

1. Phasendiagramm des Wasserstoffs und die Tücken der Speicherung

1. Beschriften Sie Kurven und Punkte des Phasendiagramms.

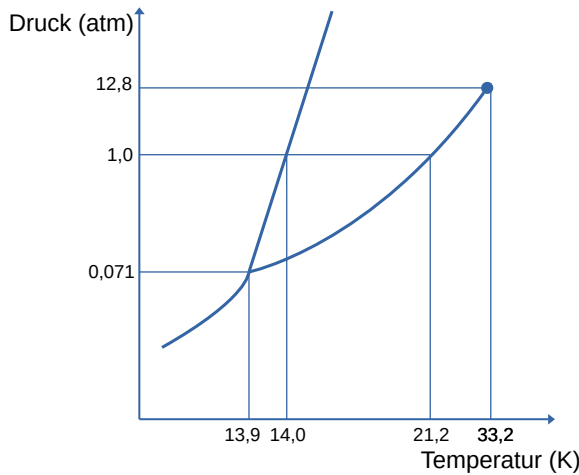


Abb. 1.1: Ausschnitt aus Phasendiagramm (nicht-linear!). Q: e.W.

In günstigen Fällen kann man ein Gas auch bei Raumtemperatur zu einer Flüssigkeit komprimieren. Sie besitzen deutlich höhere Dichten als Gase. So kann pro Volumen eine größere Masse gespeichert werden. Man kann durch Schütteln leicht feststellen, dass beispielsweise in einer Campinggaskartusche, einer Propangasflasche oder einem Feuerzeug **Flüssiggas** vorliegt.

Das Phasendiagramm von Wasserstoff zeigt allerdings, dass überhalb von ca. 33 K (-240 °C), der **kritischen Temperatur**, auch bei noch so hohen Drücken keine Verflüssigung

möglich ist. Flüssiger Wasserstoff kann also nur bei sehr tiefen Temperaturen gespeichert werden. Große Probleme bereitet hier allerdings die Wärmeisolation. Der nicht vollständig zu verhindernde Wärmedurchtritt von außen führt zum Sieden, ja nach Druck im Tank liegt die Siedetemperatur bei 21 bis 33 Kelvin (siehe Abb. 1.1)! Der Überdruck muss über Ventile abgelassen werden. Flüssigwasserstofftanks (liquid H₂, LH₂) findet man deshalb kaum. Raketen, wie die europäische Ariane 6 nutzen LH₂ gemeinsam mit LO₂ als Brennstoffspeicher.

Bei Fahrzeugen speichert man Wasserstoff deshalb lieber als Druckgas. Damit in den Tank akzeptable Massen hineinpassen, der gelagerte Wasserstoffgas also eine hohe Dichte hat, werden bei Raumtemperatur allerdings Drücke von 700 bis 1000 bar benötigt. Die kleinen H₂-Moleküle besitzen jedoch extremes Diffusionsvermögen, auch durch feste Metalle. Es ist schwierig einen Druckgasbehälter bei so hohem H₂-Druck dicht zu bekommen.

Ist man bereit mit hohem Energieaufwand die Lagertemperatur Gases zusätzlich stark abzusenken, so passt zumindest mehr H₂-Gas in den Tank („**cryo compressed**“, siehe Abb. 1.2).

Man vermeidet diese technischen Probleme, wenn man Wasserstoff chemisch speichert, doch dazu erst später....!

2. Interpretieren Sie Abb. 1.2 [nicht relevant für Abschlussprüfung, wohl aber für Klassenarbeiten]

Leitfragen: Dichte von LH₂ bei Normdruck? Dichte im Wasserstofftank von Autos? Dichte bei Normbedingungen??

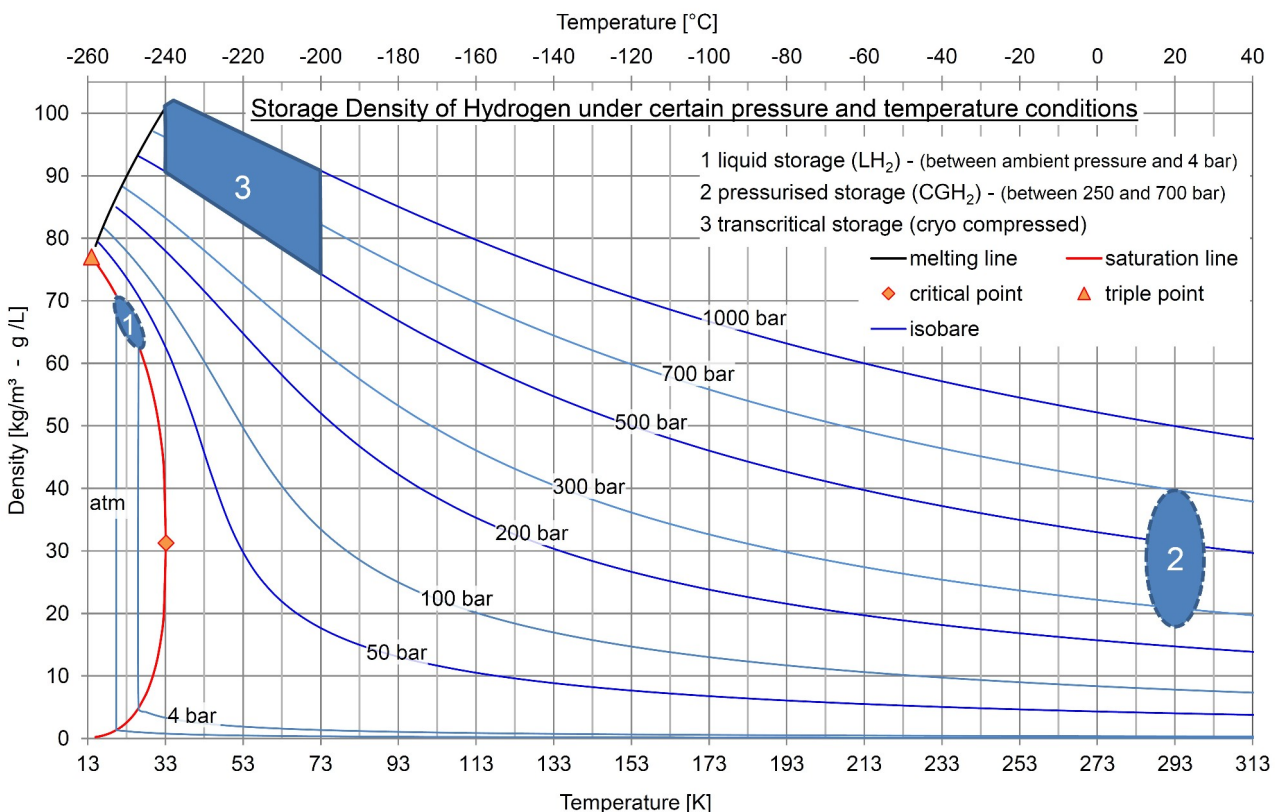


Abb. 1.2: Verschiedene H₂-Speicherstrategien. Q: commons.wikimedia.org. ILK Dresden, Moritz Kuhn

2. ortho- und para-Wasserstoff

Für Prüfung wichtig: Die beiden Formen kennen und die Schwierigkeiten bei LH₂-Herstellung erklären können. **nicht wichtig:** Erklären der 25% vs. 75%-Anteile

Unter normalen Bedingungen ist Wasserstoff (H₂) ein Gemisch von Molekülen in zwei Zuständen, die sich in ihren Kernspins unterscheiden. Diese beiden Formen werden als **ortho-** und **para-Wasserstoff** bezeichnet. Beiden Formen unterscheiden sich in einigen physikalischen Eigenschaften.

Zur Erinnerung: Für Elektronen gibt es die *Hauptquantenzahl* (*n*, „Schalennummer“) die nur ganzzahlige Werte annehmen kann (1,2,3,...). Für eine gegebenes *n* gibt es die *Nebenquantenzahl* *l*, die Werte *l* = 0 bis *n*-1 annehmen kann. z.B. 2. Schale (*n*=2): *l* = 0 (s-Orbital) und *l* = 1 (p-Orbitale). Für eine gegebene *l*, gibt es noch die *magnetische Quantenzahl* *m*, die Werte von *m* = -*l* bis +*l* annehmen kann. So gibt es für *p*-Orbitale (*l* = 1), die Werte *m* = -1, *m* = 0 und *m* = +1. Es gibt deshalb 3 *p*-Orbitale. Elektronen besitzen die Spinquantenzahl *s* = +½ oder *s* = -½.

Genauso wie Elektronen, lassen sich auch andere kleinste Teilchen, z.B. Atomkerne oder Protonen, mit Quantenzahlen beschreiben. Wie Elektronen, so besitzen auch Protonen ausschließlich die *Spinquantenzahl* *s* = +½ oder *s* = -½. In einem H₂-Molekül befinden sich die beiden Atomkerne (Protonen) in *Resonanz*, d.h. wechselwirken zusammen. Dies führt dazu, dass nur 2 Formen möglich sind:

ortho-Wasserstoff: Beide Kernspins des H₂-Moleküls haben bei ortho-Wasserstoff die gleiche Orientierung (**parallele Kernspins**), entweder beide *s* = +½ oder beide *s* = -½. Insgesamt resultiert für das Molekül also ein Gesamtspin von *I* = 1 (½ + ½ = 1 oder |-½ + -½| = 1). Da die *magnetische Kernspinquantenzahl* auch hier Werte von *M* = -*I* bis +*I* annehmen kann, gibt es für *I* = 1 also drei mögliche Zustände die besetzt werden können: *M* = -1, 0 und +1.

para-Wasserstoff: Beide Kernspins haben bei para-H₂ gegensätzliche Orientierung (**antiparallele Kernspins**), also der eine Kern *s* = +½ und der andere Kern *s* = -½. Insgesamt resultiert in der Summe ein Gesamtspin von *I* = +½ + -½ = 0. Die **magnetische Kernspinquantenzahl** kann also nur den *M* = 0 annehmen. Es gibt also nur 1 möglichen p-H₂-Zustand der besetzt werden kann.

Es gibt 3 mögliche ortho- und 1 möglichen para-Zustand.

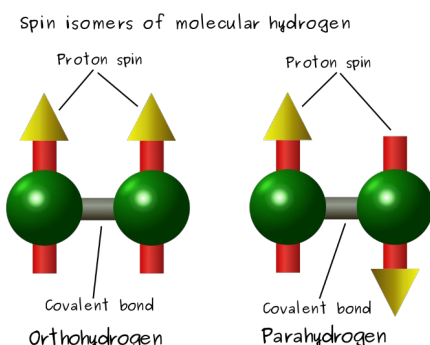


Abb. 2.1 Mögliche Kernzustände von H₂. Q: wikipedia.org. A: Xaa

Die beiden Molekülzustände hängen über eine Gleichgewichtsbeziehung miteinander zusammen



Im reinen H₂-Gas dauert bei tiefen Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichts viele Wochen, da die direkte Umwandlung der beiden Formen ineinander nach den Gesetzen der Quantenmechanik (Erhaltung des Kernspins) nicht möglich ist. Eine Umwandlung kann durch geeignete Kollisionspartner, die als Katalysatoren wirken, erheblich beschleunigt werden, beispielsweise Aktivkohle oder in kondensierter Phasen (flüssig, fest) benachbarte H₂-Moleküle. Die GG-Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur ergibt folgendes Bild:

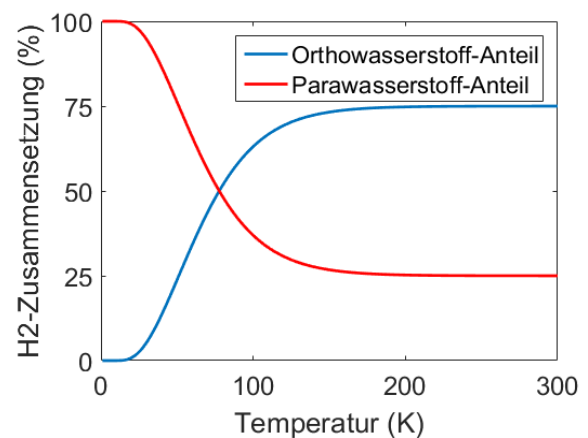


Abb. 2.2: Anteile an o- und p-H₂. Q: commons.wikimedia.org. A: Schmidan

Interpretation von Abb. 2.2: Angefangen bei 0 Kelvin werden erst die energieärmeren *para*-Zustände besetzt (100% Anteil). Mit steigender Temperatur kommt so viel Energie in das System, dass zunehmend auch *ortho*-Zustände besetzt werden. Bei hohen Temperaturen und auch schon bei Raumtemperatur verteilt sich die Besetzung der Möglichkeiten folgend zu 75% (¾) auf o-H₂-Zustände und 25% (¼) auf p-H₂-Zustände, entsprechend dem 25%-75%-Möglichkeitenverhältnis folgt. Über den 25%-Anteil hinaus kann der Anteil der *ortho*-Form im Gleichgewicht nicht gesteigert werden!

Bei der industriellen Herstellung von flüssigem Wasserstoff, beispielsweise zu Speicherzwecken, spielt der Übergang zwischen o- und p-Wasserstoff eine wichtige Rolle, weil bei der Temperatur der Verflüssigung das Gleichgewicht stark auf Seite der *para*-Form liegt. Beim Abkühlen kommt es zur Umwandlung von *ortho*- in *para*-Wasserstoff. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt im Gaszustand ohne Hilfsmittel jedoch zeitverzögert. Deshalb stellt sich erst im kondensierten Zustand das Gleichgewicht schnell ein, so dass in der frisch hergestellten Flüssigkeit Umwandlungswärme frei wird (vgl. *Reaktionsgleichung oben*). Damit die dabei frei werdende Wärme nicht gleich einen Teil der gewonnenen Flüssigkeit wieder verdampfen lässt (Verdampfungsenthalpie von H₂(l) beträgt lediglich 0,9 kJ/mol!), beschleunigt man die

ständige und schnelle Einstellung des ortho-para-Gleichgewichts schon im gasförmigen Zustand, durch den Einsatz von Katalysatoren, wie etwa Aktivkohle.

Neben den **Protium-Atomen** verfügen auch **Deuterium-** und **Tritium-Atome** über diese beiden Kernspinarten. So sind bei (fast) allen möglichen Isotopenzusammensetzungen der Moleküle, solche Unterscheidungen in ortho -und para-Formen möglich.

2.1 Interpretieren Sie die GG-Reaktionsgleichung ($oH_2 \rightleftharpoons pH_2$) bzgl. des Prinzips des kleinsten Zwangs.

2.2 Erklären Sie den Unterschied im Atombau zwischen Protium, Deuterium und Tritium.

Für Klassenarbeit und Prüfung nicht wichtig:

- Auch beim Wasser (H_2O) gibt es die beiden Formen. Beim ortho- H_2O sind die Kernspins der beiden H-Atome gleichsinnig, beim para- H_2O entgegengesetzt. Unterschiede in den Eigenschaften zwischen beiden Formen sind jedoch kaum vorhanden.

Merkschema/Eselsbrücke

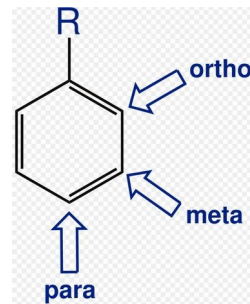
„Wie kann ich mir merken, was ortho- und was para- H_2 ist“?

"ortho" steht immer für "in Übereinstimmung" oder "recht" oder "richtig". Beispiele:

- **Ortho**-graphie = richtige Schreibweise, Rechtschreibung
- **ortho**-gonal = rechter Winkel, rechtwinklig
- **ortho**-Position = am Aromaten auf übereinstimmender (d.h. der selben) Seite
- **ortho- H_2 : Übereinstimmende Kernspins**
- **ortho**-dox = rechtgläubig, in Übereinstimmung mit Glaubensgrundsätzen

"para": steht immer für "im Gegensatz stehend", "abseits" oder "daneben". Beispiele:

- **para**-noid: Im Gegensatz zur Vernunft
- **para**-normal: Wider normalen Verhaltens.
- **para**-lell: Gerade die neben einer anderen liegt, und diese niemals schneidet.
- **Para**-llaxenfehler: Ablesefehler durch unterschiedlichen Blickwinkel (der Augen)
- **para- H_2 : Entgegengesetzte Kernspins**
- para-Position: am aromatischen Ring entgegengesetzt.



Q: wikicommons. A: Holger87