

CHEMSOFT - Schumacher
Kalchackerstrasse 69, CH-3047 Bremgarten

CHEMischer UNTerricht

Verfasst von
Prof. Ernst Schumacher

Begleittext zur
Programmsammlung CHEMUNT

1997

ALLGEMEIN

Die folgenden Dateien sind in \CHEMUNT\ALLGEM Version 2.0 enthalten:

- 1) BALL.PAS Mechanik eines hüpfenden Balls als Animation
- 2) CHEMFORM Aufruf CHEMFORM<cr> zum Start des
 CHEFOG.BAS CHEmischen FOrmel Generators. Ändern der Va-
 lenzregeln!
- 3) HCPART.PAS Erzeugt alle Isomeren bis $C_{28}H_{58}$
- 4) ZWEISTOF.BAS Siede- und Taukurve eines Zweistoffsystems, Destilla-
 tion

1) BALL

Bewegung eines hüpfenden Gummiballs. Hier wird die Animation der Bewegungsgleichung vorgeführt. Die Parameter viskose Dämpfung, Federkonstante (Elastizität), Masse, Fallbeschleunigung können geändert werden.

2) CHEFOG

CHEmischer FOrmel Generator ist ein ernsthaftes Spiel! Dieses Programm erzeugt alle Kombinationen mit Wiederholungen einer gewählten Anzahl verschiedener Atome. Es führt dann Einschränkungen ein, um bestandfähige chemische Verbindungen vorauszusagen. Die Einschränkungen werden von Ihnen "erfunden", um das Ihnen vorschwebende *'Universum möglicher chemischer Verbindungen'* zu beschreiben. Ihre Einschränkungen erhalten den Status "**Valenzregeln**", wenn das erzeugte Universum dem beobachteten möglichst gut entspricht.

Die Regeln von **G.N. LEWIS** [L] und **J.K. SENIOR** [S] für molekulare Verbindungen der Hauptgruppen-Elemente sind vorgegeben. Sie sind für fast die ganze "Organische Chemie" und einen Teil der "Anorganischen Chemie" anwendbar:

- 1) nur Verbindungen mit einer geraden Anzahl Elektronen sind erlaubt; [L]
- 2) jedes Atom hat ein Oktett von Elektronen, H hat nur ein Dublett; [L]
- 3) die Anzahl Doppelbindungen + Ringe (D+R) darf nicht negativ sein; [S]
- 4) die Anzahl D+R kann nicht grösser sein als die Anzahl Atome. [S]

Diese Regeln sind etwa bis zum Element Chlor anwendbar. Die Wahl enthält:

H	C	N	O	F
	Si	P	S	Cl
	Ge	As	Se	Br
	Sn	Sb	Te	I

Alle Verbindungen mit ≥ 2 und ≤ 24 Atomen können erzeugt werden. Der Generator zeigt "% Selektivität" Ihrer Regeln gegenüber reiner Kombinatorik an. Erforschen Sie, welche der zurückbehaltenen Verbindungen wirklich existieren, und welche existierenden Stoffe durch die Regeln verworfen werden. Dies gibt Ihnen ein Mass für die Zuverlässigkeit der eingeführten Valenzregeln und Anhaltspunkte dafür, wie Sie diese ändern müssen, um eine bessere Voraussage zu erhalten. Ferner werden schon ab dreiatomigen Molekülen die Formeln von Stoffen vorausgesagt, die noch nicht synthetisiert aber in der Atmosphäre oder im Weltraum nachgewiesen worden sind. Das Programm ist ein Leitfaden für Erfinder !

Der Text *CHEFOG.TXT* sowie das Programm-Listing *CHEFOG.BAS* enthalten noch mehr Information. Im letzteren sind im Programm-Kopf auch Literaturzitate enthalten. Das Listing erläutert in Kommentaren die Funktionsweise des ganzen Programms, sodass nichts verborgen bleibt.

Und nun kommt das Wichtigste: Nach dem Aufruf des Programms zeigt Ihnen der dritte Bildschirm die eingebauten Regeln als Text und in algorithmischer Form. Durch Tasten von \leftarrow oder $\textcircled{0}$ akzeptieren Sie diese Regeln. Durch Eingabe einer Zahl $\textcircled{1}.. \textcircled{6}$ schalten Sie die gewählte Regel ein oder aus. Untersuchen Sie die Konsequenzen jeder einzelnen Regel mit der gleichen Anzahl und Art der Atome im Verband. Schliesslich können Sie mit Esc das Programm an dieser Stelle verlassen.

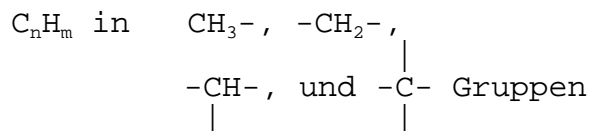
Für den chemischen **Unterricht** ist es ausserordentlich lehrreich, anhand der Literatur (z.B. Lehrbücher oder weiter führende Handbücher, schliesslich chemische Datenbanken) eine vom Programm erzeugte Menge von Formeln auf die Existenz entsprechender Verbindungen zu durchforsten. Man sieht dabei meist rasch, wie lückenhaft das eigene Wissen ist, da man schon bei 4- bis 6-atomigen Verbänden ohne Literaturhilfe nicht mehr weiter kommt, wenn man die erzeugten Summenformeln in vermutete Lewisformeln umwandelt. Nehmen Sie z.B. nur die Atome F, O, N, H, C dazu (in dieser Reihenfolge eingeben, da sie CHEFOG umkehrt). Kennen Sie die 12 folgenden 5-atomigen Verbände (aus 126 erzeugten und 54 selektierten), welche regelkonforme Lewis-Formeln haben:

CNF_3 , O_3F_2 , N_2OF_2 , C_2OF_2 , CHNF_2 , C_3F_2 , CN_3F , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$, HNOF_2 , CN_2F_2 , C_2O_3 , C_3O_2 (welche der letzteren zwei ist z.B. stabil und warum ?!).

Es ist sogar überraschend, die zweiatomigen Kombinationen nachzuschauen. Wenn man die photochemisch mit Sonnenlicht erzeugten Spurengase in der Atmosphäre mit einbezieht, so findet man mehrere für die Chemie in der Lufthülle durchaus relevante Stoffe, die sich in kein elementares Valenzschema einordnen lassen. Wussten Sie schon, dass wir ohne die OH-Radikale schon längst im Mief der Biosphäre umgekommen wären (bzw. sich eine völlig andere Evolution der Lebensformen vollzogen hätte) ?

3) HCPART

Erzeugt alle möglichen Zerlegungen (Partitionen) der Zahlen $m=5$ bis 58 in $n=2$ bis 28 ganzzahlige Summanden $0,1,2,3$. Dies ist äquivalent dem Aufsuchen aller Zerlegungen von Kohlenwasserstoffen



oder deren Heterologen $NH_2, NH, N; OH, O; F$, oder Gemischen davon.

Man bestimmt dadurch alle Verknüpfungsisomere einer bestimmten Summenformel. Allfällige chirale Isomeren zu einem so erzeugten Satz von Isomeren können dann noch zusätzlich ermittelt werden. Die Methoden für die letztere Aufgabe sind erheblich anspruchsvoller. Sie sind im Programm POLYA enthalten, das zum nächsten Update der CHEMUNT-Sammlung aufbereitet wird.

T. Morikawa, MATCH **25**,165-76(1990) beschreibt einen anderen Weg zur gleichen Information als dieses Programm. Seine Formeln lassen sich nur schwer programmieren.

Der Input verlangt die Eingabe der Summenformel in der Form Anzahl C-Atome, Anzahl H-Atome.

Versuchen Sie, bei kleinen Molekülen durch Abzählen zu verifizieren, ob der Computer alle Isomeren findet. Sie werden feststellen, dass er das ohne Fehler tut! Noch interessanter ist es, für die generierten Isomeren (alle) Formelgraphen zu zeichnen. Dabei lässt sich in einfacheren Fällen auch ohne Programm POLYA ermitteln, welche davon chiral sind.

4) Isobare Siedekurve/Kondensationskurve

eines idealen Zweistoff-Systems.

Annahmen: Gültigkeit

des Raoult'schen Gesetzes (Dampfdruck prop. Molenbruch)

der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung ($V(\text{Dampf}) \gg V(\text{Flüssigkeit})$)

der Trouton'schen Regel $\Delta H_s/T_s = 21.5$ (cal/Kelvin)

des Idealgas-Gesetzes (Additivität der Dampfdrucke)

Kurze Übersicht der Programme und des didaktischen Ziels des Verzeichnisses

ATOM_MOL

Die folgenden Dateien sind in \CHEMUNT\ATOM_MOL Version 2.0 enthalten:

- 1) HATOM.PAS Graphische Animation der H-Atom-Wellengleichung
- 2) HPROB.PAS Graphik der H-Atom-Orbitale
- 3) HFHELIUM.PAS Das Helium-Atom: Elektronenabstossung
- 4) LINBOX.PAS Chemische Beispiele linearer QM-Probleme
- 5) HMOGRA.BAS Das HMO-Modell für Moleküle mit " π "-Elektronen
- 6) PLOTHMO.BAS Graphik-Programm zu HMO mit vielen Beispielen berechneter Moleküle, z.B. 10-hydro.dtd, C60-cyl.dtd etc.

1) H ATOM

Die Herleitung der quantenmechanischen Lösungen des H-Atoms gibt ziemlich viel zu tun und benötigt Einblick in "höhere" mathematische Funktionentheorie. Die Schrödingergleichung lässt sich jedoch mit ganz elementaren Methoden numerisch integrieren (Euler- und Trapezregel)! Man braucht dazu nur zwei Postulate: Die Bewegung des Elektrons erfolgt im Feld der Coulomb-Kraft $-Ze^2/r^2$ zwischen Atomkern (Ladung $+Ze$) und Elektron (Ladung $-e$) und die sie beschreibende Wellenfunktion muss bei grossem Abstand r vom Kern Null werden. Dies ist notwendig, weil das Integral des Quadrats einer als Lösung gültigen Wellenfunktion über den ganzen Raum endlich bleiben muss. Denn dieses ist der Wahrscheinlichkeit proportional, das Elektron irgendwo im Raum zu finden, ist also bei *einem* Elektron gerade gleich 1. Man nennt diese Bedingung die 'Normierbarkeit' der (oder "quadratintegrale") Wellenfunktion.

Die Routine für die numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung für das H-atom und isoelektronische Ionen bis Si^{13+} wird unten mit der kommentierten Pascal-Prozedur beschrieben: Es werden die radialen Funktionen und Energieeigenwerte bis zum 5g-Orbital bestimmt.

Der Lösungsweg beginnt mit der Angabe einer *Gesamtenergie* E des Atoms = *kinetische Energie* T + *potentielle Energie* V , die tiefer liegt als der *Grundzustand* (der tiefstmögliche Wert). Dieser wird dann langsam inkrementiert. Wenn Sie die Option "Do you want to see the solution of the Eigenvalue problem (Y/.) ?" eingeschaltet haben, so weist die Wellenfunktion (weiss) zu Beginn ein bei grossem r nach $+\infty$ oder $-\infty$ strebendes Verhalten auf. In der Nähe eines Eigenwerts, also einer Lösung, klappt die Wellenfunktion auf die andere Seite des Nullpunkts. Jetzt wird mit einer feineren Einschachtelung begonnen, bis die Wellenfunktion

asymptotisch verschwindet. Damit erfüllt sie die "*Randbedingung*", ist sie eine *Eigenfunktion* und der zugehörige Energiewert ein *Eigenwert* geworden. Das Programm zeichnet die Eigenfunktion und in der unteren Hälfte das Energieniveau in den *Coulomb-Potentialtopf* hinein. Mit Tastendruck geht die Energieerhöhung weiter, zur nächsten Lösung, falls sie existiert. Da man nur mit endlichen Energieinkrementen arbeiten kann, und die Eigenwerte beim H-Atom in der Nähe der *Ionisierungsgrenze bei $E=0$* sehr dicht liegen (ihre Anzahl ist unbegrenzt!), wird die Suche nach Erreichen des Zustands 5g abgebrochen. Am Schluss werden die gefundenen Niveaus in den Coulomb-Topf eingezeichnet und rechts oben deren Zahlenwerte angezeigt. Wenn es zu einem Eigenwert mehrere radiale Lösungen gibt, so nennt man diese miteinander *entartet*. Von der *Hauptquantenzahl $n>1$* an ist das der Fall. Die jeweiligen n - und l -Werte werden in der Kolonne links angezeigt. Die Normierbarkeitsbedingung fordert das asymptotische Verschwinden der Wellenfunktion mit $r \Rightarrow \infty$. - Diese Bedingung benutzt das Programm zum Suchen der Eigenfunktionen. Da man mit dem Computer nicht bis ∞ integrieren kann, geht man bei der Rechnung jeweils "genügend" weit hinaus und verlangt, dass dort die Wellenfunktion nahe bei Null sei. Dies wird mit Hilfe der Sekantenmethode (regula falsi) erzwungen. Um dabei immer die gleiche Präzision zu erhalten, sehen Sie während der Rechnung eine sich gelegentlich verändernde Abszissenskala. Je nachdem, "wie weit" eine Wellenfunktion hinaus reicht (sie ist nicht begrenzt!, aber schon sehr klein), wird die r -Achse gedehnt oder gestaucht, weil die Anzahl der zur Integration verwendeten Punkte konstant bei 600 bleibt. Diese Zahl und damit die Präzision der Ergebnisse könnte man erhöhen.

Für Zustände mit Bahndrehimpuls $l > 0$ des Elektrons, also alle mit Ausnahme der s -Zustände, addiert sich zum Coulomb-Potential noch der Ausdruck $l(l+1)/r^2$ (r =radialer Abstand des Elektrons vom Kern), wobei $l=0,1,2,\dots$ die Drehimpulsquantenzahl ($l=0$: s -, $l=1$: p -, $l=2$: d -Zustand). Dieser Zusatz heisst auch "*Rotations-Potential*" und entspricht dem Potential der Zentripetalkraft, die zum Aufrechterhalten der Drehbewegung notwendig ist. Da dieser Summand positiv, das Coulomb-Potential negativ ist, bedeutet das Aufrechterhalten einer Rotation eine Verminderung der (noch) zur Verfügung stehenden attraktiven Wechselwirkung. Wenn l gross wird, wirkt die Coulomb-Kraft überwiegend als Zentripetalkraft (schon zu sehen bei der Berechnung des Zustands 5g mit $l=4$, wo das rote Restpotential *unterhalb $E=0$* sehr flach geworden ist!). Bei $l=0$ bewirkt die Coulomb-Kraft nur radiale und keine (korrelierte) tangentielle Bewegung. Dies ist einer der wesentlichen Unterschiede zum Bohr-Modell, bei dem *alle* stationären Zustände Rotationen sind, womit sie scharfe (Kreis- oder Ellipsen-) "Bahnen" haben. Man weiss seit 1926, dass die Bohr'schen Bahnen nicht existieren (nur noch auf den Achselpatten des AC-Schutzdienstes der Schweizer und anderer Armeen)! Mit $r \rightarrow 0$ geht das Rotationspotential nach $+\infty$, sodass für alle Zustände $l > 0$ der Kernort nicht erreicht werden kann, also immer in einer *Knotenebene* liegt. Nur

die s-Elektronen dürfen sich dort aufhalten, was man mit Hilfe dieses Programms sehr schön erkennt.

Die Ordinate der Wellenfunktionen (obere Hälfte) ist nur für 1s, 2s, 3s mit richtigen Zahlenwerten markiert. Bei den höheren Funktionen wurde darauf verzichtet, jedesmal eine neue Skala zu errechnen. Die relativen Amplituden, Orte der Extrema und Nulldurchgänge sind jedoch exakt.

Für den chemischen **Unterricht** ist es wichtig, auf die Anzahl und die Orte der radialen *Knoten* der berechneten Wellenfunktionen hinzuweisen. Das sind jene Radien, bei denen die Wellenfunktion durch Null geht. Es gibt $n-l-1$ radiale Knoten, wenn n die Haupt-, l die Drehimpulsquantenzahl. Es wird nur *ein* Halbraum gezeigt, sodass z.B. der Knoten der p-Funktionen bei $r = 0$, dem Kernort, nicht als Vorzeichenwechsel, sondern als Nullstelle beobachtet wird. Im Programm *HPROB* sehen Sie in einer zweidimensionalen Darstellung auch die winkelabhängigen Knoten. Zur Skala: $1 \text{ Bohr} = 0.529 \text{ \AA} = 52.9 \text{ pm}$. Die m -fach ($m = l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l+1, -l$) entarteten Orbitale zu jedem nl -Orbital werden in *HATOM* nur je einfach erzeugt, aber in *HPROB* alle gezeichnet.

Für Pascal-Kenner ist hier die entscheidende Integrationsroutine angegeben:

```

procedure integrate;
begin
  { Euler Integration of the 2nd order Schrödinger differential equ.:
    psi'' - 2*(V - E)*psi=0;
    E = -Z/r + l*(l+1)/r2
  }
  make a system of two 1st order equations, introducing dpsi = psi':
    | psi' = dpsi |
    | dpsi' = 2*(V - E)*psi |;
  use the trapezoid rule to improve the Euler step.
  dpsi = 1st derivative of psi, e1 = estimated eigenvalue, max = psimax. }
  psi[0]:=0.0; {psi[] on a grid of n0 = 600 points}
  dpsi[0]:=1.0; {initial values}
  maxold:=max; max:=0.0;
  oldpsinf:=newpsinf;
  for j:=0 to n0+2 do begin {estimate psi[j+1]: d(psi)/dr=dpsi}
    psi[j+1] :=psi[j]+dpsi[j]*dr; {Euler step mit d(dpsi)/dr=2*(V-E)psi}
    dpsi[j+1]:=dpsi[j] {repeat 1st equ. with trapezoid rule to}
      +((v[j]-e1)*psi[j]+(v[j+1]-e1)*psi[j+1])*dr; {make improved }
    psi[j+1] :=psi[j]+0.5*(dpsi[j]+dpsi[j+1])*dr; {Euler step. }
    if max < abs(psi[j+1]) then max:=abs(psi[j+1]); {find psi(max) }
  end;
  newpsinf:=psi[n0]; {new endvalue}
end;

```

2) HPROB

Dieses Programm berechnet die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte für die stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichungen des H-Atoms. Diese Dichte wird dann als 'Sternfeld-Graphik' in einer Ebene durch die Kernmitte gezeichnet. Es handelt sich um die xz- oder xy-Ebene, je nach dem Zustand der gezeigt werden soll. Es können Orbitale bis 4f veranschaulicht werden.

Bei diesen Graphiken sind die radialen Knoten des Programms 1) nicht mit Punkten besetzte Grosskreise (in der Ebene durch die Knotenkugeln). Zusätzlich zu diesen erscheinen nun in dieser zweidimensionalen Darstellung auch die Schnittkurven winkelabhängiger Knotenflächen. Man erkennt z.B. die xz-Knotenebene der p_y -Orbitale, oder die Schnittgeraden des Doppelkonus mit 109.47° (= Tetraederwinkel) Öffnung des $3d_{z^2}$ -Orbitals.

3) HFHELIUM

Für das tiefere Verständnis chemischer Gesetzmässigkeiten ist die Berücksichtigung der elektrostatischen Abstossung von Elektronen der Atomhülle und in chemischen Verbänden ganz wichtig. Diese tritt beim Helium-Atom mit seinen zwei Elektronen zum erstenmal auf. Das Programm berechnet, diesmal durch zweimalige numerische Integration, die Wellenfunktion des $1s^2$ -Grundzustands des Helium-Atoms. Jedes Elektron bewegt sich jetzt im Feld des Kerns und in jenem des anderen Elektrons. Hartree & Fock haben eine gebräuchliche Methode gefunden, wie man dieses Problem lösen kann. Das Vorgehen ist im Artikel von D.K.Harris & F.Rioux, J.chem.Ed. 57(1980)491 dargestellt, leider mit mehreren Fehlern. In diesem Programm sind die Fehler der beschriebenen Theorie korrigiert worden.

Man startet mit der H-Atom-ähnlichen 1s-Wellenfunktion des He^+ -Ions, in welche man 2 Elektronen "steckt", und berechnet die tiefste Eigenfunktion. Den Energiebeitrag der Elektronenwechselwirkung bekommt man, indem man ein Elektron festhält und über die Ladungselemente des anderen gemäss dem Quadrat der Wellenfunktion integriert, das ganze durch den jeweiligen Abstand dividiert. Hernach verrückt man das erste Elektron etwas und wiederholt diesen Vorgang bis man das Doppelintegral richtig bestimmt hat. Man kann die Schrödingergleichung nicht lösen, wenn man die Wellenfunktion noch nicht kennt. Diese wird aber erst durch die Lösung ermittelt: Es geht einem also wie Münchhausen, der sich am eigenen Zopf aus dem Sumpf ziehen wollte! Um überhaupt beginnen zu können, wählt man die eben angegebene He^+ -Näherungswellenfunktion. Diese kommt nach dem ersten Schritt wegen der Elektronenabstossung verändert heraus. Man startet nun mit der neuen Wellenfunktion für eine weitere Rechnung und hofft, dass bei vielen Wiederholungen dieses Verfahrens schliesslich die hineingesteckte gleich

der berechneten Wellenfunktion wird. Dann hat man ein sogenanntes *selbstkonsistentes Feld* erreicht. Die Abweichung der hineingesteckten von der berechneten Wellenfunktion wird durch das Symbol $|\psi_1 - \psi_2|$ durch das Programm angezeigt. Während dem Programmablauf sieht man, wie diese Grösse immer kleiner wird. Wenn sie unter einem millionstel angekommen ist, haben wir die Lösung hinreichend genau gefunden. Nun zeigt das Programm die endgültige Wellenfunktion an, später auch noch im Vergleich zur Startwellenfunktion (sie weitet sich wegen der Elektronenabstossung aus!), und die Energiegrössen im Gleichgewicht, welche demonstrieren, wie wichtig die Grösse der Abstossungsenergie der Elektronen ist.

Auch wenn Sie das Vorgehen und den obigen Text vielleicht nicht in allen Einzelheiten verstehen können, sind die letzten beiden qualitativen und quantitativen Ergebnisse doch für sich allein bemerkenswert und einsehbar.

Das Listing des Quellprogramms erklärt die Rechenschritte mit Kommentaren für jene, die es wissen wollen. Im weiteren sei auf den oben zitierten (leicht verständlichen) Artikel oder auf jedes Lehrbuch der Quantenchemie verwiesen.

4) LINBOX

Um einen Einblick in ein einfacheres mikroskopisches Geschehen zu bieten als es die Atom- und Molekülbildung ist, schaut man sich oft die Lösungen *linearer quantenchemischer Probleme* an. Diese haben den Vorteil, dass man sie meist exakt lösen oder auf bekannte Funktionen abbilden kann. Wir verwenden hier jedoch wieder die numerische Integration, um zu zeigen, dass die Methoden bei der Lösung der H- und He-Atom Probleme noch auf viele andere Systeme genau gleich anwendbar sind.

Das Programm zeigt die Lösung des *linearen (endlichen) Kastenpotentials*, ohne oder mit zwei verschieden dicken *Barrieren* im Inneren des Kastens. Bei den Barrieren-Problemen kann man das quantenmechanische "Tunneln" beobachten, das in der Reaktionskinetik der Redoxprozesse oder bei der Protonenbeweglichkeit in wässrigen (auch biologischen) Medien so wichtig ist. Weitere Probleme sind der *harmonische* und der *Morse-Oszillator*, beides grundlegende Beispiele für das Verständnis der Molekül-Schwingungen. Das *Doppelminimum-Potential* ist charakteristisch für die "Regenschirmschwingung" beim Ammoniak-Molekül (Ammoniak-Maser !). Das *Coulomb-Potential einer Reihe aus 6 Atomen* erzeugt Lösungen, aus denen man die Entstehung des Valenz- und Leitungsbandes bei grösseren Verbänden ersehen kann. Schliesslich wird in einem *120°-Torsionspotential* die Konformationsenergie und die Wellenfunktion eines beschränkt freien Rotators sichtbar, wie er etwa im Ethan-Molekül vorkommt.

Wenn Sie nach all dem noch abenteuerlustig sind, offeriert Ihnen das Programm

die Möglichkeit, mit der Maus einen selbstgewählten Potentialverlauf einzugeben, für den prompt Eigenfunktionen und Eigenwerte bestimmt werden, z.B. für ein Elektron in einer Champagner-Flasche mit gewölbtem Boden.

Für Pascal-Kenner folgt hier wieder die Integrationsroutine. Sie zeigt einen anderen Algorithmus, jenen von *Numerov*, welcher ohne die erste Ableitung auskommt und besonders sparsam ist (bei langsamen Rechnern vorzuziehen):

```
{Method of Numerov for the 2nd order DEQ:  y'' + f(x,y)*y = 0: here
      psi'' - 2*(V - E)*psi = 0    with
      y(k+1) = 2*y(k) - y(k-1) + (h^2/12)*(f(k+1)+10*f(k)+f(k-1))
without using the first derivative!
e1 = estimated eigenvalue, max = psimax, h6 = h^2/6 }
```

```
procedure integrate;
var p,c1,c2,c3 : extended;
begin
  psi[0]:=0.0; psi[1]:=1.0;           {initial values}
  maxold:=max; max:=0.0; y0:=y1;
  c2:=10.0*h6;  c1:=2.0-c2*e1;  c3:=1.0+h6*e1;  {define constants}
  for j:=1 to n0-1 do begin
    p:=psi[j]*(c1+c2*v[j])+psi[j-1]*(h6*v[j-1]-c3);
    psi[j+1]:=p/(c3-h6*v[j+1]);
    if max < abs(psi[j+1]) then max:=abs(psi[j+1]);
  end;
  y1:=psi[n0]
end;
```

5) HMOGRA

HÜCKEL - Molekular Orbitale mit numerischem und graphischem Output auf dem Monitor. Dieses elementare Rechenschema gibt hübsche Einblicke. Es ist in didaktisch hervorragender Art bei E.Heilbronner and H.Bock: *The H M O-Model and its Application*, Verlag Chemie, Weinheim (1976), beschrieben.

Das hier beigefügte Programm hat der Autor 1973 für einen HP-9820 Tischrechner geschrieben und später u.a. für MSDOS-Rechner angepasst. Es gibt auch für MacIntosh-Rechner zwei hervorragende HMO-Programme (Kontakt: Prof. H.P. Huber, Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80).

Das Programm verlangt die notwendigen Eingaben selbst, also einfach beginnen! Vorher vielleicht zweckmässig mit PLOTHMO einige bereits berechnete Beispiele anschauen, um zu sehen, was man machen kann.

Die folgenden Möglichkeiten werden angeboten:

Bestimmung der "Hückel-Matrix" aus der Zeichenkette der verbundenen Atome: Für *Butadien* mit $C_1-C_2-C_3-C_4$ gibt man z.B an, dass der Verband 4 Zentren (C-Atome, evt. auch N, O in einem Aza- oder Oxa-Butadien), 3 Bindungen und 4 π -Elektronen besitzt. Die Zentren sind wie "1-2-3-4" verknüpft. Für *Benzen* wären es 6 Zentren, 6 Bindungen und 6 π -Elektronen. Die Zeichenkette wäre dann: "1-2-3-4-5-6-1"; um den Ring zu schliessen, muss man wieder zu 1 zurück.

Eingabe von Heteroatom-Parametern (also z.B. für N, O, S...) oder von speziellen "Matrixelementen". Dies erlaubt z.B. *Pyridin* (Zeichenkette "NCCCC") wie Benzen einzugeben: Man vertauscht am Schluss der Eingabe einfach die Hückel-Parameter in der am Bildschirm erscheinenden Tabelle für *ein* C-Atom mit jenen für *ein* N-Atom, z.B. Nr.1 gemäss der Zeichenkette.

Das Programm berechnet die folgenden Hückel-Grössen:

- Eigenwert- und Eigenvektor-Koeffizienten,
- Totale Π -Energie,
- Energieniveau-Diagramm,
- Allgemeine Bindungs-Ordnungen,
- Freie Valenzen,
- Atom-Atom-Polarisierbarkeiten,
- Übergangs-Momente und -Energien.

Orbitale, Ladungsinkremente auf Zentren, Bindungs-Ordnungen, und das Niveaudiagramm können graphisch visualisiert werden. Schliesslich ist vorgesehen, die berechneten Grössen zu speichern, um sie später mit dem Programm PLOTHMO wieder sichtbar zu machen.

Das Programm kann π -Systeme mit bis zu 60-Zentren berechnen.

Es wird auch offeriert, Symmetrie-adaptierte HMO's zu erzeugen, indem Eigenvektoren entarteter Orbitale orthogonalisiert und linear kombiniert werden können. Fälle, wo diese Prozedur angebracht ist, werden durch das Programm angezeigt, z.B. bei der Berechnung von Benzen. Man erhält bei dieser je zwei entartete Orbitale, die man orthogonalisieren sollte, um die hohe Symmetrie des ebenen Sechsecks zu bewahren.

Was kann man aus den Ergebnissen der HMO-Rechnungen schliessen ? Die Möglichkeiten dazu sind so reichhaltig, dass es nicht zweckmässig ist, diese hier darzustellen. Dazu sei auf die Heilbronner-Bock Bände oder auf das Buch von A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J. Wiley, New York (1961, evt. neuere Auflagen) verwiesen. Es gibt auch ein, wahrscheinlich vergriffenes aber in Bibliotheken vorhandenes, hübsches Büchlein von John D. Roberts, "Notes on Molecular Orbital Calculations", Benjamin, New York (1962), das als Einführung vollständig genügt. Die meisten Lehrbücher der Quantenchemie oder physikalisch-organischen Chemie haben Kapitel über HMO.

Eine hübsche Anwendung besteht z.B. darin, die Substitutions-Regeln an Benzolderivaten durch die bei der Substitution auftretenden Ladungsinkremente zu

belegen. Berechnen Sie Anilin und Nitrobenzol und vergleichen Sie Ladungsordnungen etc. Oder: Berechnen Sie Stilben und Azobenzen und zeigen Sie, warum das eine farblos, das andere gelb gefärbt ist.- Man findet sehr schnell, dass man mit einem HMO-Programm "auf dem Tisch" die etwas anrühigen Argumente mit mesomeren, induktiven etc. Effekten nicht mehr benötigt !

Weniger bekannt ist, dass man das Verfahren auch bei nicht π -Systemen und auch bei nicht ebenen Problemen brauchen kann (einige Einschränkungen sind freilich zu beachten!): Geben Sie ein L_6 -System (L sei z.B. F^-) ein und verwenden Sie die Symmetrie eines Oktaeders, also z.B. 6 Zentren, 12 Bindungen (nur unter den Liganden, zur Markierung der Symmetrie für das HMO-Programm), 8 Elektronen (2 noch vom Zentralatom) und als Verknüpfungsketten die folgenden: 1-2,1-3,1-4,1-5,2-3-4-5-2,2-6,3-6,4-6,5-6 (1 und 6 seien die beiden Apex-Atome einer oktaedrischen Koordinationshülle, 2,3,4,5 die äquatorialen Ligandatome; geben Sie als flache Projektion davon die gleichen Koordinaten ein, wie für Benzen, beachten Sie aber die Reihenfolge, jeweils (x,y): (0,1), (0.866,0.5), (0.866,-0.5), (-0.866,-0.5), (-0.866,0.5), (0,-1)). Das HMO-Ergebnis liefert ein besetztes A_{1g} -Orbital und eine Aufspaltung in ein besetztes dreifach entartetes T_{1u} -(HOMO) und ein unbesetztes zweifach entartetes E_g -(LUMO) Niveau, wie es die Ligandfeld-Theorie erwarten lässt. Tatsächlich sind HMO- und Ligandfeldtheorie etwa von derselben Näherungsqualität ! (Octahedr.dtd)

6) PLOTHMO

Zeichnet Hückel-Koeffizienten auf das molekulare Skelett auf dem Monitor. Die Input Data Files werden durch HMOGRA erzeugt, indem man die Speichermöglichkeit der Ergebnisse wahrnimmt, und haben die Extension *.DTD. Die Eigenvektoren, und drei weitere Graphiken können gewählt werden: Ladungs-, Bindungs-Ordnungen und Niveau-Schema. Die folgenden .DTD-Dateien sind zum Ausprobieren und vielleicht vor dem eigenen Experimentieren mit HMOGRA vorhanden:

Butadien.dtd	Ein Problem, das man auch leicht "von Hand" lösen kann
Propenyl.dtd	Allyl-Radikal
C-Butad.dtd	cyclo-Butadien, ein Biradikal-Grundzustand!
C3H3(-).dtd	cyclo-Propenyl Anion Diradikal
Fulvene.dtd	Fulven, auch ein C_6H_6 -Verband
Benzene.dtd	Symmetrie-adaptiertes Benzen
Pyridine.dtd	Durch $C \rightarrow N$ Substitution, vgl. LUMO-HOMO !
Styrene.dtd	Ein "gestörtes" Benzen oder Ethylen ?
Triazine.dtd	Durch dreifach symmetrische $C \rightarrow N$ Substitution
10-Hydro.dtd	10-Hydroxy-1-Azobenzolcarboxylat, ein Farbstoff!
Octahedr.dtd	Die Ligandfeld-Orbitale eines ML_6 -Systems (8 Elektronen)
C60_cyl.dtd	C_{60} -Fulleren mit zylindrischer Störung

C60_icos.dtd

C₆₀-Fulleren in der nativen Ikosaeder-Gestalt. Man erkennt das dreifach entartete LUMO, welches für die Aufnahme von Elektronen und die dann auftretende Supraleitung im festen Zustand massgebend ist.

Kurze Übersicht der Programme und des didaktischen Ziels des Verzeichnisses

CHEMGL

Die folgenden Dateien sind in \CHEMUNT\CHEMGL Version 2.0 enthalten:

- 1) TEMPAUSG Temperaturausgleich zwischen einer kalten/heissen Probe
 - 2) STATMECH Das gleiche in mikroskopischer Dimension: Begründung !
 - 3) STATEQU Chemisches Isomerisierungsgleichgewicht
 - 4) STAX2 Gleichgewichte berechnen zwischen zweiatomigen Molekülen
 - 5) ENTROPY Keine Angst vor der Entropie: Sie lässt sich leicht berechnen
-

1) TEMPAUSGleich

Temperaturausgleich beim Mischen zweier Proben von flüssigem Wasser verschiedener Temperatur:

Input: Masse in gramm einer heissen und kalten Probe

Temperatur der heissen, kalten Probe.

Das Programm liest die Datei SPEZWH2O.DAT ein, welche spezifische Wärme C und *Enthalpie* des Wassers von 0(1)100 °C enthält. Es werden damit die Vektoren *calpdeg* bzw. *joulpdeg* und *cal* bzw. *joul* gefüllt. Man kann mit *cal* oder *joule* rechnen. Es ist *joule* gewählt. Hernach wird der Vektor *jouldegg(T)* mit $C(T)/T$ erstellt und mit der SIMPSON-Regel zu *entrop(T)* integriert. Dann wird die Mitteltemperatur nach dem 1. Hauptsatz bestimmt. Der Entropieunterschied des Mischvorgangs wird nach dem 2. Hauptsatz erhalten, indem man von der Entropie des Mischsystems bei der Mitteltemperatur die Entropien der Ausgangssysteme subtrahiert. Durch Anwendung der Formel von Boltzmann $\Delta S = k \Delta \ln W$, mit k =Boltzmann Konstante = R/N_a , W = Anzahl Realisierungsmöglichkeiten des Systems (siehe Programm 2), erhält man die Änderung von $\ln W$, welche der Entropieänderung entspricht.

Das Programm enthält einige nützliche Routinen, welche zeigen, wie man mit tabellarischen Werten rechnet (Interpolation, Integration, Nullstellensuche).

Ein System kann nur im chemischen Gleichgewicht sein, wenn auch die Temperatur ausgeglichen ist, also keine Temperaturgefälle herrschen. Deshalb ist es zweckmässig, sich vor der Beschäftigung mit chemischen Gleichgewichten klar zu machen, warum die Natur die Temperaturen ausgleicht. Wenn man das verstanden hat, so erkennt man leicht, dass die Ausbildung eines chemischen Gleichgewichts davon nicht wesentlich verschieden ist. Eine umgekehrte Fragestellung bezieht sich auf das spontane Auftreten von Temperaturunterschieden: Da die

Wärmeenergie eines Stücks Materie (es könnte sich auch um ein Volumen eines Gases handeln) die Summe der kinetischen Energie der einzelnen, ungeordnet bewegten Teilchen ist, kann man sich vorstellen, dass sich zufällig eine grössere Menge besonders schneller Moleküle in einer Region anhäufen, während in einer anderen langsamere überwiegen. Dann hätte man einen Temperaturunterschied aufgebaut. Die Gesamtenergie bleibt dabei erhalten, sodass es kein Verbot gibt, nach dem soetwas nicht geschehen dürfte. Aus der makroskopischen Welt wissen wir jedoch aus Erfahrung, dass das noch nie beobachtet worden ist. Warum ?

Das Programm gibt als Schlussresultat an, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich die zusammengeschütteten heiss-kalten Proben von der Grösse einiger Gramm Materie spontan und als Ganzes wieder in ihre verschiedenen heissen Ausgangsmengen zerlegen. Sie ist ungeheuer klein, etwa von der Ordnung $1E-1'000'000'000'000'000'000'000$. Wiederholt man die Rechnung mit kleineren Mengen, etwa mit $1e-20$ Gramm, so steigt die Wahrscheinlichkeit in die Grössenordnung von Prozenten an. Wenn man nur ein paar Tausend Moleküle hat, so sind spontane Temperaturunterschiede zwischen "oben und unten" oder "rechts und links" also ein ganz gewöhnliches Verhalten. Darauf beruht sogar ein grosser Teil von dem, was wir als chemische Reaktionen nachweisen: Reaktionen werden nämlich von einer relativ kleinen Population besonders "heisser" Moleküle "getragen". Solche treten auch in makroskopischen Materiemengen auf, weil sich diese aus einer grossen Zahl von mikroskopischen "Regionen" von etwa $1e-20$ Gramm zusammensetzen, innerhalb welcher Temperaturunterschiede spontan vorkommen. Nur wenn wir den *Mittelwert* aller dieser Regionen in einem makroskopischen Stück Materie mit einem makroskopischen Thermometer messen, so finden wir, dass alles konstant ist, wenn das System thermisch isoliert, oder in einem definierten Wärmebad ist. Wir erkennen, dass das Konzept *Temperatur* makroskopischer Natur ist, also Mittelwerte über etwa $1e+20$ Teilchen angibt.

Das Programm zeigt nur, dass der Temperaturengleich in einem grösseren Stück Materie enorm viel wahrscheinlicher ist, als die Entmischung. Wieso das so ist, finden Sie mit dem nächsten Programm heraus.

2) STATMECH

Wir wiederholen das gleiche Experiment wie im Programm 1) mit einigen 100 bis etwa 1 Milliarde Moleküle und betrachten jetzt die Vorgänge in einem mikroskopischen Sinn. Man definiert wieder

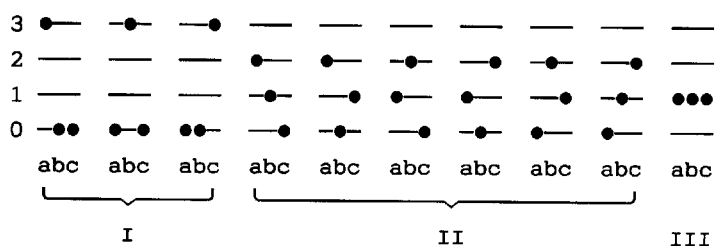
1. ein "kaltes" System und
2. ein "warmes" System,

die je für sich isoliert und in "thermischem Gleichgewicht" (s.u.) sind. Anders als vorher, geben wir ihren Wärmeinhalt aber nicht mit der Temperatur, sondern mit dem Energieinhalt an, den wir in einer besonderen Weise messen: Im Mikrokosmos

sind alle Energiebeträge "gequantelt", liegen also paketweise vor. Sie manifestieren sich in der Bewegungsenergie einzelner Teilchen in einem geschlossenen Behälter, die nur bestimmte (Eigen-)Werte annehmen kann. Solche haben wir im vorherigen Kapitel mit dem Programm LINBOX für lineare Kastenpotentiale berechnet (für dreidimensionale Kästen ist nichts grundsätzlich Neues zu lernen - es gibt jetzt einfach drei Sätze von Quantenzahlen statt nur einem (jeder "Freiheitsgrad" der Bewegung bringt eine weitere Quantenzahl)). Moleküle können auch rotieren, und ihre Atome schwingen gegeneinander. Auch diese Bewegungsformen, ja besonders diese, sind ebenfalls gequantelt. "Kalte" oder "warme" Systeme sind durch die Anzahl und Grössen der Energiequanten, die sie besitzen, voneinander verschieden. Um die Überlegungen so einfach wie möglich zu machen, setzen wir voraus, dass wir nur einerlei Quantengrössen zu vergeben haben (dies entspricht dem "Einstein-Modell" des festen Körpers, das sehr erfolgreich ist).

Das "kalte" System habe n_1 Teilchen und q_1 (Einheits-)Quanten, das "warme" System habe n_2 Teilchen und q_2 Quanten. "Warm", "kalt" bedeuten, dass $q_2/n_2 > q_1/n_1$.

Nun ist es doch gewiss so, dass die Teilchen jeden Systems unter einander, z.B. wenn sie zusammenstossen, Quanten austauschen können. Nur dadurch ist es möglich, dass es "heisse" und "kalte" Moleküle im gleichen System gibt. Einige Moleküle werden dann vorübergehend viele Quanten, andere nur wenige haben. Wie sieht die *Verteilung der Quanten auf die Teilchen* aus? Wir machen eine Statistik, in der wir mit Balkenhöhen angeben, wieviele Teilchen 0, 1, 2,.. Quanten haben. Dabei muss natürlich die Gesamtzahl der Teilchen und Quanten erhalten bleiben; denn wir haben ja ein isoliertes System vorausgesetzt, aus dem keine Teilchen und keine Quanten verloren gehen oder hinzukommen können. Wir stellen uns ein sehr kleines System vor, um abzählen zu können, was alles möglich ist: Drei Teilchen a,b,c und drei Quanten. Die folgende Figur zeigt alle 10 Möglichkeiten, drei Quanten auf drei Teilchen zu verteilen:



Es gibt 3 Möglichkeiten, einem Teilchen alle 3, den anderen nichts zu geben, 6 Möglichkeiten, die Pakete von 0,1,2 Quanten zu verteilen, und natürlich nur eine Möglichkeit, allen Teilchen gleichviele, also je 1 Quant, zu geben. Wir sehen, dass die unregelmässigste Verteilung am häufigsten vorkommt. Diese Abzählversuche lassen sich leicht zu grösseren Anzahlen verallgemeinern (im Programmpaket STATHER des Autors gibt es viele Beispiele zu dieser Thematik). Schon bei 20

Teilchen und 20 Quanten zeigt die unregelmässigste Verteilung so viel mehr Treffer als alle anderen 625 Verteilungen, dass sie und ihre unmittelbare Umgebung mit erdrückender Häufigkeit auftritt:

20 Teilchen + 20 Quanten:	Aus PART.PAS:
Gesamtzahl der Verteilungsmöglichkeiten	68.92 Mia
Davon in der unregelmässigsten Verteilung	6.98 Mia
Innerhalb von 1.4% der unregelmässigsten	17.89 Mia
Innerhalb von 5% der unregelmässigsten	38.00 Mia

Bei einer Beobachtung werden wir somit dieses System in oder in unmittelbarer Nähe dieser bevorzugten Verteilung antreffen. Beim Übergang zu makroskopischen Teilchen- und Quantenzahlen überwiegt die Vorzugsverteilung so enorm, dass sie nichts anderes ist, als die thermische Gleichgewichtsverteilung von der wir keine Abweichungen zu messen vermögen. Diese sind bei etwa 1 Mol = 6×10^{23} Teilchen und Raumtemperatur von der Grössenordnung 10^{-10} der thermischen Messgrössen.

Wie sieht nun das Balkendiagramm dieser Vorzugsverteilung aus? Ludwig Boltzmann hat sie zum erstenmal berechnet, deshalb *Boltzmann-Verteilung*. Wir zeigen sie in diesem Programm, ohne auf die mathematische Herleitung einzutreten (sieh STATHER). Die ersten beiden Balkendiagramme des Bildschirms, der nach der Eingabe von 1) und 2) entsteht, stellen die thermische Gleichgewichtsverteilung der Teilchen und Quanten des "kalten" und "warmen" Systems dar. Die Anzahl Realisierungsmöglichkeiten dieser beiden Systeme werden als W_{tot} , die Vorzugsverteilung als W_{VK} angegeben. Die Zahlen der folgenden Tabelle zeigen das Ergebnis. Die Temperatur in Kelvin setzt natürlich die Zuordnung einer Quantenenergie voraus. Wir wählen das Einstein'sche Schwingungsquant des Metalls Palladium, wodurch die Angaben realistisch werden.

			W_{tot}	W_{VK}	Temp.K
1)	500 Teilchen	250 Quanten	1E+205.64	1E+202.05	248.83
2)	500 Teilchen	750 Quanten	1E+363.32	1E+355.00	535.15

Die Balken zeigen beim System 1 und 2 auf dem Bildschirm also die ungeordnetste, eben die Boltzmann-Verteilung an. Auf der Abszisse sind die Teilchenzahlen, auf der Ordinate die pro Teilchen vorhandenen Quanten. Beim "warmen" System kommt man bis auf 11 Quanten pro Teilchen, beim "kalten" nur auf maximal 6. In beiden Verteilungen gibt es am meisten Teilchen, welche kein Quant besitzen. Dies ist ganz allgemein gültig: In jedem System im thermischen Gleichgewicht gibt es immer am relativ meisten Teilchen, welche keine thermische Energie besitzen! Erst bei ∞ hoher Temperatur haben alle Quantenbesetzungen die gleiche Population, sonst ist der tiefste Zustand immer bevorzugt. Das "warme" System hat eine steile, das "kalte" eine flache Verteilung. Die Balkenlängen nehmen in einer geometrischen Reihe mit zunehmender Quantenzahl ab, wie man den ange-

schriebenen Zahlen leicht entnehmen kann. Dies entspricht dem Exponentialgesetz von Boltzmann: N_i Teilchen haben i Quanten, N_0 keine:

$$N_i = N_0 e^{-\frac{i \cdot \varepsilon}{kT}}$$

ε ist die Energie eines Quants, k die Boltzmann Konstante $k=R/N_a$, T die Kelvin-Temperatur. Diese fundamentale Formel beschreibt die ungeordnetste Verteilung von Quanten auf Teilchen, die es gibt - eine Exponentialfunktion !

Und nun kommt das Experiment:

Wie im Programm TEMPAUSG "giessen" wir die beiden Systeme zusammen und zeigen zwei Effekte dieser Operation:

3) ohne Neuverteilung der Quanten, also kein Temperatúrausgleich

4) mit Neuverteilung der Quanten: Gleichgewichtseinstellung.

Balkendiagramm 3 ist einfach eine Überlagerung von 1 und 2, in dem die Balken gleicher Quantenzahl addiert werden. Dafür lassen sich die Anzahl Verteilungen berechnen. Balkendiagramm 4 zeigt die Boltzmann-Verteilung von 1000 Quanten auf 1000 Teilchen, also das nach dem Wärmefluss von warm nach kalt entstandene neue thermische Gleichgewicht bei der (gewichteten) Mitteltemperatur von 394.39 K. Wir sammeln die Zahlen wieder in der folgenden Tabelle:

			W_{tot}	W_{VK}	Temp.K
3)	1000 Teilchen	1000 Quanten	1E+568.96	1E+557.05	undef.
4)	1000 Teilchen	1000 Quanten	1E+600.01	1E+592.66	394.39

Nun sehen wir, was die treibende "Kraft" für den Temperatúrausgleich ist: System 4) hat 10^{31} mal mehr Realisierungsmöglichkeiten, d.h. Verteilungsarten der 1000 Quanten auf die 1000 Teilchen als System 3) und sogar 10^{35} mehr bei der Vorzugsverteilung. Die enorme Zunahme der Anzahl Verteilungen der Quanten auf die Teilchen macht das Gleichgewichtssystem mehr als 10^{30} mal bevorzugter als das System 3) mit unausgeglichener und daher nicht definierbarer Temperatur. Kein Wunder, dass der Temperatúrausgleich vollständig abläuft. Es ist der Zwang zum Erreichen der Boltzmann-Verteilung mit grösster Unordnung, der das Geschehen bestimmt. Die *Entropie* ist dem Logarithmus von W proportional. Es kommt also auf dasselbe heraus, zu sagen, dass die Entropiezunahme bei der Ausbildung des Gleichgewichtssystems den Vorgang des Temperatúrausgleichs antreibt: In einem thermischen Gleichgewichtssystem ist die Entropie maximal oder die Unordnung am grössten.

Die Mitteltemperatur von 394.39 K ist nicht genau $0.5 \times (248.83 + 535.15) = 392.00$. Dies ist jedoch korrekt und durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eines Systems mit Oszillator-Quanten begründet.

Bei der Ausführung dieses Programms sollten die Zahlen n_1+n_2 sowie q_1+q_2 immer kleiner als 2'000'000'000 bleiben. Am anderen Ende: Wenn man erheblich unter 100 geht, also etwa das oben gegebene Beispiel von 20 Quanten auf 20 Teilchen veranschaulichen will, so werden die Ergebnisse ungenau, weil die Sterling'sche Approximationsformel für die Fakultät benutzt wird.

Die im Programm TEMPAUSG diskutierten Fluktuationen der "Temperatur" bei kleinen Teilchenzahlen kann man ergänzen durch die Effekte bei sehr kleinem Temperaturunterschied: z.B. 500 T + 499 Q gegen 500 T + 501 Q ergeben $\Delta T = 1.14$ K, Wahrscheinlichkeit des Ausgleichs 56:1 nicht $10^{31}:1$ wie vorher ! Bei 5000/4999 gegen 5000/5001 sind es $\Delta T = 0.114$ K und nur 2:1 zugunsten des Ausgleichs !

Bei 1'000'000'000 T + 500'000'000 Q gegen 1'000'000'000 T + 1'500'000'000 Q sieht man die oben beschworene Konvergenz zur Vorzugsverteilung bereits vollständig vollzogen: Der Logarithmus $\ln W_{\text{tot}}$ ist erst in der 9. Stelle verschieden von $\ln W_{\text{VK}}$. Das Gleichgewichtssystem ist jetzt $10^{58'640'000}:1$ wahrscheinlicher als das nicht ausgeglichene. Ein Häufchen Palladium aus 2×10^9 Atomen ist unter dem besten Lichtmikroskop noch unsichtbar und zeigt schon in allen thermischen Eigenschaften vollständig makroskopisches Verhalten! Wir sehen leicht ein, wie das Geschehen bei Teilchenzahlen von 10^{20} bis 10^{26} , wie sie bei normalen chemischen Operationen vorliegen, zu den genauen thermischen makroskopischen Gesetzen führt. Übrigens besteht auch eine pflanzliche oder tierische Zelle aus mindestens 10^{10} Atomen, ist also thermisch ein makroskopisches Gebilde (nicht aber für die Expression des genetischen Codes, wo es auf eine weit kleinere Zahl von Atomen entscheidend ankommt !).

3) STATEQU

Chemische Gleichgewichte unterscheiden sich von thermischen nur dadurch, dass sich dabei Stoffe umwandeln. Unsere Erziehung fördert die irrtümliche Vorstellung, dass die Welt des Physikers, in der chemische Umwandlungen normalerweise nicht beschrieben werden, von jener des Chemikers verschieden sei. So würden 99 von 100 Chemikern für die vorangehenden zwei Programme wohl feststellen, dass sie (zwar interessant aber) "Physik" seien und deshalb im Chemieunterricht keinen Platz fänden. Dem wäre zuzustimmen, wenn der Physiklehrer die Grundlagen zu Programmen 1) und 2) so behandeln würde, dass der Chemielehrer gerade anschliessen könnte, wie wir es jetzt tun:

Da gibt es zu Beginn eine triviale Erweiterung der vorangehenden beiden Programme zu besprechen: Bei 1) hatten wir mit Wasser, bei 2) mit Palladium zu tun. Beides war willkürlich, weil die besprochenen Zusammenhänge nichts mit der Stoffart zu tun haben. Man könnte also auch eine Mischung zweier Stoffe voraussetzen. Die Rechnung bei Programm 2) wäre dann etwas komplizierter, weil

die Quanten für Stoff A sicher von jenen für Stoff B verschieden sind. Im thermischen Gleichgewicht sitzen A-Moleküle auf einer für A typischen Boltzmann-Treppe während B eine B-Treppe besetzen. Die Verteilung der Quanten auf die Teilchen wird im thermischen Gleichgewicht von der für beide Stoffe gleichen Temperatur bestimmt. Damit beide Teilsysteme die gleiche Temperatur annehmen, müssen natürlich auch A-Quanten auf B-Moleküle und B-Quanten auf A-Moleküle übertragen werden können. Das geht deshalb ohne weiteres, weil es normalerweise Quanten vieler verschiedener Grössen gibt, so dass keine oder höchstens geringe Schwierigkeiten für den Energieaustausch bestehen. Man könnte sich auch vorstellen, dass das A- und das B-System vor der Vermischung auf die genau gleiche Temperatur gebracht werden, z.B. im gleichen Wärmebad. Wenn man sie dann vermischt, so ist es für thermisches Gleichgewicht nicht einmal nötig, dass zwischen A und B Energie ausgetauscht werden kann.

Nun kommt das Neue: Wir haben jetzt zwei Stoffe in inniger Vermischung bei der gleichen Temperatur. *Was geschieht nun, wenn wir die Chemie einschalten?* also Umwandlungen von z.B. $A \rightarrow B$ und von $B \rightarrow A$ zulassen, die wir vorher unterdrückt hatten? Das kann man tatsächlich tun: Stellen Sie sich ein System von zwei reaktionsfähigen Stoffen, z.B. Wasserstoff und Ethen in thermischem Gleichgewicht vor. Bei 100°C geschieht nichts. Nun bringen wir einen aktiven Platinhydrierkatalyten hinzu. In sehr kurzer Zeit (0.01 s bei 100°C) stellt sich das chemische Gleichgewicht



ein.

Aus der Erfahrung können wir also eine Antwort geben: Wenn die Konzentrationen von A und B nicht der chemischen Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen, so muss sich nach eingeschalteter Chemie z.B. B solange bevorzugt in A verwandeln bis die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur des Wärmebads erfüllt ist:

$$K(T) = \frac{[B]}{[A]}$$

Eine allfällige Reaktionswärme tauschen wir mit einem grossen Wärmebad aus, sodass die Reaktion die Temperatur nicht verändert.

Die Thermodynamik ist eine Buchhaltungswissenschaft, sie erklärt wenig. Die Erfüllung einer Gleichgewichtskonstanten ist ja nur ein empirischer Befund; denn die Gleichgewichtskonstante ist das Ergebnis eines vorher ermittelten analytischen Befundes, sozusagen dessen stenographischer Eintrag.

Mit dem STATEQU-Programm können wir jedoch einsehen, was die Reaktion antreibt: Es gibt zwei Motoren dazu (vgl. Fig.2):

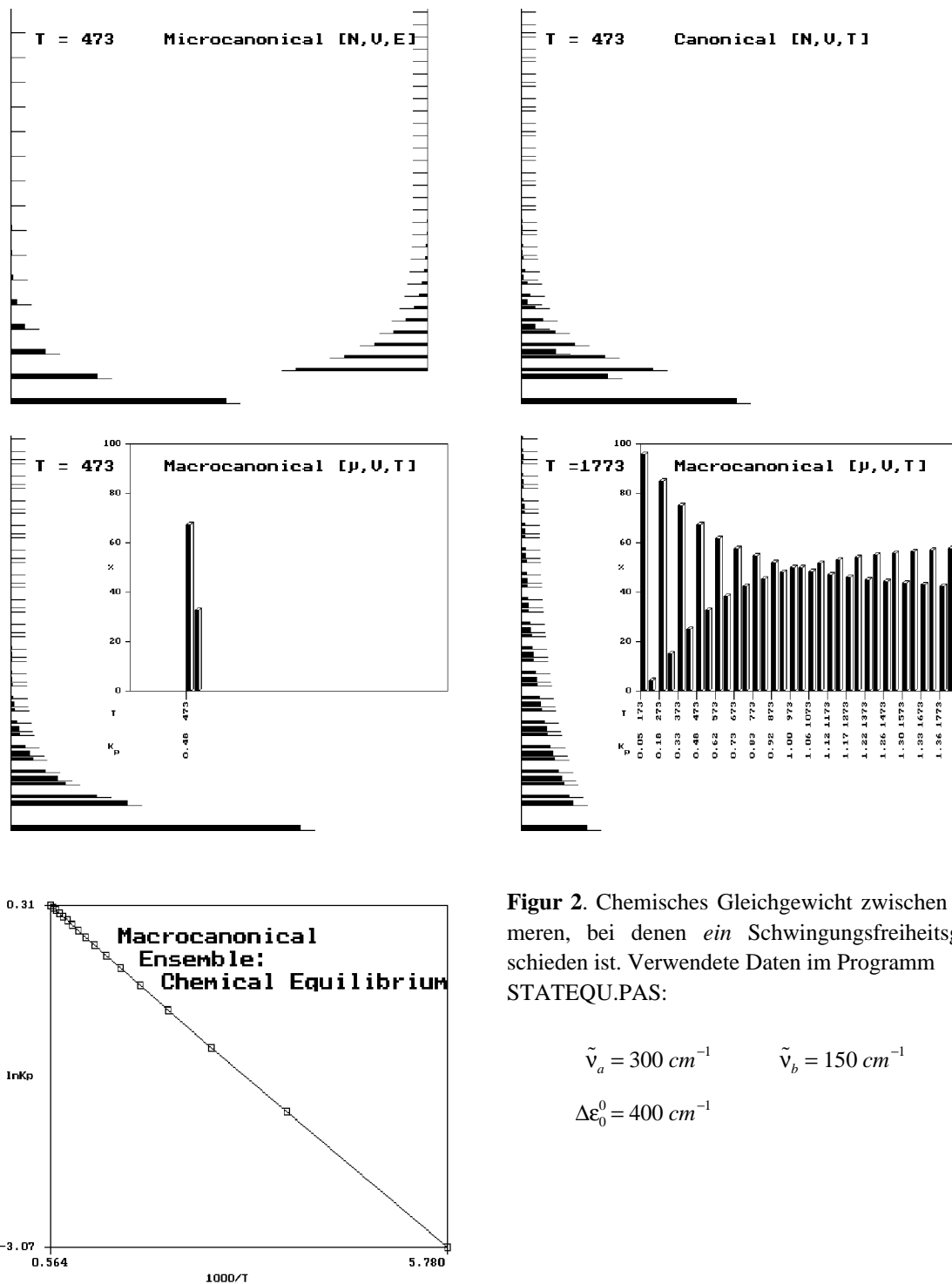
Die Boltzmann-Treppen zweier Stoffe A und B beginnen normalerweise nicht auf dem gleichen Stockwerk. Diejenige von B beginne auf dem ersten Stock, jene von A im Parterre. Der Höhenunterschied ist gleich dem Unterschied der Bil-

dungsenergie von A und B bei $T=0$ Kelvin. Bei $T=0$ befinden sich nämlich alle B-Moleküle auf der tiefsten Stufe der B-Treppe, also im 1. Stock, und die A-Moleküle auf ihrer tiefsten Stufe im Parterre. Wenn keine chemische Umwandlung geschieht, ist dieser Unterschied in der Mischung von A und B ohne jede Bedeutung. Wenn sich jedoch B in A verwandeln kann, sieht es plötzlich die A-Treppe, die ja noch ein Stockwerk tiefer führt und purzelt ins Parterre unter Abgabe der Reaktionswärme und Annahme der A-"Uniform". Man nennt dieses Geschehen den *enthalpischen Effekt*.

Die Boltzmann-Treppen zweier Stoffe A und B haben normalerweise verschiedene Stufenhöhen gemäss den verschiedenen Quanten. B habe kleinere, A grössere Stufen. Bei der gleichen, jetzt endlichen, Temperatur sind diese Stufen gemäss der Boltzmann-Verteilung mit A- und B-Molekülen je auf ihrer spezifischen Treppe besetzt. Da die B-Moleküle kleinere Stufenhöhen haben, können wir bei gegebener Gesamtenergie - von der Temperatur bestimmt - eine grössere Anzahl von Stufen erreichen als bei A und damit erheblich mehr Verteilungen von Quanten auf Teilchen realisieren als auf der A-Treppe. Ohne die Möglichkeit einer chemischen Reaktion sind diese Unterschiede wieder ohne Bedeutung. Ein A-Teilchen, welches in Reaktionsbereitschaft gerät, sieht nun plötzlich die grössere Stufenzahl auf der B-Treppe und entschliesst sich, dorthin zu wechseln, also B zu werden. Dies ist der *entropische Effekt*. Er wird bei höheren Temperaturen dominant, weil dann viel mehr Treppenstufen zur Besetzung zur Verfügung stehen. Bei tiefer Temperatur überwiegt der enthalpische Effekt.

Das wesentliche dieser etwas antropomorphen Beschreibung ist die Tatsache, dass die chemische Reaktionsbereitschaft die Teilchen A und B auf einer gemeinsamen Boltzmann-Treppe ansiedelt, die kleine und grosse Stufen hat, von denen jedoch, nach unserer Annahme, nur die grossen Stufen ins Parterre führen. Auf dieser gemeinsamen Leiter verteilen sich die A- und B- Moleküle nach Boltzmann. Wenn ein Teilchen auf einer A-Stufe sitzt, so hat es die A-Eigenschaften, wird als A detektiert, wenn es auf einer B-Stufe sitzt, als B erkannt. Das chemische Gleichgewicht entspricht dann der thermischen Gleichgewichtsverteilung auf der gemeinsamen A-B-Treppe. Haben wir das nicht schon einmal gehört? Das ist ja genau gleich, wie im Programm 2) ! Eben.

Der Weg vom physikalischen zum chemischen Gleichgewicht entspricht somit nur einer ganz kleinen Neuerung: A und B werden im Reaktionsgeschehen sozusagen schizophoren und vergessen ihre Sippenzugehörigkeit. Sie können sich plötzlich auch auf der Treppe des Nachbarn bewegen. Solange sie das tun, heissen sie dann z.B. A, auf der "eigenen Treppe" jedoch B. Sonst ist alles genau gleich wie beim thermischen Gleichgewicht in der Physik.



Figur 2. Chemisches Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren, bei denen *ein* Schwingungsfreiheitsgrad verschieden ist. Verwendete Daten im Programm STATEQU.PAS:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_a &= 300 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_b &= 150 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\epsilon_0^0 &= 400 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Aber *das Resultat ist natürlich dramatisch*: Bei geschickter Ausnützung des chemischen Gleichgewichts können wir nun nach genauem Plan Stoffe umwandeln, neue Stoffe herstellen, kurz die ganze Chemie erschliessen. Und jetzt ziehen wir den wichtigsten Schluss aus allem vorhergehenden: **Die chemische Gleichgewichtskonstante**, die das alles regelt, **können wir nun** a priori aus den Eigenschaften von A und B als Funktion der Temperatur **berechnen**. Sie wird

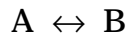
dann bedeutend mehr als eine bequeme Zusammenfassung analytischer Experimente in Gleichgewichtsmischungen.

STATEQU macht für ein einfaches Beispiel genau das: Die vorhergehende Fig.2 zeigt für den bisher diskutierten Fall die beim Ablauf des Programms erzeugten Teilbilder. Oben links sind die beiden Boltzmann-Treppen für A (links) und B (rechts) im thermischen Gleichgewicht bei $T = 473 \text{ K}$ dargestellt. A hat grössere Stufen als B und führt weiter hinunter. Im Bild rechts oben wird in der Mischung die gemeinsame Treppe durch Ineinanderschachteln erzeugt. Von A und B gibt es je 500 Teilchen, die Summe aller Balken entspricht also 1000 Teilchen. Im Bild links Mitte schalten wir die Chemie ein und erreichen im Gleichgewicht eine Neuverteilung der Teilchen, was man am Entstehen einer glatten Boltzmann-Verteilung erkennt. Bei dieser werden die A- und B-Stufen genau gleich behandelt. Dies führt hier zu einem Anwachsen des tiefsten Balkens, ein A-Balken. Überhaupt verliert bei dieser Temperatur die B-Population auf der ganzen Strecke. Die A- und B-Populationen erhalten wir durch Aufsummieren der dünnen (B) und dicken (A) Balken. Das Ergebnis ist im Einsatzfenster dargestellt: A ist fast doppelt so häufig wie B, weil seine Treppe weiter hinunter führt, $K_{473} = [B]/[A] = 0.48$. Das können wir jetzt bei anderen Temperatur wiederholen bis zur höchsten, 1773 K , Bild Mitte rechts, wo $K_{1773} = 1.36$. Im Einsatzfenster sind die Gleichgewichtskonzentrationen von 173 bis 1773 K dargestellt. Bei tiefen Temperaturen überwiegt A - der enthalpische Effekt -, bei hohen Temperaturen B - der entropische Effekt, verursacht durch die kleineren Treppeinstufen, welche viel mehr Verteilungsvarianten und damit eine höhere Entropie ergeben. Schliesslich wird im Bild unten links der Logarithmus der berechneten Gleichgewichtskonstanten gegen $1000/T$ aufgetragen, eine in den Tabellenwerken übliche Darstellung, was meist eine fast perfekte Gerade ergibt. Deren Neigung ist der Reaktionswärme proportional. Sie sollten nun das Programm selbst in die Hand nehmen und alle Grössen ändern. Auf dem Farbbildschirm sind die Vorgänge viel besser zu erkennen als auf der schwarz-weissen Reproduktion in Fig.2. Mit Tastendruck wird jedes Teilbild nach dem anderen berechnet. Man kann das Ganze auch wiederholen, wodurch es sicher gelingt, zu verstehen, wie der chemische Mikrokosmos funktioniert. Sie können dann z.B. auch beide Treppen auf der gleichen Höhe beginnen lassen ($\Delta \epsilon_0^0 = 0$) oder die Treppenstufen noch stärker unterscheiden (z.B. $\tilde{\nu}_a = 400 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_b = 100 \text{ cm}^{-1}$). Experimentieren Sie so lange, bis Sie jede Änderung verstehen. Als Energieeinheit wird hier cm^{-1} verwendet. Dies ist deshalb zweckmässig, weil die Oszillatorfrequenzen, welche die Quantengrösse definieren, in diesem Mass angegeben werden: $83.59 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ/Mol}$.

Für Kollegen mit etwas Vorbildung in statistischer Thermodynamik folgt hier noch die Herleitung des chemischen Gleichgewichts, wie sie im Programm verwendet wird:

Chemisches Gleichgewicht mit Statistischer Thermodynamik:

Das Programm STATEQU setzt eine Isomerisierungsreaktion



voraus. A und B sollen sich nur in *einem* Schwingungsfreiheitsgrad und in der Bildungsenthalpie ΔH_f° bei 0 Kelvin unterscheiden.

Die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur T ist dann:

$$K_p = \frac{N_b(T)}{N_a(T)} \quad \text{die Zustandssummen:} \quad Z_a = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_a/T}} \cdot \text{Konst.}$$

$$Z_b = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_b/T}} \cdot \text{Konst.}$$

Die Vibrationstemperatur ist $\Theta = hc \cdot \omega/k$ mit ω in cm^{-1}

ferner ist $\Delta E^0 = \Delta H_f^0(b) - \Delta H_f^0(a)$ und $\text{Konst.} = Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{el}}$

1) Das Programm erzeugt zuerst die Gleichgewichtsverteilung der A- und B-Spezies als mikrokanonische Gesamtheiten $[N_a, V_a, E_a]$, $[N_b, V_b, E_b]$, die mit der Boltzmann-Verteilung auf die vibratorischen Niveaus äquivalent ist, da sich die in *Konst* enthaltenen Zustandssummen der anderen Freiheitsgrade später wegheben. Die Populationen der Niveaus $v = 0, 1, 2, \dots$ sind durch den Boltzmann-Faktor bestimmt. Die Anzahl Quanten pro Teilchen und damit E_a bzw. E_b legen wir durch eine Temperatur fest, die für beide Teilsysteme gleichgross sei (aber nicht sein muss !):

$$N_a(0) = \frac{N_a}{Z_a}; \quad N_b(0) = \frac{N_b}{Z_b};$$

$$N_a(v) = N_a(0) \cdot e^{-v \cdot \Theta_a/T} \quad N_b(v) = N_b(0) \cdot e^{-v \cdot \Theta_b/T}.$$

2) Hernach werden die beiden Teilsysteme A und B im Wärmebad bei T in thermischen Kontakt gebracht, wodurch eine kanonische Gesamtheit mit $[N_a + N_b, V_a = V_b, T]$ entsteht. Der Energieabstand der beiden Niveausysteme ist dabei willkürlich, kann aber ΔE^0 entsprechen. An der Gleichgewichtsverteilung von A und B ändert sich nichts, wenn diese schon vor der Vereinigung der beiden Systeme ebensoviele Quanten hatten, wie sie bei der Temperatur T besitzen.

3) Schliesslich wird die chemische Umwandlung eingeschaltet. Sie bewirkt eine Umordnung der Teilchen auf der gemeinsamen Niveauleiter, nämlich die makrokanonische Gesamtheit $[\mu_a = \mu_b, V, T]$, mit

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \text{const.} = \text{chemisches Potential}$$

Die beiden Niveausysteme sind nun um exakt ΔE^0 verschoben und gehören der gleichen Boltzmann-Verteilung an. Species A sei energieärmer:

$$N_b(0) = N_a(0) \cdot e^{-\Delta E^0/RT} \quad \leftarrow \text{Anpassung an die GRA-Basis.}$$

Damit wird

$$\frac{N_b(T)}{N_a(T)} = \frac{N_b(0) \cdot Z_b}{N_a(0) \cdot Z_a} = \frac{Z_b \cdot N_a(0) \cdot e^{-\Delta E^0/RT}}{Z_a \cdot N_a(0)} = \frac{Z_b}{Z_a} \cdot e^{-\Delta E^0/RT} = K_p(T) \text{ q.e.d.}$$

Hier seien noch fünf Begriffe (elementar) erklärt:

Mikrokanonisches Ensemble: Geschlossenes Teilchensystem, in dem die Anzahlen Teilchen und Quanten gegeben sind. Die mittlere Energie pro Teilchen wird durch das Verhältnis von Quanten/Teilchen festgelegt.

Kanonisches Ensemble: Die mittlere Energie pro Teilchen wird durch die Temperatur festgelegt. Diese bestimmt im thermischen Gleichgewicht das Verhältnis von Quanten/Teilchen. Teilchenzahl aller Spezies ist konstant.

Makrokanonisches Ensemble: bei gegebener Temperatur ist es offen gegen Änderung der Teilchenzahl in einem Gemisch von z.B. A, B, d.h. es dürfen im thermischen Gleichgewicht chemische Reaktionen stattfinden.

GRA-Basis: Wenn verschiedene Stoffe in einem System vorhanden sind, muss man einen geeigneten Energienullpunkt definieren, damit man auf der Energieskala absolut festlegen kann, wo die verschiedenen Boltzmann-Treppen beginnen. Man wählt dafür als Nullpunkt die Getrennten, Ruhenden, Atome, d.h. die atomare Dissoziationsgrenze jeden vorhandenen Verbands. Die Atome werden demnach mit der Energie Null eingesetzt (ruhend heisst, dass sie keine überschüssige kinetische Energie haben sollen). Im Gegensatz dazu definiert die Thermodynamik als Energienullpunkt den sogenannten *Standardzustand für jedes Element*: Das ist die stabilste Form und Phase jedes chemischen Elements bei 298.15 K und 1 bar Druck.

Zustandssumme (englisch: Partition-Funktion): ist die Summe über die Quantenzustände - über die Boltzmann-Treppenstufen - eines Stoffs. Mathematisch ist sie so definiert:

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_i/kT}$$

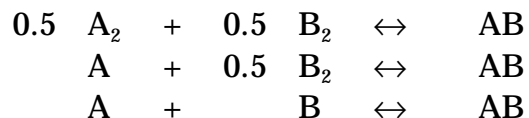
ε_i ist der i-te Quantenzustand, d.h. die i-te Treppe, die für das Molekül zugänglich ist. Für die Berechnung dieser Summe muss man die Quanten der Molekülbewegung kennen, die aus der Schwingungsspektroskopie stammen, ferner die Struktur des Moleküls, z.B. aus der Röntgenkristallographie, womit man die Rotationsquanten bestimmen kann.

4) STAX2

Hier gilt es nun ernst: Die Methode in STATEQU wird jetzt auf reale Systeme angewendet. Diese haben weit mehr als eine Sorte von Quantenarten und -Größen. Ein zeiatomiges Molekül kann schwingen, rotieren, und sich im Gefäss bewegen. Dies gibt bereits fünf Quantenzahlen: Für die Schwingung, Rotation und drei für

die Bewegungen in der x-, y-, und z-Richtung. Die Grösse der Schwingungsquanten ist bei einem realen Molekül nicht unabhängig davon, wieviele es schon hat. Je höher das Molekül auf der Vibrations-Boltzmann-Treppe steigt, desto kleiner wird die Treppenstufe, also das Schwingungsquant. Sie können das mit dem Programm \ATOM_MOL\LINBOX verifizieren, wo das Potential Nr. 5 den Morse-Schwinger zeigt, der für 2-atomige Moleküle zuständig ist. Man nennt diesen Effekt die *Anharmonizitäts-Korrektur*. Das Potential Nr. 4 gilt für den Harmonischen Schwinger, der eine konstante Quantengrösse hat. Ferner sind Schwingung und Rotation nicht ganz unabhängig voneinander: Wenn das Molekül mit grosser Amplitude schwingt, so vergrössert sich der Abstand der beiden Kerne etwas. Dadurch ändert sich das Trägheitsmoment des Moleküls, welches die Rotationsfrequenz und damit die Rotationsquanten bestimmt. Umgekehrt ergibt eine starke Rotation ebenfalls eine Bindungsdehnung, welche die Vibrationsfrequenz verkleinert. Diese "Kopplung" der beiden Bewegungsarten kann man aus der Molekülspektroskopie genau bestimmen. Sie ergibt die Korrektur für den *nichtstarreren Rotator*. Beide Korrekturen sind in der Tabelle STAX.DAT zu diesem Programm enthalten. Für die Quanten der Fortbewegung im geschlossenen Kasten kennt man auch eine Idealisierung: das ideale Gas! In diesem bewegen sich die Teilchen unabhängig voneinander, und es gibt keine Kopplung zwischen den drei Koordinatenrichtungen.

Wir berechnen jetzt chemische Gleichgewichte zwischen Atomen und zweiatomigen Molekülen unter der Voraussetzung idealer Gase aber nichtstarrer Rotatoren und anharmonischer Oszillatoren. Die folgenden Gleichgewichte sind vorgesehen:



Für die internen Freiheitsgrade wird die Zustandssumme mit dem folgenden Termwert $\varepsilon(v,j)$ bestimmt, wobei $v = 0, 1, 2, \dots$ die Schwingungsquantenzahl, $j = 0, 1, 2, \dots$ die Rotationsquantenzahl, ω_e die Schwingungswellenzahl, $\omega_e x_e$ die Anharmonizitätskonstante, B_e die Rotationswellenzahl, δ und α die Korrekturkonstanten für den nichtstarreren Rotator:

$$\frac{\varepsilon(v,j)}{hc} = \omega_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e \cdot j \cdot (j + 1) - \delta \cdot j^2 (j + 1)^2 - \alpha \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \cdot j \cdot (j + 1).$$

Die spektroskopischen Daten für 30 Teilchen sind im File STAX.DAT gespeichert.

Warum es jetzt ernst gilt: Versuchen Sie, einige Beispiele zu rechnen und vergleichen Sie die Resultate mit der Literatur, z.B. mit der Tabelle "Key Values for Thermodynamics" im CRC Handbook of Chemistry & Physics. Sie werden feststellen, dass die berechneten Gleichgewichtskonstanten, Entropien und freie Enthalpie-Funktionen mindestens auf 4, manchmal auf 6 signifikante Stellen genau sind! und zwar über einen Temperaturbereich von etwa 100 bis 2000 Kelvin. Das Verfahren funktioniert also mit unglaublicher Präzision. Falls man die

spektroskopischen Daten für ein Reaktionssystem findet oder mit Hilfe eines IR-Spektrums bestimmt, kann man die thermodynamischen Größen mit dieser Methode meist genauer berechnen als mit den thermodynamischen Methoden messen.

Sie sehen also, wie nützlich es für einen Chemiker ist, etwas "Physik" zu lernen - sagten wir nicht eben, da sei kein Unterschied ?

5) ENTROPY

Während STAX2 für didaktische Zwecke nur Atome und zweiatomige Moleküle für Reaktionen zulässt, erweitert dieses Programm das Angebot, wenigstens für die Berechnung der Entropie, auf beliebige vielatomige Moleküle, für welche man spektroskopische Größen auffinden oder messen kann. Die folgenden Input-Daten werden benötigt (als Beispiel sind sie für das H₂O-Molekül angegeben):

INPUT-Daten:

n	Anzahl Atome im Molekül	3	für H ₂ O Molekül
l	1 für lineare, 2 für nichtlineare Molek.	2	
T	Temperatur in Kelvin	z.B. 298.15	
p	Druck in atm (oder bar)	1	
sym	Symmetriezahl des Moleküls *)	2	
g	Multiplizität des Grundzustands **)	1	
freq	Schwingungsfrequenzen ω_i cm ⁻¹	3657,1595,3756	
mass	Masse aller Atome	1.00797/15.9949/1.00797	
x,y,z	kartesische Koordinaten der Atome Å	-0.7575,-0.5871,0/0,0,0/ 0.7575,-0.5871,0	

Voraussetzungen:

- 1 Gültigkeit des Ideal-Gas Gesetzes
- 2 Translation, Rotation, und Vibration seien unabhängig voneinander
- 3 Das Molekül ist im elektronischen Grundzustand
- 4 keine internen Rotationen, oder Rotationsbarrieren vorhanden
- 5 Translation und Rotation gehorchen klassischen Gesetzen (Hochtemperaturgrenze)
- 6 Vibration kann durch die harmonische Näherung beschrieben werden

Methode:

Die Zustandssummen Q_{trans} , Q_{rot} , Q_{vib} werden bestimmt

S_{trans} , S_{rot} , S_{vib} können daraus berechnet werden

I_{xx} , I_{yy} , I_{zz} , die drei Hauptträgheitsmomente, werden durch Diagonalisierung der reellen symmetrischen Matrix der Trägheitsprodukte bestimmt

Einheiten:Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})Trägheitsmomente (I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}) (g cm^2)Masse (atomare Masseneinheit = $C^{12}/12 = 1.6605655\text{e-}27$ kg)

Druck (atm)

Entropie ($S_{\text{trans}}, S_{\text{rot}}, S_{\text{vib}}, S_{\text{tot}}$) (Einheit von R, ideale Gaskonstante)

Temperatur (Kelvin)

kartesische Koordinaten (x,y,z) (Ångström)

*) Die Symmetriezahl σ eines Moleküls ist die Anzahl ununterscheidbarer und unabhängiger Ansichten desselben, welche durch Drehen (ohne Deformation!) entstehen: Beispiele:

$\text{H}_2\text{O} : \sigma = 2$; $\text{O}_2 : \sigma = 2$; $\text{CO} : \sigma = 1$

$\text{NH}_3 : \sigma = 3$; $\text{CH}_4 : \sigma = 12$, 4 dreizählige Achsen des Tetraeders

$\text{CoF}_6^{3-} : \sigma = 24$, 6 vierzählige Achsen des Oktaeders

***) Die Multiplizität des elektronischen Grundzustands ist normalerweise = 1, z.B. bei H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_3COOH , H_2SO_4 , C_6H_6 (Benzen)... (Singulett)
Bei freien Radikalen, z.B. $\bullet\text{Na}$, $\bullet\text{NO}$, $\bullet\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, ist $g=2$ (Dublett)
Bei Biradikalen, z.B. O_2 , cyclo-Butadien, ist $g=3$ (Triplet)

Im Programmpaket STATHER des Autors wird die Gleichgewichtsberechnung in beliebigen vielatomigen Systemen behandelt und mit über 140 Programmbeispielen für viele praktisch wichtige Reaktionssysteme belegt. Darunter befinden sich alle oder die meisten chemischen Gleichgewichte, welche für Energie- und chemisch-ökologische Fragen entscheidend sind.

Kurze Übersicht der Programme und des didaktischen Ziels des Verzeichnisses

KINETIK

Die folgenden Dateien sind in \CHEMUNT\KINETIK Version 2.0 enthalten:

- 1) ARRHENUS.BAS Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit
- 2) CHD.PAS Reaktion $D + CH \Rightarrow DCH \Rightarrow DC + H$
- 3) COLLISIO.PAS van der Waals-Teilchen stossen: Energietransfer
- 4) DETMECH.BAT DErtermine MECHanism einer gemessenen Kinetik:
ELREAC.PAS ELementary REACtions: Reaktionsschritte finden
KINGRAPH.PAS KINetikGRAPH: Damit Experiment beschreiben bis Ok.
- 5) LINXYFIT.PAS Linearisierte Kinetik: Anpassen an Experiment
- 6) MARKLOTK.PAS LOTKa-Volterra Räuber/Beute Kinetik (MARKow Kette)
- 7) HOPO.PAS HOdge-POdge machine: Zellautomat spielt Kinetik
- 8) MAND87.PAS MANDelbrot Menge im 80X87-Coprozessor: Fractale
- 9) EVOLUGRA.PAS EVOLUtion mit GRaphik: Genetischer Algorithmus

1) ARRHEN(I)US

Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit: Reaktion erster Ordnung: Zerfall von N_2O_5 , gemessen durch F. Daniels & E. Johnston (J.Amer.Chem.Soc. **43**(1921)53) bei den Temperaturen 35, 45 und 55°C. Der Druck wird als $f(t)$ verfolgt.

Mit Hilfe der Stöchiometrie $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ kann der Partialdruck von N_2O_5 bestimmt werden: $p(N_2O_5)(t) = (5p_0 - 2p)/3$, wenn p_0 der Anfangsdruck und $p=p(t)$. Bei DATA-Linie 2000 sind die drei Messreihen der Autoren als Wertepaare $t, p(N_2O_5)$ angegeben. Dort kann man eigene kinetische Messdaten unterbringen! Das Programm trägt die Messwertepaare in einem halblogarithmischen Gitter auf, worin sie als Gerade 1. Ordnung erscheinen. Es bestimmt dann die Regressionsgeraden und deren Neigungen. Diese sind gleich den Geschwindigkeitskonstanten $|k|$ 1.Ordnung:

$$p = p_0 \cdot e^{-kt} \rightarrow \ln p = \ln p_0 - kt$$

Hernach wird eine zweite Regression bestimmt: $\ln(k)$ gegen $1/T$; denn nach Arrhenius gilt für die Temperaturabhängigkeit von k :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Aus dem 'Arrhenius-Plot' werden die Aktivierungsenergie E_a und $\ln A$ (A = Stossfaktor) erhalten. E_a ist etwas höher als nach der RGT-Regel, da sie von zwei Reaktionsschritten herrührt.

2) CHD

Die potentielle Energie des Moleküls D-C-H wird als Funktion der DC- und CH-Abstände in einem Höhenlinienbild aufgetragen. Die potentielle Energie Funktion stammt von R.F.Nalewajski & R.E.Wyatt *Chem.Phys.* **81**(1983)357.

Der schiefwinkliger Rahmen und die Skalierung der Achsen haben eine besondere Bewandnis, die hier nur angedeutet werden kann: Sie erlaubt das dreiatomige Reaktionssystem als Massenpunkt darzustellen, dessen Bewegung auf der Reaktions"hyper"fläche so erfolgt wie diejenige einer Massenkugel auf einer normalen Topographie mit Hügeln und Tälern. Für eine vertiefte Erklärung konsultiere man z.B. H.S. Johnson, *Gas Phase Reaction Rate Theory*, Ronald Press, New York, 1966, p.334-338.

Das Reaktionsgebirge ist fast symmetrisch zur 45°-Geraden. Es hat unten links die tiefste Stelle, den Potentialtopf in dem das Deutero-Carben CHD stabil ist, wenn es nicht schwingungsmässig hoch angeregt ist. Die weitere Topographie zeigt ein "Eintrittstal" des Reaktionssystems, oben links, und ein Austrittstal unten rechts bei erfolgreicher Reaktion. Diese Anfangs- und Endorte hängen von den Anfangsbedingungen ab, die man durch Tasten von \mathbb{N} und \mathbb{I} ändern kann, wodurch ganz verschiedene Bahnen="Trajektorien" resultieren. Man kann die Anfangskordinaten und die Anfangsimpulse der drei Atome unabhängig voneinander wählen. Dabei ist zu beachten, dass ein kollineares Molekül vorausgesetzt wird, d.h. die drei Atome sind stets auf einer Geraden angeordnet. Deshalb wird in der "normalen" Reihenfolge D..C..H die Koordinate von D bezüglich C negativ, jene von H positiv gezählt, während C zweckmässig bei 0 belassen wird. Der Impuls="Momentum" (englisch) ((Dreh-)Moment heisst "torque") von D ist positiv, wenn sich D von der ursprünglichen Startposition aus nach unten, also näher zum C-Atom, bewegt. Positiver Impuls von H bedeutet Bewegung horizontal nach rechts. Man muss sich ein wenig an die "Abbiegung" einer linearen Anordnung gewöhnen, wozu die Beschriftung der Abszissen- und Ordinatenachsen hilft. Mit der flächenhaften Darstellung des linearen Dreimassenschwingers - das ist unser Reaktionssystem - kann man die gegenseitige Umwandlung von Bewegungsenergie zwischen den beiden Freiheitsgraden der D..C und C..H Teilschwingungen beobachten, während die Bewegung des ganzen Systems auf dem Gebirge der potentiellen Energie die laufende Umwandlung von kinetischer in potentielle Energie und umgekehrt verdeutlicht.

Es genügt völlig, wenn man sich das Ganze als Bewegung einer Massenkugel auf einer reibungsfreien, gebogenen Fläche bei normaler Schwerkraft vorstellt. Anders ist jedoch das folgende: Wenn sich die Kugel vom Eintrittstal oben links zu bewegen beginnt und nach mannigfachen Berg- und Talfahrten wieder zum Eintrittstal hinausbewegt, dann hat die D + CH-Austauschreaktion zu DC + H *nicht* stattgefunden, sich das D-Atom also wieder vom CH-Radikal wegbewegt. Führen die chaotischen Bewegungen (*chaotisch* im modernen mathematischen Sinn) jedoch

zum Verlassen der Fläche durch das Austrittstal unten rechts, so hat die Reaktion stattgefunden: Es ist ein CD-Radikal entstanden und das H-Atom bewegt sich weg davon.

Diese beiden fundamental verschiedenen Resultate - nämlich erfolgreiche, nicht erfolgreiche Reaktion - entstehen bei gewissen Werten der Koordinaten und Impulse durch eine "infinitesimal kleine Änderung". Dies ist der Indikator einer chaotischen Bewegung. Chemische Elementarreaktionen, also die Vorgänge zwischen den Atomen im mikroskopischen Reaktions"knäuel" sind chaotisch, somit nicht genau, sondern nur mit gewissen Wahrscheinlichkeiten vorhersagbar. Trotzdem sind, wie stets bei molekularer Unordnung, die daraus entstehenden makroskopischen Gesetze für eine Anzahl von etwa 10^{20} Reaktionsknäuel vollständig deterministisch.

Wenn man die Koordinaten in der Nähe der R_e -Werte = Gleichgewichtsabstände des Monodeutero-Carbens CHD wählt, so schwingt das Molekül beliebig lange um die Gleichgewichtslage (das Programm ist jedoch nicht so geduldig: es stellt nach 10'000 Zeitschritten ab oder wenn Sie \leftarrow drücken). Man kann auch ein stark schwingendes CHD-Molekül lange beobachten, ohne dass es zerfällt, obwohl es die dazu erforderliche Energie besitzt: Geben Sie für die D-Koordinate -6.5 \AA , für die H-Koordinate $+6.5 \text{ \AA}$ ein und lassen Sie die übrigen Grössen stehen. Das ist ein gewaltig gedehntes Carben, das eine fast völlig stabile Schwingung länger ausführt, als das Programm Geduld hat zu warten! Versuchen Sie zu verstehen, was dabei physikalisch geschieht, insbesondere, warum die Kugel auf dem senkrechten "Arm" langsamer läuft als auf dem waagrechten "Arm". Ferner finden Sie, dass keine einzige Bahn haarscharf gleich wiederkehrt, die Bewegung ist also nicht harmonisch, sondern eben chaotisch.

Spielen Sie mit den Koordinaten, z.B. mit jener von H allein, bis der Reaktionserfolg umklappt. Dann tasten Sie sich vorsichtig an die Stelle heran, bei der die Änderung um $1e-7 \text{ \AA}$ über Erfolg oder Nichterfolg der Reaktion entscheidet: Dann haben Sie die Erscheinung des *Chaos* erlebt. Beim Autor geschieht dies, wenn man bei "Coordinate of H now:" 1.7983508 \AA eingibt. Die Reaktion findet dann nicht statt, wohl aber bei 1.7983509 \AA . Man entdeckt jedoch noch eine grosse Zahl weiterer solcher "Umschlagspunkte". Dazwischen gibt es jeweils ein grösseres Intervall, worin die Reaktion nur auf eine Seite geht, dann klappt es wieder um u.s.w.

Das Auftreten von Erdbeben, Felsstürzen, von Vulkanausbrüchen, die lokalen Wettererscheinungen, die Bewegung der Planeten unseres Sonnensystems, das Tropfen eines nicht ganz dichten Wasserhahns oder ein Blitzeinschlag sind chaotische Prozesse, also nicht genau vorhersagbar. Bei den Planeten dauert es freilich Millionen Jahre, bis man es merkt. Vorher kann man getrost die Uhren nach ihnen richten.

3) COLLISIO

Chemische Reaktionen laufen meist nur zwischen "aktivierten" Molekülen ab, siehe Programm ARRHEN(I)US. Solche haben durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen besonders hohe Beträge der kinetischen Energie sammeln können.

Dieses Programm lässt ein Neon- und Argon-Atom in einem Käfigrahmen herumtoben, wobei sie miteinander und mit der Wand des Käfigs zusammenstoßen. Dabei beobachtet man viele verschiedenartige Energieaustauschprozesse: Manchmal steht eines der beiden Atome fast still und besitzt das andere die ganze Bewegungsenergie, später ist es dann umgekehrt.

Da sich die Teilchen in ihrem gegenseitigen "intermolekularen" Kraftfeld bewegen, sieht man über die Stosodynamik hinaus die folgenden Erscheinungen:

- Bildung eines schwach gebundenen "van der Waals-Moleküls". Van der Waals hat Ende des letzten Jahrhunderts eine der besten Gleichungen gefunden, welche "reale" Gase beschreiben kann, d.h. Gase, die aus Molekülen bestehen, welche einander anziehen und abstossen, je nach ihrem gegenseitigen Abstand.
- Schwingungen und Rotationen der beiden Atome im zweiatomigen Molekül
- Dissoziation des Moleküls in die Atome beim Stoß mit der Wand
- kinetischer Energiegewinn durch haarscharf stossfreies Aneinander-vorbeifliegen, eine Technik, die vor kurzem zur Beschleunigung eines Satelliten am Jupiter zum Einsatz kam.

4) DETMECH

Diese "Batch"-Datei (= Befehlssammlung) gibt den Rahmen zu einem einzigartigen Programm: Es lässt Sie den Mechanismus einer Reaktion entdecken, für welche die Konzentrations-Zeit Wertetabelle experimentell bestimmt und auf der Diskette gespeichert worden ist. Sie tragen den chemisch-kreativen Teil bei, der Computer macht den Rest!

Man müsste ein ziemlich aufwendiges "Experten-System" aktivieren, um Ihren Beitrag durch "Maschinen-Intelligenz" zu ersetzen. Die einfachsten Aufgaben sind etwa wie folgt:

Eine Wertetabelle, z.B. KINF.DA3, zeigt in der ersten Kolonne die Zeit einer Stoppuhr, bei der Sie Proben entzogen oder eine Messung der Konzentration des langsam verschwindenden Stoffes A im Reaktionssystem ausgeführt haben. Diese ist als 2. Kolonne eingetragen.

```

Hydrolysis of t-butylbromide, Nr.2 Barrow
8
1
1
A -->
0.0 0.1056      40.0 0.0645
9.0 0.0961      54.0 0.0536
18.0 0.0856     72.0 0.0432
27.0 0.0767    105.0 0.0270

```

Die oberste Zeile gibt die Reaktion und die Quelle der Daten an, die nächste Zeile die Anzahl Wertepaare (8), die dritte die Anzahl gemessener Konzentrationen (1), die vierte, welche der Spezies gemessen worden ist (hier natürlich auch 1). Dann folgt für Übungszwecke ein Reaktionsvorschlag, den wir gleich erläutern, und schliesslich die Wertetabelle selbst. Im Programm *KINGGRAPH* und unten explizit für *LINXYFIT*, wird diese Tabelle für den allgemeinen Fall nochmals erklärt, siehe auch z.B. *KINF.EXA*, die Beispiel-Datei für *KINGGRAPH*.

Der Reaktionsvorschlag bedeutet, dass A einfach verschwindet und wir uns nicht weiter darum kümmern, was daraus entsteht. Man kennt dies als typisches Verhalten des radioaktiven Zerfalls. Es ist aber durchaus offen, ob sich nicht ein aus A gebildetes Produkt wieder in A zurückverwandeln kann. In diesem Fall wäre der Vorschlag nicht richtig: D.h. wir wollen gleich herauszufinden versuchen, ob der einfache *Mechanismus A -->* zutrifft.

Dazu geben wir den Befehl

```
DETMECH KINF.DA3↵
```

Aus dem Auswahlmene wählen wir **M**echanism Search aus. Das ausgewählte Datenfile wird uns gezeigt, und wir werden gefragt, ob es syntaktisch richtig organisiert ist. Das ist für die Beispiele auf der Diskette der Fall. Für Ihre selbst eingegebenen müssen Sie die Verantwortung übernehmen! Wir tippen also **Y** und gleich nochmals **Y**.

Jetzt wird uns ein Differentialgleichungssystem gezeigt und gefragt, ob es den von uns vorzuschlagenden Mechanismus befriedigt. Dieser Bildschirm ist für Routiniers gedacht. Kümmern Sie sich nicht darum und geben Sie einfach **N** ein. Nun kommt der kreative Teil !

Sie sind jetzt im Programmteil

ELREAC. Der obere Teil des Bildschirms zeigt Ihnen, wie man chemische Elementarschritte formelmässig einzugeben hat. In unserem Fall tippen wir den gegebenen Reaktionsvorschlag ein:

```
A ==>↵
```

Da weiter nichts einzugeben ist, fügen wir auf der folgenden Zeile einfach **↵** hinzu. Auf die nächste Frage schreiben wir **Y** und sehen nun mit einer Reihe von **↵**, was das Programm aus unserem "informationsreichen" Input alles macht: Es wiederholt zunächst unseren Input. Dann identifiziert es die unabhängigen stofflichen Komponenten, die Spezies; hier natürlich nur eine. Hernach macht es einen reaktion-

kinetischen Ansatz, der genau unserer qualitativen Eingabe $A \implies$ entspricht: Die Reaktionsgeschwindigkeit sei der $[A]$ -Konzentration $c[1]$ proportional mit $k[1]$ als Proportionalitätskonstante. Schliesslich folgt daraus eine Differentialgleichung (es macht nichts, wenn Sie hier nicht alles verstehen!), welche die Zeitabhängigkeit mathematisch formuliert. Mit dem letzten \leftarrow lösen wir die Erstellung des ausführbaren Programms aus und kommen zur Auswahl am Anfang des *KINGGRAPH*-Programms:

"Your Data-File or the Example (d/e) ?" Wir geben natürlich d ein, da wir ja die von uns gewählte Datei *KINF.DA3* bearbeiten.

Nun braucht das Programm einen Startwert für die (hier einzige) Proportionalitätskonstante $k[1]$. Wir könnten uns anhand der Zahlenwerte in der *KINF.DA3*-Datei dafür eine Vorstellung machen, geben aber aufs Geratewohl 0.1 ein. Der *KINGGRAPH*-Algorithmus braucht die Messdaten bei exakt gleichen Zeitintervallen. Wenn die Wertetabelle des Datenfiles nicht in dieser Form ist, so wird sie jetzt durch Interpolation so hergerichtet und angezeigt. Wir drücken einige male \leftarrow und kommen endlich zum *KINGGRAPH*-Bildschirm. Wir sehen eben, wie das Programm versucht, die Datenpunkte mit der aus dem Mechanismus $A \implies$ folgenden Funktion optimal zu erreichen. Diese wird im gleichen Rahmen dreimal angezeigt, wobei die Ordinatenwerte 1, 3 und 9 mal vergrössert sind. Bei diesem Beispiel sind nur etwa 30 Iterationen nötig, bis das Programm bei einem *Totalen Fehlerquadrat* von ca. $1e-6$ *Konvergenz* meldet. Auf dem nächsten Bildschirm wird die bereinigte Graphik gezeigt, die uns überzeugt, dass der vorgeschlagene Mechanismus mit guter Präzision zutrifft, d.h. die Kurve durch die Punkteschar geht. Schliesslich sehen wir, dass die Rechnung eine Proportionalitätskonstante von 0.0125 aus unserem recht falschen Startwert 0.1 bestimmen konnte.

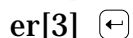
Wir haben also ein *Zeitgesetz* bestimmt, das die Daten befriedigend erklärt. Da das ausschliesslich aus unserem kreativen Input $A \implies$ folgte, schliessen wir, dass dieser den einzigen Elementarschritt korrekt wiedergibt. Für diesen gilt die *Geschwindigkeitskonstante* $k = 0.0125 [t^{-1}]$.

Nun muss man natürlich zur untersuchten Reaktion zurückkehren, um zu erkennen, was der Befund bedeutet. Da in *KINF.DA3* die Resultate einer Hydrolysenreaktion von tert-Butylbromid zu tert-Butanol protokolliert sind, muss es sich um die Reaktion



handeln. Wir erwarten einen bimolekularen Schritt, wenn wir diese Gleichung als eine Molekül- (nicht als eine Substanz-) Reaktion auffassen, d.h. t-Butylbromid muss mit OH^- zusammen reagieren. Unsere Auswertung hat aber eine *Reaktion erster Ordnung* ergeben; dieses Resultat findet man bei einem grossen Überschuss von Base, deren Konzentration sich durch die stattfindende Reaktion nicht merklich ändert. Dies ist in der Tat die Messvoraussetzung, wenn man die Originalarbeit konsultiert. Der Basenüberschuss verhindert auch die Rückreaktion fast vollständig, sodass unser einfacher Ansatz $A \implies$ tatsächlich genügt. Diese

Argumentationen belegen, dass man kinetisch-mechanistische Interpretationen nie ohne eine ins Einzelne gehende Berücksichtigung experimenteller Fakten machen darf, die schliesslich ein konsistentes Bild des Geschehens geben müssen. Im nächsten Beispiel betrachten Sie eine Reaktion aus zwei Folgeschritten $A \rightarrow B \rightarrow C$. Diese Kinetik erzeugt nach der Eingabe des Mechanismus aus den folgenden beiden Teilschritten (als Elementarreaktionen):



ein System von drei Differentialgleichungen, das in KINGGRAPH mit Anpassung der beiden Geschwindigkeitskonstanten als Parameter so gelöst wird, dass die Summe der Fehlerquadrate zwischen berechneten und gemessenen Daten ein Minimum wird. Starten Sie das Beispiel mit

`DETMECH KINF.EXA` \leftarrow

Wählen Sie wieder $\text{M}echanism Search$ und geben Sie dann den obigen Mechanismus ein (das ist nicht weniger aber auch nicht mehr als die beiden chemischen Gleichungen!). Nach erfolgter Compilation wählen Sie statt d den Buchstaben $\text{e}xample$. Sie sehen nun, wie KINGGRAPH beide Reaktionen gleichzeitig zu erkennen sucht und am Schluss die $A(t)$, $B(t)$ und $C(t)$ Zeitgesetze korrekt zuordnet. DETMECH kann bis zu 16 simultane Elementarreaktionen behandeln und anzeigen. Versuchen Sie weitere 'Aufgaben' zu lösen, z.B. *Aufgabe3.dat*. Zum Vergleich: Die vollständige Beschreibung der Prozesse rund um die OZON-Konzentration in der Stratosphäre braucht über 150 elementare Reaktionsschritte. Wenn diese nicht alle korrekt bestimmt sind, können keine Prognosen gestellt werden, wie man dem Ozonloch-Problem begegnen soll. Es scheint, dass diese Gleichungen und die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten nach ungeheuer grosser Arbeit jetzt einigermaßen zuverlässig bekannt sind. Dabei spielen heterogene Reaktionsschritte auf kondensierten, sehr verdünnten, Salpetersäure"wolken" (HNO_3) eine fundamentale Rolle.

Am Schluss fragt Sie KINGGRAPH, ob Sie die Geschwindigkeitskonstanten und die Fitkurven speichern möchten. Wenn man eine "wirkliche" Laboratoriumsauswertung mit DETMECH macht, möchte man die Konstanten und die Graphiken natürlich als Teil des Laborjournaleintrags behalten. Mit den Daten der Fitkurven und Ihren Originaldaten können Sie dann mit Hilfe eines Graphikprogramms (z.B. 'Origin') eine publikationsreife Figur erzeugen.

5) LINXYFIT

Dieses Programm führt mit einem Satz von Wertepaaren $t[i]/c[i]$ eine lineare Regression aus, passt also ein lineares Gesetz nach der Gauss'schen Methode der "Kleinsten Fehlerquadrate" an die Datenpunkte an. In der Chemischen Kinetik

werden oft durch geeignete Transformationen *linearisierte Kinetikfunktionen* für die Anpassung an experimentelle Daten verwendet. Das Gesetz erster Ordnung kann z.B. so transformiert werden (siehe ARRHEN(I)US):

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-kt} \Rightarrow \ln(C(t)) = \ln(C_0) - k \cdot t$$

Rechts steht nun eine lineare Gleichung, deren Regression $\ln(C_0)$, den Ordinatenschnitt, und k , die Geschwindigkeitskonstante ergibt. Wenn die Daten fehlerbehaftet sind, wie das bei experimentellen Werten immer zutrifft, so sind die aus der Regression gefunden C_0 , k -Werte nicht gleich gross, wie jene aus KINGRAPH. Die Werte aus KINGRAPH sind richtig, weil sie aus einer *nichtlinearen Regression* bestimmt worden sind ! Dies gilt in noch stärkerem Masse für andere funktionelle Zusammenhänge bei sogenannten komplexen Kinetiken, bei denen viele Elementarschritte vorliegen.

Hier ist das Format der Inputdaten, wenn Sie mit LINXYFIT oder KINGRAPH arbeiten möchten:

Daten	Kommentar
Kommentar String	identifiziere Experiment
11	Anzahl der Datenpaare
1	Anzahl gemessener Konzentrationen
2	Index der gemessenen Spezies
2. Kommentar string	String z.B. für Hinweis auf Mechanismus
0.0 1.0	t[1] c[1] Anfangsbedingungen
27.0 0.6319	t[2] c[2]
15.0 0.7749	etc.
6.0 0.9030	Es ist bei LINXYFIT nicht nötig,
3.0 0.9503	die Daten nach Grösse zu ordnen.
12.0 0.8155	Es ordnet sie als Zeitfolge. Bei KINFIT
... ...	ist die richtige Reihenfolge anzugeben.

Das Programm prüft sieben verschiedene Modelle linearer Funktionen oder linearisierter Formen. Der *Index of determination* (ein verallgemeinerter Korrelations-Koeffizient) ergibt ein Mass für die Qualität des Fits. Prüfen Sie, ob die Daten zufällig oder systematisch um die Fitgerade streuen. Wenn sie z.B. bananenförmig um die Gerade angeordnet sind, so ist ein lineares Modell nicht zulässig.

6) MARKLOTK

Der folgende Mechanismus liegt dieser Demonstration zugrunde:

- 1) $H \rightarrow A$ *H(Hasen) strömen ins Revier
und bilden die Population A*
- 2) $k_1 \quad A + F \rightarrow 2F$ *F(Füchse) fressen Hasen
und pflanzen sich fort*
- 3) $k_2 \quad F \rightarrow \dots$ *F(Füchse) sterben
oder verlassen Revier*

Das zugehörige System von Geschwindigkeitsgleichungen lautet

$$\begin{bmatrix} dA/dt = H - k_1 \cdot A \cdot F \\ dF/dt = -k_2 \cdot F + k_1 \cdot A \cdot F \end{bmatrix}$$

Diese Mathematik haben Lotka und Volterra in den ersten 20 Jahren dieses Jahrhunderts untersucht. Sie hat die Basis vieler ökologischer Untersuchungen gebildet.

Dies kann man auch mit einer Matrizenmultiplikation als Markoff-Kette programmieren. Die Demonstration zeigt beides auf dem gleichen Bildschirm. Die Punkte aus der Matrizenmultiplikation werden am Schluss durch die kontinuierliche Kurve der Lösung der Differentialgleichungen verbunden.

$$\begin{bmatrix} H/A + 1 - k_1 \cdot F & k_1 \cdot F \\ 0 & 1 - k_2 \end{bmatrix}$$

Die erzeugten Zeitgesetze kann man auch ohne die obige Mathematik leicht verstehen. Es handelt sich dabei um ein *dynamisches System* mit *stabilem Attraktor*, der zu dauernden Oszillationen oder zu zeitlich konstanten Werten der Populationen führt. Die Anfangsbedingungen kann man so wählen: Eine kleine F(uchs)Population nimmt langsam ab, da sie sich nur knapp zu ernähren vermag. Nun entsteht (bei $t=0$) ein konstanter Migrationsstrom von Hasen in das Revier, wodurch sich deren Population erhöht (Gleichung 1). Die Füchse holen sich die Beute. Mit zunehmendem Nahrungsangebot pflanzen sie sich immer schneller fort (Gleichung 2), bis es zu viele von ihnen gibt. Die Hasenpopulation nimmt dadurch schneller ab, als sie von aussen (und innen) ergänzt wird. Die vielen Füchse haben nunmehr zu wenig Nahrung, sterben oder wandern aus dem Revier weg (Gleichung 3). Die Hasenpopulation kann sich wieder erholen, womit sich, etwas verschoben, die Fuchspopulation wieder erhöht u.s.w. Bei geeigneter Wahl der drei Konstanten H , k_1 und k_2 ergibt sich ein **ökologisches Gleichgewicht**, bei dem sich die beiden Populationen nach einigen abklingenden Schwingungen in einem *stationären* Verhältnis einstellen.

Dies ist nicht dasselbe wie ein chemisches Gleichgewicht, bei dem keine Nettoströme irgend einer Spezies vorhanden sind. Dieses *dynamische Regelsystem* besteht in einem Gleichgewicht der (Populations-) *Ströme*, einem

Fliessgleichgewicht. Man nennt das auch einen *Stationären Zustand*. Ein abiotisches Analogon ist die Gasflamme: Die Flammenfront = Reaktionsfront bleibt (bei ruhiger Luft und) bei konstanter Gaszufuhr wie eine Gestalt erhalten, die gegenüber gewissen Störungen eine eigene Regulationsfähigkeit besitzt. Dies ist ein sehr interessantes Attribut stationärer Zustände (verbunden mit einer *minimalen Entropieproduktion*).

Ein ökologisch stabiles System mit dauernden Oszillationen bildet das Lärchenwickler/Lärchen-Paar im Engadin. Alle sieben Jahre ist die Lärchenwickler-Raupen-Population so gross, dass schon im Sommer die durch den Nadelfrass stark geschwächten Lärchen den Rest der Nadeln verlieren und in den Überwinterungszustand gehen. Dadurch verlieren die Lärchenwickler ihre Nahrung, u.s.w. Man konnte anhand der Jahrringe feststellen, dass im Raupenpopulationsmaximum der Holzzuwachs fast ganz unterbleibt und dieser Siebenjahreszyklus schon viele 100 Jahre andauert. Dies hat die Behörden veranlasst, der Natur ihren Lauf zu lassen und das Aussprühen von Giftstoffen über die Wälder aufzugeben.

7) HOPO: HOdgePOdge

Ähnlich wie im biologischen Beispiel von **6**) gibt es auch bei abiotischen chemischen Prozessen Konzentrationsschwingungen und andere dynamische Prozesse. Man weiss z.B., dass die Verbrennung von Kohlenmonoxid an den feinteiligen Katalytteilchen in den Automobil-Abgas Vorrichtungen (Katalyt-Auto) periodisch erfolgt. Könnte man hineinschauen, so sähe man glühende Tupfen, die wie Leuchtwürmchen etwa im Sekundentakt aufleuchten und wieder verschwinden. Das Phänomen wird verstanden.

Wir wollen hier ein besser bekanntes und jetzt auch verstandenes System simulieren, das man in jedem chemischen Schullabor realisieren kann: Die Belusov-Zhabotinski-Reaktion. Bei dieser wird Malonsäure in Gegenwart von Cer(III)-Spuren mit elementarem Brom in stark saurer Lösung oxidiert (diese Reaktion nicht ohne den Chemielehrer ausführen und sich an publizierte Rezepte halten!). Man gibt Ferroin als Redoxindikator hinzu. Dieser ist in reduziertem Zustand rot, im oxidierten blau. Man beobachtet nach einigen Anlaufminuten eine Rot-Blau Pulsation. Wenn man nun dieses pulsierende Gemisch in eine flache (Petri-)Schale nur etwa 5 mm hoch einfüllt, so sieht man von immer den gleichen Zentren Raum- oder - bei der geringen Schichthöhe - eben Flächenwellen ausgehen durch ein sich ausbreitendes spiraliges Muster von Rot-Blau-Färbungen.

Hier ist nicht der Ort, das ganze Phänomen zu beschreiben. Man findet dazu eine sehr ausführliche, auch populäre, Literatur, z.B. A.K. Dewdney, Sci.Amer. Aug 1988, p.86-89 und vom gleichen Autor in der gleichen Monatschrift Aug. 1989, p.88-90.

Die HodgePodge-Maschine ist ein sogenannter *Zellautomat* (Cellular automaton).

Ein bescheidener aber interessanter Vorläufer davon ist das früher verbreitete Computerspiel "Life". Der Hodgepodge-Zellautomat funktioniert wie folgt: Ein Punkt im Inneren des Pixelrasters des Bildschirms, hier "Zelle" genannt, hat 8 Nachbarn, vier berühren direkt, vier an den Ecken. In diesem Programm werden diese beiden Sorten nächster Nachbarn nicht unterschieden (man könnte das aber tun und völlig andere Resultate produzieren). Jede Zelle kann 16 verschiedene Zustände annehmen, welche durch 14 Farben, sowie weiss und schwarz markiert werden. Man startet mit einer zufälligen Verteilung der Farben über das Pixelfenster, das auch den ganzen Bildschirm einnehmen kann. Dies ist das 0.te Bild. Für das nächste und alle folgenden Bilder kommt nun eine Rechenvorschrift ins Spiel, welche die Farbe jeder Zelle nach Massgabe der Farben der 8 Nachbarn festlegt, wobei man an einer Kante beginnt und durch das ganze Raster hindurch diese Vorschrift anwendet. Man spricht dabei meist von Krankheitszuständen: Die weisse Zelle ist gesund, die schwarze krank, die 14 Farbstufen dazwischen zeigen verschiedene Stadien der Krankheit oder der Gesundheit. Aus den Zuständen der Nachbarn wird durch Regeln ausgerechnet, wie sich im nächsten Zyklus (Bildwechsel) der Zustand der herausgegriffenen Zelle ändern soll. Die Regeln sind sehr einfach und können im kommentierten Listing HOPO.pas nachgesehen werden. Es ist nun interessant und war keineswegs voraussehbar, dass durch die speziellen, in diesem Programm vorgeschriebenen Regeln nach einigen Dutzend Übergangsbildern ein stationäres Muster verschiedener sich im Takt von einem Zentrum nach aussen bewegenden spiraligen Farbwellen entsteht, welches die exakte Form der Redoxwellen der Belusov-Zhabotinski Reaktion aufweist. Alle Einzelheiten derselben werden getreu modelliert. Zufall? Man glaubt es nicht, sondern hofft, aus diesen Nachbar-Wechselwirkungsregeln etwas über das Zustandekommen der chemischen Wellen zu lernen. Das Gebiet ist heute noch stark im Fluss.

Das Programm ist ganz einfach zu bedienen. Beginnen Sie mit dem kleinsten Pixelraster von nur 35x22 Punkten. Dieses entwickelt sich am schnellsten. Interessanterweise führt diese kleine Punktzahl aber nicht jedesmal zu den erhofften Wellen. Mit \ominus kann man abbrechen, wobei die Zyklenzahl angezeigt wird. Starten Sie das nächstemal mit einer der grösseren Punktmengen, 70x44 oder 178x111. Bei diesen tritt das Phänomen immer auf. Es ist sehr ästhetisch, auch ohne die Beziehung zu einem doch sehr überraschenden chemischen Vorgang!

Es sei noch erwähnt, dass am Rand des Pixelfensters oder an dessen Ecken andere Nachbarschaftsverhältnisse gelten als im Innern. Damit man dafür nicht spezielle Regeln formulieren muss, nimmt man an, dass jeweils die erste Zeile der Zellen auf der anderen Seite des Bilds die direkten Nachbarn zur vollen 8 ergänzen. Dies entspräche für das ganze Bild der Verbiegung der Pixelfläche zu einem Torus (Gummischlauch im Autorad). Man nennt diesen Trick deshalb: *Toroidale* Randbedingung. Im Listing sehen Sie leicht, wie das programmiert wird.

Mathematiker und mathematische Physiker haben Zellautomaten bereits mit Erfolg auf vielen Gebieten der Natur- und Sozialwissenschaften angewendet. Ge-

genwärtig interessiert der Konnex zwischen Zellautomaten und Systemen von Differentialgleichungen, welche jeweils einen Sachverhalt gleich gut beschreiben. Ein besonders schönes Beispiel ist das dendritische Wachstum von Kristallen, das man mit beiden Methoden simulieren kann.

8) MAND87

Eben haben wir die kinetischen Ereignisse von Phasenänderungen erwähnt: Die Entstehung von Dendriten gehört zu den Phänomenen *fraktaler Mengen*. Es handelt sich dabei um Gestalten, die sich nicht in das einfache Schema ganzzahliger Dimensionen - Punkt, Gerade, Ebene, Raum...0,1,2,3.. - einordnen lassen. Sie besitzen eben fraktale, d.h. nicht ganzzahlige Dimension. Damit verbunden ist die sogenannte *Selbstähnlichkeit*. Man kann ein Stück eines Fraktals herausschneiden und es unter die Lupe halten. Es ist vom ursprünglichen Gebilde nicht zu unterscheiden. Die mathematische Theorie dazu ist z.B. in den Büchern von Benoit Mandelbrot (The Fractal Geometry of Nature, Freeman, New York, 1983) beschrieben. Es sei auch an das spannende Chaos-Buch von James Gleick erinnert. Dieses Programm erzeugt eine der meist studierten fraktalen Mengen, die Mandelbrot-Menge, in Deutschland "Apfelmännchen" genannt. Jeder hat sie schon gesehen! Was hat sie mit Chemie zu tun? Oberflächlich wenig, es sei denn, dass sie sich in die Reihe der Phänomene bei dynamischen Systemen und bei Zellautomaten einordnen lässt. Die Mandelbrotmenge hat Verwandtschaften mit weiteren chemisch und ökologisch interessante Vorgängen, z.B. mit der Verhulst'schen Wachstumsfunktion, die bis in die Soziologie oder sogar Nationalökonomie hineinspielt.

Das Wachstum einer Population von Einzellern, z.B. Algen, Schleimpilzen, Hefen erfolgt durch Zellteilung. Jeder kennt die Zweierpotenzreihe, das exponentielle Wachstum, das ins Unermessliche führt. Ein Hemmmechanismus beschränkt aber selbst die Anhäufung beliebiger Geldmengen durch die Institution des Zinseszinses - vorab die deswegen unbedingt notwendige Entwertung des Geldes! Bei Organismen sind es meist die Erschöpfung von Nahrungsvorräten, Sauerstoffmangel, die Anhäufung von Stoffwechselgiften oder der schiere Platzmangel, welche der Vermehrung ein Ende setzen. Verhulst hat im letzten Jahrhundert eine einfache Gleichung aufgestellt, welche das exponentielle Wachstum und dessen Abschwächung durch äussere Einflüsse bis zu einer ökologisch stationären Population zu beschreiben erlaubt. Sie kann am besten in einer *rekursiven* Form geschrieben werden:

$$x_{k+1} = r \cdot x_k \cdot (1 - x_k)$$

x_k ist die momentane Population, x_{k+1} die nächste Generation, 1 die maximale Population, r der Wachstumsfaktor. Solange dieser kleiner ist als 1, stirbt die Anfangspopulation ab. $r > 1$ führt zum Wachstum zu einer jeweils von r abhängigen Endpopulationsgrösse - ein wunderbares Resultat für Verhulst, der in der Biologie

dieses Gesetz (meist) verwirklicht fand. Hätte er $r > 3$ werden lassen, wären ihm die Haare aufgestanden: Nun gibt es plötzlich zwei stabile Endpopulationen und niemand weiss, ob eine der beiden bevorzugt ist, oder ob Populationen z.B. im Jahresrhythmus abrupt zwischen beiden Grössen hin und her springen. Dies trifft im Intervall $3 < r < 3.449..$ zu. Darüber werden es 4,8,16.. bis bei $r > 3.570$ schliesslich beliebig viele Populationen zwischen fast Null und 1 entstehen: Die Lösungsmenge ist chaotisch, unvorhersagbar geworden.

Dieses Verhalten hat man bei vielen Vorgängen der Natur gefunden. Es tritt bei *autokatalytischen chemischen Prozessen* auf, bei denen ein Reaktionsprodukt seine eigene Bildung beschleunigt. Ein solcher Rückkoppelungsprozess kann Unstabilität erzeugen, wenn er zu stark wird.

Die Beziehung zur Mandelbrot-Menge ist jetzt einfach zu geben: Während sich die Verhulst-Dynamik im reellen Raum abspielt, benützt Mandelbrot die gleiche Iteration im komplexen Zahlenraum, bei dem der reellen x-Achse eine imaginäre y-Achse gegenüber steht:

$$\text{Mandelbrot-Menge} \quad z_{n+1} = c + z_n \cdot z_n$$

$$\text{Verhulst-Dynamik} \quad y_{n+1} = 1 - \mu \cdot y_n \cdot y_n$$

Die Verhulst-Formel hier geht aus einer einfachen Umformung der oben gegebenen hervor. Der Unterschied zur Mandelbrot-Formel besteht darin, dass z und c *komplexe* Zahlen sind. Dadurch entsteht eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit. Die Strukturen auf der reellen Achse der Mandelbrotmenge lassen sich kongruent auf die Verhulst-Dynamik abbilden.

Starten Sie MAND87 und wählen Sie die vorgeschlagenen Grenzen des Parameters c durch \leftarrow . Anschliessend fahren Sie mit dem Mauszeiger (von oben her) über das Feld *Load Imag N*. Jetzt wird die Mandelbrotmenge erzeugt, indem c alle Werte innerhalb der angegebenen Grenzen mit der Auflösung des Pixelrasters des Bildschirms durchläuft. Für jeden c -Wert beginnt die obige Iteration von $z = 0$ an und wiederholt sich mehrmals, aber höchstens so lange, wie eine vorgegebene Zahl angibt (64 per default). Wenn dabei z aus dem Bildrahmen nach $\rightarrow \infty$ hinausläuft, so wird vorzeitig abgebrochen. Wird 64 erreicht, ohne das z weggelaufen ist, so bekommt der betreffende c -Wert einen schwarzen Punkt. z sei z.B. bereits bei der 24. Iteration weg vom Bild. Dann wird ein Punkt gesetzt, dessen Farbe mit der Formel $24 \bmod 15 + 1 = 10$ als hellgrün bestimmt wird (die 16 Farben des VGA-Bildschirms sind von 0..15 numeriert). Dies wird mit jedem der 640×480 Punkte wiederholt, deren Koordinaten c annehmen kann. Das Programm nützt die Symmetrie aus, um nur die halbe Anzahl der Punkte berechnen zu müssen. Wenn man die Zahl der Iterationen durch Drücken von \rightarrow während dem Bildaufbau erhöht, so wird neu begonnen und kann man viel mehr Einzelheiten der Mandelbrot-Menge auflösen. $n \leq 64$ ist befriedigend für das Übersichtsbild am Anfang.

Ein fertiggestelltes Bild dient als Ausgangspunkt für die Erkundung feinerer

Einzelheiten. Wählen Sie mit Maus *New Frame* aus. Das Kreuz können Sie an eine interessante Stelle, z.B. den schwarzen Punkt auf der Mittellinie links aussen stellen und mit der linken Taste klicken. Jetzt wird Ihnen ein kleiner Rahmen gezeigt, den Sie mit der Mausbewegung grösser oder kleiner machen können. Wenn Ihnen der Ausschnitt passt, klicken Sie rechts und fahren dann mit dem wieder erscheinenden Pfeil erneut zu *Load Imag N*. Nun wird die Mandelbrotmenge des kleinen Ausschnitts auf den ganzen Bildschirm vergrössert. Sie muss dazu natürlich nochmals berechnet werden, weil ja vorher in diesem Teil nur wenige Punkte bestimmt worden waren. Oh Wunder: Es zeigt sich wieder ein genau gleiches "Apfelmännchen" und auch dessen Fortsetzung nach links sieht ähnlich aus wie im Übersichtsbild. Es gibt also links aussen wieder einen schwarzen Punkt, der sich wieder zu einem Apfelmännchen aufblähen lässt, das links aussen einen schwarzen Punkt zeigt..... Das ist *Selbstähnlichkeit, fraktale Geometrie*. Lustigerweise signalisieren diese auf der Achse liegenden Mandelbrötchen Verzweigungspunkte der Lösungen der Verhulst-Dynamik, ja so ist das eben!

Es gibt kein Ende der Entdeckungen. Man hat die Mandelbrot-Menge als eines der reichhaltigsten und komplexesten Objekte der Mathematik bezeichnet. Dabei ist die Formel doch so einfach...

Fast hätte ich es vergessen: Wissen Sie eigentlich was eine *Iteration* ist? Ja freilich! Das ist doch die Wiederholung der gleichen Rechenoperation, noch und noch, bis irgend ein Abbruchkriterium erreicht ist. Man steckt also den Mandelbrotwert links vom Gleichheitszeichen rechts wieder in die Formel, erhöht n um eins und tut das so lange, bis n entweder = 64 geworden ist, oder $|z^2|$ den weit ausserhalb des Bildrahmens liegenden Wert von 32 überschreitet.

Besonders schöne Fraktale möchte man gerne behalten. Wählen Sie mit der Maus *Save Imag*.

Gespeicherte Bilder möchte man wieder ansehen: Wählen Sie mit der Maus *Load Imag Y*. Sie können von einem wiedergeladenen Bild aus jederzeit Ihre Entdeckungsfahrten in die Mandelbrot-Wunder fortsetzen.

Wenn Ihnen einiges in den Erläuterungen unklar war, so trösten Sie sich wenigstens mit der unerhörten Schönheit der fraktalen Mandelbrot-Welt.

9) EVOLUGRA

Die chemische Kinetik, also die Beschreibung der zeitabhängigen Vorgänge der Umwandlung von Stoffen, gehört heute mitten in das aktive Forschungs- und Lehrgebiet (*nichtlinearer dynamischer Systeme*). Bereits bei den vorangehenden Programmen ist diese Bedeutung weit über die Chemie hinaus angesprochen worden. Wenn man unter "Stoffen" auch lebendige Materie, also Organismen, einbezieht, so ergeben sich faszinierende Einblicke in Lebensvorgänge.

Bei diesem Programm wird dieser Zusammenhang nocheinmal beschworen: Es gibt

ernsthafte und sehr erfolgreiche Ansätze zur Beschreibung der biologischen Evolution als eine komplexe chemische Kinetik mit vielen Teilschritten. Drei eminente Forscher, Manfred Eigen, Hans Kuhn und Ilja Prigogine, haben verschiedene Wege dazu erschlossen. Eigen hat seine Arbeit auch mehrmals populärwissenschaftlich zur Geltung gebracht, vgl. M. Eigen & Ruthild Winkler, Das Spiel, Piper, München, 1978; M. Eigen, Stufen zum Leben, Piper 1987. Prigogine hat mehrere, zwar populär sein wollende aber anspruchsvolle, Bücher zu diesem Thema veröffentlicht, z.B. Vom Sein zum Werden, Piper 1979.

Wir drehen hier das "Evolutionsspiel" um: Schon bei oberflächlicher Betrachtung bekommt jeder sensible Mensch grosse Ehrfurcht vor der unbegreiflich komplexen Struktur und Funktion selbst der einfachsten lebenden Zelle, ganz zu schweigen über die Leistungen grosser, vielzelliger Organismen. Die biologische Evolutionslehre ist heute eines der bestetablierten Erkenntnisgebäude der Naturwissenschaften mit einer unglaublich gut belegten Beobachtungs- und Inferenzbasis (=Schlussfolgerungsmethodik) von der geologisch-paläontologischen über die beschreibend biologische bis zur molekular- und (ontologisch)entwicklungsbiologischen Einsicht. Man kann die Evolution als einen ausserordentlich komplexen Vorgang betrachten, der aus einfacheren Strukturen höherorganisierte schafft. Eine Abstraktion daraus ist die Aussage, dass der Evolutionsprozess einen "Mechanismus" mit unheimlich erfolgreicher Problemlösungsstrategie darstellt. Wenn das zutrifft, wieso machen wir uns diese Einsicht nicht nutzbar, um unsere täglichen Probleme besser zu lösen? *Dagegen* spricht sofort, dass die Evolution etwa 3 Milliarden Jahre brauchte, um Meeresschnecken zu produzieren, deren Schalen wir in präkambrischen Gesteinen finden. *Dafür* spricht, dass wir ja nicht Meeresschnecken "erfinden" wollen, sondern z.B. lernen möchten, wie man bessere Wettervorhersagen macht oder in einem Spiel die beste Gewinnstrategie findet. Das machen wir jetzt. Sie kennen das "Häufchenspiel" (English: "BATTLE of NUMbers", BATNUM). Wir spielen es in der folgenden Variante: 22 Zündhölzer (Knöpfe, Münzen..) werden auf den Tisch gelegt. Zwei Spieler nehmen abwechselnd mindestens eines und höchstens zwei Hölzchen weg. Der Spieler, der das letzte oder die letzten zwei wegnehmen kann, hat gewonnen. Es gibt eine absolute Gewinnstrategie für den Spieler, der beginnt (also eigentlich kein faires Spiel!). Wenn er sie kennt, gewinnt er mit Sicherheit. Dieses Programm spielt nun BATNUM mit Ihnen als Gegner. Es kennt die Gewinnstrategie nicht, noch weiss es, dass sie nur für den zuerst ziehenden besteht. Bevor es sich Ihnen zum Turnier stellt, versucht es aber, die Gewinnstrategie durch eine Runde biologischer Evolution zu lernen. Das geht folgendermassen vor sich: Der *genetische Algorithmus* braucht eine fortpflanzungsfähige Population von Organismen, die nur dazu geschaffen werden, um den perfekten BATNUM-Spieler zu entwickeln. Sie besitzen also eine recht beschränkte Erbmasse und eine armselige Menge von Lebensäusserungen! Wir nennen im folgenden diesen Probeorganismus "Spieler". Seine Gene enthalten Informationen über die Anzahl Hölzchen, die vom Haufen genommen werden

sollen, also eine Folge von "1" und "2". 22 Allele im einzigen Chromosom genügen. Zu Beginn verteilen wir auf diese für jeden Spieler eine neue Zufallsfolge von 1 und 2. Eine "Generation" ist nun durch den folgenden Zyklus von Lebensereignissen charakterisiert:

Jeder Spieler spielt zweimal gegen jeden anderen der Population, wobei er einmal zuerst, das anderemal als zweiter zieht. Derjenige, der am meisten Spiele gewinnt, darf sich mit einem zufällig gewählten anderen paaren. Der daraus resultierende Nachwuchsspieler ersetzt den schlechtesten Spieler jeder Generation. Die Paarung besteht aus den folgenden genetischen Prozessen: 1) Kombination der Gene der beiden Partner B(est) und R(andom) derart, dass bei jedem einzelnen gewürfelt wird, ob es von B oder R kommen soll. Liegt das Resultat des Würfels innerhalb der Wahrscheinlichkeit eines "Crossovers", so wird es von R, sonst von B genommen; 2) Mutation einzelner Gene von 2 nach 1 oder umgekehrt mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit im ganzen Genpool (= Summe aller Gene über alle Organismen der Fortpflanzungsgemeinschaft). Dieser Mechanismus erzeugt einen effektiven "Genpool". Der "tüchtigste" Spieler bekommt die grösste Wahrscheinlichkeit, einen Teil seiner erfolgreichen Gene auf den Nachwuchs zu übertragen, der schlechteste stirbt aus.

Im Programm wird für jede Generation gezeigt, welcher Spieler der beste ist, wie viele Spiele er gewonnen hat und wie viele seiner 22 Gene bereits korrekt sind (= "Gesamtklassement"). Zusätzlich wird sein Genom mit elektronenmikroskopischer Auflösung abgebildet. Nach einer Reihe von Generationen evolviert durch dieses genetische "trial and error"-Verfahren ein Organismus, dessen Genom die perfekte Gewinnstrategie gespeichert hat. Versuchen Sie nun, ihn zu schlagen! Man kann durch Vergleich mit anderen Methoden leicht zeigen, dass der genetische Algorithmus hoch wirksam ist, um Probleme zu lösen, für welche eine Lösungsstrategie schwer zu finden ist oder nicht existiert. Er wird deshalb heute dort eingesetzt, wo die mathematische Theorie des Problems nicht vollständig bekannt ist, z.B. für die Prognose von Börsenkursen. Man könnte ihn statt der DET-MECH-Strategie im Programm 4) zum Auffinden der Zeitgesetze gemessener Kinetiken verwenden, oder zur Interpretation von Molekülspektren.

Die folgenden Parameter sind im Programm voreingestellt. Sie lassen sich natürlich im Quellcode ändern.

Eingestellte PARAMETER:

Anzahl Gene:	22	
Anzahl Organismen:	12	(Spieler, Population konstant)
Max. Mutationswahrscheinlichkeit:	1 %	(pro
Max. Cross-over Wahrscheinlichkeit:	33 %	Generation)

Jeder Spieler spielt pro Generation zweimal gegen jeden andern, was $2*6*11 = 132$ Spiele ergibt.

Es hängt von der anfänglichen Zufallsverteilung der Gene ab, wie viele Generationen nötig sind, bis der perfekte Spieler entsteht. Manchmal ist diese Zahl kleiner als 100, das nächste Mal grösser als 200. Sie können sie vorgeben. Mit 100 haben Sie ein gewisse Chance, dass etwa ein Silbermedaillen-Gewinner entsteht, den Sie bei behutsamem Spiel noch schlagen können; d.h. er hat ein oder zwei Allele, die noch nicht perfekt sind. Das Programm zeigt Ihnen, wie der Superspieler die Information über die Strategie gespeichert hat und sie während dem Spiel exprimiert. Wenn Sie aufmerksam in seiner Erbmasse vorausschauen, können Sie Ihre Züge so gestalten, dass Sie gewinnen. Wenn jedoch der Goldmedaillen-Gewinner entstanden ist, haben Sie keine Chance mehr; denn er hat natürlich auch gelernt, dass seine Strategie nur durchschlägt, wenn er als erster zieht. Somit lässt er Ihnen überhaupt keine Wahl. Der biologische Kampf ums Dasein mit dem überlebenden Tüchtigsten ist völlig unerbittlich! Seien Sie zufrieden, dass Sie einen bescheidenen Beitrag zur Aufrechterhaltung eines effektiven Genpools leisten durften.

Wenn Sie mehrere Male spielen, erkennen Sie, dass es verschiedene Subspecies von Gewinnern gibt. Wieviele wohl? Worin unterscheiden sich ihre DNA-Sequenzen aus "1" und "2" und warum?

Etwas Philosophie zum Schluss: Das Programm findet die Gewinnstrategie nicht durch Überlegung (wie Sie!) sondern durch so häufiges "Trainieren", bis es das Spiel einfach beherrscht und die dazu erforderlichen Entscheidungen unverlierbar gespeichert hat. Das Training wird jedoch durch den genetischen Algorithmus so zielstrebig geleitet, dass es einen nahezu perfekten Wirkungsgrad hat. In biologischer Sprache könnte man wohl sagen, dass der gewinnende Organismus *instinktmässig* bei jedem Zug richtig handelt. Der Instinkt ist dem Genom eingeprägt. Die korrekte Handlungsweise kann daraus beliebig oft und fehlerfrei abgefragt werden, wenn die Situation - hier die Aufforderung zum Spiel - dies erfordert.

Der Organismus hat also die Gewinnstrategie nicht *erkannt* sondern (nur) *gelernt*. Sie, als denkendes Wesen, vermögen aus dem genetischen Code des Gewinners die Gewinnregel zu abstrahieren (oder sogar, sie abstrakt, also ohne Spielen, herzu-leiten). Sie haben sie dann *erkannt*. Sie ist so einfach, dass sie viel leichter zu merken ist als die Reihenfolge von 22 "1" und "2". Sie braucht auch erheblich weniger Speicherplatz! Könnte man dieser Art von *Erkennen* auch *Verstehen* sagen?

Kurze Übersicht der Programme und des didaktischen Ziels des Verzeichnisses

SOLUCHEM

Die folgenden Dateien sind in \CHEMUNT\SOLUCHEM Version 2.0 enthalten:

- | | | | |
|----|------------------|---------|---|
| 1) | SNH4DEMO.BAS | S/B | Was ist Ammoniumsulfid $\{(NH_4)_2S\}$? |
| 2) | NASCORB.BAS | S/B | Rezept für Vitamin C-Tabletten |
| 3) | KHTART.BAS | S/B/L | Teilchen in der gesättigten $\{K Htart\}$ -Lösung. |
| 4) | MGNH4PO4.BAS | S/B/L | Partikel in der ges. Lösung. $\{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\}$ |
| | MNPOH.BAS | S/B/L | $\{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\}$ -Lösung. plus $MgOH^+$ |
| | MGAMPL.BAS | S/B/L | $\{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\}$ -Löslichkeit als $f(pH)$ |
| | MGNH4G.DOC | S/B/L | Theorie der Programme unter 4) |
| 5) | AGNH4.PAS | S/B/L/K | Ammoniumnitratlösung mit Ag^+ versetzt |
| 6) | PHPC.PAS | S/B | Säure-Basen Gleichgewichte: pHpC-Diagramm |
| 7) | PHTITSIM.PAS | S/B | Titrationenkurven: Korrekte Simulation |
| 8) | NEWTON.DOC | Allg. | Erklärung des Batch-Programms, das die |
| | SOLUMAT.PAS | Allg. | Newton-Raphson Methode zur simultanen |
| | FTAGAM.PAS | S/B/L/K | Lösung von n Nullstellen Problemen einführt. |
| | FTMGAMPT.PAS | S/B/L | FTMGAMPT ist identisch zu 4), FTAGAM zu |
| | FTCaCarb.PAS | S/B/L/G | 5). FTCaCarb behandelt die Löslichkeit von |
| | FTMask.PAS | | $\{CaCO_3\}$ in Wasser im Gleichgewicht mit dem |
| | (Vorlage für ei- | | CO_2 -Gehalt der Luft (siehe Listing für Kom- |
| | gene Probleme) | | mentare). |

Abkürzungen:

- | | |
|---------|--|
| S/B | homogene Säure-Basen Reaktionen |
| S/B/L | Säure-Basen Reaktionen in einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes, zwei Phasen |
| S/B/L/K | Säure-Basen-Komplexbildungsreaktionen mit Niederschlag |
| S/B/L/G | Säure-Basen Reaktionen, Lösegleichgewicht und Gasphase |
| Allg. | Allgemein anwendbare Methodik |

In dieser Version sind noch keine Redox-Reaktionen (Redox-Stöchiometrie, Redox-Titrationen, pHpE-Diagramme etc.) eingeschlossen. Ferner fehlen auch komplexometrische Titrationen und andere lösungsschemische Vorgänge. Die betreffenden Programme bestehen, müssen aber noch aufgearbeitet werden !

1) SNH₄DEMO

Ziel: Anwendung der Säure-Basen Gleichgewichte in verdünnt wässriger Lösung, um zu zeigen, welche Partikel im Gleichgewicht vorhanden sind, wenn eine Lösung durch Zugabe von n Mol $\{\text{Na}_2\text{S}\}$ zu $2n$ Mol $\{\text{NH}_4\text{Cl}\}$ hergestellt wurde. Diese Lösung enthält also 2NH_4^+ zu 1S^{2-} , entspricht somit der Substanz $\{(\text{NH}_4)_2\text{S}\}$ in Gegenwart von etwas Kochsalz. Es gibt eine käufliche, stark gelbe Lösung, welche die Chemikalienhändler 'Ammoniumsulfid' nennen. Das Programm lehrt u.a., dass es diese Substanz nicht gibt, ebenso wenig wie $\{(\text{NH}_4)_2\text{O}\}$ und $\{\text{NH}_4\text{OH}\}$, 'Ammoniumoxid' und 'Ammoniumhydroxid'.

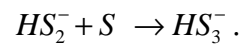
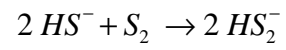
Mittel: Das Programm erklärt die Bildschirmeingaben ausführlicher als es bei 2) bis 5) geschieht. Da die Eingaben der Programme 1)-5) ähnlich sind, sollte man dieses SNH4DEMO deshalb zuerst ausführen. Ein kurzer Text wird beim Start sichtbar, welcher mitteilt, was das Programm beabsichtigt. Häufig wird dabei eine kleine Abhandlung über die Problemlösungsmethodik präsentiert. Wenn das nicht geschieht, so ist diese jedoch in Form von Kommentaren im stets mitgelieferten Quell-Code des Programms nachzulesen (am Bildschirm mit einem Editor, oder im Programmheftchen). Alle Programme 1)-5) benutzen die gleiche Lösungsmethodik. Unter Verwendung der quantitativen Gleichgewichtsausdrücke wird jede Partikelkonzentration als $F(\text{pH})$ formuliert. Die Nullstelle dieser Funktion gibt dann den Gleichgewichts-pH-Wert, der mit Hilfe der Intervall-Halbierung in genügender Präzision bestimmt wird.

Unterricht: Der Ausführende hat hier die Folgerungen aus den produzierten Konzentrationen selber zu ziehen. Hinweise werden gegeben. Die Antwort ist natürlich, dass eine $\{\text{NH}_4\text{HS}\}$ -Lösung mit einer gleich hohen Konzentration von NH_3 entsteht, da der Protonentransfer $\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HS}^-$ praktisch vollständig abläuft. Eine Wiederholung mit anderen Konzentrationsverhältnissen erlaubt, vermutete Zusammenhänge zu prüfen und in verstandene Einsichten umzuwandeln. Z.B. das umgekehrte Verhältnis 1NH_4^+ zu 2S^{2-} lässt das NH_4^+ praktisch verschwinden ($\rightarrow \text{NH}_3$). Die erhaltene Lösung ist im wesentlichen $\{\text{NaHS}\}$ und davon 10% $\{\text{Na}_2\text{S}\}$ und 40% $\{\text{NaOH}\}$; denn S^{2-} ist eine so starke Base, dass auch der Transfer $\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HS}^-$ weitgehend stattfindet.

Man erkennt auch, dass bei keinem Mischungsverhältnis eine merkliche Konzentration von $\{\text{NH}_4\text{OH}\}$ entsteht; denn das Gleichgewicht $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ liegt ganz überwiegend auf der rechten Seite, $\{\text{NH}_4\text{OH}\}$ gibt es also ebenso wenig wie $\{(\text{NH}_4)_2\text{S}\}$.

Eine reine Lösung von $\{\text{NH}_4\text{HS}\}$, 'Ammoniumhydrogensulfid', ist farblos. Durch

Luftsauerstoff wird sie leicht oxidiert: $2 HS^- + O_2 \rightarrow S_2 + 2 OH^-$. Der Schwefel reagiert mit HS^- unter Bildung von Polysulfidanionen, welche gelb sind:



2) NASCORB

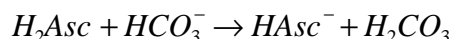
Ziel: Hier wird eine einfache Anwendung der Lösungsschemie von Säuren und Basen beschrieben, welche zu experimenteller Tätigkeit anregt: Wie macht man eine *vernünftige* Vitamin-C Brausetablette mit Hilfe des Programms **NASCORB?**

Etwas Information dazu: L-Ascorbinsäure oder Vitamin-C $H_2[C_6H_6O_6]$ ist ein für unseren Organismus unentbehrlicher Stoff, den wir - ein genetischer Defekt ? - nicht mehr zu synthetisieren vermögen, im Gegensatz zu fast allen Primaten und anderen Säugetieren. Es gibt Mangelkrankheiten, wie den Skorbut, wenn wir zu wenig Vitamin C zu uns nehmen. Der grosse Chemiker *Linus Pauling* hat aber gezeigt, dass Vitamin C bei der Synthese des Kollagens (z.B. Knorpel- und Knorpelgewebe), bei der Immunabwehr, der Zerstörung giftiger freier Radikale des Stoffwechsels und vielen weiteren Prozessen eine entscheidende Rolle spielt. Dazu braucht es wesentlich mehr Vitamin C als zur Verhinderung von Skorbut erforderlich ist. Die tägliche Mindestdosis für einen erwachsenen Menschen ist etwa 50-100 mg, um Skorbut zu vermeiden. Bei gesunder Ernährung mit Frischgemüse und Früchten wird die Mindestmenge ohne weiteres erreicht. Für ein gesundes Leben scheint aber 1 bis 5 gramm pro Tag notwendig zu sein, bei einer akuten Infektion noch mehr. Diese Mengenangaben sind individuell auszuprobieren. Sie sind z.T. umstritten. Man nimmt die Dosen zweckmässig über den Tag verteilt ein (z.B. mit den Mahlzeiten, C ist ja ein Zusatzstoff zur Nahrung nicht ein Arzneimittel, oder in einer "Depot"-form, wie sie Apotheken anbieten). Es kommt auf die dauernde Aufrechterhaltung einer genügenden Blutkonzentration von C an. Mit dem Blutkreislauf steht es sehr schnell überall im Körper zur Verfügung. Der Organismus verbraucht C für viele Redoxprozesse (C ist ja ein 'Redukton' !). Er baut zu hohe Dosen von C ab oder scheidet sie aus, sodass keine Gefahr einer Überdosis (wie z.B. bei Vitamin A) besteht. Man hat bestimmen können, dass zur C-Synthese kompetente Säugetiere (mit ähnlichem Metabolismus wie der Mensch) pro 80 kg Lebendgewicht 10-20 g Vitamin C pro Tag herstellen! Solche "Megadosen" sind von vielen Probanden jahrzehntelang eingenommen worden. Sie sind für den Menschen harmlos. Man hört gelegentlich, dass grosse Dosen von Vitamin C Nierensteine verursachen können. Es gibt keine Hinweise dazu! Da Nierensteine meist schwerlösliche Calcium-Konkretionen u.a. mit Oxalat sind, interessiert die Löslichkeit von Calciumsalzen in Gegenwart von Ascorbinsäure oder $HAsc^-$. Bei den unten angeregten Versuchen stellen Sie relativ hochkonzentrierte Ca-Vitamin-C Lösungen her. Es wird dabei offensichtlich, dass es keine schwerlöslichen Fällungen gibt, selbst bei Konzentrationen die 100 bis 1000 mal höher sind, als jene, die in der Niere auftreten könnten!

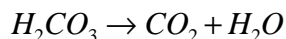
Auch wenn (oder erst recht, weil) überschüssiges Vitamin C ausgeschieden wird, ist es notwendig, davon mehr als das Minimum einzunehmen: Kennen Sie den "Badewannen"effekt? Wenn Sie den Wannenablauf nicht ganz zustopfen, so ist der sich einstellende Wasserstand umso höher, je schneller Sie Wasser zulaufen lassen.

Bei einer bestimmten Zulaufmenge ist der Wasserstand jedoch konstant, obwohl immer etwas wegläuft. Es stellt sich ein sogenanntes stationäres "Gleichgewicht" oder Fließgleichgewicht ein, bei dem die Zulauf- gleich der Ablaufrate ist, weil die Ablaufrate der Wasserstandshöhe proportional ist (Gesetz von Bernoulli!). Übertragen: Der Wasserstand der Badewanne entspricht dem Blutspiegel des Vitamin C, die weglaufernde Menge dem C-Verbrauch plus der Ausscheidungsrate. Damit der *Blutspiegel konstant* bleibt - und *darauf kommt es physiologisch allein an* - muss man also mehr zuführen als der Organismus braucht! Dieses elementare Verhalten gilt für viele andere physiologische Prozesse auch, z.B. für die Ausscheidung von Kochsalz in Harn und Schweiß, welche eine ständige Neuzufuhr erfordert, damit die Gewebe eine *isotonische* Kochsalzlösung zur Verfügung haben.- Obwohl der Organismus sicherlich etwas wesentlich Komplexeres ist als eine Badewanne mit verstopftem Ablauf (!), behält die Parabel den vollen Wert: Gleichgültig was mit dem aufgenommenen Vitamin C geschieht, muss die Summe von Verbrauch und Ausscheidung gleich der Zufuhr sein; denn wir synthetisieren kein zusätzliches C im Innern des Organismus noch bauen wir damit Vorräte auf. Dies ist das Gesetz der Erhaltung der Materie! Da das Blut das Hauptverteilmedium für Vitamin C ist, muss es mehr C transportieren, wenn wir davon mehr einnehmen, also ist der Blutspiegel dann höher....

L-Ascorbinsäure H_2Asc mit $Asc = [C_6H_6O_6]^{2-}$ ist zweiprotonig mit $pK_1 = 4.1$, $pK_2 = 11.79$. Die zweite Stufe kommt kaum ins Spiel. In der ersten ist sie eine etwas stärkere Säure als Essigsäure ($pK = 4.76$). Wenn man eine wässrige Lösung von Vitamin-C trinkt, ist es also ähnlich, wie wenn man eine gleich konzentrierte Lösung von Essigsäure zu sich nähme - zu sauer (und man bekommt Durchfall)! Wir müssen also neutralisieren, um den Stoff genießbar zu machen. Womit und wieviel? Eine geeignete, harmlose Base, ist HCO_3^- in der Form von Natriumhydrogencarbonat $\{NaHCO_3\}$ (früher 'Natriumbikarbonat' oder 'Natron' genannt). Dies ist auch der Stoff, der in allen käuflichen Brausetabletten zur Neutralisation hauptsächlich verwendet wird; denn der Vorgang



erzeugt über die Thermolyse



CO_2 -Gas. Um das Brausen stark zu machen, wird den Tabletten häufig wesentlich mehr Hydrogencarbonat verabreicht als für die Neutralisation des Vitamin C nötig wäre. Man muss dann noch mehr Säure hinzufügen, etwa als Zitronensäure wie in den bekannten Brausepulvern. Schliesslich setzen die Fabrikanten z.B. (künstliche) Zitronen- oder Orangenaromata und meist soviel Saccharose (Rohrzucker) wie Vitamin-C pro Tablette hinzu, um den schlechten Geschmack der 'Brühe' zu verheimlichen.

Sie können übrigens die Zusammensetzung auf jedem Röhrchen von

C-Brausetabletten lesen. Eine typische ist: 1000 mg Vit-C, 1000 mg $\{\text{NaHCO}_3\}$, 1057 mg Saccharose und evt. ein Zusatz von Ca^{2+} als 300 mg Ca-glycerinophosphoricum (Ca-salz des Glycerinphosphorsäureesters) oder das Äquivalent an $\{\text{CaCO}_3\}$.

Mittel: Rufen Sie NASCORB auf, um die Tablette zu formulieren, die Sie herstellen möchten. Sie können die einfachst mögliche Brausetablette machen, die nur aus Vitamin-C und $\{\text{NaHCO}_3\}$ besteht; oder Sie wollen vielleicht eine Cal-Vit™-Tablette mit Ca-Gehalt herstellen. Hierbei tritt CO_3^{2-} als weitere Base dazu, die beim Auflösen zwei Protonen binden kann. Sie ersetzt einen Teil des Natriumbicarbonats. Die Stöchiometrie muss also stimmen. Bei ein bisschen Herumprobieren mit kleinen Mengen findet man bald heraus, dass eine $\text{Na}[\text{HAsc}]$ -Lösung von $\text{pH} = 8$ nicht gut schmeckt. Man darf also die erste Stufe nicht vollständig bis zu HAsc^- neutralisieren. Ein Neutralisationsgrad der ersten Stufe von 90-92 % ergibt jedoch ein sehr angenehmes, schwach saures Brausewasser mit $\text{pH} = 5$, ohne weitere Zusätze!

Eine Bekannte liess dieses Rezept in einer Apotheke herstellen. Der Apotheker warnte sie, dass wegen der unvollständigen Neutralisation das Einnehmen dieser Form von Vitamin C zu Magengeschwüren führen könne! Welche fundamentalen chemischen Denkfehler verrät der Apotheker mit dieser unsinnigen Bemerkung? Wussten Sie, dass das COCA-COLA Getränk eine 0.001 molare Phosphorsäure ($\text{pH} = 3$) ist und der Magensaft einen $\text{pH} = 1.2 \pm 0.3$ besitzt (ca. 0.1 molare Salzsäure)? Welche Partikel sind in der Lösung einer Tablette mit 90%iger Neutralisation vorhanden? Wenn sie noch frisch ist, bleibt ein grosser Teil des gebildeten CO_2 gelöst. Man hat dann eben etwa $\text{pH} = 5$. Das Programm verknüpft alle relevanten S/B-Gleichgewichte mit der korrekten Stöchiometrie. Im Quellcode kann man bei der 'Funktion'-Subroutine nachlesen, wie daraus die $F(\text{pH})$ -Funktion entsteht, deren Nullstelle den pH -Wert der Lösung liefert. Spielen Sie mit den verschiedenen Parametern des Programms und stellen Sie dann ein plausibles Rezept her.

Unterricht: Was lernt man aus dieser kleinen Anwendung? Dass man schon mit wenig korrekter Chemie ein Vitamin C Pulver konfektionieren kann, welches ernährungsphysiologisch besser ist als die Brausetabletten der Chemischen Fabriken. Wer versteht dort eigentlich Lösungschemie (die Synthese-Chemiker haben das schon lange vergessen und die Apotheker nie gelernt ?!)? Zudem sind bei Selbsterstellung, also Einkauf der Ascorbinsäure, des $\{\text{NaHCO}_3\}$ und $\{\text{CaCO}_3\}$ beim Chemikalienhändler, die "Tabletten" etwa 12 mal (bei Einkauf beim Apotheker 6 mal) billiger als in den Röhrchen mit Brausetabletten (bei Mengen von 1 kg L-Ascorbinsäure. Kaufen Sie mindestens 500 g Portionen.).

Vorsicht: Wenn Sie das einfachst mögliche Rezept - nur Vitamin C + Natriumhydrogencarbonat - herstellen, so ist das vermengte Pulver feuchtigkeitsempfindlich. Es entwickelt sich zusammen mit Luftfeuchtigkeit aus dem festen Pulver etwas CO_2 -Gas und zwar mit der Zeit immer schneller. Bei der Neutralisation wird ja Wasser erzeugt (siehe 2. Gleichung oben) und damit mehr

C und Hydrogencarbonat gelöst etc., bis ein schäumender Brei entsteht. Wenn Sie das (nicht ganz trockene) Pulver in einem verschlossenen **Glasgefäss** aufbewahren, so kann dieses als Folge dieser Vorgänge **bersten**. Daher das vermengte Pulver nicht in Glas, sondern in einer *trockenen Weichplastikflasche* aufbewahren und den *Deckel nicht ganz schliessen*. Die kommerziellen Brausetabletten-Röhrchen haben gegen dieses Malheur im Deckel ein Trockenmittel eingebaut - ja, darum ist dieser so dick.

Wenn Sie jedoch eine Formulierung mit Zusatz von $\{CaCO_3\}$ wählen, so haben Sie diese Probleme nicht. Das feine $\{CaCO_3\}$ -Pulver erzeugt beim guten Vermengen eine nichtreagierende Schutzschicht um die L-Ascorbinsäure-Kriställchen, da sich die beiden Phasen beim Vermengen elektrisch verschieden aufladen. Da Calciumcarbonat (ohne flüssige Säure) schwerlöslich ist und dank der Schutzschicht die direkte Berührung der Ascorbinsäure- mit den Natriumhydrogencarbonat-Kriställchen unterbleibt, besteht keine Reaktionsmöglichkeit. Erst beim Auflösen in Wasser beginnen die beschriebenen chemischen Vorgänge. Trotzdem gilt auch hier: *Aufbewahren des Stoffgemenges in einer gut verschlossenen Weichplastik-Flasche*. Und nun: Viel Freude für den oder die junge(n) Apotheker(in)!

PS. Die Namen der zu verwendenden Chemikalien heissen in der Apotheke oder Drogerie:

Ascorbinsäure Ph.Eur II

Calciumcarbonat, gefällt rein, Ph.H. IV, Ph.Eur II

Natriumhydrogencarbonat Ph.Eur II

Verlangen Sie die Stoffe in *unangebrochenen Originalgebinden*, z.B. 500 g Ascorbinsäure (kostet in der Schweiz SFr 22.-), 100 g Natriumhydrogencarbonat (SFr 1.20), 100 g Calciumcarbonat gefällt (SFr 1.50). Wenn man Calciumcarbonat nicht ausdrücklich als "gefällt, nach Pharmakopöe" verlangt, wägt der Apotheker gerne ein Stück Marmor ab! Dieses ist selbst nach mühsamem Kleinmörsern völlig unbrauchbar, weil sich das so gewonnene Carbonatpulver physikalisch anders verhält als das äusserst feinkristalline, das man durch "Ausfällen" aus einer reinen Calciumionenlösung gewinnt. Bei der Fabrikation dieser Form von Calciumcarbonat wird z.B. eine Calciumhydroxidlösung im Lösegleichgewicht mit festem Calciumhydroxid ("gelöschter Kalk") verwendet, woraus $\{CaCO_3\}$ durch Einleiten von CO_2 -Gas als schwerlöslicher Niederschlag gebildet wird. Nach dem Filtrieren und Trocknen entsteht ein sehr lockeres, äusserst feines (leicht stäubendes) Calciumcarbonat, eben Calciumcarbonat "gefällt", das sich mit in Wasser gelöster Ascorbinsäure rasch auflösen lässt.

Bei der Vermengung ist wegen der oben gegebenen Zusammenhänge die Reihenfolge zu beachten: Zuerst Ascorbinsäurepulver mit dem feinpulvrigen Calciumcarbonat (trocken!) vermengen (z.B. mit einem "Mixer"). Dabei entsteht die Bedeckung der Ascorbinsäurekriställchen mit einer adhärierenden Schicht Calciumcarbonat. Das Pulver stäubt jetzt nur noch wenig, da fast alles

Calciumcarbonat an der Ascorbinsäure sitzt. Hernach das Natriumhydrogencarbonat dazuwägen und wieder gut "mischen". Nun ist das Pulver fertig. Es ist ein rein weisses Gemenge entstanden. Nach einigen Wochen wird es bei täglich zweimaliger Öffnung der Flasche zwecks Entnahme leicht gelblich bis bräunlich. Es riecht dann schwach caramelartig. Diese Verfärbung tritt auch bei Ascorbinsäure ohne die neutralisierenden Salze auf, freilich etwas langsamer. Wirkung und Verträglichkeit des Pulvers leiden dadurch jedoch keine Einbusse. Die Ascorbinsäure oxidiert sich sehr langsam beim Kontakt mit Luft, wodurch braune Spurenstoffe entstehen, welche jenen beim Karamelisieren des Zuckers ähneln.

Ein gestrichenes Teelöffelchen des Pulvers entspricht ca. 2-3 g Vitamin C. Lösen Sie diese Menge in ca. 50 ml Wasser. Es dauert einige Minuten bis die Auflösung, anfänglich unter Brausen, geschehen ist (gelegentlich etwas rühren oder schwenken). Man kann das leicht säuerliche Präparat trinken oder in einem Glas mit Orangensaft auffüllen. Eine gute Strategie besteht darin, je eine Dosis am Morgen und Abend einzunehmen.

Übrigens vermag das Vitamin C nicht alle Schutzfunktionen eines Reduktors wahrzunehmen, weil es ein wasserlösliches Molekül ist und deshalb Fettgewebe kaum zu durchdringen vermag. Das essentielle fettlösliche Reduktionsmittel, das wir ebenfalls nicht zu synthetisieren vermögen, ist **Vitamin E** (hauptsächlich α -Tocopherol), das auch in grünen Pflanzen, vor allem im Getreide (Weizenkeimlinge!) vorkommt. Es scheint, dass mit normaler Ernährung der Mindestbedarf gedeckt wird. Im Winterhalbjahr wird jedoch häufig die Einnahme von zusätzlichem Vitamin E empfohlen. Es ist in allen Multivitaminpräparaten vorhanden.

3) KHTART

Ziel: Verständnis einer einfachen Kombination von Säure-Basen Gleichgewichten mit einem Lösegleichgewicht. Kaliumhydrogentartrat {KH₂tartr} ist ein weisser Niederschlag (wenn rein), der Weinstein in alten Weinflaschen. Er verstopft auch gelegentlich den Flaschenhals, weil er sich bei horizontaler oder leicht schräger Lagerung mit Hals nach unten (zur Bedeckung des Zapfens mit Wein!) dort absetzt. Unter welchen Bedingungen entsteht diese Fällung? Das Anion H₂tartr⁻ wird in stark saurer Lösung zur Weinsäure H₂tartr protoniert, in schwach saurer bis basischer Lösung zum tartrat tartr²⁻ deprotoniert. Daraus folgt, dass die Weinsteinbildung nur in einem relativ engen pH-Bereich auftreten kann. Bei welchem pH-Wert liegt

das Minimum der Löslichkeit? Kann man daraus etwas über den Säuregehalt des Weins lernen, in dem der Weinstein auftritt? Das Programm gibt Antworten auf diese Fragen.

Mittel: Die vorliegenden chemischen Gleichgewichte werden am Anfang des Programms angegeben und der Lösungsweg wird formuliert. Er ist, unter Berücksichtigung der spezifischen Thematik, gleich wie bei den Programmen MgNH₄PO₄.BAS und AgNH₄.PAS. Alle Konzentrationen können als Funktion der "Mastervariablen" pH oder [H₃O] angegeben werden, deren Bestimmung durch das Auffinden der Nullstelle einer Funktion FUNCT(pH) erfolgt. Die Nullstelle wird durch Intervallschachtelung eingegabelt.

Unterricht: Das Programm erzeugt am Schluss eine Tabelle der Löslichkeit als Funktion des pH-Werts, aus der man das Minimum herausuchen kann. Innerhalb von etwa ± 1 pH-Einheit davon muss der pH-Wert des Weins liegen, der die Bildung des Weinstein ermöglicht.

Interessanter ist es natürlich, den pH-Wert des Löslichkeitsminimums analytisch zu finden. Da der Gitterbaustein K⁺ nicht an S/B-Gleichgewichten beteiligt ist, wird die pH-Abhängigkeit allein durch die Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen von Htart⁻ bestimmt. Die Löslichkeit wird minimal, wenn [Htart] auf der pH-Skala maximal wird. Eine einfache Überlegung zeigt, dass das ungefähr bei $pH = 0.5 \cdot (pK_1 + pK_2)$, also dem Mittelwert der beiden pK-Werte liegt. Dies geht auch aus dem Programm pHpC qualitativ hervor.

Wir können das Maximum durch Bestimmung und Nullsetzen der ersten Ableitung von [Htart](pH) erhalten. Hier ist die Arithmetik dazu:

FP ist die Protonierungsfunktion von tart⁻ (siehe Listing KHTART.BAS, Funktions Subroutine), L die Löslichkeit des Salzes.

$$FP = 1 + \beta_1 \cdot [H_3O] + \beta_2 \cdot [H_3O]^2; \quad [H_{tart}] = L \cdot \frac{\beta_1 [H_3O]}{FP};$$

$$\frac{dFP}{d[H_3O]} = \beta_1 + 2\beta_2[H_3O] = FPI; \quad \frac{d[H_{tart}]}{d[H_3O]} = \frac{\beta_1 FP - \beta_1 [H_3O] FPI}{FP^2} \rightarrow 0 \quad \text{woraus}$$

$$\beta_1 = \beta_1 [H_3O] \frac{FPI}{FP} \quad \text{und}$$

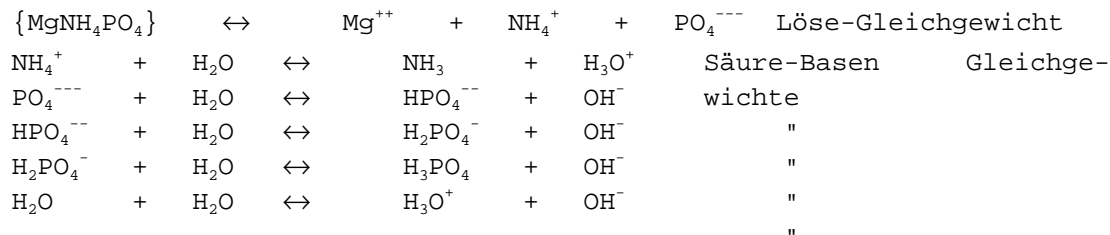
$$[H_3O] = \frac{FP}{FPI}; \quad 1 + \beta_1 [H_3O] + \beta_2 [H_3O]^2 = \beta_1 [H_3O] + 2\beta_2 [H_3O]^2 \quad \text{oder}$$

$$[H_3O]^2 = \frac{1}{\beta_2}, \quad \text{somit} \quad [H_3O] = \sqrt{K_1 K_2} \quad \text{oder} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

4) MGNH4G.doc

HERLEITUNG DER ALGORITHMEN der Programme MGNH4PO4.BAS, MGAMPL.BAS und MNPOH.BAS:

6 Chemische Gleichgewichts-Reaktionen: in verdünnter Lösung $[H_2O] = \text{const.}$



9 Unbekannte Konzentrationen der Species:

$$L = [Mg^{++}], [H_3O], [OH], [H_3PO_4], [H_2PO_4], [HPO_4], [PO_4], [NH_4], [NH_3]$$

Quantitative Relationen:

3 Erhaltungsgleichungen (Invarianten):

$$(1) \quad L = [NH_4^+] + [NH_3]$$

$$(2) \quad L = [PO_4^{---}] + [HPO_4^{--}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

(1) und (2) sind Ausdrücke der Materie-Erhaltung

$$(3) \quad [H_3O] + 3*[H_3PO_4] + 2*[H_2PO_4] + [HPO_4] = [NH_3] + [OH]$$

$$(3a) \quad [OH] + [H_2PO_4] + 2*[HPO_4] + 3*[PO_4] = 2*[Mg] + [NH_4] + [H_3O]$$

(3) und (3a) sind linear voneinander abhängig, sodass nur eine der beiden im Lösungsansatz zu verwenden ist.

(3) ist die Brønsted'sche Gleichung:

Summe(gebildeter Säuren) = Summe(gebildeter Basen),
also die Protonen-Erhaltung;

(3a) ist die Gleichung der Elektroneutralität, d.h. die

Summe(Ladungen auf Kationen) = Summe(Ladungen auf Anionen),
also die Ladungs-Erhaltung.

6 Gleichgewichte:

$$(4) \quad [Mg] * [NH_4] * [PO_4] = K_{so} = 10^{(-12.60)} \quad (\text{alle Gleichgewichts- konstanten bei } 25^\circ\text{C})$$

$$(5) \quad \frac{[NH_4]}{[NH_3] * [H_3O]} = K_H = 10^{9.244}$$

$$(6) \quad \frac{[HPO_4]}{[PO_4] * [H_3O]} = K_{H1} = 10^{12.36} \quad \text{BETA1} = K_{H1}$$

$$(7) \quad \frac{[H_2PO_4]}{[HPO_4] * [H_3O]} = K_{H2} = 10^{7.22} \quad \text{BETA2} = K_{H1} * K_{H2}$$

$$(8) \quad \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4] * [H_3O]} = K_{H3} = 10^{2.12} \quad \text{BETA3} = \text{BETA2} * K_{H3}$$

$$(9) \quad [H_3O] * [OH] = K_W = 10^{(-14)}$$

Die neun Gleichungen erlauben, die neun Unbekannten zu bestimmen, da alle Gleichungen unabhängig voneinander sind. Mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehungen und der Erhaltungsgleichungen (1) und (2) kann man alle Konzentrationen als $f(\text{H}_3\text{O})$ angeben und dann entweder in (3) oder (3a) einsetzen, deren Nullstelle zu finden ist: Wir führen noch zwei Hilfsfunktionen ein, welche direkt aus den Gleichgewichten hergeleitet werden:

Protonierungsfunktion von PO_4^{---} :

$$\text{FP} = 1 + \text{BETA1} \cdot [\text{H}_3\text{O}] + \text{BETA2} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^2 + \text{BETA3} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^3 \quad (\text{I})$$

Protonierungsfunktion von NH_3 :

$$\text{FAM} = 1 + \text{KH} \cdot [\text{H}_3\text{O}] \quad (\text{II})$$

Nun kann man sogleich hinschreiben:

$$\begin{array}{ll} [\text{PO}_4] = \text{L}/\text{FP} & \text{abgesehen von L} \\ [\text{HPO}_4] = \text{BETA1} \cdot [\text{H}_3\text{O}]/\text{FP} \cdot \text{L} & \text{stehen nun auf der} \\ [\text{H}_2\text{PO}_4] = \text{BETA2} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^2/\text{FP} \cdot \text{L} & \text{rechten Seite nur noch} \\ [\text{H}_3\text{PO}_4] = \text{BETA3} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^3/\text{FP} \cdot \text{L} & \text{Funktionen von } [\text{H}_3\text{O}] \\ [\text{NH}_3] = \text{L}/\text{FAM} & \text{"} \\ [\text{NH}_4] = \text{KH} \cdot [\text{H}_3\text{O}] \cdot \text{L}/\text{FAM} = \text{L} \cdot (\text{FAM}-1)/\text{FAM} & \text{"} \\ [\text{OH}] = \text{KW}/[\text{H}_3\text{O}] & \text{"} \end{array}$$

Jetzt gilt: $\text{Kso} = [\text{Mg}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot [\text{PO}_4] = \text{L} \cdot \text{L} \cdot (\text{FAM}-1)/\text{FAM} \cdot \text{L}/\text{FP}$ oder
 $\text{L}^3 = \text{Kso} \cdot \text{FP} \cdot \text{FAM}/(\text{FAM}-1)$ und

somit ist auch die Löslichkeit nur noch eine $f(\text{H}_3\text{O})$:

$$\text{L} = (\text{Kso} \cdot \text{FP} \cdot \text{FAM}/(\text{FAM}-1))^{1/3} = [\text{Mg}]. \quad (\text{III})$$

Die Hilfsfunktion

$$\text{FPI} = \text{BETA1} \cdot [\text{H}_3\text{O}] + 2 \cdot \text{BETA2} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^2 + 3 \cdot \text{BETA3} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^3$$

dient uns dazu, den mittleren Protonierungsgrad von PO_4^{---} als $F(\text{pH})$ anzugeben: Dieser ist gleich FPI/FP . Nun wird schliesslich aus (3):

$$\text{F} = [\text{HPO}_4] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4] + 3 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_3\text{O}] - [\text{NH}_3] - [\text{OH}] = 0,$$

wobei die positiven Summanden die aufgenommenen Protonen, die negativen Summanden die abgegebenen Protonen zählen, mit der totalen Summe Null. Das Problem ist also gelöst, wenn wir die (einzige reelle) Nullstelle von F gefunden haben. Sie liefert den pH-Wert, der sich in der gesättigten Lösung von $\{\text{MgNH}_4\text{PO}_4\}$ einstellt, aus dem alle Partikelkonzentrationen bestimmt werden können:

Da $\text{L} \cdot \text{FPI}/\text{FP} = [\text{HPO}_4] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4] + 3 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]$ wird

$$\text{F} = \text{L} \cdot \text{FPI}/\text{FP} + [\text{H}_3\text{O}] - \text{L}/\text{FAM} - \text{KW}/[\text{H}_3\text{O}] \rightarrow 0 \quad (\text{IV})$$

Im Programm `MGNH4PO4.BAS` wird statt der Funktion (3) die Funktion (3a) zur Lösung verwendet. Die Definitionen von FAM und FPI ändern sich dadurch und (IV) sieht etwas anders aus. Im Listing von `MGNH4PO4.BAS` sind die dort verwendeten Ausdrücke in der Funktionsroutine 'Funktion' im Kommentar erklärt. Im Programm `MNPOH.BAS` wird die Funktion (IV) verwendet, jedoch ergänzt um eine weitere Partikel, MgOH^+ , welche einen Beitrag $-\text{[MgOH]}$ zu (IV) ergibt, siehe unten (IVa).

ANALYSE UND DISKUSSION DER RESULTATE

Das Programm bestimmt die Partikelkonzentrationen im Lösegleichgewicht und zeigt durch die Bildung geeigneter Prüfsummen, dass die Erhaltungsgleichungen und die Gleichgewichte erfüllt sind. Wenn man sich die Konzentrationen im einzelnen ansieht, so veranschaulichen die folgenden Schlüsse das gesamte chemische Geschehen in quantitativer Weise:

-- $[\text{H}_3\text{O}] \ll [\text{OH}]$ die Lösung ist ja basisch!

- [H3PO4] << [H2PO4] aus dem gleichen Grund;
- [PO4] und [H2PO4] betreffen weniger als 1 % von [HPO4];
- FPI/FP, der mittlere Protonierungsgrad von PO₄⁻⁻⁻, wird zu 0.9978, also 1 erhalten; also liegt im Mittel [HPO4--] vor, wie es die Teilchenkonzentrationen ja zeigen;
- [NH3] ist 5.24 mal grösser als [NH4], obwohl der Niederschlag Ammoniumionen abgibt.
- Die Löslichkeit von {MgNH₄PO₄·6H₂O} ist 11.7 mal grösser als sie es wäre, wenn die Lösungs'genossen' NH₄⁺ und PO₄⁻⁻⁻ nicht an Säure-Basen Reaktionen teilnähmen.
- Bei diesem Problem ist es schwierig, selbst für erfahrene Lösungsschemiker, a

priori anzugeben, welche Partikelkonzentrationen in (3) oder (3a) für eine Näherungslösung als klein vernachlässigt werden dürfen. Weil

NH₄⁺ + PO₄⁻⁻⁻ ↔ NH₃ + HPO₄⁻⁻ miteinander (und mit Wasser) reagieren, ist es aber leicht, anzugeben, bei welchem pH-Wert das Löslichkeitsminimum liegt: Es ist wohl dort, wo die beiden Teilchen gleich häufig sind:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4] \approx [\text{PO}_4] &\rightarrow \text{pH} = 0.5 * (\log(\text{K}_1) + \log(\text{K}_H)) \\ &= 0.5 * (12.36 + 9.244) = 10.80 \end{aligned}$$

Bei jedem anderen pH-Wert ist das Produkt [NH₄]*[PO₄] kleiner als bei diesem, sodass L = [Mg] grösser werden muss, um K_{so} zu befriedigen. Dies können Sie

mit dem Programm PHPC bestätigen, indem Sie eine zweiprotonige Säure mit den

beiden obigen pK-Werten simulieren und dann nachschauen, warum das Produkt [NH₄]*[PO₄] bei gleicher Konzentration der beiden Protolysestufen am grössten ist. Noch etwas detaillierter sehen Sie dies im Programm MGAMPL, mit dem die Löslichkeit von {MgNH₄PO₄} direkt als f(pH) aufgetragen wird.

- Diese Überlegungen sind aber noch zu einfach. Sie müssen um die Möglichkeit der Bildung 'basischer Salze' und von {Mg(OH)₂} erweitert werden. Beides spielt in einem NH₄⁺/NH₃-Puffer in der Nähe von pH=10 schon eine Rolle, denn

$$(10) \quad \frac{[\text{MgOH}]}{[\text{Mg}] * [\text{OH}]} = \text{Koh} = 10^{2.58} \quad \text{und}$$

$$(11) \quad [\text{Mg}] * [\text{OH}]^2 = \text{K}_s = 10^{(-10.92)} \text{ bei } 18^\circ\text{C}$$

Während man durch die Art, wie die Fällung erzeugt wird, die Bildung von {Mg(OH)₂} mit Sicherheit ausschliessen kann (siehe Kopf des Listings MGAMPL.BAS, aber denken Sie zuerst selbst nach !), ist es nicht möglich, die

Bildung des Hydroxokomplexes MgOH⁺ zu unterdrücken.

Wir wollen untersuchen, wieviel dieser zum Lösungsgeschehen beiträgt:

Der Hydroxokomplex MgOH⁺ ist die 10. Partikel im Lösungsgemisch und (10) das

dazugehörige Gleichgewicht der Reaktion:



Die Erhaltung von Mg⁺⁺ wird jetzt so ausgedrückt:

$$L = [\text{Mg}] + [\text{MgOH}] = [\text{Mg}] * (1 + \text{Koh} * [\text{OH}]) = [\text{Mg}] * \text{FMG}$$

$$K_{so} = L/FMG * L*(FAM-1)/FAM * L/FP$$

$$L = (K_{so} * FMG * FP * FAM/(FAM-1))^{(1/3)}, \quad (\text{IIIa}) \text{ und}$$

schliesslich

$$(3') \quad 3*[H_3PO_4] + 2*[H_2PO_4] + [HPO_4] + [H_3O] = [NH_3] + [OH] + [MgOH]$$

was zum folgenden Ausdruck führt:

$$F' = L*FPI/FP + [H_3O] - L/FAM - KW/[H_3O] - L*(FMG-1)/FMG \quad (\text{IVa})$$

Diese neue Funktion (und die dazugehörige neue Hilfsfunktion FMG) ist statt der alten in das Programm MNPOH.BAS geschrieben worden, während MGNH4PO4.BAS den Hydroxokomplex nicht berücksichtigt. Aus dem Vergleich der Resultate der

beiden Programme lernt man, wie sich das System mit Einbezug der Hydroxokomplexbildung ändert (der pH-Wert der gesättigten $\{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\}$ -Lösung geht von 10.014 auf 9.96 zurück und die Löslichkeit steigt von $7.27E-4$ auf $7.40E-4$ M an, Änderungen, die in der Praxis also keine Rolle spielen!).

-- schliesslich soll der Einfluss der Bildung von $\{Mg(OH)_2\}$ untersucht werden. Siehe dazu das Programm MGAMPL.EXE und die Kommentare im Listing von MGAMPL.BAS.

5) AGNH₄

Problem: Es werden zwei wässrige Lösungen hergestellt:

Lösung 1: ca. 0.2 M AgNO₃

Lösung 2: ca. 0.05 M NH₄NO₃

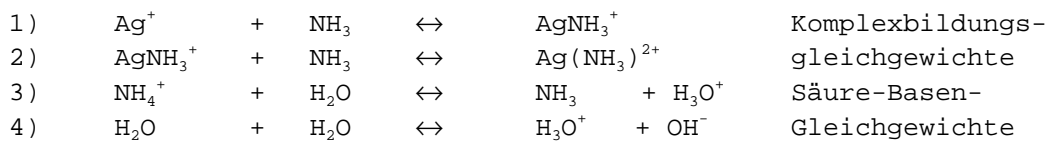
Beide werden mit einem Tropfen Methylrot-Indikator gelb gefärbt. Anschliessend werden sie zusammengeworfen, wobei ein Farbumschlag nach rot erfolgt. Zum Vorführen verwendet man zwei flache Kristallisierschalen auf einem Hellraumprojektor.

Durch welche chemischen Reaktionen wird der pH-Sprung ausgelöst? Wie gross ist er? Wie muss man die Lösungen ansetzen, damit er möglichst gross wird?

Der Lösungsweg zeigt das allgemeine Vorgehen bei derartigen Aufgaben. Siehe auch NEWTON mit FTAGAM, wo das gleiche Problem mit Hilfe der verallgemeinerten Newton-Raphson Methode simultan für alle 7 Variablen gelöst wird, ohne dass vorher algebraische Umformungen nötig wären. Der hier gezeigte Lösungsweg ist jedoch "chemisch" ergiebiger.

HERLEITUNG DER LÖSUNG:

4 Chemische Gleichungen:



7 Variable: [H₃O], [OH], [NH₄], [NH₃], [Ag], [AgNH₃], [Ag(NH₃)₂]

Wir müssen 7 unabhängige Gleichungen finden, um die Variablen zu bestimmen:

3 Erhaltungsgleichungen:

$$(1) \text{ CAM} = [\text{NH}_4] + [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3] + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \quad \text{Materieerhaltung aus 1)-3)}$$

$$(2) \text{ CAG} = [\text{Ag}] + [\text{AgNH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \quad \text{Materieerhaltung aus 1), 2)}$$

$$(3) [\text{H}_3\text{O}] = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3] + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] + [\text{OH}] \quad \text{aus 1)-4)}$$

$$(3') [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \quad \text{aus 1)-4)}$$

(3) entspricht der Brønsted-Bedingung für Säure-Basen Reaktionen:

"Summe(gebildete Säuren) = Summe(gebildete Basen)", = Protonenerhaltung

(3') gibt die Ladungserhaltung wieder. Die Summe dieser beiden

Gleichungen ergibt $0 = 0$, d.h. sie sind voneinander linear abhängig.

Es ist deshalb nur eine ins Gleichungssystem einzusetzen. Es ist gleichgültig welche.

4 Gleichgewichte:

aus:

$$\begin{aligned}
 (4) \quad & \frac{[\text{NH}_4]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}]} = \text{KH} && \text{Gl. 3)} \\
 (5) \quad & \frac{[\text{AgNH}_3]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{NH}_3]} = \text{BETA1} && \text{Gl. 1)} \\
 (6) \quad & \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \text{BETA2} && \text{Gl. 2)} \\
 (7) \quad & [\text{H}_3\text{O}] \cdot [\text{OH}] = \text{KW} && \text{Gl. 4)}
 \end{aligned}$$

Erzeuge die Hilfsfunktion:

```

FAG = 1 + BETA1*[NH3] + BETA2*[NH3]*[NH3];
mit (2) gilt somit      [Ag] = CAG/FAG .
Aus (1) und (3) folgt  [H3O] = CAM-[NH4]+[OH]
und daraus             [NH4] = CAM-[H3O]+[OH] .
Aus (4) folgt         [NH3] = [NH4]/[H3O]/KH
und mit (7)           [OH] = KW/[H3O] .

```

Damit sind alle Variablen durch Funktionen von [H3O] ersetzt.

Aus (3) wird: $F = [\text{H}_3\text{O}] - [\text{OH}] - [\text{NH}_3] - [\text{AgNH}_3] - 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = 0$.

Die Nullstelle $F([\text{H}_3\text{O}]) = 0$ ergibt den pH-Wert der Gleichgewichtslösung:

```

FUNCT = [H3O]-[OH]-[NH3]*(1+CAG*(BETA1+2*BETA2*[NH3])/FAG)

```

Aus diesem folgen alle Partikelkonzentrationen.

Diese Ausdrücke sind in die FUNCTION-ROUTINE `funct(x)` eingesetzt.

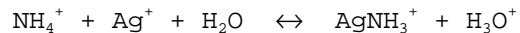
Diskussion der Ergebnisse der Rechnung:

Es ist daraus ersichtlich, dass

- [H3O] >> [OH]: Die Lösung ist ja sauer!
- [Ag(NH3)2] << [AgNH3]
- [AgNH3] << [Ag]
- [NH3] << [NH4]
- Diese vier Näherungen bei der Lösung der Aufgabe genügen, um praktisch zum gleichen Ergebnis wie mit dem Computer zu gelangen. Sie sind sehr gut gerechtfertigt. Ein erfahrener Lösungsschemiker wird nach Ansehen der Gleichgewichtskonstanten diese sofort hinschreiben, womit das Problem gelöst ist, s.u.
- Ein etwas erweitertes Problem enthält die Frage: Wie muss man die {NH₄NO₃}- und die {AgNO₃}-Konzentrationen wählen, um einen möglichst grossen pH-Sprung beim Zusammengiessen der beiden Lösungen zu erhalten?

Die Ausgangslösungen müssen dabei denselben pH-Wert aufweisen.

Bei Einbezug der gut erfüllten Näherungen ist der wesentliche chemische Vorgang in der folgenden Gleichung wiedergegeben:



In Worten: In Gegenwart von Ag^+ wird NH_4^+ eine wesentlich stärkere Brønsted-Säure, weil Ag^+ seine korrespondierende Base als Ligand bindet.

Die Gleichgewichtskonstante dafür beträgt:

$$\frac{[\text{AgNH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{NH}_4]} = \frac{[\text{AgNH}_3]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{NH}_3]} * \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}]}{[\text{NH}_4]} = 10^{(3.3-9.244)} = 10^{(-5.944)}$$

(II)
 Komplex- Säure-Basen NH_4^+ wird bei
 vorhandenem bildung Reaktion Ag^+ eine 2000 mal stärkere Brønsted-Säure !

Ferner gilt mit den oben erwähnten Näherungen:

$$[\text{AgNH}_3] \approx [\text{H}_3\text{O}]; \quad [\text{NH}_4] \approx \text{CAM}; \quad [\text{Ag}] \approx \text{CAG} .$$

Damit wird aus (II)

$$[\text{H}_3\text{O}] \approx 10^{(-2.972)} * \text{SQR}(\text{CAG} * \text{CAM})$$

Für die einzelnen Lösungen vor dem Zusammengiessen muss der pH-Wert der NH_4^+ -Lösung entsprechen, also

$$[\text{H}_3\text{O}] \approx \text{SQR}(\text{CAM}/\text{KH})$$

Für das Verhältnis von End- zu Anfangs- $[\text{H}_3\text{O}]$ erhält man

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}]_e}{[\text{H}_3\text{O}]_a} \approx 10^{(-2.972+4.622 * \text{SQR}(\text{CAG}))}$$

oder $\Delta \text{pH} = \text{pHe} - \text{pHa} \approx -1.65 - 0.5 * \log(\text{CAG})$.

Der pH-Sprung ist in erster Näherung unabhängig von $[\text{NH}_4^+]$! Er ist deshalb umso grösser, je grösser $[\text{Ag}^+]$ gewählt wird. Eine gesättigte $\{\text{AgNO}_3\}$ -Lösung ist 3 molar. $\Delta \text{pH}(\text{max}) = -1.89$.

Eine so konzentrierte $\{\text{AgNO}_3\}$ -Lösung zeigt bezüglich Methylrot wegen der Säure $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ bereits die Umschlagsfarbe. Man muss sich deshalb auf $[\text{Ag}] < 0.3 \text{ M}$ beschränken, sodass der max. praktische pH-Sprung -1.39 beträgt. Mit der zweckmässigen Wahl von CAM gibt man den Anfangs-pH Wert vor. Für Methylrot ist dafür 5.3 schon ganz im Gelben, was $0.05 \text{ M } [\text{NH}_4^+]$ entspricht. Daraus folgt für das Experiment $[\text{Ag}] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{NH}_4] = 0.05 \text{ M}$ mit $\Delta \text{pH} = -1.3$ und Methylrot als Indikator mit Farbwechsel von gelb \rightarrow rot beim Mischen.

Jetzt lösen Sie das Problem durch die Berechnung der Nullstelle $\text{Funct}(\text{pH}) = 0$. Da diese Funktion beim Substituieren aller Konzentrationen durch deren Ausdrücke als $f([\text{H}_3\text{O}])$ ein Polynom siebten Grades in $[\text{H}_3\text{O}]$ darstellt, müssen wir ein iteratives Verfahren anwenden.

Wir wählen die einfache Methode von BOLZANO, die Intervall-Halbierung zur Eingabelung der Nullstelle. Diese wird im Programm-Listing anhand von Kommentaren vollständig erklärt.

```
{----- function routine }
function funct(x:extended): extended;
begin
  h3o :=exp(-x/a1);
  oh :=kw/h3o;
  nh4 :=cam-h3o+oh;
  nh3 :=nh4/h3o/kh;
  fag :=1.0+beta1*nh3+beta2*nh3*nh3;
  funct:=h3o-oh-nh3*(1.0+cag*(beta1+2.0*beta2*nh3))/fag)
end;
```

6) pHpC

Ziel: pH-pC-Diagramme sind doppeltlogarithmische Konzentrationsdarstellungen mit einer pH-Achse, $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$, und einer pC-Achse, wobei C die Konzentration einer Partikel des Systems ist und $\text{pC} = -\log C$. Man kann mehrere im System vorhandene und vom pH abhängige Spezies im Gleichgewicht auftragen und gewinnt dabei einen grossflächigen Überblick von deren "Existenzgebieten". Chemisch ist das ausserordentlich interessant und lehrreich.

In diesem Programm sind nur homogene Säure-Basen Systeme vorgesehen. Als Input werden die pK-Werte und die (Gesamt-)Konzentration verlangt. Dann wird ein erstes pHpC-Diagramm gezeichnet. Sie bekommen die Möglichkeit, ein zweites vom gleichen System aber mit anderer Konzentration zu zeichnen.

Mittel: Das Programm besteht im wesentlichen aus Graphik. Die logarithmierten Gleichgewichtsausdrücke werden als $f(\text{pH})$ graphisch dargestellt. Dabei wird natürlich die Materieerhaltung beachtet, d.h. die Summe aller S/B-Spezies einer Komponente ist gleich der Gesamtkonzentration dieser Komponente. Diese ist unabhängig vom pH und erscheint deshalb im Graphen als (dunkle) Gerade.

Unterricht: Beginnen Sie mit einprotonigen Systemen, um zu verstehen, was Sie auf dem Diagramm sehen. Die "Titrierpunkte" sind die pH-Werte, bei denen exakte Äquivalente von Säure oder Base zugefügt würden. An dieser Stelle müsste der Umschlagspunkt eines Indikators plaziert werden. Je höher der pC-Wert dieses Punktes, desto "schärfer" der Umschlag. Der Abstand des Titrierpunkts von der dunklen Geraden pC_{tot} ist ein Mass für die "Pufferkapazität" der dann vorliegenden Lösung. Je näher er bei pC_{tot} liegt, umso schlechter lässt sich titrieren. Die Kurven sind Hyperbeln mit Asymptoten, welche entweder senkrecht oder mit 45 oder 135° verlaufen.

Dann sollten Sie zwei-, drei-, vier-...protonige Systeme untersuchen. Die nicht senkrechten Asymptoten der Hyperbeln zeigen nun (einen) Knick(e). Warum wohl? Sie können auch "virtuelle" Säure/Basen-Systeme zusammenstellen, z.B. das System aus dem Programm SNH4DEMO, als $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ mit $\text{pK}(\text{NH}_4)$, $\text{pK}(\text{H}_2\text{S})$, $\text{pK}(\text{HS})$ und gleichen Konzentrationen.

Das Programm lässt sich leicht für die Superposition von zwei oder mehr Säure-Basen Systemen mit verschiedenen Konzentrationen und mit dem Auftreten fester Phasen, sowie Redoxprozessen ausbauen.

7) PHTITSIM

Ziel: Dieses Programm stellt alkalimetrische und acidimetrische Titrationskurven in einem Konzentrations-pH-Diagramm dar, also die übliche halblogarithmische Graphik, wie sie auch von elektrochemischen Titratoren erzeugt wird.

Die Kurven sind exakt, d.h. sie berücksichtigen die Volumenänderung der Lösung durch die Zugabe des Titrators.

Das Programm lässt sich deshalb als Simulator für experimentell bestimmte Titrationskurven verwenden. Der Autor hat ein elektrochemisches pH-Meter mit dem Computer gekoppelt und benützt die Graphik-Routinen dieses Programms, um die gemessene Kurve auf dem Bildschirm zu zeigen. Hernach kann man pK-Werte schätzen und diese so lange verändern, bis die simulierte mit der gemessenen Titrationskurve exakt übereinstimmt. Dann hat man den gültigen Satz von pK-Werten bestimmt. Es ist nur ein kleiner Schritt, um die Prozedur des Anpassens auch gleich vom Computer ausführen und ihn den "besten" mit dem Experiment vereinbaren Satz von Konstanten finden zu lassen.

Da die Interface-Karten für die Ankopplung von Experimenten an Computer leider immer noch nicht standardisiert sind (und die entsprechende Karte des Autors eine selbstgebastelte ist), war es nicht zweckmässig, das Messprogramm mit der Simulation zu koppeln und dieser Sammlung beizulegen.

8) NEWTON-Raphson

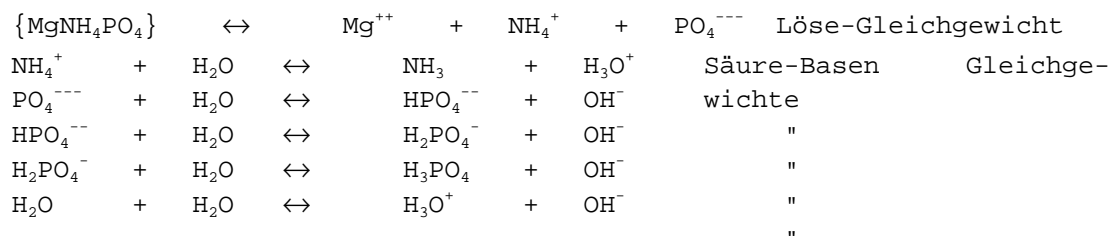
ANLEITUNG für die Programmierung des INCLUDE-Files von SOLUMAT

SOLUMAT verwendet die Newton-Raphson Methode der multiplen, simultanen Nullstellensuche zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme. Die Theorie dazu kann in jedem Lehrbuch der numerischen Mathematik nachgelesen werden, z.B. in Press, Flannery, Teukolsky & Vetterling: Numerical Recipes in Pascal, Cambridge University Press (1990).

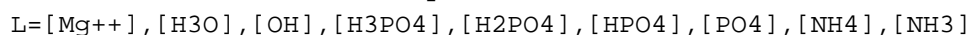
Beispiel: Wie wird das Include-File FTMGAMPT.PAS hergestellt, mit dem es gelingt, das in MgNH4PO4.DOC beschriebene Problem ohne vorgängige algebraische Umformungen mit SOLUMAT zu lösen?

Hier ist das Vorgehen: Wir wiederholen zunächst den Anfang von MgNH4G.DOC: Gegeben sind

6 Chemische Gleichgewichts-Reaktionen:



9 Unbekannte Konzentrationen der Species:



Quantitative Relationen:

3 Erhaltungsgleichungen (Invarianten):

$$(1) \quad L = [NH_4^+] + [NH_3]$$

$$(2) \quad L = [PO_4^{---}] + [HPO_4^{--}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

(1) und (2) sind Ausdrücke der Materie-Erhaltung

$$(3) \quad [H_3O] + 3*[H_3PO_4] + 2*[H_2PO_4] + [HPO_4] = [NH_3] + [OH]$$

$$(3a) \quad [OH] + [H_2PO_4] + 2*[HPO_4] + 3*[PO_4] = 2*[Mg] + [NH_4] + [H_3O]$$

(3) und (3a) sind linear voneinander abhängig, sodass nur eine der beiden im Lösungsansatz zu verwenden ist.

(3) ist die Brønsted'sche Gleichung:

Summe(gebildeter Säuren) = Summe(gebildeter Basen),
also die Protonen-Erhaltung;

(3a) ist die Gleichung der Elektroneutralität, d.h. die

Summe(Ladungen auf Kationen) = Summe(Ladungen auf Anionen),
also die Ladungs-Erhaltung.

6 Gleichgewichte:

- (4) $[Mg] \cdot [NH_4] \cdot [PO_4] = K_{so} = 10^{(-12.60)}$ (alle Gleichgewichts-
konstanten bei 25°C)
- (5) $\frac{[NH_4]}{[NH_3] \cdot [H_3O]} = K_H = 10^{9.244}$
- (6) $\frac{[HPO_4]}{[PO_4] \cdot [H_3O]} = K_{H1} = 10^{12.36}$ $BETA1 = K_{H1}$
- (7) $\frac{[H_2PO_4]}{[HPO_4] \cdot [H_3O]} = K_{H2} = 10^{7.22}$ $BETA2 = K_{H1} \cdot K_{H2}$
- (8) $\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4] \cdot [H_3O]} = K_{H3} = 10^{2.12}$ $BETA3 = BETA2 \cdot K_{H3}$
- (9) $[H_3O] \cdot [OH] = K_W = 10^{(-14)}$

also ein Gleichungssystem mit neun Unbekannten und neun Gleichungen. Wir formen jetzt jede der neun Gleichungen in eine Nullstellen-Bestimmung um:

Umformung der obigen Gleichungen	Dieselben Gleichungen in SOLUMAT:
(1') $L - [NH_4] - [NH_3] = 0$	$x[1] - x[8] - x[9] = beta[1]$
(2') $L - [PO_4] - [HPO_4] - [H_2PO_4] - [H_3PO_4] = 0$	$x[1] - x[7] - x[6] - x[5] - x[4] = beta[2]$
(3') $[NH_3] + [OH] - 3 \cdot [H_3PO_4] - 2 \cdot [H_2PO_4] - [HPO_4] - [H_3O] = 0$	$x[9] + x[3] - 3 \cdot x[4] - 2 \cdot x[5] - x[6] - x[2] = beta[3]$
(4') $K_{so} - [Mg] \cdot [NH_4] \cdot [PO_4] = 0$	$K_{so} - x[1] \cdot x[8] \cdot x[7] = beta[4]$
(5') $[NH_4] - K_H \cdot [NH_3] \cdot [H_3O] = 0$	$x[8] - K_H \cdot x[9] \cdot x[2] = beta[5]$
(6') $[HPO_4] - K_{H1} \cdot [H_3O] \cdot [PO_4] = 0$	$x[6] - K_{H1} \cdot x[2] \cdot x[7] = beta[6]$
(7') $[H_2PO_4] - K_{H2} \cdot [H_3O] \cdot [HPO_4] = 0$	$x[5] - K_{H2} \cdot x[2] \cdot x[6] = beta[7]$
(8') $[H_3PO_4] - K_{H3} \cdot [H_3O] \cdot [H_2PO_4] = 0$	$x[4] - K_{H3} \cdot x[2] \cdot x[5] = beta[8]$
(9') $K_W - [H_3O] \cdot [OH] = 0$	$K_W - x[2] \cdot x[3] = beta[9]$

Rechts sind die 9 Unbekannten im 'Vektor' $x[1]..x[9]$ untergebracht, deren Zuordnung zu den Konzentrationen unten im reproduzierten FTMGAMPT-Include File angegeben ist. Links sind die Gleichungen für das gelöste Problem angeschrieben, d.h. alle Ausdrücke sind = 0. Bevor wir die richtigen Konzentrationen $x[1]..x[9]$ kennen, gehen diese Gleichungen natürlich nicht auf. Deshalb steht rechts $beta[1]..beta[9]$, welche i.a. von Null verschieden sind, solange die Lösung noch mehr als $1E-10$ von Null abweicht.

Mit SOLUMAT können wir erzwingen, dass $beta[1]..beta[9]$ nach einigen Iterationen gleichzeitig ca. Null werden. Dies bedeutet, dass dann die Invarianten-Gleichungen und alle Gleichgewichte erfüllt sind, das Problem also gelöst ist. Statt (3) bzw. (3') können Sie auch (3a) und eine neue umgeformte Gleichung (3a') verwenden. Das Vorgehen mit SOLUMAT hat den Vorteil, dass man nur die chemischen Gleichungen - Invarianten und Gleichgewichte - aufstellen muss, die nachher in trivialer Weise in die Gleichungen für SOLUMAT umgewandelt werden. Es sind also keine weiteren algebraischen Umformungen nötig, somit das Problem

nur mit 'chemischem' Input lösbar. Dafür müssen wir für alle Unbekannten für den Start der Rechnung Schätzwerte angeben, während z.B. bei MgNH_4PO_4 nur ein pH-Intervall genannt werden muss, innerhalb dessen Grenzen die Lösung voraussichtlich liegt. Da bei dieser Art von Problemen die Newton-Raphson Methode i.a. gut zur Lösung 'konvergiert', sind nur sehr rohe Schätzwerte nötig. Meistens genügt es, für alle verlangten Werte einfach 1 einzugeben. Wenn das nicht funktionieren sollte, also das Problem nicht zur Lösung "konvergiert", muss man mit ein wenig Chemie bessere Startwerte schätzen. Z.B. sind $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ sicher nicht beide gleichzeitig 1 mol/L, also z.B. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{e-}5$, $[\text{OH}^-] = 1\text{e-}9$ (oder umgekehrt, wenn die wässrige Lösung basisch ist) eingeben, etc.

Hier ist das durch diese Umformungen entstandene Include-File, das durch den Aufruf

NEWTON FTMGAMPT

direkt zur Lösung führt.

```
{FTMGAMPT.PAS}
var                                     {Deklaration der Konstanten}
    KH1,KH2,KH3,KH,KOH,KSO,KW : extended;

procedure input;                       {WEITERE KOMMENTARE LESEN IN}
begin                                  {FTMGAMPT.PAS ! }
    n:=9;                               {Anzahl Unbekannte}
    KH1:=2.29086765e+12;                {Numerische Werte der Konstanten}
    KH2:=1.65958691e+7;
    KH3:=1.31825674e+2;
    KH :=1.753880502e+9;
    KOH:=3.801893963e+2;                {für [MgOH+]}
    Kso:=2.5E-13;
    KW :=1.0E-14;
    symbol[1]:='Mg';                    {Symbole der Species }
    symbol[2]:='H3O';
    symbol[3]:='OH';
    symbol[4]:='H3PO4';
    symbol[5]:='H2PO4';
    symbol[6]:='HPO4';
    symbol[7]:='PO4';
    symbol[8]:='NH4';
    symbol[9]:='NH3';
    clrscr;
    writeln
end;

procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
```


Sie zurück zum Editor und verbessern Sie diesen. Dann 1),2) wiederholen. Diesen Prozess müssen Sie so lange fortsetzen, bis kein weiterer Fehler mehr angezeigt wird.

Sorgfältiges Editieren lohnt sich immer sehr ! Korrigieren ist mühsam, da der Compiler nur anzeigt, wo im Text der Fehler ist, aber nicht, worin er besteht. Sie wissen doch, dass der Computer nicht "denken" kann!

Kurze Übersicht der Programme und des didaktischen Ziels des Verzeichnisses

SPEKTR(OSKO)PY

Die folgenden Dateien sind in \CHEMUNT\SPEKTRPY Version 2.0 enthalten:

- | | | |
|----|-------------|--|
| 1) | FFTIR.PAS | FastFourierTransform IR-Spektroskopie |
| 2) | MOLVIB.PAS | MOLEkülVIBration: Simulation der Schwingungen |
| | VIBDOC.TXT | Textdatei zu 2); Anleitung für die Input-Dateien |
| 3) | SPIN.PAS | Erzeugt NMR-Spektren von bis zu 8 Spins $^{1/2}$ |
| 4) | NMRPLOT.PAS | Graphische Darstellung von NMR-Spektren |

Zur Einführung in die Spektroskopie Programme

Es ist in den letzten Jahrzehnten üblich geworden, dass Mittelschul-Chemiebücher Infrarot-, NMR-, Massenspektren und Atomspektren zeigen. Sie leiten auch dazu an, diese Spektren als "Fingerprint" zum Nachweis, zur Charakterisierung oder gar Strukturaufklärung von Molekülen zu benutzen, vgl.z.B. H.R. Christen, Grundlagen zur Allgemeinen und Anorganischen Chemie (9. Aufl., 1988, Frankfurt und Aarau). Man findet darin jedoch nicht einmal eine halbwegs akzeptable *Erklärung* dieser Spektroskopien. Das ist auch gar nicht zu erwarten, weil dazu *Quantenmechanik* notwendig wäre, die in diesen Büchern nicht gelehrt wird. Die experimentellen Resultate der Elektronenspektroskopie der Atome waren der eigentliche Auslöser für die Entwicklung der Quantenphysik von 1900-1927. Die NMR- und die Schwingungs-Rotations-Spektroskopien konnten überhaupt erst dank der Quantenmechanik entstehen, die Röntgenspektroskopie und -Beugung ohne ihre Führung nicht verstanden werden.

Man kann recht gut auswendig lernen, die auf Knopfdruck aus einer unverstandenen "Black-Box" gelieferten Spektren zu "interpretieren". Damit meint man, anhand empirischer Regeln, die aus einem grossen Datengut abstrahiert worden sind, molekulare Strukturelemente zu spektralen Linien oder Liniengruppen zuzuordnen. Dies erfordert nicht das geringste Verständnis darüber, was das spektrale Signal eigentlich ist.

Einige der derart "gebildeten" Mittelschüler kommen dann zum Chemiestudium und müssen später mit sehr grossem Aufwand dazu motiviert werden, verstehen zu lernen, was sie, als kleine Äffchen missbraucht, eigentlich angedrillt bekommen haben. Der Autor und seine Kollegen haben dies in ihrer Vorlesungstätigkeit immer wieder erfahren.

Es ist erheblich einfacher, einige dieser Spektroskopien zu erklären, als die elektronische Struktur und Bindungslehre von Molekülen. Die NMR-Spektroskopie, z.B., ist ein sehr schönes Gebiet, in dem man mit minimalem mathematischen

Rüstzeug die Spektren exakt berechnen kann, vgl. J.D. Roberts, *An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Benjamin, New York, 1961 (und neuere Auflg.) oder H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflg., Thieme, Stuttgart 1992. Das Programm *SPIN* verwirklicht diese einfache Theorie zur exakten Berechnung von NMR-Spektren bis zu 8 Spin- $1/2$ Systemen. *NMRPLOT* zeichnet die berechneten Spektren in einer Form, welche direkt mit dem gemessenen Spektrum verglichen werden kann. Mit diesem Werkzeug vermag man also Spektren *vorauszuberechnen*, zu *simulieren*, um dann bei Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Spektrum eine eigentliche (naturwissenschaftliche) Interpretation der Signale geben zu können.- Es kann nicht die Absicht dieser Programmbegleitung sein, die theoretische Einführung in die NMR-Spektroskopie nachzuliefern. Die Verwendung dieser Programme und ein Blick in den kommentierten Quellcode motivieren jedoch, die Theorie zu lernen. Wenn das geschaffen ist, dann sind die oben erwähnten Einführungstexte ja leicht zu beschaffen. Das Programm *SPIN* ist bei der Lektüre dieser Texte ein willkommener Begleiter, weil man sogleich spektral simulieren und damit besser einsehen kann, was man lernt.

Eine ganz andere didaktische Absicht verfolgt das Programm *FFTIR*. Es setzt voraus, dass man eine gewisse Ahnung über die physikalische Ursache der im Infraroten messbaren Schwingungs-Rotationsspektren hat (siehe dazu unten die Einleitung zu *MOLVIB*). Es zeigt dann die modernste apparative Realisierung dieser Spektroskopie: Die Fourier-Transformations IR-Spektroskopie. Ein kurzer zeitlicher Lichtblitz trifft auf Moleküle. Aus der harmonischen Signalanalyse weiss man, dass ein kurzer "Knall", in welchem Spektralbereich auch immer, eine grosse Zahl von Frequenzen enthält. Der im IR intensive Lichtblitz kann somit viele Schwingungs- und Rotationszustände der getroffenen Moleküle gleichzeitig anregen. Sie nehmen dadurch aus dem Blitz Energie bei ihren charakteristischen Frequenzen weg. Nach dem Durchgang des Blitzes durch eine mit den zu untersuchenden Molekülen gefüllte Zelle beobachtet man eine in der Zeit rasch abklingende Intensität des Lichtes mit Überlagerung der spektralen Information als *Interferogramm*. Dieses lässt sich durch die Fourier-Transformation vom Zeit- in den Frequenzraum transformieren, in dem die Spektren rekonstruiert erscheinen. Dieses Prinzip ist schon früher bei der modernen Ausgestaltung der NMR-Spektroskopie in vielen Varianten verwendet und durch den Schweizer Chemiker R.R. Ernst (Nobelpreis 1991) erfunden worden. *FFTIR* verlangt die Eingabe von IR-Frequenzen und Intensitäten. Es simuliert den Spektralapparat, der (mit einem Michelson-Interferometer) das Interferogramm erzeugt und graphisch vorführt. Hernach wird die Fourier-Transformation berechnet und das IR-Spektrum in der gewohnten Form dargestellt.

MOLVIB schliesst eigentlich an die Programme im Verzeichnis *ATOM_MOL* an. Es löst das quantenmechanische Problem des vielatomigen Oszillators in der Näherung unabhängiger, harmonischer, Normalschwingungen. Diese Arbeit ge-

schieht völlig "transparent" für den Ausführenden. Das Programm annonciert zwar, was es tut. Das geht aber sehr rasch und resultiert in einigen Hinweisen auf dem Bildschirm, die der nicht kundige getrost übersehen darf. Nun kommt die leicht verständliche Anschauung. Sie werden durch ein Menu geführt, um die einzelnen Normalschwingungen des gewählten Moleküls in verschiedenen Darstellungsarten als bewegte Schwingung seiner Atome auf dem Bildschirm zu betrachten. Dadurch lässt sich wenigstens qualitativ die physikalische Ursache der z.B. im IR beobachteten Linien oder Banden erkennen. Man vermag auch mit ein wenig elementarer Chemie und Symmetriellehre leicht einzusehen, welche der erzeugten Schwingungen im Infraroten absorbieren - jene, welche einem schwingenden Dipol entsprechen. Das sind einzelne Normalschwingungen von z.B. CO₂, O₃, H₂O oder CH₄ welche diese Stoffe zu *Treibhausgasen* der Atmosphäre werden lassen.

1) FFTIR

Demonstration zum Prinzip der Fourier-Transformations InfraRot Spektroskopie. Nach Eingabe der Frequenzen und Intensitäten eines Infrarot-absorbierenden Moleküls wird das Interferogramm der Infrarot-Oszillatoren als Funktion der Zeit berechnet und graphisch dargestellt.

Hernach wird durch den "Fast Fourier Transform" FFT-Algorithmus von Cooley-Tukey vom Zeit- in den Frequenzraum transformiert. Dabei geschieht eine Umwandlung von reellen in komplexe Zahlen.

Schliesslich wird das Spektrum dadurch rekonstruiert, dass man das sogenannte Leistungsspektrum durch Bildung der Quadratwurzel aus dem Absolutwertquadrat der komplexen Amplituden berechnet und graphisch darstellt.

2) MOLVIB

Die Normalschwingungen von Molekülen werden nach Eingabe ihrer Struktur (kartesische Koordinaten) und Kraftkonstanten (s.u.) quantenmechanisch bestimmt. Sie werden dann u.a. als graphische Animationen allein oder als Kombinationen von je zweien physikalisch korrekt sichtbar gemacht. Dies hilft, Infrarot- und Raman-Spektren besser zu verstehen und einen Einblick in die komplizierten Bewegungsformen von Molekülen zu gewinnen. Ein grosser Teil der Wärmeenergie grösserer Moleküle steckt in diesen quantisierten Bewegungen (siehe Verzeichnis *CHEMGL*, wo diese Schwingungszustände zur Berechnung chemischer Gleichgewichte und von molekularen Entropien benötigt werden).

Dieses Programm existiert auch für MacIntosh-Rechner. Es wurde darauf durch den früheren Doktoranden des Autors, Dr. Daniel Huber, entwickelt. Diese

MS-DOS-Version mit verbesserter Graphik ist vom Autor bereitgestellt worden. Die Einzelheiten des Programms und seine Bedienung sind in der Datei *VIBDOC.TXT* enthalten.

VIBDOC.TXT Instruktionen von D. Huber & E. Schumacher

1) Bedienung des Programms

Starten Sie mit *molvib*⏎. Wählen Sie 0 des Menus. Sie werden gefragt, ob Sie den Input manuell oder aus einer Datei eingeben wollen. Wählen Sie den Defaultwert 'Disk' durch Drücken von ⏎. Nun sehen Sie nach nochmaligem ⏎ die Namen aller schon vorprogrammierten Eingabe-Dateien auf Ihrer Disk. Geben Sie den Namen des gewünschten Moleküls, z.B. H₂O⏎ ohne '.vib' ein. Sie werden unten sehen, wie man manuelle Eingaben macht oder Input-Dateien für andere Moleküle herstellt.

Nach Einlesen der Daten berechnet das Programm das vibratorische Eigenwertproblem. Die Eigenwerte geben die charakteristischen Frequenzen, welche dem Energieunterschied zweier Schwingungszustände(eigenwerte) proportional sind. Die Eigenfunktionen sind die Verschiebungsvektoren, welche die Auslenkung jedes betroffenen Atoms aus seiner molekularen Gleichgewichtslage beschreiben.

Nun erhalten Sie 8 Menüpunkte, um anzusehen, was Sie (oder vielmehr das Programm für Sie) berechnet haben:

1. *Equilibrium*: Zeichnet die Gleichgewichtslage der Atome des Moleküls. Wenn das Bild für Sie nicht zweckmässig scheint, so können Sie es mit der
2. *Rotate* Option in andere Stellungen bringen. Die Rotation des Skeletts wird mit den Tasten ⏪⏩⏴⏵ ausgelöst. Da es nur drei Rotationsachsen im 3-dimensionalen Raum gibt, hat die ⏴ Taste die Funktion, den Drehsinn der eben gewählten Taste umzukehren. Wenn Sie eine der Tasten (ausser ⏴) gedrückt halten, so sehen Sie das Skelett sich in der gewählten Richtung immer weiter drehen. Sie erkennen dann leicht, welche Taste oder welche Folge von Tasten Sie drücken müssen, um in die gewünschte Stellung zu gelangen. Mit ⏴ können Sie jede Drehung teilweise oder ganz rückgängig machen.
3. *Animated Normal Modes*: Zeigt zunächst die Liste der Frequenzen aller berechneten Normalschwingungen (englisch: normal modes). Durch Antippen der gewünschten Nummer erscheint diese Schwingungsform als bewegtes Modell auf dem Bildschirm. Sie haben nun, entsprechend der Kommandozeile am unteren Rand, eine Reihe von Einflussmöglichkeiten: Mit W wird die Schwingung rascher, mit D langsamer, mit H steht Sie (zur Betrachtung) still, mit C läuft sie weiter. Die Taste L zeichnet oder löscht die "Bindungen" zwischen den Massenpunkten (Umschalten von Chemie auf Physik und umgekehrt!). Mit Taste T schalten Sie, schliesslich, das Löschen des Bildes zwischen den einzelnen Verrückungen ein oder aus. Wenn man nicht löscht,

erkennt man den *Amplitudenraum* der Schwingung, was besonders bei ausgeschalteten Bindungsstrichen die Bewegungsmuster der einzelnen Atome besser zu erkennen erlaubt. Mit Ⓚ gelangen Sie zur Auswahl der Normalschwingungen zurück und können jetzt alle anderen betrachten.

⏪ führt Sie zum Hauptmenu zurück.

4. *Displacement vectors*: Diese Darstellung, bei der die einzelnen Normalschwingungen wie bei 3 ausgewählt werden, entspricht der unbewegten Standardform der Schwingungsmoden in Büchern über Schwingungsspektroskopie z.B. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1945 und Neudrucke.
5. *Displacement vectors, printout*: Die Verschiebungsvektoren werden in kartesischen Koordinaten als Zahlenwerte (Å) gezeigt.
6. *Frequencies*: Liste der Frequenzen der Eigenwertdifferenzen in cm^{-1} .
7. *Displacement vectors, printout*: Analog zu 5. Die Koordinaten sind aber jetzt interne, d.h. auf das Skelett bezogene Grössen. Man sieht hier also z.B. die Dehnung des O-H Abstands durch die O-H-Valenzschwingung in H_2O .
8. *Mix 2 Modes*: Das ist eine der interessantesten Optionen. In Wirklichkeit geschehen bei genügend hoher Temperatur ja alle Normalschwingungen eines Moleküls gleichzeitig. Daraus resultieren äusserst komplizierte Bewegungen, an denen wir nichts lernen können. Deshalb zerlegen wir diese (näherungsweise) so in Teilschwingungen, dass deren Superposition wieder das volle Schwingungsbild ergeben würde, eben in die Normalschwingungen. Bei der Superposition zweier Normalschwingungen kann man noch erkennen, was geschieht. Auch diese Schwingungen sind z.B. bei NH_3 oder dem C_6 -Ring schon recht komplex.

2) Herstellung der Input Files und Anleitung zur manuellen Eingabe

Diese Datei kann mit jedem Editor oder Word Processor erstellt werden, wenn dieser nur 7-bit ASCII-Charakter also keine Formatierungszeichen wie Kursiv- oder Fett-Text verwendet. Alle modernen Word Processoren erlauben einen Export eines Schriftstücks als ASCII-Text. Jede Linie muss einzeln mit ⏪ abgeschlossen werden. Der Text darf also nicht kontinuierlich auf die nächste Zeile übergehen ("wordwrap"), wie das die Word Processoren spontan machen.

Wenn Sie z.B. TurboPascal eingerichtet haben, so ist der darin eingebaute Editor für das Schreiben von Programmen auch für diese Aufgabe geeignet. Sie müssen dem erzeugten Text nur die Extension ".vib" verpassen.

Da der Input "von Hand" und ab Disk-File genau gleich aussieht, können die folgenden Beispiele als "Masken" für beide Modalitäten dienen.

Beispiele: Die Input-Dateien für H₂O und CH₄ werden unten gegeben. (Kommentare auf der rechten Seite der Inputdaten sind nicht einzutippen!). Leerzeilen, welche verschiedene Abschnitte der Eingabe separieren, sind für Ihre Eingabe nicht nötig. Alle Buchstaben müssen in Grossschreibweise erscheinen.

```

File H2O.vib:           Kommentar
3                       Anzahl Atome
16.0                   Masse des Atoms No. 1, O
1.0                    Masse des Atoms No. 2, H
1.0                    Masse des Atoms No. 3, H
0.0    0.0    0.0      x,y,z, Koordinaten des Atoms No. 1, Å
0.76   0.59   0.0      x,y,z, Koordinaten des Atoms No. 2
-0.76  0.59   0.0      x,y,z, Koordinaten des Atoms No. 3

3                       Anzahl vibratorischer Koordinaten
S 2 1                  Koord. 1 = Streck: Atom 2 und 1  H-O
S 1 3                  Koord. 2 = Streck: Atom 1 und 3  O-H
B 1 2 3                Koord. 3 = Biege:  Atom 1='O' Spitze des <HOH
7.7                    Kraft-Konstante f11 *)
-0.097                 Kraft-Konstante f12
0.0                    Kraft-Konstante f13
7.7                    Kraft-Konstante f22
0.0                    Kraft-Konstante f23
0.7                    Kraft-Konstante f33

3                       Anzahl der folgenden drei Kommandos
2 H MCS                Move zu Atom 2, draw 'H' und Small Circle
1 O DCL                Draw zu Atom 1, draw 'O' und Large Circle
3 H DCS                Draw zu Atom 3, draw 'H' und Small Circle
                       {Symbol "0" vermeidet Atomsymbol, s. CH4}
                       'Move' ist äquivalent zu 'pen-up'   { bei
                       'Draw' ist äquivalent zu 'pen-down' {Plottern

```

*) Die Kraftkonstanten bilden eine symmetrische Matrix. Nur das obere Dreieck wird wie folgt verwendet (s.z.B. F.A.Cotton: "Chemical Applications of Group Theory" oder die Bücher von Wilson, Decius & Cross oder G.Herzberg):

allgem. Matrix der Vibrations Koordinaten				Matrix mit den Kraftkonstanten des Wasser Moleküls in 1.0e-5 mdyn/cm			
	δq_1	δq_2	$\delta \Theta$		$\delta d(\text{HO})$	$\delta d(\text{OH})$	$\delta \Theta(\text{HOH})$
δq_1	f11	f12	f13	$\delta d(\text{HO})$	7.7	-0.097	0
δq_2		f22	f23	$\delta d(\text{OH})$		7.7	0
$\delta \Theta$			f33	$\delta \Theta(\text{HOH})$			0.7
					streck-	streck-	biege-Schwingung

Für eine qualitativ korrekte Darstellung des vibratorischen Problems genügt es, die Hauptdiagonalelemente der Kraftkonstanten-Matrix anzugeben. Die Aussen-diagonalelemente enthalten die sogenannten Kopplungskonstanten zwischen den Normalschwingungen. Diese sind meist klein und verschwinden sogar, wenn die Idealisierung harmonischer Normalschwingungen zutrifft.

File *CH4.vib*:

Die Aussendiagonalelemente der Kraftkonstantenmatrix werden weggelassen, was kleine Abweichungen zu den publizierten Frequenzen ergibt.

```

5                      Anzahl Atome
12.0                   Massen
 1.0
 1.0
 1.0
 1.0
0.0      0.0      0.0      Kartesische Koordinaten
0.0      0.0      1.093     in Å
0.0     -1.0305  -0.3643
0.8924   0.51525 -0.3643
-0.8924   0.51525 -0.3643

9                      Anzahl Normalschwingungen
S 1 2                  streck-
S 1 3                  streck-Schwingungen
S 1 4                  streck-
S 1 5                  streck-
B 1 2 3                biege-      Atom 1 = 'C' ist Scheitel für
B 1 2 4                biege-      alle Biegeschwingungen und
B 1 2 5                biege-Schw. muss erste Zahl nach B sein;
B 1 3 4                biege-      Die Biegekoordinaten sind also
B 1 3 5                biege-      Winkel, mit C an der Spitze

```

B 1 4 5 ist überzählig, da die anderen 5 Biegeschwingungen diese enthalten. Im Tetraeder sind nur 5 Winkel mit dem Zentralatom als Scheitelpunkt linear voneinander unabhängig. Wenn also 5 Winkel bestimmt sind, so ist der sechste gegeben. Darum können es auch nur 5 unabhängige Biegeschwingungen sein.

Die Matrix der Kraftkonstanten kann auch in der "langen" dreieckigen Form geschrieben werden:

```

5.04  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  streck
      5.04  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  streck
            5.04  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  streck
                  5.04  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  streck
                        0.703  0.0  0.0  0.0  0.0  biege
                              0.703  0.0  0.0  0.0  biege
                                    0.703  0.0  0.0  biege
                                          0.703  0.0  biege
                                                0.703  biege

```

```

6                      Anzahl der folgenden Kommandos
2 H MCS                Move zu atom 2, draw 'H' und Small Circle
1 C DCL                Draw zu atom 1, draw 'C' und Large Circle
3 H DCS                Draw zu atom 3, draw 'H' und Small Circle
4 H MCS                Move zu atom 4, draw 'H' und Small Circle
1 0 D                  Draw zu atom 1, "0" zeichnet nur Linie
5 H DCS                Draw zu Atom 5, draw 'H' and Small Circle

```

3) SPIN

Zweck: Erzeuge NMR-Spektren von Systemen mit bis zu 8 Kernen mit Spin $1/2$ durch Eingabe der notwendigen Anzahl "Chemical shifts" und Spin-Spin Kopplungskonstanten. Berechne die exakte Lösung des Spinsystem-Eigenwertproblems. Berechne daraus das Spektrum und speichere Übergangs-Frequenzen und -Intensitäten in einer Datei für den späteren Aufruf im Zeichenprogramm *NMRPLOT*.

Methode: Die exakte *Hamilton-Matrix* wird in Blockform erzeugt. Jeder Block wird einzeln diagonalisiert. Dann werden die Übergangsmatrizen berechnet und alle erlaubten Übergänge nach Frequenz und Intensität bestimmt.

Optionen: Das Programm verlangt die Beantwortung mehrere Fragen, die im Kontext klar und verständlich sind. Nur die erste benötigt vielleicht einen Kommentar: Das Programm kann die *Basis-Spinfunktionen* zeigen, welche es braucht, um die Linearkombinationen der Lösungseigenfunktionen aufzubauen. Für jede Basisfunktion gibt es ein Energieniveau im Spinsystem. Es können nur Niveaus spektral kombinieren, deren F_z -Wert um ± 1 verschieden sind. Man sieht also aus der Übersicht der Basisfunktionen, welche nach F_z -Werten geordnet sind, bereits das Grundmuster ("0te Ordnung") des entstehenden Spektrums. Für mehr als 6 Spins wird diese Übersicht jedoch auf zwei oder mehrere Bildschirme verteilt. F_z ist die z -Komponente des Totalkernspins.

4) NMRPLOT

Graphische Darstellung von erzeugten NMR-Spektren

Zweck: Erzeuge ein NMR-Spektrum mit dem Program *SPIN* und speichere die Frequenzen und Intensitäten in einer Datei. Rufe dann diese Programm auf, um einen Linien- oder Stick-Plot des Spektrums zu erhalten. Das Spektrum wird gleichzeitig integriert, sodass man die Anzahl Spins, welche zu einer einigermassen isolierten Liniengruppe beitragen, ablesen kann.

Input: Es wird die Angabe der Linienbreite verlangt. Wählen Sie den Default-Wert des Programms. Wenn bei mehreren Spins die Linien damit zu breit werden, sollten Sie auf die Frage *Another Plot (Y/..)* mit *Y* antworten. Sie können dann eine kleinere Linienbreite angeben und das Spektrum nochmals zeichnen. Sie vermögen auch spektrale Ausschnitte fast beliebig vergrößert herauszuploten. Dabei geht wegen beschränkter numerischer Präzision der genaue Integralwert jedoch verloren.