

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⁻¹) 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 ν 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 (Σ) der chemische Potentiale, μ_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 steckt. 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, γ_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 γ_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-(II) und Summe-(Σ) 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 H^+ und 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 H^+ und 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 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:

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

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

In Norwegen hatten erst zwei Jahrhunderte später die Mathematiker und Chemiker Cato Maximilian Guldberg und Peter Waage das so genannten Aktionsgesetz [1] empirisch herausgefunden, später auch Massenwirkungsgesetz [2] genannt.

In diese Zeit fielen auch die Arbeiten von Rudolf Clausius an der ETH Zürich. In seiner zweiteiligen Arbeit „Über die bewegende Kraft der Wärme, und die Gesetze, die sich daraus für die Wärmelehre ableiten lassen“ [3] formuliert er 1850 den 2. Hauptsatz der Thermodynamik und brachte diesen mit der von ihm eingeführten Entropie S in Verbindung. Mit dem Eingreifen von Josiah Willard Gibbs [5] und Hermann Helmholtz [6] in die Diskussion änderte sich die Betrachtungsweise. Gibbs führte die später nach ihm benannte Gibbs-Energie G ein und es entstand die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$G = H - TS$$

Die freie Enthalpie wird vermindert durch die entropischen Verluste: „Chaos entsteht freiwillig, Ordnung erfordert Aufwand“ ist ein für Schülerinnen und Schüler verständlicher Merksatz.

Der Geniestreich von Gibbs bestand in der Einführung des chemischen Potentials μ als universelle Größe der Energetik chemischer Reaktionen. Es wird als partielle molare Gibbs-Energie eines Stoffes bezeichnet. Leider kommt man bei seiner exakten Beschreibung nicht ohne Mathematik aus:

Fügt man in einem Einphasensystem eine äußerst geringe – infinitesimale – Stoffmenge bei konstantem Druck p , Temperatur T und allen übrigen Stoffmengen hinzu, so ändert sich die Gibbs-Energie um den Betrag des chemischen Potentials:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p,T,n_j}$$

Dieses chemische Potential ist von der Anzahl der Teilchen und der sich daraus herleitenden Größen (p , c) abhängig. Der Niederländer Jacobus Henricus van't Hoff verknüpfte endgültig alle Gesetzmäßigkeit und leitete damit das Gesetz von Guldberg und Waage exakt her: Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Energieänderung bei umkehrbaren (reversiblen) Reaktionen gleich Null geworden ist [7]. Alle Betrachtung liefen damals über Gasgemische.

Wie konnte der Weg von den Gasgesetzen zu chemischen Reaktionen in Lösun-

gen gefunden werden? Es ging über den Ersatz des Druckes in den Fundamentalgleichungen durch die Aktivität a – ein Maß für die effektiv wirksamen Teilchen. Diese Aktivitäten sind mit den Konzentrationen c über den Aktivitätskoeffizienten γ verknüpft.

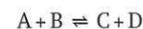
Reiner Stoff: $a = \gamma c$

Stoffgemisch:

$$a_i = \gamma_i x_i \text{ mit dem Molenbruch } x_i = n_i / n_{\text{gesamt}}$$

Man kann die Aktivität auch als wirksame Konzentration betrachten.

Vereinfacht lässt sich nunmehr die Gibbs'sche Energie für die Reaktion:



herleiten.

Das chemische Potential beschreibt den Zusammenhang zwischen den Energiegrößen und der Konzentration, daraus lassen sich die Konzentrationsabhängigkeiten der Gibbs-Energien der reinen Stoffe herleiten:

Der Index $^\circ$ bedeutet: unter Standardbedingungen ($p = 101,3 \text{ hPa} = 1,013 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$)

$$\mu = \mu^\circ + \ln p = \mu^\circ + RT \ln a$$

$$G = G^\circ + \ln p = G^\circ + RT \ln a$$

Die Abhängigkeiten in Form logarithmischer Größen ergab sich aus mathematischen Lösungen. Um die Gesamtarbeit eines Systems zu errechnen muss integriert werden und der natürliche Logarithmus von p bzw. c ergab sich aus der Integration ihrer Kehrwerte.

$$G(A) = G^\circ(A) + RT \ln c(A)$$

$$G(B) = G^\circ(B) + RT \ln c(B)$$

$$G(C) = G^\circ(C) + RT \ln c(C)$$

$$G(D) = G^\circ(D) + RT \ln c(D)$$

Das Einsetzen in die Reaktionsgleichung ergibt:

$$G^\circ(A) + RT \ln a(A) + G^\circ(B) + RT \ln a(B) =$$

$$G^\circ(C) + RT \ln a(C) + G^\circ(D) + RT \ln a(D)$$

$$G(A) + G(B) - G(C) - G(D)$$

$$= G^\circ(A) + G^\circ(B) - G^\circ(C) - G^\circ(D) +$$

$$RT(\ln a(C) + \ln a(D) - \ln a(A) - \ln a(B))$$

Bei stark verdünnten Lösungen wird der Aktivitätskoeffizient gleich 1 und man kann die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Im chemischen Gleichgewicht wird das chemische Potential – es ändert sich nichts mehr bei den Teilchen – und somit auch $\Delta G = 0$. Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}}$$

Das negative Vorzeichen von ΔG° relativiert sich, da bei freiwillig ablaufenden Vorgängen per definitionem ein negativer Wert vorliegt und somit K positiv wird.

Walther Nernst entwickelte aus dieser Beziehung über die Theorie der Lösungstension und des osmotischen Drucks unter Einsetzung der universellen Gasgleichung die Nernst-Gleichung [8]. Die experimentelle Herleitung erfolgte über Konzentrationsketten aus Silber-Ionen, wie wir es heute in der Schule praktizieren. Berücksichtigung fanden noch die Arbeiten von Friedrich Kohlrausch und Wilhelm Hittorf über die Ionenleitung und den Ladungstransport. Dies führte experimentell zum Nernst-Faktor:

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

Mit ihm wird die Gleichwertigkeit von Wärme und elektrischer Energie über die Faraday-Konstante geleistet:

$$\Delta G = nF \Delta E$$

Anschaulich lässt sich dieser Zusammenhang auch über eine Dimensionsanalyse erläutern:

Bei einer Redoxreaktion ist die Spannungsdifferenz die Triebkraft der Reaktion, deren Ablauf durch die ausgetauschten Elektronen vollzogen wird.

Solange man bei Redox-Reaktionen noch eine Potenzialdifferenz als Spannung messen kann:

$$U = E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})$$

$$= E^\circ(\text{Akzeptor}) - E^\circ(\text{Donator}) = \Delta E^\circ$$

befindet sich die Reaktion noch außerhalb des chemischen Gleichgewichts. Ist das Gleichgewicht erreicht, so wird die Spannung gleich Null.

Die vorher messbare Spannung hat die Reaktion ins Gleichgewicht getrieben.

Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Gleichgewicht und der Potenzialdifferenz lässt sich nun analog aus der nernstschen Gleichung herleiten.

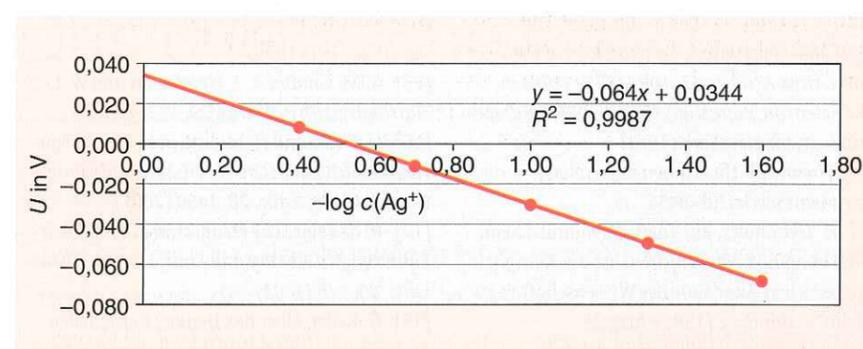
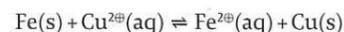
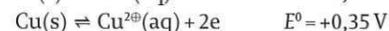
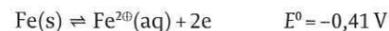


Abb. 1: Ergebnisse der Experimente aus [11]

Nehmen wir als Beispiel die Reaktion zwischen Eisen und Kupfer-Ionen:



Diese Gleichung wird in die Teilgleichungen zerlegt:



Die entsprechenden nernstschen Gleichungen lauten:

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe})}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})}$$

Nun wird die Differenz aus den Potenzialen des Oxidationsmittels und des Reduktionsmittels gebildet und gleich Null gesetzt:

$$0 = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})} -$$

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe})} = \Delta E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Fe})}{c(\text{Cu}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})}$$

Nun steht im logarithmischen Glied der Kehrwert der Massenwirkungskonstante. Durch Wechseln des Vorzeichens erhält man $\ln K$:

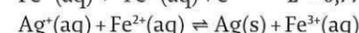
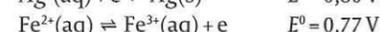
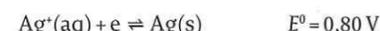
$$0 = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{2F} \ln K$$

Nun wird die Gleichung nach $\ln K$ aufgelöst und entlogarithmiert:

$$K = e^{\frac{2 \cdot F \cdot \Delta E^\circ}{R \cdot T}}$$

Einsetzen der realen Werte führt bei Potenzialdifferenzen $> 50 \text{ mV}$ zu enorm hohen Werten für die Gleichgewichtskonstante. Im vorgestellten Fall ergibt sich aus $\Delta E^\circ = 0,76 \text{ V}$ ein Wert für K von $10^{25,8}$. Es gibt in der Praxis nur wenige Redoxreaktionen mit echten Gleichgewichten.

Schon sehr früh wurde ein auch heute noch geeignetes Beispiel veröffentlicht [10]:



Aus der Potenzialdifferenz von $0,03 \text{ V}$ ergibt sich:

$$K = 3,2$$

Experimentell ergab sich ein Wert von $K = 0,03$. Diese Abweichungen könnten mehrere Ursachen haben:

- Experimentell ist es schwierig, eine exakte Konzentration von Fe^{2+} -Ionen herzustellen
- Die Reaktionen fanden in schwach saurer Lösung statt, was zu einer Erhöhung des Potentials führt
- Es bildet sich metallisches Silber als Niederschlag
- Die unterschiedlichen Aktivitäten der beteiligten Ionen

Eine Versuchsanleitung wird in die Online-Ergänzungen gestellt.

Eine weitere Variante veröffentlichte 1990 W.-Th. Nolden [11]: Es wurden die Potenzialdifferenz von $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -Ionen-Lösung konstanter Konzentration gegen variable Konzentrationen von $\text{Ag}^+(\text{aq})$ -Ionen-Lösungen gemessen. Die Ergebnisse aus der Schulpraxis können sich sehen lassen (Abb. 1).

Die nernstsche Gleichung vereinfacht sich durch die äquimolaren Konzentrationen von $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ zu:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0,059 \text{ V} \log c(\text{Ag}^+)$$

Die Genauigkeit unter Schulbedingungen ist beachtlich: Der Nernst-Faktor und die Potenzialdifferenzen weichen lediglich um 10% ab. Entsprechend genau ergibt sich auch die Gleichgewichtskonstante.

Auch diese Versuchsbeschreibung steht in der Online-Ergänzungen zur Verfügung.

Fazit: Eine chemische Reaktion befindet sich im Gleichgewicht, wenn kein Energieaustausch mehr stattfindet. Dann wird auch der Stoffaustausch zu Null.

Die Formulierungen der beiden Gleichungen weisen entsprechende Ähnlichkeiten auf, die physikalisch exakt begründbar sind. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung stellt die Obergleichung für alle chemischen Reaktionen dar und die Nernst-Gleichung leitet sich daraus für die Redoxreaktionen her.

2 Außer Ähnlichkeit kein Zusammenhang: Die Puffergleichung von Henderson-Hasselbalch

Ganz anders sieht es mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung [13] aus. Beide Forscher kommen aus der physiologischen Chemie und sind historisch in die Entwicklung der Säure-Base-Theorie von Brønsted und Lowry einzuordnen. Diese wiederum leiteten die Gleichgewichte aus dem Massenwirkungsgesetz her. Erst Sørensen prägte später den pH-Wert-Begriff [14]. Untersucht wurde der Einfluss von CO_2 auf den pH-Wert des Blutes.

Der pH-Wert ergibt sich aus dem Säuregleichgewicht:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Hieraus ergibt sich durch Logarithmieren die als Henderson-Hasselbalch-Gleichung bekannte Puffergleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Während die Gibbs-Helmholtz- und Nernst-Gleichung sauber energetisch herzuleiten sind und universelle Gültigkeit besitzen, ist die Henderson-Hasselbalch-Gleichung nur auf schwache Säuren bzw. Basen in verdünnter Lösung anzuwenden. Sie beinhaltet keine exakte mathematische Lösung des Säure-Base-Gleichgewichts.

Es liegen auch keine formale Ähnlichkeiten vor, da bei Gibbs-Helmholtz und Nernst nur die Konzentrationsabhängigkeiten bzw. Gleichgewichtskonstanten sich als natürlich logarithmisch ergeben.

Inhaltlich hat die Gleichung nichts mit den anderen zu tun, zumal sie auch nur die Reaktion mit Wasser beschreibt. Die Konzentration des Reaktionspartners wird bei Wasser als konstant vereinfacht, da sie nur für verdünnte Lösungen gilt. Ihre Gleichung ist somit nichts Anderes

als die logarithmierte und angenäherte Form des Massenwirkungsgesetzes von Guldberg und Waage. Dies hat Henderson bereits 1898 selber konstatiert [15]. Hierzu sind zwei schöne Aufsätze im Journal of Chemical Education erschienen [16, 17].

Fazit: Nach der Säure-Base-Theorie von Brønsted-Lowry sind die Reaktionen grundsätzlich mithilfe des Massenwirkungsgesetzes zu beschreiben. Näherungen für schwache Säuren bzw. Basen führen bei verdünnten Lösungen zu den Säure- bzw. Base-Konstanten. Durch dekadisches Logarithmieren und Umformen erhält man daraus die Henderson-Hasselbalch-Gleichung.

Nach entsprechender didaktischer und methodischer Aufarbeitung bieten sich hier schöne Klausuraufgaben an.

In den Online-Ergänzungen werden zusätzlich Links zu historischer Literatur angegeben.

3 Schlussbemerkung

In diesem Beitrag konnten im ersten Abschnitt zu Gibbs-Helmholtz und Nernst keine ausführlichen Herleitungen geleistet werden. Die übliche Herleitung des chemischen Gleichgewichts über die Kinetik mag sympathisch sein, sie ist jedoch grundsätzlich nicht richtig: Sie setzt nämlich voraus, dass die Molekularität des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes identisch ist mit der Ordnung der Reaktion. Das ist leider bei vielen Reaktionen nicht der Fall: Man denke nur an die Ammoniak-Synthese.

Es bleibt dabei: Kinetik und Energetik sind zwei Seiten einer Medaille bei chemischen Reaktionen. Ihre Vermischung erfolgte, da man die energetische Herleitung unter schulischen Bedingungen für nicht möglich hielt [17] und eine modellhafte Erläuterung nur so möglich ist. Diese Diskussion ist leider nach ihrem Höhepunkt in den 70er Jahren verstummt. ■

Literatur

In den Online-Ergänzungen befinden sich die in der Literaturliste angegebenen Hyperlinks im aktiven Zustand.

- [1] C. M. Guldberg und P. Waage, *Forhandl. Videnskabs-Selskabet Christiana* **1865**, 35
 [2] C. M. Guldberg und P. Waage, *J. prakt. Chemie* **19(2)**, 69 (1879)
 [3] R. Clausius, *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie* **19**, 368 und 500 (1865)
 [4] J. R. Mayer, *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **42(2)**, 233 (1842)

[5] J. W. Gibbs, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, *Transactions of the Connecticut Academy* **3**, 108 (1875–1878) in: *The Scientific Papers of J. W. Gibbs*, Vol. I, Dover Publications New York (1961) <http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=8456>

[6] H. Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge*, *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 3. Band, 22 (1882); <http://bibliothek.bbaw.de/bibliothek-digital/digitalequellen/schriften/anzeige?band=10-sitz/1882-1&seite:int=00000037> (Letzter Zugriff: 03.03.2011)

[7] J. H. van't Hoff, *Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand*. (Der Kgl. Schwed. Akad. d. Wissensch. vorgelegt am 14. Okt. 1885.) Übers. u. hrsg. von Georg Bredig. Leipzig 1900, Aus: *Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*. **21**, 17. Stockholm (1886), auch abgedruckt in: *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*, Bd. 110, Engelmann Leipzig 1898, Nachdruck bei Harri Deutsch Frankfurt 1997, ISBN 978-3-8171-3110-5 <http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=12090>

[8] W. Nernst, *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **4(1)**, 129 (1889); erste Formulierung der Nernst-Gleichung in: *Zur Theorie umkehrbarer galvanischer Elemente*, *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 23 (1889) <http://bibliothek.bbaw.de/bibliothek-digital/digitalequellen/schriften/anzeige?band=10-sitz/1889-1&seite:int=00000099> und *Zeitschrift für physikalische Chemie* **2**, 613 (1888)
 [9] L. J. Henderson, *Concerning the relationship between the strength of acids and their capacity to preserve neutrality*. *Am. J. Physiol.* **21(4)**, 173 (1908)

[10] K. Voigt, *MNU* **5**, 10 (1950)

[11] W.-Th. Nolden, *Redoxpotential und Gleichgewichtskonstante – eine experimentell orientierte Unterrichtseinheit*. *PdN-Ch* **39(7)**, 2 (1990)

[12] D. Britton und Z. Z. Hugus Jr., *Static and Kinetic Measurement of an Equilibrium Constant*, *J. Chem. Ed.* **40(11)**, 607 (1963), hierin Verweis auf die Originalliteratur von 1902–1939

[13] K. A. Hasselbalch, *Die Berechnung der Wasserstoffzahl des Blutes aus der freien und gebundenen Kohlensäure desselben, und die Sauerstoffbindung des Blutes als Funktion der Wasserstoffzahl*. *Biochemische Zeitschrift* **78**, 112 (1917)

[14] S. P. L. Sørensen, (1909), *Enzymstudien. II: Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei*

enzymatischen Prozessen. *Biochemische Zeitschrift* **21**, 131 (1909)

[15] C. M. Gordon, L. J. Henderson und W. I. Z. Harrington, *Phys. Chem.* **29**, 132 (1898)

[16] H. N. Po und N. M. Senozan, *Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations*. *J. Chem. Educ.* **78**, 1499 (2001)

[17] R. de Levie, *The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitation*. *J. Chem. Educ.* **80**, 146 (2003)

[18] G. Keller, *Über das Denken in Modellen – Ein Beitrag zur Didaktik der Chemie*. Diesterweg-Salle-Sauerländer Frankfurt/Main (1977), S. 44

Anschrift des Verfassers

Peter Heinzerling, Girtitzpark 36, D-30627 Hannover, E-Mail: Peter.Heinzerling@web.de

Das chemische Gleichgewicht

Diagnose und Korrektur von Fehlvorstellungen

H.-D. Barke

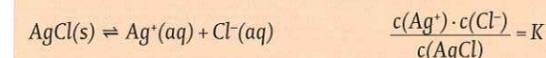
Das Chemische Gleichgewicht ist in einem Maße, wie es bedeutsam für das allgemeine Chemieverständnis erscheint, leider auch schwierig zu vermitteln. Es werden oft wiederkehrende Fehlvorstellungen genannt und Unterrichtswege skizziert werden, die durch anschauliche Experimente und Modelle für erfolgreichen Unterricht geeignet sind.

1 Überblick zu häufigen Fehlvorstellungen

Das chemische Gleichgewicht ist für das Verständnis von Löslichkeitsvorgängen, Säure-Base-Reaktionen, Redoxreaktionen, Komplexbildungen und vieles mehr von grundlegender Bedeutung. So kennzeichnen es auch Berquist und Heikkinen [1]: „Yet equilibrium is fundamental to student understanding of other chemical topics such as acid and base behaviour, oxidation/reduction reactions, and solubility. Mastery of those associated with equilibrium facilitates the mastery of the basic chemistry concepts.“

Leider scheint es ein schwieriges Thema für Lehre und Unterricht zu sein. So untersuchten Finlay, Stewart und Yaroch [2] den Schwierigkeitsgrad verschiedener Themengebiete der Chemie und berichteten über 100 zufällig ausgewählte Chemielehrer und Lehrerinnen aus Wisconsin: sie benannten das chemische Gleichgewicht als das komplexeste Thema überhaupt. Berquist und Heikkinen [1] bemerkten dazu: „Equilibrium, considered one of the more difficult chemical concepts to teach, involves a high level of students misunderstanding“.

In ihren Studien haben Tyson und Treagust [3], Banerjee und Power [4], Hackling und Garnett [5] das Verständnis der Schülerinnen und Schüler zum chemischen Gleichgewicht untersucht. Mit diesen Studien wurden folgende Fehlvorstellungen gefunden: „You cannot alter the amount of a solid in an equilibrium mixture ... the concentrations of all species in the reaction mixture are equal at equilibrium“ [3]. „Large values of an equilibrium constant imply a very fast reaction ... increasing the temperature of an exothermic reaction would decrease the rate of the forward reaction; the Le Chatelier principle could be used to predict equilibrium constant“ [4]. „The rate of the forward reaction increases with the time from the mixing of the re-



Da die Konzentration im reinen Feststoff konstant ist, können wir $c(\text{AgCl})$ in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen:

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K \cdot c(\text{AgCl}) = L$$

Kasten 1: Ableitung des Löslichkeitsprodukts im Lehrbuch nach Mortimer [7]

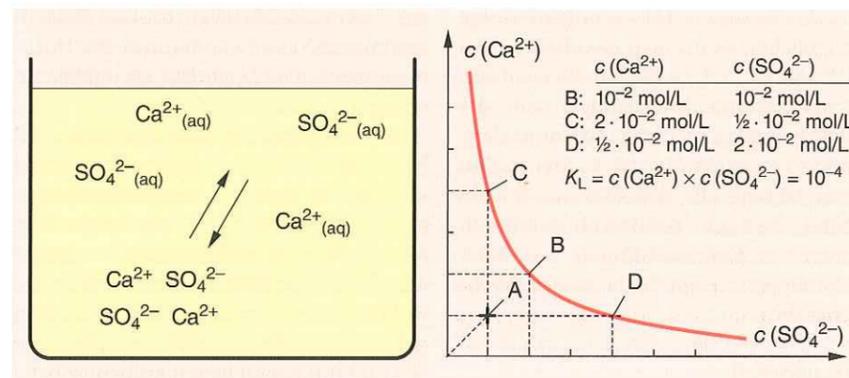


Abb. 1: Einführung des Löslichkeitsprodukts nach Barke [8]

actants until equilibrium is established ... concentrations of reactants equals concentrations of products ... when a system is at equilibrium and a change is made in the conditions, the rate of the favoured reaction increases but the rate of the other reaction decreases“ [5].

Kinast [6] hat in der Zeit von 1992 bis 1994 mit über 12 000 Schülerinnen und Schülern in vier Untersuchungszyklen Tests zum chemischen Gleichgewicht in Deutschland durchgeführt. Dabei werden die folgenden Fehlvorstellungen besonders häufig beobachtet, die auch die bisherigen Autoren beschreiben: „Im Gleichgewichtszustand ist die Summe der Stoffmengen (Konzentrationen) der Edukte gleich der Summe der Stoffmengen (Konzentrationen) der Produkte ... im Gleichgewichtszustand sind die Stoffmengen (Konzentrationen) aller am Gleichgewicht beteiligten Stoffe gleich ...

die Summe der Stoffmengen (Konzentrationen) bleibt im Laufe einer Reaktion erhalten ... Stoffmengenangaben (Konzentrationsangaben) müssen mit stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung multipliziert werden, um die „wahre“ Stoffmenge (Konzentration) zu erhalten ...“ [6].

Weitere Erhebungen zu Fehlvorstellungen sind bei Barke [7] zu finden.

Eine letzte, aber weit verbreitete Fehlvorstellung ist aus dem Lehrbuch von Mortimer [8] hervorzuheben (siehe Kasten 1): Man spricht hier für die Definition des Löslichkeitsprodukts von einer „Konzentration im reinen Feststoff“ und „bezieht sie in die Gleichgewichtskonstante ein“ [8]. Da es unerheblich ist, ob der Bodenkörper die Masse von 1 g oder 100 g hat und auch dann keine Konzentrationsangaben möglich sind, kann die Definition nicht über das Massenwirkungsgesetz erfolgen.