch die Natur der sie bildenden Atome eindeutig bestimmt werden können, sondern daß sie noch von einer ganzen Reihe weiterer Faktoren abhängen. Zum Beispiel wird die Richtung der Reaktion



durch die Größe der thermodynamischen Potentiale (\nearrow S. 55) der betreffenden Oxide bestimmt. Bei gleichartigen Verbindungen (Verbindungen, die zu einer Klasse gehören und die in der Zusammensetzung und im Aufbau ähnlich sind) stimmt jedoch die Enthalpieänderung und die Tendenz der Änderung des thermodynamischen Potentials überein (\nearrow S. 135), wenn man von einigen seltenen Ausnahmen absieht. Um zu entscheiden, ob eine chemische Reaktion realisierbar ist oder nicht, ist es daher normalerweise ausreichend, die Werte von $\Delta_B H$ zu vergleichen. Wenn beispielsweise $\Delta_B H$ von Kalziumoxid im absoluten Betrag größer ist, als von Magnesiumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, so wird Kalzium die genannten Oxide bis zu den entsprechenden Metallen reduzieren. Genauso kann man, sofern $\Delta_B H$ für Lithiumoxid dem Betrag nach größer ist als $\Delta_B H$ für die Oxide Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , die Elemente Natrium, Kalium, Rubidium und Zäsium aus ihren Oxiden durch Reduktion mit Lithium darstellen. Am reaktionsfähigsten gegenüber elementarem Sauerstoff ist folglich das Metall, dessen Oxydation von der größten Reaktionswärme begleitet ist.

In den Fällen, wo die Reaktionsfähigkeit von Metallen verglichen werden soll, die eine unterschiedliche Oxydationsstufe in ihren Oxiden besitzen, ist es notwendig, die auf ein Mol Äquivalente des Oxids bezogene Bildungsenthalpie zu vergleichen. Durch Vergleich dieser Größen ist es auf diese Weise sofort möglich zu sagen, welches von zwei herausgegriffenen Metallen reaktionsfähiger ist. So folgt aus Tabelle 1, daß die Bildungsenthalpie des Aluminiumoxids $\Delta_B H_{\frac{1}{3} \text{ Al}_2\text{O}_{3(f)}} = -279,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, hingegen ist die Bildungsenthalpie des Kupfer(II)-oxids $\Delta_B H_{\frac{1}{2} \text{ CuO}_{(f)}} = -77,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Differenz dieser Größen $[-279,1 - (-77,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -201,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist gleich der Reaktionsenthalpie:



Der negative Wert der Reaktionsenthalpie bedeutet, daß das Aluminium das Kupfer aus seinem Oxid verdrängen kann, das heißt, das Aluminium ist gegenüber Sauerstoff ein reaktionsfähigeres Metall als Kupfer. Der Gebrauch thermochemischer Größen erlaubt, derartige Vergleiche anzustellen, ohne jedesmal die Reaktionsgleichung aufzuschreiben und die Reaktionsenthalpie zu berechnen. Denn es ist bekannt, daß die Stoffe immer in Mengen reagieren, die den molaren Massen der Äquivalente proportional sind. Aus den Angaben der Tabelle 1 folgt auch, daß Aluminium die Oxide der Metalle reduzieren kann, deren absoluter Wert der Bildungsenthalpie (bezogen auf ein Mol Äquivalente des Oxids) kleiner als $-279,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist. Wenn man dagegen von den auf ein Mol Formeleinheiten bezogenen Werten ausgeht, so muß man jedesmal die entsprechenden Reaktionsgleichungen aufstellen und die vor den Formeln stehenden Stöchiometriefaktoren berücksichtigen.

Ähnliche Schlußfolgerungen lassen sich auch beim Vergleich der Werte für die molaren Bildungsenthalpien einiger Halogenide ziehen. Die Werte in der Tabelle 2 zeigen zum Beispiel, daß die Bildungsenthalpie der Alkalimetallfluoride mit größer werdender Ordnungszahl des Alkalimetalls absinkt. Die Wechselwirkung von Lithium mit Fluor ist demzufolge mit der größten freiwerdenden Reaktionswärme verbunden. Unter diesem Gesichtspunkt ist Lithium bei der Reaktion mit elementarem Fluor von allen Alkalimetallen das reaktionsfähigste Element, ungeachtet der Tatsache, daß seine Ordnungszahl die niedrigste innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle ist.

Bei der Untersuchung der Bildungsenthalpie von Chloriden, Bromiden und Jodiden beobachtet man andere Verhältnisse. So wird der Maximalwert der Bildungsenthalpie der Chloride beim Kaliumchlorid erreicht. Bei den Bromiden und Jodiden beobachtet man bei steigender Ordnungszahl des Alkalimetalls eine gesetzmäßige Zunahme der negativen Werte der Bildungsenthalpie.

Diese Beispiele unterstreichen ein weiteres Mal die Ungerechtfertigkeit von bestimmten Schlußfolgerungen, wie sie in der Unterrichtspraxis häufig gezogen werden. So wird beispielsweise bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit der Elemente dem Lithium sehr häufig aufgrund seiner Stellung im Periodensystem von vornherein die geringste Reaktionsfähigkeit von allen Alkalimetallen gegenüber allen Halogenen zugeordnet. In Tabelle 3 sind die Werte der Bildungsenthalpien der am häufigsten vorkommenden Hydroxide von Metallen

Tabelle 2 Molare Standardbildungsenthalpien einiger Halogenide

Element	Fluorid		Chlorid		Bromid		Jodid	
	Formel-einheit	Äquivalent	Formel-einheit	Äquivalent	Formel-einheit	Äquivalent	Formel-einheit	Äquivalent
Molare Standardbildungsenthalpie ($\Delta_f H^\ominus$ in kJ \cdot mol ⁻¹) bezogen auf								
Lithium	-616,7	-616,7	-408,8	-408,8	-351,0	-408,8	-272,7	-351,0
Natrium	-570,3	-570,3	-410,9	-410,9	-359,8	-410,9	-287,9	-359,8
Kalium	-568,1	-568,1	-435,9	-435,9	-392,0	-435,9	-327,6	-392,0
Rubidium	-552,3	-552,3	-430,9	-430,9	-393,2	-430,9	-328,4	-393,2
Zäsium	-531,4	-531,4	-432,9	-432,9	-410,0	-432,9	-336,7	-410,0
Kupfer	-531,4	-265,7	-206,0	-103,0	-141,4	-70,7	—	—
Silber	-200,8	-200,8	-125,5	-125,5	-100,4	-100,4	-62,5	-62,5
Beryllium	-1033,4	-516,7	-334,7	-167,3	-330,5	-165,2	-163,2	-165,2
Magnesium	-1124,2	-562,1	-641,8	-320,9	-516,0	-258,0	-359,8	-179,9
Kalzium	-1214,0	-607,0	-785,8	-392,9	-682,8	-341,9	-535,5	-267,8
Strontium	-1209,2	-604,6	-815,9	-407,9	-740,0	-370,0	-556,5	-278,2
Barium	-1196,6	-598,3	-859,8	-429,9	-753,1	-376,5	-602,5	-301,2
Zink	-764,4	-382,2	-580,2	-290,1	-330,5	-165,2	-209,2	-104,6
Kadmium	-699,8	-349,9	-389,0	-194,5	-317,8	-158,9	-205,0	-102,5
Quecksilber	-418,4	-209,2	-230,0	-115,0	-169,4	-84,7	-105,4	-52,7
Aluminium	-1488,0	-496,0	-697,4	-232,4	-514,6	-171,5	-318,0	-106,0
Chrom	-1112,9	-370,9	-554,8	-184,9	—	—	—	—
Mangan	-790,8	-395,4	-468,6	-234,3	-405,8	-202,9	-251,0	-125,5
Eisen	-983,2	-327,7	-401,6	-133,8	-309,6	-103,2	—	—
Kobalt	-656,8	-328,4	-313,8	-156,9	-217,6	-108,8	—	—
Nickel	-657,6	-328,8	-305,5	-152,7	-213,4	-106,7	-96,2	-48,1

Tabelle 3 Molare Standardbildungsenthalpie einiger Hydroxide

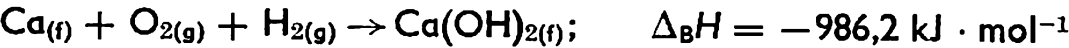
Hydroxid	Molare Standard- bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus}$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hydroxid	Molare Standard- bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus}$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
LiOH(f)	−487,8	Al(OH) ₃ (f)	−1276,1
NaOH(f)	−426,6	La(OH) ₃ (f)	−1409,0
KOH(f)	−425,9	Cr(OH) ₃ (f)	− 987,4
RbOH(f)	−423,0	Fe(OH) ₃ (f)	− 841,0
CsOH(f)	−406,5	H ₂ SiO ₃ (f)	−1130,0
Be(OH) ₂ (f)	−904,1	HNO ₃ (fl)	− 173,0
Mg(OH) ₂ (f)	−924,6	HPO ₃ (f)	− 954,7
Ca(OH) ₂ (f)	−986,2	H ₃ PO ₄ (f)	−1283,6
Sr(OH) ₂ (f)	−959,3	H ₄ P ₂ O ₇ (f)	−2238,5
Ba(OH) ₂ (f)	−946,1	H ₂ SO ₄ (fl)	− 811,3
Ra(OH) ₂ (f)	−949,4	H ₂ SeO ₃ (f)	− 523,0
Cu(OH) ₂ (f)	−444,0	H ₂ SeO ₄ (f)	− 534,0
Zn(OH) ₂ (f)	−642,2	H ₂ TeO ₃ (f)	− 612,9
Cd(OH) ₂ (f)	−563,5	H ₆ TeO ₆ (f)	−1284,6
Pb(OH) ₂ (f)	−514,6	HClO ₄ (fl)	− 36,0
Mn(OH) ₂ (f)	−698,7	HJO ₃ (f)	− 230,1
Fe(OH) ₂ (f)	−573,1	H ₅ JO ₆ (f)	− 761,4

und Nichtmetallen angeführt; Tabelle 4 enthält die Bildungsenthalpien von Salzen sauerstoffhaltiger Säuren. Es sei darauf verwiesen, daß die angeführten Größen folgendermaßen zu verstehen sind: So bedeutet zum Beispiel der Wert für die Bildungsenthalpie von Kalziumhydroxids $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus} = -986,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, daß die Enthalpieänderung einer hypothetisch angenommenen Reaktion von

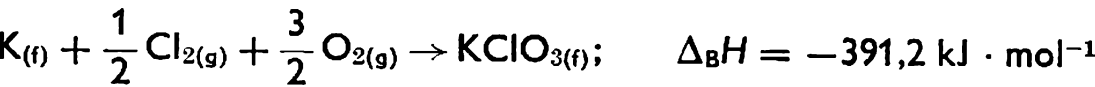
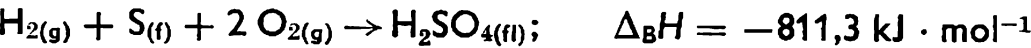
Tabelle 4 Molare Standardbildungsenthalpien einiger Salze von sauerstoffhaltigen Säuren

Salz	Molare Standard- bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus}$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Salz	Molare Standard- bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^{\ominus}$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
AgNO ₃ (f)	− 120,7	Li ₂ CO ₃ (f)	−1215,9
BaCO ₃ (f)	−1202,0	LiNO ₃ (f)	− 482,3
Ba(NO ₃) ₂ (f)	− 991,6	Li ₂ SO ₄ (f)	−1434,3
BaSO ₄ (f)	−1465,0	MgCO ₃ (f)	−1096,2
CaCO ₃ (f)	−1206,0	NaC ₂ H ₃ O ₂ (f)	− 710,4
Ca(NO ₃) ₂ (f)	− 936,9	NaHCO ₃ (f)	− 947,4
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (f)	−4125,0	NaNO ₃ (f)	− 466,5
CaSO ₄ (f)	−1424,0	Na ₂ CO ₃ (f)	−1129,0
CaSiO ₃ (f)	−1631,7	Na ₂ SO ₃ (f)	−1090,0
CdSO ₄ (f)	− 925,9	Na ₂ SO ₄ (f)	−1384,8
CuSO ₄ (f)	− 771,1	NaSiO ₃ (f)	−1518,0
FeSO ₄ (f)	− 922,6	Na ₃ PO ₄ (f)	− 192,5
K ₂ CO ₃ (f)	−1146,4	NiSO ₄ (f)	− 889,1
KClO ₃ (f)	− 391,2	PbSO ₄ (f)	− 918,1
KNO ₃ (f)	− 492,7	SrSO ₄ (f)	−1444,0
K ₂ SO ₃ (f)	−1433,4	ZnSO ₄ (f)	− 978,2

40 g Kalziummetall, 32 g gasförmigem Sauerstoff und 2 g gasförmigem Wasserstoff zu 74 g Kalziumhydroxid unter Freisetzung einer Energie von 986,2 kJ betragen würde. Die Reaktionswärme würde sich also auf den Verlauf der folgenden hypothetischen Reaktionen beziehen:



Für Schwefelsäure beziehungsweise Kaliumchlorat würde man erhalten:



Derartige Werte können nur auf rechnerischem Wege erhalten werden.

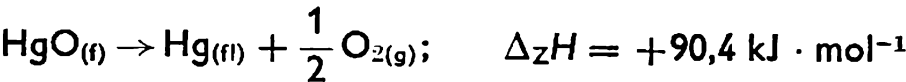
Tabelle 5 Molare Standardbildungsenthalpien einiger Nichtmetallhydride

Verbindung	Molare Standard- bindungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^\ominus$ in kJ · mol ⁻¹	Verbindung	Molare Standard- bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^\ominus$ in kJ · mol ⁻¹
HF _(g)	−268,6	NH _{3(g)}	−46,2
HCl _(g)	− 92,3	PH _{3(g)}	9,6
HBr _(g)	− 35,9	AsH _{3(g)}	66,1
HJ _(g)	25,9	SbH _{3(g)}	149,2
H ₂ S _(g)	− 20,2	CH _{4(g)}	−74,8
H ₂ Se _(g)	33,4	SiH _{4(g)}	32,2
H ₂ Te _(g)	96,2	GeH _{4(g)}	83,7
		SnH _{4(g)}	162,7

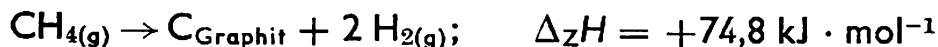
In Tabelle 5 sind die Werte für die Bildungsenthalpie der Wasserstoffverbindungen von Nichtmetallen aufgeführt. Wie daraus zu ersehen ist, beobachtet man in jeder Hauptgruppe des Periodensystems mit Zunahme der Ordnungszahl des Elements eine gesetzmäßige Veränderung der Bildungsenthalpie der Wasserstoffverbindung und demzufolge eine gesetzmäßige Verringerung der Reaktionsfähigkeit der Nichtmetalle gegenüber Wasserstoff.

3. Grundgesetze der Thermochemie

Die Berechnung der Reaktionswärmen verschiedener chemischer Reaktionen basiert auf zwei Grundgesetzen der Thermochemie. Das erste ist das Gesetz von LAVOISIER und LAPLACE. Es besagt, daß die Energie, die bei der Zersetzung irgendeiner Verbindung in die Elemente aufgenommen (abgegeben) wird, dem Betrage nach gleich ist der Energie, die bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen abgegeben (aufgenommen) wird. Wenn zum Beispiel die Bildungsenthalpie des Quecksilberoxids $\Delta_{\text{B}}H = -90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, so ist die Zersetzung von 1 mol dieser Verbindung in die Elemente bei Standardbedingungen eine endotherme Reaktion:



Genauso wird für die Zersetzung von 1 mol Methan in die Stoffe Graphit und Wasserstoff bei Standardbedingungen $\Delta_z H = +74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt, das bedeutet so viel Energie, die der molaren Bildungsenthalpie des Methans dem Betrage nach gleich ist:



Es scheint so, als ob von der Größe der Bildungsenthalpie auf die Beständigkeit einer Verbindung gegenüber der Zersetzung in die Elemente geschlossen werden kann. Das ist jedoch nicht so, weil die Tendenz zur Zersetzung nicht nur von der Energieänderung bei der Reaktion (im vorliegenden Fall von der Bildungsenthalpie) abhängt, sondern auch von einer Reihe anderer Faktoren, insbesondere vom Charakter der Entropieänderung im Verlauf der chemischen Reaktion (↗ S. 61). Aus diesem Grund gestattet die Gegenüberstellung der Bildungsenthalpien Rückschlüsse auf die relative Beständigkeit der Verbindungen gegenüber der Zersetzung in die Elemente nur in den Fällen, wo die Ausgangsstoffe vom gleichen Typ sind (zu einer Klasse gehören), und wo sich demzufolge die Entropieänderungen während der Reaktion nur geringfügig unterscheiden. Wenn diese Bedingung vorliegt, ist die Verbindung, deren Bildung von einer größeren freiwerdenden Reaktionswärme begleitet wird, die beständigere. So sinkt beispielsweise die thermische Beständigkeit in der Reihe Fluorwasserstoff — Chlorwasserstoff — Bromwasserstoff — Jodwasserstoff, was der Änderung der Werte für die Bildungsenthalpien der Halogenwasserstoffe aus den Elementen entspricht (Tab. 5, S. 24). Genauso ist Wasserdampf gegenüber der Zersetzung weitaus beständiger als Schwefelwasserstoff. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten kann man beim Vergleich der Wasserstoffverbindungen von Elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3) beobachten.

Besonders deutlich sind diese Gesetzmäßigkeiten in den Fällen, wo sich sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte im gleichen Aggregatzustand befinden.

Das Gesetz von LAVOISIER und LAPLACE ist ein Spezialfall des allgemeineren Gesetzes von der Erhaltung der Energie.

Das zweite Grundgesetz der Thermochemie wurde von H. J. HESS entdeckt und sagt aus, daß die Reaktionswärme nur von der Art und dem Zustand der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte abhängt und nicht von dem Weg, auf dem der Übergang von den Ausgangsstoffen zu den Reaktionsprodukten erfolgt. Der Inhalt dieses Gesetzes, das gleichfalls aus dem allgemeineren Gesetz von der Erhaltung der Energie folgt, soll an einem Beispiel demonstriert werden. Die Ausgangsstoffe seien Graphit und Sauerstoff, und als Reaktionsprodukt möge Kohlendioxid entstehen. Den Übergang von den Ausgangsstoffen zu den Reaktionsprodukten der Reaktion kann man sich auf zwei Wegen vorstellen (Abb. 1).¹ Der erste Weg ist die unmittelbare Verbrennung des Graphits im Sauerstoff. Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol Kohlendioxid beträgt $\Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der zweite Weg wird gedanklich in folgende Stadien unterteilt:

¹ In den Energieschemas geben nach unten (oben) weisende Pfeile stets negative (positive) Energieänderungen für die gekennzeichneten Übergänge an.

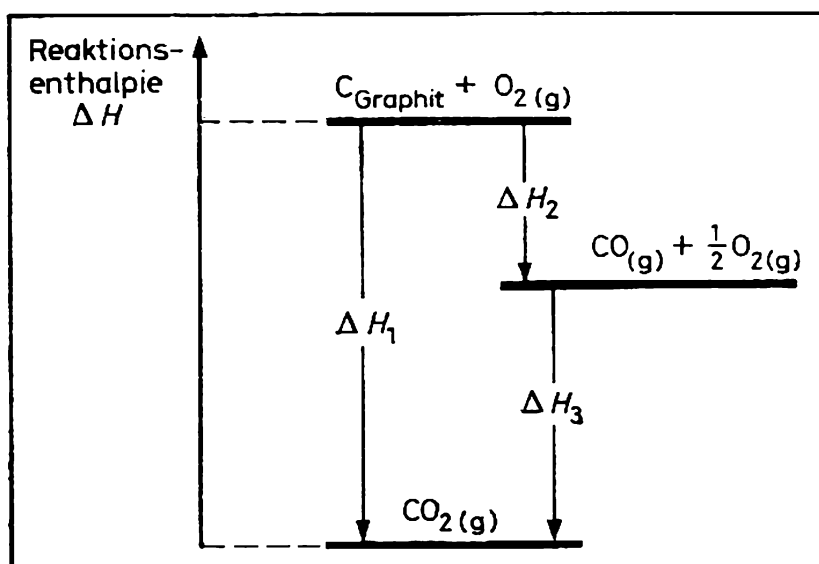


Abb. 1 Energieschema zum Gesetz von HESS am Beispiel der Bildung von Kohlendioxid

- a) die Verbrennung des Graphits im Sauerstoff zu Kohlenmonoxid, wobei Energie abgegeben wird, die der Bildungsenthalpie des Kohlenmonoxids ΔH_2 entspricht;
- b) die Verbrennung des gebildeten Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid, wobei ebenfalls eine bestimmte Energie ΔH_3 abgegeben wird.

Aus dem zugrundegelegten Schema folgt:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Diese Gleichungen sind ein mathematischer Ausdruck für das HESSsche Gesetz. Sie gestatten, die Reaktionsenthalpien und die Bildungsenthalpien von Verbindungen zu berechnen, die auf experimentellem Wege schwer zugänglich sind. Zum Beispiel ist die Bildungsenthalpie des Kohlenmonoxids ΔH_2 experimentell nicht bestimmbar. Trotzdem kann man die Bildungsenthalpie des Kohlenmonoxids berechnen, weil die Reaktionsenthalpie für dessen Verbrennung experimentell bestimmbar ist ($\Delta H = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Folglich ist

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Eine allgemeine Formulierung des Gesetzes von HESS lautet: Die Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme bei konstantem Druck) einer Reihe von aufeinanderfolgenden Reaktionen ist gleich der Reaktionsenthalpie einer beliebigen anderen Reihe von Reaktionen, wenn die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte in den beiden Fällen dieselben sind, im gleichen Zustand und unter gleichen Bedingungen vorliegen.

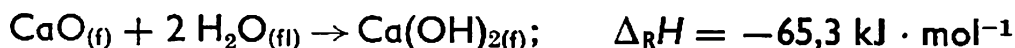
Das HESSsche Gesetz ist eine Teilaussage des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Die Kenntnis der Reaktionsenthalpie hat große Bedeutung für die Kennzeichnung der Energetik der chemischen Reaktion. So gibt die molare Bildungsenthalpie die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol einer Verbindung aus den Elementen an. Für entsprechend gelagerte Fälle sind diese Begriffe identisch. Beispielsweise ist die Bildungsenthalpie des Kohlendioxids auch an-

dererseits gleich der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ (Reaktionswärme bei konstantem Druck) für die Reaktion, die durch folgende Gleichung beschrieben wird:

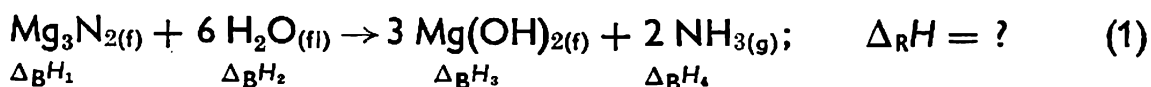


Das bedeutet jedoch keinesfalls, daß eine ähnliche Überlegung auch für die chemische Reaktion zwischen Kalziumoxid und Wasser möglich ist. In diesem Fall handelt es sich ausschließlich um die Reaktionsenthalpie.



4. Berechnung von Reaktionsenthalpien

Ausgehend von den Grundgesetzen der Thermochemie kann man die Reaktionsenthalpien (Reaktionswärmen bei konstantem Druck) berechnen. Betrachten wir zum Beispiel, wie man die Reaktionsenthalpie für die Reaktion zwischen Magnesiumnitrid und Wasser berechnen kann, wenn die Bildungsenthalpien sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Reaktionsprodukte bekannt sind. Die chemische Gleichung für diese Reaktion lautet:

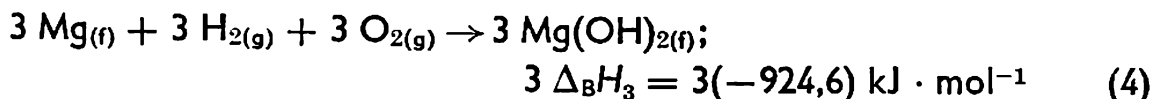
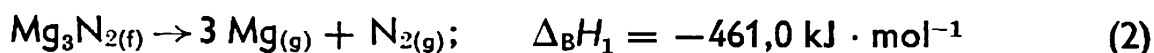


Die Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte betragen:

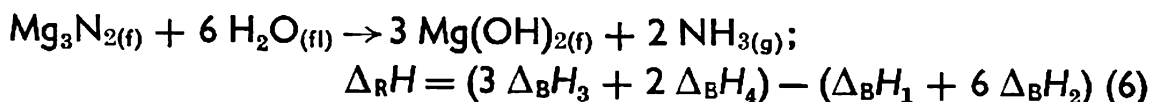
$$\Delta_B H_1 = -461,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_B H_2 = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_B H_3 = -924,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \Delta_B H_4 = -46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Entsprechend dem Gesetz von LAVOISIER und LAPLACE ergeben sich folgende Gleichungen:



Nach dem HESSschen Gesetz hängt die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion nicht vom Reaktionsweg ab, sondern ausschließlich vom Anfangs- und Endzustand der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte. Durch Addition der Gleichungen (2), (3), (4) und (5) erhält man:



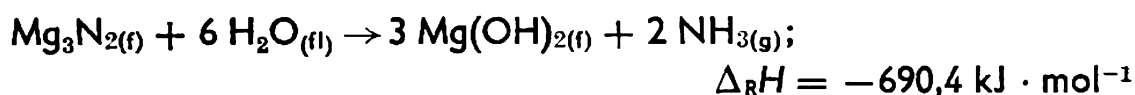
Durch Vergleich der Gleichungen (1) und (6) erhält man

$$\Delta_R H = (3 \Delta_B H_3 + 2 \Delta_B H_4) - (\Delta_B H_1 + 6 \Delta_B H_2)$$

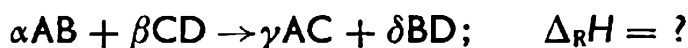
$$\Delta_R H = [3(-924,6) + 2(-46,2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [(-461,0) + 6(-285,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R H = -690,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Es ergibt sich schließlich



Die Gleichung einer chemischen Reaktion in allgemeiner Form (unter Berücksichtigung der Stöchiometriefaktoren) lautet:



Die Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte sollen mit $\Delta_{\text{B}}H_{\text{AB}}$, $\Delta_{\text{B}}H_{\text{CD}}$, $\Delta_{\text{B}}H_{\text{AC}}$ und $\Delta_{\text{B}}H_{\text{BD}}$ bezeichnet werden. Daraus folgt:

$$\Delta_{\text{R}}H = (\gamma \Delta_{\text{B}}H_{\text{AC}} + \delta \Delta_{\text{B}}H_{\text{BD}}) - (\alpha \Delta_{\text{B}}H_{\text{AB}} + \beta \Delta_{\text{B}}H_{\text{CD}})$$

Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion ist folglich gleich der Differenz zwischen den Bildungsenthalpien aller Reaktionsprodukte und den Bildungsenthalpien aller Ausgangsstoffe.

Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpien sind unbedingt die Stöchiometriefaktoren zu beachten, die vor den Formeln in der Reaktionsgleichung stehen. Wenn Elemente an der Reaktion beteiligt sind oder im Ergebnis der Reaktion entstehen, so vereinfacht sich die Berechnung der Reaktionsenthalpie beträchtlich. Die Reaktionsgleichung sieht dann im allgemeinen Falle folgendermaßen aus:

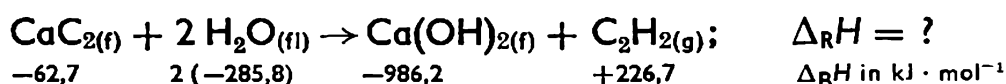


Die Reaktionsenthalpie läßt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta_{\text{R}}H = \gamma \Delta_{\text{B}}H_{\text{AC}} - \alpha \Delta_{\text{B}}H_{\text{AB}}$$

Die große Bedeutung des HESSschen Gesetzes besteht gerade darin, daß man — ausgehend von einer verhältnismäßig geringen Auswahl von Werten für die Bildungsenthalpie — die Möglichkeit erhält, die Reaktionsenthalpie für eine große Anzahl chemischer Reaktionen zu berechnen. Gegenwärtig sind die Bildungsenthalpien von vielen Tausend verschiedenen Stoffen bekannt. Dadurch ist es möglich, auf dem Rechenwege (ohne die teuren und nicht immer zugänglichen direkten Messungen ausführen zu müssen) Werte für die Reaktionsenthalpien von sehr vielen chemischen Reaktionen, die zwischen diesen Stoffen ablaufen können, zu erhalten.

Als Beispiel soll die Reaktionsenthalpie für die Reaktion zwischen Kalziumkarbid und Wasser berechnet werden. Unter die Formeln der Stoffe schreibt man die Werte ihrer Bildungsenthalpien:

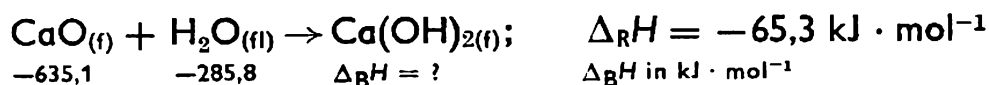


Entsprechend der oben formulierten Gleichung ergibt sich für die Reaktionsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H &= [(-986,2 + 226,7) - (-62,7 + 2 (-285,8))] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -125,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die angeführten Gesetzmäßigkeiten gestatten oft auch die Berechnung der Bildungsenthalpie von solchen Stoffen, bei denen die Anwendung experimenteller Methoden mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. So soll zum Beispiel die

Bildungsenthalpie von Kalziumhydroxid berechnet werden, wobei die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Kalziumoxid mit Wasser und die Standardbildungsenthalpien von Kalziumoxid und Wasser bekannt sein sollen. Die Reaktionsgleichung schreibt man folgendermaßen:



$$\Delta_B H_{\text{Ca(OH)}_{2(f)}} = \Delta_R H + \Delta_B H_{\text{CaO}_{(f)}} + \Delta_B H_{\text{H}_2\text{O}_{(f)}}$$

$$\Delta_B H = [-65,3 + (-635,1) + (-285,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -986,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Bildungsenthalpie des Kalziumhydroxids beträgt

$$\Delta_B H = -986,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen wurden die Standardbildungsenthalpien benutzt. Die dabei erhaltenen Werte bezogen sich ebenfalls auf Standardbedingungen. Viele chemische Reaktionen verlaufen jedoch bei hohen Temperaturen. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpien einer Reaktion unter diesen Bedingungen ist es daher notwendig, die Abhängigkeit dieser Größen von der Temperatur zu kennen. Diese Abhängigkeit wird im allgemeinen durch das KIRCHHOFFsche Gesetz beschrieben, wonach die Vergrößerung der Reaktionswärme bei einer Temperaturerhöhung um ein Grad (Temperaturkoeffizient der Reaktionswärme) gleich ist der Differenz zwischen der Summe der molaren Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe und der Summe der molaren Wärmekapazitäten der Reaktionsprodukte:

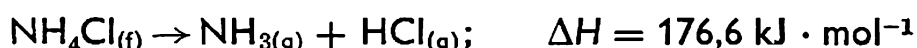
$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \sum C_{(p)\text{Ausg.}} - \sum C_{(p)\text{Rkprod.}} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \Delta C_{(p)}$$

Daraus folgt beispielsweise, daß die Reaktionswärme bei Erhöhung der Temperatur nur dann unverändert bleibt, wenn die molaren Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe gleich denen der Reaktionsprodukte sind.

Es wurde bereits formuliert, daß die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion gleich der Differenz zwischen der Summe aller Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte und der Summe aller Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe ist. Bei einer Temperaturerhöhung wachsen nun gewöhnlich beide Glieder der Differenz. Daher ändert sich die Reaktionswärme verhältnismäßig wenig mit der Temperatur; in erster Näherung (besonders in einem kleinen Temperaturintervall) kann man sie als annähernd konstant betrachten. Derartige Beispiele lassen die Vermutung aufkommen, daß die Reaktionswärme durch die Möglichkeit des Reaktionsverlaufs in einer gegebenen Richtung bestimmt wird. Je größer die freiwerdende Reaktionswärme, desto größer ist offenbar das Bestreben der Ausgangsstoffe, die Reaktionsprodukte zu bilden.

In der Tat wurde vor etwa hundert Jahren das BERTHELOT-THOMSENsche Prinzip formuliert, nach dem alle Prozesse in der Natur einem Energieminimum zustreben. Diesem Prinzip zufolge könnten nur exotherme Reaktionen freiwillig verlaufen. Eine exotherme Reaktion zeugt von der Ausbildung festerer Bindungen zwischen den Atomen, von der Vereinigung der Teilchen zu größeren Gebilden, wobei das System in einen Zustand übergeht, der einem minimalen Energiewert entspricht. Allerdings ist bekannt, daß bei Erhöhung der Tempera-

tur viele chemische Reaktionen freiwillig verlaufen, die im Gegensatz zu dem angeführten Prinzip nicht mit einer Abgabe, sondern mit einer Aufnahme von Energie verbunden sind. Im Widerspruch zu diesem Prinzip steht auch die Tatsache, daß eine chemische Reaktion unter gegebenen Bedingungen unter Abgabe von Energie verläuft, bei anderen Bedingungen jedoch in umgekehrter Richtung, das heißt unter Aufnahme von Energie, abläuft. Unter normalen Bedingungen kann man zum Beispiel die Bildung von Ammoniumchlorid aus Ammoniak und Chlorwasserstoff beobachten. Dagegen wird bei höherer Temperatur das Ammoniumchlorid zersetzt:



Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Reaktionsenthalpie im allgemeinen nicht als Kriterium für das Beantworten der Frage nach der Richtung eines chemischen Prozesses dienen kann. Wie im weiteren gezeigt wird (↗ S. 113) sind nur bei ausreichend niedrigen Temperaturen die exothermen Reaktionen am wahrscheinlichsten, das heißt, nur unter diesen Bedingungen kann man sich nach dem BERTHELOT-THOMSENSchen Prinzip richten. Die Frage nach der Triebkraft¹ einer chemischen Reaktion oder, wie man manchmal sagt, nach dem Maß der chemischen Affinität ist im allgemeinen Fall nicht ausreichend zu beantworten, wenn man nur den Einfluß des Faktors berücksichtigt, der das Streben des Systems nach einem Minimum der Enthalpie widerspiegelt. Dazu muß auch noch ein anderer Faktor (↗ S. 55) berücksichtigt werden, der die Wärmebewegung der Atome, Moleküle und anderer Teilchen charakterisiert. Diese Wärmebewegung wirkt gegen die Anziehungskräfte und verteilt alle Teilchen über den gesamten Raum, wodurch sich die potentielle Energie erhöht und die kinetische Energie erniedrigt.

5. Bildungsenthalpie und Dissoziationsenthalpie chemischer Bindungen

Die Bildungsenthalpie von chemischen Bindungen $\Delta_{\text{Bd}g}H$ spiegelt die Besonderheiten der Struktur und die vielfältigen Eigenschaften der Stoffe wider. Ihr Zahlenwert entspricht dem Energieaufwand, der zur Spaltung der chemischen Bindungen zwischen den Atomen in den Molekülen von 1 mol des gasförmigen Stoffes bei Standardbedingungen aufgebracht werden muß. Die Spaltung von 1 mol Wasserstoff ($6,02 \cdot 10^{23}$ Moleküle) in die freien Atome kann man folgendermaßen formulieren:



Die Enthalpieänderung bei diesem Prozeß beträgt $\Delta H = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Durch die Spaltung aller chemischen Bindungen bilden sich $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ freie Wasserstoffatome. Für die Spaltung eines Moleküls in zwei Atome werden insgesamt

$$\frac{436 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,24 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ benötigt.}$$

¹ Die Triebkraft ist physikalisch gesehen keine Kraft, sondern eine Energiegröße.

Offensichtlich beträgt die Enthalpieänderung beim umgekehrten Prozeß, das heißt bei der Bildung von 1 mol Wasserstoff aus den freien Atomen, $\Delta H = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



Dieser Wert charakterisiert die Energieverringerng des Systems, die durch die Bewegung der Elektronen im Bereich zwischen beiden Kernen des Moleküls im Vergleich zum atomaren Zustand, wo sich jedes Elektron im Feld nur eines einzigen Kernes bewegt, eintritt.

Die *Bildungsenthalpie der chemischen Bindung* $\Delta_{\text{Bdg}}H$ entspricht der Enthalpieänderung bei der Bildung von Molekülen aus einzelnen (isolierten) Atomen unter Standardbedingungen. Daher gebraucht man auch häufig den Begriff *atomare Bildungsenthalpie*, deren Wert gleich der Bildungsenthalpie der Bindung ist¹.

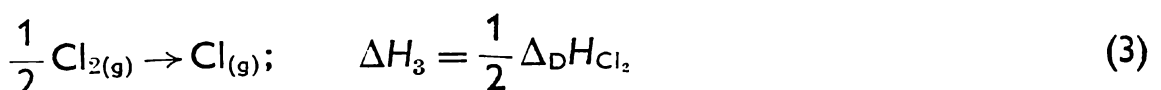
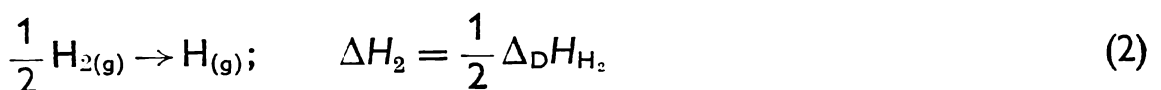
Die Dissoziationsenthalpie einer chemischen Bindung $\Delta_{\text{D}}H$ entspricht der Enthalpieänderung bei der Spaltung der Bindung von Teilchen in einzelne (isolierte) Atome beziehungsweise Molekülbruchstücke unter Standardbedingungen. Alle Zahlenwerte dieser Größen beziehen sich auf 1 mol des Stoffes unter Standardbedingungen.

Durch die in den letzten Jahren erfolgte Entwicklung experimenteller Methoden (besonders der massenspektroskopischen und kinetischen Methoden), aber auch durch die Vervollkommenung theoretischer Berechnungen haben sich unsere Kenntnisse über die Dissoziationsenthalpien chemischer Bindungen bedeutend vermehrt (Tab. 19 und Tab. 20). Je größer der Betrag der Dissoziationsenthalpie ist, desto fester ist die Bindung zwischen den Atomen in den Molekülen des Ausgangsstoffes, das heißt desto geringer ist gewöhnlich ihre Reaktionsfähigkeit. Wenn man zum Beispiel die molare Dissoziationsenthalpie von Fluormolekülen $\Delta_{\text{D}}H_{\text{F}_2} = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit der von Stickstoffmolekülen $\Delta_{\text{D}}H_{\text{N}_2} = 945,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vergleicht, kommt man zu dem Schluß, daß die geringe Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs durch die festere Bindung zwischen den Atomen in den Molekülen dieses Stoffes bedingt ist.

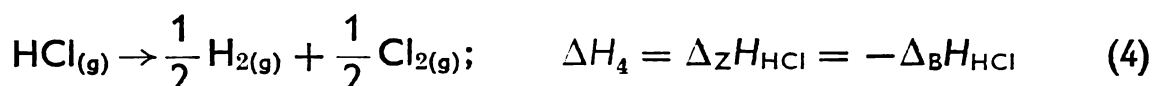
Wenn die Energiewerte chemischer Bindungen in den Molekülen einiger Stoffe bekannt sind, können auch die entsprechenden Größen für andere Stoffe berechnet werden. Man verwendet dazu die bereits bekannten, auf dem HESSschen Gesetz basierenden thermochemischen Berechnungsmethoden. Betrachten wir in diesem Zusammenhang die Berechnung der molaren Dissoziationsenthalpie der Bindung in Chlorwasserstoffmolekülen. Die von uns gesuchte Größe $\Delta_{\text{D}}H_{\text{HCl}}$ ist gleich der Enthalpieänderung der Reaktion



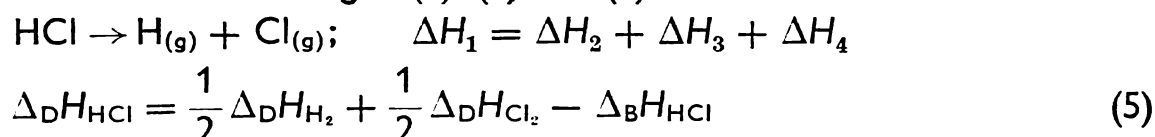
Für ihre Berechnung formuliert man folgende thermochemische Gleichungen:



¹ Die Bildungsenthalpie der Bindung $\Delta_{\text{Bdg}}H$ (atomare Bildungsenthalpie) darf nicht mit der Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H$ einer Verbindung aus den Elementen, deren Teilchen Moleküle sein können, verwechselt werden.



Durch Addition der Gleichungen (2), (3) und (4) erhält man:



Durch Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta_D H_{\text{HCl}} &= 218,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 121,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 431,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der erhaltene Wert stellt die molare Dissoziationsenthalpie der H-Cl-Bindung dar. Der negative Wert $-431,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht der molaren Bildungsenthalpie von Chlorwasserstoff aus den isolierten Atomen von Wasserstoff und Chlor; anders ausgedrückt: er kennzeichnet die Enthalpieänderung des Prozesses:



Für die Berechnung der atomaren Bildungsenthalpie von Verbindungen kann man auch Energieschematas benutzen (Abb. 2 und Abb. 3). Da die Dissoziationsenthalpie einer chemischen Bindung dem Betrag nach gleich ist der Bildungsenthalpie dieser Bindung (der atomaren Bildungsenthalpie), aber ein entgegengesetztes Vorzeichen hat, gilt:

$$\Delta_D H = -\Delta_{\text{Bdg}} H$$

Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, daß

$$\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{NO}} = -\left(\frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{N}_2} + \frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{O}_2} - \Delta_B H_{\text{NO}}\right)$$

$$\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{NO}} = -631,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

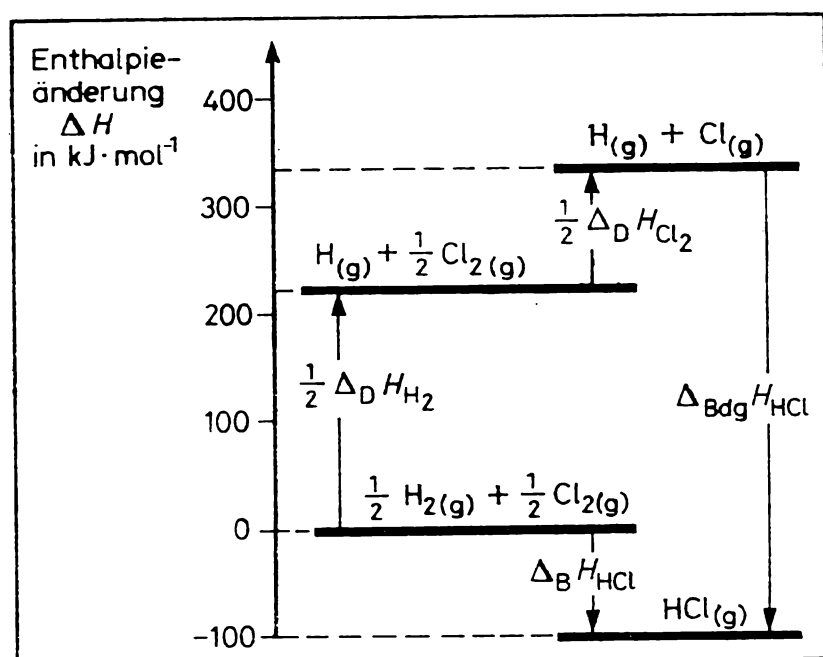
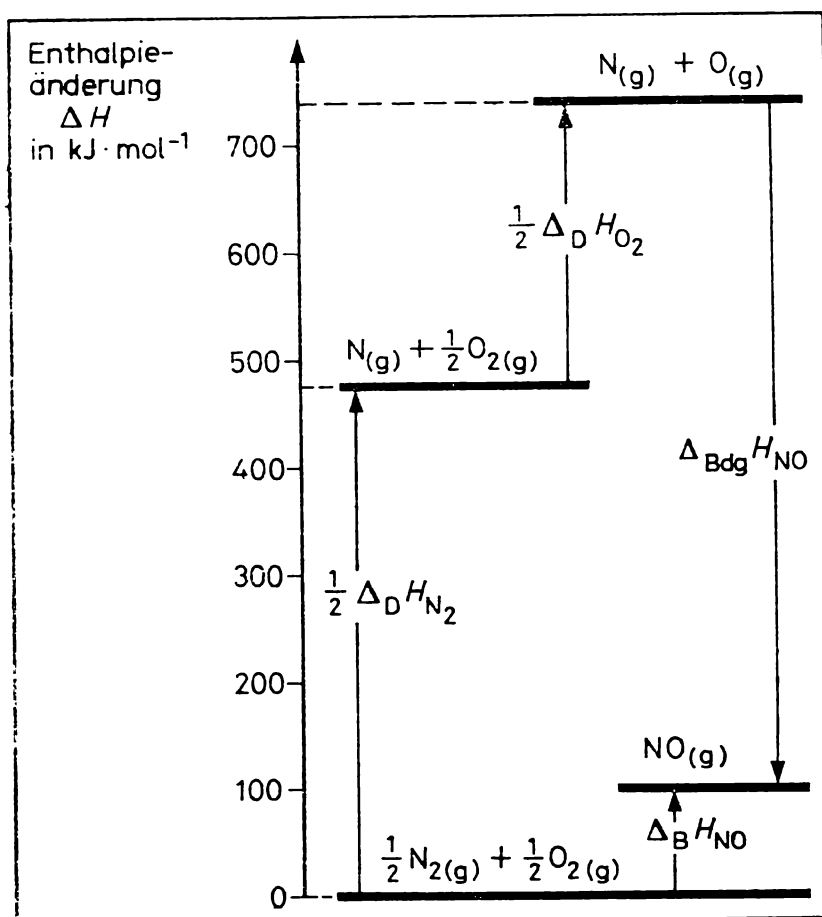


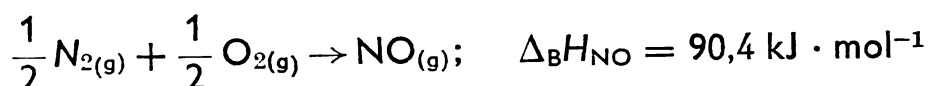
Abb. 2 Energieschema zur Berechnung der Bildungsenthalpie der Bindung (atomare Bildungsenthalpie) bei Chlorwasserstoff

Abb. 3 Energieschema zur Berechnung der Bildungsenthalpie der Bindung (atomare Bildungsenthalpie) bei Stickstoffmonoxid



Das bedeutet, daß die Bildung von 1 mol Stickstoffmonoxid aus isolierten Stickstoff- und Sauerstoffatomen ein exothermer Prozeß ist, dessen Reaktionsenthalpie $\Delta H = -631,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt.

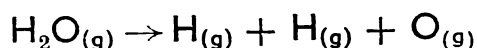
Andererseits verläuft die Bildung von Stickstoffmonoxid aus den Elementen endotherm, was durch die beträchtliche Stabilität der Bindungen in den Ausgangsstoffen, den Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen, erklärt werden kann:



Wenn im Molekül zwei oder mehr gleichartige Bindungen vorhanden sind, muß man die Stabilität einer dieser Bindungen von dem mittleren Wert unterscheiden. So beträgt die molare Dissoziationsenthalpie der Bindung HO—H in den Molekülen des Wasserdampfes $\Delta_{\text{D}} H_{\text{HO—H}} = 493,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



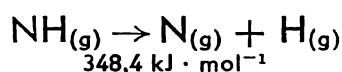
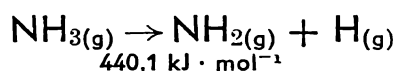
Andererseits ist die molare Dissoziationsenthalpie aller Bindungen zahlenmäßig gleich der Enthalpieänderung bei der Reaktion



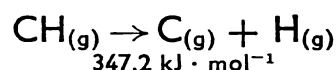
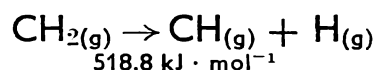
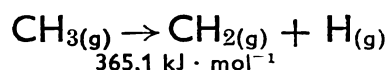
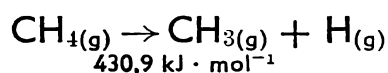
und beträgt $\Delta_{\text{D}} H = 921,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Hälfte davon, $460,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, entspricht der mittleren molaren Dissoziationsenthalpie der H—O-Bindung im Wasserdampf bei Standardbedingungen.

Mit experimentellen Methoden (Spektroskopie, Elektronenstoßmethode) gelang es, die molaren Dissoziationsenthalpien aller drei Bindungen in den Ammoniak-

molekülen zu bestimmen. Die entsprechenden Werte der molaren Dissoziationsenthalpien sind unter den Gleichungen angegeben:



Für Methanmoleküle wurden auf experimentellem Wege folgende Werte bestimmt:



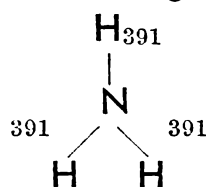
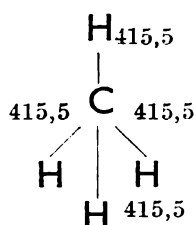
Diese Werte zeigen, daß die molare Enthalpieänderung bei der Vereinigung des ersten Wasserstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom $\Delta H = -347,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, bei der Bindung des zweiten Atoms $\Delta H = -518,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, des dritten Atoms $\Delta H = -365,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und des vierten $\Delta H = -430,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Addition aller dieser Größen ergibt den Wert für die atomare Bildungsenthalpie des Methans $\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{CH}_4} = -1662,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Den mittleren Wert für jede Bindung erhält man, wenn man diese Größe durch die Anzahl der Bindungen teilt:

$$\overline{\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{CH}_4}} = - \frac{1662,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4} = -415,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Zahlenwerte der molaren Dissoziationsenthalpien der einzelnen Bindungen werden mitunter in den Strukturformeln mit angegeben, zum Beispiel



Die Beispiele zeigen, daß alle Bindungen in den betrachteten Molekülen gleichwertig sind. Bei der sukzessiven Abspaltung von Wasserstoffatomen ändert sich die Struktur (geometrisch und elektronisch) des verbliebenen Restes und damit auch die Abspaltungsenergie des folgenden Wasserstoffatoms. Dessen ungeachtet ist die Summe dieser Größen gleich der molaren Bildungsenthalpie der Verbindung aus den freien (isolierten) Atomen.

Die quantitativen Angaben über die Bildungsenthalpie der Bindungen zwischen den Atomen in den Molekülen verschiedener Stoffe gestatten, viele Fragen, die mit der Energetik chemischer Prozesse zusammenhängen, zu beantworten. So kann die molare Dissoziationsenthalpie der Bindung in zweiatomigen Molekülen mit der Formel AB, zum Beispiel für Chlorwasserstoffmoleküle, auf

folgende Weise berechnet werden (↗ Abb. 2, S. 32)):

$$\Delta_D H_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{Cl}_2} + (-\Delta_B H_{\text{HCl}})$$

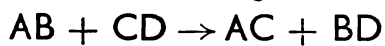
Daraus folgt

$$\Delta_B H_{\text{HCl}} = -\Delta_D H_{\text{HCl}} + \left(\frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{Cl}_2} \right)$$

Wenn die Enthalpieänderung der Dissoziation von Molekülen in die Atome zahlenmäßig gleich der Enthalpieänderung der Molekülbildung aus den freien Atomen ist, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, so gilt:

$$\Delta_B H_{\text{HCl}} = \Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{HCl}} - \frac{1}{2} (\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{H}_2} + \Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{Cl}_2})$$

Im allgemeinen Fall erhält man die Enthalpieänderung einer Reaktion entsprechend der Gleichung



auf folgende Weise:

$$\Delta_R H = (\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{AC}} + \Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{BD}}) - (\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{AB}} + \Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{CD}})$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß es zur Berechnung der Reaktionsenthalpie notwendig ist, von der Summe der Bildungsenthalpien der Bindungen in den Molekülen der Reaktionsprodukte die Summe der Bildungsenthalpien der Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe abzuziehen.¹

Diese allgemeine Beziehung gestattet die Schlußfolgerung, daß sich das Wesen einer chemischen Reaktion auf das Aufspalten von Bindungen in den Ausgangsstoffen und das Ausbilden neuer Bindungen in den Reaktionsprodukten zurückführen läßt. Bei exothermen Prozessen sind demnach die Bindungen, die neu gebildet werden, in den Reaktionsprodukten stärker (fester) als die in den Ausgangsstoffen, die gespalten worden sind. Anders ausgedrückt: der Energiegewinn bei der Neuausbildung der Bindungen in den Reaktionsprodukten überkompensiert den Energieaufwand beim Spalten der Bindungen in den Ausgangsstoffen. Je geringer dem Betrage nach die Bildungsenthalpie (bzw. Dissoziationsenthalpie) der Bindung in den Molekülen eines gegebenen Stoffes ist, desto größer wird die Enthalpieänderung bei seiner Wechselwirkung mit anderen Stoffen sein. Diese Schlußfolgerung setzt natürlich das Betrachten von Reaktionen gleichen Typs voraus.

6. Atomisierungsenthalpie

*Unter der Atomisierungsenthalpie versteht man im allgemeinen die Enthalpieänderung bei der Bildung einatomiger Gase aus den Elementen, die sich im Standardzustand eines idealen Gases befinden.*²

¹ Wenn in den Reaktionsgleichungen vor den Formeln Stöchiometriefaktoren auftreten, sind die Enthalpiewerte mit den entsprechenden Faktoren zu multiplizieren.

² Die Atomisierungsenthalpie von Verbindungen ist bei Beachtung der Stöchiometriefaktoren und des entgegengesetzten Vorzeichens zahlenmäßig gleich ihrer atomaren Bildungsenthalpie (Bildungsenthalpie der Bindung).

Für gasförmige Stoffe, die aus zweiatomigen Molekülen bestehen, kann die Atomisierungsenthalpie nach folgender Formel berechnet werden:

$$\Delta_{\text{At}}H = \frac{1}{2} \Delta_{\text{D}}H$$

So ergibt sich für Wasserstoff

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{At}}H_{\text{H}_2} &= \frac{1}{2} \Delta_{\text{D}}H_{\text{H}_2} \\ &= \frac{1}{2} \cdot 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß für die Umwandlung von 1 g Wasserstoff (bei Standardbedingungen) in $6,02 \cdot 10^{23}$ isolierte Atome dieses Elements 218 kJ aufgewendet werden müssen.

Die Atomisierungsenthalpie des Stickstoffs beträgt

$$\Delta_{\text{At}}H_{\text{N}_2} = \frac{945,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 472,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für Stoffe im kondensierten Zustand, die in Form von X_n -Molekülen verdampfen, kann die Atomisierungsenthalpie wie folgt berechnet werden:

$$\Delta_{\text{At}}H_{\text{X}_n} = \frac{1}{n} (\Delta_{\text{D}}H_{\text{X}_{n(\text{g})}} + \Delta_{\text{v}}H_{\text{X}_{n(\text{g})}})$$

So muß für die Berechnung der Atomisierungsenthalpie des Broms zum Wert der Dissoziationsenthalpie $192,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Wert der molaren Verdampfungsenthalpie des flüssigen Broms addiert werden, der bei Standardbedingungen $30,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Die erhaltene Summe ist noch zu halbieren:

$$\Delta_{\text{At}}H_{\text{Br}_2} = \frac{192,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 30,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 111,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Auf analoge Weise kann man auch die Atomisierungsenthalpie des Jods berechnen, indem die molare Dissoziationsenthalpie der Bindung in den Molekülen ($151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die molare Sublimationsenthalpie des festen Jods (bei Standardbedingungen $62,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) addiert werden. Die Atomisierungsenthalpie des Jods beträgt somit $\Delta_{\text{At}}H_{\text{J}_2} = 106,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Für Stoffe, die sich bei Standardbedingungen im kondensierten Zustand befinden und die in Form einatomiger Gase verdampfen, ist die Atomisierungsenthalpie gleich der Sublimationsenthalpie:

$$\Delta_{\text{At}}H = \Delta_{\text{s}}H$$

So wurde erst vor nicht allzulanger Zeit das Problem der Sublimationsenthalpie des Graphits gelöst, das bis dahin nicht eindeutig geklärt war. Durch experimentelle Untersuchungen und unter Nutzung der Dissoziationsenthalpie des Kohlenmonoxids sowie dessen Bildungsenthalpie war es möglich, den gesuchten Wert mit $715,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu ermitteln. Das bedeutet, daß der endotherme Prozeß der Bildung von $6,02 \cdot 10^{23}$ isolierten Kohlenstoffatomen aus 12 g Graphit bei Standardbedingungen entsprechend der folgenden Gleichung verläuft:



Tabelle 6 Molare Standardbildungsenthalpien von Atomen aus den Elementen
(Atomisierungsenthalpien der Elemente)

Element	Zustand	Molare Standard- Atomisierungsenthalpie $\Delta_{\text{At}}H^\ominus$ in kJ · mol ⁻¹
Wasserstoff	H ₂ (g)	218,0
Lithium	Li (krist.)	158,9
Beryllium	Be (krist.)	326,0
Bor	B (krist.)	548,4
Kohlenstoff	C (Graphit)	715,4
	C (Diamant)	713,5
Stickstoff	N ₂ (g)	472,8
Sauerstoff	O ₂ (g)	249,3
Fluor	F ₂ (g)	79,5
Natrium	Na (krist.)	108,8
Magnesium	Mg (krist.)	147,7
Aluminium	Al (krist.)	318,4
Silizium	Si (krist.)	468,8
Phosphor	P (krist., weiß)	317,7
Schwefel	S (krist., rhombisch)	273,1
Chlor	Cl ₂ (g)	121,2
Kalium	K (krist.)	91,6
Kalzium	Ca (krist.)	176,4
Chrom	Cr (krist.)	397,1
Mangan	Mn (krist.)	278,8
Eisen	Fe (krist.)	417,5
Kupfer	Cu (krist.)	339,0
Zink	Zn (krist.)	130,5
Brom	Br (fl)	111,9
Rubidium	Rb (krist.)	82,0
Strontium	Sr (krist.)	163,4
Niob	Nb (krist.)	742,0
Molybdän	Mo (krist.)	658,3
Silber	Ag (krist.)	286,1
Kadmium	Cd (krist.)	112,0
Zinn	Sn (krist., weiß)	300,9
Antimon	Sb (krist.)	262,5
Tellur	Te (krist.)	194,4
Jod	J ₂ (krist.)	106,7
Zäsium	Gs (krist.)	78,0
Barium	Ba (krist.)	195,2
Hafnium	Hf (krist.)	702,2
Tantal	Ta (krist.)	780,8
Wolfram	W (krist.)	836,0
Rhenium	Re (krist.)	776,0
Platin	Pt (krist.)	563,4
Gold	Au (krist.)	354,0
Quecksilber	Hg (fl)	61,2
Blei	Pb (krist.)	195,8

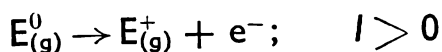
Das heißt aber gleichzeitig, daß die Bildung von 12 g Graphit aus $6,02 \cdot 10^{23}$ isolierten Kohlenstoffatomen ein exothermer Prozeß ist, der von einer Enthalpieänderung $\Delta H = -715,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ begleitet wird.

Ein so hoher Wert der Atomisierungsenthalpie des Graphits macht die verhältnismäßig geringe Reaktionsfähigkeit dieses Elements verständlich. Der Grund dafür ist die hohe Stabilität der chemischen Bindungen zwischen den Atomen im Kristallgitter.

In Tabelle 6 sind die Werte für die Atomisierungsenthalpien verschiedener Elemente angeführt. Aus den Angaben folgt, daß nur bei wenigen von ihnen die Bindungen zwischen den strukturbildenden Teilchen so fest oder noch fester sind wie die beim Graphit. Zu diesen Stoffen gehören Niob, Tantal, Wolfram und Rhenium.

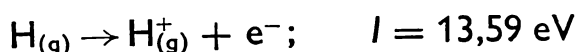
7. Ionisierungsenergie der Atome

Als *Ionisierungsenergie* wird die Energieänderung bei der Abtrennung eines Elektrons vom Atom unter Bildung eines positiv geladenen Ions bezeichnet:



Die Ionisierungsenergie ist eine der wichtigsten Eigenschaften des freien, nicht-angeregten Atoms. Ihr zahlenmäßiger Wert entspricht dem Energieaufwand, der für die Abtrennung eines Elektrons vom Atom und für seine Entfernung auf unendlichen Abstand aufgewendet werden muß.

Der Wert der Ionisierungsenergie wird gewöhnlich in Elektronenvolt je 1 Atom angegeben. So beträgt die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms 13,59 eV. Dieser Wert entspricht dem Energieaufwand, der für das Abtrennen eines Elektrons vom Wasserstoffatom benötigt wird, das heißt, er kennzeichnet die Energetik des Prozesses:



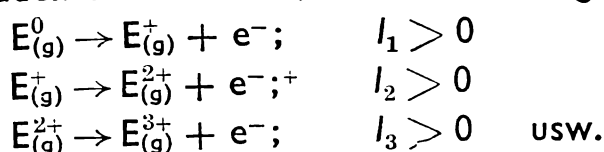
Um diese Energiemenge in Kilojoule auszudrücken, ist zu berücksichtigen, daß 1 eV $1,60 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}$ entspricht. Durch Multiplikation dieser Größe mit der Anzahl der Atome in 1 mol Wasserstoffatomen ($6,02 \cdot 10^{23}$) erhalten wir:

$$1,60 \cdot 10^{-22} \text{ kJ} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \approx 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Ionisierungsenergie bezogen auf 1 mol Wasserstoffatome beträgt demzufolge

$$I = 13,59 \cdot 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1311,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Der Kernladungszahl Z des Atoms entsprechen Z Werte der Ionisierungsenergie. Bis auf den ersten beziehen sich alle diese Werte schon nicht mehr auf das neutrale Atom, sondern auf die entsprechenden Ionen (deren Zustand, genau wie bei den Atomen, dem Zustand eines idealen Gases entspricht). Die schrittweise Ionisierung führt zur Bildung von einfach geladenen Ionen, zweifach geladenen Ionen usw., wie aus dem folgenden Schema deutlich wird:



Der Zahlenwert der Ionisierungsenergie I_1 ändert sich periodisch in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elements (Abb. 4).

Innerhalb jeder Periode wächst die Ionisierungsenergie vom Wasserstoff zum Helium, vom Lithium zum Neon, vom Natrium zum Argon und vom Kalium zum Krypton. Beim Übergang von Helium zu Lithium, von Neon zu Natrium usw. beobachtet man einen scharfen Abfall der Ionisierungsenergie, was durch den Übergang zu einem neuen Elektronenniveau bedingt ist, das energiereicher und durch innere Elektronen abgeschirmt ist.

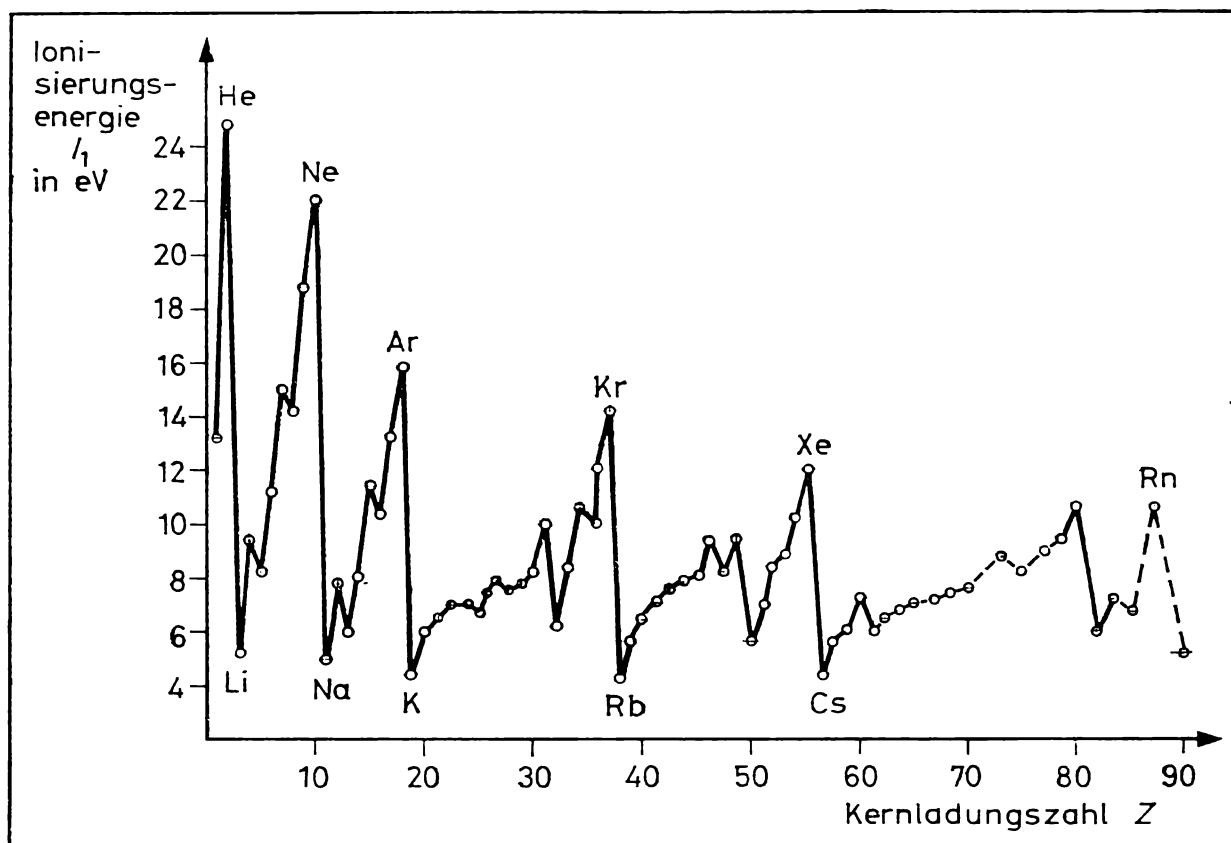


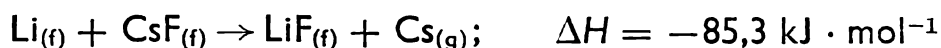
Abb. 4 Änderung der Ionisierungsenergie der Atome (I_1) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente (Kernladungszahl Z)

Eine genaue Betrachtung der Werte für die ersten Ionisierungsenergien innerhalb einer Periode führt zu der Schlußfolgerung, daß ihre Vergrößerung nicht gleichmäßig erfolgt. So ist in der zweiten Periode die Ionisierungsenergie des Bors $I = 8,30$ eV etwas geringer als die des Berylliums $I = 9,32$ eV, und die Ionisierungsenergie des Sauerstoffs $I = 13,61$ eV ist geringer als die des Stickstoffs $I = 14,55$ eV. Dies ist eine Folge der Besonderheiten in der Elektronenstruktur der Atome dieser Elemente. Die Elektronenkonfiguration des Berylliums ist $1s^2 2s^2$. Beim Boratom befindet sich das nächstfolgende Elektron bereits auf dem p-Niveau und ist daher weniger stark an den Kern gebunden als das s-Elektron. Daher ist die erste Ionisierungsenergie des Bors geringer als beim Beryllium. In der äußeren Schale des Stickstoffatoms befinden sich auf dem p-Niveau drei ungepaarte Elektronen. Beim nächsten Atom, dem Sauerstoffatom, gelangt das vierte p-Elektron in ein p-Orbital, das bereits mit einem Elektron besetzt ist. Zwei Elektronen, die sich in einem Orbital befinden, stoßen

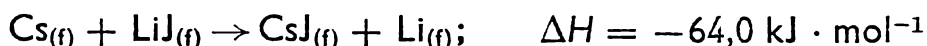
sich stärker voneinander ab. Daher ist die Abtrennung eines Elektrons vom Sauerstoffatom leichter als vom Stickstoffatom.

Ähnliche Verhältnisse kann man auch in der dritten Periode bei Übergang vom Magnesium $I = 7,64$ eV zum Aluminium $I = 5,98$ eV beziehungsweise vom Phosphor $I = 10,48$ eV zum Schwefel $I = 10,36$ eV beobachten. In den nächstfolgenden langen Perioden ist diese Ungleichmäßigkeit schon weniger ausgeprägt beziehungsweise gar nicht vorhanden, was offensichtlich mit dem „Einschub“ der d- und f-Elektronen erklärt werden kann. Die kleinsten Ionisierungsenergien sind für die Atome der Alkalimetalle charakteristisch: Lithium $I = 5,39$ eV, Natrium $I = 5,14$ eV, Kalium $I = 4,34$ eV, Rubidium $I = 4,18$ eV und Zäsium $I = 3,89$ eV. Das läßt sich durch die starke Abschirmung der Kernladung durch die unter den äußeren Niveaus liegenden Niveaus der Edelgaskonfigurationen erklären. Die Verringerung der Ionisierungsenergie der Atome vom Lithium zum Zäsium ist durch den wachsenden Abstand des Elektrons vom Kern, in dem Maße, wie sich die Ausdehnung des Atoms vergrößert, bedingt.

Die Ionisierungsenergie stellt ein spezifisches Merkmal des einzelnen Atoms dar. Sie kann experimentell bestimmt werden (mit der Elektronenstoßmethode oder durch Fotoionisation). Nur auf Grund der Größe der Ionisierungsenergien kann man *keine* eindeutige Ableitungen über die Eigenschaften sowohl der Elemente als auch der Verbindungen treffen. Dennoch begegnet man im Unterricht sehr häufig Versuchen, die Änderungen in den Eigenschaften der Elemente lediglich aus den Charakteristiken der isolierten Atome, wie sie sich aus der Stellung der betreffenden Elemente im Periodensystem ergeben, abzuleiten. Die Folge eines derartigen mechanistischen Vorgehens ist die Annahme, daß zum Beispiel die reduzierenden Eigenschaften der Alkalimetalle in der Richtung vom Lithium zum Zäsium zunehmen, weil sich in dieser Richtung der Zahlenwert der Ionisierungsenergie der Atome verringert (das Elektron läßt sich zunehmend leichter vom Atom abtrennen). Wie ungerechtfertigt eine derartige Behauptung ist, läßt sich leicht an den Zahlenwerten für die Energetik der Wechselwirkung dieser Elemente mit Fluor demonstrieren (Tab. 2, S. 22). Die größte Enthalpieänderung wird bei der Wechselwirkung von Fluor mit Lithium und die kleinste mit Zäsium beobachtet. Dadurch wird eine Reaktion möglich, die nach folgender Gleichung verläuft:



Bei dem Vergleich der Wechselwirkung dieser Elemente mit Jod gelangt man gleichzeitig zu der Schlußfolgerung, daß die freiwerdende Reaktionsenthalpie bei der Jodidbildung in der Reihe vom Lithium zum Zäsium größer wird (Tab. 2, S. 22). Im Prinzip wird dadurch der Ablauf des folgenden Prozesses möglich:



Bei der Charakterisierung dieser beiden Reaktionen gelangt man zu dem Schluß, daß im ersten Fall das Lithium das reaktionsfähigere Reduktionsmittel ist und im zweiten Fall das Zäsium.

Ähnlich ungerechtfertigte Schlußfolgerungen werden — in kategorischer Form — auch häufig beim Erklären der Gesetzmäßigkeiten der elektrochemischen Spannungsreihe gezogen. Dabei wird gewöhnlich behauptet, daß das Metall chemisch um so reaktionsfähiger ist, je leichter sich die Elektronen vom Atom

abtrennen lassen. Um zu beweisen, wie falsch derartige Schlußfolgerungen sind, lassen sich die Angaben der Tabelle 7 benutzen.

Die Werte der Ionisierungsenergien, die für die Umwandlung einiger isolierter Atome in die Ionen notwendig sind, bezieht man auf ein Äquivalent eines jeden Elements. Die erhaltenen Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle 7 angeführt.

Wenn man nur die Energiewerte für die Abtrennung der Elektronen von den isolierten Atomen beachtet, so müßte sich nach den Angaben der Tabelle 7 die Reaktionsfähigkeit in folgender Reihenfolge verringern:

Cs, Rb, K, Na, Li, Ag, Ba, Sr, Ca, Sn, Pb, Mg, Fe, (H), Zn, Cu, Al.

Das stimmt in keiner Weise mit der Reihenfolge der Metalle (Elemente) in der elektrochemischen Spannungsreihe überein.

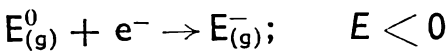
Tabelle 7 Ionisierungsenergien der Atome

Reaktion	Ionisierungsenergie <i>I</i> in eV				
	<i>I</i> ₁	<i>I</i> ₂	<i>I</i> ₃	je 1 Atom	je 1 Äquivalent
H(g) → H ⁺ + e ⁻	13,59			13,59	13,59
Li → Li ⁺ + e ⁻	5,39			5,39	5,39
Na → Na ⁺ + e ⁻	5,14			5,14	5,14
K → K ⁺ + e ⁻	4,34			4,34	4,34
Rb → Rb ⁺ + e ⁻	4,17			4,17	4,17
Cs → Cs ⁺ + e ⁻	3,89			3,89	3,89
Ag → Ag ⁺ + e ⁻	7,57			7,57	7,57
Cu → Cu ²⁺ + 2e ⁻	7,72	20,29		28,01	14,00
Mg → Mg ²⁺ + 2e ⁻	7,64	15,03		22,67	11,33
Ca → Ca ²⁺ + 2e ⁻	6,11	11,86		17,97	8,98
Sr → Sr ²⁺ + 2e ⁻	5,69	11,03		16,73	8,36
Ba → Ba ²⁺ + 2e ⁻	5,21	10,00		15,21	7,60
Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻	9,39	17,96		27,35	13,67
Al → Al ³⁺ + 3e ⁻	5,98	18,82	28,44	53,24	17,74
Sn → Sn ²⁺ + 2e ⁻	7,34	14,62		22,03	11,01
Pb → Pb ²⁺ + 2e ⁻	7,41	15,03		22,45	11,22
Fe → Fe ²⁺ + 2e ⁻	7,87	16,18		24,05	12,02

Diese und viele andere Beispiele unterstreichen, daß die Eigenschaften der isolierten Atome nicht als einziges Kriterium für die Eigenschaften der Elemente dienen können. Daher erfordert die Anwendung des Periodensystems zur Untersuchung der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen ein dialektisches Herangehen. Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, daß nur die Eigenschaften der isolierten Atome eine direkte Abhängigkeit von der Elektronenstruktur der Atome im Periodensystem zeigen. Um die Eigenschaften der Elemente und der Verbindungen zu vergleichen, muß man die Gesamtheit der Atome beachten und solche Größen, wie die Atomisierungsenthalpie, die Kristallgitterenergie und die Hydratationsenthalpie der Ionen. Darauf wird später noch eingegangen (↗ S. 46 und S. 51).

8. Elektronenaffinität der Atome

Neben der Ionisierungsenergie ist — vor allem für die Atome der Elemente mit der größten Elektronegativität — die Elektronenaffinität von besonderer Bedeutung. Die Elektronenaffinität ist die Energieänderung bei der Vereinigung eines Elektrons mit dem Atom. Im Ergebnis dieses Prozesses bildet sich ein einfach negativ geladenes Ion:



Ähnlich wie die Ionisierungsenergie wird auch die Elektronenaffinität in Elektronenvolt je 1 Atom (oder in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) angegeben. Die experimentelle Bestimmung der Elektronenaffinität ist schwierig. Daher sind die meisten Werte auf dem Rechenwege erhalten worden (Tab. 8).

Tabelle 8 Elektronenaffinitäten von Atomen einiger Nichtmetalle

Elemente	Elektronenaffinität E in		Elemente	Elektronenaffinität E in	
	eV je 1 Atom	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		eV je 1 Atom	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H	−0,74	−72,1	O	−1,47	−142,0
F	−3,58	−345,5	S	−2,07	−199,6
Cl	−3,76	−362,8	N	−0,05	− 4,8
Br	−3,54	−341,6	C	−1,12	−108,0
J	−3,29	−317,5			

Die größten negativen Werte für die Elektronenaffinität besitzen die Halogenatome. Beim Übergang vom Fluor zum Chlor wächst die Elektronenaffinität etwas und fällt danach wieder langsam ab. Bemerkenswert ist, daß für die Atome solcher Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor, ein negativer Wert nur für die Vereinigung mit dem ersten Elektron charakteristisch ist. So ist zum Beispiel die Aufnahme eines Elektrons durch ein Sauerstoffatom ein exothermer Prozeß:



Die Anlagerung eines zweiten Elektrons ist, wie Berechnungen zeigen, ein endothermer Prozeß, der einen Energieaufwand erfordert, dessen Größe $796,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht. Folglich ist die Anlagerung von zwei Elektronen an das Sauerstoffatom ein endothermer Prozeß mit einer Aufnahme von $654,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Daher kann das Ion O^{2-} , wie auch andere mehrfach negativ geladene einfache Ionen vom Typ S^{2-} , N^{3-} , C^{4-} , nicht im freien Zustand existieren. Das wird auch durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt. Auch in den Kristallen der verschiedenen Verbindungen existieren derartige Ionen kaum. Daher widersprechen alle Versuche, die Existenz von Ionen in Verbindungen wie ZnS , CuO , Al_2O_3 , AlN usw. mit Hilfe von Ionen-Formeln darzustellen, den wichtigsten Erkenntnissen der modernen Theorie von der Natur der chemischen Bindung und vom Bau der Stoffe. Wiederum ist zu betonen, daß die Elektronenaffinität ebenso wie auch die Ionisierungsenergie eine spezifische Eigenschaft der isolierten Atome ist und keine Grundlage für eine eindeutige,

nur auf dieser Größe basierenden Behandlung der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen bietet.

Im Chemieunterricht wird zum Beispiel sehr häufig der Versuch gemacht, die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Fluors mit der angeblich größten Elektronenaffinität seiner Atome zu erklären. Wie ungerechtfertigt eine derartige Überlegung ist, zeigt eine Analyse der Werte von Tabelle 8 (↗ S. 42), wonach die Elektronenaffinität des Fluoratoms mit $E = -3,58 \text{ eV}$ kleiner als die des Chloratoms mit $E = -3,76 \text{ eV}$ ist. Im Grunde genommen verhält es sich ganz anders. Die großen Enthalpieänderungen bei der Wechselwirkung des Fluors sind, wie bereits erwähnt, in hohem Maße durch die geringe Dissoziationsenthalpie der Bindung in den Molekülen dieses Elements bedingt. Daher ist der Übergang von Fluormolekülen zu negativ geladenen Fluorid-Ionen stärker exotherm als der entsprechende Prozeß beim Chlor, weil der etwas größer exotherme Effekt bei der Anlagerung eines Elektrons an das Atom beim Chlor stärker durch den höheren Wert der endothermen Bindungsspaltung bei den Molekülen des Chlors kompensiert wird.

Die Tabelle 9 vermittelt eine Vorstellung von der Energetik bei der Bildung der Halogenid-Anionen. Als Ausgangszustand wurde für alle Halogene der gasförmige Zustand (in Form der zweiatomigen Moleküle) gewählt. Die Produkte der Reaktion sind die elektrisch negativ geladenen Halogenid-Ionen, die sich ebenfalls im gasförmigen Zustand befinden.

Tabelle 9 Energetik der Bildung der Halogenid-Ionen aus zweiatomigen Molekülen

Reaktion	Prozeß-Stadien		Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Atomisierung	Elektronenaufnahme	
	Atomisierungsenthalpie $\Delta_{\text{At}} H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\left(\Delta_{\text{At}} H_{X_2} = \frac{1}{2} \Delta_D H_{X_2} \right)$	Elektronenaffinität E in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$\frac{1}{2} X_{2(g)} \rightarrow X_{(g)}^-$			
$\frac{1}{2} F_2 \rightarrow F^-$	+79,5	−345,5	−266,0
$\frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow Cl^-$	+121,1	−362,8	−241,7
$\frac{1}{2} Br_2 \rightarrow Br^-$	+96,4	−341,6	−245,2
$\frac{1}{2} J_2 \rightarrow J^-$	+75,5	−317,5	−242,0

Der energetisch günstigste Prozeß ist der Übergang vom gasförmigen Fluor zu Fluorid-Ionen. Das ist jedoch nicht durch die große Elektronenaffinität der Atome dieses Elements bedingt, wie es gewöhnlich behauptet wird, sondern durch den kleinen Wert der Dissoziationsenthalpie der Bindung in den Fluormolekülen. Der exotherme Effekt bei der Anionenbildung aus den Halogenmolekülen wird offensichtlich in der Reihenfolge $F_{2(g)} - Br_{2(g)} - J_{2(g)} - Cl_{2(g)}$ geringer.

Dies läßt sich folgendermaßen erklären:

Beim Kennzeichnen der Reaktionsfähigkeit des einen oder des anderen Stoffes ist es notwendig, nicht nur die Parameter dieses Stoffes, sondern auch die des „Partners“ zu berücksichtigen. In die gesamte Energiebilanz der Bildung der Halogenid-Ionen gehen auch solche Größen ein wie die Atomisierungsenthalpie der Metalle und die Ionisierungsenergie ihrer Atome. Schließlich trägt auch die Bildungsenergie des Kristalls aus Halogenid-Anionen und Metall-Kationen zu der Energetik dieses Prozesses bei. Das alles ändert die Sachlage grundlegend und führt letztlich dahin, daß die freiwerdende Energie bei der Bildung von Ionenkristallen der Halogenide mit ein und demselben Kation aus den Elementen in der Richtung $F_{2(g)} - Cl_{2(g)} - Br_{2(g)} - I_{2(g)}$ abnimmt (↗ Tab. 2, S. 22).

Die abnehmende Reaktionsfähigkeit der Halogene in der Richtung vom Fluor zum Jod läßt sich im allgemeinen an Hand von Austauschreaktionen in wäßriger Lösung nachweisen. Hierbei wird normalerweise die Rolle des Lösungsmittels, das mit den Halogenid-Anionen hydratisierte Ionen bildet, nicht gebührend berücksichtigt. Die Energetik des Hydratationsprozesses der Anionen trägt zur Gesamtenergiebilanz des Prozesses bei (↗ S. 51). So kommt es, daß unter diesen Bedingungen die Abnahme der Reaktionsfähigkeit der Halogene mit steigender Ordnungszahl bei diesen Elementen übereinstimmt.

9. Kristallgitterenergie

Eine große Bedeutung für die Eigenschaften kristalliner Stoffe und insbesondere der ionischen Kristalle hat die *Kristallgitterenergie*. Sie entspricht dem *Energieaufwand, der notwendig ist, um die den Kristall bildenden Ionen auf einen unendlichen Abstand voneinander zu entfernen*. Diese Größe $\Delta_G U$ wird in Kilojoule je Mol angegeben.

Die molare Bildungsenergie des Kristalls aus den freien Ionen (im gasförmigen Zustand) ist gleich der molaren Kristallgitterenergie, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Der Wert der Kristallgitterenergie kann sowohl aus experimentellen Angaben ermittelt als auch theoretisch berechnet werden. Bei der Berechnung aus experimentellen Angaben wird der BORN-HABERsche Kreisprozeß benutzt. Dieser Kreisprozeß soll am Beispiel des Natriumchlorids dargestellt werden (Abb. 5).

In diesem Kreisprozeß vollzieht man einen gedanklichen Übergang vom festen Natrium und gasförmigen Chlor (linker Teil des Schemas) zum kristallinen Natriumchlorid (rechter Teil des Schemas) auf zwei Wegen.

Der erste Weg besteht aus folgenden Etappen:

a) Umwandlung des festen Natriums in isolierte gasförmige Atome: Die Energetik dieses endothermen Prozesses entspricht der Enthalpieänderung bei der Atomisierung $\Delta_A H_{Na(f)} = 108,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Umwandlung der isolierten Natriumatome in Ionen: Die Enthalpieänderung dieses endothermen Prozesses beträgt $\Delta_I H_{Na} = 496,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Spaltung der Bindung zwischen den Atomen in den Chlormolekülen: Die Bindungsspaltung erfordert eine Energie, die der halben Dissoziationsenthalpie

entspricht: $\frac{1}{2} \Delta_D H_{Cl_2} = 121,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d) Anlagerung von Elektronen an die isolierten Chloratome: Hierbei wird die Elektronenaffinität $\Delta_E H_{Cl} = -362,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt.

e) Vereinigung der gasförmigen Natrium- und Chlorid-Ionen unter Bildung des Natriumchloridkristalls: Die Enthalpieänderung bei diesem Prozeß ist entgegengesetzt gleich der Kristallgitterenergie $\Delta_G U$, die zur Aufspaltung des Kristallgitters erforderlich ist:

$$\Delta_G U_{NaCl} = -\Delta_B H_{Gitter}(NaCl)$$

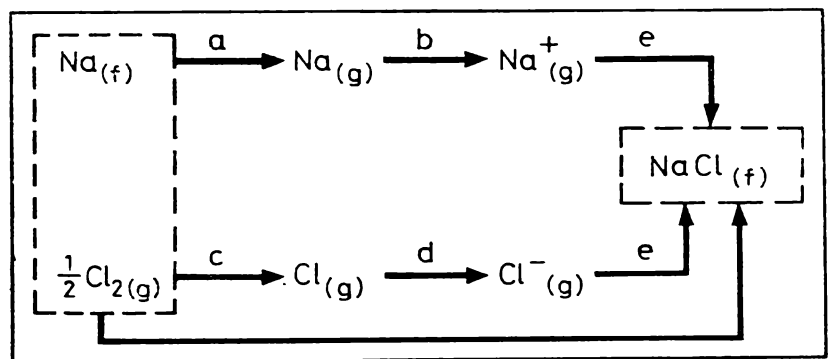
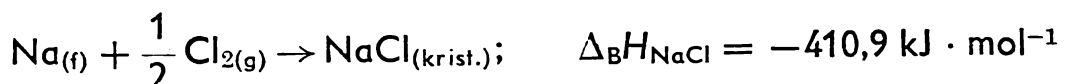


Abb. 5 Schema zum BORN-HABERschen Kreisprozeß

Der zweite Weg besteht in der direkten Bildung des kristallinen Natriumchlorids aus festem Natrium und gasförmigem Chlor:



Da in beiden betrachteten Varianten des Prozesses Anfangs- und Endzustand identisch sind, ist — in Übereinstimmung mit dem HESSschen Gesetz — die Energiebilanz des ersten Weges gleich der des zweiten, das heißt der Enthalpieänderung bei der Bildung von Natriumchlorid aus den Elementen. Infolgedessen gilt:

$$\Delta_B H_{NaCl} = \Delta_{At} H_{Na} + \Delta_I H_{Na} + \frac{1}{2} \Delta_D H_{Cl_2} + \Delta_E H_{Cl} + \Delta_B H_{Gitter}(NaCl)$$

und

$$\Delta_B H_{Gitter}(NaCl) = \Delta_B^\circ H_{NaCl} - \Delta_{At} H_{Na} - \Delta_I H_{Na} - \frac{1}{2} \Delta_D H_{Cl_2} - \Delta_E H_{Cl}$$

Da $\Delta_G U_{NaCl} = -\Delta_B H_{Gitter}(NaCl)$ ist, erhält man:

$$\Delta_G U_{NaCl} = -\Delta_B H_{NaCl} + \Delta_{At} H_{Na} + \Delta_I H_{Na} + \frac{1}{2} \Delta_D H_{Cl_2} + \Delta_E H_{Cl}$$

Alle im rechten Teil dieser Gleichung stehenden Größen können gemessen werden. Nach dem Einsetzen ihrer Werte erhält man:

$$\Delta_G U_{\text{NaCl}} = (410,9 + 108,8 + 496,0 + 121,1 - 362,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_G U_{\text{NaCl}} = 774 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der erhaltene Wert (Tab. 10) ist nahe dem theoretisch berechneten. Von allen Größen, die in die Gleichung für die Berechnung der Kristallgitterenergie eingehen, ist die Elektronenaffinität am schwierigsten zu bestimmen. Daher wurde der BORN-HABERSche Kreisprozeß früher nicht zur Berechnung der Kristallgitterenergie, sondern für die Bestimmung der Elektronenaffinitäten benutzt. Die Entwicklung der experimentellen Methoden zur Bestimmung der Elektronenaffinität zeigte, daß diese, aus theoretischen Werten für $\Delta_G U$ gefundenen Zahlenwerte den experimentell bestimmten recht nahe kommen.

Tabelle 10 Molare Standard-Kristallgitterenergien einiger Stoffe

	Molare Standard-Kristallgitterenergie $\Delta_G U^\ominus$ der Stoffe in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-
Li^+	1024	842	802	748	854
Na^+	909	774	741	694	884
K^+	805	703	677	637	790
Rb^+	774	678	654	618	766
Cs^+	732	646	625	592	720

Die Gleichung zur Berechnung der Kristallgitterenergie zeigt, daß der Prozeß der Bildung eines Ionenkristalls nicht nur von der Ionisierungsenergie des Metallatoms und der Elektronenaffinität des nichtmetallischen Elements beeinflusst wird, sondern daß ihn auch eine Vielzahl von Eigenschaften sowohl der als Ausgangsstoffe eingesetzten Elemente als auch der sich bildenden Verbindungen entscheidend mitbestimmt.

So verstärken sich zum Beispiel die reduzierenden Eigenschaften der Alkalimetalle gegenüber Fluor vom Zäsium zum Lithium, ungeachtet der kleiner werdenden Ionisierungsenergie der Atome, in der Richtung vom Lithium zum Zäsium.

Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß der entscheidende Beitrag zur Energiebilanz des Gesamtprozesses durch eine Größe geliefert wird, die die Energetik der Vereinigung der Ionen zum Kristall charakterisiert (Wert der Kristallgitterenergie mit entgegengesetztem Vorzeichen). Die Atomisierungsenthalpie des Lithiums ist um $50,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer als die des Natriums. Die Ionisierungsenergie der Lithiumatome übertrifft den entsprechenden Wert für Natrium um $20,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Folglich erfordert der Übergang vom elementaren Zustand zu positiv geladenen Ionen beim Natrium $70,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ weniger als beim Lithium. Andererseits werden bei der Vereinigung der Ionen von Lithium und Fluor zum Ionenkristall $1024 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt, was der Enthalpieänderung bei der Bildung des Natriumfluoridkristalls aus den entsprechenden Ionen um $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ übertrifft. Die Differenz $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 70,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 44,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht fast der Differenz zwischen den Reaktionsenthalpien, die bei den Reaktionen dieser Metalle mit Fluor freigesetzt werden:

$$616,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 570,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 46,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

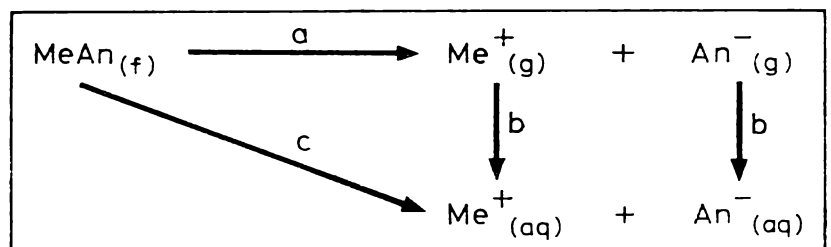
10. Hydratationsenthalpie der Ionen

Im Chemieunterricht der Oberschule werden viele Prozesse behandelt, die in Lösungen, und zwar vor allem in wäßrigen Lösungen, ablaufen. Die Beteiligung des Lösungsmittels spielt für die Energetik des Prozesses eine Rolle und verändert die Energiebilanz im Vergleich zu den Fällen, bei denen die Reaktion in Abwesenheit von Wasser verläuft. Diese Erscheinung soll hier nicht ausführlich untersucht werden, sondern es sollen nur einige Fragen berührt werden, die mit dem Lösungsverhalten von Elektrolyten verbunden sind. Es ist allgemein bekannt, daß die Elektrolyte bei der Wechselwirkung mit Wasser hydratisierte Ionen bilden. Die Bindung des Ions mit der Hydrathülle ist häufig so fest, daß sie daher bei der Betrachtung von Prozessen, die in Elektrolytlösungen verlaufen, nicht vernachlässigt werden kann.

Unter der summarischen molaren Hydratationsenthalpie der Kationen und Anionen eines Elektrolyten versteht man die Enthalpieänderung, die beim Auflösen von 1 mol dieses Elektrolyten in einer unendlich großen Menge Wasser (ideale Verdünnung) unter Standardbedingungen auftritt, abzüglich des Betrages der Kristallgitterenergie des Elektrolyten.

Zur Illustration möge ein Schema eines thermochemischen Kreisprozesses für das Lösen eines Ionenkristalls im Wasser dienen.

Abb. 6 Schema zur Energetik des Löseprozesses eines Ionenkristalls in Wasser



Der Prozeß besteht aus folgenden Etappen (Abb. 6):

a) endotherme Spaltung des Ionenkristalls und Bildung der in unendlicher Entfernung voneinander befindlichen Ionen: Die Enthalpieänderung dieses Prozesses ist zahlenmäßig gleich der Kristallgitterenergie $\Delta_G U$;

b) exotherme Wechselwirkung der Ionen (Kationen und Anionen) mit den Wassermolekülen unter Bildung hydratisierter Ionen in der Lösung: Die Enthalpieänderung bei diesem Schritt entspricht der summarischen Hydratationsenthalpie der Kationen und der Anionen $\Delta_H H$. Der exotherme Effekt dieser Wechselwirkung muß den Energieaufwand für die Zerstörung des Gitters und für die Trennung der Ionen auf unendlich große Entfernung voneinander kompensieren;

c) direkte Lösung des Kristalls im Wasser, wobei man deren Enthalpieänderung $\Delta_L H$ auf der Grundlage experimentell ermittelter kalorimetrischer Werte bestimmen kann.

Aufgrund des Gesetzes von der Erhaltung der Energie ergibt sich:

$$\Delta_L H = \Delta_H H + \Delta_G U$$

Die Differenz der Enthalpieänderungen ΔH für die Etappen (c) und (a) ergibt die Gesamtenthalpie der Hydratisierung der Kationen und der Anionen:

$$\Delta_H H = \Delta_L H - \Delta_G U$$

Die Auflösung kann man daher als ein Prozeß betrachten, bei dem die Wassermoleküle aus dem Kristall Ionen herauslösen, mit denen sie Hydratkomplexe bilden und dabei die Wechselwirkung zwischen den Ionen im Salzkristall überwinden. Wenn die Hydratationsenthalpie dem Betrag nach größer als die Kristallgitterenergie ist, so wird das Salz gelöst. So betragen die Kristallgitterenergie des Lithiumchlorids $\Delta_G U_{\text{LiCl}} = 842 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die Hydratationsenthalpie $\Delta_H H_{\text{Li}^+_{\text{aq}}/\text{Cl}^-_{\text{aq}}}$ der Ionen, die den Kristall bilden, $\Delta_H H = -882,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Summe dieser Werte $[(-882,8 + 842,0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ entspricht der Lösungsenthalpie $\Delta_L H = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und erklärt den exothermen Verlauf der Auflösung von Lithiumchlorid. Das heißt, in diesem Fall wird bei der Bildung der hydratisierten Ionen eine größere Energie frei, als bei der Spaltung aller Bindungen zwischen den Ionen im Salzkristall aufgewendet werden muß. Bei der Auflösung von Kaliumchlorid, dessen Kristallgitterenergie $\Delta_G U_{\text{KCl}} = 703 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die Summe der Hydratationsenthalpien der Ionen des Kaliums und des Chlors ist gleich $\Delta_H H = -690 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus der Summe dieser Werte ergibt sich die Lösungsenthalpie $\Delta_L H = 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das bedeutet, daß der Lösungsprozeß des Kaliumchlorids im Wasser unter Energieaufnahme (endotherm) verläuft. Der fehlende Betrag bei der Hydratationsenthalpie wird auf Kosten der kinetischen Energie (Energie der Wärmebewegung) kompensiert. Die Kristallgitterenergie des Natriumchlorids ist mit $\Delta_G U_{\text{NaCl}} = 774 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nahezu gleich dem summarischen Betrag der Hydratationsenthalpie der Ionen des Natriums und des Chlors, und die Lösungsenthalpie ist daher praktisch gleich Null.

Nun soll die Kristallgitterenergie des Silberchlorids mit der Hydratationsenthalpie der Ionen (des Silbers und des Chlors) verglichen werden. Die erste Größe ist $\Delta_G U_{\text{AgCl}} = 903 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, hingegen beträgt die zweite $\Delta_H H = -841 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für den endothermen Prozeß der Bindungsspaltung ist folglich eine weitaus größere Energie erforderlich, als sie durch die exotherme Hydratisierung der Ionen kompensiert werden könnte $[903 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 841 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$.

In den Fällen, wo die Kristallgitterenergie dem Betrage nach sehr viel größer als die Hydratationsenthalpie der Ionen ist, kommt es praktisch zu keiner Auflösung des Elektrolyten.

Die Gleichung, die die Beziehung zwischen Kristallgitterenergie und der Hydratationsenthalpie der Ionen wiedergibt ($\Delta_H H = \Delta_L H - \Delta_G H$), gestattet, die Summe der Hydratationsenthalpien beider Ionen des Elektrolyten zu berechnen. Um die Hydratationsenthalpie jedes einzelnen Ions zu bestimmen, muß man diese Größe in ihre Bestandteile zerlegen. Das ist eine verhältnismäßig schwierige Aufgabe, deren Lösung auf einigen Annahmen beruht. So hat zum Beispiel K. P. MISTSCHENKO vorgeschlagen, die Hydratationsenthalpie der Zäsiumionen und der Jodid-Ionen gleichzusetzen, weil diese Ionen eine isoelektronische Struktur aufweisen (sie enthalten dieselbe Elektronenanzahl).

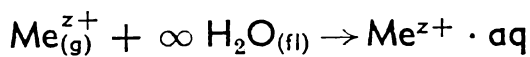
Die nach der Gleichung (↗ S. 48) berechnete summarische Hydratationsenthalpie des Zäsiumjodids beträgt $\Delta_H H = -560,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Durch Halbierung

dieses Wertes erhalten wir die Hydratationsenthalpie für jede Ionenart (Cs^+ und J^-) mit $\Delta_{\text{H}}H = -280,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit wurde es möglich, die Hydratationsenthalpie auch der anderen Ionenarten in unendlich verdünnten Lösungen zu berechnen (Tab. 11).

Tabelle 11 Molare Standard-Hydratationsenthalpien der Ionen in unendlich verdünnten Lösungen

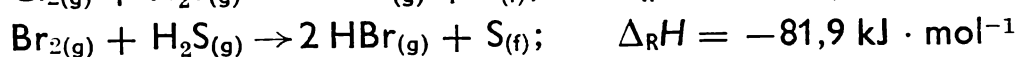
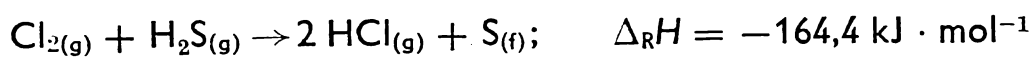
Ionen	Molare Standard-Hydratationsenthalpie $\Delta_{\text{H}}H^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ionen	Molare Standard-Hydratationsenthalpie $\Delta_{\text{H}}H^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag^+	— 489,5	Na^+	— 422,6
Al^{3+}	—4707,0	Ni^{2+}	—2136,0
Ba^{2+}	—1338,9	Pb^{2+}	—1514,6
Ca^{2+}	—1615,1	Rb^+	— 313,8
Cd^{2+}	—1836,8	Sr^{2+}	—1476,9
Cs^+	— 280,3	Zn^{2+}	—2075,3
Cu^{2+}	—2129,6	Br^-	— 317,9
Fe^{2+}	—1952,9	CO_3^{2-}	—1389,1
H^+	—1108,7	Cl^-	— 351,4
Hg^{2+}	—1850,3	F^-	— 485,3
K^+	— 338,9	J^-	— 280,3
Li^+	— 531,4	NO_3^-	— 309,6
Mg^{2+}	—1953,9	OH^-	— 510,4
NH_4^+	— 326,3	SO_4^{2-}	—1108,7

Es wird also deutlich, daß die Hydratationsenthalpie einer einzelnen Ionenart (z. B. bestimmter Kationen) dem Betrag nach gleich der Enthalpieänderung bei der Bildung chemischer Bindungen dieser Ionen mit den Wassermolekülen ist. Das kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

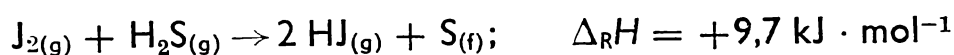


Infolge der Anziehungskräfte zwischen den Dipolen der Wassermoleküle und den Ionen verläuft dieser Prozeß immer exotherm. Man muß allerdings beachten, daß all diese Überlegungen nur für sehr verdünnte Lösungen gelten. Bei Lösungen mittlerer und hoher Konzentration kommt zur Wechselwirkung der Ionen mit dem Lösungsmittel noch ihre Wechselwirkung untereinander hinzu, da sich um ein gegebenes Ion eine Sphäre aus Ionen mit entgegengesetzter Ladung bildet. In konzentrierteren Lösungen bilden sich Assoziate aus hydratisierten Ionen: Ionenpaare, ternäre Gebilde usw. Daher wird die Energetik von Hydratisierungsprozessen gewöhnlich zum Vergleich analoger chemischer Reaktionen herangezogen. Die Zahlenwerte werden auf den Standardzustand bezogen. Für Elektrolytlösungen wird als Standardzustand eine Lösung mit der Aktivität $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gewählt, wobei der Elektrolyt vollständig dissoziiert ist und eine Wechselwirkung zwischen den Ionen in der Lösung nicht auftritt. Das Beachten der Hydratisierung hat für die Erklärung des Wesens vieler chemischer Reaktionen eine große Bedeutung. In wäßriger Lösung befinden sich Ionen immer im hydratisierten Zustand. Die Eigenschaften hydratisierter Ionen unterscheiden sich grundlegend von den Eigenschaften der Ionen im Gaszustand

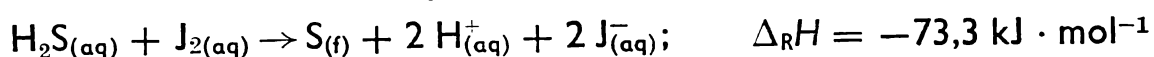
sowie auch von den Eigenschaften der betreffenden Ionen in Kristallen. So ist zum Beispiel wasserfreies Kupfer(II)-sulfat farblos, dagegen ist seine wäßrige Lösung von blauer Farbe (Farbe der hydratisierten Kupfer(II)-Ionen). Die Hydratationsenthalpie liegt in der Größenordnung der Enthalpieänderungen gewöhnlicher chemischer Reaktionen. Die Hydratisierung verändert die chemischen Eigenschaften vieler Stoffe in Lösung im Vergleich zu deren Wechselwirkungen in Abwesenheit von Lösungsmitteln. So reagiert Chlor (und auch Brom) in Abwesenheit von Wasser mit Schwefelwasserstoff und oxydiert ihn bis zum Schwefel:



Der spontane Verlauf dieser exothermen Reaktionen kann im Experiment leicht beobachtet werden, wenn man in einem Standzylinder Schwefelwasserstoff mit Chlor und in einem anderen Schwefelwasserstoff mit Bromdampf mischt. Dagegen zeigt Jod eine derartige Reaktion nicht, weil unter anderem die entsprechende Reaktion endotherm verläuft:



Wenn man jedoch zu einer Schwefelwasserstofflösung Jodwasser hinzugibt, kann man eine Eintrübung infolge Schwefelbildung beobachten, weil hierbei die folgende exotherme Reaktion spontan verläuft:



Der Verlauf dieser Reaktion in der angegebenen Richtung ist durch die große Hydratationsenthalpie der Wasserstoff-Ionen und der Jodid-Ionen bedingt, die sich nur in wäßriger Lösung bilden können und in Abwesenheit von Wasser nicht entstehen.

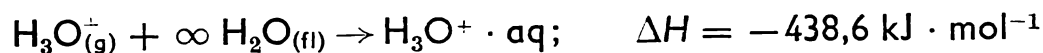
Die große Hydratationsenthalpie der Wasserstoff-Ionen trägt wesentlich zu ihrem Verhalten in wäßriger Lösung bei. Man kann sich vorstellen, daß die Hydratisierung dieser Ionen in folgenden Etappen verläuft:

a) Hydratisierung der gasförmigen Wasserstoff-Ionen (Protonen) durch Wassermoleküle unter Bildung von Hydronium-Ionen:

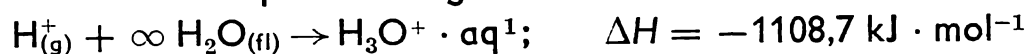


Diese Größe erhielt die Bezeichnung Protonenaffinität (Affinität des Wassers gegenüber Protonen):

b) nachfolgende Hydratisierung der gebildeten Hydronium-Ionen durch Wasser:



Die Addition dieser beiden Werte ergibt die Hydratationsenthalpie von Protonen. Sie entspricht der Enthalpieänderung des Prozesses:



Den Einfluß der Hydratisierung auf die Reaktionsfähigkeit der Stoffe kann man an einer Vielzahl von Beispielen demonstrieren. In Tabelle 9, Seite 43, wurden die Energiewerte für den Übergang der Halogene vom elementaren Zustand zu den negativ geladenen Ionen angegeben. Diese Tabelle wird durch die Hy-

¹ Hydratisierte Ionen werden im weiteren wie folgt bezeichnet: $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$, $\text{K}_{(\text{aq})}^{+}$, $\text{Ba}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$ usw.

Tabelle 12 Energiewerte für die Bildung hydratisierter Halogenid-Anionen aus Molekülen

Reaktion	Energiewerte in kJ · mol ⁻¹			
	Atomisierungs-enthalpie	Elektronen-affinität	Hydratations-enthalpie	Summe
$\frac{1}{2} \text{F}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{F}^-_{(\text{aq})}$	+ 79,5	−345,5	−485,3	−751,3
$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	+121,1	−362,8	−351,4	−593,1
$\frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Br}^-_{(\text{aq})}$	+ 96,4	−341,6	−317,9	−563,1
$\frac{1}{2} \text{J}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{J}^-_{(\text{aq})}$	+ 75,5	−317,5	−280,3	−522,3

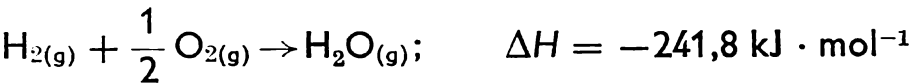
dratationsenthalpien der negativ geladenen Halogenid-Ionen vervollständigt. Im Ergebnis erhält man die Energiewerte für die Umwandlung der Halogenmoleküle in ihre hydratisierten Ionen (Tab. 12).

Die letzte Spalte in der Tabelle 12 macht deutlich, daß für die Halogene der Übergang vom elementaren Zustand zu hydratisierten Ionen energetisch wesentlich vorteilhafter ist als der Übergang zu nichthydratisierten negativ geladenen Ionen (↗ Tab. 9, S. 43). Der energetisch günstigste Prozeß ist, ebenso wie in Abwesenheit von Wasser, die Bildung von Fluorid-Anionen. Die Werte in Tabelle 12 zeigen allerdings auch, daß in abnehmender Reihenfolge der freiwerdenden Energie bei diesen Übergängen das Chlor das nach dem Fluor nächste Element ist. Bedingt ist dies durch die bedeutend größere freiwerdende Energie bei der Hydratisierung der Chlorid-Anionen im Vergleich zu der der Bromid-Anionen und Jodid-Anionen. Insgesamt ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Halogene bei Reaktionen in wäßrigen Lösungen in der Reihe $\text{F}_{2(\text{g})} - \text{Cl}_{2(\text{g})} - \text{Br}_{2(\text{g})} - \text{J}_{2(\text{g})}$ abfällt.

11. Über die Möglichkeit des Reaktionsablaufs in einer bestimmten Richtung

11.1. Faktoren, die die Richtung einer chemischen Reaktion bestimmen

Exotherme Reaktionen verlaufen bei nicht zu hohen Temperaturen meist spontan. So verläuft die Bildung von Wasserdampf bei niedrigen und mäßig erhöhten Temperaturen praktisch vollständig in der einen Richtung:¹



¹ Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei normalen Bedingungen äußerst gering. In Gegenwart eines Katalysators, zum Beispiel Platinasbest, verläuft diese Reaktion jedoch mit großer Geschwindigkeit.

Bei hohen Temperaturen beginnt diese Reaktion jedoch in die entgegengesetzte Richtung zu verlaufen: Wasser wird in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. In jedem Fall kann im Ergebnis der Reaktion ein stabiles chemisches Gleichgewicht erreicht werden, wobei jedoch die Lage dieses Gleichgewichts unter unterschiedlichen Bedingungen verschieden ist.

Es ergeben sich folgende Fragen:

Worin liegt der Grund für eine bestimmte Richtung chemischer Prozesse?

Welche Faktoren bestimmen die Lage des chemischen Gleichgewichts?

Es ist bekannt, daß in mechanischen Systemen das Gleichgewicht dem Minimum der potentiellen Energie des Systems entspricht. So rollt eine Kugel auf einer geneigten Oberfläche freiwillig aus der Lage a abwärts (Abb. 7). Dabei geht die potentielle Energie zunächst in die kinetische Energie der Bewegung der Kugel insgesamt über und dann in die Bewegungsenergie der Moleküle. In den Lagen b und c befindet sich die Kugel im Gleichgewicht. Allerdings ist die Lage c beständiger, weil sie einer niedrigeren potentiellen Energie der Kugel entspricht.

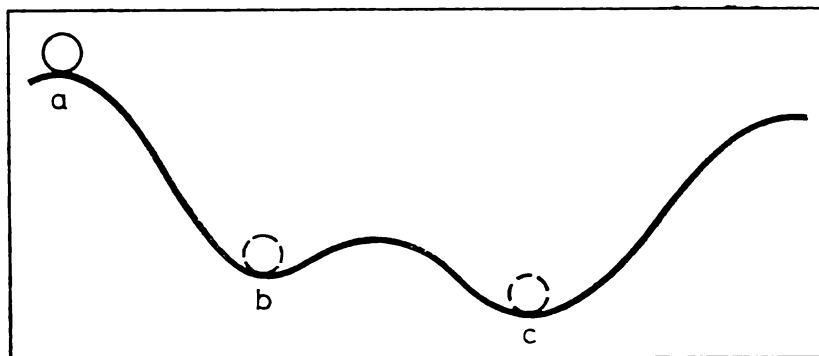
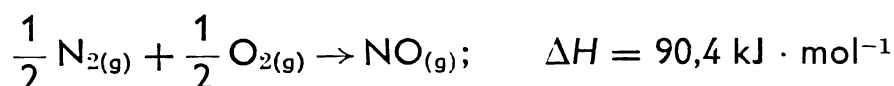


Abb. 7 Kugel, die freiwillig aus der Lage a in die Lage b oder c rollt

Die Annahme liegt nahe, daß auch chemische Prozesse freiwillig in Richtung der Verminderung der inneren Energie (bzw. Enthalpie) des Systems ablaufen, das heißt in der Richtung, die einem negativen Wert der Reaktionswärme entspricht. Der Versuch, die Richtung chemischer Prozesse lediglich durch das Streben nach dem Minimum der inneren Energie (bzw. Enthalpie) zu erklären, führt jedoch zu Widersprüchen mit den Tatsachen. So verlaufen endotherme Lösungsprozesse vieler Salze und einige endotherme Reaktionen bereits bei gewöhnlichen Temperaturen freiwillig. Mit Erhöhung der Temperatur verlaufen immer mehr Reaktionen freiwillig in der endothermen Richtung. Als Beispiel für derartige Reaktionen kann die thermische Zersetzung des Wassers in die Elemente oder die bei hohen Temperaturen ablaufende Synthese des Stickmonoxids dienen:

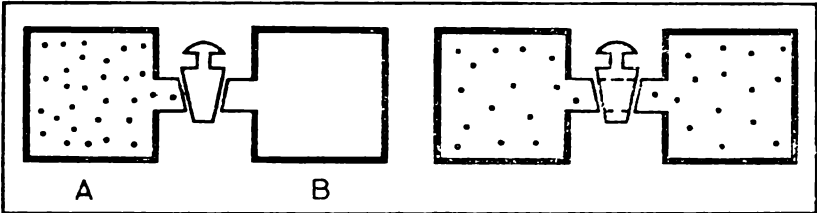


Mehr noch, das Prinzip, daß alle Prozesse zum Minimum der inneren Energie (bzw. Enthalpie) streben, schließt die Möglichkeit einer Rückreaktion aus. Derartige Reaktionen existieren jedoch. Es gibt auch unter den mechanischen Systemen solche, deren Verhalten nicht nur durch das Streben der Prozesse zum Energieminimum erklärt werden kann. Das sind zum Beispiel Systeme, die aus sehr vielen Teilchen bestehen. So verteilen sich die Moleküle, aus denen die Luft besteht, in Form einer kilometerdicken Atmosphäre um die Erde. Sie

fallen nicht auf die Erdoberfläche, obwohl das Minimum der potentiellen Energie eines jeden Moleküls seiner niedrigsten Lage entspricht. Chemische Systeme bestehen ebenfalls aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß die Situation hier analog ist. Das Streben zum Minimum der inneren Energie (bzw. Enthalpie) ist nicht der einzige Faktor, der das Verhalten dieser Systeme bestimmt.

Um eine Vorstellung über den zweiten Faktor zu erlangen, der auf die Reaktionsrichtung wirkt, soll ein freiwillig verlaufender Prozeß ohne Reaktionswärme betrachtet werden. Als Beispiel für einen derartigen Prozeß kann die Ausdehnung eines verdünnten idealen Gases dienen.

Abb. 8 Freiwillig verlaufender Prozeß ohne energetische Veränderung:
Im Teil A befindet sich verdünntes Gas
der Teil B ist evakuiert;
links — geschlossener Hahn, rechts — geöffneter Hahn



Im Teil A eines Gefäßes befindet sich das verdünnte Gas (Abb. 8). In einem solchen Gas ist der mittlere Abstand zwischen den Molekülen groß. Unter diesen Bedingungen hängt die innere Energie des Gases nicht von seinem Verdünnungsgrad ab. Der Teil B des Gefäßes enthält kein Gas. Wenn man nun den Hahn, der beide Teile des Gefäßes verbindet, öffnet, verteilt sich das Gas spontan über das ganze Gefäß. Die innere Energie des Gases ändert sich dabei nicht, und trotzdem verläuft gerade die Ausdehnung des Gases freiwillig. Dagegen erfolgt der umgekehrte Prozeß, die freiwillige Kompression des Gases, nicht. Ein derartiger Verlauf des Prozesses läßt sich begründen. Zunächst wird ein System mit geringer Teilchenanzahl betrachtet. Im Gefäß mögen sich zum Beispiel nur insgesamt zwei Moleküle befinden, die mit den Zahlen 1 und 2 bezeichnet werden. Die gleichmäßige Verteilung des Gases zwischen beiden Gefäßteilen, entsprechend einem bestimmten Makrozustand¹ des Gases, kann durch zwei Mikrozustände realisiert werden:

A	B
1	2
2	1

Der Makrozustand, bei dem das gesamte Gas in einem der Gefäßteile konzentriert ist (z. B. im Teil A), wird durch einen einzigen Mikrozustand realisiert:

A	B
1, 2	—

¹ Der Makrozustand ist der Zustand eines Stoffes, der durch bestimmte Parameter seiner makroskopischen Eigenschaften (Temperatur, Druck, Volumen usw.) charakterisiert wird. Der Mikrozustand ist der Zustand eines Stoffes, der durch einen bestimmten Zustand jedes einzelnen Teilchens (des Moleküls, des Atoms) bestimmt wird. Ein und derselbe Makrozustand kann einer großen Anzahl verschiedener Mikrozustände entsprechen.

Offensichtlich ist der jeweilige Makrozustand des Systems um so wahrscheinlicher, je mehr Mikrozustände zu seiner Realisierung beitragen. Im betrachteten Fall (zwei Moleküle) ist die gleichmäßige Verteilung des Gases im Gefäß doppelt so wahrscheinlich wie der Aufenthalt des gesamten Gases im Gefäßteil A.

Im Gefäß mögen sich nun vier Moleküle befinden. Der Aufenthalt des gesamten Gases im Gefäßteil A entspricht nach wie vor einem einzigen Mikrozustand:

A	B
1, 2, 3, 4	—

Andererseits wird die gleichmäßige Verteilung des Gases zwischen beiden Gefäßteilen nun durch sechs verschiedene Mikrozustände realisiert:

A	B
1, 2	3, 4
1, 3	2, 4
1, 4	2, 3
2, 3	1, 4
2, 4	1, 3
3, 4	1, 2

Die Wahrscheinlichkeit einer gleichmäßigen Verteilung der Gasmoleküle über das gesamte Gefäßvolumen ist folglich bedeutend größer als die Wahrscheinlichkeit des Übergangs der Gasmoleküle in ein Gefäßteil.

Wenn sich nun im Gefäß sechs Moleküle befinden, so ist ihr Übergang in eines der Gefäßteile (d. h. die freiwillige Kompression des Gases bis zur Hälfte des von ihm ursprünglich eingenommenen Volumens) ebenso wie vorher durch nur einen Mikrozustand bestimmt. Der gleichmäßigen Verteilung des Gases zwischen beiden Gefäßteilen entsprechen aber bereits 20 mögliche Kombinationen der Moleküle, das heißt 20 verschiedene Mikrozustände:

A	B	A	B	A	B	A	B
1, 2, 3	4, 5, 6	1, 3, 5	2, 4, 6	2, 3, 4	1, 5, 6	2, 5, 6	1, 3, 4
1, 2, 4	3, 5, 6	1, 3, 6	2, 4, 5	2, 3, 5	1, 4, 6	3, 4, 5	1, 2, 6
1, 2, 5	3, 4, 6	1, 4, 5	2, 3, 6	2, 3, 6	1, 4, 5	3, 4, 6	1, 2, 5
1, 2, 6	3, 4, 5	1, 4, 6	2, 3, 5	2, 4, 5	1, 3, 6	3, 5, 6	1, 2, 4
1, 3, 4	2, 5, 6	1, 5, 6	2, 3, 4	2, 4, 6	1, 3, 5	4, 5, 6	1, 2, 3

Mit wachsender Anzahl der Moleküle wächst demzufolge die Wahrscheinlichkeit einer ungeordneten, gleichmäßigen Verteilung des Gases im Gefäß sehr schnell an, so daß die freiwillige Kompression des Gases immer unwahrscheinlicher wird. Wenn man nun bedenkt, daß eine makroskopisch wahrnehmbare Gasmenge eine riesige Anzahl von Molekülen enthält, wird deutlich, daß die freiwillige Kompression des Gases ein in der Realität unmöglicher Prozeß ist. Das heißt der umgekehrte Prozeß wird freiwillig ablaufen: die Ent-

spannung des Gases, die zu einer gleichmäßigen ungeordneten Verteilung der Gasmoleküle über das gesamte Gefäßvolumen führt.

Die betrachtete Ausdehnung eines Gases ist ein Beispiel für das Prinzip, demzufolge *spontane Prozesse in Richtung des Zustandes mit der größten Wahrscheinlichkeit* ablaufen, das heißt in Richtung des Zustandes, der einer maximalen Unordnung der Teilchenverteilung entspricht. *Die Richtung, in der eine chemische Reaktion freiwillig verläuft, wird durch das Zusammenwirken zweier Faktoren bestimmt: der Tendenz des Systems, in den Zustand mit der geringsten inneren Energie (bzw. Enthalpie) überzugehen, und zum anderen, den wahrscheinlichsten Zustand zu erreichen.*

So veranlaßt in dem angeführten Beispiel die Tendenz zum Erreichen der minimalen potentiellen Energie die die Luft bildenden Moleküle, auf die Erdoberfläche zu fallen; dagegen veranlaßt die Tendenz zum Erreichen eines Zustandes mit der maximalen Wahrscheinlichkeit die Moleküle, sich ungeordnet im Raum zu verteilen. Im Ergebnis entsteht eine gewisse Gleichgewichtsverteilung der Moleküle, die durch eine hohe Konzentration an der Erdoberfläche und durch immer stärkere Verdünnung bei größer werdender Entfernung von der Erde gekennzeichnet ist.

Im System Salz/Wasser entspricht das Minimum der inneren Energie in den meisten Fällen dem kristallinen Zustand des Salzes. Der wahrscheinlichste Zustand wird jedoch bei einer ungeordneten Verteilung des Salzes im flüssigen Wasser erreicht. Im Ergebnis der gemeinsamen Wirkung dieser beiden Faktoren stellt sich ein Gleichgewicht ein, das der Konzentration der gesättigten Salzlösung entspricht.

Gemäß dem Prinzip, daß Prozesse in Richtung des Minimums an innerer Energie (bzw. Enthalpie) verlaufen, streben die Atome danach, sich bei chemischen Reaktionen zu solchen Molekülen oder Aggregaten zu vereinigen, deren Bildung mit einer Energieabgabe verbunden ist (Bildungsreaktionen). Infolge des anderen Prinzips, des Strebens zum Zustand mit der größten Wahrscheinlichkeit, verlaufen solche Reaktionen, bei denen die Anzahl der Teilchen (Zerfallsreaktionen) beziehungsweise die Anzahl der Atomzustände wächst; in beiden Fällen wächst die Anzahl der Mikrozustände des Systems und folglich auch die Wahrscheinlichkeit seines Makrozustandes.

Das erste Prinzip wirkt bei allen Temperaturen gleichmäßig, das zweite wirkt um so stärker, je höher die Temperatur ist. Deshalb wirkt bei tiefen Temperaturen praktisch nur das Prinzip des Strebens nach dem Minimum an innerer Energie (bzw. Enthalpie); die Reaktion verläuft freiwillig exotherm. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von chemischen Systemen immer mehr auf die Seite der Zerfallsreaktionen beziehungsweise der Vergrößerung der Anzahl der Atomzustände. Dabei entspricht jeder Temperatur ein Gleichgewicht, das durch ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte charakterisiert ist. Die Richtung des Reaktionsablaufs wird durch die Tendenz zur Annäherung an dieses Gleichgewicht bestimmt.

Beide betrachteten Faktoren kann man, genauso wie das Ergebnis ihrer gemeinsamen Wirkung, quantitativ ausdrücken. Die dazu erforderlichen charakteristischen Parameter werden als *thermodynamische Zustandsfunktionen* oder *thermodynamische Potentiale* bezeichnet.

Bezieht man die Betrachtung auf konstantes Volumen, so ergibt sich als thermodynamische Zustandsfunktion die *freie Energie* f , die die mathematische Verknüpfung von innerer Energie u , Entropie s und absoluter Temperatur T darstellt. Bei konstantem Druck gilt als thermodynamische Zustandsfunktion die *freie Enthalpie* g , die sich aus der Enthalpie h , der Entropie s und der absoluten Temperatur T mathematisch zusammensetzt. Im folgenden werden die Verhältnisse bei konstantem Druck betrachtet.

11.2. Entropie und freie Enthalpie

Der Makrozustand eines Systems ist umso wahrscheinlicher, je mehr Mikrozustände an seiner Bildung beteiligt sind. Die Anzahl der Mikrozustände, die dem jeweiligen Makrozustand des Systems entsprechen, ist sehr groß. Das hängt damit zusammen, daß bei Temperaturen des Normzustandes die Lage der Teilchen des Stoffes und ihre Bewegungsgeschwindigkeit außerordentlich vielfältig sind. Es ist deshalb vorteilhaft, den Zustand eines Systems nicht durch die Wahrscheinlichkeit der Realisierung eines gegebenen Makrozustands selbst zu charakterisieren, sondern durch eine Größe, die dem natürlichen Logarithmus dieser Wahrscheinlichkeit proportional ist. Diese Größe erhielt die Bezeichnung Entropie.

Die Entropie s ist mit der Anzahl gleichwahrscheinlicher mikroskopischer Zustände (thermodynamische Wahrscheinlichkeit W_{th}) verknüpft, durch die ein gegebener makroskopischer Zustand eines Systems realisiert werden kann:

$$s = k \cdot \ln W_{th} ,$$

wobei k die auf die Teilchenanzahl bezogene Gaskonstante $k = \frac{R}{N_A}$ ist und R die universelle Gaskonstante und N_A die AVOGARDOSche Zahl bedeuten. Daraus folgt:

$$s = \frac{R}{N_A} \cdot \ln W_{th} = \frac{2,3 R}{N_A} \lg W_{th}$$

Die geringste Entropie besitzt ein ideal gebauter kristalliner Stoff am absoluten Nullpunkt. Die Entropie eines Kristalls, dessen Struktur einige Unregelmäßigkeiten aufweist, ist etwas größer als Null, weil die Abweichung vom idealen Zustand nicht nur auf eine einzige Art realisiert werden kann. Beim Erwärmen eines Stoffes steigt die Entropie stets an, weil die Bewegungsintensität der Teilchen wächst; damit werden auch die Möglichkeiten ihrer gegenseitigen Anordnung zahlreicher. Sie wächst weiterhin beim Übergang eines Stoffes vom kristallinen Zustand in den flüssigen und besonders beim Übergang vom flüssigen Zustand in den gasförmigen. Bei chemischen Reaktionen ändert sich die Entropie besonders stark bei den Reaktionen, die mit einer Veränderung der Anzahl der Gasmoleküle einhergehen: Bei einer Vergrößerung der Anzahl der Gasmoleküle wächst sie, bei einer Verringerung fällt sie. Diese Betrachtungen beziehen sich auf abgeschlossene Systeme. Wie die innere Energie und die Enthalpie hängt die Entropie nur vom Zustand des Systems ab. Doch im Unter-

schied zu den ersten beiden Funktionen ist die Entropieänderung infolge von Temperaturänderungen von der Art der Prozeßführung abhängig, das heißt von seiner Geschwindigkeit.

Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik (↗ S. 14) geht hervor, daß das Verhältnis zwischen Wärme und Arbeit verschieden sein kann. Nur die Summe zwischen diesen Größen, die gleich der Änderung der inneren Energie des Systems ist, hängt nicht von der Art der Reaktionsführung im abgeschlossenen System ab. Bei einer schnellen Ausführung des Prozesses ist die Arbeit gering; dagegen wird sie bei langsamer Ausführung größer. Bei einem unendlich langsamen Prozeß, der in unendlich kleinen Schritten von einem Gleichgewicht zu dem nächsten, unendlich nahe gelegenen, verläuft, erlangt die Arbeit ihre maximal möglichen Wert. Eine derartige Prozeßführung bezeichnet man als *thermodynamisch reversibel* oder einfach als reversibel¹. Bei reversibler Prozeßführung ist die Entropieänderung ds in einem abgeschlossenen System bei jedem unendlich kleinen Schritt durch folgende Gleichung mit der vom System aufgenommenen Wärme dq und der Temperatur, bei der der Prozeß verläuft, verbunden².

$$ds = \frac{dq}{T} \quad \text{oder für molare Größen} \quad dS = \frac{dQ}{T}.$$

Bei einer irreversiblen Führung des Prozesses, das heißt bei seiner Realisierung mit endlicher Geschwindigkeit, ist die Entropieänderung bei jedem beliebig kleinen Schritt größer als der rechte Teil der obigen Gleichung:

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

In vielen Fällen kann man sich unter experimentellen Bedingungen dem reversiblen Prozeß mit großer Genauigkeit nähern. Einige Reaktionen können im Laboratorium praktisch reversibel geführt werden: Redoxreaktionen in einer elektrochemischen Kette, das Schmelzen von Festkörpern, das Verdampfen von Flüssigkeiten. Wenn der Prozeß reversibel und bei konstanter Temperatur geführt wird (isotherm), so ist die Entropieänderung im abgeschlossenen System durch die Gleichung

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

mit der aufgenommenen Wärme verknüpft, wobei Q die bei dem isothermen reversiblen Prozeß durch das System aufgenommene Wärme und T die absolute Temperatur ist. Mit Hilfe dieser Gleichung kann man zum Beispiel die molare Entropieänderung beim Schmelzen oder Verdampfen der Stoffe bestimmen.

Die molare Entropie wird gewöhnlich in Joule je Grad Kelvin und Mol ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) angegeben.

¹ Die thermodynamische Reversibilität als Art der Prozeßführung ist nicht mit der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen zu verwechseln. Man versteht unter thermodynamischer Reversibilität eine Prozeßführung, die umkehrbar im thermodynamischen Sinne ist, das heißt, bei der eine Vorzeichenänderung der Energie-Austauschformea möglich ist.

² Das Zeichen d vor einer Größe bezeichnet ihre unendlich kleine Änderung.

Es gibt nun auch solche thermodynamischen Funktionen, die den Einfluß von beiden genannten Faktoren (Streben nach einem Minimum an innerer Energie beziehungsweise Enthalpie und Streben nach einem Maximum an Unordnung, ausgedrückt durch das Erreichen eines Zustandes mit der größten Wahrscheinlichkeit) auf die Richtung der freiwillig ablaufenden Reaktionen widerspiegeln. Das Vorzeichen der Änderung einer derartigen Funktion bei der jeweiligen Reaktion kann als Kriterium für die Möglichkeit eines freiwilligen Ablaufs dienen. Für Reaktionen bei konstantem Druck ist diese Funktion die *freie Enthalpie g*.

Die freie Enthalpie ist mit der Enthalpie, der Entropie und der Temperatur durch folgende Beziehung verknüpft:

$$g = h - T \cdot s \text{ oder für molare Größen } G = H - T \cdot S.$$

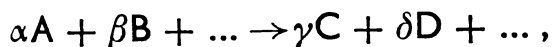
Wenn die Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur verläuft, spricht man von einem *isotherm-isobaren* Prozeß und die Änderung der freien Enthalpie bei dieser Reaktion beträgt:

$$\Delta g = \Delta h - T \cdot \Delta s \text{ oder für molare Größen } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Bei *reversibler* und *isothermer* Prozeßführung ist die Änderung der molaren freien Enthalpie ΔG außerdem bei entgegengesetztem Vorzeichen zahlenmäßig gleich der maximalen Nutzarbeit, die durch das System in dem betreffenden Prozeß geleistet wird:

$$\Delta G = -W_{\max}$$

Als maximale Nutzarbeit wird die gesamte Arbeit bezeichnet, die im Verlauf eines Prozesses vom Reaktionssystem geleistet werden kann, abzüglich der Arbeit zur Volumenvergrößerung $p \cdot \Delta V$. Es läßt sich zeigen, daß die Änderung der freien Enthalpie bei einer chemischen Reaktion



die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur verläuft, mit der Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion durch die Gleichung

$$\Delta G = 2,3 R \cdot T \left(\lg \frac{[C]_0^\gamma [D]_0^\delta}{[A]_0^\alpha [B]_0^\beta} - \lg K \right)$$

verknüpft ist, wobei die eckigen Klammern mit dem Index 0 die Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe und die Endkonzentrationen der Reaktionsprodukte kennzeichnen. Diese Gleichung zeigt, daß das Vorzeichen von ΔG als Kriterium dafür dienen kann, in welche Richtung die betreffende Reaktion freiwillig verlaufen kann. Wenn der Bruch im logarithmischen Ausdruck kleiner als die Gleichgewichtskonstante ist, das heißt, wenn die Konzentrationen der Ausgangsstoffe größer und die der Reaktionsprodukte kleiner als die Gleichgewichtskonzentrationen sind, so kann die Reaktion nur in die durch den Reaktionspfeil gekennzeichneten Richtung der Reaktionsprodukte freiwillig verlaufen. Da

$$\frac{[C]_0^\gamma [D]_0^\delta}{[A]_0^\alpha [B]_0^\beta} < K,$$

ist der gesamte rechte Teil der obigen Gleichung und folglich auch die Änderung der freien Enthalpie ΔG negativ. Bei einem entgegengesetzten Verhältnis der Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten kann der Prozeß freiwillig nur in die umgekehrte Richtung verlaufen, und ΔG wird positiv. Im Falle der Identität (die Konzentrationen der reagierenden Stoffe entsprechen dann den Gleichgewichtskonzentrationen)

$$\frac{[C]^{\gamma} [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}} = K$$

befindet sich das System schließlich im Gleichgewicht, und ΔG ist gleich Null, das heißt, es erfolgt keine Änderung der freien Enthalpie.

Reaktionen bei konstantem Druck verlaufen also freiwillig in die Richtung, die zur Abnahme der freien Enthalpie des Reaktionssystems führen. Da die Änderung der freien Enthalpie ΔG bei entgegengesetztem Vorzeichen zahlenmäßig gleich der maximalen Nutzarbeit des Prozesses ist, kann man das erhaltene Ergebnis auch wie folgt formulieren: *Freiwillig können nur solche Reaktionen verlaufen, bei denen auf Kosten ihrer Energie Nutzarbeit geleistet werden kann.*

Für eine grobe Abschätzung der Richtung, in die die betreffende Reaktion bei tiefen und bei hohen Temperaturen verlaufen kann, werden Näherungsgleichungen für die freie Enthalpie benutzt. Bei tiefen Temperaturen ist die Größe T klein, und der absolute Wert des Produktes $T \cdot \Delta S$ ist ebenfalls klein. Bei Reaktionen mit einer großen Reaktionsenthalpie ist die Größe ΔH in diesen Fällen wesentlich größer als das Produkt $T \cdot \Delta S$, das heißt $|\Delta H| \gg |T \cdot \Delta S|$. In der Gleichung

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

kann man das zweite Glied vernachlässigen und erhält

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

Bei genügend hohen Temperaturen (großer Wert für T) gilt die umgekehrte Beziehung: $|\Delta H| \ll |T \cdot \Delta S|$. Jetzt läßt sich das erste Glied in dem Ausdruck für die freie Enthalpie vernachlässigen, und man erhält: $\Delta G = -T \cdot \Delta S$.

Diese Näherungsgleichungen zeigen, daß bei *niedrigen* Temperaturen das *Vorzeichen der Enthalpieänderung* der Reaktion in erster Näherung als Kriterium für die Richtung des freiwilligen Reaktionsverlaufs dienen kann; bei *hohen* Temperaturen ist es das *Vorzeichen der Entropieänderung*. Das bedeutet: Bei tiefen Temperaturen können exotherme Reaktionen freiwillig verlaufen und bei hohen Temperaturen solche Reaktionen, die mit einer Entropievergrößerung verbunden sind.

Ergänzend ist zu bemerken, daß ein negativer Wert für die Änderung der freien Enthalpie ΔG der betreffenden Reaktion nur auf die Möglichkeit ihres Verlaufs hinweist. Tatsächlich wird hierbei oft keine Reaktion beobachtet, weil ihre Geschwindigkeit sehr gering ist. Ungeachtet dessen, daß die Bedingung $\Delta G < 0$ erfüllt ist, tritt dann praktisch keine Wechselwirkung ein. Um die Geschwindigkeit der Reaktion zu erhöhen, ist ein Katalysator notwendig. Eine derartige Situation ist besonders bei tiefen Temperaturen verbreitet. Für praktisch wichtige Reaktionen gelingt es nicht immer, einen ausreichend effektiven Katalysator zu finden. In diesen Fällen muß das System erwärmt werden, auch

wenn sich durch die Erwärmung die Ausbeute an Reaktionsprodukten verringert. Bei 1000 °C und höher verlaufen die meisten Reaktionen schnell, so daß unter diesen Bedingungen Katalysatoren gewöhnlich nicht notwendig sind.

11.3. Standardwerte thermodynamischer Funktionen

Die Änderung der freien Enthalpie bei einer Reaktion hängt von der Temperatur, der Art und der Konzentration der vorliegenden und sich bildenden Stoffe ab. Um ΔG für verschiedene Reaktionen schnell vergleichen zu können, bedient man sich gewöhnlich der Standardkonzentration der Stoffe (der reine Zustand für isolierte Stoffe, eine Konzentration von $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ für Lösungen und einen Partialdruck von 0,1 MPa für Gase). Diese Bedingungen werden *Standardbedingungen* genannt und die stabilste Form des Zustandes des Stoffes bei Standardbedingungen *Standardzustand*.

Die thermodynamischen Größen oder Funktionen eines Stoffes in seinem Standardzustand werden *Standardgrößen* genannt. Die Änderung thermodynamischer Funktionen bei Reaktionen, in deren Verlauf sich die im Standardzustand befindlichen Ausgangsstoffe in die Reaktionsprodukte, die sich ebenfalls im Standardzustand befinden, umwandeln, wird *Standard-Zustandsänderung* der entsprechenden Größen genannt. Zur Bezeichnung der Standardgrößen sowie ihrer Änderungen wird wiederum der Index \ominus verwendet (↗ S. 17).

Wenn sich Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte im Standardzustand befinden, vereinfacht sich die Gleichung, die die Änderung der freien Enthalpie der Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten verknüpft:

$$\Delta G = 2,3 R \cdot T \left(\lg \frac{[C]_0^\gamma [D]_0^\delta}{[A]_0^\alpha [B]_0^\beta} - \lg K \right)$$

Bei Standardbedingungen ist $[A]_0^\alpha [B]_0^\beta \dots = [C]_0^\gamma [D]_0^\delta \dots = 1$ und folglich

$$\lg \frac{[C]_0^\gamma [D]_0^\delta \dots}{[A]_0^\alpha [B]_0^\beta \dots} = \lg 1 = 0$$

Hieraus folgt $\Delta G^\ominus = -2,3 R \cdot T \lg K$, oder bei Berücksichtigung von $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta G^\ominus = -8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \cdot 2,3 \lg K = -19,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \lg K$$

$$\Delta G^\ominus = -0,0191 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \lg K$$

Diese Gleichung gibt uns die Möglichkeit, bei bekanntem ΔG^\ominus die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, oder aus der experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstante ΔG^\ominus der Reaktion zu bestimmen.

Sie gilt für jede beliebige Temperatur, wird aber am häufigsten für 25 °C (298 K), der Standardtemperatur, angewandt.

$$\Delta G^\ominus = -0,0191 \cdot 298 \lg K_{298} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{oder}$$

$$\Delta G^\ominus = -5,69 \lg K_{298} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei der Berechnung der Enthalpieänderung und der Änderung der freien Enthalpie unter Standardbedingungen benutzt man gewöhnlich *Standardbildungsenthalpien* und *freie Standardbildungsenthalpien* der Stoffe. Diese Größen $\Delta_B H^\ominus$ und $\Delta_B G^\ominus$ beziehen sich auf die Bildungsreaktionen der betreffenden Verbindung aus den Elementen unter Standardbedingungen.

Tabelle 13 Molare freie Standardbildungsenthalpien und molare Standardbildungsentropien einiger Verbindungen

Verbindung	Molare freie Standard- bildungsenthalpie $\Delta_B G^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Standard- bildungsentropie $\Delta_B S^\ominus$ in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
AgCl(f)	−109,7	96,1
Ag ₂ O(f)	−10,8	121,7
Al(OH) ₃ (f)	−1179,5	83,8
Al ₂ O ₃ (f)	−1578,0	50,9
BaO(f)	−528,0	70,3
Ba(OH) ₂ (f)	−886,2	103,8
CH ₄ (g)	−50,6	186,2
CO(g)	−137,3	197,4
CO ₂ (g)	−394,4	213,6
CaO(f)	−604,2	39,7
Ca(OH) ₂ (f)	−898,1	83,4
Cr(OH) ₃ (f)	−900,9	80,5
Cr ₂ O ₃ (f)	−1047,0	81,1
CuO(f)	−127,0	42,6
Cu(OH) ₂ (f)	−359,8	70,2
FeO(f)	−245,9	58,8
FeCl ₃ (f)	−302,0	119,4
Fe(OH) ₃ (f)	−694,6	96,6
Fe ₂ O ₃ (f)	−751,0	89,9
HF(g)	−270,7	173,5
HCl(g)	−95,3	186,7
HBr(g)	−53,1	198,4
HJ(g)	+1,3	206,3
H ₂ O(g)	−228,6	188,7
H ₂ O(fl)	−237,2	69,9
H ₂ S(g)	−33,0	205,6
KOH(f)	−372,3	59,4
MgO(f)	−569,4	26,9
Mg(OH) ₂ (f)	−834,7	63,1
NH ₃ (g)	−16,4	192,5
NH ₄ Cl(f)	−204,0	94,5
NO(g)	+86,7	210,6
NO ₂ (g)	+51,8	240,4
NaOH(f)	−376,7	64,2
NiO(f)	−216,0	38,1
PbO(f)	−188,3	67,4
SO ₂ (g)	−300,0	248,1
SO ₃ (g)	−370,2	256,2
SiO ₂ (f)	−805,0	43,2
ZnO(f)	−318,0	43,5

Tabelle 14 Molare Standardentropien für einige Elemente

Element	Molare Standardentropie S^\ominus in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Element	Molare Standardentropie S^\ominus in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag(f)	42,7	J ₂ (f)	116,7
Al(f)	28,3	J ₂ (g)	260,6
Ba(f)	64,9	K(f)	64,3
Br(g)	174,9	Li(f)	28,0
Br ₂ (fl)	152,3	Mg(f)	32,5
Br ₂ (g)	245,3	N ₂ (g)	191,5
C ^{Diamant}	2,4	Na(f)	51,4
C ^{Graphit}	5,7	Ni(f)	29,8
Ca(f)	41,6	O(g)	160,9
Cl(g)	165,1	O ₂ (g)	205,0
Cl ₂ (g)	223,0	O ₃ (g)	238,8
Cu(f)	33,3	P _{weiß}	44,3
F(g)	158,6	P _{rot}	22,8
F ₂ (g)	202,9	P ₂ (g)	218,1
Fe(f)	27,1	Pb(f)	64,9
H(g)	114,6	S ^{rhomb.}	31,8
H ₂ (g)	130,6	S ₂ (g)	227,7
Hg(fl)	76,1	Si(f)	18,7
J(g)	180,7	Zn(f)	41,6

In Übereinstimmung mit dem HESSschen Gesetz ist die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus$ gleich der Summe der Standardbildungsenthalpien der Reaktionsprodukte abzüglich der Summe der Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe. Ganz analog ist die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ gleich der Summe der freien Standardbildungsenthalpien der Reaktionsprodukte abzüglich der Summe der freien Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe.¹

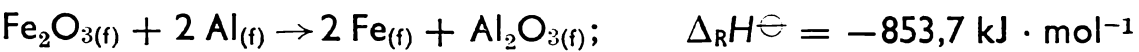
In Tabelle 13 sind die Werte für die molaren freien Standardbildungsenthalpien und für die molaren Standardbildungsentropien einiger Verbindungen angegeben. Tabelle 14 enthält die Werte für die molaren Standardentropien einiger Elemente.

11.4. Chemisch-thermodynamische Berechnungen

Als Beispiel soll die Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ für die Reduktion des Eisens aus seinem Oxid durch Aluminium betrachtet werden. Die Standardenthalpieänderung beträgt in diesem Fall

$$\Delta_R H^\ominus = -853,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Für diese Reaktion kann folgende thermochemische Reaktionsgleichung formuliert werden:



¹ Für die Elemente wird $\Delta_R G^\ominus$ gleich Null gesetzt (genau wie auch die Standardbildungsenthalpie der Elemente gleich Null ist).

Bei tiefen Temperaturen kann das Vorzeichen der Enthalpieänderung in erster Näherung als Kriterium für die Reaktionsrichtung dienen. Der für die betrachtete Reaktion erhaltene negative Wert für die Enthalpieänderung $\Delta_R H^\ominus$ weist auf die Möglichkeit ihres freiwilligen Verlaufs bei ausreichend tiefen Temperaturen hin. Dabei gestattet der große Betrag von $\Delta_R H^\ominus$ mit großer Wahrscheinlichkeit die Voraussage, daß diese Reaktion in der Richtung des Reaktionspfeiles verlaufen kann, sofern sich die Bedingungen nicht allzusehr von den Standardbedingungen unterscheiden.

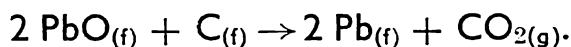
Für die Berechnung von $\Delta_R G^\ominus$ der Reaktion findet man in Tabelle 13 die molare freie Standardbildungsenthalpie von Eisen(III)-oxid $\Delta_B G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\ominus = -751,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und von Aluminiumoxid $\Delta_B G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus = -1578,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und erhält:

$$\Delta_R G^\ominus = [-1578,0 - (-751,0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -827 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Der negative Wert für $\Delta_R G^\ominus$ bestätigt die auf der Grundlage von $\Delta_R H^\ominus$ der Reaktion gezogene Schlußfolgerung. Die Ähnlichkeit der für $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R G^\ominus$ gefundenen Werte hängt vor allem damit zusammen, daß sich die Anzahl der Moleküle gasförmiger Stoffe im Verlauf der betrachteten Reaktion nicht ändert (in unserem Beispiel sind weder die Ausgangsstoffe noch die Reaktionsprodukte gasförmig). Wenn sich die Anzahl der Moleküle gasförmiger Stoffe ändert, kann sich die Entropie des Systems beträchtlich verändern (beim Übergang in den gasförmigen Zustand wächst die molekulare Unordnung stark an). Infolgedessen können die Werte für $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R G^\ominus$ sich nicht nur im Betrag merklich voneinander unterscheiden, sondern sogar verschiedene Vorzeichen haben. Daher darf in diesen Fällen das Vorzeichen von $\Delta_R H$ nicht als Kriterium für die Bestimmung der Richtung des freiwilligen Verlaufs der Reaktion dienen.

Der große Betrag für $\Delta_R G^\ominus$ für die betrachtete Reaktion erlaubt mit ausreichender Sicherheit die Voraussage, daß diese Reaktion nicht nur bei Standardtemperatur, sondern auch bei anderen Temperaturen in Richtung des Reaktionspfeiles verlaufen kann. Bei kleinen Beträgen für $\Delta_R G^\ominus$ und bei Reaktionen, die mit einer Änderung der Anzahl der Gasmoleküle einhergehen, können derartige Schlußfolgerungen nicht gezogen werden, da in diesen Fällen die Abhängigkeit von $\Delta_R G^\ominus$ von der Temperatur bekannt sein muß.

Nun sollen die Werte von $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R G^\ominus$ für die Reduktionsreaktion des Blei(II)-oxids mit Kohlenstoff berechnet werden:



Die Werte von $\Delta_R H^\ominus$ für Blei(II)-oxid und Kohlendioxid betragen $\Delta_R H_{\text{PbO}}^\ominus = -217,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $\Delta_R H_{\text{CO}_2}^\ominus = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für $\Delta_R H^\ominus$ der Reaktion ergibt sich:

$$\Delta_R H^\ominus = [-393,5 - 2(-217,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 42,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Der erhaltene Wert für $\Delta_R H^\ominus$ ist positiv, aber von kleinem Betrag. Daher kann er selbst bei niedrigen Temperaturen nicht als Kriterium für die Richtung des Reaktionsverlaufs dienen, zumal sich im vorliegenden Fall im Verlauf der Reaktion die Anzahl der Gasmoleküle ändert. Zur Berechnung von $\Delta_R G^\ominus$ der Reaktion entnimmt man Tabelle 13 die freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_B G^\ominus$

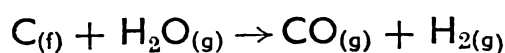
von Blei(II)-oxid $\Delta_B G_{\text{PbO}}^\ominus = -188,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und Kohlendioxid $\Delta_B G_{\text{CO}_2}^\ominus = -394,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und erhält durch Differenzbildung

$$\Delta_R G^\ominus = [-394,4 - 2(-188,3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -17,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der Wert für $\Delta_R G^\ominus$ ist dem Betrag nach ebenfalls klein, aber negativ. Das bedeutet, daß bei Standardtemperatur der Reaktionsverlauf in Richtung des Reaktionspfeiles möglich ist.

Die unterschiedlichen Vorzeichen der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus$ und der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ lassen sich durch die Zunahme der Anzahl der Gasmoleküle während der Reaktion und die damit verbundene Entropiezunahme erklären. Aus diesem Grunde ist auch der freiwillige Verlauf dieser endothermen Redoxreaktion insbesondere bei erhöhten Temperaturen möglich.

Zum Schluß soll erklärt werden, ob Kohlenstoff mit Wasserdampf nach der Gleichung



reagieren kann. Mit Hilfe von $\Delta_R H^\ominus$ für Kohlenmonoxid $\Delta_B H_{\text{CO}}^\ominus = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für Wasserdampf $\Delta_B H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\ominus = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kann man $\Delta_R H^\ominus$ der Reaktion berechnen:

$$\Delta_R H^\ominus = [-110,5 - (-241,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +131,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Der positive Wert für $\Delta_R H^\ominus$ der Reaktion zeigt, daß die Bindungen in den Ausgangsstoffen fester sind als in den Molekülen der angenommenen Reaktionsprodukte.

Zur Berechnung von $\Delta_R G^\ominus$ der Reaktion subtrahiert man den Wert von $\Delta_B G^\ominus$ für Kohlenmonoxid $\Delta_B G_{\text{CO}}^\ominus = -137,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von dem Wert für Wasserdampf $\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\ominus = -228,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_R G^\ominus = [-137,3 - (-228,6)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +91,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Der Wert für $\Delta_R G^\ominus$ ist ebenfalls positiv und dem Betrag nach nicht klein. Unter diesen Bedingungen ist somit der Verlauf der Reaktion in Richtung des Reaktionspfeiles nicht möglich. Da der betrachtete Prozeß mit einer Vergrößerung der Molekülanzahl gasförmiger Stoffe verbunden ist ($\Delta n = +1$), wächst die Entropie im Ergebnis der Reaktion ($\Delta_R S^\ominus > 0$) und folglich auch der Wert des Produkts $T \cdot \Delta S$. Bei Beachtung der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ kann man daher erwarten, daß bei genügend hohen Temperaturen ein Vorzeichenwechsel eintritt und $\Delta_R G$ negativ wird. Zur Überprüfung dieser These berechnen wir den Wert für $\Delta_R G$ bei einer höheren Temperatur, zum Beispiel bei 700 K, und nehmen dabei an, daß sich die Werte für $\Delta_R H^\ominus$ und $\Delta_R S^\ominus$ praktisch nicht mit der Temperatur ändern. Aus den Tabellen 13 und 14 entnimmt man die Werte für die Entropie von Graphit, Wasserdampf, Kohlenmonoxid und Wasserstoff ($5,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $188,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $197,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $130,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und berechnet $\Delta_R S$ der Reaktion:

$$\begin{aligned} \Delta_R S &= [(130,6 + 197,4) - (188,7 + 5,7)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 133,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,134 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Nun berechnet man die Änderung der freien Enthalpie der Reaktion bei $T = 700 \text{ K}$:

$$\Delta_R G_{700} = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

$$\Delta_R G_{700} = [131,3 - 0,134 \cdot 700] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Auch bei dieser Temperatur hat $\Delta_R G$ einen positiven Wert, und der Verlauf der Reaktion in der angegebenen Richtung ist demzufolge unmöglich. Der erhaltene Wert ist jedoch wesentlich geringer als bei $T = 298 \text{ K}$. Daraus kann man schlußfolgern, daß bei einer weiteren Temperaturerhöhung der Wert für $\Delta_R G$ noch geringer wird.

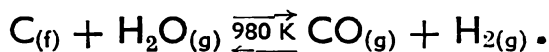
Nun soll die Änderung der freien Enthalpie $\Delta_R G$ auf analoge Weise für diese Reaktion bei $T = 980 \text{ K}$ berechnet werden:

$$\Delta_R G_{980} = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

$$\Delta_R G_{980} = [131,3 - 0,134 \cdot 980] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = [131,3 - 131,3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0$$

Im vorhergehenden wurde gezeigt, daß $\Delta_R G^\ominus = -0,019 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \cdot \lg K$ ist.

Folglich gilt für $T = 980 \text{ K}$: $\Delta_R G = -0,019 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \lg K = 0$ und demzufolge $\lg K = 0$ beziehungsweise $K_{980} = 1$. Das heißt, bei $\vartheta = 707^\circ \text{C}$ ist der Prozeß reversibel:



Da der Wert der Gleichgewichtskonstanten unter diesen Bedingungen gleich 1 ist, gilt:

$$K_{980} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1$$

Das aber bedeutet, daß bei dieser Temperatur gleichzeitig Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasserdampf im Gasgemisch vertreten sind, wobei das Verhältnis von Kohlenmonoxidkonzentration und Wasserstoffkonzentration zur Konzentration des Wasserdampfes gleich 1 ist. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann man errechnen, daß diesem Verhältnis folgende Gaszusammensetzung (in Volumenprozenten) entspricht: 41,5 Vol % Wasserstoff, 41,5 Vol % Kohlenmonoxid und 17 Vol % Wasserdampf.

Schließlich sei $\Delta_R G$ der Reaktion für $T = 1705 \text{ K}$ ermittelt:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

$$\begin{aligned} \Delta_R G &= [131,3 - 0,134 \cdot 1705] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = [131,3 - 228,4] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -97,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der negative Wert von $\Delta_R G$ bedeutet, daß der betrachtete Prozeß bei $\vartheta = 1432^\circ \text{C}$ in Richtung des Reaktionspfeiles ablaufen kann, das heißt in die Richtung der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffbildung.

Nun soll die Gleichgewichtskonstante bei $T = 1705 \text{ K}$ berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Delta_R G &= -0,019 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \cdot \lg K_{1795} - 97,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -0,019 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot T \cdot \lg K_{1795} \end{aligned}$$

$$\lg K_{1795} = \frac{97,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,0191 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1705 \text{ K}} = 3$$

Folglich ist $K = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, das heißt

$$K_{1705} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

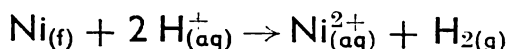
Das bedeutet, daß das Gleichgewicht bei $\vartheta = 1432^\circ\text{C}$ dann erreicht ist, wenn das Produkt der Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff die Wasserdampfkonzentration um das Tausendfache übertrifft. Unter den angeführten Bedingungen verläuft die Reaktion des Wasserdampfes mit Kohlenstoff also praktisch bis zum Ende (das Gasgemisch enthält etwa 50 Vol % Kohlenmonoxid und 50 Vol % Wasserstoff).

Das untersuchte Beispiel zeigt den Einfluß der Temperaturänderung auf die Richtung eines chemischen Prozesses. Es bestätigt die bereits angeführte These, daß die Möglichkeit eines freiwilligen Reaktionsverlaufs bei tiefen Temperaturen durch die Tendenz zur Bildung stabilerer Bindungen bestimmt wird.

Dagegen hat bei hohen Temperaturen das Streben nach dem wahrscheinlichsten thermodynamischen Zustand (nach maximaler Unordnung bzw. Entropiezunahme) die entscheidende Bedeutung. Diese Beziehungen haben Näherungscharakter, da sowohl die Reaktionsenthalpie als auch die Reaktionsentropie an sich selbst Funktionen von der Temperatur sind, das heißt, sie sind selbst temperaturabhängige Größen.

Abschließend sollen die Eigenschaften betrachtet werden, die sich aus der freien Standardbildungsenthalpie von Ionen in wäßrigen Lösungen ableiten lassen.

In Tabelle 15 sind die Werte von $\Delta_B H^\ominus$, $\Delta_R G^\ominus$ und S^\ominus für einige Ionen in wäßrigen Lösungen aufgeführt. Für die hydratisierten Wasserstoff-Ionen werden diese Größen gleich Null gesetzt. Aus der Tabelle 15 entnimmt man zum Beispiel für das Nickel-Ion $\Delta_B G_{\text{Ni}^{2+}(\text{aq})}^\ominus = -46,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das bedeutet, daß die Reaktion des Nickels mit einer Säurelösung unter Standardbedingungen freiwillig verläuft:



$$\Delta_R G^\ominus = -46,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 = -46,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Der negative Wert von $\Delta_R G^\ominus$ zeugt von der Möglichkeit des freiwilligen Verlaufs der Oxydation von metallischem Nickel durch Lösungen, deren Wasserstoff-Ionenkonzentration gleich $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt (genauer, bei denen die Wasserstoff-Ionenaktivität gleich 1 ist).

Auf analoge Weise kann man die Möglichkeit der Reaktion von Palladium mit einer Säurelösung bestimmen, wobei die Bildung von Palladium(II)-Ionen in der Lösung angenommen wird. Da $\Delta_R G^\ominus$ für diese Ionen $190,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, wird $\Delta_R G^\ominus$ der Reaktion positiv sein. Das heißt Palladium kann nicht durch Wasserstoff-Ionen oxydiert werden und als Palladium(II)-Ionen in Lösung gehen.

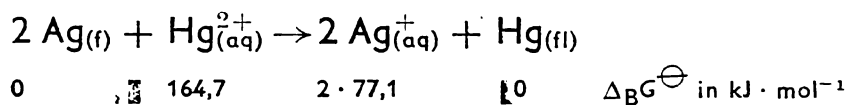
Nun soll die Möglichkeit der Wechselwirkung von Blei mit einer Säurelösung betrachtet werden. Die Standardenthalpieänderung für das hydratisierte Blei(II)-Ion $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ beträgt $\Delta_B H^\ominus = +1,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Anders ausgedrückt, $\Delta_R H^\ominus$ der Oxydationsreaktion dieses Metalles durch Wasserstoff-Ionen ist gleich $+1,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, das heißt, die Reaktion ist endotherm. Der Ablauf dieser Reaktion unter gewöhnlichen Bedingungen ist durch den Einfluß des Entropie-

Tabelle 15 Standardwerte für die Änderung der Enthalpie, der freien Enthalpie sowie für die Entropie einiger Ionen in wässriger Lösung

Hydratisierte Ionen	Molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare freie Standardbildungsenthalpie $\Delta_B G^\ominus$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Standardentropie S^\ominus in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Ag}^+(\text{aq})$	105,9	77,1	73,9
$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	−524,7	−481,2	−313,4
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	−538,4	−560,7	13
$\text{Br}^-(\text{aq})$	−120,9	−102,8	80,7
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	−676,3	−528,1	−53,1
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	−542,9	−553,0	−55,2
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$	−72,4	−77,7	−61,1
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	−167,4	−131,2	55,1
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	64,4	64,9	−98,7
$\text{F}^-(\text{aq})$	−329,1	−276,5	−9,6
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	−87,9	−84,9	−113,4
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	−47,7	−10,5	−293,3
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0	0
$\text{Hg}_2^{2-}(\text{aq})$	174,0	164,7	−22,6
$\text{I}^-(\text{aq})$	−55,9	−51,7	109,4
$\text{K}^+(\text{aq})$	−251,2	−282,3	102,5
$\text{Li}^+(\text{aq})$	−278,4	−293,8	14,2
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	−461,9	−456,0	−118,0
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	−218,8	−223,4	−80,0
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	−132,8	−79,5	112,8
$\text{NO}_2^-(\text{aq})$	−106,3	−35,3	125,1
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	−206,6	−110,5	146,4
$\text{Na}^+(\text{aq})$	−239,6	−261,8	60,2
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	−64,0	−46,4	−123,0
$\text{OH}^-(\text{aq})$	−230,0	−157,3	−10,5
$\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	−1284,1	−1025,5	−218,0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	1,63	−24,3	21,3
$\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$	—	190,4	—
$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	−636,1	−487,2	−29,3
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	−907,5	−743,0	17,2
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$	−545,1	−557,3	−26,4
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	−152,4	−147,2	−106,5

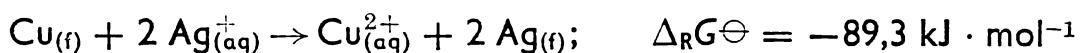
faktors bedingt: Bei 25 °C beträgt die Standardentropie für das hydratisierte Blei(II)-Ion 21,3 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, die entsprechende Größe für das metallische Blei beträgt 64,9 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für gasförmigen Wasserstoff 130,6 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Wechselwirkung des Bleis mit Wasserstoff-Ionen verläuft daher mit einer Entropievergrößerung ($\Delta_R S^\ominus = 87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), wodurch $\Delta_R G^\ominus$

für diesen Prozeß kleiner als Null wird ($\Delta_R G^\ominus = -24,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der negative Wert dieser Größe erklärt die Möglichkeit der Wechselwirkung des Bleis mit einer Säurelösung ungeachtet des positiven Werts für $\Delta_R H^\ominus$. Nun wird auch verständlich, warum Blei in der elektrochemischen Spannungsreihe vor dem Wasserstoff steht. Mit Hilfe der Werte aus Tabelle 15 ist auch leicht zu erklären, warum Kalium in dieser Reihe vor Kalzium steht, obwohl die Standardenthalpieänderung $\Delta_R H^\ominus$, bezogen auf ein Mol Äquivalente, für hydratisierte Kalzium-Ionen negativer ist ($-271,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) als für hydratisierte Kalium-Ionen ($-251,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). An Hand der Werte aus Tabelle 15 kann man auch die Richtung von Reaktionen zwischen Metallen und Metall-Ionen bestimmen. Zum Beispiel reagiert metallisches Silber mit einer Lösung, die Quecksilber(II)-Ionen enthält, wobei letztere bis zum Metall reduziert werden:



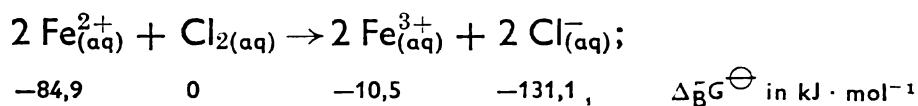
$$\Delta_R G^\ominus = [2 \cdot 77,1 - 164,7] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -10,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Andererseits kann Silber nicht durch Kupfer(II)-Ionen oxydiert werden, da $\Delta_R G^\ominus$ in diesem Falle einen positiven Wert annehmen würde ($89,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Umgekehrt kann Kupfer durch Silber-Ionen oxydiert werden ($\Delta_R G^\ominus = -89,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$):



Die in Tabelle 15 angeführten Werte gestatten nicht nur, die Richtung von Redoxreaktionen des betrachteten Typs (zwischen Metallatomen und Wasserstoff-Ionen sowie zwischen Metallatomen und Ionen eines anderen Metalls) zu bestimmen, sondern auch Schlußfolgerungen bezüglich der Reaktionsrichtung vieler anderer Redoxreaktionen in wäßrigen Lösungen.

Es soll zum Beispiel die Möglichkeit der Oxydation von Eisen(II)-Ionen mit Halogenen in wäßriger Lösung untersucht werden. Für Chlor (Chlorwasser) wird dieser Prozeß durch folgende Gleichung beschrieben:



Für $\Delta_R G^\ominus$ der Reaktion erhält man

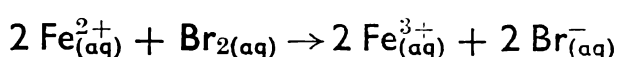
$$\Delta_R G^\ominus = [2(-131,1) + 2(-10,5) - 2(-84,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -113,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der negative Wert von $\Delta_R G^\ominus$ weist darauf hin, daß der freiwillige Verlauf dieser Reaktion möglich ist.

Nun soll $\Delta_R G^\ominus$ der Oxydationsreaktion von Eisen(II)-Ionen mit Brom (Bromwasser) zu Eisen(III)-Ionen berechnet werden:

$$\Delta_R G^\ominus = [2(-102,8) + 2(-10,5) - 2(-84,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -56,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

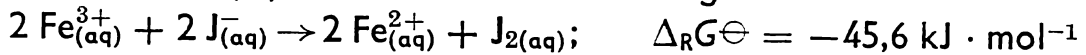
Das bedeutet, daß auch Brom Eisen(II)-Ionen in wäßriger Lösung zu Eisen(III)-Ionen oxydieren kann:



Um zu entscheiden, ob die Oxydation der Eisen(II)-Ionen auch mit Jod (Lösungen von Jod in Kaliumjodid) erfolgen kann, berechnet man $\Delta_R G^\ominus$ der Reaktion und setzt dabei voraus, daß sie analog den bisher betrachteten Reaktionen verläuft:

$$\Delta_R G^\ominus = [2(-51,7) + 2(-10,5) - 2(-84,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 45,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der positive Wert von $\Delta_R G^\ominus$ zeigt, daß die Reaktion nicht verlaufen kann. Umgekehrt können Eisen (III)-Ionen nach der Gleichung



Jodid-Ionen bis zum Jod oxydieren.

Da $\Delta_R G^\ominus = -5,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \lg K_{298}$, gilt für die letzte Reaktion $45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \lg K_{298}$ und folglich

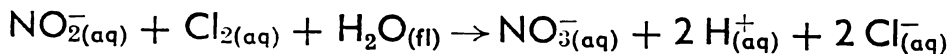
$$\lg K_{298} = \frac{45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{5,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8$$

$$K_{298} = 10^8$$

Eine so große Gleichgewichtskonstante bedeutet, daß im vorliegenden Fall eine vollständige Oxydation der Jodid-Ionen zu Jod und Reduktion der Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen erfolgt. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen wird durch das Experiment bestätigt. Nach der Zugabe von Chlor- oder Bromwasser zu einer Lösung, die Eisen(II)-Ionen enthält, kann man unter den Reaktionsprodukten Eisen(III)-Ionen nachweisen. Wenn man jedoch zu einer Lösung, die Eisen(III)-Ionen enthält, Kaliumjodid zugibt, wird elementares Jod freigesetzt.

Die untersuchten Beispiele charakterisieren die unterschiedliche Oxydationsfähigkeit der Halogene. Dabei stellt sich heraus, daß viele Reaktionen, die in Gegenwart von Chlor oder Brom ablaufen, nicht realisiert werden können, wenn als Oxydationsmittel Jod eingesetzt wird.

Ähnlich kann man zeigen, daß die Oxydation von Nitrit-Ionen zu Nitrat-Ionen durch Chlor oder Brom als Oxydationsmittel abläuft:



Dagegen kommt die Oxydation von Nitrit-Ionen zu Nitrat-Ionen nicht zustande, wenn an Stelle der angeführten Halogene Jod genommen wird¹.

Im Unterschied zur Enthalpie kann man also mit Hilfe der freien Enthalpie eindeutig die Frage nach der Möglichkeit eines freiwillig in eine bestimmte Richtung verlaufenden Prozesses (unter den gegebenen konkreten Bedingungen) beantworten und darüber hinaus eine quantitative Abschätzung der Triebkraft vornehmen. (Je größer dem Betrag nach die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ist, desto größer ist die Triebkraft der Reaktion.) Im Zusammenhang mit der Theorie der Elektrolyte ist zu beachten, daß alle betrachteten Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf chemischer Reaktionen nur für den Fall gültig sind, daß als Lösungsmittel der Elektrolyte Wasser verwendet wird.

Den Einfluß der Eigenschaften des Lösungsmittels kann man an folgendem Beispiel demonstrieren:

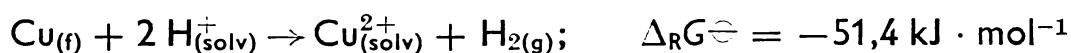
Die freie Standardbildungsenthalpie für Kupfer(II)-Ionen beträgt in wäßriger Lösung $\Delta_B G^\ominus = +64,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 15). Das bedeutet, daß der Übergang

¹ Wenn als Reaktionsteilnehmer Wasser auftritt (im rechten oder linken Teil der Gleichung), so muß bei der Berechnung von $\Delta_R G^\ominus$ der Wert der freien Standardbildungsenthalpie des Wassers (Tab. 13, S. 61) berücksichtigt werden.

von 1 mol Kupferatome in den Zustand der hydratisierten Ionen schwerer zu realisieren ist als die Umwandlung von 1 mol Wasserstoffmoleküle in Wasserstoff-Ionen. Daher wird Kupfer unter Standardbedingungen auch nicht durch Wasserstoff-Ionen oxydiert. Die freie Standardenthalpie der Solvation¹ der Kupfer(II)-Ionen ist in einem solchen ionisierenden Lösungsmittel wie Azetonitril CH_3CN um $93,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner als die freie Enthalpie der Hydratisierung. Daher ist der Übergang des Elements Kupfer in den Zustand solvatisierter Ionen in Azetonitril energetisch vorteilhafter als beim Wasserstoff. Wenn man dann noch berücksichtigt, daß die freie Solvatationsenthalpie der Protonen in Azetonitril um $11,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer als in Wasser ist, beträgt die gesamte freie Standardreaktionsenthalpie der Kupfer(II)-Ionen in Azetonitril:

$$\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = [64,9 - 93,7 - 2 \cdot 11,3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -51,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} . ^2$$

Das bedeutet, daß die Wechselwirkung von Kupfer mit einer Lösung von beispielsweise Chlorwasserstoff in Azetonitril (bei Bedingungen, bei denen die Aktivität der Wasserstoff-Ionen gleich 1 ist) nach folgender Gleichung verlaufen kann:



In einer derartigen Lösung kann auch die Ausfällung von Blei durch Kupfer(II)-Ionen erfolgen (Oxydation von Kupfer durch Blei(II)-Ionen); dagegen beobachtet man in wäßriger Lösung die umgekehrte Reaktion.

¹ Solvation bedeutet die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an die Teilchen der gelösten Stoffe.

² Im vorliegenden Fall wird wie auch bei den wäßrigen Lösungen die molare freie Standardbildungsenthalpie der Wasserstoff-Ionen vereinbarungsgemäß gleich Null gesetzt.

Methodik zur Behandlung der Energetik chemischer Reaktionen

1. Bedeutung energetischer Vorstellungen für die Weiterentwicklung des wissenschaftlich-theoretischen Niveaus des Chemieunterrichts

Die Aufgabe, den Inhalt des Unterrichtsstoffes an die moderne Wissenschaft anzunähern, kann erfolgreich gelöst werden, wenn dessen wissenschaftlich-theoretische Grundlage genauer bestimmt wird. Dazu gehört auch die Theorie der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe. Das immer tiefere Eindringen in die inneren Beziehungen zwischen den Atomen in Molekülen, in die Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkung und in die Struktur der Makrokörper gestattet, die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Stoffe von ihrer Struktur zu erörtern.

Eine vertiefte Behandlung dieser Fragen im Unterrichtsprozeß trägt zur Erhöhung des wissenschaftlich-theoretischen Niveaus des Chemieunterrichts in der Oberschule bei. Dadurch werden die Schüler nicht nur mit der Kenntnis der grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Wissenschaft ausgerüstet, sondern auch befähigt die Zusammenhänge zu begreifen. Ziel dabei ist eine aktiv handelnde Persönlichkeit, die diese Grundlagen anwendungsbereit beherrscht.

Die Entwicklung der modernen Chemie verläuft in die Richtung einer immer tieferen Erforschung der Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Stoffe von ihrer Struktur. Die Behandlung von Gesetzmäßigkeiten des Baus der Stoffe und des Verlaufs chemischer Reaktionen trägt daher zur Annäherung des Chemielehrgangs an die Ergebnisse der modernen Wissenschaft und zur Aktivierung der geistigen Tätigkeit der Schüler bei und rüstet sie mit einem solchen System von Erkenntnissen aus, das auch zur Herausbildung einer aktiv handelnden Persönlichkeit beiträgt.

Die methodischen Fragen bei der Behandlung der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe sind nicht neu. Was jedoch die Vermittlung von Gesetzmäßigkeiten des Verlaufs chemischer Reaktionen im Chemieunterricht anbelangt, so bestehen diesbezüglich immer noch viele ungelöste methodische Probleme. Oft führt das dazu, daß sich die Darstellung der verschiedenen Aspekte chemischer Reaktionen auf das Feststellen von Folgen ohne Erläuterung der Hauptgründe beschränkt. Das Erörtern kinetischer Fragen ohne Beleuchtung elementarer Vorstellungen über die prinzipielle Realisierungsmöglichkeit eines Prozesses beziehungsweise über seine Unmöglichkeit kann man daher weder im wissenschaftlich-theoretischen noch im methodischen Sinne als völlig begründet anerkennen.

Beispielsweise wäre es in der Tat außerordentlich günstig, die direkte Reaktion zwischen freiem Stickstoff und Wasser zu verwirklichen, wodurch man Ammoniumnitrit und Wasserstoff erhalten könnte. Der Kenntnis der vorher betrachteten Gesetzmäßigkeiten (↗ S. 56 ff.) führt jedoch zu der Schlußfolgerung, daß die Thermodynamik die absolute Unmöglichkeit eines freiwilligen Verlaufs der vorgeschlagenen Reaktion postuliert ($\Delta_R G^\ominus = +527,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Keinerlei kinetische Faktoren, weder die Erhöhung der Konzentration der reagierenden Stoffe noch eine Druckerhöhung oder die Anwendung von Katalysatoren,

können die Realisierung eines solchen Prozesses gewährleisten, der thermodynamisch unmöglich ist. Ein weiteres Beispiel eines solchen, thermodynamisch nicht möglichen Prozesses ist die Reduktion von Magnesiumoxid mit Wasserstoff unter Standardbedingungen ($\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = +340,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Andererseits ist die Reduktion von Kupfer(II)-oxid mit Wasserstoff unter gewöhnlichen Bedingungen prinzipiell möglich ($\Delta_{\text{R}}G^{\ominus} = -110,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Daraus geht hervor, daß die Behandlung der energetischen Seite der Erscheinungen im Chemieunterricht keine spezielle methodische Frage darstellt, sondern daß sie gemeinsam mit der Vermittlung von Modellvorstellungen über die chemische Bindung und die Struktur der Stoffe eine wissenschaftlich-theoretische Grundlage eines modernen Chemieunterrichts bildet.

2. Hauptetappen der Herausbildung und Entwicklung von Vorstellungen über die Energetik chemischer Reaktionen im Chemieunterricht der Oberschule

In Anbetracht der Erkenntnis, daß die Weiterentwicklung des Inhalts des Chemielehrganges der Oberschule nur auf der Grundlage einer tieferen Behandlung der Energetik und von Gesetzmäßigkeiten des Verlaufs chemischer Reaktionen möglich ist, stellten wir uns zwei Aufgaben:

1. das Bestimmen des Inhalts einer Reihe von Fragen, die den Schülern zugänglich sind und die ihr Verständnis gegenüber den wichtigsten Gesetzmäßigkeiten des Verlaufs chemischer Reaktionen gewährleisten;
2. das Festlegen der Reihenfolge für die Behandlung dieser Fragen und das Ausarbeiten einer Methodik.

Die vorgeschlagene Methodik für die Behandlung der Energetik stützt sich auf folgende Reihenfolge, die dem logischen Vorgehen beim Untersuchen chemischer Erscheinungen entspricht:

- das Aufklären der prinzipiellen Möglichkeit für den Ablauf von Prozessen;
- das Bestimmen der Realisierungsbedingungen für diese Möglichkeit.

Die Leitsätze der erarbeiteten Methodik lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Im Unterricht der Klasse 7 werden die Schüler mit den qualitativen Seiten der Energetik chemischer Reaktionen bekannt gemacht (exotherme und endotherme Reaktionen). Im Unterricht der Klasse 8 erfolgt die Einführung der Begriffe Stoffmenge, Reaktionswärme in seiner quantitativen Form sowie Bildungs- und Zersetzungswärme (-enthalpie) von Verbindungen. An dieser Stelle erfahren die Schüler auch etwas über die Berechnungsmethoden für die Reaktionswärme. Die erworbenen Kenntnisse werden zum Lösen thermochemischer Aufgaben genutzt. Darüber hinaus werden im Stoffgebiet „Gesetz der Periodizität und Periodensystem der Elemente nach D. I. Mendelejew — Struktur der Stoffe“ bei der Behandlung von Grundlagen über die Natur der chemischen Bindung elementare Vorstellungen über energetische Eigenschaften der Atome, Moleküle und Makrokörper vermittelt. Im Stoffgebiet „Halogene“ wird

die Erklärung des Wesens der Reaktionswärme auf der Basis der Theorie der chemischen Bindung eingeführt. Diese neuen Kenntnisse werden dann für das Voraussagen von Verlaufswahrscheinlichkeiten verschiedener chemischer Prozesse genutzt, die sowohl im Stoffgebiet „Halogene“ als auch im Stoffgebiet „Chalkogene“ zu behandeln sind. Dabei werden die Schüler in qualitativer Form mit dem Einfluß des zweiten Faktors bekannt gemacht, der die prinzipielle Möglichkeit für den freiwilligen Ablauf eines Prozesses kennzeichnet.

Im Unterricht der Klasse 9 wird im Zusammenhang mit der Behandlung von Grundlagen der Theorie von Elektrolytlösungen der Begriff der Hydratisierung in Sicht der Energetik eingeführt, wodurch (unter Berücksichtigung bekannter Begriffe) das Wesen der Auflösung von Elektrolyten in Wasser auf der Grundlage energetischer Vorstellungen erklärt werden kann. Die gewonnenen Erkenntnisse werden genutzt, Gesetzmäßigkeiten für den Ablauf von Austausch- und Redoxreaktionen in Elektrolytlösungen zu erklären. Die Behandlung der folgenden Stoffgebiete in Klasse 9 gestattet, die erworbenen Kenntnisse über den Ablauf chemischer Reaktionen zur Voraussage von Eigenschaften verschiedener Elemente und Verbindungen und für die Demonstration der Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Stoffe von ihrer Struktur anzuwenden. Außerdem ermöglicht das Beherrschen eines solchen Systems von Kenntnissen, viele Fragen der Kinetik und des chemischen Gleichgewichts, deren Behandlung im Lehrplan vorgesehen ist, wesentlich tiefer und bewußter zu erfassen.

3. Behandlung von Grundlagen der Energetik chemischer Reaktionen im Chemieunterricht

Vorstellungen über die Energetik chemischer Reaktionen entstehen im Bewußtsein der Schüler im Zusammenhang mit der Behandlung des Begriffs „chemische Reaktion“ dann, wenn sie durch Beobachten einiger Experimente zu dem Schluß gelangen, daß sich die Stoffe bei chemischen Reaktionen in andere Stoffe umwandeln. Diese Grundkenntnisse gestatten den Schülern in der Phase des Unterrichts, die man als Etappe der empirischen Behandlung des Wesens chemischer Reaktionen bezeichnen kann, einige äußere Kennzeichen chemischer Reaktionen sowie die Bedingungen für deren Zustandekommen und Verlauf zu erfassen.

3.1. Wesen der chemischen Reaktion

In der Anfangsphase des Unterrichts wird den Schülern im wesentlichen nur die äußere Seite der Erscheinung deutlich. Hingegen besteht das Wesen der chemischen Reaktion vor allem in der Spaltung und der Neuausbildung von Bindungen zwischen den Atomen und Atomgruppen, in der Änderung der Zusammensetzung, der Struktur und dementsprechend auch der Eigenschaften der reagierenden Stoffe sowie im dadurch bedingten Auftreten qualitativ neuer Stoffe.

Das Erfassen der verschiedenen Stoffe, ihrer Eigenschaften, der Zusammensetzung und der Struktur beginnt mit den Untersuchungen äußerer Erscheinungen, wie zum Beispiel der Farbe, dem Geruch, der Löslichkeit usw., mit dem Ausführen einfacher Reaktionen der Stoffe und ihrer Beschreibung.

Die Schwierigkeiten beim Aufdecken des Wesens chemischer Reaktionen liegen darin, daß allein die direkte Beobachtung einer Erscheinung gewöhnlich nicht ausreichend ist. Obwohl sich das Wesen auch äußerlich, in einzelnen Erscheinungen, zeigt, liegt es doch nicht an deren Oberfläche. In diesem Zusammenhang schrieb Karl MARX: „... und alle Wissenschaft wäre überflüssig, wenn die Erscheinungsform und das Wesen der Dinge unmittelbar zusammenfielen ...“¹.

Die Erkenntnis des Wesens irgendeiner Erscheinung durch den Menschen ist ein Prozeß der unendlichen Vertiefung „... von der Erscheinung zum Wesen, vom Wesen, sozusagen erster Ordnung, zum Wesen zweiter Ordnung usw. ohne Ende.“²

Die Geschichte der Herausbildung und Entwicklung des Begriffs der chemischen Reaktion zeigt in hervorragender Weise einen derartigen Erkenntnisprozeß des Wesens und eine immer tiefere Aufdeckung seines Inhalts. In der ersten Phase des Chemielehrganges werden die Schüler an den Gedanken herangeführt, daß ein wesentliches Merkmal der chemischen Reaktion in der Bildung neuer Stoffe besteht. Gleichzeitig damit ist zu klären, daß die Bildung neuer Stoffe eng mit energetischen Veränderungen verbunden ist. Ein derartiges Herangehen erscheint aus folgenden Gründen gerechtfertigt: Die chemischen Umwandlungen sind durch eine Umverteilung der Valenzelektronen, die die chemischen Bindungen bilden, bedingt, d. h. Bindungen werden gespalten und andere Bindungen neu ausgebildet, oder — ganz allgemein — es erfolgt ein Umbau chemischer Bindungen. Dadurch kommt auch der Übergang zu dem unter den gegebenen Bedingungen am beständigsten thermodynamischen Zustand zum Ausdruck. Das wiederum bedeutet, daß die Bildung neuer Stoffe mit energetischen Veränderungen verbunden ist. Das äußert sich darin, daß chemische Reaktionen entweder mit der Bildung von Stoffen einhergehen, die „heißer“ als die Ausgangsstoffe sind (exotherme Reaktionen), oder aber die Reaktionsprodukte sind weniger „heiß“ als die Ausgangsstoffe (endotherme Reaktionen) (↗ S. 17).

In der Einleitung zu den „Grundlagen der Chemie“ schrieb D. I. MENDELEJEV, die enge Verbindung zwischen chemischen Reaktionen und energetischen Veränderungen charakterisierend: „Da die chemischen Änderungen von inneren, charakteristischen Kräften ausgehen und unbedingt in der Bewegung materieller Teilchen bestehen, und da die Untersuchung der mechanischen und physikalischen Erscheinungen das Gesetz von der Ewigkeit der Kräfte beziehungsweise von der Erhaltung der Energie bestätigt, so muß man den Stoffen (und insbesondere den Elementen) unausweichlich einen Vorrat an chemischer Energie oder unsichtbarer Bewegung, die zur Reaktion anregt, zuerkennen. Wenn bei einer Reaktion Wärme abgegeben wird, so bedeutet das, daß ein Teil der chemischen Energie in Wärmeenergie übergehen kann; wenn bei einer

¹ Marx, K., und F. Engels: Werke, Bd. 25, Dietz Verlag, Berlin 1975, S. 825.

² W. I. Lenin: Werke, Bd. 38, Dietz Verlag Berlin, 1973, S. 240.

Reaktion Wärme aufgenommen wird, so kann sie (sich verbergen) teilweise in chemische Energie übergehen.“ Es heißt weiter: „So wie beim Übergang von einem Zustand in den anderen ein Teil des Wärmeverrats aufgenommen oder abgegeben wird, so erfolgt auch beim Verbinden, beim Zerlegen und bei jeglicher chemischer Reaktion eine Änderung des Vorrats an chemischer Energie, und zusammen damit wird Wärme abgegeben oder aufgenommen.“¹

Beim Ausprägen erster Vorstellungen über die chemische Reaktion muß folglich folgende Erkenntnis gewonnen werden: Chemische Reaktionen sind Umwandlungen der Stoffe ineinander, die von energetischen Veränderungen begleitet werden, wobei Wärme abgegeben oder aufgenommen wird.

Eine derartige Behandlung geht davon aus, die elementaren Vorstellungen der Schüler über die Energie aus dem Physikunterricht aufzugreifen. Hierbei ist zu beachten, daß der Physikunterricht in Klasse 7 mit der Behandlung der Wärmeerscheinungen beginnt. Daher hat der Chemielehrer die Möglichkeit, die gerade erst durch den Schüler erworbenen Kenntnisse anzuwenden und die Nutzung dieser Kenntnisse für das Erklären einer neuen Art von Erscheinungen aufzuzeigen. Beim Heranführen an den Begriff chemische Reaktion werden die Schüler angeregt, sich an ihnen bereits bekannte Prozesse zu erinnern, wie das Rosten von Eisen und Stahl an feuchter Luft, das Verbrennen von Holz und anderen Brennstoffen und das Trüben von Kalziumhydroxidlösung beim Durchleiten von Atemluft. Die Aufmerksamkeit der Schüler ist darauf zu lenken, daß alle diese Veränderungen durch die Bildung neuer Stoffe gekennzeichnet sind. Anschließend wird eine Reihe von Experimenten betrachtet, bei denen die Umwandlung der Stoffe ineinander demonstriert wird. Die experimentelle Einführung in das Gebiet der chemischen Reaktionen muß offensichtlich darauf ausgerichtet sein, diese Seite deutlich zu erfassen.

Daher ist es notwendig, solche Experimente auszuwählen, die es dem Schüler gestatten, nur die Bildung neuer Stoffe und den damit verbundenen energetischen Effekt zu beobachten. Beispiele für solche Experimente sind die Wechselwirkung einer Schwefelsäurelösung mit Bariumhydroxidlösung (Bildung eines Niederschlags); die Wechselwirkung einer Mischung, die aus Kalziumoxid (ungelöschter Kalk) und Phenolphthaleinpulver besteht, mit Wasser (Farbänderung); die Wechselwirkung von Marmor mit Salzsäurelösung (Gasentwicklung). Jedes dieser oder ähnlicher Experimente ist zweimal durchzuführen.

Beim ersten Mal wird die Aufmerksamkeit der Schüler auf die Bildung des neuen Stoffes gelenkt. Das Wiederholungsexperiment hat das Ziel, die ablaufenden energetischen Veränderungen, die mittels eines Thermoskops beobachtet werden, zu erfassen. Die Analyse der beobachteten Erscheinungen gestattet auf Grund der unvollständigen Induktion die Schlußfolgerung, daß bei chemischen Reaktionen die Bildung neuer Stoffe erfolgt, welche von energetischen Veränderungen begleitet wird. Als Beispiel für einen endothermen Prozeß kann man die Wechselwirkung von kristallinem Natriumsulfit $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Salzsäurelösung vorschlagen. Auch dieses Experiment wird zweimal durchgeführt: einmal zur Demonstration der Bildung neuer Stoffe und zum anderen zur Bestätigung der endothermen Reaktion.

¹ Mendeleejew, D. J.: Grundlagen der Chemie, Bd. 1. Goschimtechizdat, Moskau, Leningrad 1932, S. 17.

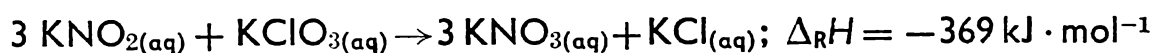
Auf diese Weise kann man an Hand einer Reihe ähnlicher Experimente die Schüler zu der Erkenntnis führen, daß sich alle chemischen Reaktionen in zwei Arten einteilen lassen: in exotherme und endotherme Reaktionen. Erst danach sollte man die Merkmale herausarbeiten, nach denen die Bildung neuer Stoffe am häufigsten beurteilt wird, und dann zu den Bedingungen des Zustandekommens und des Verlaufs chemischer Reaktionen übergehen.

3.2. Erläuterung von Verlaufsbedingungen chemischer Reaktionen

Die energetischen Veränderungen, die bei der Umwandlung der Stoffe vor sich gehen, widerspiegeln die innere Seite des Bindungsumbaus, ohne den es nicht zur Bildung neuer Stoffe kommt.

Die marxistisch-leninistische Philosophie lehrt, daß das Innere der Dinge und Prozesse der Wirklichkeit das Äußere bestimmt, wobei das Innere das Hauptsächliche ist und das Äußere auf die eine oder andere Art das Innere ausdrückt. Dadurch wurde es wiederum erforderlich, das Bestimmende, das Hauptsächliche — das Wesen —, von dem Äußeren, von ihm Abhängigen — der Erscheinung —, zu unterscheiden. Wenn man von der Bildung neuer Stoffe spricht und von den energetischen Veränderungen, die bei chemischen Reaktionen ablaufen, gibt man den Schülern die Möglichkeit, die hauptsächliche, bestimmende Seite der chemischen Form der Bewegung der Materie bereits im Anfangsunterricht zu erkennen und bereitet den Weg zu einer weiteren, tieferen Erkenntnis ihres Wesens. Solche Seiten chemischer Prozesse, wie Farbänderung, Gasentwicklung und Niederschlagsbildung, widerspiegeln bezüglich des betreffenden Wesens zweitrangige Beziehungen. Genauer gesagt, diese Anzeichen widerspiegeln die Tatsache der Bildung verschiedener Stoffe, die ihrerseits als äußeres Merkmal des Wesens chemischer Reaktionen (Prozeß der Spaltung und Neuausbildung von Bindungen) aufzufassen sind. Es ist aber auch zu bemerken, daß in einer Reihe von Fällen die Bildung neuer Stoffe von keinerlei äußeren Anzeichen begleitet ist. Zum Beispiel erfolgen bei der Neutralisation der Lösung einer starken Säure mit der Lösung einer starken Base keinerlei äußere Veränderungen. Dennoch ist das eine typische chemische Reaktion, bei der chemische Bindungen gespalten und andere neu ausgebildet werden. Davon zeugt auch die Reaktionsenthalpie der betreffenden Reaktion ($\Delta_R H = -55,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ebenso sind keinerlei äußere Anzeichen beim Zusammengießen der Lösungen von Kaliumnitrit und Kaliumchlorat festzustellen. Dessen ungeachtet lassen sich durch Zugabe einer Lösung von Silbernitrat zu der erhaltenen Mischung Chlorid-Ionen nachweisen, so daß auf folgende Reaktion geschlossen werden kann:



Ähnliche Beispiele, deren Anzahl man beliebig erweitern kann, unterstreichen, daß die in den Lehrbüchern gewöhnlich angeführten Anzeichen einer chemischen Reaktion nicht in eine Reihe mit der Energetik gestellt werden können.

Sind die energetischen Erscheinungen unmittelbar mit wesentlichen Seiten aller chemischen Reaktionen verbunden, so weisen die äußeren Anzeichen (z. B. Gasentwicklung, Niederschlagsbildung, Farbänderung) nur in einigen Fällen (aber nicht in allen) auf die Bildung neuer Stoffe hin.

Daher wird die Auffassung vertreten, daß man die Behandlung der äußeren Anzeichen erst dann beginnen sollte, wenn sich die Schüler mit der bestimmenden und wesentlichen Seite chemischer Reaktionen, die in der Bildung neuer Stoffe und in den energetischen Veränderungen besteht, bekannt gemacht haben. Als Grundlage für die Behandlung dienen die bereits bekannten, früher demonstrierten Experimente. Die Schüler wissen bereits, daß man im Ergebnis der chemischen Reaktion neue Stoffe erhält, deren Bildung unbedingt mit energetischen Veränderungen verbunden ist. Jetzt werden sie zu der Schlußfolgerung geführt, daß man die Bildung neuer Stoffe in vielen Fällen auch durch die Farbänderung oder durch Niederschlagsbildung oder durch Gasentwicklung feststellen kann.

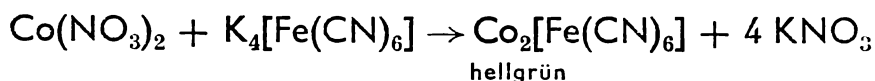
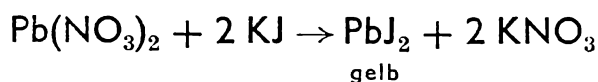
Wenn die Schüler wissen, daß die Bildung neuer Stoffe mit energetischen Veränderungen verbunden ist, gelangen sie leicht zu dem Ergebnis, daß das äußere Anzeichen dieser Erscheinung die Abgabe oder Aufnahme von Wärme ist. Auf dieser Grundlage werden alle chemischen Reaktionen in exotherme und endotherme unterteilt.

Die nächste Etappe beim Kennzeichnen chemischer Reaktionen besteht in der Aufklärung der Bedingungen für den Verlauf chemischer Reaktionen. Durch Beobachten einiger Experimente können die Schüler zu dem Schluß geführt werden, daß chemische Reaktionen nur bei enger Berührung der reagierenden Stoffe ablaufen. Als Beispiel kann man die Reaktion zwischen Bleinitrat (oder Bleiazetat) und Kaliumjodid oder zwischen Kobaltnitrat und Kalium-hexazyano-ferrat(II) anführen.

Die genannten Experimente kann man in folgenden Varianten durchführen:

- a) Vermischen von Kristallen der angeführten Stoffe in Reagenzgläsern;
- b) Verreiben im Mörser;
- c) Zusammengießen von Lösungen der genannten Stoffe.

Dabei bilden sich farbige Niederschläge der folgenden Stoffe:



Es ist allerdings zu beachten, daß alle hier empfohlenen Experimente den freiwilligen Verlauf solcher chemischer Reaktionen illustrieren, die mit keinerlei kinetischen Hemmungen verbunden sind. Das gestattet, bei den Schülern eine exaktere Vorstellung sowohl vom elementaren Wesen chemischer Reaktionen als auch von den notwendigen Bedingungen ihres Verlaufs zu schaffen.

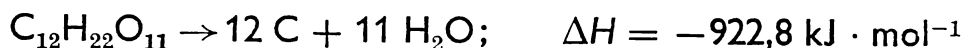
Beim ersten Kennenlernen von Wesensmerkmalen chemischer Reaktionen durch den Schüler ist es nicht angebracht, solche Experimente zu demonstrieren wie die Verbrennung von Magnesium und die Oxydation von Kupfer in der Flamme des Brenners. Diese Experimente sind mit einer ganzen Reihe ablenkender

Momente verbunden, die nicht dem Herausarbeiten der wesentlichen Seiten chemischer Prozesse dienen (z. B. Notwendigkeit eines vorherigen Erwärmens). Nach dieser Erläuterung erscheint es völlig berechtigt, die Frage nach der Möglichkeit zur Realisierung vieler Prozesse, die ungeachtet der engen Berührung der reagierenden Stoffe nicht zustande kommen, zu beantworten. Eine derartige Reihenfolge beim Gewinnen der ersten Vorstellungen über chemische Reaktionen entspricht weitgehend der Logik bei der Untersuchung chemischer Prozesse.

Zunächst wird folglich die Frage nach der prinzipiellen Möglichkeit des Ablaufs chemischer Prozesse entschieden. Die Schüler werden daher mit einigen Beispielen freiwillig verlaufender chemischer Reaktionen bekannt gemacht, die mit keinerlei kinetischen Hemmungen verbunden sind. Dann ist das Verständnis für die Realisierungsbedingungen zunächst dieser (freiwillig verlaufenden) Reaktionen herauszubilden. Dabei wird also eine solche wichtige Bedingung wie die in vielen Fällen bestehende Notwendigkeit einer vorherigen Erwärmung der reagierenden Stoffe mitgeteilt. Später ist dieser Sachverhalt als notwendige Überwindung einer Aktivierungsschwelle zu erklären. Bei der Behandlung solcher Experimente wie der Verbrennung von Magnesium und von Kohle muß die Aufmerksamkeit der Schüler folglich auf die Bildung neuer Stoffe und die damit verbundenen energetischen Veränderungen (exotherme Reaktionen) gelenkt werden, sowie auf die Tatsache, daß der Übergang von den Ausgangsstoffen zu den Reaktionsprodukten nur in dem Fall erfolgt, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden (vorherige Erwärmung).

Ein besonderes Interesse verdient in diesem Zusammenhang das Experiment zur Zersetzung von Ammoniumdichromat, das den Verlauf eines stark exothermen Prozesses zeigt, wobei eine geringfügige Erwärmung des Ausgangsstoffes für den Start der Reaktion notwendig ist (es genügt, das Häufchen zerkleinerten Dichromatpulvers mit einem glühenden Glasstab zu berühren).

Die angeführten Beispiele demonstrieren den Verlauf solcher exothermen Reaktionen, deren Zustandekommen eine vorherige, oftmals unbedeutende Erwärmung erfordert (Startbedingung der Reaktion). Im Unterschied zu diesen verlaufen viele endotherme Reaktionen bei ständiger Erwärmung der reagierenden Stoffe. Dieser Umstand muß unbedingt beachtet werden, um einen im Unterricht häufig anzutreffenden Fehler zu vermeiden, dessen Wesen im folgenden besteht. Die Schüler rechnen zu den endothermen Reaktionen gewöhnlich auch solche, die zu ihrem Start eine vorherige Erwärmung benötigen. Daher ist es notwendig, mit einfachen Geräten die Wärmeabgabe bei solchen exothermen chemischen Reaktionen zu zeigen, die nur für den Start eine anfängliche Erwärmung benötigen (z. B. Verbrennung der Kohle und des Schwefels). Als Beispiel für die Notwendigkeit einer ständigen Erwärmung wird gewöhnlich die Zersetzung des Zuckers betrachtet (exothermer Prozeß):



Um keine falschen Vorstellungen bei den Schülern aufkommen zu lassen, sollte man dieses Experiment nicht vorführen. Es ist besser, den Sachverhalt am Beispiel der Malachitzersetzung zu demonstrieren, das gleichzeitig eine gute Vorbereitung für das Vermitteln und Aneignen des folgenden Unterrichtsstoffes ist.

Die Bildung des Begriffs „chemische Reaktion“ in der Einführungsphase des Unterrichts ist verbunden mit der Behandlung wesentlicher Seiten des chemischen Prozesses in elementarer Form auf der Grundlage folgender Schüler-tätigkeiten: das Erklären des Wesens der chemischen Reaktion, das Erfassen von Anzeichen, die die Bildung neuer Stoffe bestätigen, und von Anzeichen der dabei ablaufenden energetischen Veränderungen, das Untersuchen von Bedin-gungen für den Start und den Verlauf chemischer Reaktionen .
 In Tabelle 16 ist neben der Reihenfolge der Vermittlung von Wissen über die chemische Reaktion in der Einführungsphase des Unterrichts auch der jeweilige Inhalt angegeben.

Tabelle 16 Reihenfolge der Vermittlung und Inhalt der Kenntnisse über die chemische Reaktion in der Einführungsphase des Unterrichts

Reihenfolge der Vermittlung von Kenntnissen über die chemische Reaktion im Unterricht	Charakteristik des Wissens der Schüler
<p>Erklärung des elementaren Wesens der chemischen Reaktion</p> <p>Vermittlung der wichtigsten Anzeichen für die Bildung neuer Stoffe und die dabei ablaufenden energetischen Veränderungen</p> <p>Vermittlung der Bedingungen für den Start und den Verlauf chemischer Reaktionen</p>	<p>Das Wesen der chemischen Reaktion besteht in der Bildung neuer Stoffe, die von energetischen Veränderungen begleitet wird.</p> <p>Die Bildung neuer Stoffe kann man in vielen Fällen aus folgenden äußeren Anzeichen erkennen: Farb-änderung, Bildung eines Niederschlags, Gasentwick-lung, Auflösung eines Niederschlags.</p> <p>Die ablaufenden energetischen Veränderungen kann man an Hand der Wärmeabgabe beziehungsweise -aufnahme erkennen. (Alle chemischen Reaktionen sind entweder von einer Wärmeabgabe oder von einer Wärmeaufnahme begleitet.)</p> <p>Die wichtigste und unumgängliche Bedingung für den Start und den Verlauf chemischer Reaktionen ist der enge Kontakt der reagierenden Stoffe. Für die Realisierung vieler exothermer Reaktionen ist lediglich eine anfängliche Erwärmung der reagierenden Stoffe not-wendig. Viele endotherme Reaktionen erfordern für ihren Ablauf eine ununterbrochene Erwärmung (in einer Reihe von Fällen führt der Ablauf endothermer Reaktionen zur Abkühlung des umgebenden Mediums).</p>

3.3. Aufklärung des Wesens der chemischen Reaktion auf der Grundlage elementarer Vorstellungen über die Zusammensetzung und die Struktur der Stoffe

Die ersten Vorstellungen über die chemische Reaktion gestatten vor allem, die Bedeutung chemischer Umwandlungen für den Nachweis der Zusammensetzung der verschiedenen Stoffe deutlich zu machen. Gleichzeitig ergibt sich die Mög-lichkeit, ein höheres theoretisches Niveau beim Erkennen des Wesens der

chemischen Reaktion zu erreichen. Das Untersuchen konkreter Beispiele einiger Bildungs- und Zerfallsreaktionen dient als Grundlage für das Verständnis der Schüler für den Atombegriff, aber auch für die Begriffe „einfache“ und „zusammengesetzte“ Stoffe sowie „chemisches Element“.

Das Begreifen der Atome als chemisch unteilbare Teilchen liegt der Behandlung der Bildungsmöglichkeiten von Stoffen zugrunde. Elementare Vorstellungen über diesen Sachverhalt erlauben es den Schülern, die Existenz folgender zwei Organisationssysteme der Stoffe zu erklären:

1. Stoffe mit molekularem Aufbau werden durch Moleküle als selbständige Teilchen gebildet, die ihrerseits aus einer kleinen Anzahl chemisch gebundener Atome bestehen (z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid bei Normalbedingungen).
2. Stoffe mit nichtmolekularem Aufbau werden durch eine riesige Anzahl von Atomen (oder anderen Teilchen) gebildet, die chemisch zu einem einheitlichen festen System verbunden sind (z. B. Kristalle von Diamant, Natriumchlorid und Siliziumdioxid).

Die Erklärung dieser elementaren Vorstellungen über die Zusammensetzung und die Struktur der Stoffe gestattet eine tiefere Erkenntnis des Wesens chemischer Reaktionen. Die Verallgemeinerung der untersuchten Verhältnisse führt zu der Überzeugung, daß die Eigenschaften der Stoffe davon abhängen, welche Teilchen in welchem quantitativen Verhältnis an der Bildung des Stoffes teilhaben (Kennzeichnung der Zusammensetzung), und auf welche Weise die Teilchen untereinander verbunden sind (Kennzeichnung der Struktur). Die Umwandlung der einen Stoffe in andere ist folglich mit einer Änderung der Zusammensetzung und der Struktur verbunden. Auf diesen Schlußfolgerungen aufbauend, gelangen die Schüler zu der Erkenntnis, daß ein wesentliches Merkmal der chemischen Reaktion in der Umgruppierung (Umordnung) der Atome besteht, die die reagierenden Stoffe bilden.

Die Umgruppierung der Atome bedingt die zu beobachtenden energetischen Veränderungen, weil dabei eine Änderung der Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen und Molekülen erfolgt. Jedem Stoff entspricht ein bestimmter Vorrat an innerer Energie, der sich während der chemischen Reaktion verändert.

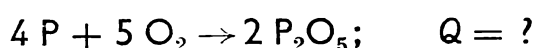
Die Abgabe oder Aufnahme von Wärme bei der Bildung irgendeiner chemischen Verbindung wird durch die Änderung des Vorrats an innerer Energie hervorgerufen.

Wenn man zum Beispiel beim Behandeln der Eigenschaften des Sauerstoffs dessen Reaktion mit Kohlenstoff untersucht, gelangt man zu der Schlußfolgerung, daß das Reaktionsprodukt Kohlendioxid über einen geringeren Vorrat an innerer Energie verfügt als die Ausgangsstoffe Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese Verringerung entsteht dadurch, daß die Bildung des Kohlendioxids mit einer Wärmeabgabe verbunden ist. Eine derartige Erklärung ähnelt solchen Erklärungen von einigen Erscheinungen, die den Schülern bereits aus dem Physikunterricht bekannt sind. So ist ihnen geläufig, daß die innere Energie des Dampfes größer ist als die der Flüssigkeit. Der Kondensationsprozeß erfolgt daher unter Wärmeabgabe. Die innere Energie eines Stoffes im flüssigen Zustand ist größer als die innere Energie derselben Stoffmenge im festen Zustand. Daher ist der Schmelzprozeß von einer Wärmeaufnahme begleitet, und der umgekehrte Prozeß der Erstarrung ist mit einer Wärmeabgabe verbunden. Im

Verlauf einer exothermen Reaktion verwandelt sich daher die Energie der Stoffe, die in Wechselwirkung treten, in die Energie der Reaktionsprodukte und dann (bzw. gleichzeitig) in die Energie der Umgebung. Dabei zeigt sich, daß die mittlere kinetische Energie der Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen) der Reaktionsprodukte größer ist als die mittlere kinetische Energie der Stoffe, die in die Reaktion eintreten. Makroskopisch äußert sich das darin, daß die Temperatur der Reaktionsprodukte höher ist als die Temperatur der Ausgangsstoffe. Bei der Abkühlung der Reaktionsprodukte wandelt sich deren Energie in die Energie des umgebenden Mediums um. Die Temperatur der Reaktionsprodukte sinkt dabei, während die Temperatur der Umgebung anwächst. Nach einiger Zeit kann es sich ergeben, daß die Temperatur der Reaktionsprodukte gleich der Temperatur der Ausgangsstoffe bei Eintritt in die Reaktion ist. Wenn man nun die Energie der „abgekühlten“ Reaktionsprodukte mit der ursprünglichen Energie der Ausgangsstoffe vergleicht, so zeigt es sich, daß die Energie der „abgekühlten“ Reaktionsprodukte geringer ist als die Energie der Ausgangsstoffe. Darin liegt offensichtlich der Sinn des Ausdrucks „Abgabe von Energie“, den man häufig sowohl in Lehrbüchern als auch in methodischen Hinweisen finden kann. Es ist bekannt, daß die Schüler der Klasse 7 im Physikunterricht nur Anfangsvorstellungen über Wärmeerscheinungen erhalten, so daß es notwendig ist, ihnen den Inhalt derartiger Termini zu erläutern. Andernfalls führt der Gebrauch der Ausdrücke „Abgabe von Energie“ und „Aufnahme von Energie“ zu falschen Vorstellungen über Stoff und Energie.

Als Beispiel soll die Energieumwandlung bei der Bildung von Phosphor(V)-oxid betrachtet werden. Wenn davon gesprochen wird, daß sich der rote, in Wasser unlösliche Stoff unter Wärme- und Lichtabgabe in einen weißen, löslichen Stoff umwandelt, das heißt eine chemische Reaktion stattfindet, wäre es an dieser Stelle sicher sinnvoller zu sagen, daß die Reaktion von Erwärmen und Leuchten begleitet ist.

Nach dem Formulieren der Reaktionsgleichung:



müssen die während des Prozesses ablaufenden Energieumwandlungen beschrieben werden, um dann den Wert von Q erklären zu können.

Auf der Grundlage des Gesetzes von der Erhaltung und der Umwandlung der Energie kann man bestätigen, daß die Energie, die die Ausgangsstoffe besessen haben, ganz genau gleich der Energie ist, die das Phosphor(V)-oxid und das abgestrahlte Licht gemeinsam besitzen. Durch die Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium erfolgt die Umwandlung der Energie des Phosphor(V)-oxids in Energie des umgebenden Mediums. Wenn man die Energie von 124 g festen Phosphor und 160 g gasförmigen Sauerstoff addiert, so zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen die Summe dieser Energien größer ist als die Energie von 284 g Phosphor(V)-oxid, und zwar um die Größe Q^1 . Das ist insofern verständlich, als die Energie der Ausgangsstoffe sich nicht nur in die Energie des Phosphor(V)-oxids verwandelt hat, sondern auch in Lichtenergie. Außerdem hat sich ein Teil der Energie des gebildeten Phosphor(V)-oxids in die Energie

¹ Wie später gezeigt werden wird (S. 84f.), bezieht sich diese Größe, ausgedrückt in Kilojoule je Mol, auf 284 g Phosphor(V)-oxid.

des umgebenden Mediums verwandelt. Neben der Reaktionsgleichung wird das alles durch die Größe Q (oder ΔH) berücksichtigt.

Das Betrachten vieler Beispiele, mit denen die Schüler bei der Behandlung konfrontiert werden, gestattet, sie auf die Vermittlung und Aneignung quantitativer Gesetzmäßigkeiten von Energieumwandlungen vorzubereiten.

4. **Behandlung quantitativer Gesetzmäßigkeiten der Energetik chemischer Reaktionen**

Mit der Energetik chemischer Reaktionen in quantitativer Form kann man die Schüler gleich nach der Behandlung solcher Begriffe wie „Stoffmenge“ und deren Einheit Mol bekannt machen. Für das erfolgreiche Aneignen der wichtigsten thermochemischen Begriffe ist es unbedingt erforderlich, daß sich die Schüler mit den Regeln für das Aufstellen chemischer Gleichungen und mit dem Lösen einfacher, damit zusammenhängender Aufgaben befassen.

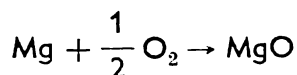
4.1. **Bildungs- und Zersetzungsenthalpie**

Auf der Grundlage der Betrachtung solcher chemischer Reaktionen, mit deren charakteristischen Ablauf sich die Schüler experimentell oder auch an Hand ihrer Beschreibung im Lehrbuch vertraut gemacht haben, werden sie an das Verständnis des Begriffes Bildungswärme (bzw. Bildungsenthalpie) herangeführt. Es wird ihnen vorgeschlagen, einige bekannte Reaktionsgleichungen exothermer und endothermer Reaktionen, wie für die Verbrennung von Magnesium, Schwefel und Kohle in Sauerstoff, die Zersetzung von Quecksilberoxid und von Wasser, aufzustellen. Anschließend werden die exothermen Reaktionen genauer untersucht, und es wird festgestellt, daß zur Messung der Wärme die chemische Reaktion in speziellen Geräten den sogenannten Kalorimetern, durchgeführt werden muß (mit dem Aufbau einfachster Kalorimeter sollte man die Schüler bekannt machen) und daß die experimentell ermittelte Reaktionswärme auf ein Mol des gebildeten Stoffes bezogen wird.

Damit im Zusammenhang kann man das Lösen einer der folgenden Aufgaben empfehlen:

1. Bei der Verbrennung von 1 g Magnesium in Sauerstoff werden 25,05 kJ abgegeben. Welche Reaktionswärme wird bei der Bildung von 1 mol Magnesiumoxid frei?

Die Reaktionsgleichung wird formuliert:



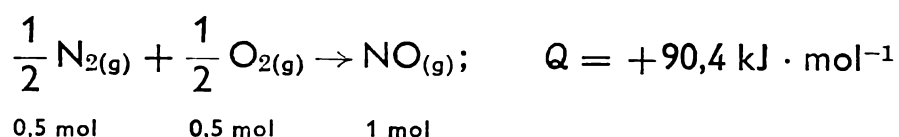
Aus ihr wird der Schluß gezogen, daß sich aus 1 mol Magnesium 1 mol des Oxids bildet. Da 1 g Magnesium $\frac{1}{24}$ mol entspricht bildet sich bei der Verbrennung dieser Masse $\frac{1}{24}$ mol Magnesiumoxid. Folglich werden bei der Bildung von 1 mol Magnesiumoxid $25,05 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 601,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt ($Q = -601,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2. Bei der Verbrennung von 1 g Schwefel in Sauerstoff wurden 2 g Schwefeldioxid erhalten. Dabei wurden 9,28 kJ abgegeben. Welche Reaktionswärme wird bei der Bildung von 1 mol Schwefeldioxid abgegeben?

Weiter wird dargelegt, daß die Berechnungen jeweils für dieselben Bedingungen anzustellen sind. Der Begriff *Standardbedingungen* ($\vartheta = 25\text{ °C}$ und $p = 0,1\text{ MPa}$) wird eingeführt. Die Aggregatzustände der Stoffe, die für sie unter diesen Bedingungen charakteristisch sind, nennt man *Standardzustände*.

Anschließend werden die Schüler daran erinnert, daß es Verbindungen gibt, deren Bildung aus den Elementen endotherm verläuft. Es wird darauf hingewiesen, daß es nicht immer möglich ist, die Wärme, die bei der Bildung dieser Stoffe aufgenommen wird, auf experimentellem Wege zu bestimmen.

Durch Berechnungen, mit denen die Schüler im weiteren bekannt gemacht werden, kann man jedoch auch diese Werte erhalten. So beträgt die aufzuwendende Energie für die Bildung von 1 mol Stickstoffmonoxid 90,4 kJ:



Eine vergleichende Betrachtung der angeführten Experimente führt zur Einführung des Begriffes *Bildungswärme* (bzw. molare Bildungsenthalpie). *Unter Bildungswärme wird dabei die Wärme verstanden, die bei der Bildung von 1 mol einer Verbindung aus den Elementen bei Standardbedingungen abgegeben oder aufgenommen wird.* Man kann auch den Begriff (molare) *Bildungsenthalpie* $\Delta_{\text{B}}H$ (*Enthalpieänderung bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen bei Standardbedingungen*) verwenden.

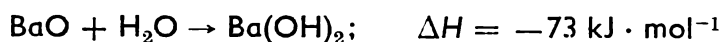
Beispielsweise gibt man die (molaren) Bildungsenthalpien für Schwefeldioxid und Stickstoffmonoxid mit $\Delta_{\text{B}}H_{\text{SO}_2} = -296,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{B}}H_{\text{NO}} = 90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an.

Im allgemeinen verstehen die Schüler diesen neuen Begriff leicht. Die größte Anzahl unrichtiger Antworten beispielsweise auf die Frage nach der (molaren) Bildungsenthalpie kommt dadurch zustande, daß die Schüler anfangs nicht immer den Bezug auf die Bildung der Verbindung aus den Elementen (Bildungsreaktion) und auf ein Mol der Verbindung (und nicht auf eine beliebige Stoffmenge) beachten.

Zur Überprüfung, inwieweit der neue Begriff angewendet werden kann, werden folgende Fragen und Aufgaben empfohlen:

1. Die molare Bildungsenthalpie des Eisensulfids beträgt $\Delta_{\text{B}}H = -95,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Was bedeutet das?
2. Bei der Oxydation von Zink in Sauerstoff wurden 8,1 g Zinkoxid gebildet und 34,9 kJ abgegeben. Ist dieser Betrag gleich der (molaren) Bildungsenthalpie des Zinkoxids? Wie groß ist $\Delta_{\text{B}}H_{\text{ZnO}}$?
3. Die (molare) Bildungsenthalpie des Eisen(III)-oxids beträgt $\Delta_{\text{B}}H = -821,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es ist die Reaktionsgleichung zu entwickeln, nach der diese Reaktionswärme frei wird.
4. Welche Reaktionswärme wird bei der Bildung von 12,8 g Schwefeldioxid frei, wenn die (molare) Bildungsenthalpie dieses Stoffes $\Delta_{\text{B}}H = -296,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt? Welcher Aggregatzustand wird für Schwefel und Sauerstoff angenommen, und welcher Aggregatzustand ist für das Reaktionsprodukt charakteristisch?

5. Die Reaktion von Bariumoxid mit Wasser kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Bezeichnen Sie die Aggregatzustände der Stoffe in der Gleichung! Ist die angeführte Größe gleich der (molaren) Bildungsenthalpie des Bariumhydroxids?

6. In welchem Fall wird eine größere Reaktionswärme frei:

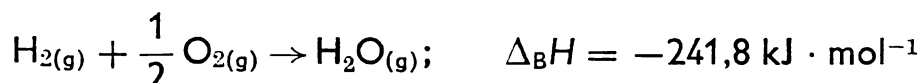
a) bei der Oxydation von 0,2 mol Kalzium zu Kalziumoxid oder

b) bei der Oxydation von 0,2 mol Barium zu Bariumoxid?

7. Bei der Oxydation von 1 g Zink werden 5,37 kJ frei. Welche Stoffmenge Kupfer muß oxidiert werden, damit dieselbe Reaktionswärme abgegeben wird?

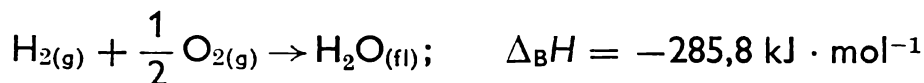
Den Schülern ist mitzuteilen, daß man den Zahlenwert der (molaren) Bildungsenthalpie vieler, ihnen bekannter Verbindungen in Tabellenbüchern finden kann, wie sie gewöhnlich von den Chemikern benutzt werden. Derartige Tabellen können von den Schülern im Rahmen außerunterrichtlicher Tätigkeit zusammengestellt werden. Für ihre Zusammenstellung lassen sich auch die entsprechenden Angaben dieses Buches benutzen. Damit die Schüler verstehen, wie sich der Aggregatzustand der Stoffe auf die Bildungsenthalpie auswirkt, wird ihnen zum Beispiel folgende Aufgabe vorgelegt:

Die (molare) Bildungsenthalpie des Wasserdampfes (berechnet für Standardbedingungen) beträgt $\Delta_{\text{B}}H_{\text{H}_2\text{O(g)}} = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Wie verändert sich dieser Wert, wenn das Wasser nicht im gasförmigen, sondern im flüssigen Zustand entstehen soll?

Die Schüler werden daran erinnert, daß hierbei noch zusätzliche Wärme frei wird, die gleich der Kondensationswärme von 1 mol Wasser ist. Es wird die Reaktionsgleichung formuliert:



und erklärt, daß in den Tabellen gewöhnlich zwei Werte für die (molare) Bildungsenthalpie des Wassers angegeben werden:

$$\Delta_{\text{B}}H_{\text{H}_2\text{O(fl)}} = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta_{\text{B}}H_{\text{H}_2\text{O(g)}} = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Wenn den Schülern die Allotropie bekannt ist, muß man ihnen erklären, daß sich bei zwei oder mehreren allotropen Formen desselben Elements die (molare) Bildungsenthalpie einer Verbindung, die aus einer allotropen Form des Elements erhalten wurde, von der (molaren) Bildungsenthalpie derselben Verbindung unterscheidet, die aus einer anderen allotropen Form dieses Elements gebildet wurde.

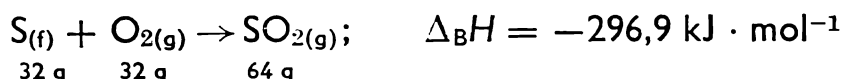
So beträgt die (molare) Bildungsenthalpie des aus Graphit erhaltenen Kohlendioxids $\Delta_{\text{B}}H_{\text{CO}_2} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



Dieser Wert wird gewöhnlich als *Standardgröße* angenommen. Wenn sich ein Mol Kohlendioxid nicht aus Graphit, sondern aus Diamant bildet, so werden dabei 395,4 kJ frei:



Diese Präzisierung trägt zu einem klareren Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften allotroper Formen der Elemente bei. Sie unterstreicht noch einmal, daß jeder einfache Stoff durch seine streng definierten qualitativen und quantitativen Eigenschaften charakterisiert ist und gewährleistet eine genauere Gegenüberstellung der Begriffe „Element“ und „einfacher Stoffe“.¹ Für ein tieferes Verständnis des Wesens der Reaktionswärme ist folgendes Beispiel angebracht. Die (molare) Bildungsenthalpie des Schwefeldioxids beträgt $\Delta_B H_{SO_2} = -296,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



Dies bedeutet, daß die Ausgangsstoffe (Schwefel und Sauerstoff) bereits vor der Wechselwirkung über einen gewissen Energievorrat verfügten, und daß sich ein gewisser Teil der Energie bei der Bildung von Schwefeldioxid im Ergebnis der Umgruppierung der Atome der reagierenden Stoffe in die Energie des umgebenden Mediums umwandelt. Diese Form der Energie, die in den Stoffen angereichert ist, trägt auch die Bezeichnung *chemische Energie*.

Der Vorrat an chemischer Energie in 32 g Schwefel und in 32 g gasförmiger Sauerstoff ist zusammengenommen größer als der von 64 g Schwefeldioxid, und zwar um einen Betrag, der $296,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht.

Ebenso ist der Vorrat an chemischer Energie in 24 g festem Magnesium und in 16 g gasförmigem Sauerstoff größer als in 40 g festem Magnesiumoxid. Bei der Verbrennung von Magnesium in Sauerstoff und der dabei erfolgenden Bildung der angeführten Masse des Magnesiumoxids (40 g) wandelt sich daher eine $601,2 \text{ kJ}$ äquivalente Energie in Energie des umgebenden Mediums um. In der Abbildung 9 ist dieser Sachverhalt anschaulich dargestellt.² Ferner wird

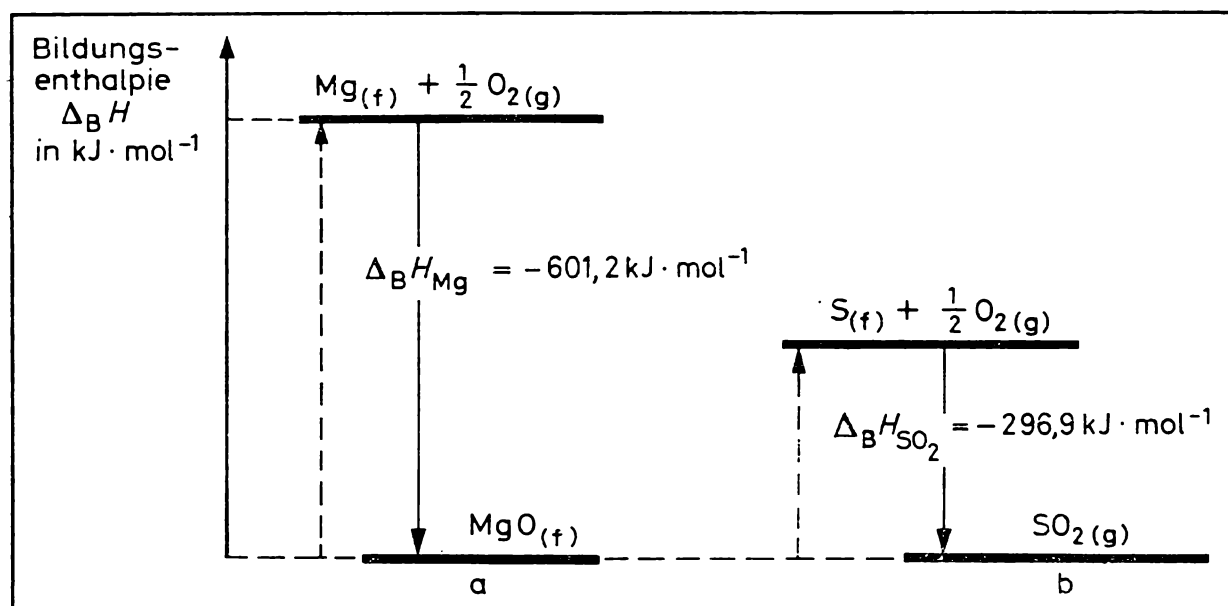


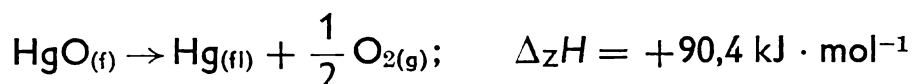
Abb. 9 Energieschema für die Bildung von Magnesiumoxid (a) und von Schwefeldioxid (b) aus den Elementen

¹ Bei Phosphor hätte man zum Beispiel P als chemisches Zeichen für das „Element“ und P_4 als chemisches Zeichen für den „einfachen Stoff“, der bei Standardbedingungen tatsächlich vorliegt, zu unterscheiden.

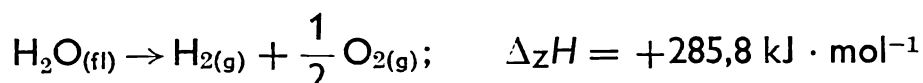
² In dieser Abbildung bedeuten nach unten weisende Pfeile eine Verminderung der Energie beim Übergang des einen stofflichen Systems in das andere in der angegebenen Richtung.

darauf hingewiesen, daß derartige chemische Prozesse zu den freiwillig, das heißt, ohne Arbeitsaufwand von außen, verlaufenden Prozessen gerechnet werden. Diese Prozesse erinnern an solche bekannte Erscheinungen wie den freiwilligen Übergang der Wärme von einem heißen Körper auf einen kalten (und nicht umgekehrt) und den Übergang von elektrischer Ladung von einem Körper mit hohem Potential zu einem Körper mit kleinem Potential.

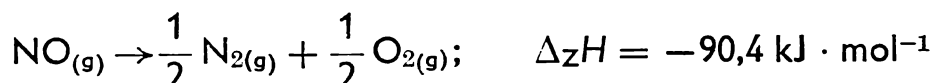
Selbst bei niedrigen Temperaturen oxydieren viele Metalle leicht an der Luft, weil die Bildung der Metalloxide zur Verringerung des Vorrats an chemischer Energie und damit zur Abgabe von Reaktionswärme führt. Daraus folgt andererseits, daß die Zersetzung des Metalloxids in die Elemente von einer Erhöhung des Vorrats an chemischer Energie begleitet ist. Wenn der Schüler weiß, daß die (molare) Bildungsenthalpie des Quecksilber(II)-oxids $\Delta_f H = -90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, gelangt er zu der Schlußfolgerung, daß zur Zersetzung von 1 mol Quecksilber(II)-oxid 90,4 kJ notwendig sind:



Für die Zersetzung von 1 mol Wasser müssen 285,8 kJ aufgewendet werden, da die (molare) Bildungsenthalpie des Wassers $\Delta_f H = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt:



Die Schüler können dadurch selbst zu der Schlußfolgerung gelangen, daß die Zersetzung von Verbindungen, deren (molare) Bildungsenthalpie positiv ist, von einer Energieabgabe begleitet ist, da sich hierbei der Übergang von einem höheren Energieniveau zu einem tieferen vollzieht, zum Beispiel:



In diesem Zusammenhang muß den Schülern mitgeteilt werden, daß die Wärme, die bei der Zersetzung von 1 mol einer Verbindung in die Elemente bei Standardbedingungen aufgenommen oder abgegeben wird, als Zersetzungswärme bezeichnet wird. Man kann auch den Begriff (molare) Zersetzungsenthalpie $\Delta_z H$ (Enthalpieänderung für die Zersetzung (den Zerfall) einer Verbindung in die Elemente bei Standardbedingungen) verwenden.

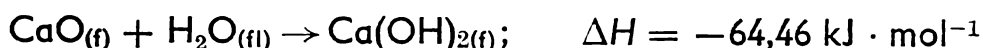
Aus diesen Überlegungen gelangen die Schüler zu folgenden Erkenntnissen:

1. Die (molare) Bildungsenthalpie ist dem Betrag nach gleich der (molaren) Zersetzungsenthalpie, hat aber ein entgegengesetztes Vorzeichen.
2. Bei der Zersetzung einer Verbindung in die Elemente wird die gleiche Reaktionswärme aufgenommen oder abgegeben, wie sie bei der Bildung des betreffenden Stoffes aus den Elementen abgegeben beziehungsweise aufgenommen wird.

Diese Grundsätze zeigen die Gültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Energie bei chemischen Erscheinungen.

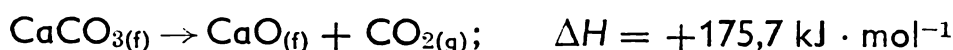
2. Reaktionswärme (bzw. Reaktionsenthalpie) und Möglichkeiten der Berechnung

Die Behandlung von Möglichkeiten zur Berechnung von Reaktionswärmen geht von folgenden Erkenntnissen der Schüler aus: Bisher wurden die Reaktionswärmen für die Bildung von Verbindungen aus zwei Elementen (am Beispiel einiger Bildungsreaktionen) sowie die Reaktionswärmen solcher Reaktionen betrachtet, bei denen sich aus einer Verbindung zwei Elemente bilden (am Beispiel einiger Zersetzungsreaktionen). Den Schülern ist nunmehr bewußtzu machen, daß auch Verbindungen an Reaktionen zur Bildung anderer Verbindungen beteiligt sein können. Zum Beispiel:

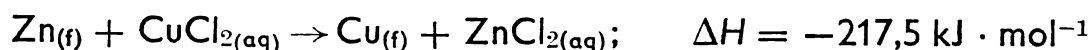


(Der Lehrer teilt den Wert der Reaktionswärme mit.)

Ferner kann man Beispiele für Reaktionsgleichungen zur Zersetzung von Verbindungen anführen, bei denen neue Verbindungen entstehen, zum Beispiel:



Außerdem kennen die Schüler auch bereits solche Reaktionen, bei denen die Anzahl der Ausgangsstoffe gleich der der Reaktionsprodukte ist (Substitutions- bzw. Austauschreaktionen). Es wird die Wechselwirkung von Zink mit einer Kupfer(II)-chloridlösung untersucht. Der Lehrer teilt mit, daß die Wärme, die bei der Reaktion zwischen 1 mol Zink und 1 mol Kupfer(II)-chlorid in Lösung frei wird, 217,5 kJ beträgt. Daraus wird die Reaktionsgleichung unter Angabe der Reaktionswärme abgeleitet.



Derartige Gleichungen werden als *thermochemische Gleichungen* bezeichnet. Die Wärme, die im Ergebnis einer chemischen Reaktion unter Standardbedingungen abgegeben oder aufgenommen wird, bezeichnet man als *Reaktionswärme*.

Sie wird stets auf ein Mol (eines durch die entsprechende Reaktionsgleichung angegebenen Formelumsatzes) bezogen und mit dem Buchstaben *Q* angegeben.

Man kann auch den Begriff (*molare*) *Reaktionsenthalpie* $\Delta_R H$ (kurz ΔH) verwenden (↗ S. 17).

So lautet die thermochemische Gleichung der Reaktion zwischen Natriumhydroxid und Kohlendioxid:



Sie zeigt, daß bei der Wechselwirkung von 2 mol Natriumhydroxid (fest) mit 1 mol Kohlendioxid 1 mol Natriumkarbonat (fest) und 1 mol Wasser (flüssig) entstehen. Dabei werden bei Standardbedingungen 167,4 kJ abgegeben.

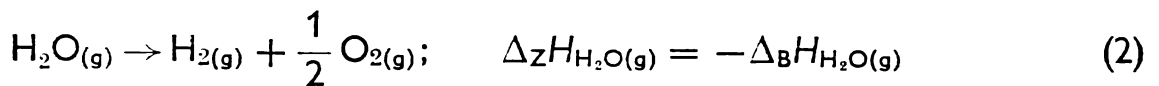
Der Begriff Reaktionsenthalpie ist umfassender als der der Bildungsenthalpie. Er umfaßt *alle* chemischen Reaktionen, hingegen bezeichnet die Bildungsenthalpie nur die Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion einer Verbindung aus den Elementen. Man kann folgende Frage stellen: Wie kann man die Reaktionsenthalpie einer Reaktion berechnen, wenn die Bildungsenthalpie der Ausgangsstoffe und die Bildungsenthalpie der Reaktionsprodukte dieser Reaktion be-

kannt sind? Bei der Beantwortung dieser Frage sollte man von der Demonstration des Experimentes zur Reaktion von Magnesium mit Wasserdampf ausgehen:

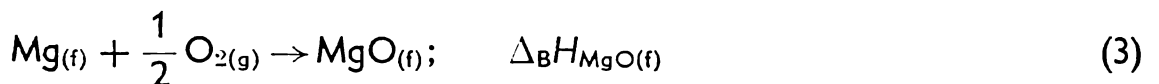


Nachdem die Reaktionsgleichung formuliert ist, werden die Schüler zur Überlegung veranlaßt, auf welche andere Art man Magnesiumoxid und Wasserstoff aus Wasserdampf und Magnesium erhalten kann. Im Ergebnis eines heuristischen Gesprächs wird folgendes formuliert:

Zersetzungsreaktion:



Bildungsreaktion:



Daraus ergibt sich:



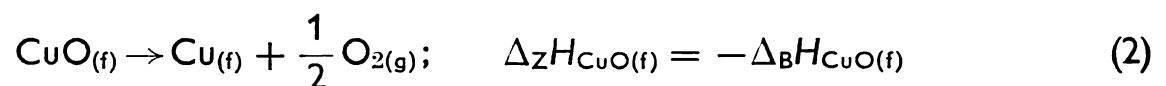
Beim Vergleich der Gleichungen (1) und (4) gelangt man leicht zu der Schlußfolgerung, daß die Reaktionsenthalpie in Übereinstimmung mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie nur von der Art und dem Zustand der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte abhängt, und nicht von dem Weg, auf dem die Umwandlung der Ausgangsstoffe in die Reaktionsprodukte realisiert wurde. Diese Beziehung, die eine Folge der Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf chemische Reaktionen ist, wurde von dem russischen Gelehrten H. J. HESS erkannt und trägt die Bezeichnung HESSsches Gesetz.

Anschließend kann man an die aus Klasse 7 bekannte Reaktion zwischen Kupfer(II)-oxid und Wasserstoff anknüpfen und das HESSsche Gesetz zum Berechnen der Reaktionsenthalpie anwenden:

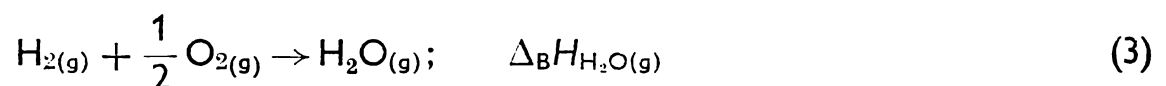


Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie lassen sich folgende Überlegungen anstellen:

Das Kupfer(II)-oxid wird in die Elemente Kupfer und Sauerstoff zerlegt. Dieser Prozeß erfordert einen Aufwand an Energie. Dieser entspricht dem Betrage nach der Bildungsenthalpie des Kupfer(II)-oxids, besitzt aber das entgegengesetzte Vorzeichen:



Ferner stellt man sich vor, daß der im Ergebnis der Reaktion entstehende Sauerstoff mit Wasserstoff Wasser bildet. Dabei wird eine Reaktionsenthalpie frei, die der Bildungsenthalpie des Wasserdampfes entspricht:



Bei Addition der Gleichungen (2) und (3) erhält man:



Die gesuchte Reaktionsenthalpie ergibt sich somit

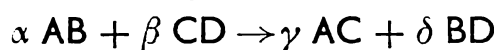
$$\Delta H = [-241,8 - (-155,6)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -86,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wenn in einer Reaktion die Verbindungen AB und CD als Ausgangsstoffe beteiligt sind und die neuen Verbindungen AC und BD gebildet werden, so ergibt sich für die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AC} + \text{BD}$:

$$\Delta H = (\Delta_{\text{B}}H_{\text{AC}} + \Delta_{\text{B}}H_{\text{BD}}) - (\Delta_{\text{B}}H_{\text{AB}} + \Delta_{\text{B}}H_{\text{CD}})$$

Wenn man nun noch die Stöchiometriefaktoren α , β , γ , δ der reagierenden Stoffe berücksichtigt, so erhält man die Reaktionsenthalpie der Reaktion, die durch die Gleichung



beschrieben wird:

$$\Delta H = (\gamma \Delta_{\text{B}}H_{\text{AC}} + \delta \Delta_{\text{B}}H_{\text{BD}}) - (\alpha \Delta_{\text{B}}H_{\text{AB}} + \beta \Delta_{\text{B}}H_{\text{CD}})$$

Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie muß man folglich von der Summe der Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte die Summe der Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe abziehen. Wenn an der Reaktion Elemente beteiligt sind, deren Bildungsenthalpie mit Null angenommen wird, vereinfacht sich die ganze Berechnung erheblich. In diesem Falle hängt die Reaktionsenthalpie nur von den Bildungsenthalpien der beteiligten Verbindungen ab (wie es bereits bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion zwischen Kupfer(II)-oxids und Wasserstoff deutlich wurde).

Den Schülern ist unbedingt zu erläutern, daß der Wert der Bildungsenthalpie von Elementen unter Standardbedingungen gleich Null gesetzt wird. Das bedeutet jedoch nicht, daß bei der Wechselwirkung einzelner Atome und der dabei erfolgenden Bildung elementarer Stoffe keine Änderung des Vorrats an chemischer Energie erfolgt. Aus der Definition des Begriffs (molare) Bildungsenthalpie (↗ S. 84) folgt jedoch, daß sich die Berechnungen lediglich auf relative Änderungen des Energievorrats beim Übergang von den Elementen zu Verbindungen beziehen.

Zur Behandlung der Berechnung von Reaktionsenthalpien wird das Lösen folgender Aufgaben empfohlen:

1. Berechne die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Lithiumoxid mit Kohlendioxid! Dabei beträgt die Bildungsenthalpie für Lithiumkarbonat $\Delta_{\text{B}}H = -1215,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. Berechne die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf!
3. Vergleiche die Reaktionsenthalpie für folgende Reaktionen:
a) Magnesium mit Wasserdampf; b) Zink mit Wasserdampf! Bei welcher Reaktion wird eine größere Wärme frei?
4. Vergleiche die Reaktionsenthalpie für die Zersetzungsreaktionen von Kalziumkarbonat und von Bariumkarbonat!
Für welche chemische Reaktion muß eine größere Wärme aufgewendet werden?
5. Vergleiche die Reaktionsenthalpie für die Reaktionen von Kalziumoxid und von Bariumoxid mit Wasser! Welches der gebildeten Hydroxide ist thermisch beständiger?

5. **Behandlung energetischer Fragen bei der Behandlung des Periodensystems der Elemente und der Struktur der Stoffe**

Beim Herausarbeiten der Gesetzmäßigkeiten, die sich im Periodensystem der Elemente widerspiegeln, ergibt sich die Möglichkeit, das Wesen der Bildung chemischer Bindungen in Elementen und Verbindungen zu erläutern. Die Untersuchung der Kristallgittertypen ist die abschließende Etappe in der logischen Kette der Behandlung struktureller Beziehungen, die das System von Prinzipien zum Bau der Stoffe widerspiegeln. Eine derartige Reihenfolge der Behandlung ermöglicht ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Reaktionsfähigkeit der Stoffe und ihrer Struktur. Die Rolle und die Bedeutung des Baus der Atome, der Art ihrer chemischen Bindung untereinander und des Charakters der Wechselwirkung der Teilchen, durch deren Zusammenhalt der jeweilige konkrete Stoff gebildet wird, kommen dabei klar zum Ausdruck.

Das hier empfohlene Vorgehen gestattet, Fehler im Unterricht zu vermeiden, die darin bestehen, eine direkte Abhängigkeit der Eigenschaften konkreter Stoffe nur von den sie bildenden Atomen zu konstruieren.

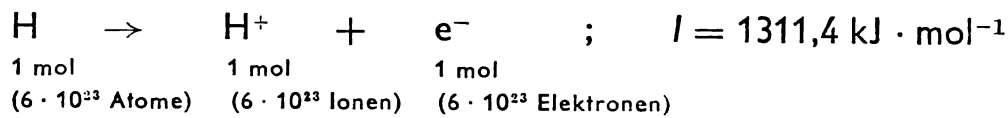
Der hier vorgeschlagene Weg für die Behandlung von Gesetzmäßigkeiten des Einflusses der Struktur auf die Eigenschaften der Stoffe kann verwirklicht werden, wenn viele qualitative Zusammenhänge, mit denen die Schüler bekannt gemacht werden, durch einige quantitative energetische Angaben untermauert werden. Das Behandeln dieses Unterrichtsstoffes belastet die Schüler nicht zusätzlich, sondern sichert umgekehrt das tiefere Verständnis des Wesens vieler Erscheinungen, fördert das Interesse am Gewinnen neuer Erkenntnisse und gestattet, vorher behandelte Gesetzmäßigkeiten anzuwenden.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß ein derartiges Herangehen zur Beantwortung der Frage nach der Struktur des Wissens beiträgt, die in der letzten Zeit in Untersuchungen von Psychologen und Didaktikern aufgeworfen wurde. Diese Untersuchungen zeigen überzeugend, daß der Prozeß der Wissensaneignung bedeutend erleichtert wird, wenn der Unterrichtsstoff um Kernprobleme der Wissenschaft gruppiert wird.

Das von uns ausgearbeitete methodische Vorgehen sieht vor, daß die Schüler bei der Behandlung des Periodensystems der Elemente auf der Grundlage des Baus der Atomhülle unbedingt mit einer solchen wichtigen Eigenschaft der isolierten Atome wie der Ionisierungsenergie vertraut gemacht werden müssen. Die Anzahl der Elektronen im Atom ist gleich der Kernladungszahl. Daraus ergibt sich die Auffassung von der Beständigkeit des Atoms. Man gelangt daher leicht zu der Schlußfolgerung, daß das Ablösen eines Elektrons vom Atom einen Energieaufwand erfordert, deren Wert man in entsprechenden Einheiten, zum Beispiel Joule oder Kilojoule, ausdrücken kann. Es wird folgende Definition gegeben: *Die Energieänderung im Prozeß der Abtrennung eines Elektrons vom Atom trägt die Bezeichnung Ionisierungsenergie.*

Diese Größe wird gewöhnlich auf ein Mol Atome bezogen. So beträgt die molare Ionisierungsenergie von Wasserstoffatomen $1311,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\approx 1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Das bedeutet, daß zur Abtrennung der Elektronen von allen Atomen, die in 1 g Wasserstoff enthalten sind, $1311,4 \text{ kJ}$ aufgewendet werden müssen.

Anders ausgedrückt, von $6 \cdot 10^{23}$ Wasserstoffatomen werden $6 \cdot 10^{23}$ Elektronen abgetrennt. Das kann folgendermaßen formuliert werden:



Bezogen auf ein Atom ergibt sich:

$$\frac{1311,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{6 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,2 \cdot 10^{-21} \text{ kJ} = 2,2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Zur Erläuterung der Abhängigkeit der Ionisierungsenergie der Atome von der Ordnungszahl des Elements wird den Schülern empfohlen, sich mit Tabelle 17 vertrautzumachen und aus ihr Schlußfolgerungen zu ziehen.

Der Wert der Ionisierungsenergie der Atome wächst allmählich innerhalb einer Periode beim Übergang von einem Element zum anderen. Der maximale Wert ist für die Atome der Edelgase charakteristisch. Beim Übergang zu den Atomen der Alkalimetalle sinkt der Betrag der Ionisierungsenergie stark ab, und danach beobachtet man erneut die Tendenz zum Anwachsen der Ionisierungsenergie.

Für die Elemente einer Hauptgruppe fällt die Ionisierungsenergie der Atome mit steigender Kernladungszahl, was durch die anwachsende Entfernung des äußeren Elektrons vom Kern bedingt ist (Vergrößerung des Atomradius). Bei genauerer Untersuchung der Änderung der Ionisierungsenergie der Atome von Elementen innerhalb einer Periode gelangen die Schüler ferner zu Erkenntnissen über den Einfluß der Elektronenverteilung auf den äußeren Elektronenschalen beim Übergang von Element zu Element (↗ S. 93).

Die Änderung der Ionisierungsenergien der Atome trägt einen periodischen Charakter. Das wird beim Betrachten der Abbildung 4 (↗ S. 39) deutlich, wo

Tabelle 17 Molare Ionisierungsenergien der Atome einiger Elemente

Ordnungs- zahl	Element	Molare Ionisie- rungsenergie I_1 in kJ · mol ⁻¹	Ordnungs- zahl	Element	Molare Ionisie- rungsenergie I_1 in kJ · mol ⁻¹
1	H	1312	17	Cl	1255
2	He	2372	18	Ar	1521
3	Li	521	19	K	419
4	Be	899	20	Ca	590
5	B	801	21	Sc	631
6	C	1087	28	Ni	736
7	N	1402	35	Br	1143
8	O	1313	36	Kr	1350
9	F	1681	37	Rb	403
10	Ne	2081	38	Sr	549
11	Na	496	39	Y	616
12	Mg	737	53	J	1008
13	Al	577	54	Xe	1171
14	Si	786	55	Cs	375
15	P	1018	56	Ba	503
16	S	1003	57	La	541

die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie der Atome von der Ordnungszahl des Elements dargestellt ist. Die Bedeutung dieser Angaben für den Unterricht besteht darin, daß sie ein tieferes Verständnis der Abhängigkeit der Eigenschaften der Atome vom Charakter der Elektronenverteilung auf den Energieniveaus beziehungsweise den Elektronenschalen fördert.

Den Schülern wird mitgeteilt, daß die herausgearbeiteten gesetzmäßigen Zusammenhänge für die einfache Ionisierung der Atome charakteristisch sind: In allen Fällen wurde die Energieänderung bei der Abtrennung eines Elektrons vom Atom betrachtet (I_1). Wenn jedoch im Atom mehrere Elektronen vorhanden sind, ist die Abtrennung von zwei, drei und mehr Elektronen möglich.

Tabelle 18 Molare Ionisierungsenergien für die mehrfache Ionisierung der Atome des Natriums, Magnesiums und Aluminiums¹

Element	Elektronenkonfiguration des neutralen Atoms	Molare Ionisierungsenergien I in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
		I_1	I_2	I_3	I_4
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$	496	4560	6920	—
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	737	1450	7740	10550
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$	577	1810	2750	11 580

Aus den Werten der Tabelle 18 folgt, daß am wenigsten energieaufwendig das Abtrennen eines Elektrons vom Natriumatom ist. Ungeachtet der Tatsache, daß sowohl vom Natrium- als auch vom Magnesiumatom ein s-Elektron abgetrennt wird, ist die molare Ionisierungsenergie von Natriumatomen geringer. Der Unterschied ist einmal durch die höhere Kernladung des Magnesiumatoms bedingt (und durch den demzufolge etwas kleineren Atomradius), und zum anderen dadurch, daß im Falle des Magnesiumatoms das betreffende Elektron nicht einzeln, sondern gepaart ist. Daher sind die Beträge für die erste Ionisierungsenergie bei diesen Atomen unterschiedlich:



Beim Betrachten des Prozesses der zweifachen Ionisierung erkennen die Schüler, daß das Abtrennen des Elektrons vom Natriumatom fast dreimal mehr Energieaufwand erfordert als beim Magnesiumatom:



Das kann damit erklärt werden, daß sich das zweite Elektron beim Natriumatom bereits nicht mehr auf dem äußeren Energieniveau (der dritten Schale vom Atomkern) befindet, sondern auf dem 2p-Niveau der zweiten Schale, die wesentlich näher zum Atomkern liegt. Beim Magnesiumatom wird das zweite Elektron aus demselben 3s-Niveau der dritten Schale entfernt. Der etwas grö-

¹ Die in Tabellen angeführten Zahlenwerte werden gewöhnlich auf 0 K bezogen.

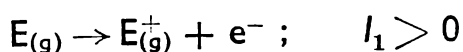
Berechne den Wert der molaren Ionisierungsenergie I_2 von Magnesiumatomen im Vergleich zur einfachen Ionisation. Erklärt sich dadurch, daß das Elektron dabei nicht vom neutralen Magnesiumatom, sondern vom einfach positiv geladenen Magnesium-Ion Mg^+ abzutrennen ist.

Wenn man nun die Werte für die zweite und dritte molare Ionisierungsenergie von Magnesiumatomen vergleicht (I_2 und I_3), so stellt man fest, daß das Abtrennen des dritten Elektrons einen sehr großen Energieaufwand erfordert. Hier beobachtet man einen scharfen Sprung, ähnlich wie beim Übergang vom einfach ionisierten Natriumatom (Na^+) zum zweifach ionisierten (Na^{2+}). Das Abtrennen von mehr als einem Elektron vom Natriumatom ist folglich außerordentlich schwierig. Dies ist dadurch zu erklären, daß in beiden Fällen Elektronen abgetrennt werden müssen, die sich auf tieferen Energieniveaus befinden.

Eine analoge Situation kann man auch bei Aluminiumatomen beobachten. Ungeachtet der höheren Kernladung des Aluminiumatoms ist die Energie der einfachen Ionisation geringer als beim Magnesiumatom. Das kann folgendermaßen erklärt werden: Bei der Bildung des Al^+ -Ions wird das schwächer gebundene 3p-Elektron vom Atom abgetrennt. Die weitere Abtrennung erfolgt bereits aus dem 3s-Niveau, in dem die beiden Elektronen gepaart sind. Außerdem erfolgt das Abtrennen der folgenden Elektronen (nach dem ersten) nicht vom neutralen Atom, sondern von positiv geladenen Ionen. Beim Abtrennen des vierten Elektrons beobachtet man einen scharfen Sprung im Wert der molaren Ionisierungsenergie der Aluminiumatome.

Die betrachteten Gesetzmäßigkeiten erlauben die Schlußfolgerung, daß im Wert der molaren Ionisierungsenergie der Atome immer dann ein scharfer Sprung beobachtet wird, wenn alle Elektronen der äußeren Schale des Atoms abgetrennt sind, das heißt beim Abtrennen des $(n + 1)$ ten Elektrons, wobei n der Hauptgruppennummer im Periodensystem entspricht. In Tabelle 18 sind die entsprechenden Werte halbfett hervorgehoben, so daß man eine anschauliche Vorstellung über das Vorhandensein eines Außenelektrons beim Natriumatom, zweier Außenelektronen beim Magnesium und dreier Außenelektronen beim Aluminiumatom erhält.

Die Behandlung dieser quantitativen energetischen Angaben bestärkt die Schüler darin, daß die wichtigsten Aussagen der Theorie der Atombauprinzipien sich auf experimentelle Untersuchungen stützen, und die gesetzmäßigen Änderungen erfolgreich durch diese Theorie erklärt werden können. Dies gestattet, den Einfluß des Atombaus auf die Eigenschaften der durch die Atome gebildeten Elemente und Verbindungen zu zeigen und den Unterschied dieser Eigenschaften der Stoffe von den Eigenschaften isolierter Atome — den Teilchen — zu erläutern. Es muß jedoch ein klares Verständnis darüber erreicht werden, daß im allgemeinen bei hohen Temperaturen bei der überwiegenden Mehrheit der Elemente (außer den Edelgasen) isolierte (einzelne) Atome existieren und daher dem Prozeß



der Ionisierung mit der Ionisierungsenergie I_1 entspricht.

Im weiteren wird gezeigt werden, daß zum Berechnen der Ablösungsenergie der Elektronen von 1 mol Atomen eines Elements bei der Umwandlung aller in

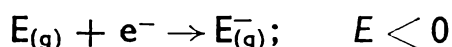
dieser Stoffmenge enthaltenen Atome in die entsprechenden Ionen (die sich im gasförmigen Zustand befinden) noch der Wert der Atomisierungsenthalpie zu berücksichtigen ist.

Schließlich muß die Aufmerksamkeit der Schüler noch auf einen sehr wichtigen Umstand gelenkt werden, dem im Unterricht normalerweise nicht genügend Beachtung geschenkt wird. Es geht darum, daß die Schüler den endothermen Charakter der Ionisierung von Atomen verstehen.

Häufig findet man die Formulierung, daß „die Metallatome leicht Elektronen abgeben“. Dabei kann leicht der falsche Eindruck entstehen, daß die Abgabe von Elektronen ein für die Metallatome energetisch vorteilhafter Prozeß ist. Das entspricht jedoch nicht der Wirklichkeit. Bei nicht allzuhohen Temperaturen ist der Zustand der isolierten Atome energetisch vorteilhafter als der ionisierte Zustand. Daher ist es richtiger, davon zu sprechen, daß man von den Metallatomen die Elektronen verhältnismäßig leicht abtrennen kann. Dennoch verläuft dieser Prozeß (unter der Voraussetzung nicht allzuhoher Temperatur) nicht freiwillig (ohne Energieaufwand). Die Vereinigung eines Elektrons (oder von Elektronen) mit einem positiv geladenen Ion verläuft dagegen freiwillig und ist exotherm. Diese freiwerdende Energie ist dem Betrage nach gleich der Ionisierungsenergie, deren Wert ein Maß dafür ist, wie fest das Elektron (oder die Elektronen) an den übrigen Atomrumpf gebunden ist (sind).

Wenn die Schüler die Änderung der Werte für die molare Ionisierungsenergie der Atome I_1 betrachten, gelangen sie zu der Schlußfolgerung, daß diese Ionisierungsenergie für die Elemente im linken Teil des Periodensystems minimal ist; dagegen erreicht sie für die Atome der Edelgase einen maximalen Wert. In diesem Zusammenhang kann man darauf hinweisen, daß Atome von Elementen, die eine große Anzahl von Elektronen besitzen, in der Lage sind, weitere Elektronen aufzunehmen. Sie selbst verwandeln sich dadurch in negativ geladene Ionen. Diese Tendenz ist besonders bei den Elementen der VII. Hauptgruppe ausgeprägt. Die Vereinigung von Elektronen mit Halogenatomen ist energetisch vorteilhaft und verläuft exotherm. Das kann man durch den dabei möglichen Übergang von der Elektronenkonfiguration s^2p^5 zur Elektronenkonfiguration s^2p^6 (der Elektronenstruktur der Außenschale von Edelgasatomen) erklären.

Die bei der Vereinigung des Elektrons mit dem Atom auftretende Energieänderung wird Elektronenaffinität E genannt:

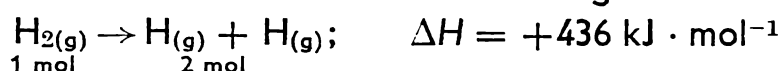


Die Elektronenaffinität E kann wiederum in Kilojoule je Mol angegeben werden. Zur Zusammenstellung einer Tabelle für den Unterricht lassen sich die in Tabelle 7 (↗ S. 41) angeführten Werte verwenden.

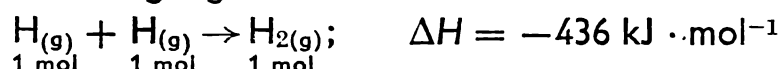
Im Unterschied zu der endothermen Ionisierung der Atome verläuft die Vereinigung von Elektronen mit den Halogenatomen exotherm. Diese Atome können demzufolge spontan in den Ionenzustand übergehen, was für die Halogenatome besonders charakteristisch ist. Bei den Atomen der anderen Nichtmetalle (z. B. Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) verläuft nur die Anlagerung des ersten Elektrons an das Atom exotherm. Die Bildung mehrfach geladener negativer Ionen ist dagegen energetisch nicht vorteilhaft (↗ S. 42 ... 44).

Die kurze Behandlung der energetischen Merkmale einzelner Atome ist die erste Etappe beim Vorbereiten der Schüler auf die Erörterung von Gesetzmäßigkeiten der Wechselwirkung von Stoffen auf der Grundlage der Theorie der chemischen Bindung und der Struktur der Stoffe. Die nächste Etappe stellt die Behandlung energetischer Vorstellungen über die Natur der chemischen Bindung dar. Dabei wird am besten mit dem Betrachten der kovalenten chemischen Bindung begonnen. Wie fest (stark, stabil) eine chemische Bindung ist, stellt ein wesentliches energetisches Merkmal derselben dar. Ohne die elementare Erläuterung dieser Vorstellungen zur Energetik führt die Anwendung der Theorie der chemischen Bindung zum Formalismus.

Das Verständnis dafür, wie fest eine chemische Bindung ist, kann erreicht werden, wenn man von der bekannten Tatsache der Existenz zweiatomiger Wassermoleküle unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeht. Es ist ferner bekannt, daß sich deren Energie bei einer Temperaturerhöhung auf über 2000 °C so weit vergrößert, daß sich im Ergebnis von Zusammenstößen untereinander einzelne Atome bilden können. Das kann folgendermaßen formuliert werden:



Da dieser Prozeß endotherm verläuft, ist die entsprechende Rückreaktion, das heißt, die Vereinigung einzelner Atome, also exotherm:



Daraus folgt, daß die Wassermoleküle unter gewöhnlichen Bedingungen energetisch beständiger sind (sie verfügen über einen geringeren Vorrat an innerer Energie bzw. Enthalpie) als die einzelnen Atome. Bei der Molekülbildung verringert sich folglich im Ergebnis der Annäherung der Atome die Energie. Diese Energieverringering bedingt das Zustandekommen der chemischen Bindung. In Abbildung 10 ist dieser Sachverhalt anschaulich dargestellt. Der Schüler erkennt beim Betrachten dieser Abbildung, daß sich die Energie des Systems beim gegenseitigen Annähern der Atome, deren Elektronen einen entgegengesetzten Spin aufweisen, zunächst verringert und — nachdem das Energieminimum bei r_0 erreicht wurde — dann wieder vergrößert.

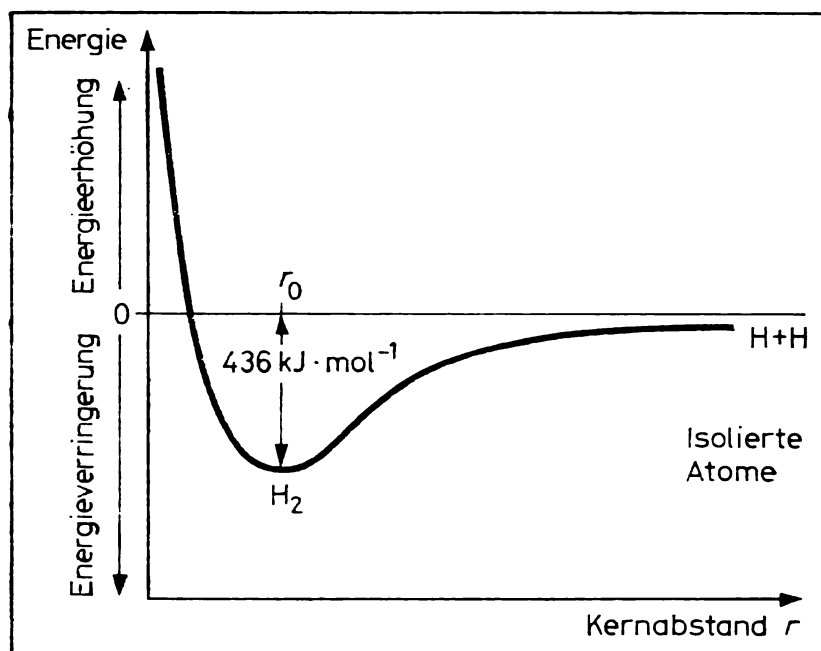


Abb. 10 Abhängigkeit der Energie eines Systems aus zwei Wasserstoffatomen vom Kernabstand

Die moderne Wissenschaft ist der Ansicht, daß die Ausbildung des Wasserstoffmoleküls H_2 durch das Überlappen der Atomorbitale (Elektronenwolken) und das dadurch entstehende Zweielektronen-Molekülorbital, das beide positiv geladenen Atomkerne umgibt, bedingt ist. Im Gebiet zwischen den Atomkernen erreicht die Elektronendichte des bindenden Molekülorbitals einen maximalen Wert. Der Wert von $-436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kennzeichnet, wie fest die chemische Bindung ist; anders ausgedrückt: er gibt Auskunft über die Verringerung der Energie des Systems im Ergebnis der Bewegung der Elektronen im Bereich zwischen beiden Atomkernen des Moleküls im Vergleich zum atomaren Zustand, wo sich jedes Elektron im Feld nur eines einzigen Atomkerns bewegte.

Die Untersuchung weiterer Beispiele für die Ausbildung chemischer Bindungen in anderen einfachen Molekülen erlaubt die Schlußfolgerung, daß die sogenannte Bindungsenergie eine der wichtigsten energetischen Merkmale des Moleküls ist.

Die Bindungsenergie (oder auch molare Bildungsenthalpie der Bindung) ist die freiwerdende Energie (bzw. Enthalpie) der Bildungsreaktion von Molekülen aus isolierten Atomen im Gaszustand unter Standardbedingungen. Sie ist ein Maß dafür, wie fest die Atome miteinander verbunden sind oder — anders ausgedrückt — wie fest (stark, stabil) die chemische Bindung zwischen den Atomen ist und wird auf ein Mol des Stoffes bezogen angegeben.

Den Schülern ist bewußtzumachen, daß die Bildung einer chemischen Bindung stets ein exothermer Prozeß ist. Die entsprechende Rückreaktion, die Bindungsspaltung, verläuft endotherm. Als quantitatives Maß dient dafür eine Größe, die *Dissoziationsenthalpie der Bindung* genannt wird (↗ Teil 1, Abschnitt 5, S. 30f.). Eine anschauliche Vorstellung darüber, wie fest die Bindung in verschiedenen Molekülen ist, vermitteln die Tabellen 19 und 20.

Die Kenntnis der angeführten energetischen Merkmale erlaubt den Schülern, die Fragen der Reaktionsfähigkeit der *Stoffe mit molekularer Struktur* (im festen Zustand ist für diese Stoffe ein molekulares Kristallgitter charakteristisch) auf einem höheren theoretischen Niveau zu verstehen. Da die chemische Bindung zwischen den Atomen in den Molekülen dieser Stoffe die zwischenmolekulare Wechselwirkung energetisch um ein Vielfaches übertrifft, kann man in erster Näherung annehmen, daß die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Stoffe im wesentlichen dadurch bedingt ist, wie fest die Bindung zwischen den Atomen in den Molekülen ist.

Anders sieht es aus, wenn Stoffe *nichtmolekularer Struktur* betrachtet werden (atomare, ionische und metallische Kristallgitter). In den Kristallen dieser Stoffe gibt es keine Moleküle, und die Reaktionsfähigkeit hängt daher weitgehend von der chemischen Bindung zwischen den Teilchen (Atome, Ionen) ab, die den Makrokristall bilden.

Wie fest die Bindung in Molekülkristallen ist, wird durch die Sublimationsenthalpie bestimmt. Sie entspricht der Energie, die für das Spalten der Bindungen zwischen den Molekülen im Kristall notwendig ist. Im Ergebnis dieser Spaltung erhält man einzelne Moleküle. Es genügt zu sagen, daß die Sublimationsenthalpie der Reaktionsenthalpie für den Übergang von 1 mol eines Festkörpers in den gasförmigen Zustand, bezogen auf Standardbedingungen, entspricht (Tab. 21).

Tabelle 19 Energetik chemischer Bindungen in Molekülen elementarer Stoffe

Formel	Bindung	Kernabstand <i>r</i> in nm	Molare Dissoziations- enthalpie der Bindung $\Delta_D H$ in kJ · mol ⁻¹
H ₂	H—H	0,074	436,0
F ₂	F—F	0,142	159,0
O ₂	O=O	0,120	498,7
N ₂	N≡N	0,109	945,6
Cl ₂	Cl—Cl	0,198	242,3
S ₂	S=S	0,189	417,6
P ₂	P≡P	0,188	489,1
Br ₂	Br—Br	0,228	192,8
I ₂	I—I	0,266	151,0

Tabelle 20 Energetik chemischer Bindungen in Molekülen von Verbindungen

Zweiatomige Moleküle			
Formel	Bindung	Kernabstand <i>r</i> in nm	Molare Dissoziations- enthalpie der Bindung $\Delta_D H$ in kJ · mol ⁻¹
HF	H—F	0,091	566,1
HCl	H—Cl	0,127	431,4
HBr	H—Br	0,141	366,5
HJ	H—I	0,160	298,4
NO	N=O	0,115	631,7
CO	C≡O	0,113	1075,0

Drei- und vieratomige Moleküle				
Formel	Bindungs- winkel φ in Grad	Bindung	Kernabstand <i>r</i> in nm	Mittelwert der molaren Dissoziationsenthalpie der Bindung $\Delta_D H$ in kJ · mol ⁻¹
H ₂ O	105	HO—H	0,096	460,9
H ₂ S	92	HS—H	0,133	364,6
NH ₃	107	H ₂ N—H	0,101	391,0
CO ₂	180	OC=O	0,116	798,3
SO ₂	120	OS=O	0,143	497,8
SO ₃	120	O ₂ S=O	0,143	435,1

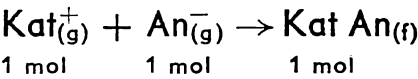
Anmerkung: Zur Ermittlung des Gesamtbetrages der Dissoziationsenthalpie der Bindungen im Molekül muß der Mittelwert der Dissoziationsenthalpie mit der Anzahl der Bindungen multipliziert werden.

Tabelle 21 Molare Sublimationsenthalpien einiger Stoffe

Formel des Stoffes	Molare Sublimations- enthalpie $\Delta_s H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Formel des Stoffes	Molare Sublimations- enthalpie $\Delta_s H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{f})$	0,90	$\text{HF}(\text{f})$	36,40
$\text{N}_2(\text{f})$	5,50	$\text{H}_2\text{O}(\text{f})$	46,44
$\text{O}_2(\text{f})$	7,11	$\text{NH}_3(\text{f})$	29,28
$\text{F}_2(\text{f})$	8,36	$\text{H}_2\text{S}(\text{f})$	21,33
$\text{Cl}_2(\text{f})$	29,28	$\text{CO}_2(\text{f})$	34,46
$\text{Br}_2(\text{f})$	41,84	$\text{SO}_2(\text{f})$	32,63
$\text{J}_2(\text{f})$	62,24	$\text{CS}_2(\text{f})$	75,40

Für die Beschreibung der Energetik der Bindung in Atomkristallen muß der Begriff der Atomisierungsenthalpie eingeführt werden (↗ S. 35). Ein Vergleich der betreffenden Werte mit der Sublimationsenthalpie von Molekülkristallen zeigt einen deutlichen Unterschied. Er ist darauf zurückzuführen, daß die Bindungen zwischen den Teilchen, die diese beiden verschiedenartigen Festkörpertypen bilden (Stoffe mit molekularer und nichtmolekularer Struktur) unterschiedlich fest sind. Man muß hierbei beachten, daß in Tabellen im allgemeinen die Werte der Atomisierungsenthalpie von Elementen angeführt werden. Daher ist die Anzahl an Beispielen hier sehr begrenzt. So beträgt die molare Atomisierungsenthalpie $\Delta_{\text{At}} H$ für Diamant $713,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Silizium $468,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Germanium $376,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Bor $548,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bei der Behandlung von Ionenkristallen ist der Begriff „Bildungsenthalpie des Kristallgitters“ einzuführen, deren Betrag der Reaktionsenthalpie des Prozesses



entspricht.

Die entsprechende Größe für den entgegengesetzt verlaufenden Prozeß trägt die Bezeichnung *Kristallgitterenergie* (↗ S. 44). Sie ist gleich der Energie, die zur Zerlegung von 1 mol des Kristalls in unendlich voneinander entfernte isolierte Ionen aufgebracht werden muß.

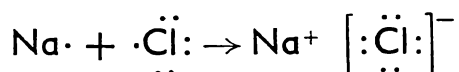
Beim Behandeln der Energetik von Ionenkristallen ist die Aufmerksamkeit der Schüler darauf zu lenken, daß die Bildungsenthalpie des Kristalls der Energetik bei der Bildung des festen Kristalls aus isolierten, sich im gasförmigen Zustand befindlichen Ionen entspricht. Ihr Betrag wird auf Standardbedingungen bezogen. Die thermochemische Gleichung für die Bildung des Kristalls aus Ionen widerspiegelt faktisch nur eine der Etappen, auf der die chemische Bildungsreaktion unter gewöhnlichen Bedingungen verläuft. So entspricht zum Beispiel die Bildungsenthalpie des Natriumchlorid-Kristalls der Reaktionsenthalpie des Prozesses



Die gesamte Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion des Kristalls aus den Elementen (festem Natrium und gasförmigem Chlor) setzt sich aus einer Vielzahl von Energieumwandlungen einer Reihe von Teilprozessen zusammen. Die Schüler sind daher mit der Berechnungsmethode für die Bildungsenthalpie von

Kristallgittern aus thermochemischen Daten nach BORN und HABER vertraut zu machen (↗ S. 44f.). Dies ist ein gutes Beispiel für die konkrete Anwendung des Wissens der Schüler über die Energetik, die die Gesetzmäßigkeiten der Struktur der Atome, der Moleküle und der Festkörper kennzeichnet. Die genannten Beispiele können auch im Zusammenhang mit den Halogenen behandelt werden.

Bei der Behandlung der Ionenbeziehung muß den Schülern deutlich gemacht werden, daß Schreibweisen wie



die tatsächlichen Wechselwirkungsprozesse der Stoffe in keiner Weise widerspiegeln. Sie sind lediglich ein Hilfsschema, das die Bindungsbildung unter der Voraussetzung illustriert, daß die Ausgangsteilchen isolierte Atome sind. Diese Präzisierung ist unbedingt notwendig, weil derartige Schemas oft als Reaktionsgleichungen ausgegeben werden. Letztere müssen aber Auskunft über die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte geben. Die angeführte Verfahrensweise entspricht daher keinesfalls der Wirklichkeit, da diese Reaktionen Wechselwirkungen zwischen den Stoffen sind, das heißt zwischen den Elementen, den Metallen, und den anderen, den Nichtmetallen. Die Energetik dieser Wechselwirkungen hängt von vielen quantitativen Parametern ab. So beträgt die Reaktionsenthalpie der Reaktion zwischen Natrium und Chlor $\Delta H = -410,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wenn sich der Natriumchloridkristall durch Vereinigung isolierter Natrium- und Chloratome bilden würde, so wäre die Enthalpieänderung $\Delta H = -640,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, das heißt, 1,5mal größer als experimentell beobachtet.

6. Entwicklung des Verständnisses für die Energetik chemischer Reaktionen bei der Behandlung von Nichtmetallen

Die systematische Behandlung des Unterrichtsstoffes im Fach Chemie beginnt mit den Nichtmetallen. Sie gründet sich auf die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems der Elemente von D. I. MENDELEJEV und der Theorie von der Struktur der Stoffe. Die Behandlung der Chemie der Nichtmetalle eröffnet daher große Möglichkeiten, um das Wesen chemischer Reaktionen im Lichte dieser modernen Vorstellungen zu erläutern.

6.1. Behandlung der Halogene

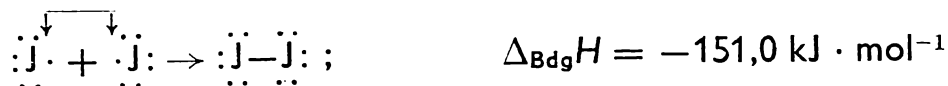
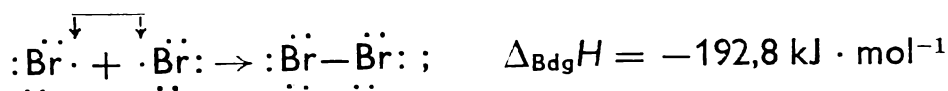
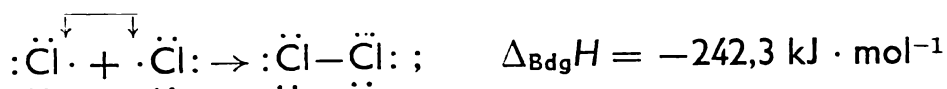
Bei der Kennzeichnung des Atombaus der Halogene wird allgemein dessen Ähnlichkeit hervorgehoben, die durch den gleichen Bau der Außenschale (s^2p^5) bedingt ist. Die Unterschiede werden durch die verschiedenen Zahlen dieser Niveaus deutlich.

Die Elektronenaffinität ist ein quantitatives energetisches Merkmal der isolierten Halogenatome. Mit diesem Begriff sind die Schüler bereits bei der Behandlung des Periodensystems vertraut gemacht worden. In der jetzigen Phase des Unterrichts ist es daher angebracht, eine Tabelle zu benutzen, die die Zahlenwerte dieser Größe enthält. Ferner ist herauszustellen, daß das Chloratom die größte Elektronenaffinität besitzt. Diese Tatsache wird am besten folgendermaßen erklärt: Der Radius des Fluoratoms (das Element Fluor steht in der zweiten Periode des Periodensystems) ist bedeutend kleiner als der Radius des Chloratoms. Das führt zu einer wesentlich höheren Elektronendichte beim Fluoratom und somit zu einem etwas geringeren Wert der Elektronenaffinität. Als weiteres quantitatives Merkmal kann die Bildungsenthalpie von chemischen Bindungen mit anderen Atomen dienen. Als Beispiel kann man die Bildungsenthalpien der Halogen-Wasserstoff-Bindungen betrachten:



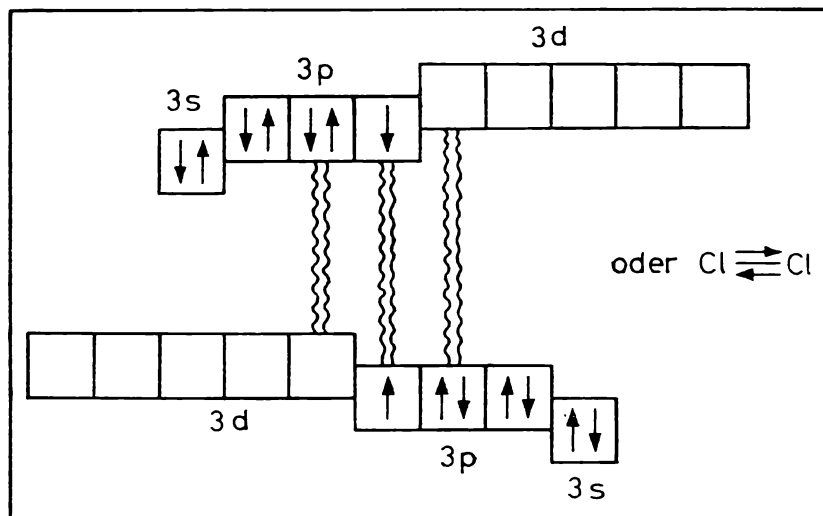
Beim Vergleich der Bildungsenthalpien für die Bindungen gelangen die Schüler zu der Schlußfolgerung, daß die chemischen Bindungen zwischen den Atomen in den Molekülen vom Fluorwasserstoff zum Jodwasserstoff immer weniger fest sind.

Das Vorhandensein eines einzigen ungepaarten Elektrons in der äußeren Schale der Halogenatome gestattet die Annahme, daß die zweiatomigen Moleküle durch Überlappen der p-Orbitale, die durch die ungepaarten Elektronen der sich vereinigenden Atome gebildet werden, zustande kommen. Es ist bereits bekannt, daß ein solcher Prozeß von einer Verringerung der Energie des Systems begleitet ist, daß heißt, er verläuft exotherm. Die Größe der Bildungsenthalpie einer Bindung (atomare Bildungsenthalpie) gibt Auskunft darüber, wie fest diese Bindungen sind. Auf der Grundlage der Angaben in Tabelle 19 (↗ S. 98) können die Schüler daher folgende Schemas aufstellen:



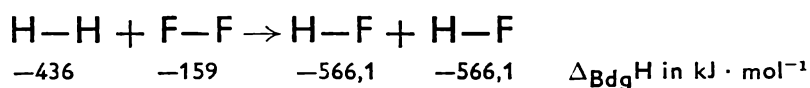
Beim Vergleich dieser Bildungsenthalpien kann man erkennen, daß in den Chlormolekülen die Bindung am stärksten ist. Der größere Wert beim Chlormolekül kann durch die Bildung von zwei zusätzlichen Bindungen nach dem Donator-Akzeptor-Mechanismus durch ein einsames Elektronenpaar des einen

Atoms und ein freies d-Orbital des anderen erklärt werden. Dies läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



Mit Vergrößerung der die Moleküle bildenden Atome werden diese Donator-Akzeptor-Bindungen zunehmend schwächer. (Daher sind sie am meisten beim Chlor ausgeprägt.)

Der Zusammenhang zwischen Bildungsenthalpie der chemischen Bindung und der Reaktionsfähigkeit der Stoffe läßt sich bei der Behandlung der chemischen Eigenschaften der Halogene erörtern. Hierzu ist es angebracht, die Energetik der Reaktion des Wasserstoffs mit Fluor zu betrachten:



Zur Spaltung der Bindungen in den Ausgangsstoffen werden insgesamt $595 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt. Durch die Bildung der neuen Bindungen in den Reaktionsprodukten werden insgesamt $1132,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt.

Die energetische Bilanz ist gleich:

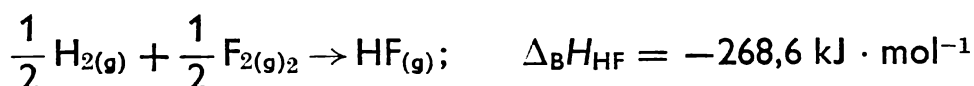
$$\Delta_{\text{R}}H = [-1132,2 - (-595,0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -537,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Bezogen auf ein Mol des gebildeten Fluorwasserstoffs erhält man:

$$\Delta H = - \frac{537,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = -268,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das Ergebnis entspricht der Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion von 1 mol Fluorwasserstoff bei Standardbedingungen, oder, was dasselbe ist, der Bildungsenthalpie dieses Stoffes (↗ Tabelle 5, S. 24).

Anhand der Zahlenwerte gelangen die Schüler zu der Schlußfolgerung, daß die chemische Bindung in den Molekülen der Reaktionsprodukte fester ist als in den Molekülen der Ausgangsstoffe und daß die auf ein Mol Teilchen des Reaktionsproduktes bezogene Differenz zwischen den Summen der Bildungsenthalpien der Bindungen in den Reaktionsprodukten und denen der Ausgangsstoffe gleich der Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion ist:



Diese Zusammenhänge können durch ein Energieschema (Abb. 11) illustriert werden.

Diese Überlegungen führen zu dem Schluß, daß die Reaktion der beiden Elemente Wasserstoff und Fluor unter Bildung von Fluorwasserstoff ein Prozeß ist, bei dem chemische Bindungen gespalten werden und andere, festere Bindungen entstehen. Das Reaktionsprodukt dieses Prozesses hat einen im Vergleich zu den Ausgangsstoffen geringeren Energievorrat. Die Reaktion des Wasserstoffs mit dem Fluor verläuft daher außerordentlich heftig. Sogar bei einer Temperatur von $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ reagiert Fluor mit Wasserstoff, wobei die Reaktion explosionsartig erfolgt.

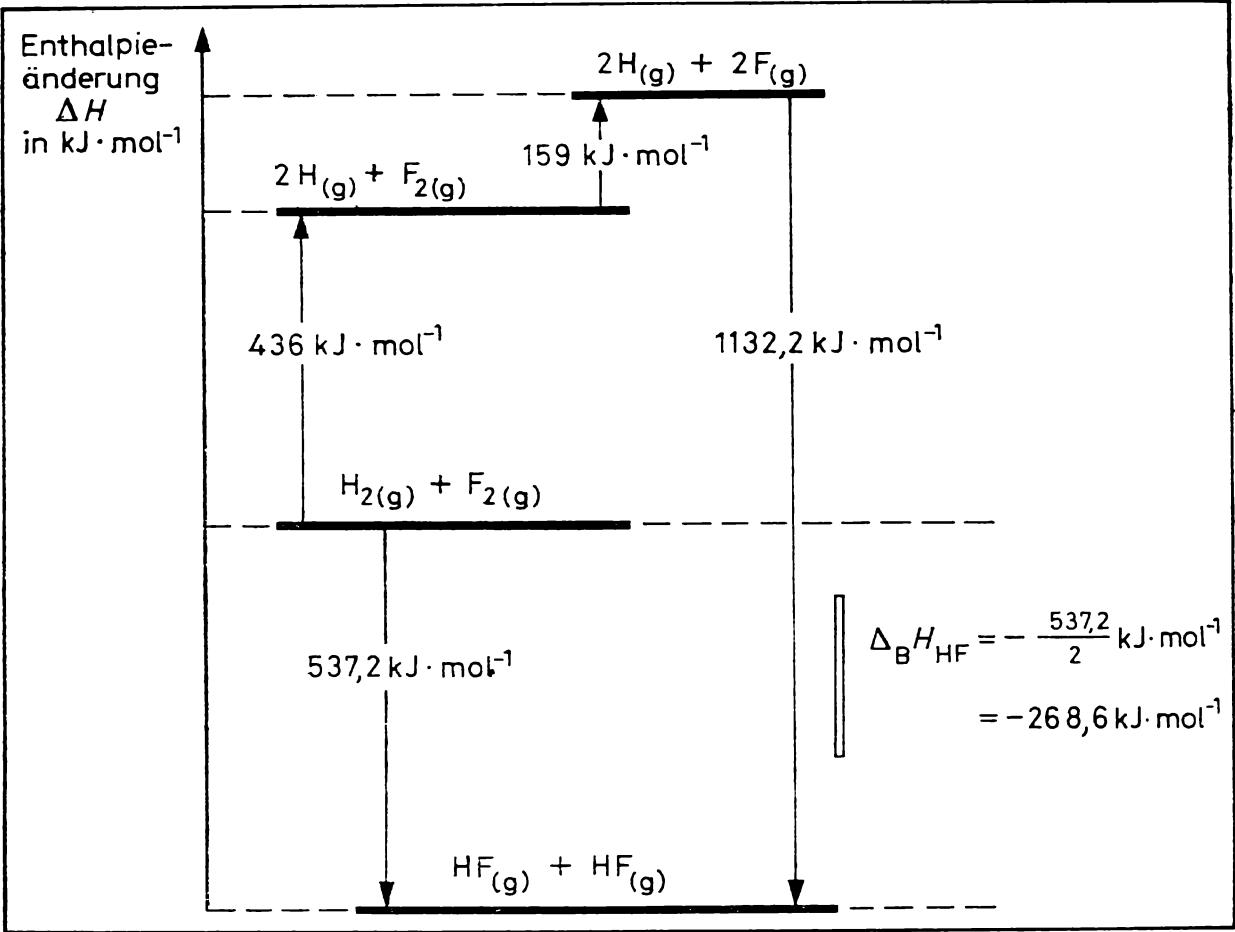


Abb. 11 Energieschema für die Bildung von Fluorwasserstoff

Nun wird den Schülern die Frage vorgelegt: Wie ist die Energetik bei der Reaktion von Chlor mit Wasserstoff? Auf der Grundlage der uns bekannten Werte für die Bildungsenthalpien der Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe und in den der sich bildenden Reaktionsprodukte erhält man:

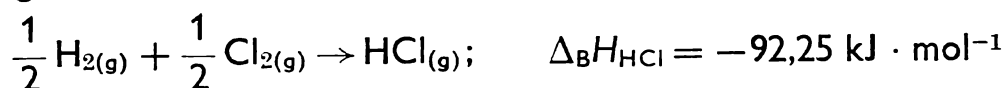
$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{H}-\text{H} & + & \text{Cl}-\text{Cl} & \rightarrow & \text{H}-\text{Cl} & + & \text{H}-\text{Cl} \\
 \underbrace{-436}_{-678,3} & & \underbrace{-242,3}_{-678,3} & & \underbrace{-431,4}_{-431,4} & & \underbrace{-431,4}_{-862,8} & \Delta_{\text{Bdg}}H \text{ in kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{array}$$

$$\Delta_R H = [-862,8 - (-678,3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -184,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bezogen auf ein Mol Chlorwasserstoffmoleküle ergibt sich:

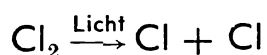
$$\Delta_B H_{\text{HCl}} = - \frac{184,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = -92,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Es gilt folglich:

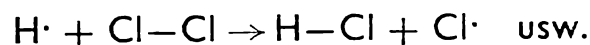
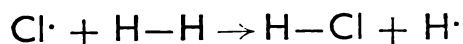


Daraus folgt wiederum, daß die chemischen Bindungen in den Chlorwasserstoffmolekülen fester sind als die Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe (Summe ihrer Bildungsenthalpien der Bindungen). Daher verläuft die Bildung des Chlorwasserstoffs aus den Elementen Wasserstoff und Chlor exotherm.

Andererseits lassen sich jedoch keinerlei Anzeichen einer chemischen Reaktion erkennen, wenn man Wasserstoff und Chlor miteinander vermischt. Es taucht folgende Frage auf: Warum bilden sich nicht die Stoffe mit den festeren chemischen Bindungen? Oder anders ausgedrückt: Warum verläuft der Prozeß nicht, der zur Verringerung des Energievorrats im System führen würde? Damit die Schüler auf diese Frage antworten können, wird ihnen empfohlen, die Bildungsenthalpien der Bindungen in den Molekülen des Chlors und des Fluors zu vergleichen. Der Vergleich zeigt, daß die Bindungen in den Chlormolekülen etwa 1,5mal fester sind als die in den Fluormolekülen. Daher kann der Zusammenstoß der Fluormoleküle mit Wasserstoffmolekülen zu einer Schwächung oder sogar zur Spaltung der Bindung zwischen den Atomen im Fluormolekül führen. Der Zusammenstoß von Chlormolekülen mit Wasserstoffmolekülen (unter Bedingungen des Normzustandes) führt offensichtlich nicht zu einem analogen Ergebnis. Die Moleküle fliegen nach dem Zusammenstoß in verschiedene Richtung auseinander und bleiben dabei unverändert. Die Umwandlung des Gemisches aus Chlor und Wasserstoff in Chlorwasserstoff ist folglich durch eine besondere „Barriere“ behindert. Um diesen Prozeß zu realisieren, ist eine äußere Einwirkung notwendig, die auf eine Schwächung der Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe gerichtet ist. Dies kann durch Belichten des Gemisches mit einem Magnesiumblichtlicht oder durch Erwärmen mit dem Brenner erfolgen. Dadurch wird die Spaltung der Chlormoleküle in Chloratome gefördert:

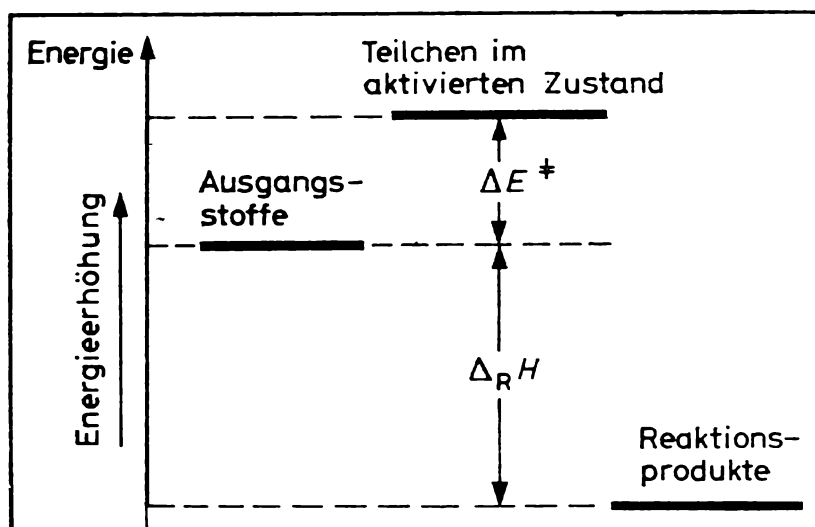


Die Wechselwirkung der Chloratome mit den Wasserstoffmolekülen verläuft wesentlich leichter, da hierbei nicht mehr die Bindung Cl—Cl gespalten werden muß. Die Chloratome haben ein ungepaartes Elektron und sind bestrebt, das fehlende Elektron aufzunehmen, wobei sie eine Kette von Umwandlungen einleiten:



Auf Grund dieser Überlegungen erkennen die Schüler: Die Möglichkeit der Bildung festerer chemischer Bindungen wird nicht immer realisiert, da das Spalten der Bindungen in den Ausgangsstoffen in einer Reihe von Fällen die Erhöhung des Energievorrats in diesen Stoffen erfordert. Die *zusätzliche* Energie, über die die Ausgangsstoffe verfügen müssen, damit eine Reaktion zwischen ihnen in Gang kommt, wird *Aktivierungsenergie* genannt. Eine anschauliche Vorstellung von diesem Sachverhalt vermittelt Abbildung 12, in der die Änderung der Energie des Systems für eine exotherme Reaktion, zum Beispiel bei

Abb. 12 Allgemeines Energieschema für viele chemische Reaktionen (exothermer Ablauf): Die Energiedifferenz ΔE^\ddagger entspricht der Aktivierungsenergie, die Energiedifferenz $\Delta_R H$ ist die Reaktionsenthalpie

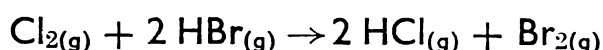


der Reaktion von Chlor mit Wasserstoff, dargestellt ist. Der Verlauf dieser Reaktion nach einem Kettenmechanismus ist wesentlich wahrscheinlicher, als die Reaktion infolge unmittelbarer Zusammenstöße der Moleküle. (Berechnungen zeigen, daß die Reaktion zwischen den Molekülen bei einer Temperatur von $T = 600\text{ K}$ mit einer tausendmal geringeren Geschwindigkeit verläuft als die Kettenreaktion.)

Eine derartig ausführliche Darlegung des Problems wurde gewählt, um die Grenzen der Anwendung elementarer Vorstellungen zur Energetik chemischer Reaktionen im Unterricht der Oberschule zu zeigen. Den Schülern ist unbedingt bewußtzumachen, daß die auf der Grundlage des Gesetzes von der Erhaltung der Energie berechneten Reaktionsenthalpien und Energiebilanzen lediglich Schlußfolgerungen über die prinzipielle Realisierungsmöglichkeit eines freiwilligen Prozesses zulassen. Sie gestatten jedoch keinerlei Aussagen darüber, wie und mit welcher Geschwindigkeit dieser Prozeß unter bestimmten konkreten Bedingungen ablaufen wird. Anders ausgedrückt: Die Thermodynamik gibt lediglich Antwort auf die Frage nach der Realisierungsmöglichkeit eines freiwilligen Prozesses in der durch den Reaktionspfeil angegebenen Richtung. Die Betrachtung der chemischen Reaktionsmechanismen sowie der Reaktionsgeschwindigkeit zählt zu den Aufgaben der chemischen Kinetik. Dies ist beim Anwenden der Energetik für das Beschreiben der verschiedenen Reaktionen unbedingt zu beachten. Es ist auch notwendig, darauf hinzuweisen, daß chemische Reaktionsgleichungen nur die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte, nicht aber die Reaktionsmechanismen zum Ausdruck bringen. Ohne experimentelle Bestätigung oder theoretische Berechnungen ist die Behandlung des Mechanismus chemischer Reaktionen nicht möglich. Berechnungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung nach dem Kettenmechanismus tausendmal größer ist als die Geschwindigkeit derselben Reaktion nach dem molekularen Mechanismus. Andererseits verläuft die Reaktion zwischen Wasserstoff und Joddampf über den normalen molekularen Mechanismus. Bei einer Temperatur von $T = 700\text{ K}$ ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion zweihundertmal größer als die Reaktionsgeschwindigkeit derselben Stoffe, wenn die Reaktion nach dem Kettenmechanismus abläuft. Es ist daher zweckmäßig, zunächst den chemischen Prozeß hauptsächlich ausgehend von den Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der Reak-

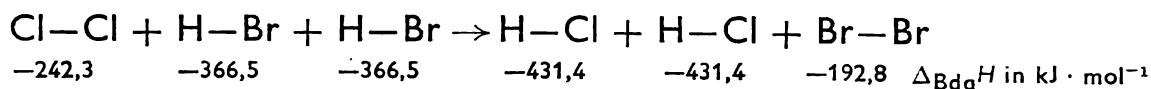
tionsprodukte zu betrachten, was auch der Behandlung der Energetik entspricht. Der Begriff des Reaktionsmechanismus ist komplizierter und kann nur an einigen einfachen Beispielen in qualitativer Form veranschaulicht werden. Eine quantitative Kennzeichnung erfordert die Kenntnis einer ganzen Reihe von Gesetzmäßigkeiten der chemischen Kinetik, die durch mathematische Gleichungen beschrieben werden, für deren Verständnis die Schüler ungenügende Voraussetzungen haben.

Die nun folgende Erörterung einiger methodischer Fragen bezieht sich nur auf die Behandlung der energetischen Betrachtung. Ein gutes Beispiel für ein derartiges Herangehen bei der Verallgemeinerung der Eigenschaften der Halogene kann das Betrachten ihrer Reaktionen mit Halogenwasserstoffen sein. Auf der Grundlage bereits bekannter Daten zur Energetik über die Bindung in Halogenwasserstoffmolekülen sollten die Schüler eine Antwort auf die Frage finden, ob zum Beispiel die Reaktion zwischen freiem Chlor und Bromwasserstoff gemäß der Gleichung



verlaufen kann.

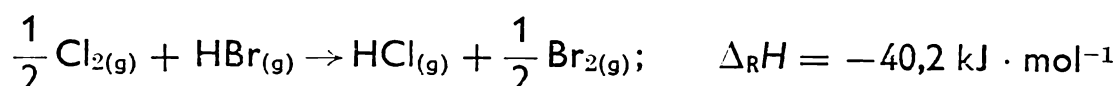
Dazu wird folgendes Schema aufgestellt:



Der Energieaufwand für die Bindungsspaltung beträgt $\Delta H = 975,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im Ergebnis der Bindungsbildung werden $1055,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt. Die Summe der Bildungsenthalpien der Bindungen in den Molekülen der Reaktionsprodukte sind fester und größer als die der Ausgangsstoffe. Die Reaktionsenthalpie beträgt somit:

$$\Delta_R H = [-1055,7 - (-975,3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -80,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

So ist die Reaktionsenthalpie; bezogen auf ein Mol Moleküle des sich bildenden Chlorwasserstoffs, gleich $\Delta_R H = -40,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

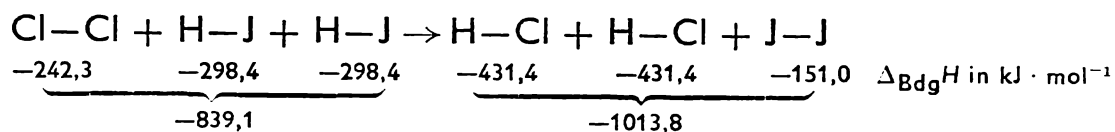


Eine experimentelle Bestätigung für den Ablauf dieser Reaktion kann auf folgende Weise gegeben werden.

Experiment: Ein Standzylinder wird mit gasförmigem Bromwasserstoff gefüllt, ein anderer mit Chlor. Auf den mit einer Glasplatte verschlossenen Standzylinder mit Chlor wird mit dem Boden nach oben der Standzylinder mit Bromwasserstoff gestellt (ebenfalls mit einer Glasplatte verschlossen). Anschließend werden die Glasplatten entfernt. Man beobachtet eine heftig verlaufende Reaktion, wobei Bromdämpfe freigesetzt werden (Verwendung eines weißen Hintergrundes).

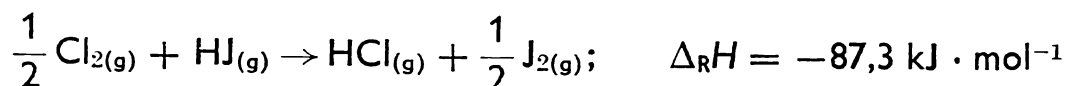
Durch das Beobachten des Experiments gelangen die Schüler zu der Erkenntnis, daß die Bildung der Stoffe, deren Bindungen insgesamt fester sind als die der Ausgangsstoffe, im vorliegenden Fall ohne irgendwelche Hindernisse abläuft. Bei der Behandlung der Frage nach der Möglichkeit einer Wechselwirkung des Chlors mit Jodwasserstoff kann das analoge Problem gestellt werden. Aus-

gehend von einer vorgeschlagenen Reaktionsgleichung werden folgende Berechnungen ausgeführt:



$$\Delta_{\text{R}}H = [-1013,8 - (-839,1)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -174,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

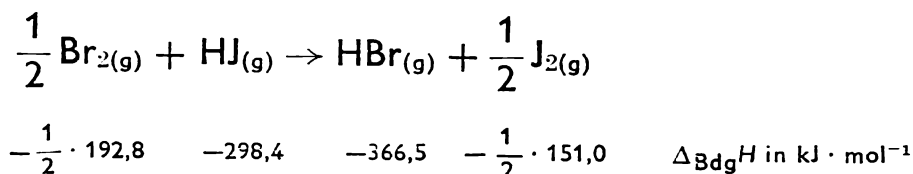
oder



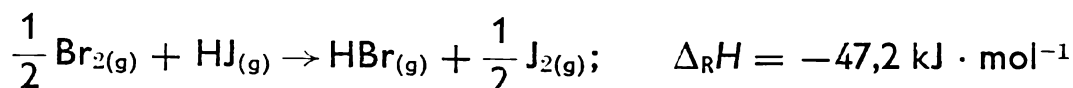
Auch in diesem Falle bestätigt das Experiment den freiwilligen Verlauf dieser Reaktion.

Experiment: Ein Standzylinder wird mit gasförmigem Jodwasserstoff gefüllt, ein anderer mit Chlor. Auf den mit einer Glasplatte verschlossenen Standzylinder mit Chlor wird der mit Jodwasserstoff gefüllte mit dem Boden nach oben gestellt (ebenfalls mit einer Glasplatte verschlossen). Anschließend werden die Glasplatten entfernt. Man beobachtet eine heftig verlaufende Reaktion, wobei Joddämpfe freigesetzt werden (Verwendung eines weißen Hintergrundes).

Die angeführten Beispiele können noch durch die Bestimmung der Möglichkeit des Verlaufs der Reaktion zwischen Bromdämpfen und Jodwasserstoff ergänzt werden. Da die Schüler jetzt bereits über einige Übung verfügen, können sie die Antwort auf die gestellte Frage auf kürzerem Wege ermitteln:



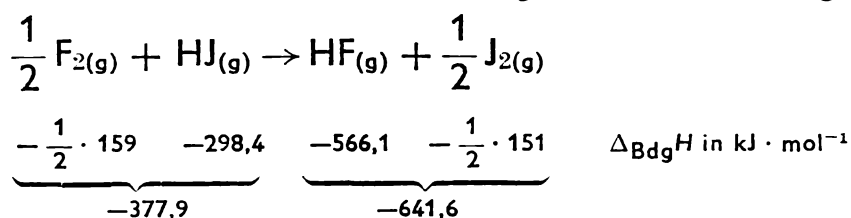
$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{R}}H &= \left[-366,5 + \left(-\frac{1}{2} \cdot 151,0 \right) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\
 &\quad - \left[-\frac{1}{2} \cdot 192,8 + (-298,4) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -47,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$



Beim Vermischen von Bromdämpfen mit Jodwasserstoff beobachtet man die Bildung von Joddämpfen. (Ein Experiment wird analog den bisher beschriebenen durchgeführt.)

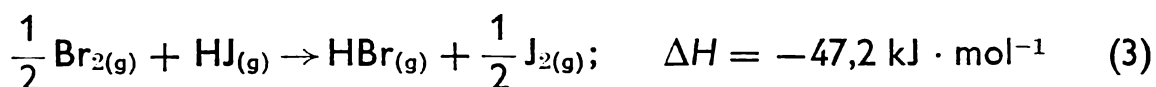
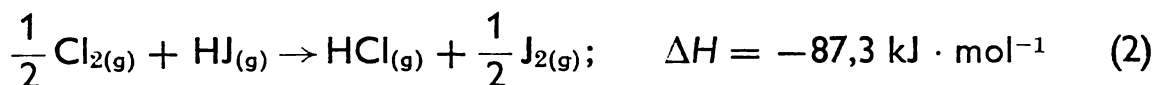
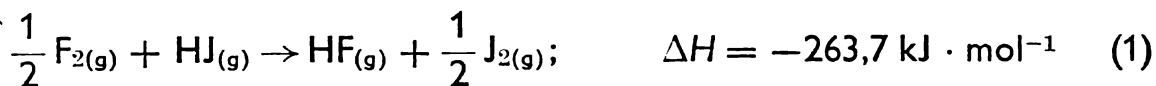
Man gelangt relativ leicht zu der Schlußfolgerung, daß die Reaktionsenthalpie der Reaktion von Fluor mit Jodwasserstoff noch größer ist als die der bereits betrachteten Reaktion von Chlor mit Jodwasserstoff. In der Tat ist die Bindung in den Fluormolekülen weniger fest, als die in den Chlormolekülen; die Bindung in den Molekülen des Fluorwasserstoffs ist fester als die in den Molekülen des

Chlorwasserstoffs. Das wird aus der folgenden Berechnung deutlich:



$$\Delta_{\text{R}}H = [-641,6 - (-377,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -263,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stellt man nun die folgenden thermochemischen Gleichungen gegenüber:



so folgt daraus, daß die Reaktionsfähigkeit der Halogene in den betrachteten Reaktionen in der Richtung

$\text{F}_{2(\text{g})} - \text{Cl}_{2(\text{g})} - \text{Br}_{2(\text{g})} - \text{J}_{2(\text{g})}$
abfällt.

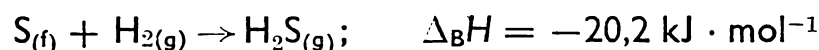
6.2. Behandlung des Schwefels

Bei der Behandlung der Kristallgitterstruktur des rhombischen Schwefels (in den Gitterpunkten befinden sich achttatomige Moleküle S_8) muß darauf hingewiesen werden, daß die Atomisierungsenthalpie dieses Stoffes $\Delta_{\text{At}}H_{\text{S(krist.)}} = 273,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt.

Beim Beantworten der Frage nach der Möglichkeit einer Reaktion von Metallen mit Schwefel geht man davon aus, daß die Vereinigungsreaktion von Metallen mit Schwefel exotherm verläuft, das heißt die Bildungsenthalpie der Sulfide ist negativ. Die chemische Bindung in den Sulfidkristallen ist fester als die in den Ausgangselementen zusammengekommen, zum Beispiel:



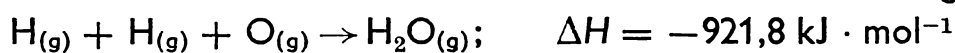
Alle diese Reaktionen laufen leicht ab, wenn das Gemisch der reagierenden Stoffe vorher erwärmt wird. Anders ausgedrückt, die Aktivierungsenergie dieser Reaktionen ist gering. Die Bildungsenthalpie für die Reaktion von Schwefel mit Wasserstoff ist wesentlich kleiner:



Die Bildung von Schwefeldioxid verläuft stark exotherm:



Bei der Behandlung der Eigenschaften von Schwefelwasserstoff kann man etwas ausführlicher auf die Energetik seiner Bildung eingehen. Dazu muß man die entsprechenden Größen für die Bildung von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff aus isolierten Atomen und aus den Elementen miteinander vergleichen:



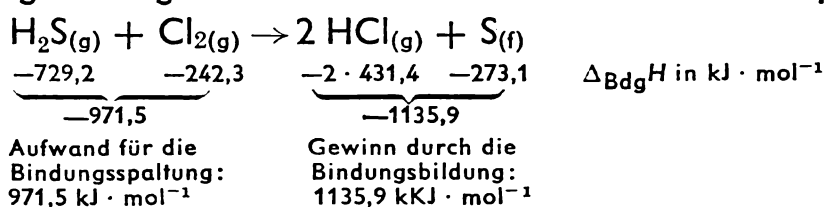
Beim Vergleich dieser energetischen Werte erkennen die Schüler, daß sich die Reaktionsfähigkeit der isolierten Schwefelatome nicht so sehr von der der isolierten Sauerstoffatome unterscheidet, wie es bei den Elementen beobachtet wird. Die Bildungsenthalpie der Bindungen zwischen den Atomen in diesen Stoffen kann berechnet werden, wenn man die angeführten Werte durch zwei teilt:

$$\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{H}-\text{O}} = - \frac{921,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = -460,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_{\text{Bdg}} H_{\text{H}-\text{S}} = - \frac{729,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = -364,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daß die Bindung H—O im Vergleich zu H—S fester ist, läßt sich in diesem Fall durch den größeren Kernabstand in der Bindung H—S begründen, der seinerseits durch den größeren Atomradius des Schwefelatoms im Vergleich zum Atomradius des Sauerstoffatoms bedingt ist. Die Kernabstände betragen $r_{\text{H}-\text{O}} = 0,096 \text{ nm}$ beziehungsweise $r_{\text{H}-\text{S}} = 0,133 \text{ nm}$ ¹.

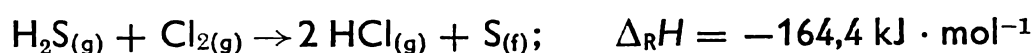
Beim Vergleich von Schwefelwasserstoff mit Chlorwasserstoff (der Wasserstoffverbindung des in der Periode benachbarten Elements) wird deutlich, daß die Bindung H—S ($-364,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) weniger fest als die Bindung H—Cl ($-431,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Das legt die Vermutung nahe, daß Schwefelwasserstoff mit Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff HCl und Schwefel reagieren kann. Bei der Lösung dieses Problems geht man von der voraussichtlichen Reaktionsgleichung aus und berechnet die Reaktionsenthalpie:



Die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Differenz:

$$\Delta_{\text{R}} H = [-1135,9 - (-971,5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -164,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Die Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit Chlor ist daher ein Prozeß, bei dem Stoffe mit festeren Bindungen gebildet werden:

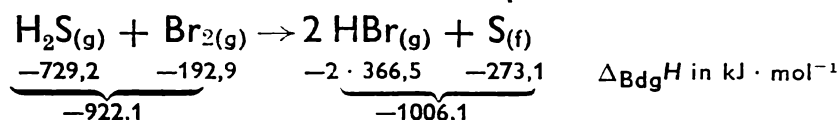


Als Kriterium für die Bestätigung der auf der Grundlage theoretischer Gesetzmäßigkeiten abgeleiteten Voraussagen dient auch in diesem Fall das Experiment.

¹ Die Kernabstände sind nicht allein ausschlaggebend. Das beweist ein Vergleich der Bindung H—Cl mit der Bindung H—N; die Bindung H—Cl ist fester, obwohl der Kernabstand H—Cl größer ist als der in der Bindung H—N.

Experiment: Auf einen mit Schwefelwasserstoff gefüllten und mit einer Glasplatte verschlossenen Standzylinder wird ein ebensolcher mit Chlor gefüllter Standzylinder (ebenfalls mit einer Glasplatte verschlossen) gestellt. Nach der Entfernung der Glasplatten beobachtet man eine Entfärbung des Chlors und die Bildung von kleinen Schwefelkristallen an den Wänden der Standzylinder. Bei der Trennung der Standzylinder kann man den Chlorwasserstoff-, „Nebel“ feststellen.

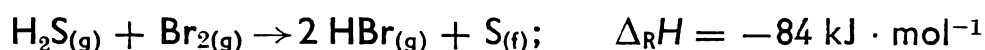
Ebenso kann man die Frage nach der Möglichkeit und der tatsächlichen Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Bromdampf beantworten.



$$\Delta_{\text{R}}H = [-1006,1 - (-922,1)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Auch in diesem Falle sagt die Theorie voraus, daß der Verlauf des angenommenen Prozesses möglich ist.

Im Ergebnis der Reaktion werden Stoffe mit festeren Bindungen gebildet. Daher muß die betrachtete Reaktion — genau wie im vorher untersuchten Fall — exotherm verlaufen:



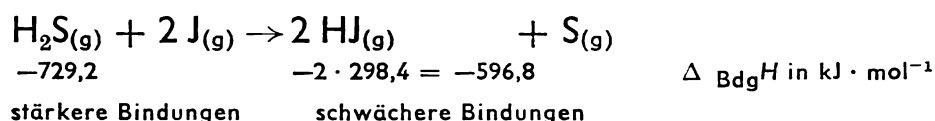
Im vorliegenden Fall unterscheidet sich die Festigkeit der beiden H—S-Bindungen kaum von der Festigkeit der beiden Bindungen H—Br. Den wesentlichen Anteil am Zustandekommen dieser Reaktion trägt in diesem Fall der bedeutend größere Unterschied zwischen den Bindungen im kristallinen Schwefel (Atomisierungsenthalpie $\Delta_{\text{At}}H_{\text{S(krist.)}} = 273,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und in den Brommolekülen (Dissoziationsenthalpie der Bindungen $\Delta_{\text{D}}H_{\text{Br}_{2(\text{g})}} = 192,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Auch mit flüssigem Brom würde die Reaktion exotherm verlaufen. Die Reaktionsenthalpie beträgt in diesem Fall $\Delta_{\text{R}}H = -54,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Grund für die geringere Reaktionsenthalpie liegt darin, daß die Bindungsspaltung im flüssigen Brom etwas mehr Aufwand erfordert, und zwar $(192,9 + 30,9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 223,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (30,9 kJ · mol⁻¹ beträgt die Standardverdampfungsenthalpie des Broms).

Zur Klärung des Problems, ob ein derartiger Prozeß tatsächlich abläuft, wird wiederum ein Experiment durchgeführt.

Experiment: Zwei Standzylinder werden übereinander gestellt: der untere enthält Schwefelwasserstoff, der obere ist mit Bromdampf gefüllt (beide Standzylinder sind mit Glasplatten verschlossen). Nach der Entfernung der Glasplatten beobachtet man eine Entfärbung und die Bildung von Schwefelkristallen an den Standzylinderwänden.

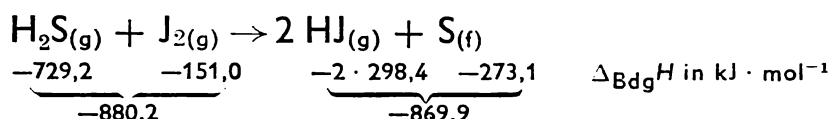
Anschließend wird den Schülern vorgeschlagen, eine ähnliche Betrachtung über die Möglichkeit der analogen Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Joddämpfen durchzuführen.

Ein Vergleich der Bindungen von H—S und H—I zeigt, daß ein derartiger Prozeß energetisch unvorteilhaft ist:



Diese Schlußfolgerung gilt nur für die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit isolierten Jodatomen, wodurch dementsprechend auch isolierte Schwefelatome

entstehen würden. Um die Verhältnisse exakt zu beschreiben, sind daher unbedingt auch die Bindungen in den Jodmolekülen und den Schwefelkristallen zu berücksichtigen.



Eine derartige Reaktion kann folglich nicht realisiert werden, da sich bei ihrem angenommenen Verlauf Stoffe bilden, deren Bindungen insgesamt weniger fest sind als die der Ausgangsstoffe. Hinzu kommt noch, daß die Entropie der Ausgangsstoffe etwas größer ist als die der angenommenen Reaktionsprodukte.

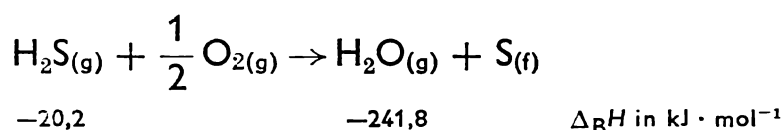
Noch unrealer ist offensichtlich die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit festem Jod, bei dem die Bindungen noch fester sind als in den $\text{J}_{2(\text{g})}$ -Molekülen (Differenz $62,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die betrachteten Beispiele zeigen, daß Jod ein schwächeres Oxydationsmittel als die übrigen Halogene ist und daher in Abwesenheit von Wasser Schwefelwasserstoff nicht oxydieren kann. Man kann daher nicht eindeutig die oxydierenden Eigenschaften der Halogene voraussagen, indem man lediglich von der Tendenz ihrer Atome zur Anlagerung eines Elektrons ausgeht, wie es im Unterricht häufig versucht wird.

Beim Untersuchen der Möglichkeit einer Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff gelangen die Schüler, ausgehend von der Energetik der Bindungen $\text{H}-\text{S}$ und $\text{H}-\text{O}$, zu der Schlußfolgerung, daß die Bildung von Wasserdampf bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff energetisch vorteilhaft ist. Für eine fundiertere Beurteilung ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß die Bindungen in den Molekülen des Oxydationsmittels und auch in denen der Reaktionsprodukte der Schwefelwasserstoffoxydation unterschiedlich fest sind. Man kann sich leicht denken, daß das erste Oxydationsprodukt des Schwefelwasserstoffs Schwefel sein wird. Dazu läßt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:

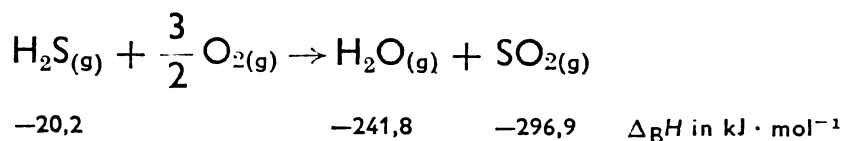


Die halbe Dissoziationsenthalpie von Sauerstoff beträgt $\frac{1}{2} \Delta_{\text{D}}H_{\text{O}_{2(\text{g})}} = 124,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, das ist weniger als die Atomisierungsenthalpie des Schwefels, die $\Delta_{\text{At}}H_{\text{S}(\text{krist.})} = 273,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Es kann daher festgestellt werden, daß die gegebene Reaktion energetisch vorteilhaft ist (die Bindungen in den Reaktionsprodukten sind fester als in den Ausgangsstoffen). Die Reaktionsenthalpie läßt sich mit Hilfe der Bindungsenthalpien von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff berechnen:



$$\Delta_{\text{R}}H = [-241,8 - (-20,2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -221,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der negative Wert der Reaktionsenthalpie zeugt davon, daß die sich bildenden Stoffe insgesamt durch festere Bindungen gekennzeichnet sind als die Ausgangsstoffe. Andererseits deutet das Fehlen von Anzeichen einer Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Sauerstoff darauf hin, daß die Realisierung des Prozesses infolge der relativ festen Bindungen in den Molekülen des Oxydationsmittels erschwert ist. Eine Erwärmung fördert die Überwindung der Aktivierungsschwelle und damit die Realisierung der Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, den Übergang zu den Stoffen mit festeren Bindungen. Um die Reaktion des Schwefelwasserstoffs bei Sauerstoffüberschuß zu betrachten, berechnen die Schüler die Reaktionsenthalpie mit Hilfe der entsprechenden Bildungsenthalpien:



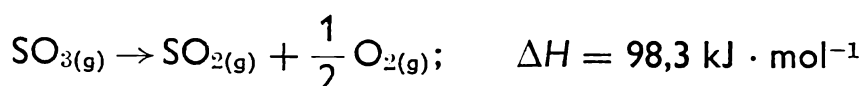
$$\Delta_{\text{B}}H = [(-296,9 - 241,8) - (-20,2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -518,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Offensichtlich entstehen bei dieser Reaktion Stoffe mit insgesamt festeren Bindungen. Die Reaktion kommt nach einer Erwärmung, die die Lockerung der verhältnismäßig festen Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffen fördert, in Gang.

Die Untersuchung der Energetik bei der Bildung der Schwefeloxide SO_2 und SO_3 ist von besonderem Interesse. Bekanntlich bildet sich bei der Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff (oder Luft) hauptsächlich Schwefeldioxid. Die Bildungsenthalpie dieses Stoffes beträgt $\Delta_{\text{B}}H_{\text{SO}_2} = -296,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Bildungsenthalpie des Schwefeltrioxids (im gasförmigen Zustand, bezogen auf Standardbedingungen) beträgt $\Delta_{\text{B}}H_{\text{SO}_3} = -395,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (↗ Tab. 1, S. 19).

Außerordentlich wichtig ist unseres Erachtens die Erklärung der wesentlich höheren thermischen Stabilität des Schwefeldioxids im Vergleich zum Schwefeltrioxid.

Schwefeltrioxid beginnt bei etwa 450°C in Schwefeldioxid und Sauerstoff zu zerfallen:



Bei 1200°C wird eine praktisch vollständige Zersetzung des Schwefeltrioxids gemäß obiger Reaktionsgleichung beobachtet. Andererseits wird die Zersetzung von Schwefeldioxid in Schwefel und Sauerstoff erst oberhalb 2000°C beobachtet.

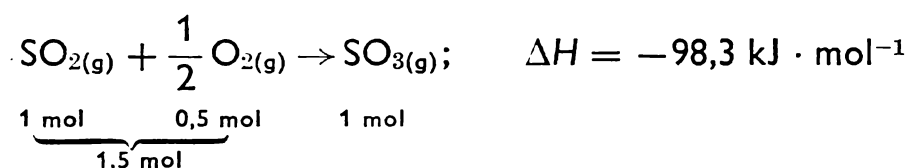
Diese Beispiele gestatten, den Schülern auf einfache Weise klarzumachen, daß in chemischen Prozessen die Einheit zweier verschiedener entgegengesetzt gerichteter Tendenzen zum Ausdruck kommt: einerseits die Vereinigung von Atomen zu Molekülen oder Kristallen und andererseits die ungeordnete Wärmebewegung der Atome und Moleküle die gegen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen wirkt. Die Vereinigung von Atomen, die mit einer Bildung chemischer Bindungen einhergeht, führt zu einer Verringerung der Energie des Systems; dagegen bewirkt die Wärmebewegung die Verteilung der Teilchen im Raum, wobei sich gleichzeitig ihr Vorrat an potentieller Energie vergrößert und die kinetische Energie verringert.

Bei chemischen Reaktionen bewirken die Anziehungskräfte zwischen den Atomen das Ausbilden geordneter Strukturen. Der Kristall ist ein Beispiel für eine ideale Anordnung von Atomen oder anderen Teilchen (Ionen, Moleküle).

Der andere Zustand, der durch Unordnung sowohl der Lage als auch der Richtung und der Geschwindigkeit der Teilchen charakterisiert ist, wird durch die Molekülbewegung hervorgerufen. Er wird *Zustand der maximalen Wahrscheinlichkeit* genannt.

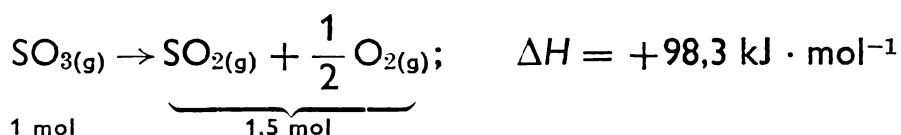
Bei tiefen Temperaturen tritt die Tendenz in Erscheinung, das Energieminimum durch die Bildung chemischer Bindungen zwischen den Atomen zu erreichen. Die Schüler gelangen zu der Erkenntnis, daß unter diesen Bedingungen (bei tiefen Temperaturen) exotherme Prozesse am wahrscheinlichsten sind. Bei hohen Temperaturen wirkt die Tendenz, den Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit (Zustand maximaler Unordnung) zu erreichen. Die Schüler kommen zu der Schlußfolgerung, daß unter den Bedingungen hoher Temperaturen endotherme Prozesse wahrscheinlicher sind. Diese Schlußfolgerungen werden durch die Untersuchung der Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid bestätigt.

Bei tiefen Temperaturen bilden sich aus 1,5 mol gasförmiger Ausgangsstoffe 1 mol Reaktionsprodukte:



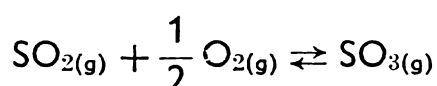
Der Prozeß verläuft daher in die Richtung der Bildung festerer Bindungen (Tendenz zum Energieminimum).

Bei hohen Temperaturen tritt die Tendenz zum Zustand der maximalen Wahrscheinlichkeit in Erscheinung. Die Teilchen streben nach einer Verteilung über den gesamten Raum. Eine Folge dieser Tendenz ist der Zerfall komplizierterer Teilchen (Moleküle) und die Bildung einfacherer Teilchen:



Der Bereich mittlerer Temperaturen wird offensichtlich durch einen Zustand charakterisiert, bei dem gleichzeitig beide Tendenzen wirken.

Den Schülern wird weiter mitgeteilt, daß Schwefeltrioxid bis 450 °C beständig ist. Bei 1200 °C wird ein praktisch vollständiger Zerfall in Schwefeldioxid und Sauerstoff beobachtet. Diese Tatsache erlaubt die Schlußfolgerung, daß im Bereich mittlerer Temperaturen (d. h. im Bereich zwischen 450 °C und 1200 °C) alle drei gasförmigen Stoffe Schwefeldioxid, Sauerstoff und Schwefeltrioxid nebeneinander existieren:

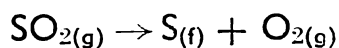


Es ist sehr wichtig, die Schüler darauf aufmerksam zu machen, daß die zweite Tendenz, die den Übergang des Systems in den Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit bedingt, vor allem bei solchen chemischen Reaktionen zu beobachten

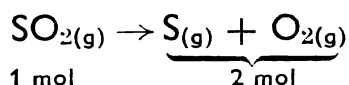
ist, die mit einer Vergrößerung der Stoffmengen gasförmiger Stoffe einhergehen. Daher sind die Schüler an folgende Reaktionen zu erinnern:

die Reaktionen vieler Metalle mit Säurelösungen, die bereits unter normalen Bedingungen ablaufen (in diesem Fall tritt der Einfluß beider Tendenzen in Erscheinung), und die Zersetzung einiger Metallhydroxide, die bei geringer Erwärmung abläuft (in erster Linie Einfluß der Tendenz zum Zustand der maximalen Wahrscheinlichkeit).

Nun muß noch der Grund für die verhältnismäßig große Beständigkeit des Schwefeldioxids gegenüber Erwärmung erklärt werden. Wenn man annimmt, daß die Zersetzung entsprechend der Gleichung



verläuft, so führt das nicht zu einer Vergrößerung der Anzahl der Moleküle gasförmiger Stoffe. Eine derartige Vergrößerung ist offensichtlich dann möglich, wenn durch den Zerfall entweder kleine Moleküle oder Atome des Schwefels entstehen. Letztere (die Schwefelatome) können jedoch nur bei Temperaturen oberhalb 2000 °C existieren. Bei dieser Temperatur kann der Zustand der maximalen Wahrscheinlichkeit erreicht werden, der mit der Vergrößerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe verbunden ist:



Die Bildung des Schwefeldioxids aus Schwefel und Sauerstoff ist daher bei tiefen Temperaturen von keiner Änderung der Unordnung begleitet. Der negative Wert der Bildungsenthalpie deutet darauf hin, daß hierbei eine bedeutende Verringerung des Energievorrats zu beobachten ist (die Bildungsenthalpie für Schwefeldioxid beträgt $\Delta_{\text{B}}H_{\text{SO}_2} = -296,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die Oxydation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid führt zu einer Verringerung der Unordnung und ist von einer wesentlich geringeren Reaktionsenthalpie begleitet ($\Delta H = -98,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Bei einer Erhöhung der Temperatur übertrifft daher die Tendenz zur maximalen Unordnung die Tendenz der Bildung festerer chemischer Bindungen.

Die Vorstellungen über den Einfluß der beiden Tendenzen (Streben nach einem Minimum an innerer Energie bzw. Enthalpie und Streben nach einem Maximum an Wahrscheinlichkeit) auf die Richtung des Ablaufs chemischer Prozesse lassen sich im Unterricht bei der Behandlung einer Reihe von Fragen der Theorie wäßriger Elektrolytlösungen und bei der Behandlung der Eigenschaften der Nichtmetalle der IV. und V. Hauptgruppe weiterentwickeln.

6.3. Behandlung des Stickstoffs

Die Behandlung von Gesetzmäßigkeiten der Energetik bei den verschiedensten Reaktionen führt die Schüler zu der Einsicht, daß das Untersuchen von Eigenschaften eines Elements auf folgende Weise erfolgen sollte:

a) Bereitstellen einer Vorstellung über Bau und kennzeichnende Merkmale der isolierten (freien) Atome des Elements;

- b) Kennzeichnen der Struktur und der Eigenschaften der Stoffe, die durch die Atome des betreffenden Elements gebildet werden;
- c) Untersuchen der Struktur und der Eigenschaften der wichtigsten Verbindungen, die Atome des betreffenden Elements sowie Atome anderer Elemente enthalten.

Dieses Vorgehen sichert das Lösen entsprechender Aufgaben im weiteren Verlauf des Chemielehrganges.

Dies soll etwas ausführlicher am Beispiel der Behandlung von Eigenschaften des Stickstoffs gezeigt werden. Ausgehend von der Stellung des Stickstoffs im Periodensystem der Elemente ziehen die Schüler Rückschlüsse auf den Bau des Atoms, die Verteilung der Elektronen in den Elektronenschalen und die Feinstruktur der äußeren Elektronenschale, die vereinbarungsgemäß mit $2s^2 2p^3$ gekennzeichnet wird. Das Vorhandensein von drei ungepaarten Elektronen prädestiniert das Atom zur Ausbildung von drei Bindungen. Auf der Grundlage der mittels Tabelle 20 (↗ S. 98) formulierten thermochemischen Gleichung



folgt aus dem großen Wert für die molare Bildungsenthalpie aller drei Bindungen im Ammoniakmolekül (atomare Bildungsenthalpie des Ammoniaks), daß die isolierten Stickstoffatome gegenüber Wasserstoffatomen sehr reaktionsfähig sind. Auch gegenüber Sauerstoffatomen sind Stickstoffatome verhältnismäßig reaktionsfähig:



Diese Energiebetrachtungen erlauben den Schluß, daß die chemischen Reaktionen des Stickstoffs mit anderen Atomen und Molekülen sehr heftig verlaufen würden, wenn Stickstoff unter normalen Bedingungen in atomarer Form (und nicht in molekularer Form) auftreten würde. Um zu überprüfen, inwieweit die Schüler diesen Sachverhalt verstanden haben, sollte man ihnen vorschlagen, die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von atomarem Stickstoff mit molekularem Wasserstoff zu berechnen. Dazu kann folgendes Schema aufgestellt werden:



Aufwand für die Bindungsspaltung:

$$\frac{3}{2} \cdot 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 654 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gewinn bei der Bindungsbildung:

$$1173 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = [-1173 - (-654)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -519 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus folgt, daß auch die Reaktion von atomarem Stickstoff mit molekularem Wasserstoff sehr heftig verlaufen müßte. Daran anschließend sollten die Schüler noch die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von atomarem Stickstoff und molekularem Sauerstoff berechnen. Schließlich könnte die Reaktion der Stickstoffatome untereinander betrachtet werden:



Die Schüler kommen zu der Erkenntnis: Der große negative Wert der Reaktionsenthalpie für die Molekülbildung ist ein Zeichen dafür, daß die chemische Bindung zwischen den Stickstoffatomen sehr fest ist. Die Aufmerksamkeit der

Schüler wird darauf gelenkt, daß das Stickstoffmolekül von allen bekannten zweiatomigen Molekülen das stabilste ist. Ferner lassen sich einige kennzeichnende Merkmale der Bindungen in Molekülen, die durch Stickstoff-, Sauerstoff- und Fluoratome gebildet werden, tabellarisch zusammenfassen (Tab. 22) und miteinander vergleichen.

Eine Analyse der Änderung dieser Größen in der Richtung vom Fluor zum Stickstoff führt zu folgenden Schlußfolgerungen: Mit Zunahme des negativen Wertes der Bildungsenthalpie der Bindung wächst auch die Anzahl der bindenden Elektronenpaare; mit einer Verringerung des Kernabstandes vergrößern sich die Bildungsenthalpie der Bindung sowie die Anzahl der Elektronenpaarbindungen.

Tabelle 22 Kennzeichnende Merkmale der Bindungen in den Molekülen des Stickstoffs, Sauerstoffs und Fluors

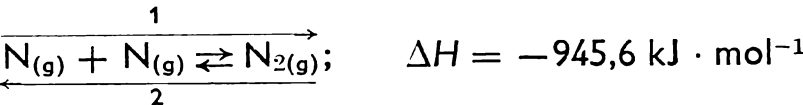
Kennzeichnende Merkmale der Bindungen	N ₂	O ₂	F ₂
Anzahl der bindenden Elektronenpaare	3	2	1
Bildungsenthalpie der Bindung $\Delta_{Bdg}H$ in kJ · mol ⁻¹	—945,6	—498,7	—159,0
Kernabstand r in nm	0,109	0,120	0,141

Um die Möglichkeit der Existenz von atomarem und molekularem Stickstoff zu begründen, geht man von der thermochemischen Gleichung aus, die den exothermen Ablauf der Molekülbildung kennzeichnet:



Hieraus ist die Tendenz, das Energieminimum zu erlangen, ersichtlich. Das heißt, die molekulare Form des Stickstoffs ist existent.

Der Zerfall des Moleküls in die Atome verläuft endotherm. Hierbei kommt die Tendenz zum Ausdruck, die maximale Unordnung zu erreichen. Die atomare Form des Stickstoffs existiert daher bei sehr hohen Temperaturen. Nun bezeichnen wir willkürlich die Richtung, in der die Tendenz zur Erlangung des Energieminimums wirkt, mit einem Pfeil und der darüber gestellten Zahl 1, hingegen die Richtung, in der die Tendenz zur Erreichung der maximalen Unordnung wirkt, mit einem Pfeil und der Zahl 2. Die Reaktionsgleichung sieht dann folgendermaßen aus:



Wie fest die Bindungen sind, wird auch durch folgende berechnete Werte deutlich: Beim Erwärmen von molekularem Stickstoff auf 8000 °C erhält man ein Gemisch aus 57 Vol% N und 43 Vol% N₂. Bei 3000 °C beträgt der thermische Dissoziationsgrad des molekularen Stickstoffs nur 0,1, das heißt nur 10% des molekularen Stickstoffs sind in Atome zerfallen.

Bei der Behandlung der Struktur des Stickstoffmoleküls ist die Bildung von σ - und π -Bindungen zu berücksichtigen und darauf aufmerksam zu machen, daß die π -Bindungen im Vergleich zur σ -Bindung fester sind. Das muß deshalb besonders hervorgehoben werden, weil die Rolle der π -Bindungen im Unter-

richt gewöhnlich nur bei den Molekülen organischer Stoffe behandelt wird. Da aber in organischen Verbindungen die π -Bindungen tatsächlich schwächer als die σ -Bindungen sind, wird die falsche Schlußfolgerung gezogen, daß die σ -Bindungen generell fester sind. Das Gegenüberstellen der Kennzeichen einfacher und mehrfacher Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und zwischen den Stickstoffatomen erlaubt jedoch, zu richtigen Schlüssen zu gelangen (Tab. 23).

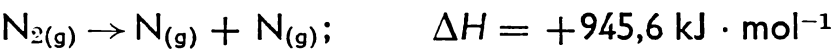
Tabelle 23 Kennzeichen einfacher und mehrfacher Bindungen zwischen Atomen des Kohlenstoffs und zwischen Atomen des Stickstoffs

Bindungs- typ	Bindung zwischen Kohlenstoffatomen		Bindung zwischen Stickstoffatomen	
	Bildungsenthalpie der Bindung $\Delta_{\text{Bdg}}H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Kern- ab- stand r in nm	Bildungsenthalpie der Bindung $\Delta_{\text{Bdg}}H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Kern- ab- stand r in nm
Einfach- bindung	−347,2	0,154	−164,2	0,140
Zweifach- bindung	−(347,2 + 259,4)	0,132	−(164,2 + 256,3)	0,120
Dreifach- bindung	−(347,2 + 259,4 + 230,1)	0,120	−(164,2 + 256,3 + 525,1)	0,109

Dabei wird deutlich, daß die Frage nach der Stabilität der σ - und der π -Bindung nur unter Berücksichtigung des Kernabstandes, der wiederum vom Atomradius abhängt, geklärt werden kann. Der Atomradius des Stickstoffatoms ist kleiner als der des Kohlenstoffatoms. Daher ist der Kernabstand der Stickstoff-Stickstoff-Bindung geringer als in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Die Folge davon ist, daß die π -Bindung bei kurzen Kernabständen stärker als die σ -Bindung ist. Mit der Vergrößerung des Kernabstandes beobachtet man eine im Vergleich zur σ -Bindung stärkere Schwächung der π -Bindung, wie es auch für Verbindungen, die Kohlenstoffatome enthalten, charakteristisch ist. Mit Hilfe der genannten Gesetzmäßigkeiten können die Schüler den Einfluß der Struktur der Stoffe auf ihre Eigenschaften begreifen. Die Reaktionsträgheit des molekularen Stickstoffs können sie so mit der Stabilität der Dreifachbindung erklären, die ihrerseits durch den geringen Kernabstand zwischen den Atomen bedingt ist. Bei der Behandlung der Eigenschaften des Elements Stickstoff kann man auf den großen Unterschied von zwischenmolekularen und zwischenatomaren Wechselwirkungen hinweisen. Die Umwandlung von festem Stickstoff in gasförmigen ist ein endothermer Prozeß:

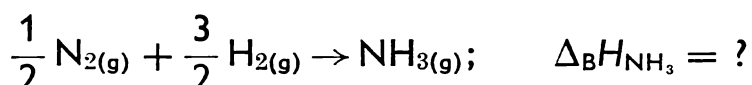


Der Wert der Sublimationsenthalpie ist um ein Vielfaches kleiner als die Dissoziationsenthalpie der Bindung:



Wenn man den Wert der Dissoziationsenthalpie der Bindung durch den Wert der Sublimationsenthalpie dividiert, erhält man den Koeffizienten der Molekularität des Gitters. Im vorliegenden Fall beträgt er ≈ 172 . Der Molekularitätskoeffizient des Gitters charakterisiert die Struktur des festen Stoffes. In typischen Molekülgittern variiert sein Wert von einigen zig bis einigen hundert Einheiten. Je größer dieser Koeffizient ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß der betreffende Stoff im festen Zustand eine molekulare Struktur besitzt (aus Molekülen besteht). Für atomare, metallische und ionische Kristalle nähert sich der Wert dieses Koeffizienten dem Wert Eins.

Bei der Behandlung der chemischen Eigenschaften des Elements Stickstoff muß der Energetik der Reaktion mit Wasserstoff größte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Bildungsenthalpie des Ammoniaks kann aus den Bildungsenthalpien der Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte berechnet werden:



$$\begin{aligned} \Delta_B H_{\text{NH}_3} &= \left[-1173 - \left(-\frac{1}{2} \cdot 945,6 - \frac{3}{2} \cdot 436 \right) \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -46,2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der geringe Wert der Reaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion des Ammoniaks (Bildungsenthalpie des Ammoniaks) ist folglich nicht durch eine geringe Reaktionsfähigkeit der Stickstoffatome gegenüber den Wasserstoffatomen bedingt, sondern dadurch, daß die Bindungen in den Stickstoffmolekülen (und den Wasserstoffmolekülen) sehr fest sind.

Die thermochemische Gleichung der Ammoniaksynthese erlaubt, folgende Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Bei der Ammoniaksynthese erfolgt die Bildung etwas festerer Bindungen (Tendenz, das Energieminimum zu erlangen).
2. Die Reaktion des Stickstoffs mit Wasserstoff führt zu einer Verringerung der Unordnung. Daher wirkt die Tendenz, das Energieminimum zu erreichen (bereits bei gewöhnlicher Temperatur), gegen die Tendenz, die maximale Wahrscheinlichkeit zu erreichen.

Die Ammoniakbildung sollte daher bei tieferen Temperaturen realisiert werden. Da die Bindungen in den Molekülen der Ausgangsstoffe sehr fest sind (Erfordernis einer hohen Aktivierungsenergie), erscheint eine Temperaturerhöhung notwendig. Eine starke Temperaturerhöhung würde zu einer Vergrößerung der Unordnung führen (im System befänden sich Moleküle von Stickstoff und Wasserstoff, aber keine Ammoniakmoleküle). Deshalb wird ein Katalysator eingesetzt, der die Einstellung des Gleichgewichts bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur und in kürzerer Zeit gestattet und dadurch eine ausreichende Bildung des Reaktionsprodukts in einer bestimmten Zeit gewährleistet.

Um schließlich noch einer Vergrößerung der Unordnung vorzubeugen, wird der Prozeß unter Druck durchgeführt. Eine Druckerhöhung sichert die Bildung geordneterer Teilchen (hier: von Ammoniakmolekülen). Dadurch kann man einen Zustand erreichen, bei dem sich im Gleichgewicht sowohl Ausgangsstoffe als auch Reaktionsprodukte im System befinden.

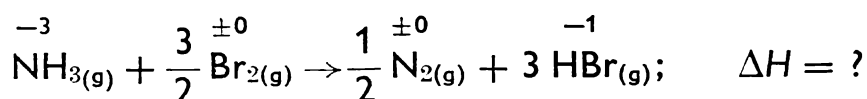
Die Ammoniakbildung ist von einer erheblichen Entropieverringeringung begleitet ($\Delta S^\ominus = -99,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Gleichgewichtskonstante erreicht daher ($p = 0,1 \text{ MPa}$) bei einer Temperatur T

$$T = \frac{46,2 \cdot 1000 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{99,2 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 466 \text{ K } (\approx 200 \text{ }^\circ\text{C})$$

den Wert 1.

Der geringe Wert der Bildungsenthalpie des Ammoniaks ist daher der Grund für dessen relativ geringe thermische Stabilität.

Bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Ammoniaks zeigt sich dessen Neigung zur Oxydation. Gewöhnlich wird das damit erklärt, daß das Element Stickstoff im Ammoniak die geringste Oxydationsstufe besitzt. Zur Bestätigung der prinzipiellen Möglichkeit der Ammoniakoxydation ist jedoch auch die Berücksichtigung energetischer Faktoren notwendig. Die Schüler sollten Vorschläge unterbreiten, welche Stoffe als Oxydationsmittel in Frage kommen. Es ist bereits bekannt, daß die Halogene über oxydierende Eigenschaften verfügen. Es wird daher vorgeschlagen, die Frage nach der Möglichkeit einer Reaktion des Ammoniaks zum Beispiel mit Bromdämpfen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wird die Reaktionsenthalpie für diese Reaktion berechnet:

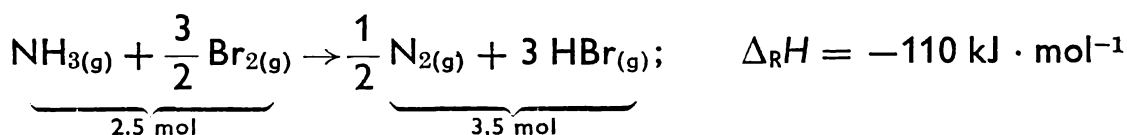


$$\begin{array}{ccccccc} -1173 & -\frac{3}{2} \cdot 192,9 & -\frac{1}{2} \cdot 945,6 & -3 \cdot 366,5 & \Delta_{\text{Bdg}} H \text{ in } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

$$\Delta_R H = \left[\left(-\frac{1}{2} \cdot 945,6 - 3 \cdot 366,5 \right) - \left(-1173 - \frac{3}{2} \cdot 192,9 \right) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

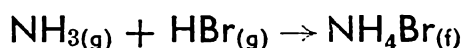
$$\Delta_R H = -110,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus folgt, daß der Prozeßverlauf in Richtung der Bildung von Stickstoff und Bromwasserstoff infolge der Tendenz, das Energieminimum zu erreichen, prinzipiell möglich ist. Die Vergrößerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe zeugt davon, daß die Tendenz, die maximale Wahrscheinlichkeit zu erreichen, in derselben Richtung wirkt. Somit sind alle Voraussetzungen gegeben, den Verlauf des Prozesses für wahrscheinlich zu halten:

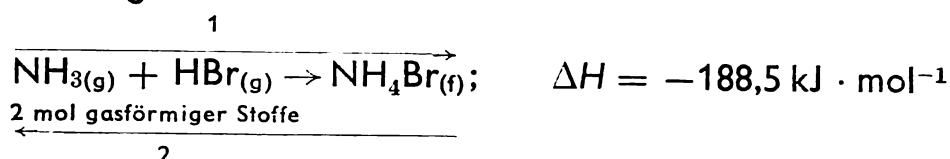


Durch ein Experiment kann die Richtigkeit dieser Voraussage bestätigt werden.

Experiment: Auf einen mit Ammoniak gefüllten und mit einer Glasplatte verschlossenen Standzylinder wird (mit dem Boden nach oben) ein anderer (ebenfalls mit einer Glasplatte verschlossener) mit Bromdampf gefüllter Standzylinder gestellt. Die Glasplatten werden entfernt. Augenblicklich beobachtet man eine Entfärbung des Bromdampfes und eine Erwärmung des Standzylinders. Wenn im ersten Standzylinder ein erheblicher Ammoniaküberschuß war, beobachtet man die Bildung von Ammoniumbromidkristallen an den Standzylinderwänden und am Boden.

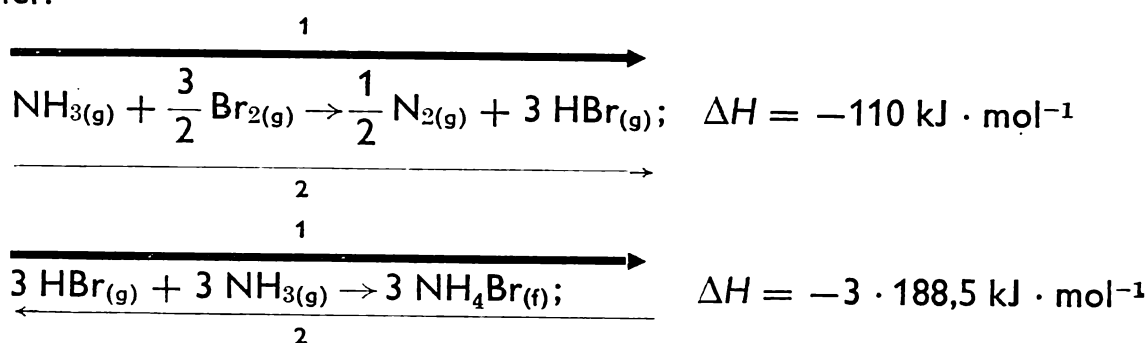


An dieser Stelle taucht ein neues Problem auf: Welche Wechselwirkung, außer der betrachteten Oxydation von Ammoniak, ist noch eingetreten? Die Lösung dieses neu aufgetretenen Problems kann erfolgen, nachdem sich die Schüler mit der Bildung des Ammoniumsalzes beschäftigt haben. Bei der Ammoniak-oxydation durch Brom bis zum freien Stickstoff wirken beide Tendenzen (Streben nach dem Energieminimum und dem Wahrscheinlichkeitsmaximum) in derselben Richtung. Bei der Reaktion des Ammoniaks mit Halogenwasserstoffen bilden sich feste kristalline Stoffe, die Ammoniumsalze. In diesem Fall verläuft die Reaktion in der Weise, daß die Bindungen im Reaktionsprodukt fester sind als in den Ausgangsstoffen, sowie unter Verminderung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe:



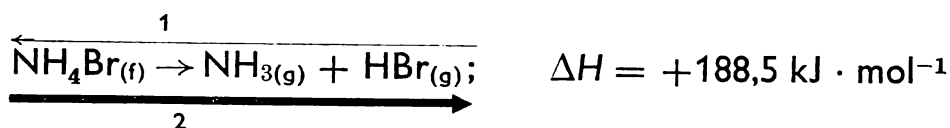
In diesem Fall wirkt die Tendenz, das Energieminimum zu erreichen (Pfeil 1), gegen die Tendenz zum Streben nach maximaler Wahrscheinlichkeit (Pfeil 2). Die im Experiment zu beobachtende Bildung von Ammoniumbromid erlaubt die Schlußfolgerung, daß unter diesen Bedingungen die Tendenz, festere Bindungen zu bilden, überwiegt.

Unter gewöhnlichen Bedingungen wird daher der Verlauf folgender Reaktionen beobachtet:



(Die dickere Linie soll andeuten, welche der beiden Tendenzen unter den gegebenen Bedingungen für die Verlaufsrichtung der Reaktion die entscheidende ist.)

Wenn man nun das gebildete Ammoniumbromid erwärmt, kann man den Verlauf einer endothermen Reaktion beobachten:



Der Verlauf des Prozesses unter diesen Bedingungen ist dadurch bedingt, daß die Tendenz, die maximale Unordnung zu erreichen (Pfeil 2), dem Bestreben überwiegt, festere Bindungen zu bilden (Pfeil 1).

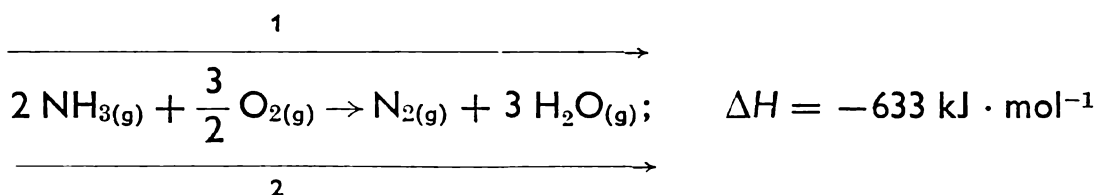
Die Entropieänderung für diesen Prozeß beträgt $\Delta S^\ominus = 218 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei einem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ ist folglich bei einer Temperatur von

$$T = \frac{188,5 \cdot 1000 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{218 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 865 \text{ K } (\approx 500 \text{ }^\circ\text{C})$$

gleich Eins. Die thermische Zersetzung des Ammoniumbromids in Ammoniak und Bromwasserstoff beginnt folglich oberhalb $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dieses Beispiel verdeutlicht noch einmal, daß bei erhöhter Temperatur solche endothermen Reaktionen am wahrscheinlichsten sind, bei denen sich die Anzahl der Moleküle gasförmiger Stoffe vergrößert. Unter diesen Bedingungen bilden sich Teilchen, für die nicht die festere chemische Bindung, sondern eine maximal ungeordnete Verteilung dieser Teilchen untereinander charakteristisch ist.

Eine analoge Betrachtungsweise läßt sich auch für die Untersuchung der Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff anwenden. Unter Berücksichtigung dessen, daß die Oxydationszahl des Elements Stickstoff im Ammoniak die niedrigstmögliche ist, ziehen die Schüler folgenden Schluß: Bei einer Erhöhung der Oxydationszahl kommt es zur Bildung von elementarem Stickstoff (in den Molekülen des Stickstoffs ist die Oxydationszahl des Elements gleich Null). Zur Bestätigung dieser These ist die Reaktionsenthalpie, ausgehend von Angaben über die Bildungsenthalpie der Bindungen oder über die Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte, zu berechnen. Aufgrund von Berechnungen und unter Berücksichtigung der Stoffmengen von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten wird die Reaktionsgleichung aufgestellt:

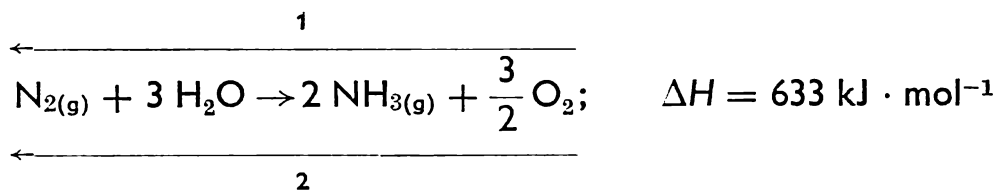


Ein Experiment zeigt jedoch, daß keinerlei äußere Anzeichen einer Reaktion beobachtet werden. Das ist offensichtlich durch den großen Wert der Aktivierungsenergie bedingt (die verhältnismäßig festen Bindungen in den Sauerstoffmolekülen müssen gelockert werden). Um die Aktivierungsschwelle zu überwinden, wird daher das Gemisch zu Beginn der Reaktion erwärmt.

Die Schüler gelangen so zu der Erkenntnis, daß die von ihnen getroffene Voraussage, die auf dem Verständnis der die Richtung eines freiwillig verlaufenden chemischen Prozesses bestimmenden Gesetzmäßigkeiten beruht, bestätigt wird, wenn bestimmte Bedingungen (Erwärmung des Ausgangsgemischs) für die Reaktion erfüllt sind. Dessen ungeachtet ist die Voraussage richtig: Ammoniak kann durch Sauerstoff zu elementarem Stickstoff oxydiert werden. Im vorliegenden Fall (im Unterschied zur Oxydation durch Brom) besteht lediglich auf dem Weg von der Möglichkeit zur Wirklichkeit ein gewisses, leicht zu überwindendes „Hindernis“, die „Aktivierungsbarriere“.

Am Beispiel dieser Reaktion erkennen die Schüler gleichzeitig, daß endotherme Reaktionen, die von einer Verminderung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe begleitet sind, freiwillig weder bei tiefen noch bei hohen Temperaturen ablaufen können. Wenn man beispielsweise die Frage nach der Realisierungsmöglichkeit eines Prozesses der Ammoniakbildung durch die Reaktion von Stickstoff mit Wasserdampf beantworten will, gelangt man beim Untersuchen des Einflusses bereits bekannter Faktoren auf die Richtung chemischer Reaktionen zu folgender Schlußfolgerung: Der energetisch beständigste Zustand ist der des elementaren Stickstoffs und des Wasserdampfs; der Zustand maximaler Unordnung ist ebenfalls für diese Stoffe erreicht. Daher können Stickstoff und Wasserdampf nebeneinander existieren, ohne dabei irgendwelche Anzeichen einer chemi-

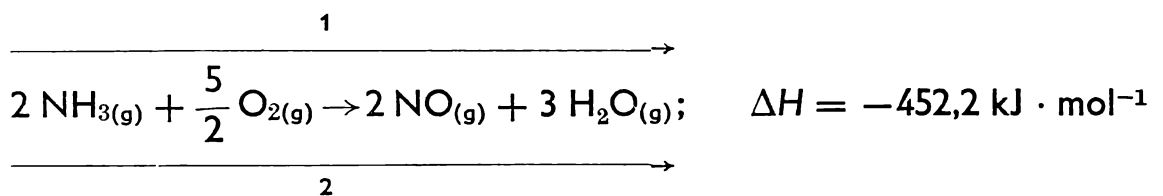
schen Reaktion zu zeigen:



Anders ausgedrückt, eine derartige Wechselwirkung kann freiwillig unter keinerlei Bedingungen realisiert werden. Aus der Reaktionsgleichung wird ersichtlich, daß die Enthalpieänderung im Verlauf des angenommenen Prozesses $\Delta H = 633 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, das heißt, größer als Null ist. Die Entropieänderung ist kleiner als Null ($\Delta S^\ominus = -65,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

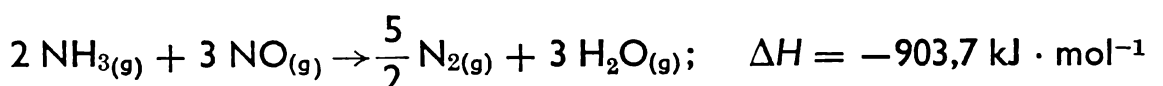
Die nach der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ berechnete Änderung der freien Enthalpie ist daher sowohl bei tiefen, als auch bei hohen Temperaturen größer als Null. Dadurch wird die prinzipielle Unmöglichkeit eines derartigen Prozesses belegt.

Ferner kann man den Schülern die Aufgabe stellen, die thermochemische Gleichung unter der Voraussetzung zu formulieren, daß als Oxydationsprodukt des Ammoniaks Stickstoffmonoxid entsteht. Wenn beim vorigen Beispiel die Berechnungen auf der Grundlage der betreffenden Bildungsenthalpien der Bindungen durchgeführt wurden, so kann man beim vorliegenden Beispiel die Werte der Bildungsenthalpien der Stoffe benutzen. Dabei gelangen die Schüler zu folgendem Ergebnis:



Die Tendenz, das Energieminimum und auch die maximale Wahrscheinlichkeit zu erreichen, fördert den Verlauf der angenommenen Reaktion. Die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid ist daher ebenfalls ein Beispiel für einen prinzipiell möglichen, freiwillig verlaufenden Prozeß.

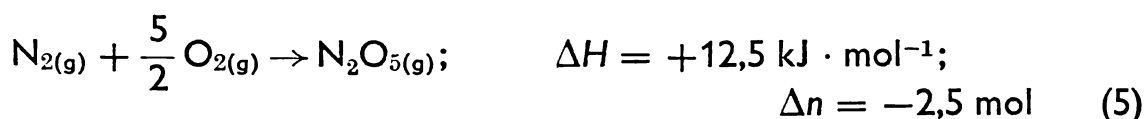
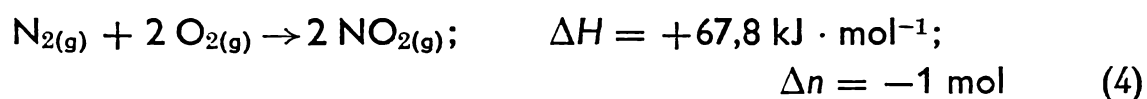
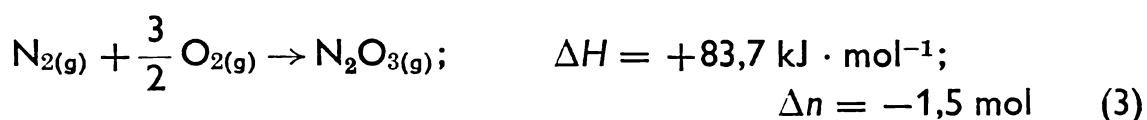
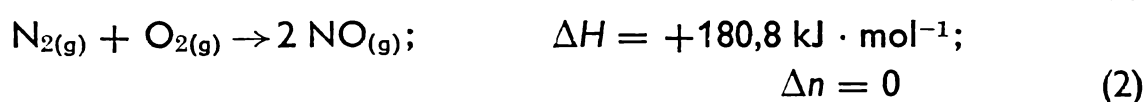
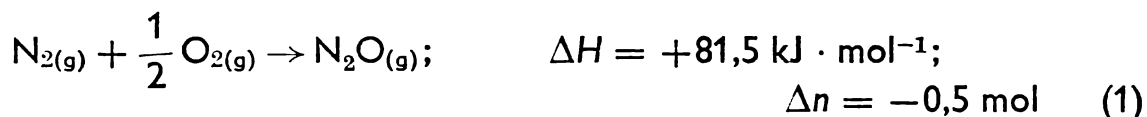
Beim Vergleich der letzten thermochemischen Gleichung mit der vorhergehenden gelangt man zu der Erkenntnis, daß die Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoffmonoxid mit einer geringeren freiwerdenden Reaktionsenthalpie verbunden ist. Daher ist die Verbrennung des Ammoniaks zu elementarem Stickstoff energetisch vorteilhafter. Für die Ammoniakoxydation bis zum Stickstoffmonoxid ist die Anwesenheit eines Katalysators (insbesondere eines Platin-Rhodium-Katalysators) erforderlich, dessen selektive Wirkung (durch Herabsetzung der Aktivierungsschwelle) den vorwiegenden Verlauf gerade dieser Reaktion gewährleistet (98 ... 99%). Ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff wird bei 800 °C sehr schnell durch ein Platin-Rhodium-Netz geblasen. Die reagierenden Gase sind nur außerordentlich kurzzeitig (nicht länger als 0,001 s) mit dem Metall in Kontakt, da andernfalls das gebildete Stickstoffmonoxid mit Ammoniak unter Bildung von Wasserdampf und Stickstoff reagiert:



Die behandelten Beispiele bestätigen die reduzierenden Eigenschaften des Ammoniaks. Um die Aneignung des Unterrichtsstoffes durch die Schüler zu überprüfen, kann man ihnen folgende Frage vorlegen:

Ist die Ammoniakoxydation auch mit anderen (außer den betrachteten) Oxydationsmitteln möglich? Insbesondere ist das Problem zu stellen und zu lösen, ob die Ammoniakoxydation durch Metalloxide, zum Beispiel durch Kupfer(II)-oxid, möglich ist. Dabei sollten die Schüler neben dem Entwickeln der Reaktionsgleichung auch die Reaktionsenthalpie berechnen.

Bei der Behandlung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs kann die Synthese der Stickstoffoxide aus den Elementen betrachtet werden. Dazu werden die folgenden Reaktionsgleichungen formuliert (Δn bedeutet die Änderung der Stoffmenge):



Ein Vergleich dieser Reaktionen gestattet folgende Schlußfolgerungen:

1. Die Prozesse der Bildung von Stickstoffoxiden aus den Elementen sind alle durch das Fehlen der Tendenz, das Energieminimum zu erreichen, gekennzeichnet. Daher ist die freiwillige Bildung von Stickstoffoxiden aus den Elementen bei tiefen Temperaturen nicht möglich.

2. Alle Prozesse der Bildung von Stickstoffoxiden aus den Elementen sind von einer Verminderung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe begleitet: Δn ist in allen Fällen kleiner als Null, bis auf die Reaktion (2), für die $\Delta n = 0$ ist. Für diese Reaktionen (1), (3), (4) und (5) kann folglich der Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit nicht erreicht werden. Die Bildung der gasförmigen Stickstoffoxide Distickstoffoxid N_2O , Distickstofftrioxid N_2O_3 , Stickstoffdioxid NO_2 und Distickstoffpentoxid N_2O_5 kann also auch bei hohen Temperaturen nicht freiwillig verlaufen. Die Bildung des Stickstoffmonoxids NO führt ebenfalls nicht zum Energieminimum, weil diese Reaktion endotherm verläuft. Wie aus Gleichung (2) ersichtlich, ist Δn für diesen Prozeß jedoch gleich Null. Es sieht so aus, als ob bei dieser Reaktion keine Änderung des Ordnungsgrades erfolgt, so daß eine Temperaturänderung keinen Einfluß auf die Richtung der Reaktion ausüben würde. In Wirklichkeit erlangen jedoch die Wahrscheinlichkeitsfaktoren des Stickstoffmonoxids ein geringfügiges Übergewicht über die entsprechenden Faktoren der Stoffe, aus denen es gebildet werden kann (die Entropie

des Stickstoffmonoxids ist größer als die Entropie eines stöchiometrischen Gemisches aus Stickstoff und Sauerstoff). Eine Temperaturerhöhung übt daher einen geringfügigen positiven Einfluß auf die Bildung des Stickstoffmonoxids aus Stickstoff und Sauerstoff aus.

Die Synthese von Stickstoffmonoxid bei hohen Temperaturen wird dadurch möglich, weil die Entropieänderung bei der Reaktion



positiv ist:

$$\Delta_{\text{R}}S = 2 S_{\text{NO}} - (S_{\text{N}_2} + S_{\text{O}_2})$$

$$\Delta_{\text{R}}S = [2 \cdot 210,6 - (191,5 + 205,0)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 24,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

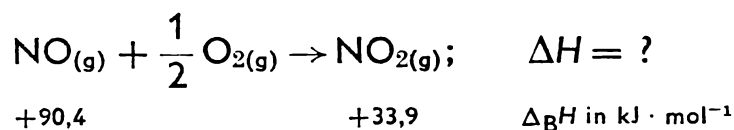
$\Delta_{\text{R}}G$ der Reaktion wird nach der Gleichung

$$\Delta_{\text{R}}G = 108,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \cdot 0,0247 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

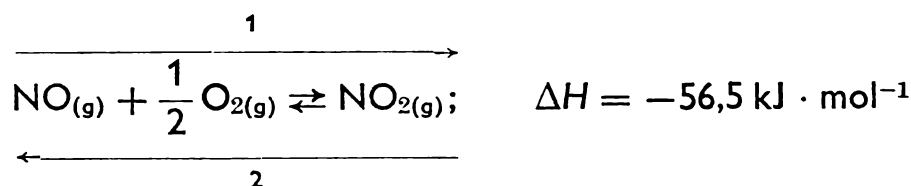
berechnet, und man gelangt zu der Schlußfolgerung, daß mit Erhöhung von T die Größe $\Delta_{\text{R}}G$ kleiner wird.

Diese Beispiele sind insbesondere deshalb interessant, weil sie den Schülern in einer Reihe von Fällen gestatten, die Frage der prinzipiellen Realisierbarkeit von Prozessen eindeutig zu beantworten. So führt die Verallgemeinerung der Ergebnisse aus der Analyse der Gleichungen (1), (3), (4) und (5) zu der Erkenntnis, daß endotherme Prozesse, die von einer Verminderung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe begleitet sind, unter keinerlei Bedingungen zu verwirklichen sind.

Als Beispiel für einen Prozeß, bei dem die entgegengesetzte Wirkung der Tendenzen zu beobachten ist, kann die Oxydation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid dienen. Die Reaktionsenthalpie läßt sich leicht aus den Bildungsenthalpien berechnen:

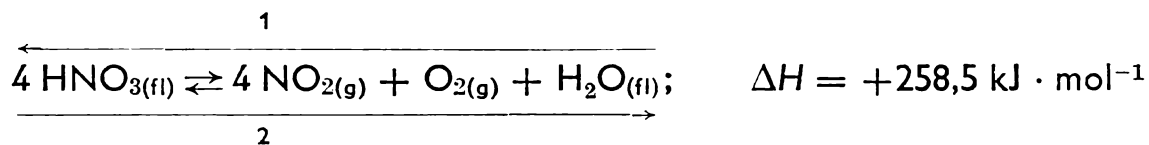


$$\Delta H = [33,9 - 90,4] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -56,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Daraus folgt, daß bei niedrigen Temperaturen die Oxydation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid erfolgt; hingegen wird bei einer Temperaturerhöhung die Zersetzungsreaktion des Stickstoffdioxids unter Bildung von Stickstoffmonoxid und Sauerstoff ablaufen. Beim Erwärmen einer zugeschmolzenen Ampulle mit Stickstoffdioxid ist dies leicht zu beobachten. Die Erwärmung führt zu einer Entfärbung (das Gleichgewicht wird auf die Seite der farblosen Gase Stickstoffmonoxid und Sauerstoff verschoben); dagegen erscheint bei der Abkühlung erneut die intensive Färbung (das Gleichgewicht wird auf die Seite des braunen Stickstoffdioxids verschoben).

Ein ähnliches Beispiel ist der Zerfall von konzentrierter Salpetersäure. Der Verlauf dieser endothermen Reaktion wird unter gewöhnlichen Bedingungen durch das beträchtliche Anwachsen der Unordnung infolge der Vergrößerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe gewährleistet ($\Delta n = 5$):



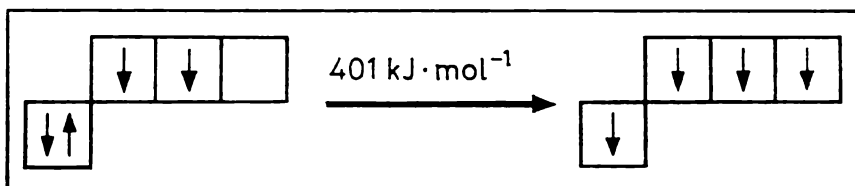
Der Zerfall der Salpetersäure verläuft beim Erwärmen weitaus intensiver, da sich bei dieser Reaktion der Unordnungsgrad vergrößert und die Stoffmenge gasförmiger Stoffe größer wird (Wasser verwandelt sich in den gasförmigen Zustand). Nicht nur die Salpetersäure, sondern auch viele andere Säuren, deren Anhydride gasförmige Stoffe sind, zersetzen sich daher bereits bei gewöhnlichen Bedingungen und besonders natürlich beim Erwärmen.

Das Verständnis des Einflusses der betrachteten Faktoren (des Energie- und des Wahrscheinlichkeitsfaktors) erlaubt bei der Behandlung konkreter Beispiele den Schülern, folgende grundlegende Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Exotherme Reaktionen, die von einer Vergrößerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe begleitet sind (Vergrößerung der Unordnung), sind bei allen Temperaturen möglich.
2. Endotherme Reaktionen, die von einer Verringerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe begleitet sind (Verringerung der Unordnung), sind bei jeder beliebigen Temperatur unmöglich.
3. In allen übrigen Fällen kann die Reaktion in der Richtung ablaufen, in der der Einfluß einer der beiden Tendenzen überwiegt. Dabei können
 - a) exotherme Reaktionen, die von einer Verringerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe begleitet sind (Verringerung der Unordnung), bei niedrigen Temperaturen ablaufen und
 - b) endotherme Reaktionen, die mit einer Vergrößerung der Stoffmenge gasförmiger Stoffe einhergehen (Vergrößerung der Unordnung), bei höheren Temperaturen.

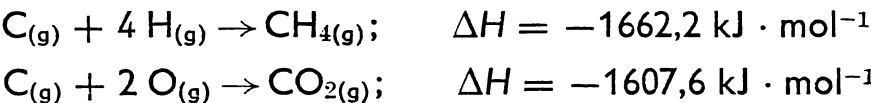
6.4. Behandlung des Kohlenstoffs und des Siliziums

Beim Kennzeichnen des Atombaus von Kohlenstoff stellen die Schüler fest, daß die Elektronen folgendermaßen in der Außenschale verteilt sind: $2s^2 2p^2$. Eine derartige Verteilung legt die Ausbildung von zwei Bindungen nahe, was jedoch nicht durch experimentelle Daten bestätigt wird. Für Kohlenstoff sind Verbindungen charakteristisch, in denen er normalerweise vierwertig auftritt. Das



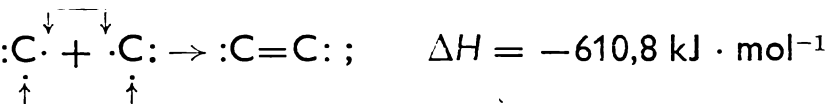
wird damit erklärt, daß Kohlenstoffatome im Verlauf der chemischen Reaktion aus ihrem Grundzustand s^2p^2 endotherm in den angeregten Zustand sp^3 übergeht.

Isolierte Kohlenstoffatome verbinden sich leicht mit anderen Atomen, was durch die Reaktionsenthalpie von Prozessen wie

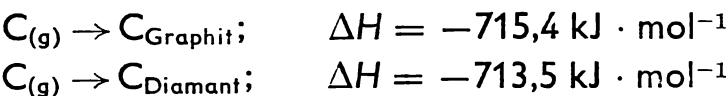


bestätigt wird.

Auch die Reaktionsenthalpien für die Reaktion von Kohlenstoffatomen mit Wasserstoffmolekülen beziehungsweise mit Sauerstoffmolekülen können die Schüler berechnen. Alle diese Angaben deuten darauf hin, daß isolierte Kohlenstoffatome leicht reagieren. Anschließend werden die Eigenschaften der durch Kohlenstoffatome gebildeten Modifikationen des Elements erklärt. Hierbei sollte daran erinnert werden, daß die Wechselwirkung der Atome von solchen nichtmetallischen Elementen der 2. Periode, wie Fluor, Sauerstoff und Stickstoff, zur Bildung von Modifikationen mit molekularem Aufbau führt. Im festen Zustand sind für alle diese Stoffe molekulare Kristallgitter (Molekülkristalle) charakteristisch, in deren Gitterpunkten sich zweiatomige Moleküle (F_2 , O_2 , N_2) befinden. Die Bildung zweiatomiger Kohlenstoffmoleküle C_2 kann man sich nach folgendem Schema vorstellen:



Derartige Moleküle existieren bei sehr hohen Temperaturen und sind durch einen Kernabstand von 0,131 nm gekennzeichnet (die Bildungsenthalpie der Bindung beträgt $\Delta_{\text{Bdg}}H = -610,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei tieferen Temperaturen sind die Modifikationen Graphit und Diamant beständig, deren Bildung exotherm verläuft:



Sowohl Diamant als auch Graphit liegen nicht als Molekülkristalle vor. Beide Modifikationen werden durch den Zusammenhalt einer großen Anzahl von Atomen gebildet, die im Raum auf bestimmte Weise zueinander angeordnet sind. Wenn ihr Kristallgitter zum molekularen Typ gehören würde, so müßte man erwarten, daß die durch Kohlenstoffatome gebildete Modifikation des Elements bei Bedingungen des Normzustandes oder wenig veränderten Bedingungen gasförmig ist.

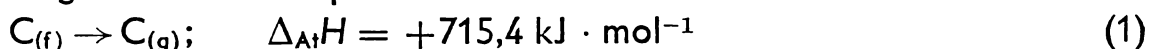
Der Grund dafür, daß Kohlenstoff unter gewöhnlichen Bedingungen feste Stoffe bildet, wird verständlich, wenn man die Energetik bei der Bildung der betreffenden Strukturen betrachtet:

Modifikation	$\frac{1}{2} \text{C}_{2(g)}$	$\text{C}_{\text{Diamant}}$	$\text{C}_{\text{Graphit}}$
Enthalpieänderung bei der Bildung aus isolierten Atomen ΔH in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-305,4	-713,5	-715,4

Die Bildung der kristallinen Stoffe Diamant und Graphit aus den isolierten Atomen ist energetisch weitaus vorteilhafter als die Vereinigung zu zweiatomigen Molekülen C_2 . Daraus folgt, daß mit Verringerung der Temperatur die Spaltung der π -Bindungen in den C_2 -Molekülen und die gleichzeitige Bildung der festeren σ -Bindungen in den Graphit- und Diamantkristallen vorteilhafter werden. Die π -Bindungen im Molekül C_2 sind im Gegensatz zu den π -Bindungen im Stickstoffmolekül infolge der Vergrößerung des Kernabstandes beim Stickstoff im Vergleich zum Kohlenstoff weniger fest (↗ S. 117). Wenn sich durch Vereinigung der Stickstoffatome ein fester Stoff bilden würde mit einer Struktur, bei der jedes Atom von drei Nachbaratomen umgeben ist, so wäre die Enthalpieänderung bei der Bildung $\Delta H = +375,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hingegen ist die Bildungsenthalpie der Bindung für 0,5 mol gasförmigen Stickstoff gleich $\Delta_{\text{Bdg}}H = -477,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Erfolgt also der Übergang von molekularem Kohlenstoff C_2 zu Kristallen, wie Graphit, exotherm, so kann der Übergang von N_2 -Molekülen zu festem Stickstoff mit einer atomaren Struktur nur endotherm ablaufen. Bei nicht allzuhohen Temperaturen ist folglich für Stickstoff die Bildung zweiatomiger Moleküle und für Kohlenstoff die Bildung von kristallinen Strukturen vom Graphit- oder Diamanttyp energetisch am vorteilhaftesten. Daher ist das Element Stickstoff unter Bedingungen des Normzustandes ein Gas (genau wie Sauerstoff); dagegen tritt das Element Kohlenstoff normalerweise im festen Zustand auf.

Bei der Behandlung der chemischen Eigenschaften der Elemente ist der Zusammenhang zwischen Bildungsenthalpie der Bindung und Reaktionsfähigkeit der Stoffe zu beachten. Man kann den Schülern vorschlagen, die Bildungsenthalpie des Methans aus den Elementen zu berechnen und den erhaltenen Wert mit der Bildungsenthalpie des Methans aus den isolierten Atomen zu vergleichen. Beim Berechnen wäre wie folgt vorzugehen:

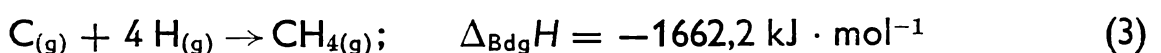
Atomisierung von 1 mol Graphit:



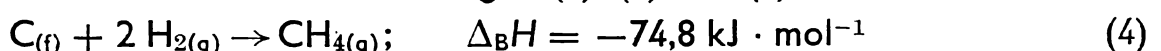
Dissoziation der Bindungen von 2 mol Wasserstoff:



Bildung von 1 mol Methan aus den isolierten Atomen:



Durch Zusammenfassen der Gleichungen (1), (2) und (3) erhält man:

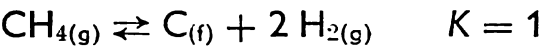


Die Bildungsenthalpie des Methans aus den elementaren Stoffen ist folglich um ein Vielfaches geringer als die Bildungsenthalpie aus isolierten Atomen.

Das nächste Beispiel ist das Berechnen der Bildungsenthalpie des Kohlendioxids aus den Elementen. Auch in diesem Fall ist die Bildungsenthalpie aus den Elementen geringer als aus den isolierten Atomen.

Die Diskussion der betrachteten Beispiele fördert das Bewußtwerden der Erkenntnis, daß sich die Eigenschaften der Elemente nicht eindeutig nur aus der Natur der sie bildenden Atome ableiten lassen. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Elemente ist daher im allgemeinen bedeutend geringer als die der isolierten Atome.

Schließlich soll noch ein Beispiel dafür angeführt werden, daß man aus der Größe der Reaktionsenthalpie sehr häufig keine Schlußfolgerungen auf die thermische Stabilität oder Instabilität ziehen kann. Zum Beispiel beträgt die Bildungsenthalpie des Methans (aus dem Elementen) $\Delta_B H = -74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; dagegen ist die Bildungsenthalpie des Siliziumkarbids SiC gleich $\Delta_B H = -62,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Daraus folgt jedoch keineswegs, daß Siliziumkarbid thermisch weniger beständig als Methan ist. Berechnungen zeigen, daß die Zersetzung des Methans in die Elemente bei etwa 650 °C beginnt. Anders ausgedrückt, bei dieser Temperatur ist die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion

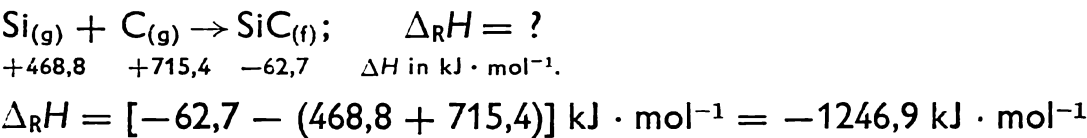


(bei diesen Bedingungen enthält das Gasgemisch etwa 60 Vol% Wasserstoff und etwa 40 Vol% Methan). Siliziumkarbid (Karbörund) hat eine hohe thermische Beständigkeit. Seine Schmelztemperatur beträgt 2830 °C. Berechnungen zeigen, daß die Zersetzung dieses Stoffes in gasförmige Stoffe (Kohlenstoffmoleküle und Siliziumatome) erst bei 5000 °C verlaufen kann. Die thermische Stabilität kann daher nur bei homologen Stoffen und ähnlichen Reaktionen auf der Grundlage der Reaktionsenthalpien verglichen werden. Wenn man zum Beispiel die Reaktionsenthalpien für die Zersetzungsreaktionen der Karbonate der Elemente der II. Hauptgruppe des Periodensystems vergleicht, gelangt man zu der Erkenntnis, daß sich ihre thermische Stabilität in derselben Richtung vergrößert wie auch der Betrag der Reaktionsenthalpie (Tab. 24).

Tabelle 24 *Anfangstemperatur für die thermische Zersetzung einiger Karbonate in Abhängigkeit von der Reaktionsenthalpie*

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
Reaktionsenthalpie ΔH in kJ · mol ⁻¹ für die Reaktion $\text{MeCO}_{3(f)} \rightarrow \text{MeO}_{(f)} + \text{CO}_{2(g)}$	+104,0	+177,4	+234,3	+267,7
Anfangstemperatur der Zersetzung ϑ in °C (bei $p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ MPa}$)	230	832	1130	1300

Die Reaktionsenthalpie kann oft keinen direkten Hinweis darauf geben, wie fest die Bindung zwischen den Atomen in der Verbindung ist. Aus der Bildungsenthalpie des Siliziumkarbids aus den Elementen $\Delta_B H = -62,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und aus den Atomisierungsenthalpien des Graphits ($\Delta_{\text{At}} H = +715,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und des Siliziums ($\Delta_{\text{At}} H = +468,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) kann man die Bildungsenthalpie des Siliziumkarbids aus den isolierten Atomen berechnen:



Daraus folgt, daß die „reine“ Enthalpieänderung für die Bindungsbildung zwischen den Atomen des Siliziums und des Kohlenstoffs beträchtlich ist und in

vollem Maße den Vorstellungen von der Stabilität der Verbindung entspricht. Der geringe Wert der Reaktionsenthalpie der Bildung der betreffenden Verbindung aus den Elementen ist durch den hohen Energieaufwand für die Spaltung der festen Bindungen in den Teilchen der Ausgangsstoffe bedingt.

7. Behandlung der Energetik von Vorgängen beim Lösen von Elektrolyten

Eine große Bedeutung haben die Fragen der Energetik auch bei der Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten des Verlaufs chemischer Reaktionen in wäßrigen Elektrolytlösungen. Auf der Grundlage der Anwendung energetischer Parameter beim Behandeln dieser Reaktionen läßt sich wiederum zeigen, daß der freiwillige Verlauf von Reaktionen bestimmt wird durch die Tendenz, das Energieminimum zu erreichen (die stabilsten chemischen Bindungen zu bilden), und durch die Tendenz, die maximale Unordnung zu erreichen (Teilchen mit einer großen Bewegungsintensität zu bilden). Das Behandeln einfacher energetischer Vorstellungen über viele, in Lösung ablaufende, chemische Reaktionen, verstärkt das deduktive Herangehen im Unterricht beträchtlich und eröffnet große Möglichkeiten für das Aufwerfen von Problemsituationen bei der Neuvermittlung von Unterrichtsstoff.

Ein derartiges Vorgehen sichert am besten die Entwicklung des logischen Denkens bei den Schülern. Es wird immer dann gefördert, wenn der Unterrichtsstoff um die Kernprobleme der Wissenschaft, die die wichtigsten und tiefgreifendsten Beziehungen zwischen den Dingen und Erscheinungen widerspiegeln, gruppiert ist. Dies gewährleistet das Einordnen vereinzelter Kenntnisse in eine einheitliche Struktur, die Voraussetzung für das Ausprägen grundlegender weltanschaulicher Kategorien und Ideen bei den Schülern darstellt. Leider wurde dieser Tatsache bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Zusammenhang damit ergeben sich bei der Behandlung von Grundlagen der Theorie wäßriger Elektrolytlösungen folgende Aufgaben:

das Aufklären der Rolle des Lösungsmittels (Wasser) bei der Bildung neuer chemischer Bindungen mit gelösten Stoffen und der dadurch bedingten Änderung der Reaktionsfähigkeit,

das weitere Entwickeln des Verständnisses über den Einfluß von Energie- und Wahrscheinlichkeitsfaktoren auf die Richtung freiwillig ablaufender chemischer Reaktionen.

Das Lösen von Elektrolyten im Wasser ist in vielen Fällen ein exothermer Prozeß. Das in methodischer Hinsicht günstigste Beispiel ist das Auflösen von Lithiumchlorid in Wasser. Die negative Reaktionsenthalpie dieses Prozesses kann mit Hilfe eines Thermoskops leicht nachgewiesen werden.

Aus dem Experiment geht hervor, daß beim Auflösen chemische Bindungen gespalten und dafür neue gebildet werden. Kenntnisse über die Kristallgitterenergie erlauben die Schlußfolgerung, daß der Energieaufwand zur Spaltung der Ionenbeziehung im Lithiumchlorid-Kristall $841,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt:



Hieraus läßt sich leicht ableiten, daß die Wechselwirkung der Ionen mit Wassermolekülen exotherm vor sich gehen müßte. Der Lehrer sollte nun die Schüler mit einem neuen Begriff bekannt machen: „Hydratationsenthalpie der Ionen“ (↗ S. 47f.). Daran anschließend sind die Vorgänge quantitativ zu beschreiben. Dies führt zu folgendem Schema (Abb. 13):

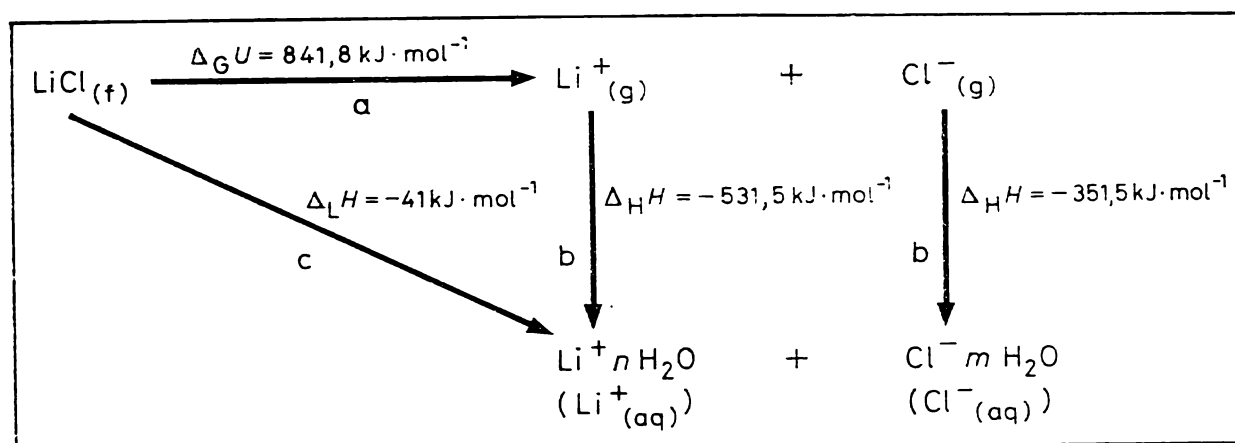


Abb. 13 Schema zur Energetik beim Lösen von Lithiumchlorid in Wasser

Die Linie (c) entspricht der Reaktionsenthalpie beim Lösen von Lithiumchlorid in einer unendlich großen Wassermenge. Dieses Lösen möge sich gedanklich in folgenden Phasen vollziehen:

a) Das Aufspalten des Ionenkristalls in freie Ionen ist ein endothermer Prozeß, der einen der Kristallgitterenergie entsprechenden Energieaufwand erfordert (a): $\Delta_G U = 841,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b) Die Hydratisierung der Ionen ist ein exothermer Prozeß, wobei die freigesetzte Energie der Summe der Hydratationsenthalpien von Lithium- und Chlorid-Ionen entspricht (b):

$$\Delta_H H_{\text{Li}^+_{(aq)}} = -531,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta_H H_{\text{Cl}^-_{(aq)}} = -351,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die gesamte Reaktionsenthalpie für das Lösen des Salzes beträgt:

$$\Delta_L H = \Delta_G H^1 + (\Delta_H H_{\text{Li}^+_{(aq)}} + \Delta_H H_{\text{Cl}^-_{(aq)}})$$

Für den vorliegenden Fall ergibt sich:

$$\Delta_L H = [841,8 + (-531,3 - 351,5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -41,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ferner kann man die Energetik des Löseprozesses von Kaliumchlorid behandeln dessen Kristallgitterenergie $\Delta_G U = 703 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Die Hydratationsenthalpie der Ionen insgesamt beträgt

$$\Delta_H H = -(337,5 + 351,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -689 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Daraus ergibt sich die Lösungsenthalpie

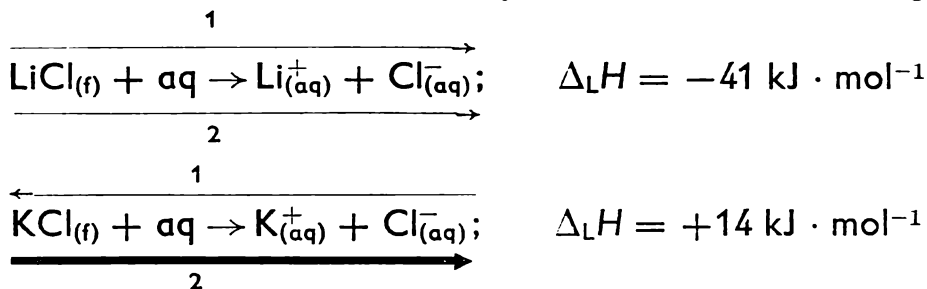
$$\Delta_L H = (703 - 689) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Bei diesem Prozeß erfolgt die Bildung von weniger festen Bindungen (die Bindungen zwischen den Ionen und der Hydrathülle ist weniger fest als die Bin-

¹ Die Kristallgitterenergie $\Delta_G U$ entspricht in großer Annäherung dem Wert für die entsprechende Enthalpie, d. h. $U \approx H$

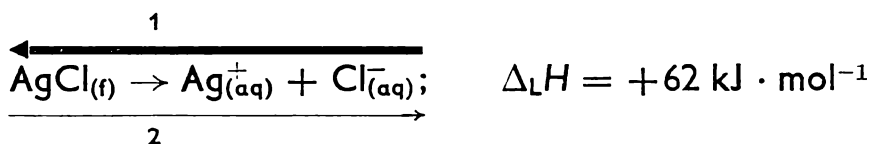
dungen zwischen den Ionen im Kristallgitter). Ein Experiment zeigt jedoch, daß das Lösen von Kaliumchlorid freiwillig und endotherm verläuft. Die Schüler gelangen zu der Erkenntnis, daß im vorliegenden Falle die Tendenz, die maximale Wahrscheinlichkeit zu erreichen, überwiegen muß.

Die geordnete Anordnung der Ionen im Kristall wird durch ungeordnete, unregelmäßige Bewegungen der hydratisierten Ionen in der Lösung abgelöst. Der Zustand hydratisierter Ionen in Lösung ist folglich im Vergleich zum Zustand der Ionen durch eine größere Wahrscheinlichkeit gekennzeichnet. Beim Lösen von Lithiumchlorid fördern beide Tendenzen den Übergang der Ionen in den hydratisierten Zustand. Dagegen ist beim Lösen von Kaliumchlorid eine Konkurrenz der Tendenzen zu beobachten; die Tendenz, das Maximum an Wahrscheinlichkeit zu erreichen, erlangt jedoch dabei das Übergewicht.



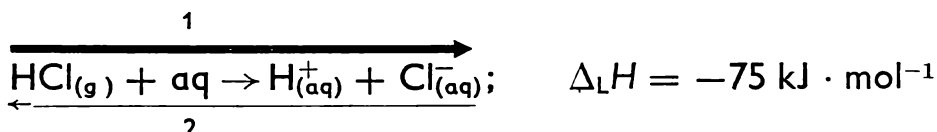
Das Symbol aq steht für eine unendlich große Wassermenge. Die hydratisierten Ionen werden mit $\text{Kat}_{(\text{aq})}^{+}$ und $\text{An}_{(\text{aq})}^{-}$ bezeichnet.

Wenn man die Enthalpieänderung eines angenommenen Prozesses beim „Lösen“ von Silberchlorid berechnet, kann die praktische Unlöslichkeit dieses Stoffes in Wasser durch die große Stabilität des Kristallgitters erklärt werden.

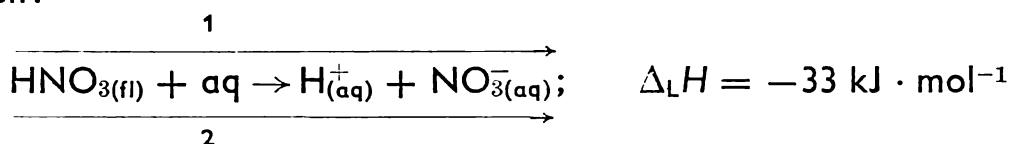


Die Tendenz, die jeweils festere Bindung zu bilden, gewinnt in diesem Falle das Übergewicht.

Des weiteren sollte die Energetik des Löseprozesses von Stoffen mit einer polaren Atombindung, wie Chlorwasserstoff¹ untersucht werden. Die Reaktionsenthalpie dieses Prozesses (bei unendlich großer Wassermenge) beträgt $\Delta_{\text{L}}H = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Das Lösen von Salpetersäure kann man mit Hilfe des folgenden Schemas verdeutlichen:



Auf der Grundlage der behandelten Beispiele gelangen die Schüler zu der Erkenntnis, daß beim Auflösen von Stoffen mit Ionenbeziehung oder polaren

¹ Methodische Fragen bei der Behandlung des Mechanismus beim Auflösen der Stoffe werden hier nicht berührt.

Atombindungen in Wasser die Bildung von hydratisierten Ionen erfolgt. In den Fällen, wo die chemischen Bindungen der Ionen mit der Hydrathülle des Wassers fester sind als die Bindungen zwischen den Teilchen der Ausgangsstoffe, hat die Reaktionsenthalpie für das Lösen (Lösungsenthalpie) einen negativen Wert. Das Auflösen eines Stoffes wird in den Fällen beobachtet, bei denen die Tendenz, die festeren Bindungen zwischen Ionen und der Hydrathülle einzugehen, mit der Tendenz, dabei die maximale Unordnung zu erreichen, übereinstimmt oder über diese dominiert.

Wenn die Bindungen in den hydratisierten Ionen weniger fest sind als zwischen den Teilchen der Ausgangsstoffe, so sind drei Fälle möglich:

1. Die Tendenz, verstärkt ungeordnet sich bewegende Teilchen zu bilden, ist stärker als die Tendenz, die festeren Bindungen auszubilden. In diesem Falle wird ein endothermer Löseprozeß des Stoffes beobachtet.
2. Die Tendenz, die festeren Bindungen auszubilden, ist stärker als die Tendenz, ungeordnete sich bewegende Teilchen (hydratisierte Ionen) zu bilden. Dabei wird praktisch kein Lösen des Stoffes beobachtet. (Richtiger ist es zu sagen: Eine sehr geringe Masse des Stoffes geht in Lösung. Damit wird ein Zustand des Gleichgewichts zwischen Lösung und Niederschlag erreicht.)
3. Die Tendenz, die maximale Unordnung zu erreichen, wirkt in derselben Richtung (die Unordnung ist im Kristall größer als in der Lösung) wie die Ausbildung festerer Bindungen zwischen den Teilchen des Feststoffes. Auch in diesem Fall erfolgt praktisch kein Auflösen des Stoffes.

8. Behandlung der Energetik im Zusammenhang mit der Behandlung von Metallen

Wenn im Chemieunterricht ausführlich Metalle zu behandeln sind, sollten die wichtigsten Begriffe der Energetik angewendet werden, um zu klären, ob ein chemischer Prozeß realisierbar ist oder nicht. Die Schüler wissen bereits, daß für alle Metalle die Eigenschaft typisch ist, bei der Reaktion mit Elementen und auch mit Verbindungen als Reduktionsmittel aufzutreten. Sie zeigen jedoch unterschiedliche reduzierende Eigenschaften.

Die Aufmerksamkeit ist auch darauf zu lenken, daß metallische Elemente betrachtet werden und nicht isolierte Atome. Daher ist es zur Abschätzung ihrer Reaktionsfähigkeit notwendig, eine solche quantitative Kennzeichnung mit einzubeziehen, die die Energetik des Übergangs vom metallischen Element zu den isolierten Atomen widerspiegelt. Als derartiges kennzeichnendes Merkmal dient die Größe der Atomisierungsenthalpie. Beim Betrachten einer Tabelle mit den Atomisierungsenthalpien der Metalle (die man auf Grund der in Tabelle 6, Seite 37, angeführten Werte zusammenstellen kann) gelangen die Schüler zu dem Schluß, daß diese Größe einen erheblichen Einfluß auf die gesamte Energiebilanz der Reaktionen metallischer Elemente hat. Zur Veranschaulichung der Bedeutung der Atomisierungsenthalpie kann man Energieschemas für die Bildung einiger Oxide heranziehen.

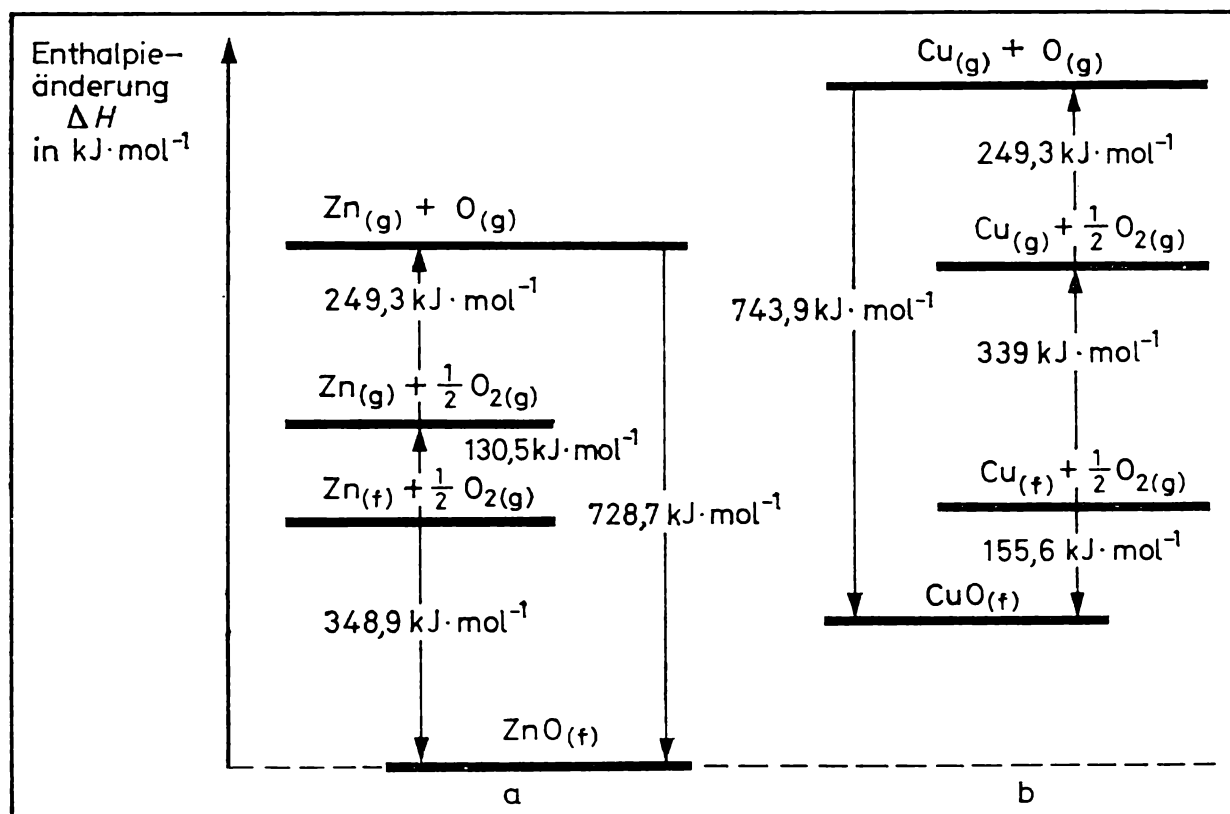


Abb. 14 Energieschema für die Bildung von Zinkoxid (a) und Kupfer(II)-oxid (b) aus isolierten Atomen sowie aus den Elementen

Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Oxiden aus den Elementen wird um so größer sein, je geringer die Atomisierungsenthalpie des Metalls und je größer die Bildungsenthalpie des Oxids aus den isolierten Atomen (atomare Bildungsenthalpie) ist (Abb. 14).

Auf der Grundlage bekannter Werte für die Atomisierungsenthalpie der Elemente und der Standardwerte für die Bildungsenthalpie der Oxide kann man berechnen, wie groß die atomare Bildungsenthalpie des Oxids ist:

Die Bildungsenthalpie der Bindung bei einem Oxid aus den isolierten Atomen ergibt sich als Summe der Absolutbeträge der Bildungsenthalpie des Oxids aus den Elementen, der Atomisierungsenthalpie des Elements und der Atomisierungsenthalpie des Sauerstoffs ($\Delta_{\text{At}}H_{\text{O}_2} = 249,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), das heißt:

$$|\Delta_{\text{Bdg}}H_{\text{MeO}}| = |\Delta_{\text{B}}H_{\text{MeO}}| + |\Delta_{\text{At}}H_{\text{Me}}| + |\Delta_{\text{At}}H_{\text{O}_2}|$$

Für die Bildungsenthalpie der Bindung erhalten wir auf diese Weise für Zinkoxid: $\Delta_{\text{Bdg}}H = -728,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; für Kupfer(II)-oxid $\Delta_{\text{Bdg}}H = -743,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Reaktionsfähigkeit der Atome dieser Metalle zu Sauerstoffatomen unterscheidet sich nur wenig voneinander. Gleichzeitig ist jedoch die Reaktionsfähigkeit des Elements Zink gegenüber dem Element Sauerstoff wesentlich größer als die des Kupfers ($\Delta_{\text{B}}H_{\text{ZnO}} = -348,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{B}}H_{\text{CuO}} = -155,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die größere Reaktionsfähigkeit des metallischen Zinks gegenüber Sauerstoff ist im vorliegenden Fall also nicht durch den Unterschied der energetischen Merkmale der Atome bedingt, sondern dadurch, daß die chemische Bindung zwischen den Zinkatomen im Metallkristall fest ist. In der Abbildung 15

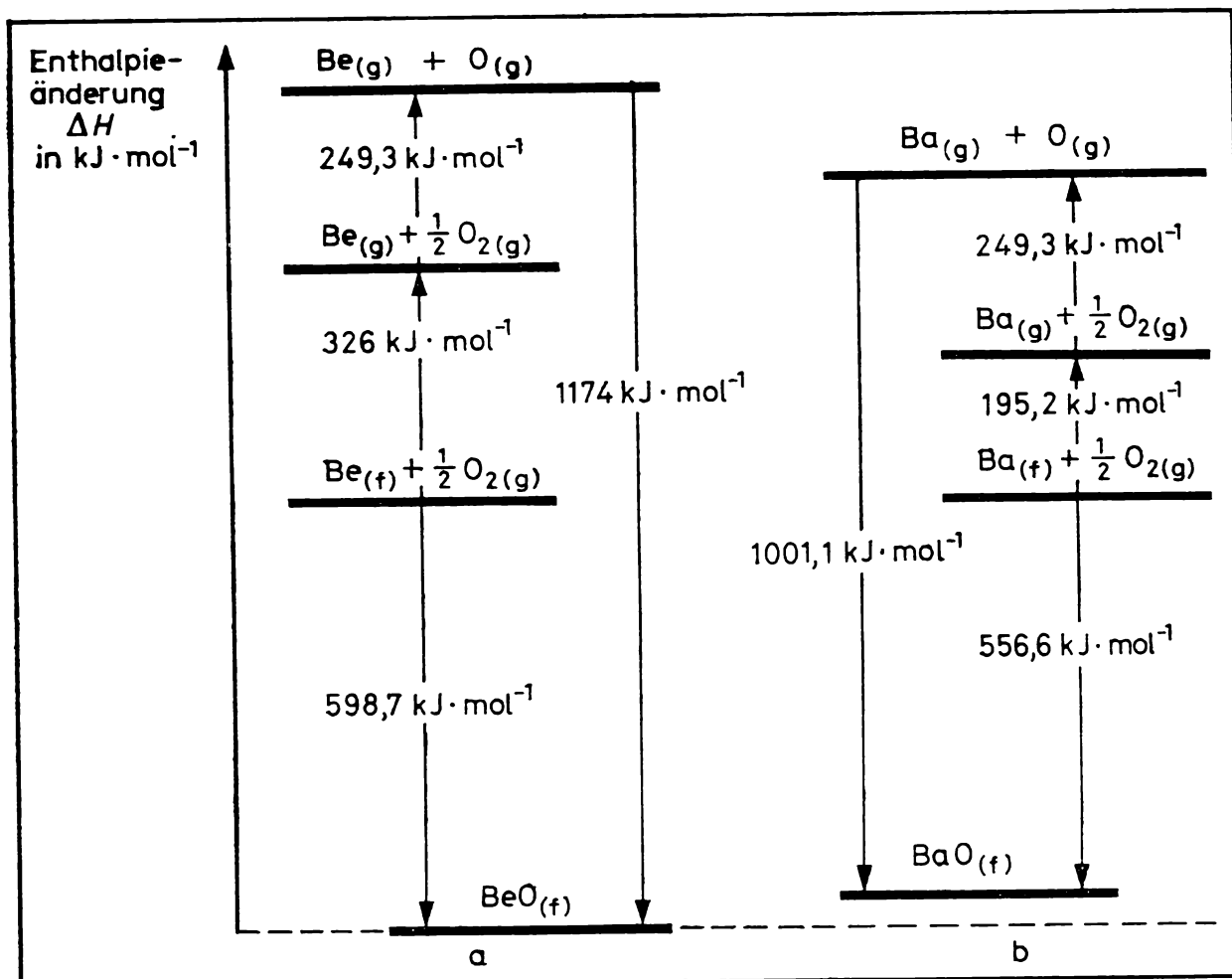


Abb. 15 Energieschema für die Bildung von Berylliumoxid (a) und Bariumoxid (b) aus isolierten Atomen sowie aus den Elementen

sind die Energieschemas für die Bildung von Beryllium- und von Bariumoxid dargestellt.

Ungeachtet der wesentlich höheren Atomisierungsenthalpie des Berylliums ist die Energiebilanz der Reaktion dieses Stoffes mit Sauerstoff sogar höher als bei der Reaktion des metallischen Bariums. Das kann dadurch erklärt werden, daß die Bildungsenthalpie der Bindung beim Berylliumoxid größer als die des Bariumoxids ist:

$$\Delta_{\text{Bdg}}H_{\text{BeO}} = -1174 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{Bdg}}H_{\text{BaO}} = -1001,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Reaktionsfähigkeit der Berylliumatome gegenüber den Sauerstoffatomen übertrifft die der Bariumatome beträchtlich. Das kann durch den geringeren Atomradius des Berylliumatoms erklärt werden, wodurch es zu einer dichteren Packung im Kristallgitter des Oxids kommt. Die betrachteten Beispiele unterstreichen noch einmal die Tatsache, daß die Beurteilung der Reaktionsfähigkeit eines Elements nicht nur auf der Grundlage der Atomstruktur des Elements erfolgen kann, sondern die Berücksichtigung einer ganzen Reihe energetischer Angaben erfordert. Als Kriterium der Reaktionsfähigkeit eines Elements gegenüber einem Oxydationsmittel dient folglich die Energiebilanz bei der Bildung der Verbindung aus den Elementen.

Da in der Formel einer Verbindung die Anzahl der Atome (oder Ionen) des Metalls unterschiedlich ist, müssen die Energie-Größen auf eine solche Stoff-

menge bezogen werden, die den Einfluß der verschiedenen Oxydationsstufen des Metalls auszuschließen gestattet. Wenn die Formel einer Verbindung des Metalls in allgemeiner Form $\text{Me}_x^{z+} \text{An}_y^{m-}$ lautet, müssen alle quantitativen Größen der Verbindung durch $z \cdot x$ geteilt werden. Das auf diese Weise erhaltene Ergebnis entspricht der Bildungsenthalpie der Äquivalentmenge der Verbindung.

Die auf ein Mol Äquivalente bezogenen Bildungsenthalpien einiger Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 (↗ S. 19 und S. 22) angegeben. Auf der Grundlage dieser Werte kann man Reihen der Reaktionsfähigkeit metallischer Elemente gegenüber einigen Nichtmetallen aufstellen. So fällt die Reaktionsfähigkeit der Metalle gegenüber elementarem Sauerstoff in der Reihe:

Ca, Sr, Mg, Li, Al, Ba, Na, Mn, Cr, K, Rb, Cs, Zn, Fe, Cd, $(\text{H}_2)^1$, Ni, Cu, Hg, Ag.

Für Metalle, die in den Verbindungen in unterschiedlichen Oxydationsstufen auftreten, wurden die Bildungsenthalpien folgender Oxide zugrunde gelegt:

MnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CuO , HgO , Al_2O_3 .

Das gegenüber Fluor reaktionsfähigste Metall ist das Lithium. Die Reaktionsfähigkeit der Metalle gegenüber Fluor sinkt in der Reihenfolge:

Li, Sr, Ca, Ba, Na, K, Mg, Rb, Cs, Al, Mn, Zn, Cr, Cd, Ni, Fe, (H_2) , Hg, Ag.

Für Metalle, die in unterschiedlichen Oxydationsstufen auftreten, wurden die Bildungsenthalpien folgender Fluoride benutzt:

MnF_2 , CrF_3 , NiF_2 , FeF_3 , CuF_2 , HgF_2 , AgF .

Gegenüber elementarem Chlor wird eine etwas andere Gesetzmäßigkeit bei der Änderung der Reaktionsfähigkeit beobachtet:

K, Rb, Cs, Ba, Sr, Na, Li, Ca, Mg, Mn, Al, Zn, Cd, Cr, Ni, Fe, Ag, Hg, Cu, (H_2) .

Für in unterschiedlichen Oxydationsstufen auftretenden Metalle sind Werte angegeben, die auf der Grundlage von Bildungsenthalpien der den Fluoriden analogen Verbindungen erhalten wurden. Schließlich soll gezeigt werden, wie sich die auf ein Mol Äquivalente bezogene Bildungsenthalpie der Sulfide ändert, wodurch sich die Gesetzmäßigkeiten der abgestuften Reaktionsfähigkeit der Metalle gegenüber elementarem Schwefel erklären lassen:

Li, Ca, Sr, Ba, K, Na, Mg, Rb, Cs, Al, Mn, Zn, Cd, Cr, Fe, Ni, Cu, Hg, Ag, (H_2) .

Im Unterschied zu den vorherigen Beispielen wurde die Lage des Eisens und des Kupfers auf der Grundlage der Bildungsenthalpien der Sulfide FeS und Cu_2S bestimmt.

Es muß betont werden, daß alle diese Schlußfolgerungen ohne Berücksichtigung der Entropiefaktoren gezogen wurden, so daß sie nur näherungsweise gelten. Dessen ungeachtet hat die Änderung der betrachteten thermochemischen Größen mit wenigen Ausnahmen denselben Verlauf wie die Änderung der Standardwerte der thermodynamischen Funktionen.

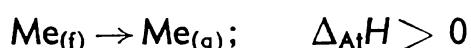
Bei der Behandlung allgemeiner chemischer Eigenschaften der Metalle ist den Gesetzmäßigkeiten des Ablaufs chemischer Reaktionen von Metallen mit wäßri

¹ Zum Vergleich ist in allen Fällen die Lage des Wasserstoffs mit angegeben, die auf der Grundlage der Bildungsenthalpien folgender Verbindungen bestimmt wurde: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{HF}(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$.

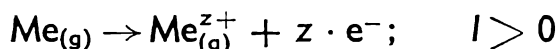
gen Säurelösungen besondere Beachtung zu schenken. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Gesetzmäßigkeiten auf der Grundlage der Werte für die Änderung der freien Enthalpie verallgemeinert werden können (↗ S. 66f.). Allerdings ist die Änderung der Entropie bei niedrigen Temperaturen gering. Man kann daher annehmen, daß die Änderung der freien Enthalpie im wesentlichen durch die Enthalpieänderung bedingt wird. Im Unterricht erfolgt die quantitative Interpretation der ablaufenden Prozesse auf der Grundlage thermochemischer Angaben.

Die Schüler wissen bereits, daß sich die Metalle bei der Reaktion mit wäßrigen Säurelösungen hydratisierte Ionen bilden. Von welchen Faktoren hängt nun die Umwandlung der metallischen Elemente in hydratisierte Ionen ab? Bei der Suche nach der Antwort auf diese Frage müssen die Schüler zu der Erkenntnis gelangen, daß der Übergang vom Metall zum hydratisierten Ion gedanklich in drei Phasen aufgeteilt werden kann:

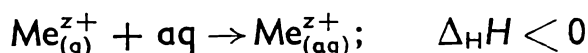
a) die Umwandlung des Metalls in isolierte Atome, wobei eine Energie benötigt wird, die der Atomisierungsenthalpie entspricht:



b) die Ionisierung der isolierten Metallatome und die Bildung von Ionen, die sich im gasförmigen Zustand befinden. Die Realisierung dieses Prozesses erfordert eine Energie, die der Ionisierungsenergie entspricht:



c) die Hydratisierung der gasförmigen Ionen, wobei die Hydratationsenthalpie abgegeben wird:



Der Übergang des Metalls in den Zustand hydratisierter Ionen ist folglich um so leichter möglich, je geringer Atomisierungsenthalpie und Ionisierungsenergie sind und je größer die Hydratisierungsenthalpie ist. Um quantitative Angaben für jedes einzelne Metall zu erhalten, ist es daher notwendig, die algebraische Summe der genannten Größen zu errechnen. Der Lehrer schlägt das Zusammenstellen einer Tabelle vor, die die Energiebilanz für den Übergang einiger Metalle in den Zustand hydratisierter Ionen ausweist. In die Tabelle wird auch elementarer Wasserstoff aufgenommen, dessen Umwandlung in den Zustand hydratisierter Ionen über folgende Phasen dargestellt werden kann.



Beim Zusammenstellen der Tabelle wird darauf hingewiesen, daß das Berechnen für ein Mol Ionen nicht immer vergleichbare Werte ergibt, weil die Ladung der Metall-Ionen unterschiedlich ist. Im Zusammenhang damit wird erklärt, daß die Berechnung vereinbarungsgemäß für eine solche Stoffmenge Metall-Ionen ausgeführt wird, die äquivalent (gleichwertig) von einfachgeladenen Ionen ist. Das bedeutet, daß beim Übergang von Werten, die auf ein Mol Ionen bezogen sind, zu Werten, die einem Mol Äquivalenten entsprechen, das Ergebnis durch den Betrag der Ionenladung geteilt werden muß. Für die Berechnung sind die entsprechenden Zahlenwerte für ein Mol Ionen durch den Betrag der Ionenladung zu dividieren.

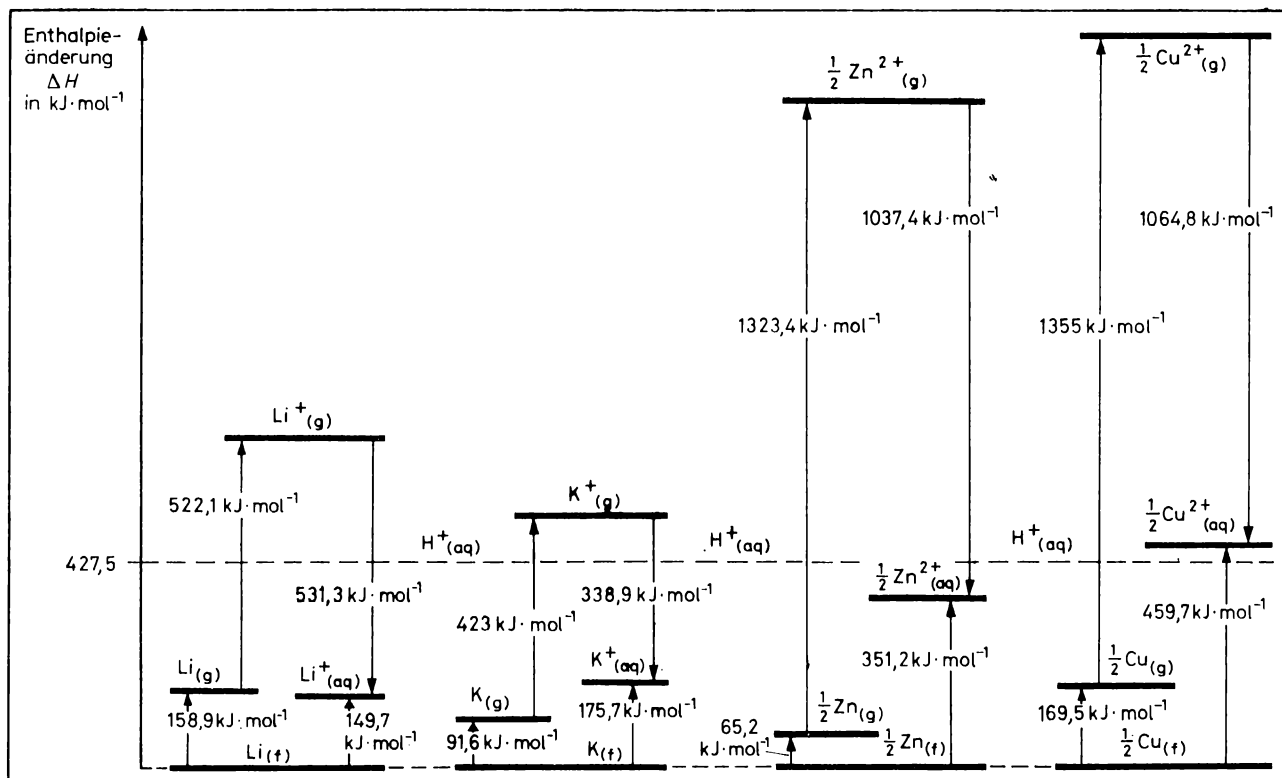


Abb. 16 Energieschema für den Übergang der Metalle in hydratisierte Ionen für Lithium, Kalium, Zink und Kupfer

Auf der Grundlage von Tabellenwerten lassen sich nun eine Tabelle (Tab. 25) und das Energieschema (Abb. 16) aufstellen. Aus Abbildung 16 wird deutlich, welchen Anteil die einzelnen Beiträge, wie Atomisierungsenthalpie, Ionisierungsenergie, Hydratationsenthalpie, zur energetischen Gesamtbilanz des Prozesses beisteuern.

Tabelle 25 *Energiewerte für den Übergang der Metalle (und des Wasserstoffs) in den Zustand hydratisierter Ionen $\text{Me}_{(f)} + \text{aq} \rightarrow \text{Me}_{(\text{aq})}^{z+} + z \cdot \text{e}^-$*

Metalle und Wasserstoff	Energiewerte in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			Gesamtbetrag an Energie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bezogen auf	
	Atomisie-rungs-enthalpie	Ionisie-rungs-energie	Hydrata-tions-enthalpie	Ionen	Äquivalente
Lithium	+158,9	+ 522,1	— 531,3	+ 149,7	+149,7
Natrium	+108,8	+ 501,6	— 422,6	+ 187,8	+187,8
Kalium	+ 91,6	+ 423,0	— 338,9	+ 175,7	+175,7
Kupfer	+339,0	+2710,1	—2129,6	+ 919,5	+459,7
Magnesium	+147,7	+2199,5	—1953,9	+ 393,9	+196,6
Zink	+130,5	+2646,9	—2075,3	+ 702,1	+351,0
Quecksilber	+ 61,0	+2818,4	—1850,3	+1029,2	+514,6
Aluminium	+318,4	+5146,7	—4707,0	+ 758,1	+252,7
Eisen	+417,5	+2302,6	—1952,9	+ 767,2	+383,6
Wasserstoff	+218,0	+1318,2	—1108,7	+ 427,5	+427,5

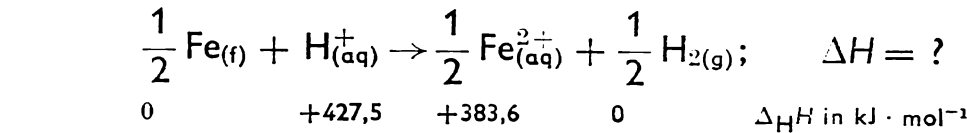
Durch die Gegenüberstellung der erhaltenen Werte können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Der Übergang der Metalle (und des Wasserstoffs) in den Zustand hydratisierter Ionen ist ein endothermer Prozeß.

Der Energieaufwand für diesen Übergang, bezogen auf ein Mol Äquivalente, vergrößert sich in der Reihenfolge: Lithium, Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen, Wasserstoff, Kupfer, Quecksilber.

Je energieaufwendiger der Übergang des Metalls zu seinen hydratisierten Ionen ist, desto leichter verläuft offensichtlich die Reduktion der hydratisierten Ionen zum elementaren Metall.

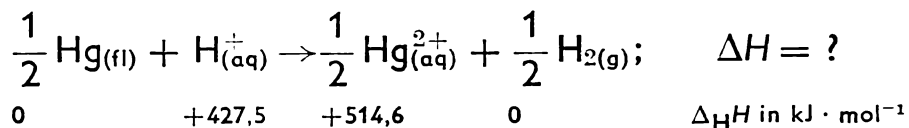
Mit den Kenntnissen über die Energetik beim Übergang elementarer Stoffe in hydratisierte Ionen können die Reaktionsenthalpien der Reaktionen zwischen Metallen und Lösungen, die hydratisierte Wasserstoff-Ionen enthalten (Säurelösungen), berechnet werden. Als Beispiel kann die Reaktionsenthalpie der Reaktion von Eisen mit einer Lösung einer starken Säure (z. B. Salzsäure) berechnet werden:



$\Delta H = [383,6 - 427,5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -43,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die negative Reaktionsenthalpie weist auf die prinzipielle Möglichkeit des Reaktionsverlaufs hin, was sich auch im Experiment bestätigen läßt.

Im nächsten Beispiel wird die prinzipielle Möglichkeit des Reaktionsverlaufs zwischen Quecksilber und der Lösung einer starken Säure untersucht:



$$\Delta H = [514,6 - 427,5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +87,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der dem Betrag nach relativ große und positive Wert der Reaktionsenthalpie deutet auf die Unmöglichkeit einer derartigen Reaktion hin. Wie Experimente zeigen, wird Quecksilber durch Wasserstoff-Ionen nicht oxydiert. An dieser Stelle kann erläutert werden, daß zur Berechnung der Reaktionsenthalpien solcher Reaktionen jedesmal ein und derselbe Wert von $427,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von der Gesamtsumme der Reaktionsenthalpien beim Übergang der Metalle in die hydratisierten Ionen abzuziehen ist. Der Einfachheit halber wird diese Größe gewöhnlich gleich Null gesetzt. So zeigt die Differenz zwischen der Gesamtsumme der Energiewerte für das betreffende Metall (letzte Spalte in Tabelle 25, S. 138) und dem Wert $427,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ direkt die Bildungsenthalpie eines Mols Äquivalente der Metall-Ionen in Lösung an. Durch die Schüler sollten die Bildungsenthalpien hydratisierter Metall-Ionen in Lösung, bezogen auf ein Mol Äquivalente, berechnet werden, so daß sie die Tabelle 26 zusammenstellen können (↗ S. 141).

Das Erfassen dieser Gesetzmäßigkeiten wird bedeutend erleichtert, wenn die Energetik der Prozesse graphisch veranschaulicht wird. Zu diesem Zweck entwickelt man ein Energieschema, in dem die Reaktionsenthalpien (bezogen auf 1 mol Äquivalente) folgender Übergänge dargestellt sind:

1. Metall \rightarrow hydratisiertes Metall-Ion und
2. hydratisiertes Ion des Wasserstoffs \rightarrow molekularer Wasserstoff (Abb. 17).

Aus der Abbildung 17 wird deutlich, daß der Wert der Reaktionsenthalpie der Reaktion des betreffenden Metalls mit einer Lösung, die hydratisierte Wasserstoff-Ionen enthält, gleich der Differenz zwischen zwei Ordinaten ist, wobei die eine dem Wert $427,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die andere der Reaktionsenthalpie beim Übergang des betreffenden Metalls in den Zustand hydratisierter Ionen entspricht.

Wenn man die angenommene Null-Linie (entsprechend $427,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) zum Bezugspunkt macht, so ist die Bildung hydratisierter Ionen der Metalle, deren Symbole links vom Wasserstoff stehen, energetisch vorteilhaft. Bei den Metallen, deren Symbole rechts vom Wasserstoff stehen, ist die Bildung hydratisierter Ionen energetisch nicht vorteilhaft und wird daher unter Standardbedingungen auch nicht beobachtet. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 18 anschaulich dargestellt. In einem Energieschema für den Übergang der Metalle in den Zustand hydratisierter Ionen sind die Energieverhältnisse dargestellt. Dabei wird die Bildungsenthalpie der hydratisierten Wasserstoff-Ionen gleich Null gesetzt. Die Richtung der Pfeile zeigt an, in welchen Fällen (nach unten weisender Pfeil) die Bildung festerer Bindungen erfolgt (Tendenz, das Energieminimum zu erreichen), und die Länge der Pfeile gibt die Zahlenwerte der Reaktionsenthalpie an. Diese

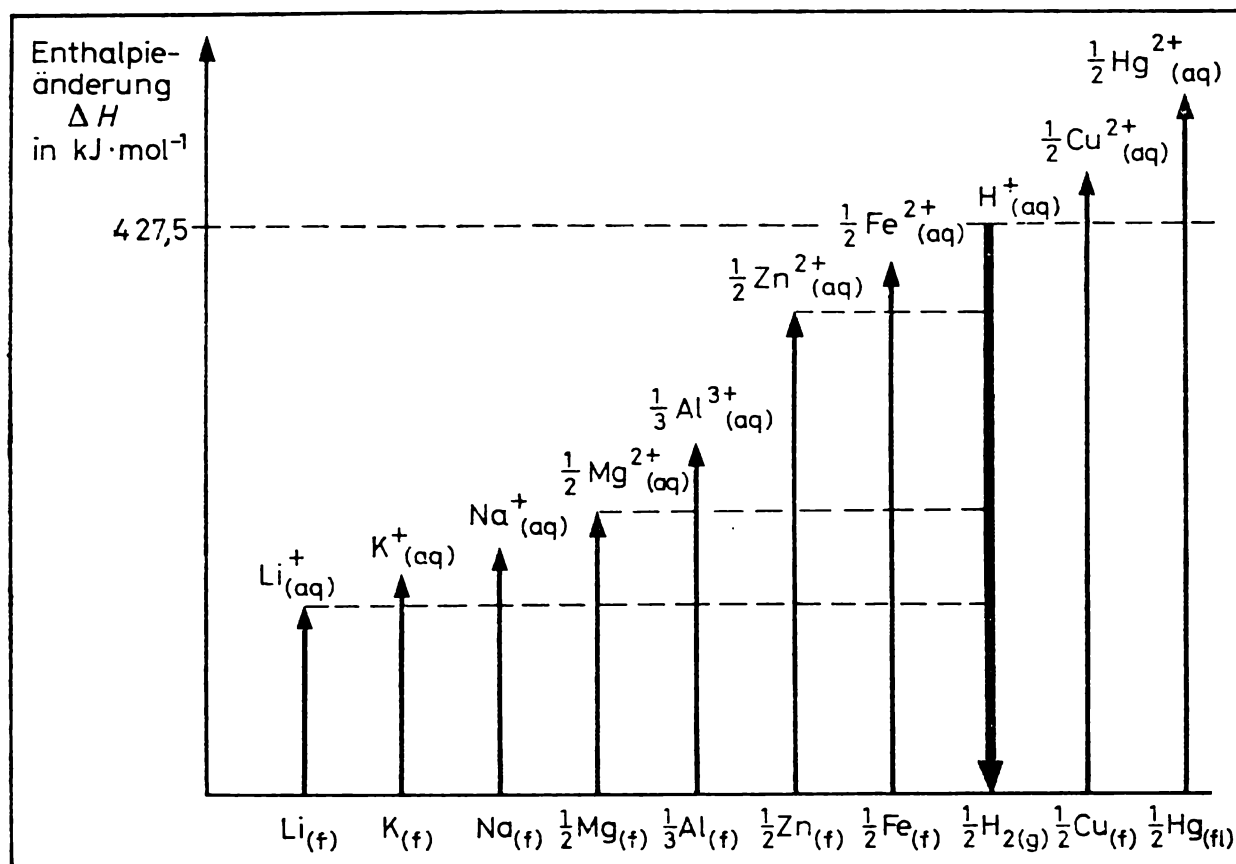


Abb. 17 Energieschema für die Oxydation von Metallen durch hydratisierte Wasserstoff-Ionen

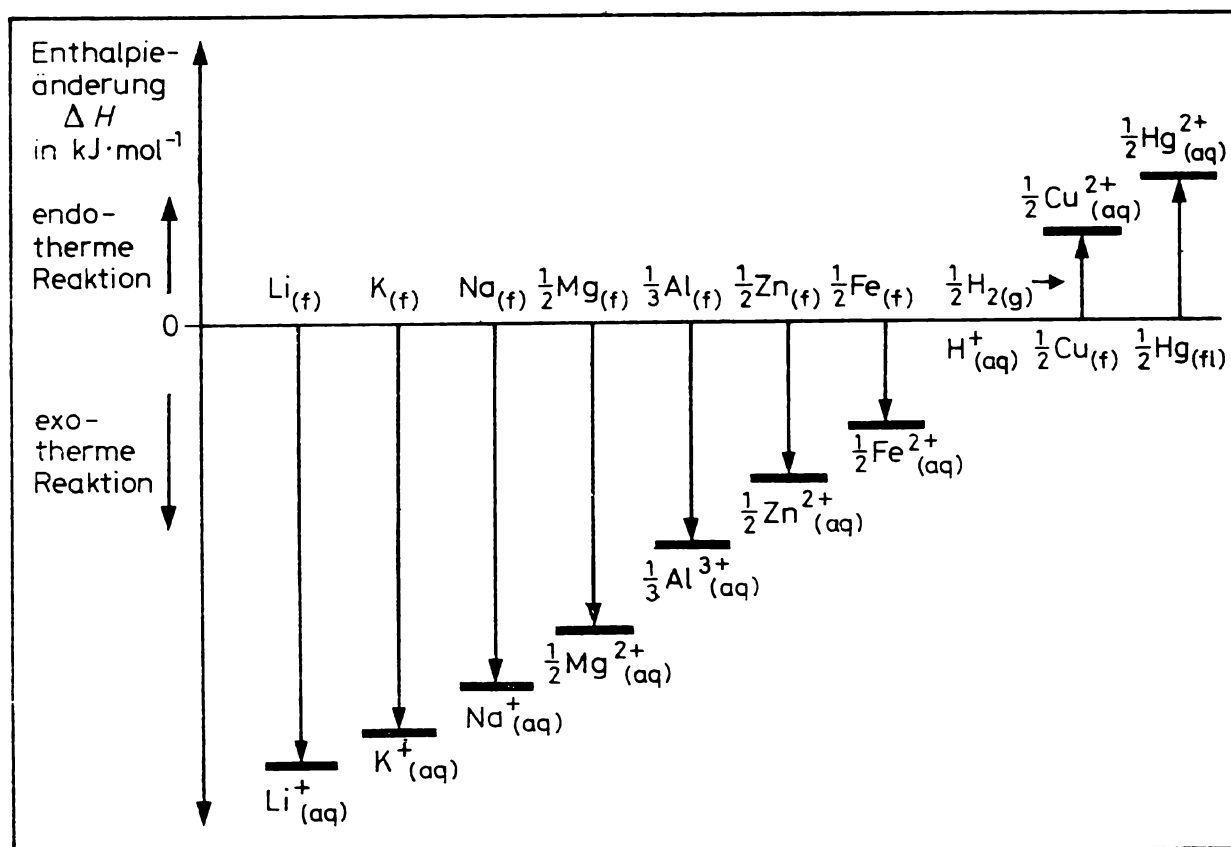


Abb. 18 Energieschema für die Reaktion von Metallen mit hydratisierten Wasserstoff-Ionen

Werte, die auf graphischem Wege erhalten wurden (im Schema dargestellt), entsprechen offensichtlich den Werten der Tabelle 26.

Es ist notwendig, die Schüler noch einmal daran zu erinnern, daß die Werte aus Tabelle 26 und der Abbildung 18 in den Fällen zu benutzen sind, wo sich die Berechnung auf ein Mol Äquivalente der Metall-Ionen bezieht. In diesem Falle nimmt die Reaktionsgleichung folgende allgemeine Form an:

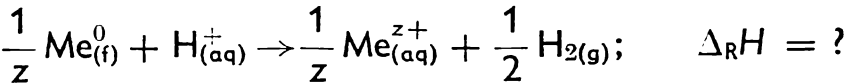


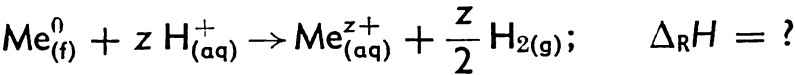
Tabelle 26 *Bildungsenthalpien hydratisierter Ionen von Metallen und des Wasserstoffs, bezogen auf ein Mol Äquivalente*

Hydratisierte Ionen	Bildungsenthalpie ΔH in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hydratisierte Ionen	Bildungsenthalpie ΔH in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Li}_{(\text{aq})}^+$	−277,8	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$	−76,5
$\text{K}_{(\text{aq})}^+$	−251,8	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	−43,9
$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	−239,7	$\text{H}_{(\text{aq})}^+$	0
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$	−230,9	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	+32,2
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$	−174,8	$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$	+81,1

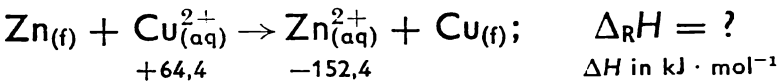
Werden die Berechnungen für ein Mol Ionen des Metalls ausgeführt, müssen die Werte aus Tabelle 26 und Abbildung 18 mit dem Zahlenwert der Ionenladung multipliziert werden.

Der Begriff der Bildungsenthalpie von Ionen in Lösung ist bereits bei der Behandlung der Theorie von Elektrolytlösungen eingeführt worden. Allerdings wurden diese Zahlenwerte (insbesondere für Metall-Ionen) dabei den Schülern in „fertiger Form“ gegeben. Es ist aber auch möglich, ihren Inhalt etwas näher zu erläutern.

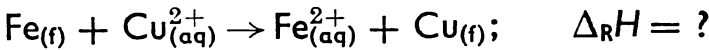
Unter Benutzung der Werte aus Tabelle 15 (↗ S. 67) hat die Reaktionsgleichung in allgemeiner Form folgendes Aussehen:



Mit Hilfe der Tabelle 15 können auch die Reaktionsenthalpien der Oxydation metallischer Elemente durch hydratisierte Ionen anderer Metalle berechnet werden. Das wird an folgenden Beispielen deutlich.



$$\Delta_{\text{R}}H = [−152,4 − 64,4] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = −216,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{R}}H = [−87,9 − 64,4] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = −152,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Beim Berechnen dieser und anderer Beispiele gelangen die Schüler zu der Erkenntnis, daß die reduzierenden Eigenschaften metallischer Elemente bei Reaktionen mit wäßrigen Säure- oder Salzlösungen auf Grund energetischer Merk-

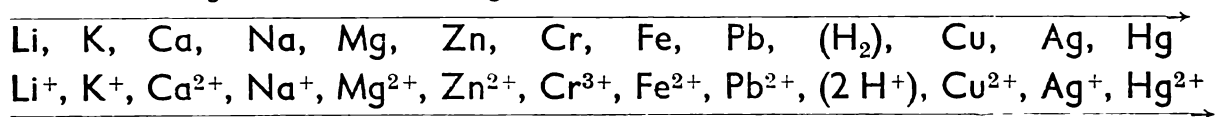
male der Elemente selbst (Atomisierungsenthalpie), der betreffenden Atome (Ionisierungsenergie) und Ionen (Hydratisierungsenthalpie) abgeschätzt werden können. Das gestattet, alle Metalle in eine Reihe einzuordnen (in diese Reihe wird auch Wasserstoff mit einbezogen). Die so gefundene Reihenfolge der Metalle basiert lediglich auf energetischen Merkmalen. Dabei wird angenommen, daß Faktoren der Zustandswahrscheinlichkeit keinen Einfluß auf das Ergebnis haben. Die Änderung der Enthalpie stimmt tatsächlich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle mit der Änderung der freien Enthalpie überein. Wenn man die Änderung der freien Enthalpie zur Grundlage nimmt, kann man allerdings eine bessere quantitative Abschätzung der reduzierenden Eigenschaften aller Metalle vornehmen, wodurch die Position der Metalle untereinander eindeutig bestimmbar wird. Die Lage der Metalle in einer derartigen Reihenfolge kann auch experimentell bestätigt werden. Dazu wird die Spannung eines galvanischen Elements bestimmt, wobei als Quelle für die elektrische Energie die chemische Reaktion des Metalls mit einer Säurelösung dient. Aus diesem Grunde wird die Reihe auch elektrochemische Spannungsreihe genannt. Sie ist ein Ausdruck für die Gesetzmäßigkeit der Änderung der reduzierenden Eigenschaften von metallischen Elementen (und Wasserstoff) unter Standardbedingungen gegenüber wäßrigen Lösungen, die hydratisierte Wasserstoff- oder Metall-Ionen enthalten.

Den Schülern ist zu erläutern, daß die Faktoren der Zustandswahrscheinlichkeit der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte beim Aufstellen der Reihe nicht berücksichtigt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher nur angenähert.

Besonders muß hervorgehoben werden, daß die elektrochemische Spannungsreihe das Verhalten der Metalle bei Reaktionen mit solchen Säure- und Salzlösungen beschreibt, in denen die Konzentration der Kationen $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (genauer: Aktivität $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ist.

Im Unterschied zu der gewöhnlich benutzten Schreibweise der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle wird folgende Darstellung empfohlen:

Reduktionsvermögen der Elemente verringert sich



Oxydationsvermögen der hydratisierten Ionen erhöht sich

So wird folgende Gesetzmäßigkeit erkenntlich:

Ein metallisches Element kann von den hydratisierten Ionen eines anderen Metalls oxydiert werden, wenn sein Symbol in der Reihe links vom Symbol des Ions steht.

Bei der Behandlung anderer Redoxreaktionen von Metallen ist zu betonen, daß das Bestimmen der Verlaufsmöglichkeit auf denselben Gesetzmäßigkeiten beruht. Anders ausgedrückt, die Oxydation eines Metalls ist möglich, wenn in ihrem Verlauf die Tendenz, das Minimum der Energie und das Maximum der Wahrscheinlichkeit zu erreichen, realisiert wird. Da der absolute Wert des Wahrscheinlichkeitsfaktors bei niedrigen Temperaturen gering ist, kann man die freie Reaktionsenthalpie vieler Prozesse auf der Grundlage der Reaktionsenthalpie abschätzen (exotherme Prozesse erweisen sich dabei oft als realisierbar).

Register

A

Aktivierungsenergie 79 **104**f. 122
Ammoniak 34 115 118f.
Arbeit zur Volumenvergrößerung (Volumenarbeit) 14 **15** 58
Atomisierungsenthalpie 35 ff. 38 43 99 132f. 136

B

Berechnungen, chemisch-thermodynamische 18 **24** 62 ff. 73 **83** ff. 88
BERTHELOT-THOMSENsches Prinzip 29
Bildungsenergie des Kristalls 44 99
Bildungsenthalpie 17 f. 22 ff. **84** ff.
— Bildung aus den Elementen 17 f. 19 22 ff. **84** 118
— chemischer Bindungen 30 f. **97**f. 101 117 126 133f.
Bindungsenergie 97 116f.
BORN-HABER-Kreisprozeß 44 ff. 47 100
Brom 36 38 50 110 119
Bromwasserstoff 50 106f.

C

Chlor 31 38 50 104 109
Chlorwasserstoff 31 f. 35 50 103f. 131

D

Diamant 85 99 126
Dissoziationsenthalpie chemischer Bindungen 31 f. **97**f. 118

E

Elektronenaffinität 42 ff.
Energetik
— chemischer Bindungen 116f.
— chemischer Reaktionen

— — Bedeutung im Unterricht 72
— — Gesetzmäßigkeiten 24 ff. 51 ff. 74 83 ff. 91 ff.
— — Hauptetappen der unterrichtlichen Behandlung 72 f. **78** ff.
— — Löseprozeß der Elektrolyte **47** 74 **129** ff.
— Stoffe
— — Halogene 31 f. 42 f. 98 f. 100 ff.
— — Hydroxide 23
— — Kohlenstoff 125 ff.
— — Metalle 132 ff.
— — Nichtmetallhydride 24
— — Oxide 19 21 86 133 ff.
— — Salze 23
— — Schwefel 108 ff.
— — Stickstoff 114 ff.
Energie 14 81 f.
— chemische 86
— freie **56**
— innere **14** 81
— Stoffe/System 14 75 f. **81** f. 86 96
Energieschema, allgemeines 105
Enthalpie 15
— Änderung 16 **17** 59
— freie 56 **58** ff.
— — Änderung 60 62 ff. 124
Entropie **56** 61 f. 67
— Änderung 57 59 61 f. 119 124

F

Fluor 31 101 ff. 116
Fluorwasserstoff 102 f.

G

Gesetz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie **15** 47 82 87
Gesetz von HESS 25 **26** 27 45 89
Gesetz von KIRCHHOFF 29

Gesetz von LAVAISIER und LAPLACE **25 27**
Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem der
Elemente **20 39 40 73 91 ff.**
Gleichgewicht, chemisches **52 55 124**
Gleichgewichtskonstante **58 60 65f. 69 119**
Gleichungen, thermochemische **18 17 88**
Graphit **25 27 36 85 126**

H

Halogene **42 51 73 100 ff.**
Halogenide **21f. 46 48f. 129 ff.**
Halogenid-Ionen **43 51**
Halogenwasserstoffe **25 101 ff.**
HESS **25 26 89**
Hydratationsenthalpie **47 ff. 50 130f. 136**

I

Ionisierungsenergie **37 ff. 41 91 ff. 136**

J

Jod **36 38 50 110**
Jodwasserstoff **51 106f.**

K

Katalysator **59 118 122**
Kohlenstoff **38 42 117 125 ff.**
Kohlendioxid **26 85 126**
Kohlenmonoxid **26**
Kristallgitterenergie **44 ff. 99 130**

L

LAPLACE und LAVOISIER **24**
Löseprozeß von Elektrolyten **47 74 129 ff.**
Lösungsenthalpie **47f. 130f.**

M

Methan **25 34 126 128**

N

Nutzarbeit, maximale **58**

P

Potentiale, thermodynamische **55**
Prozesse, endotherm **16**
— exotherm **16**

R

Reaktion, chemische
— endotherm **16 76 81 125 132 138 ff.**
— exotherm **16 76 82 125 140**
— Verlaufsbedingungen **77f.**
— Wesen **35 74f. 77 ff. 81**

Reaktionsablauf, freiwilliger **59 69 116 ff. 122**
— Verlaufsmöglichkeiten **51 ff. 142**
Reaktionsenthalpie **16 18 27f. 35 67 88 ff. 138 ff.**
— freie **59f. 62 ff. 67 ff.**
Reaktionsentropie **57 59 61f.**
Reaktionsfähigkeit von Stoffen **20f. 41 43 51**
97 108 115 122 132 ff.
Reaktionswärme **14 16 18 24 29 73 76**
Redoxreaktionen **63 ff. 89f. 138f.**

S

Sauerstoff **38 42 116 121f.**
Schwefel **42 50 108 ff.**
Schwefeloxide **86 109 112 ff.**
Schwefelwasserstoff **50 109f. 111**
Silizium **128**
Spannungsreihe, elektrochemische **40 142**
Standardbedingungen **17 60 84**
Standardzustand **17 60**
Stickstoff **31 36 42 114 ff.**
Stickstoffoxide **33 122 ff.**
Streben nach Energieminimum (innere Energie bzw. Enthalpie) **52 58 114 118 129**
Streben nach Entropiemaximum (Unordnung) **55 58 114 118 129 132**
Struktur von Stoffen **81 91 97**
Sublimationsenthalpie **36 97 99 117**

T

Thermochemie
— Berechnungen **18 24 62 ff. 73 83 ff. 88**
— Grundgesetze **24f.**
Triebkraft chemischer Reaktionen **30 69**

U

Umbau chemischer Bindungen **75 77**
Unordnung, maximale **55 58 118 125 132**

W

Wahrscheinlichkeit, thermodynamische **55 56**
Wärme **14f.**
Wärmekapazität **14**
Wasser **18 33 47 50f. 85 122**
Wasserstoff **30 36 ff. 42 101 ff.**

Z

Zersetzungsenthalpie **87**
Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit (Unordnung) **55 113**
Zustandsfunktionen, thermodynamische **55 58**
60 ff.

