

Die Reaktionsenthalpie beim Verbrennen eines Stoffes kann in **Verbrennungskalorimetern** ermittelt werden. Der Stoff reagiert im Sauerstoffstrom zu heißen, gasförmigen Verbrennungsprodukten. Diese werden durch eine Kühlspirale geleitet und geben dabei ihre Wärme an das Wasser ab. Allerdings wird dabei häufig ein kleiner Teil der Verbrennungsenthalpie nicht erfasst, z. B. beim Einbringen der brennenden Stoffportion und beim Ableiten der nicht vollständig abgekühlten Verbrennungsgase. Werden elementare Stoffe, wie Kohlenstoff oder Schwefel, mit reinem Sauerstoff verbrannt, so kann aus der gemessenen Wärmemenge die molare Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ ermittelt werden.

Für die Umsetzung gilt: Die vom gesamten System aufgenommene und experimentell bestimmbare Wärme ist dem Betrag nach gleich der **Reaktionswärme** Q . Sie setzt sich aus der vom Wasser aufgenommenen Wärme Q_W und der vom Kalorimetergefäß aufgenommenen Wärme Q_K zusammen:

$$Q = Q_W + Q_K = c_W \cdot m_W \cdot \Delta T + C_K \cdot \Delta T = (c_W \cdot m_W + C_K) \Delta T$$

Es bedeuten

m_W : Masse des Wassers; ΔT : Temperaturdifferenz zwischen Endtemperatur T_2 und Anfangstemperatur T_1 : $\Delta T = T_2 - T_1$; $c_W = 4,1868 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$: spezifische Wärmekapazität des Wassers, gerundet $4,19 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$; C_K ist die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes. Sie wird vor der eigentlichen Messung experimentell ermittelt.

Bestimmung der Wärmekapazität C_K :

Gießt man 100 g Wasser von 60 °C in ein mit 100 g Wasser von 20 °C gefülltes Kalorimeter, so erhält man nicht 200 ml Wasser von 40 °C, sondern von einer etwas niedrigeren Temperatur. Das warme Wasser erwärmt nicht nur das kalte Wasser, sondern auch das Kalorimeter. Nimmt dieses bei einer **Temperaturerhöhung** um ΔT die Wärme Q auf, so ist der Quotient $Q/\Delta T = C_K$, die Wärmekapazität des Kalorimeters. Um diese zu bestimmen, wird Wasser der Masse m_1 und der Temperatur T_1 eingefüllt. Danach wird eine gleich große Portion warmen Wassers der Temperatur T_2 hinzugefügt und die Mischungstemperatur T_{misch} gemessen. Das warme Wasser gibt die Wärme Q_2 ab (Q_2 ist negativ):

$$Q_2 = c_W \cdot m_2 \cdot (T_{\text{misch}} - T_2)$$

Das kältere Wasser und das Gefäß nehmen Wärme auf:

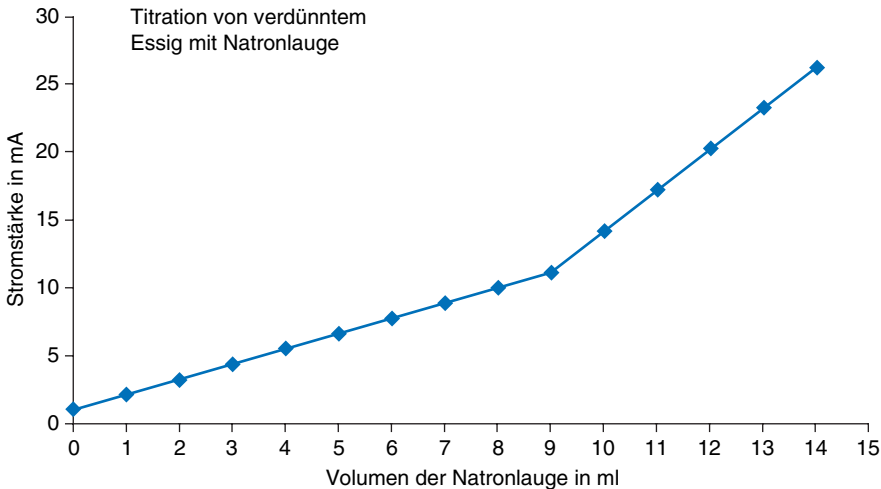
$$Q_1 = (c_W \cdot m_1 + C_K) \cdot (T_{\text{misch}} - T_1)$$

Mit $Q_1 + Q_2 = 0$ (Energieerhaltung) ergibt sich eine Gleichung, die nach C_K aufgelöst werden kann:

$$C_K = -\frac{c_W \cdot m_2 \cdot (T_{\text{misch}} - T_2)}{(T_{\text{misch}} - T_1)} - c_W \cdot m_1$$

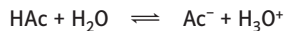


Deutung der Leitfähigkeitsgrafik von Essigsäure im Essig



Der Graph besteht aus zwei Geraden, die bei der Zugabe von $V(\text{Natronlauge}) = 9 \text{ ml}$ einen Schnittpunkt aufweisen. Hier liegt der **Äquivalenzpunkt**. Die Steigung der ersten Geraden ist kleiner als die der zweiten Geraden.

Vor der ersten Zugabe der Natronlauge wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von der geringen Konzentration an Acetat- und Oxoniumionen bestimmt. Essigsäure ist eine schwache Säure.



Bei der Zugabe der Natronlauge reagiert die Essigsäure mit der Natronlauge



Die elektrische Leitfähigkeit wird von der Acetationen-, der Natriumionen- und der Oxoniumionenkonzentration bestimmt. Am Äquivalenzpunkt wird die Leitfähigkeit im Wesentlichen von der Acetat- und Natriumionenkonzentration bestimmt. Die Oxonium- und Hydroxidionenkonzentration aus dem Ionenprodukt des Wassers ist am Äquivalenzpunkt sehr klein. Nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes kommen zusätzlich Natrium- und Hydroxidionen in die Lösung und erhöhen die elektrische Leitfähigkeit.

Die **elektrische Leitfähigkeit** ist abhängig von der **Ionensorte** (ihrer Ladung, ihrer Beweglichkeit) und ihrer **Konzentration**. Die Gesamtleitfähigkeit einer Lösung ergibt sich additiv aus den Leitfähigkeiten der Ionen. Besonders große Ionenbeweglichkeiten und damit auch Leitfähigkeiten weisen die Oxonium- und die Hydroxidionen auf.



Formen der Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung wird für Standardbedingungen (25 °C, 1013 hPa) oft in der folgenden Form angegeben:

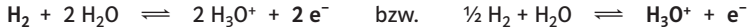
$$E(\text{Red/Ox}) = E^0(\text{Red/Ox}) + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})} \right\}$$

Red: Teilchen in der reduzierten Form

Ox: Teilchen in der oxidierten Form

z: Anzahl der je Teilchen übertragenen Elektronen

Dabei ist es unerheblich, ob sich z auf das Teilchen in der reduzierten oder oxidierten Form bezieht. Beide folgende Darstellungen des Gleichgewichtes führen rechnerisch beispielsweise zum gleichen elektrochemischen Potential:



Im Falle der linken Reaktionsgleichung wird – wie im MWG – die Konzentration von H_3O^+ -Ionen quadriert (s. Abschnitt Lösungen).

Für Redoxsysteme wie M/M^{z+} bzw. $\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+$ lässt sich für die Teilchen in der reduzierten Form keine Konzentration angeben. Hier nimmt die Nernst-Gleichung die folgende Form an:

$$E(\text{M/M}^{z+}) = E^0(\text{M/M}^{z+}) + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{M}^{z+})}{1} \right\}$$

bzw.

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} \right\}$$

Für Redoxsystem wie OH^-/O_2 bzw. Cl^-/Cl_2 lässt sich für die Moleküle ebenfalls keine Konzentration angeben. Hier findet am Beispiel des Redoxpaares OH^-/O_2 die folgende Form der Nernst-Gleichung Anwendung:

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059\text{V} \cdot \lg \left\{ \frac{1}{c(\text{OH}^-)} \right\}$$

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) - 0,059\text{V} \cdot \lg [c(\text{OH}^-)]$$

Treten H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen in einer Teilgleichung für ein Redoxsystem (z. B. $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$) auf und damit auch im Quotienten des MWG, ist das Redoxpotential pH-abhängig.

Für das Redoxsystem $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ wird die Nernst-Gleichung wie folgt formuliert:

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + \frac{0,059\text{V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\}$$

Der Ausdruck im Argument des Logarithmus entspricht der Formulierung des MWG.

Permanganationen wirken daher in stark saurer Lösung wesentlich stärker oxidierend als in schwach saurer Lösung.

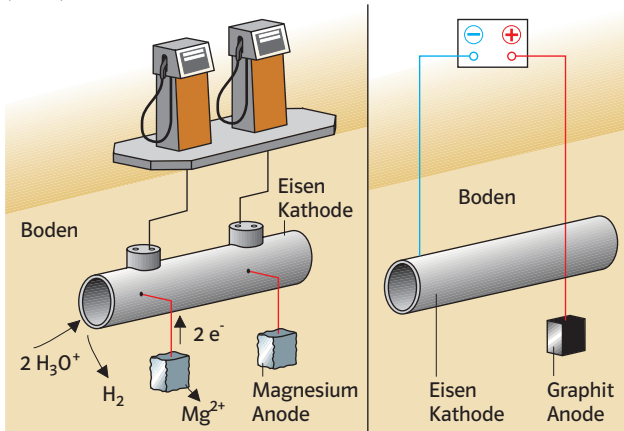


Eisen kann durch einen dünnen, fest haftenden Überzug eines edleren (z. B. Zinn) oder unedleren Metalls (z. B. Zink) geschützt werden. Im ersten Fall beruht die Schutzwirkung darauf, dass das edlere Metall **korrosionsbeständiger** ist und von der Eisenoberfläche Luft und Wasser fern hält. Im zweiten Fall korrodiert das unedlere Metall leichter als Eisen und bildet an der Luft eine schützende **Oxidschicht**. Überzüge aus edleren Metallen schützen allerdings nur so lange, wie der Überzug nicht beschädigt wird. So korrodiert z. B. verzinn-tes Eisen („Weißblech“) bei Beschädigung des Zinn-überzugs durch Bildung von Lokalelementen rascher als ungeschütztes Eisen. Metallüberzüge können auf vielfältige Weise aufgebracht werden. Besonders wichtig sind das **Galvanisieren**, bei dem das Überzugsmetall elektrolytisch auf dem als Kathode geschalteten Werkstück abgeschie- den wird und das **Schmelztauchen**, bei dem das zu schützende Werkstück in eine Schmelze des Über- zugsmetalls getaucht wird.

Oberflächenschutzschichten können aber auch z. B. aus Zinkphosphat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, farblos), Zink- chromat (ZnCrO_4 , gelb), Mennige (Pb_3O_4 , rot), Lacken, Kunststoffpulvern oder Email erzeugt werden.

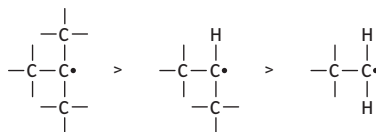
Besonders bei unterirdischen Rohrleitungen oder Tanks sowie Stahlkonstruktionen im Meerwasser (Spund-, Schiffswände usw.) wird der **kathodische Korrosionsschutz** angewandt (aktiver Korrosions- schutz). Die Eisenkonstruktion wird mit auswech- selbaren Elektroden aus Magnesiumlegierungen oder Zink leitend verbunden. In solchen kurzge- schlossenen galvanischen Elementen bildet das Eisen die Kathode und Magnesium eine sich auf- lösende Anode („**Schutz- oder Opferanode**“). Die zu schützende Anlage kann auch mit dem Minus- pol einer äußeren Gleichspannungsquelle („Fremd- stromanlage“) verbunden werden. Als Anoden- material wird u. a. Gusseisen oder Graphit einge- setzt.

Kathodischer Korrosionsschutz bei einem Tank (links) und einer Rohrleitung (rechts)





Das „Klopfen“ wird vor allem von geradkettigen Alkanen hervorgerufen. Diese spalten bei hoher Temperatur und hohem Druck vor allem Wasserstoffatome ab, außerdem werden auch C–C-Bindungen getrennt. Die dadurch im Motorzylinder gebildeten Wasserstoff- und Alkylradikale reagieren schon vorzeitig mit dem Sauerstoff und lösen die Frühzündungen aus. Ein Antiklopfmittel reagiert mit diesen unerwünschten Radikalen, indem es selbst in Radikale zerfällt und mit den unerwünschten Radikalen reagiert. Verzweigte Alkane verbrennen, wie auch Alkohole, erheblich kontrollierter.

Tertiäre Alkylradikale sind stabiler als sekundäre, diese wiederum sind stabiler als primäre Alkylradikale.



Ein Vergleich der Radikalstabilität kann über die Dissoziationsenergie der Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffatom vorgenommen werden, also der Energie, die für eine homolytische Spaltung dieser Bindung benötigt wird. Je kleiner diese Energie ist, desto leichter wird das Radikal gebildet und umso stabiler ist es.



Verbindung/ Bindung	Dissoziationsenergie in kJ/mol
	460
$H_2C=CH$	452
H_3C-H	435
$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3CH_2 \end{array}$	410
$\begin{array}{c} H \\ \\ H_3C-CH \\ \\ CH_3 \end{array}$	397
$\begin{array}{c} H \\ \\ H_3C-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	385
$\begin{array}{c} H \\ \\ H_2C=CH-CH_2 \end{array}$	372
	356

Beispiele von Reaktionen der aus MTBE gebildeten Radikale

