

**Web-Adresse:** <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechw17.swf>

#### Programmausführung:

- online als Flashprogramm im Browser
- speichern über den Browser (Datei → speichern)
- Programmstart über den Browser (Datei → öffnen)

#### Medienmethodik:

- Interaktive Lerngeschichte und Simulation
- Vertont in Englisch

**Autor:** Prof. Raymond Chang (Williams College).

Das Programm ist Bestandteil einer Animationssammlung; siehe unter der URL: <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/flash.mhtml>

**Inhalte:** Diese in Englisch vertonte Anwendung stellt eine Lerngeschichte dar. Nach einer gesprochenen Einleitung wählt der Anwender zwischen drei Teilanwendungen aus:

Teil 1: Change in Concentration (s. Abb. 4)

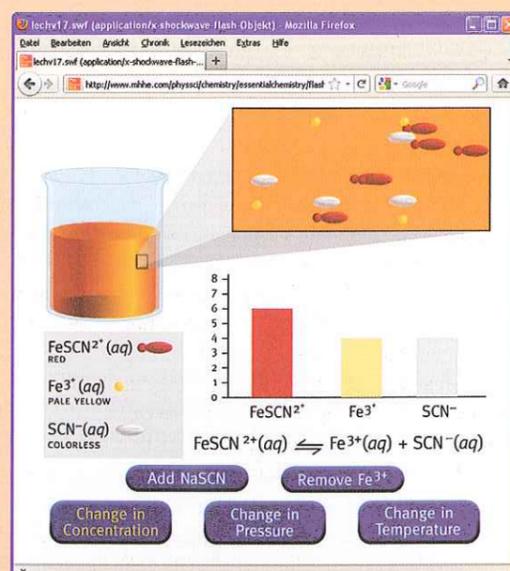
Teil 2: Change in Pressure

Teil 3: Change in Temperature

Dahinter verbergen sich drei weitere Lerngeschichten zu den Reaktionen:

- $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq})$  | s. Abb. 4
- $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$
- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

In den drei Teilprogrammen kann der Anwender in die vorgegebene Reaktion eingreifen. Wie in Abb. 4 zu sehen ist, lassen sich über zwei Button Natriumthiocyanat hinzugeben bzw. Eisen(III)-Ionen entfernen. Das Programm kommentiert dann die jeweilige Auswahl und veranschaulicht die Veränderungen bzw. Neueinstellung des Gleichgewichts in einer einfachen Teilchenanimation, im dynamischen Balkendiagramm und abschließend mit einem veränderten Reaktionspfeil, durch den auf die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung hingewiesen wird.



**Abb. 4:** Programmsicht des 1. Teils mit Versuchsgefäß, Teilchenanimation (oben rechts), dynamischem Diagramm, Reaktionsgleichung und Auswahlbutton.

**Kasten 4:** Beispiel 4: Das Prinzip von Le Chatelier (vgl. Abb. 4)

Die Simulation „Reactions and Rates“ (Bsp. 2) der PhET-Arbeitsgruppe an der Universität von Colorado veranschaulicht im Vergleich zu den Simulationen von Pollard (Bsp. 1, 5, 6) Teilcheninteraktionen. Dabei handelt es sich um Kollisionen und den Austausch von Atomen. Der Austausch von Atomen (Hin- oder Rückreaktion) findet aber nur dann statt, wenn die kollidierenden Teilchen eine bestimmte Mindestenergie (kinetische Energie) besitzen. Außerdem lässt sich erkennen, dass eine bestimmte Orientierung der Stoffteilchen für eine erfolgreiche Kollision erforderlich ist. Diese Inhaltsaspekte können anhand des 1. Teilprogramms („Single Collision“) entwickelt werden.

Mit dem 2. bzw. 3. Programmteil („Many Collisions“, „Rate Experiments“) können Schülerinnen und Schüler selbstständig den Einfluss der Temperatur bzw. der Teilchenkonzentration auf die Umsätze und damit auf die Gleichgewichtslage erkunden und erarbeiten. Im laufenden virtuellen Experiment kann dazu mittels eines Schieberegler Energie zugeführt bzw. das Reaktionssystem abgekühlt werden. Über die „Pumpe“ (Abb. 2 in Kasten 2) lassen sich ebenfalls im laufenden Experiment nach vorhergehender Auswahl einzelne Reaktanden „hinzupumpen“, um damit

die Teilchenzahl des einen oder anderen Reaktanden zu verändern. Die Reaktion des Systems lässt sich dann bei hoher Teilchenzahl leicht in dem eingblendeten Balkendiagramm verfolgen.

In einem weiteren Arbeitsschritt können andere voreingestellte Reaktionstypen mit verschiedenen Reaktionskoordinaten (endotherm, exotherm oder frei einstellbar) über ein Menü ausgewählt und somit in der Simulation Unterschiede ermittelt werden. Über diese zusätzliche Einstellungsmöglichkeit wird die Bedeutung energetischer Aspekte berücksichtigt.

Von den Autoren dieses Simulationsprogramms (s. Beispiel 2, weitere Links) werden Arbeitsanleitungen und Lehrerinformationen mit Zielvorgaben bereitgestellt. Die meisten Programme dieses Autorenteams sind Java-Programme. Zur Ausführung benötigt man die Java-Umgebung auf dem PC. Die Anzahl der zur Verfügung gestellten Programme ist so groß, dass es sich lohnt diese gegebenenfalls nachträglich zu installieren.

Das Simulationsprogramm zum Hebermodell, welches von Jakob vom Kronberg-Gymnasium (s. Bsp. 3) erstellt wurde, stellt eine Alternative zum Experiment dar. So könnte dieses Modellexperiment im Plenum des Unterrichts vom Fachlehr-

er oder einer Schülergruppe präsentiert und mit Versuchsreihen virtuell durchgespielt werden. Durch Betätigung der großen Schieberleiste wird bei jedem Klick wechselseitig die jeweilige Füllmenge der beiden Pipetten übertragen. Ein Zähler zeigt die Anzahl der Austauschschritte an. Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, bleiben die Füllhöhen der beiden Standzylinder unverändert.

Dass das Programm nicht das Volumen der Pipette berücksichtigt, sondern nur die Flächen berechnet, spielt für das Prinzip der Gleichgewichtseinstellung keine Rolle.

Diese Simulation benötigt auf dem PC die „Python-Runtime-Umgebung“. Sie ist leicht zu installieren (s. Bsp. 3, Hinweise und Links des Programmautors).

#### 3.2 Lerngeschichten

Bei „Lerngeschichten“ wie in den Beispielen 4, 7 und 9 handelt es sich um vertonte Lehrprogramme, in denen Fachzusammenhänge sachlogisch und fachsystematisch aufbereitet vorgestellt werden. Das methodische Vorgehen besteht darin, dass Bildinformationen, Animationselemente oder Textbausteine dem Gedankengang der Lerngeschichte folgend ein- bzw. ausgeblendet werden. Damit wird

der fachliche Leitgedanke sukzessive entwickelt. Schülerinnen und Schüler verfolgen die visuellen und akustischen Informationen der jeweiligen Kurzvorträge. Interaktionen beschränken sich zumeist auf das Starten einzelner Abschnitte und das Zurückspringen, um Teile wiederholt ablaufen lassen zu können.

Lerngeschichten liefern Zusammenfassungen und ermöglichen den Schülerinnen und Schülern Unterrichtsinhalte individuell zu wiederholen. Für die Arbeit mit den Beispielen 4, 7 und 9 wird ein ausreichendes englisches Hörverständnis vorausgesetzt. Das Programm im Beispiel 8 ist unvertont. Hier wurden ausschließlich englische Textbausteine verwendet.

#### 3.3 Fazit

Mit Computeranimationen lassen sich Gleichgewichtsreaktionen an dynamischen Teilchenmodellen veranschaulichen und gleichzeitig Abhängigkeiten von Umgebungsparametern simulieren. Damit werden experimentelle Ergebnisse, die sich ggf. aus mehreren Experimentierphasen mehrerer Unterrichtsstunden ergeben haben, zeitlich komprimiert in

dynamischen Teilchenmodellen zusammengefasst. Konkrete Lernmomente können unmittelbar wiederholt, konkretisiert und damit akzentuiert werden. Tauchen im Unterrichtsgespräch Verständnisschwierigkeiten auf, so kann man sofort über veränderte Parameter das Reaktionsgeschehen erneut simulieren. Abhängigkeiten und Reaktionstendenzen werden verbildlicht und im Unterrichtsgespräch versprochen. Damit bekommen Aussagen unmittelbar einen bildlich-modellhaften Rahmen. Das gesamte Lerngeschehen des Unterrichts erhält durch eine aufgewertete Anschaulichkeit eine größere Transparenz.

Die hier vorgestellten Programme lassen sich hervorragend in der selbstständigen PC-Schülerarbeit (Einzel- und Gruppenarbeit) einsetzen. Ergänzend und in einigen Fällen sogar alternativ zum Schülerexperiment liefern sie in einem virtuellen Umfeld individuelle Lernmöglichkeiten. Dies wird durch die bei den Schülerinnen und Schülern unterschiedlich gewählten Einstiege und Fortsetzungen im Simulationsgeschehen ermöglicht. Computersimulationen tragen

zur Entwicklung der Medienkompetenz von Schülerinnen und Schülern bei. Sie fördern die Kommunikation in der Schülergruppe im Hinblick auf die fachlichen Grundfragestellungen, die Ergebnisbesprechung und die Planung und Durchführung von Gruppenpräsentationen. ■

#### Literatur

- [1] Rey, G. D.: *E-Learning. Theorien, Gestaltungsempfehlungen und Forschung*. Verlag Hans Huber, Bern 2009
- [2] *Chemie interaktiv: Eine Internet-Sammlung von Lehr- und Lerntools für den Chemieunterricht*. Homepage des Autors: <http://www.chemie-interaktiv.net>
- [3] *Chemiedidaktik-Homepage der Bergischen Universität Wuppertal*. Flashanimationen und weitere Materialien für den Chemieunterricht. <http://chemiedidaktik.uni-wuppertal.de>

Anschrift des Verfassers

Dr. Ralf-Peter Schmitz,  
Sandstraße 104, 47475 Kamp-Lintfort,  
E-Mail: [rpschmitz@t-online.de](mailto:rpschmitz@t-online.de)

Zweigbibliothek Chemie der  
Universitäts- u. Landesbibliothek  
Corrensstraße 40, Tel. 0251/833330  
D-48149 Münster (Germany)

## Die Gleichgewichtskonstante $K$

Diskrepanz zwischen gebräuchlichen Formulierungen und der Thermodynamik

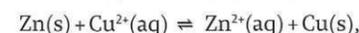
J. Kleffmann

Warum wird eigentlich bei der Berechnung der Zellspannung in der Nernstgleichung für reine Metalle ein Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  eingesetzt und warum fällt beim Löslichkeitsprodukt von Wasser dessen Konzentration weg? Der Beitrag beantwortet diese Fragen.

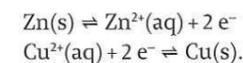
#### 1 Einleitung

Gleichgewichte sowie deren quantitative Beschreibung sind in der Chemie von großer Bedeutung. Man denke hier nur an den pH-Wert, aber auch an großtechnische Prozesse wie die Ammoniakherstellung nach dem Haber-Bosch Verfahren, bei der das quantitative Verständnis des chemischen Gleichgewichtes zur Optimierung der Ammoniakausbeute führte.

Oft werden Gleichgewichte betrachtet, die sich zwischen verschiedenen Phasen einstellen. Ein typisches Beispiel ist das Daniell-Element:



welches im Unterricht oft zur Erklärung einer elektrochemischen Zelle verwendet wird. Hierbei werden heterogene Gleichgewichte zwischen reinen Metallen und deren wässriger Lösungen betrachtet:



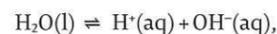
Bei der quantitativen Beschreibung dieser Gleichgewichte kommt es jedoch oft zu Unklarheiten, welche aus ungenauen Definitionen der Gleichgewichtskonstante  $K$  resultieren. So wird z.B. bei der Berechnung der Zellspannung des oben genannten Daniell-Elements mit Hilfe der Nernst-Gleichung

$$(1) E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{\nu_e \cdot F} \cdot \ln K_e, \text{ mit:}$$

$E$  = Zellspannung;  $E^{\circ}$  = Zellspannung bei Standardbedingungen ( $^{\circ}$ : 1013 hPa),  $T$  = Temperatur,  $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $\nu_e$  = Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz,  $F$  = Faradaykonstante,  $K_e$  = Gleichgewichtskonstante,

für die Konzentration der Metalle in der Gleichgewichtskonstante  $K_e$  ein Wert von  $1 \text{ mol/L}$  angegeben, bzw. teilweise gar nicht berücksichtigt, was zu berechtigten Verständnisfragen führen kann.

Ein weiteres Beispiel ist in diesem Zusammenhang die Eigendissoziation von Wasser:



bei dessen quantitativer Beschreibung mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes:

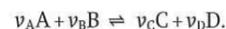
$$(2) K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-),$$

die Konzentration von Wasser (ca. 55 mol L<sup>-1</sup>) scheinbar unberücksichtigt bleibt, bzw. bei Berücksichtigung zu einem falschen Wert des Löslichkeitsproduktes führt.

## 2 Die thermodynamische Beschreibung des Gleichgewichts

Um diesen Unklarheiten auf die Spur zu kommen, müssen wir uns zunächst mit der thermodynamischen Beschreibung des chemischen Gleichgewichts näher auseinandersetzen.

Betrachtet werden soll ein allgemeines Gleichgewicht der Form:



Hierbei stellen die  $\nu$ s die sogenannten stöchiometrischen Zahlen dar (wie viel mol pro Formelumsatz setzt man um), welche für die Produkte positive und für die Edukte negative Werte annehmen. Zur Erinnerung, in der Thermodynamik wird alles vom Reaktionssystem aus betrachtet (Edukte gehen weg, Produkte entstehen; abgegebene Energien sind negativ, aufgenommene positiv). Um jetzt die Gleichgewichtslage zu berechnen, wird in der Thermodynamik die freie Enthalpie der Hinreaktion nach der Gibbs-Helmholtz Gleichung betrachtet:

$$(3) \Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S,$$

für  $T = \text{konstant}$ , mit:

$$\Delta_R H = \sum(\nu_i \cdot \Delta_f H_i),$$

mit:  $\Delta_f H_i =$  Bildungsenthalpien

(s. Satz von Hess),

$$\Delta_R S = \sum(\nu_i \cdot S_i), \text{ mit: } S_i = \text{Bildungsentropien.}$$

$\Delta_R G$  beschreibt die maximale Nutzarbeit einer Reaktion und nimmt bei freiwillig ablaufenden Reaktionen negative Werte an (Energie wird vom System abgegeben). Die Reaktion wird in diesem Falle auch als exergonisch bezeichnet, d. h. die Gesamtentropie nimmt zu (s. auch Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik nach Clausius). Das chemische Gleichgewicht liegt in diesem Fall qualitativ auf der Seite der Produkte.

Alternativ lässt sich die Änderung der freien Reaktionsenthalpie auch aus der Summe ( $\Sigma$ ) der chemische Potentiale,  $\mu_i$ , berechnen:

$$(4) \Delta_R G = \sum \nu_i \cdot \mu_i.$$

Das chemische Potential einer Verbindung  $i$  in einer Gleichgewichtsmischung ist die partiell molare Größe der freien Enthalpie:

$$(5) \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}},$$

sagt also, wie viel Energie (maximale Nutzarbeit) in einem mol der Verbindung  $i$  stecken. Das chemische Potential ist über die Aktivität,  $a_i$ , abhängig von der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung:

$$(6) \mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a_i),$$

$\mu_i =$  chemisches Potenzial der Verbindung  $i$  in der Mischung

$\mu_i^\circ =$  chemisches Potenzial der reinen Verbindung  $i$  bei Standarddruck (°: 1013 hPa)

$a_i =$  Aktivität der Verbindung  $i$  in der Mischung.

Da in Mischungen  $a_i < 1$  ist (s. Definition unten), nimmt der Term  $R \cdot T \cdot \ln(a_i)$  in Gleichung (6) negative Werte an. Somit ist das chemische Potential eines Stoffes in einer Mischung kleiner als das des reinen Stoffes, was aus der zusätzlichen Mischungsentropie resultiert. D. h. die mittlere Energie eines Stoffes in einer Mischung ist kleiner, als die des reinen Stoffes, sodass die Mischung den bevorzugten Zustand darstellt. Die Aktivität:

$$(7) a_i = \gamma_i \cdot x_i,$$

steht über den Aktivitätskoeffizienten,  $\gamma_i$ , welcher reale Wechselwirkungen in Mischungen berücksichtigt und über den Molenbruch,  $x_i = n_i/n$ , indirekt mit der Konzentration,  $c = n_i/V$ , in Verbindung, so dass wir hiermit einen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage und der Thermodynamik erhalten. Der Aktivitätskoeffizient ist für reine Stoffe bei Standarddruck mit  $\gamma_i = 1$  definiert. Weiterhin konvergiert  $\gamma_i$  auch für unendlich verdünnte Mischungen gegen 1, da dann reale Wechselwirkungen vernachlässigt werden können und sich ideales Verhalten ergibt. Setzt man (6) in (4) ein, so ergibt sich für die freie Reaktionsenthalpie:

$$(8) \Delta_R G = \sum \nu_i \cdot \mu_i^\circ + \sum \nu_i \cdot R \cdot T \cdot \ln(a_i).$$

Durch Umformen gemäß der Produkt-( $\Pi$ ) und Summen-( $\Sigma$ ) Regeln bei Logarithmen, d. h.  $\sum \nu_i \cdot R \cdot T \cdot \ln(a_i) = R \cdot T \cdot \ln \Pi(a_i)^{\nu_i}$ , und Einsetzen von  $\Delta_R G^\circ = \sum \nu_i \cdot \mu_i^\circ$  erhält man:

$$(9) \Delta_R G = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \Pi(a_i)^{\nu_i}.$$

Als Definition für das chemische Gleichgewicht wird  $\Delta_R G = 0$  gesetzt. Hier erreicht die maximale Nutzarbeit ein Minimum und die Gesamtentropie ein Maximum, wohin jedes System gemäß des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik strebt. Durch Umformen und Einsetzen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante  $K_a = \Pi(a_i)^{\nu_i}$  ergibt sich folgende Beziehung:

$$(10) \ln(K_a) = -\frac{\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}.$$

Hiermit haben wir jetzt einen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K_a$  und der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ$ , welche aus Tabellendaten der Bildungsenthalpien ( $\Delta_f H_i$ ) und Bildungsentropien ( $S_i$ ) leicht über Gleichung (3) berechnet werden kann. Die für Gasphasengleichgewichte zu verwendende Gleichgewichtskonstante  $K_p^\circ = \Pi(p_i/p^\circ)^{\nu_i}$ , bei der die Partialdrücke verwendet werden, soll hier nicht behandelt werden.

## 3 Lösungen der Probleme

Mit Hilfe der thermodynamischen Definition der Gleichgewichtskonstante  $K_a$  können wir nun die beiden eingangs beschriebenen Probleme lösen. Bei der Berechnung der Zellspannung muss hierbei allerdings noch zunächst deren IUPAC-Definition herangezogen werden, bei der sich für freiwillig ablaufende Reaktionen ( $\Delta_R G < 0$ ) in elektrochemischen Zellen (galvanisches Element, Batterie) per Definition positive Spannungen ergeben:

$$(11) E = -\frac{\Delta_R G}{\nu_e \cdot F}.$$

Durch Einsetzen in Gleichung (9) erhält man die thermodynamisch korrekte Form der Nernstgleichung:

$$(12) E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{\nu_e \cdot F} \cdot \ln K_a.$$

Jetzt müssen wir die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  für das oben betrachtete Daniell-Element aufstellen. Dazu benutzen wir die oben aufgeführte Definition:  $K_a = \Pi(a_i)^{\nu_i}$  und berücksichtigen weiterhin die Vorzeichen der stöchiometrischen Faktoren ( $\nu_{\text{Produkte}} > 0$ ;  $\nu_{\text{Edukte}} < 0$ , d. h.  $\nu_{\text{Cu}} = \nu_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ ;  $\nu_{\text{Zn}} = \nu_{\text{Cu}^{2+}} = -1$ ). Wir erhalten:

$$(13) K_a(\text{Daniell}) = \frac{a(\text{Cu}) \cdot a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn}) \cdot a(\text{Cu}^{2+})}$$

Da die Aktivität reiner Metalle mit 1 definiert ist (s. o.), kann  $K_a$  für das Daniell-Element vereinfacht werden:

$$(14) K_a(\text{Daniell}) = \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}.$$

Wird jetzt noch ideales Verhalten der Lösungen angenommen, was man z. B. bei großer Verdünnung der Elektrolyten erreicht ( $\gamma_i = 1$ ), dann kann die Aktivität durch den Molenbruch ersetzt werden, d. h.  $a_i = x_i$ . Durch Erweitern mit der Gesamtanzahl  $n$  und dem Volumen der Lösung  $V$  ergibt sich dann:

$$(15) K_a(\text{Daniell}) = \frac{n(\text{Zn}^{2+})/V}{n(\text{Cu}^{2+})/V} = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = K_c^*.$$

(\*: nicht alle Reaktanden werden berücksichtigt!)

was eingesetzt in Gleichung (12) zur ursprünglich von Walter Nernst 1889 aufgestellten Form der Zellspannung führt (s. Gleichung (1)). Hierbei fallen jetzt die Konzentrationen der reinen Metalle weg und müssen nicht durch irgendwelche schwer nachvollziehbaren Definitionen ( $c(\text{Metall}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) berücksichtigt werden.

Auch die Formulierung des Löslichkeitsproduktes von Wasser wird klarer, wenn man die thermodynamisch korrekte Definition der Gleichgewichtskonstante über die Aktivität betrachtet:

$$(16) K_a(\text{Wasser}) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})}.$$

Auch hier nimmt die Aktivität von reinem Wasser bei Standarddruck per Definition einen Wert von 1 an und kann somit weggelassen werden. Da sich weiterhin auf Grund der extrem niedrigen  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  Konzentrationen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma(\text{OH}^-)$  bzw.  $\gamma(\text{H}^+)$  von 1 ergeben, erhält man durch Erweitern mit der Gesamtanzahl  $n$  und dem Volumen  $V$  dann für das Löslichkeitsprodukt von Wasser,  $K_w$ , die eingangs genannte Gleichung (2). Die Konzentrationen von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  in neutralem Wasser betragen bei Standardbedingungen  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , sodass sich für das Löslichkeitsprodukt von Wasser ein Wert von  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  und somit der wohl bekannte  $\text{p}K_a$ -Wert von 14 ergibt. Wird dagegen zur Beschreibung der Dissoziation von Wasser anstelle der Aktivität in Gleichung (16) die Konzentration,  $c$ , und damit zur Vereinfachung  $K_c$  verwendet (üblicherweise misst man Konzentrationen und keine Aktivitäten), dann ergibt sich der fälschlicherweise teilweise immer noch angegebene Wert von  $\text{p}K_a = 15,7$ , bei dem die Konzentration von Wasser mit  $55 \text{ mol L}^{-1}$  berücksichtigt wurde.

## 4 Fazit

Die beiden Beispiele zeigen, dass man zur Beschreibung von Gleichgewichten die thermodynamische Definition der Gleichgewichtskonstante über die Aktivität benutzen sollte. Insbesondere, wenn in Gleichgewichten reine Stoffe auftreten (z. B. bei heterogenen Gleichgewichten), führt die Verwendung der Konzentration ( $K_c$ ) zu ungenauen Beschreibungen, teilweise schwer nachvollziehbaren Definitionen (z. B.  $c_{\text{Metall}} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) und teilweise sogar zu falschen Ergebnissen (s.  $\text{p}K_a$ ). Daher sollte man thermodynamische Gesetze zunächst über die Aktivität aufstellen und diese dann später mit bekannten Aktivitätskoeffizienten oder unter Annahme idealen Verhaltens in Konzentrationen umrechnen, um diese Gesetze dann für konkrete Fragestellung anzuwenden, bei denen üblicherweise Konzentrationen verwendet werden. ■

Anschrift des Verfassers

PD Dr. Jörg Kleffmann, Bergische Universität Wuppertal, Physikalische Chemie/FB C, Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal, E-Mail: kleffman@uni-wuppertal.de

# Gibbs-Helmholtz-, Nernst- und Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Verblüffende Ähnlichkeiten?

P. Heinzerling

Die drei Gleichungen weisen Ähnlichkeiten in der Formulierung auf. Doch sind sie wirklich ähnlich oder vergleichbar? Im Beitrag wird auf der Basis einer historischen Exegese herausgearbeitet, dass alle drei Gleichungen für die Beschreibung chemischer Gleichgewichte herangezogen werden, es jedoch häufig bei ihrer Betrachtung zu Missverständnissen kommen kann.

## 1 Die Entwicklung der Nernst-Gleichung aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung – Eine spannende Geschichte aus den Anfängen der Thermodynamik

Erst Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelte sich aus den Arbeiten bekannter Physiker wie Robert Boyle, Rudolf Clausius, Hermann Helmholtz und Max Planck die physikalische Chemie als eigenständige Disziplin mit ihrem ersten Lehrstuhlinhaber Wilhelm Ostwald. Ihre Diskussio-

nen und Beiträge finden sich überwiegend in den Annalen der Physik und den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und sie sind heute digital zugänglich. Bereits 1662 fanden der Ire Robert Boyle und der Franzose Edme Mariotte unabhängig voneinander das universelle Gasgesetz heraus. Das war der Einstieg in die Energetik, ergab sich doch das Produkt aus Druck und Volumen eines idealen Gases aus der Ar-

beit, die daran verrichtet werden musste. Hieraus entstand letztlich über das Gesetz von Gay und Lussac sowie der Hypothese von Amedeo Avogadro die Gleichung:

$$\text{pV} = nRT \text{ bzw. } \text{p} = (n/V)RT = cRT$$

Erst später konnte man die universelle Gaskonstante  $R$  als Differenz der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen begründen.