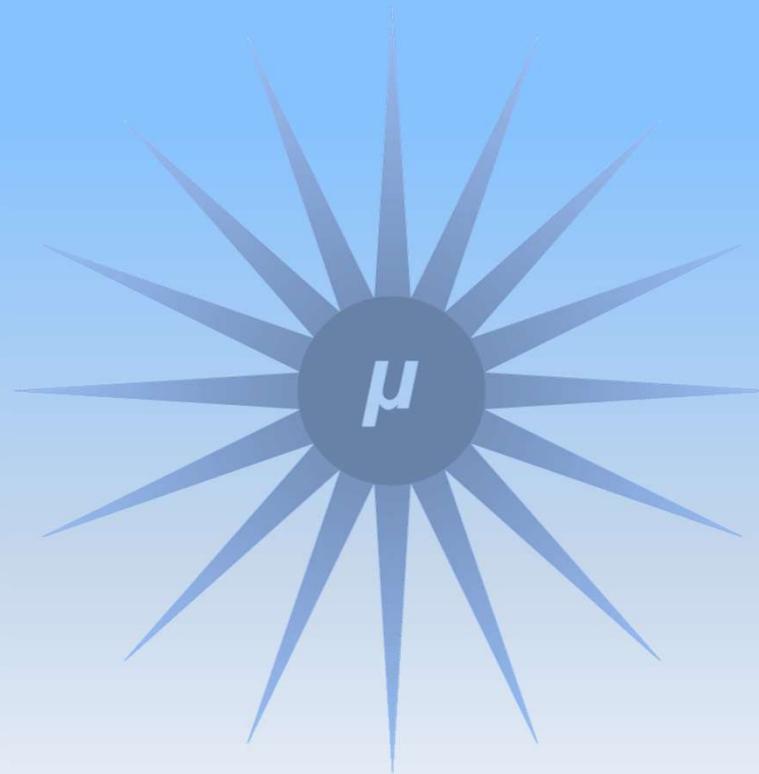


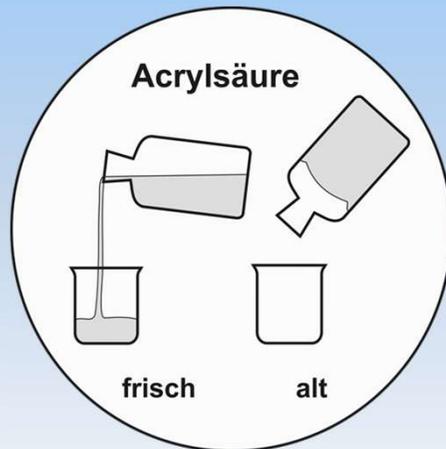
5. Chemisches Potenzial



Chemisches Potenzial als Grundbegriff

Ausgangspunkt: Alltagserfahrung, dass die uns umgebenden Dinge sich gestaltlich wie auch stofflich mehr oder weniger schnell verändern (HERAKLIT: „Alles fließt – nichts besteht“), z. B.

- Brot wird trocken,
- Papier vergilbt,
- Gesteine verwittern,
- Eisen rostet usw.



Es altern aber auch

- luft- und lichtdicht eingeschlossene Lebensmittel und Chemikalien
- oder es wandelt sich um**
- niedermolekularer weißer in hochmolekularen roten Phosphor

Chemisches Potenzial als Grundbegriff

Fazit: nicht eine Wechselbeziehung zwischen Reaktionspartnern
 Motor stofflicher Änderungen, sondern Stoffe neigen von sich aus
 dazu, sich umzubilden, d. h., jedem Stoff ist ein ihm eigener
 „*Umbildungstrieb*“ zuzuschreiben

Beispiel: Übergang des weißen in roten Phosphor so zu verstehen,
 dass weiße Zustandsart die stärkere Neigung besitzt, sich stofflich zu
 verändern, und dadurch Bildung der roten Form gegen deren Neigung
 zur Umbildung erzwingt

Das chemische Potenzial kann aufgefasst werden

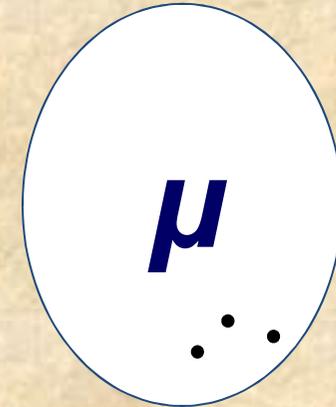
als ein *Maß für den Umbildungstrieb* eines Stoffes



Grundlage für *phänomenologische Charakterisierung*
 im Sinne eines „Steckbriefs“

Wanted

- ◆ Die Neigung eines Stoffes
 - sich mit anderen Substanzen *umzusetzen*,
 - sich in eine andere Zustandsart *umzuwandeln*,
 - sich im Raum *umzuverteilen*,
 lässt sich durch ein und dieselbe Größe – sein **chemisches Potenzial μ** – ausdrücken.
- ◆ Die Stärke dieser Neigung, d. h., der Zahlenwert von μ
 - wird durch die *Art* des Stoffes bestimmt
 - und durch das *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, ...),
 - aber nicht durch die Art der Reaktionspartner oder Produkte.
- ◆ Eine *Umsetzung*, *Umwandlung*, *Umverteilung* kann freiwillig nur eintreten, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, d. h., es existiert ein



Potenzialgefälle: $\sum_{\text{Ausc.}} \mu_i > \sum_{\text{End}} \mu_j$

Grundmerkmale des chemischen Potentials

Stärke des Umbildungstriebes und damit Zahlenwert von μ_B hängt einmal von der *Art* des Stoffes B ab

Art eines Stoffes bestimmt durch chemische Zusammensetzung, charakterisiert durch Gehaltsformel, aber auch durch Aggregatzustand, Kristallstruktur usw.

Stärke des Umbildungstriebes hängt darüber hinaus aber auch von dem *Umfeld* ab, in dem der Stoff sich befindet

Umfeld = Gesamtheit von Parametern wie Temperatur T , Druck p , Konzentration c , Art des Lösemittels L , Art und Mengenanteile der Mischungspartner usw., die nötig sind, um die Umgebung eindeutig zu kennzeichnen, in der B vorliegt; um diese Abhängigkeiten auszudrücken, schreiben wir etwa

$$\mu_B(T, p, c, \dots, L, \dots) \quad \text{oder} \quad \mu(B, T, p, c, \dots, L, \dots)$$

Ausschütteln von Iod

4.3

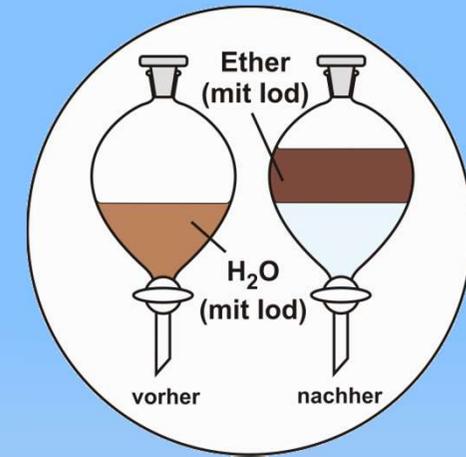


Versuchsdurchführung:

Eine bräunliche Lösung von Iod in Wasser wird mit Ether ausgeschüttelt.

Beobachtung:

Man erhält eine klare Wasserschicht und darüber eine braune Etherschicht.



Erklärung:

Wegen der Eigenfärbung des gelösten Iods ist gut zu erkennen, wo es sich aufhält. Iod bevorzugt offensichtlich als Umfeld Ether gegenüber Wasser; der Umbildungstrieb und damit das chemische Potenzial des Iods ist (unter sonst gleichen Umständen) in Wasser höher als in Ether.

Gewicht als Vorbild

Dass es leichte und schwere Dinge gibt, gehört zu unser aller Alltagserfahrung. Der Umgang mit Waage und Wägestücken ist jedermann geläufig – auch ohne Schulchemie und -physik.



Das Gewicht G – der „Trieb“ eines Gegenstandes, zu Boden zu sinken – kann daher als einfaches Muster für die *Metrisierung* einer Eigenschaft und damit für die Definition einer physikalischen Größe dienen.

Das Spiel der Gewichtskräfte an einer Waage ist zudem ein gern benutztes Vorbild für die Einstellung stofflicher Gleichgewichte, ja, für stoffliche Vorgänge überhaupt.

Gewicht als Vorbild

Nach welcher Seite die Wippe sich neigt, bestimmt allein die Summe der Gewichte G – positive wie negative – auf jeder Seite.



allgemein:

Die linke Seite gewinnt, wenn $G(B) + G(B') + \dots > G(D) + G(D') + \dots$

Gleichgewicht herrscht, wenn $G(B) + G(B') + \dots = G(D) + G(D') + \dots$

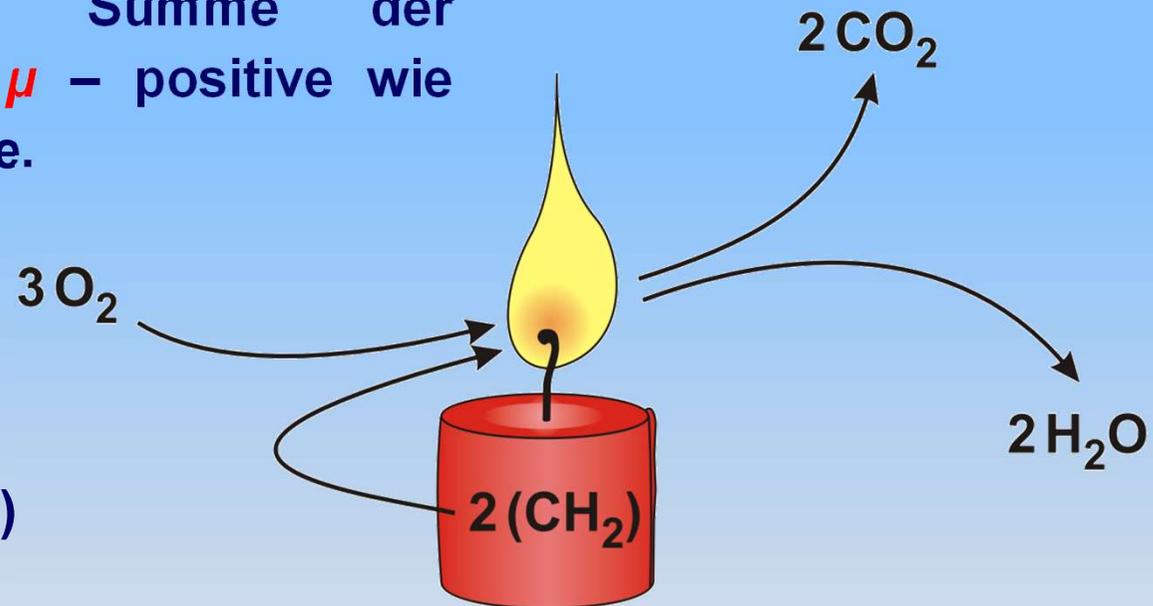
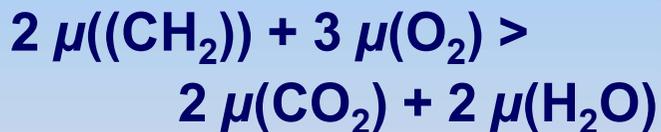
Wettstreit der Stoffe

Nach welcher Seite eine Umsetzung strebt,



bestimmt allein die Summe der **chemischen Potenziale μ** – positive wie negative – auf jeder Seite.

Die Kerze brennt, weil



allgemein:

Die linke Seite „gewinnt“, wenn



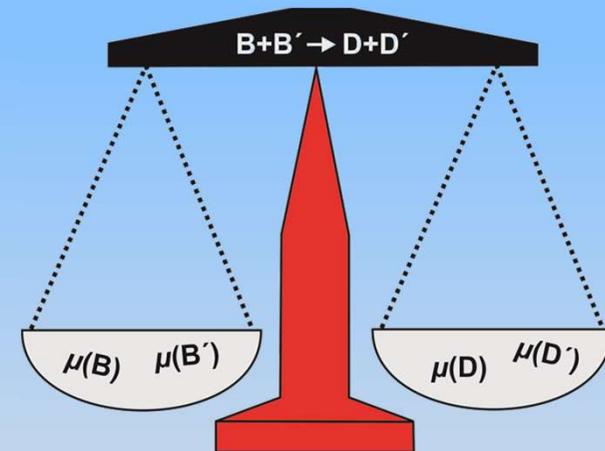
Gleichgewicht herrscht, wenn



Metrisierung des chemischen Potenzials

Das *chemische Potenzial* eines Stoffes kann man auffassen als Ausdruck seines *Bestrebens zur Umbildung*. Ein Maß μ dafür kann man im Prinzip nach dem Vorbild des Gewichtsmaßes festlegen.

Jede ausführbare Reaktion stellt gleichsam eine *Waage* dar, die den Vergleich von Potenzialwerten oder ihrer Summen zulässt. Allerdings scheitert eine Messung vielfach an irgendwelchen *Hemmungen*, also daran, dass die Waage „klemmt“.



Besteht ein Potenzialgefälle von der linken Seite zur rechten Seite, heißt das nur, dass der Vorgang prinzipiell freiwillig in diese Richtung ablaufen *kann*, aber noch nicht, dass er wirklich ablaufen *wird*. Das Vorliegen eines Potenzialgefälles ist damit eine *notwendige*, aber *keine hinreichende* Bedingung für die betrachtete Umbildung.

Metrisierung des chemischen Potenzials

Dass eine Umbildung in die eine oder andere Richtung strebt, heißt nicht, dass die Gegenrichtung unmöglich ist, nur geschieht das **nicht freiwillig**. Sand rieselt von selbst nur abwärts, aber ein steifer Wüstenwind kann ihn zu hohen Dünen auftürmen.



Wasserstoff und Sauerstoff haben ein starkes Bestreben, in Wasser überzugehen (Knallgasreaktion). Der umgekehrte Vorgang läuft unter Zimmerbedingungen nicht von selbst ab, kann aber z.B. in einer Elektrolysezelle erzwungen werden.

Die Voraussage stofflicher Umbildungen aufgrund der chemischen Potenziale setzt voraus, dass keine Hemmungen den Vorgang verhindern und dass keine „fremden Kräfte“ im Spiele sind.

Bezugsniveau des chemischen Potenzials

Wie der Temperatur, kann man auch dem chemischen Potenzial einen absoluten Nullpunkt zuordnen. Im Prinzip könnte man also die Absolutwerte benutzen; diese sind jedoch enorm groß und auch gar nicht genau genug bekannt.

Aber auch Bergeshöhen pflegt man nicht gegenüber dem Erdmittelpunkt anzugeben, sondern gegenüber dem Meeresspiegel,

Temperaturen im Alltag nicht gegenüber dem absoluten Nullpunkt, sondern gegenüber dem Gefrierpunkt des Wassers.

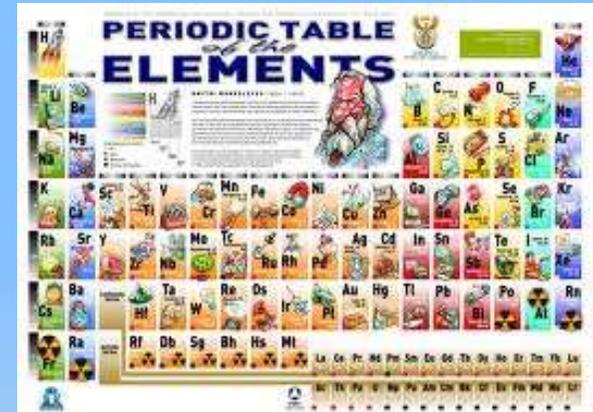


Ähnlich ist es zweckmäßig, für die Werte des chemischen Potenzials ein bequemes Bezugsniveau zu wählen, da man Differenzen von μ mit viel größerer Genauigkeit als Absolutwerte bestimmen kann.

Benutzt wird die SI-kohärente Einheit „*Gibbs*“, kurz **G**.

Elemente als „Nullpegel“

Solange man – wie in der gesamten Chemie – Elementumwandlungen ausschließt, genügt es, sich auf die üblichen *Grundstoffe*, die *Elemente*, zu beziehen, denn die Werte der chemischen Potenziale von Stoffen, die aus Grundstoffen zusammengesetzt sind, stehen mit denen der Grundstoffe in Beziehung.



Da ein Element auf chemischem Wege nicht in ein anderes umgewandelt werden kann, lassen sich die Werte der chemischen Potenziale der verschiedenen Elemente jedoch untereinander nicht in Beziehung setzen, d.h. das Bezugsniveau des chemischen Potenzials kann im Prinzip für jedes Element gesondert festgelegt werden, der Einfachheit halber werden jedoch die *chemischen Potenziale aller Elemente gleich null gesetzt*.

Elemente als „Nullpegel“

Der Zustand eines Elements hängt nun davon ab, welche Temperatur und welcher Druck herrscht, aber auch davon, ob etwa Wasserstoff in atomarer oder molekularer Form auftritt, Kohlenstoff als Graphit oder Diamant usw.

Als leicht zu reproduzierenden Bezugszustand wählt man den Zustand, in dem das jeweilige Element in „reiner Form“ und natürlicher Isotopenzusammensetzung unter chemischen *Normbedingungen* (d. h. **298 K** und **100 kPa**) in seiner dabei stabilsten Modifikation vorliegt.

Die μ -Werte unter Normbedingungen werden generell mit μ^\ominus bezeichnet. Es gilt somit, wenn E ein beliebiges Element (in seiner stabilsten Modifikation) bedeutet:

$$\mu^\ominus(E) = 0$$

Stoffe aller Art

Das chemische Potenzial μ eines beliebigen reinen Stoffes hängt natürlich selbst von Temperatur, Druck (und gegebenenfalls anderen Parametern) ab, $\mu(T, p, \dots)$. In der Chemie ist es daher üblich, die Potentiale der Stoffe (bezogen auf die sie bildenden Grundstoffe, die *Elemente*) in Form von *Normwerten* μ^\ominus , d.h. den Werten für 298 K und 100 kPa, zu tabellieren.

Man kann nicht nur bei wohldefinierten Chemikalien von chemischen Potenzialen sprechen, sondern auch bei aus dem Alltagsleben bekannten Stoffen wie Holz. Voraussetzung für die Angabe eines Potenzialwertes ist allerdings stets, dass man dem entsprechenden „Stoff“ eine für alle Rechnungen verbindliche (mittlere) Gehaltsformel zuweisen kann, welche die Zusammensetzung aus den Elementen erkennen lässt. Auch könnte man natürlich nur ungefähre Werte für μ angeben.

Werte des chemischen Potentials

Reine Stoffe unter Normbedingungen (298 K, 100 kPa)

Stoff	Formel	μ^\ominus/kJG
Eisen	Fe s	0
Fichtenholz	$\approx \text{C}_{0,32}\text{H}_{0,47}\text{O}_{0,21}$ s	≈ -30
Wasser	H ₂ O l	-237
W.dampf	H ₂ O g	-229
Kochsalz	NaCl s	-384
Marmor	CaCO ₃ s	-1128
Zucker	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ s	-1544
Paraffin	$\approx (\text{CH}_2)$ s	+4
Benzol	C ₆ H ₆ l	+125
Acetylen	C ₂ H ₂ g	+210

Der Potenzialwert 0 z.B. für Fe bedeutet nicht, dass es keinen „Umtrieb“ hätte, sondern nur, dass man diesen Wert als Nullpegel benutzt.

Die μ -Werte reiner Stoffe hängen auch vom Aggregatzustand, der Kristallstruktur usw. ab \Rightarrow Kennzeichnung durch entsprechende Zusätze wie |s, |l, |g, ... erforderlich

Gelöste Stoffe

Das Potenzial eines Stoffes B ändert sich, wenn man ihn in ein anderes Umfeld bringt, z.B. indem man ihn auflöst. Dabei kommt es nicht nur auf die Art des Lösemittels an, sondern auch auf den Gehalt von B.

Bei einem gelösten Stoff – wir denken uns stets Wasser als Lösemittel, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist – muss neben p und T daher zusätzlich die Konzentration c festgelegt werden. Als üblicher Bezugswert gilt **1 kmol m⁻³** (= 1 mol L⁻¹). Zur formelmäßigen Kennzeichnung des Zustandes verwenden wir das Kürzel **|w**.

Wir fassen zusammen:

$$\mu^\ominus = \mu(p^\ominus, T^\ominus)$$

bei reinen Stoffen

$$T^\ominus = 298 \text{ K}$$

$$\mu^\ominus = \mu(p^\ominus, T^\ominus, c^\ominus)$$

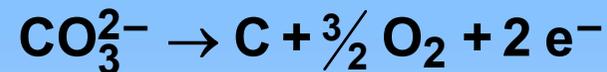
bei gelösten Stoffen

$$p^\ominus = 100 \text{ kPa}$$

$$c^\ominus = 1 \text{ kmol m}^{-3}$$

Geladene Stoffe

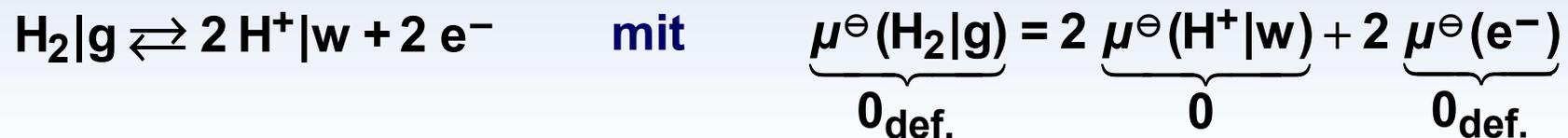
Auch einer Gesamtheit von Ionen kann man ein chemisches Potenzial zuordnen. Wenn man Ionen einer Art in die (neutralen) Elemente zerlegt, bleibt eine positive oder negative Menge n_e an Elektronen übrig, z.B.:



Elektronen erscheinen als Art zusätzliches Element, dem man in einem Bezugszustand den Wert $\mu^\ominus = 0$ zuordnen könnte. Da Elektronen im freien Zustand in der Chemie keine Rolle spielen, wird der Wert für $\mu^\ominus(\text{e}^-)$ mittelbar so festgelegt, dass die am häufigsten auftauchende Ionenart, H^+ , in wässriger Lösung (unter Normbedingungen) den μ^\ominus -Wert null bekommt:

$$\mu^\ominus(\text{H}^+|\text{w}) = 0$$

(vgl. System Wasserstoffgas/Wasserstoffionen:



Werte des chemischen Potentials

Gelöste Stoffe unter Normbedingungen (298 K, 100 kPa, 1 kmol m⁻³ in Wasser)

Stoff	Formel	μ^\ominus/kG
Zucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \text{w}$	-1565
Ammoniak	$\text{NH}_3 \text{w}$	-27
Iod	$\text{I}_2 \text{w}$	+16
Wasserstoff (I)	$\text{H}^+ \text{w}$	0
Calcium (II)	$\text{Ca}^{2+} \text{w}$	-554

Solange die Temperatur nicht mehr als ± 10 K und Druck und Konzentration nicht mehr als eine Zehnerpotenz von den Normwerten abweichen, bleiben die Potenzialänderungen meist in der Größenordnung von ± 6 kG, sodass wir die μ -Werte in diesem groben Rahmen als konstant betrachten können („nullte Näherung“).

Vorzeichen des chemischen Potenzials

Die meisten Potenzialwerte sind *negativ* (s. Tabellen). Ein Stoff mit negativem chemischen Potenzial kann freiwillig aus den Elementen entstehen, weil er einen schwächeren Umbildungstrieb besitzt als die Elemente, aus denen er besteht.

⇒ Die Mehrzahl der Stoffe neigt nicht zum Zerfall in die Elemente, sondern ist im Gegenteil bestrebt, aus diesen zu entstehen. Die meisten Stoffe sind also gegenüber einem solchen Zerfall *stabil*.

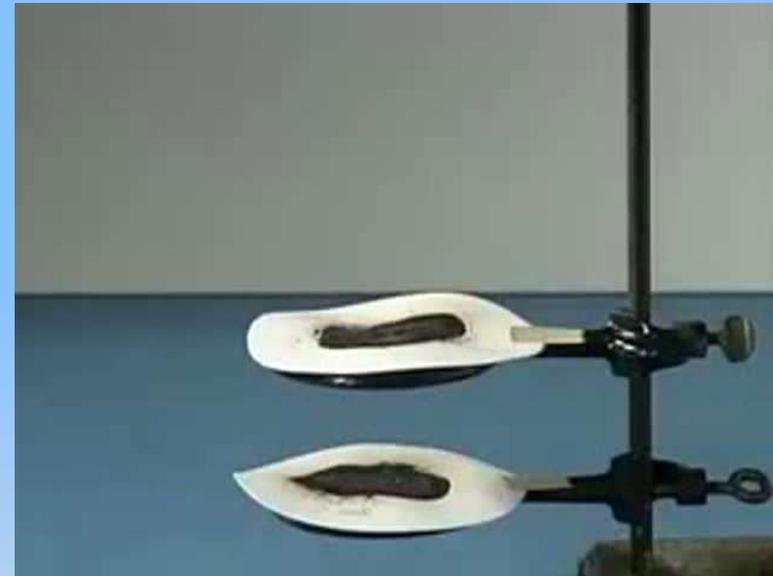
Ist das Potenzial dagegen *positiv*, so wird der Stoff zum Zerfall in die Elemente neigen. Eine solche Substanz ist *instabil* und damit etwa präparativ gar nicht fassbar oder immerhin *metastabil*, d.h., der Zerfall ist zwar prinzipiell freiwillig möglich, jedoch liegt eine Hemmung vor. Wird diese Hemmung überwunden, z.B. durch lokale Energiezufuhr oder den Einsatz eines Katalysators, dann reagiert der Stoff häufig sehr heftig, besonders, wenn der Wert von μ sehr groß ist.

Vorzeichen des chemischen Potentials

Versuch 4.4: Demonstration instabilen Verhaltens mit schwarzem Stickstofftriodid NI_3 ($\mu^\ominus \approx +300 \text{ kG}$), das in trockenem Zustand schon beim Berühren mit einer Feder unter scharfem Knall zerfällt



https://www.youtube.com/watch?v=zU46hQ_x00k



<https://www.youtube.com/watch?v=2KIAf936E90>

Intermezzo: „Wie man es nicht machen sollte ...“

Vorzeichen des chemischen Potentials

Nicht immer bedeutet ein positives μ , dass der Stoff explosiv sein muss. Benzol ist beispielsweise trotz eines μ^\ominus -Wertes von +125 kG recht beständig. Wir dürfen also aus der Möglichkeit einer Umbildung nicht ohne weiteres auch schließen, dass sie in einer bestimmten Zeitspanne ablaufen wird und betrage diese auch Jahre, Jahrtausende oder Jahrmillionen.

Chemisches Potenzial und Verhalten der Stoffe

Wie sich die Höhe des chemischen Potentials auf das Verhalten eines Stoffs gemeinhin auswirkt, kann man am besten beim Vergleich analoger Substanzen erkennen:

	CO ₂ g	NO ₂ g	ClO ₂ g
μ^\ominus/kG	-394	+52	+123

Das Gas CO₂ mit einem stark negativen μ^\ominus -Wert ist beständig und entsteht freiwillig aus Kohlenstoff und Sauerstoff; Kohlenstoff ist also „brennbar“.

NO₂ mit positivem μ^\ominus entsteht dagegen nicht von selbst aus N₂ und O₂, ist aber doch so beständig, dass man es gefahrlos handhaben kann.

ClO₂ schließlich mit seinem noch höheren chemischen Potenzial ist ausgesprochen explosiv.

Anwendung in der Chemie

wichtigste Anwendung des chemischen Potentials μ :

Voraussage, ob eine Stoffumbildung freiwillig ablaufen kann oder nicht!

Wie wir gesehen haben, ist eine chemische Reaktion



möglich, wenn gilt:

$$\mu(B) + \mu(B') + \dots > \mu(D) + \mu(D') + \dots$$

Wenn wir uns dafür interessieren, ob ein für uns unbekannter Vorgang freiwillig ablaufen kann, genügt es also, die entsprechenden μ -Werte aus geeigneten Tabellenwerken herauszusuchen und die Summe der Potentiale auf der rechten und der linken Seite der Umsatzformel zu vergleichen. Von selbst laufen die Vorgänge nur „bergab“, das heißt von links nach rechts, wenn die Summe der μ -Werte links größer ist als rechts.

Begriff des Antriebs

Voraussetzung für freiwilligen Ablauf eines Vorgangs auch:

$$\mu(B) + \mu(B') + \dots - \mu(D) - \mu(D') - \dots > 0.$$

Abkürzung der Aufsummierung durch Summenzeichen Σ

 **Fazit:**

Ausgangsstoffe → *Endstoffe freiwillig möglich, falls* $\sum_{\text{Auscg}} \mu_i - \sum_{\text{End}} \mu_j > 0$

es kommt weniger auf die Höhe der Potenziale selbst an, sondern auf den Potenzialunterschied zwischen den Stoffen im Ausgangs- und Endzustand ⇒ Differenz als selbstständige Größe eingeführt:

$$\mathcal{A} = \sum_{\text{Auscg}} \mu_i - \sum_{\text{End}} \mu_j$$

Größe \mathcal{A} **chemischer Antrieb** des Vorgangs (der Umsetzung, Umwandlung, Umverteilung usw.) oder kurz **Antrieb**

Antriebseinheit ebenfalls „Gibbs“

Begriff des Antriebs



Die Größe \mathcal{A} hat unter dem Namen *Affinität* eine Jahrhunderte alte Vorgeschichte. Die erste Tabelle mit Werten dieser Größe wurde bereits 1786 von Louis-Bernard GUYTON DE MARVEAU aufgestellt. Man hatte damals jedoch noch andere Vorstellungen über die Ursachen des stofflichen Wandels: Je „verwandter“ zwei Stoffe, desto stärker der Antrieb, sich zu verbinden. Ein Stoff A vermag einen anderen B aus einer Verbindung BD zu verdrängen, wenn er zu D eine größere Affinität zeigt als B zu D. Das tritt auch ein, wenn A bereits an einen Partner C locker gebunden ist, der dann frei wird für eine neue Partnerschaft: $AC + BD \rightarrow AD + BC$.

Ein positiver Antrieb, $\mathcal{A} > 0$, treibt eine Umbildung voran, solange noch Ausgangsstoffe vorhanden sind, ein negativer, $\mathcal{A} < 0$, zurück entgegen der Richtung, die der Reaktionspfeil anzeigt. $\mathcal{A} = 0$ bedeutet Antriebslosigkeit und damit Stillstand; es herrscht Gleichgewicht.

Zerfall eines Stoffes in die Elemente

eine einfache und bereits erwähnte Art von Reaktion ist der Zerfall einer Verbindung $A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots$ in die sie bildenden Elemente A, B, C, ... ,



wobei v_A zahlenmäßig α usw. entspricht

für die Stärke der Zerfallsneigung – d. h. den „Zerfalls(an)trieb“ – erhalten wir dann:

$$\mathcal{A} = \mu_{A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots} - [v_A \mu_A + v_B \mu_B + v_C \mu_C + \dots]$$

Da wir die Potenziale der Elemente (in ihren stabilsten Modifikationen) unter Normbedingungen willkürlich null gesetzt haben, verschwindet der Ausdruck in der eckigen Klammer und der Antrieb der betrachteten Zerfallsreaktion entspricht dem chemischen Potenzial der Verbindung:

$$\mathcal{A} = \mu_{A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots} - \underbrace{[v_A \cdot \mu_A^\ominus + v_B \cdot \mu_B^\ominus + v_C \cdot \mu_C^\ominus + \dots]}_0 = \mu_{A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots}$$

Zerfall eines Stoffes in die Elemente

konkretes Beispiel: Zerfall von Ozon O_3 :



$$\mu^\ominus/\text{kG}: 163 > \frac{3}{2} \cdot 0 \quad \Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = +163 \text{ kG}$$

\mathcal{A}^\ominus ist dabei der Antrieb der Zerfallsreaktion unter Normbedingungen. Der Vorgang läuft allerdings so langsam ab, dass sich das Gas trotz seiner recht begrenzten Haltbarkeit technisch durchaus nutzen lässt. Besonderheit: als Antrieb ergeben sich unterschiedliche Werte, je nachdem, durch welche Umsatzformel man den Vorgang beschreibt:

$$\mathcal{A}^\ominus(2 O_3 \rightarrow 3 O_2) = +326 \text{ kG}; \quad \mathcal{A}^\ominus(O_3 \rightarrow \frac{3}{2} O_2) = +163 \text{ kG}$$

erster Vorgang unterscheidet sich vom zweiten wie ein Gespann von zwei Pferden von einem mit nur einem: erstes Gespann doppelt so zugkräftig wie zweites. Für Reaktionen gilt dasselbe \Rightarrow Angabe der Umsatzformel wichtig!



Umwandlungen

auch *Phasenumwandlungen* wie Schmelzen und Verdampfen von Stoffen nach demselben Muster behandelbar, d. h. Vorgänge wie Reaktionen formulierbar, beispielsweise Schmelzen von Eis:



$$\mu^\ominus/\text{kG}: \quad -236,6 \quad > \quad -237,1 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A}^\ominus = +0,5 \text{ kG}$$



Normwerte eingesetzt, die ja für eine Temperatur von 298 K oder 25 °C gelten, sodass wir einen positiven Antrieb erwarten, da Eis unter diesen Bedingungen schmilzt

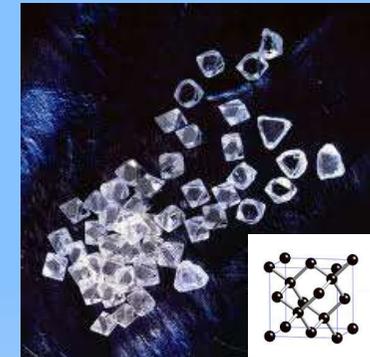
Generell ist stets diejenige Zustandsart eines Stoffes stabil, die unter den vorliegenden Bedingungen das niedrigste chemische Potenzial aufweist.

Umwandlungen

auch Diamant sollte sich in Graphit umwandeln, denn Diamant besitzt ein höheres chemisches Potenzial:



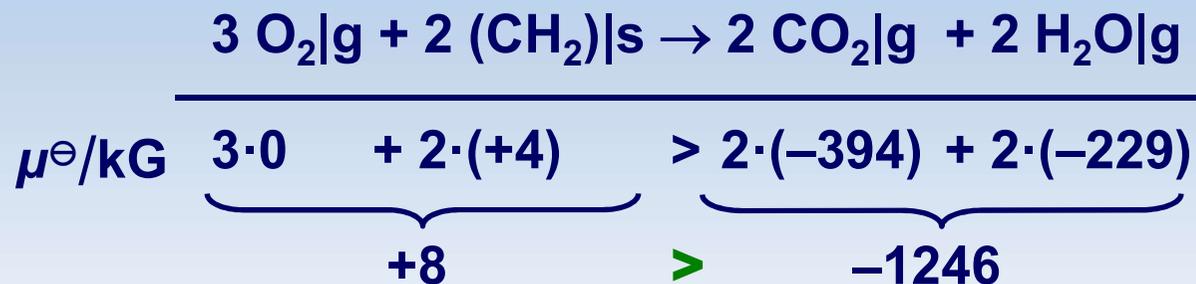
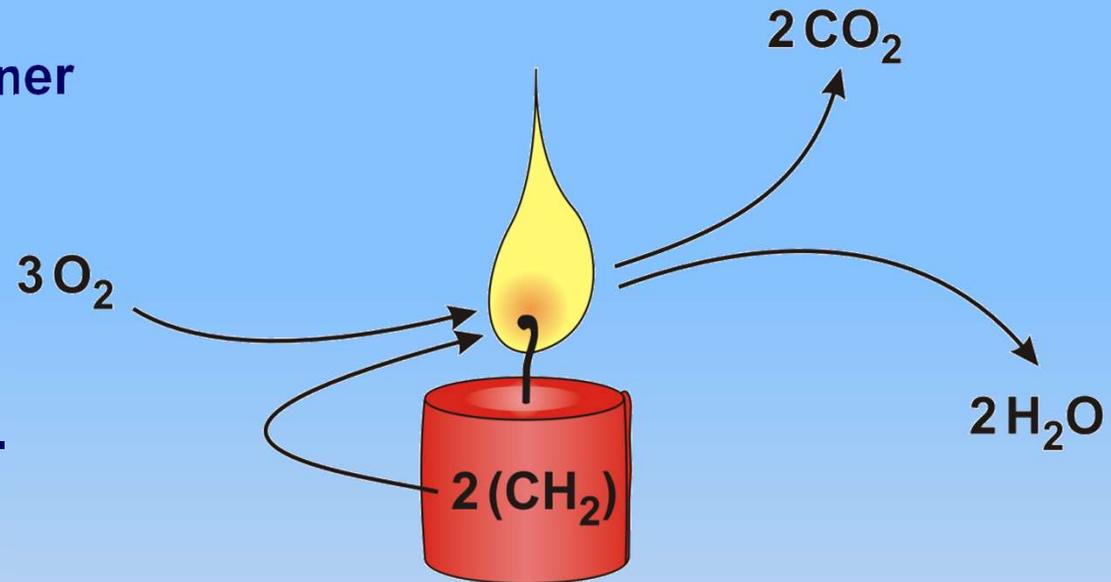
$$\mu^\ominus/\text{kG}: \quad +2,9 \quad > \quad 0 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A}^\ominus = +2,9 \text{ kG}$$



Vorgang bei Zimmertemperatur jedoch viel zu stark gehemmt, Grund: zur Neuverknüpfung zum Graphitgitter müssten die sehr festen Bindungen zwischen den C-Atomen im Diamant aufgebrochen werden
Wir erinnern uns: positiver μ -Wert oder allgemeiner positiver Antrieb bedeutet lediglich, dass die Umbildung das Bestreben hat, von selbst abzulaufen, nicht jedoch, dass der Vorgang auch wirklich abläuft
Änderungen der Aggregatzustände, gasig \rightarrow flüssig \rightarrow fest, wegen hoher Beweglichkeit der Teilchen in Gasen oder Flüssigkeiten weitgehend ungehemmt; ein instabiler Zustand kann jedoch in Feststoffen quasi „eingefroren“ werden

Umsetzungen ganz allgemein

Wenn mehrere Stoffe an einer Umsetzung beteiligt sind, ist die Entscheidung darüber, ob die Umbildung ablaufen kann oder nicht, kaum schwerer.



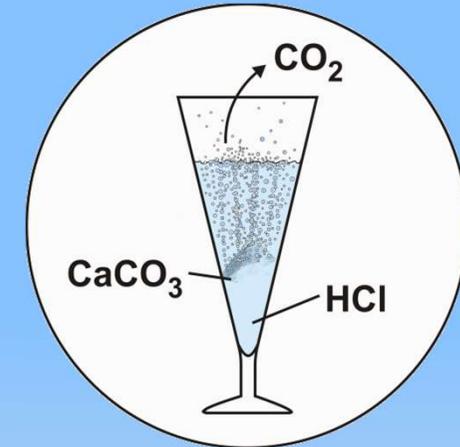
➔ Vorgang möglich!

Auflösen von Marmor

4.7

Versuchsdurchführung:

Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?aufloesen-von-marmor-in-salzsaeure>

Auflösen von Marmor

4.7

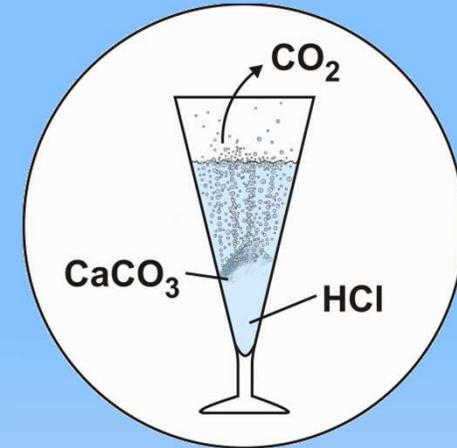


Versuchsdurchführung:

Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.

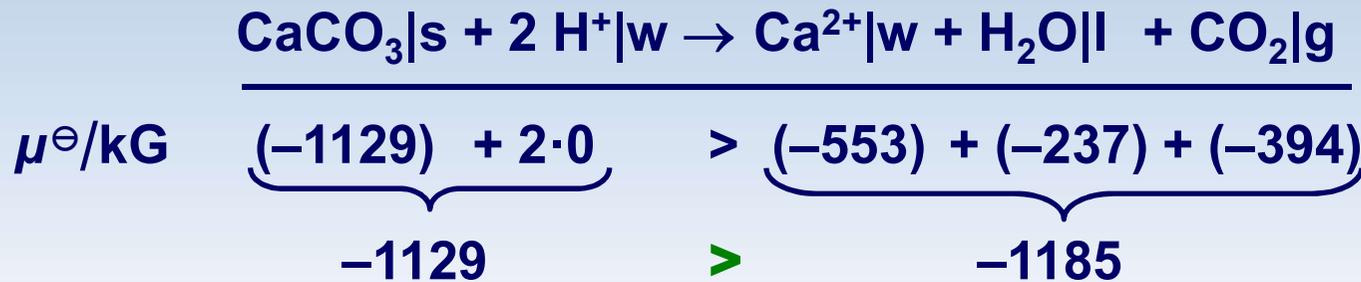
Beobachtung:

Die Marmorstücke lösen sich unter lebhafter Gasentwicklung auf.

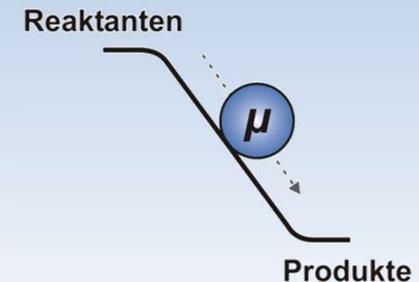


Erklärung:

Calciumcarbonat wird von Salzsäure unter Entwicklung von gasigem Kohlendioxid aufgelöst gemäß:



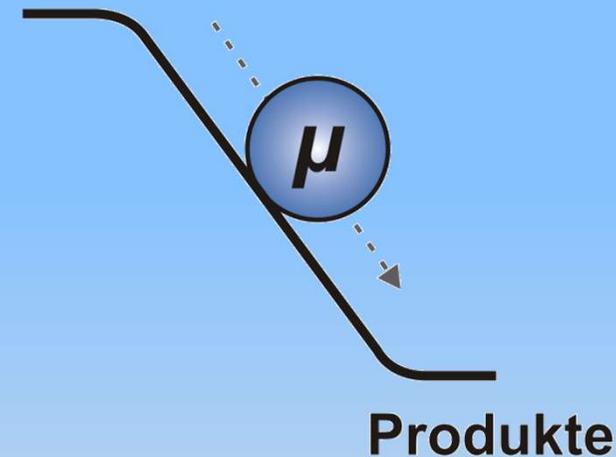
➔ Reaktion möglich! ($\mathcal{A}^\ominus = +56 \text{ kG} > 0$)



Darstellung von Substanzen mit positivem μ

Da eine Umsetzung stets in Richtung eines Potenzialgefälles läuft, könnte bei oberflächlicher Betrachtung der Eindruck entstehen, als ob Stoffe mit positivem μ durch normale Reaktionen aus stabilen Stoffen (mit negativem μ) gar nicht entstehen könnten.

Reaktanten



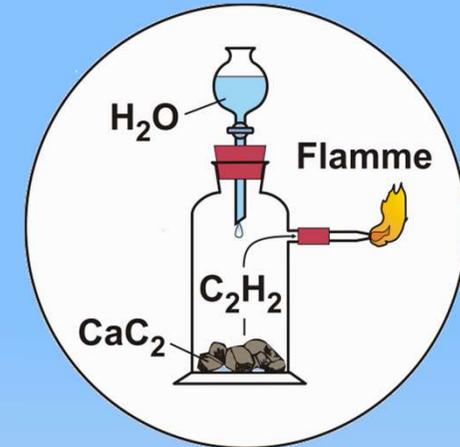
Die Bildung von Ethin (Acetylen), einem Gas mit hohem positivem Potenzial, aus Calciumcarbid und Wasser, beides Stoffe mit negativem Potenzial, zeigt, dass dies nicht zutrifft.

Karbidlampe

4.10

Versuchsdurchführung:

Man lässt Wasser auf einige Calcium-carbidbrocken tropfen.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?karbidlampe>

Karbidlampe

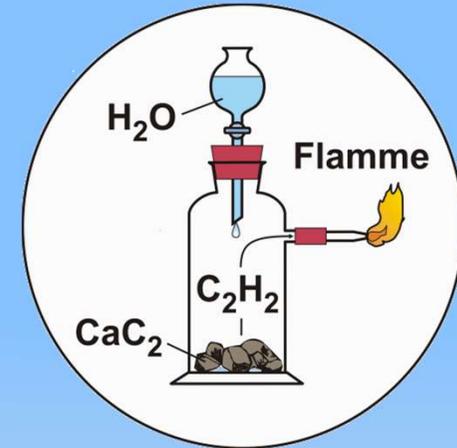
4.10

Versuchsdurchführung:

Man lässt Wasser auf einige Calcium-carbidbrocken tropfen.

Beobachtung:

Das gebildete Ethin verbrennt mit stark rußender Flamme.



Erklärung:

Calciumcarbid wird von Wasser unter Bildung von Ethin (Acetylen) zersetzt nach:



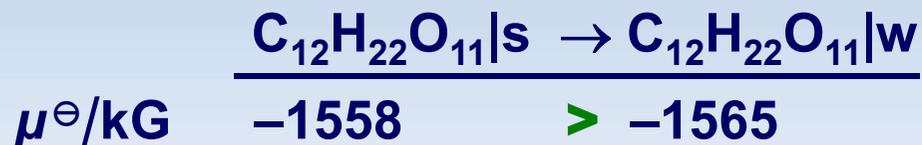
$$\mu^\ominus/\text{kG} \quad \underbrace{(-65) + 2 \cdot (-237)}_{-539} > \underbrace{(-898) + (+210)}_{-688}$$



➔ auch Substanzen mit positivem μ sind herstellbar

Löseverhalten

Auch die Auflösung von Stoffen in einem Lösemittel kann mit Hilfe des Potenzialbegriffes beschrieben werden, z. B. die Löslichkeit von Festkörpern wie Zucker oder auch von Gasen wie Ammoniak. Ob sich ein Stoff in Wasser, Alkohol usw. gut oder schlecht lösen lässt, ergibt sich dabei aus der Differenz der chemischen Potentiale im reinen und gelösten Zustand.



Versuch 4.11: Auflösen von Zuckerwürfeln



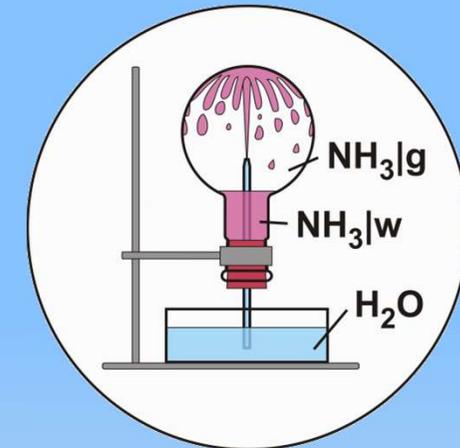
<https://www.job-stiftung.de/index.php?aufloesen-eines-zuckerwuerfels>

Ammoniak-Springbrunnen

4.12

Versuchsdurchführung:

Ein mit Ammoniakgas gefüllter Rundkolben wird über ein Steigrohr mit einer wassergefüllten Glaswanne verbunden.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?ammoniak-springbrunnen>

Ammoniak-Springbrunnen

4.12

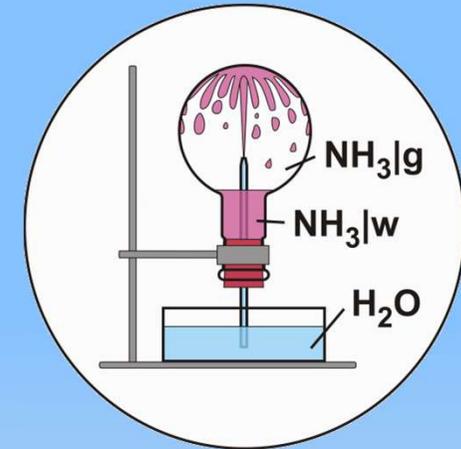


Versuchsdurchführung:

Ein mit Ammoniakgas gefüllter Rundkolben wird über ein Steigrohr mit einer wassergefüllten Glaswanne verbunden.

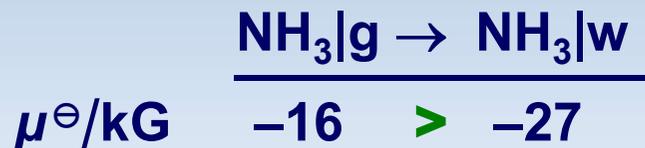
Beobachtung:

Das Wasser steigt erst langsam, dann in zunehmend kräftiger werdender violetter Fontäne nach oben.



Erklärung:

Ammoniakgas löst sich hervorragend in Wasser gemäß



(1 L Wasser kann bei 20 °C 702 L Ammoniakgas lösen!).

Schon das Eindringen weniger Tropfen Wasser genügt, um den Druck im Kolben drastisch zu senken, sodass weiteres Wasser im kräftigen Strahl nachgesogen wird.

Löseverhalten

anders als beim Ammoniakgas sieht die Situation im Falle des Kohlendioxids aus, das in Wasser schlecht löslich ist (Versuch 4.13):



$$\mu^\ominus/\text{kG}: -394 < -386 \quad \Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = -8 \text{ kG}$$

Unter Überdruck in Mineralwasser, Brause, Sekt usw. hineingepresstes Kohlendioxid sprudelt daher bei Druckentlastung wieder heraus.

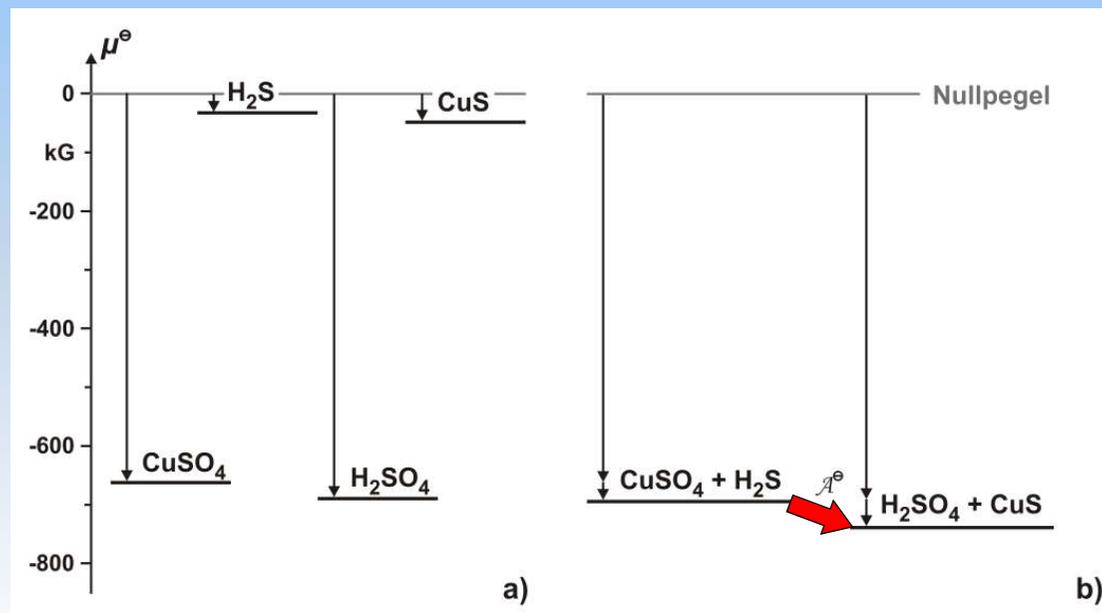


Da sowohl Ammoniak als auch Kohlendioxid als Gase sehr voluminös sind, macht sich ihr Auftreten oder Verschwinden beim Lösen oder Entweichen deutlich bemerkbar.

Potenzialdiagramme

Anschaulicher noch als durch einen bloßen Zahlenvergleich wird die Beschreibung der Stoffumbildungen, wenn wir die μ^\ominus -Werte in ein sog. *Potenzialdiagramm* eintragen. Dabei wird der den Vorgang treibende Potenzialabfall besser erkennbar, wenn man die Potenzialwerte der Ausgangs- und Endstoffe jeweils summiert.

Beispiel: Reaktion von Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff



Direkte Messung von Antrieben

mit üblichen Methoden messbar sind nicht die absoluten chemischen Potenziale der Stoffe selbst, sondern nur die Differenzen zwischen den Summen der Potenziale der Ausgangsstoffe und denen der Endstoffe, also die Antriebe stofflicher Umbildungsprozesse, d. h. \mathcal{A} ist die ursprünglichere Größe, von der sich das chemische Potenzial μ ableitet

vergleiche elektrisches Potentials φ : nicht φ selbst messbar, sondern nur die Spannung $U = \varphi_{\text{Ausg}} - \varphi_{\text{End}}$ zwischen zwei Punkten

wie viele andere Größen auch sind Antriebe \mathcal{A} *direkt* und *indirekt* bestimmbar

direktes Verfahren: Vorteil: nicht auf Kenntnis anderer physikalischer Größen angewiesen, sondern Bedeutung der Größe \mathcal{A} unmittelbar erfassbar

Nachteil: Wahl irgendeines gut reproduzierbaren Vorgang erforderlich, der die Einheit \mathcal{A}_1 des Antriebs verkörpern soll

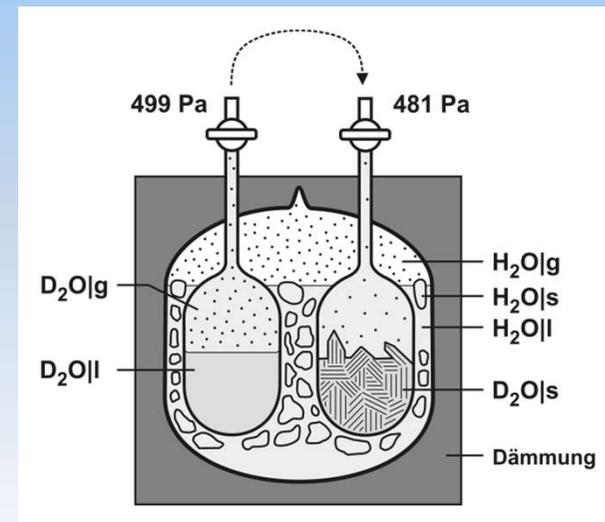
Direkte Messung von Antrieben

Angaben in SI-kohärenter Einheit, etwa **G** (Gibbs), erstrebenswert \Rightarrow Antrieb \mathcal{A} des Vorgangs, der zur Verkörperung der Antriebseinheit \mathcal{A}_1 dient, nicht Zahlenwert 1 zugeordnet, sondern Zahl, die Zahlenwert in Gibbs möglichst nahe kommt; Temperatureinheit **K** (Kelvin) auch nach diesem Muster festgelegt, wobei Temperaturspanne 1 K mit der älteren Einheit 1 °C übereinstimmen sollte, Verkörperung von 1 K durch „Tripelpunktzelle“ ($T = 273,16$ K)

Beispiel für Zelle, die festen Antriebswert repräsentiert: Erstarrung unterkühlten Schwerwassers (Gefrierpunkt 276,97 K),



das durch Einbetten in luftfreies Leichtwasser-Eisbad auf 273,16 K temperiert wird
zugehöriger Antrieb: $\mathcal{A}_1 = 84$ G



Direkte Messung von Antrieben

wie beim Gewicht genügen zur Metrisierung im Wesentlichen drei Vereinbarungen, und zwar über

- a) Vorzeichen,
- b) Summe,
- c) Einheit

der Größe \mathcal{A} , die als Maß für den Antrieb einer Stoffumbildung dienen soll

Vereinbarung einer Einheit (Punkt c): gerade besprochen

Vorzeichen (Punkt a): Vorgang, der freiwillig vorwärts läuft, bekommt positiven Antriebswert, $\mathcal{A} > 0$, ein solcher, der rückwärts strebt entgegen der Richtung, die der Reaktionspfeil anzeigt, einen negativen, $\mathcal{A} < 0$, und Vorgang, der weder das eine noch das andere tut und sich damit im Gleichgewicht befindet, den Wert $\mathcal{A} = 0$

Direkte Messung von Antrieben

Wir müssen uns nur noch Gedanken zur Summenbildung machen (Punkt b). Wenn zwei oder mehr Umbildungen mit den Antrieben \mathcal{A}' , \mathcal{A}'' , \mathcal{A}''' , ... so miteinander verkoppelt sind, dass sie nur im Gleichtakt ablaufen können, dann vereinbaren wir, dass der Antrieb \mathcal{A}_{ges} des Gesamtvorgangs die Summe der Antriebe der Teilvorgänge ist:

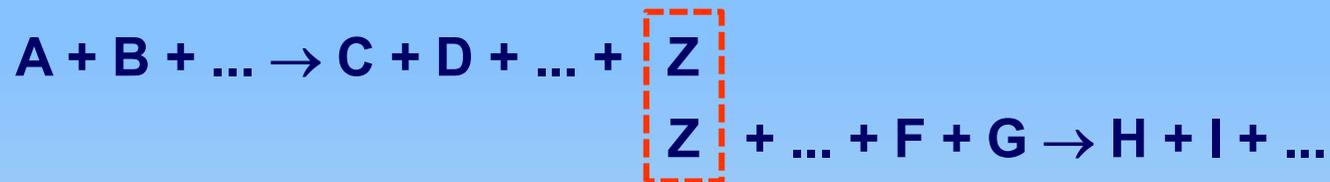
$$\mathcal{A}_{\text{ges}} = \mathcal{A}' + \mathcal{A}'' + \mathcal{A}''' + \dots$$

Um eine solche Kopplung zweier oder mehrerer stofflicher Vorgänge zu erreichen, gibt es eine Reihe von Verfahren, von denen hier einige genannt seien:

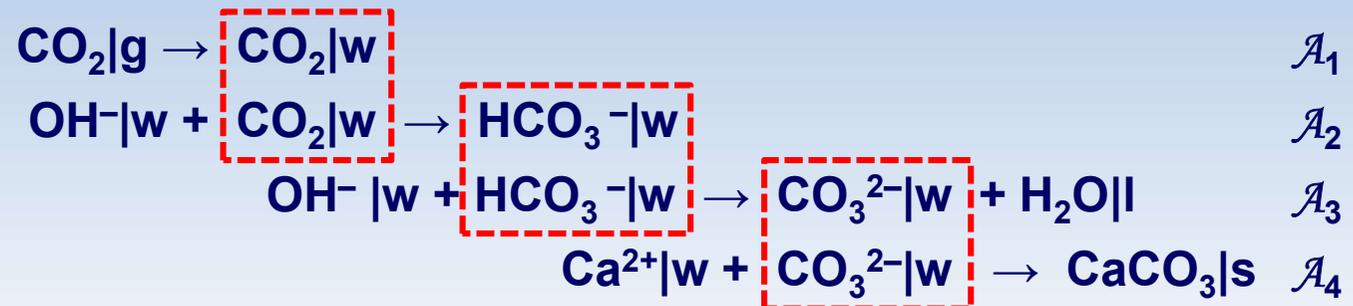
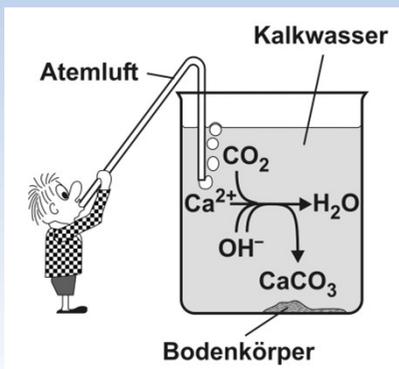
- a) *chemisch* über gemeinsame Zwischenstoffe,
Sonderfall: *enzymatisch* über Enzym-Substrat-Komplexe,
- b) *elektrisch* über Elektronen als Zwischenstoff,
- c) *mechanisch* über Zylinder, Kolben, Getriebe usw.

Chemische Kopplung

Kopplung auf rein *chemischem* Wege weitest verbreitet, strenger Gleichlauf und damit *enge* Kopplung der Teilschritte erzwungen durch gemeinsamen Reaktionspartner, den *Zwischenstoff Z*



einfaches Beispiel für eine Folge chemisch gekoppelter Umsetzungen: Fällung von Kalkstein aus Kalkwasser durch eingeblasene kohlendioxidhaltige Atemluft



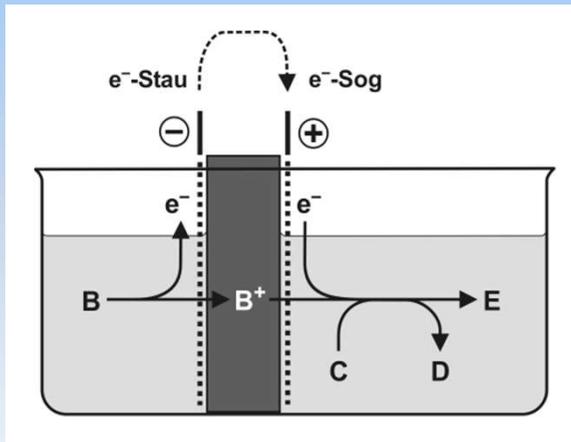
$$\mathcal{A}_{\text{ges}} = \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 + \mathcal{A}_4$$

Elektrische Kopplung

weitaus flexibler: *elektrische* Kopplung, die sich reversibler galvanischer Zellen bedient; wir greifen irgendeine Reaktion heraus:



gedankliche Zerlegung in zwei – auch räumlich getrennte – Teilvorgänge, in denen der gemeinsame Reaktionspartner B^+ ein hinreichend bewegliches Ion ist, dazwischen nur für Ionen durchlässige Wand geschaltet, Netz-Elektroden zur Ab- und Zuleitung der Elektronen



damit Stoff B von links nach rechts gelangt, muss er überzählige Elektronen abstreifen,



die sich auf linker Elektrode stauen, während sie auf rechter durch Verbrauch verknappen,



zwischen den Elektroden entsteht folglich eine elektrische Spannung

Elektrische Kopplung

besprochene Versuchsanordnung stellt nichts anderes als eine *galvanische Zelle* dar, in der die Gesamtreaktion nur fortschreiten kann, wenn man gleichzeitig Elektronen über einen äußeren Leiterkreis vom linken zum rechten Zellpol fließen lässt

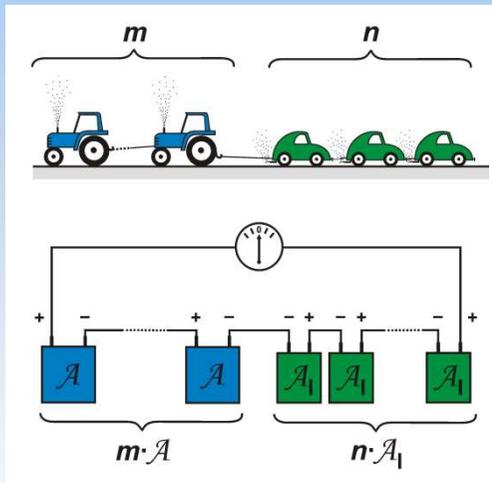
Ladungstransport und chemischer Umsatz im Idealfall streng gekoppelt; indem man zwei oder mehr solcher Zellen elektrisch in Reihe schaltet, werden die Reaktionen in den Zellen so gekoppelt, dass sie nur gemeinsam vorwärts oder rückwärts laufen können, ihre Antriebe addieren sich

wenn man die Pole einer Zelle in einer solchen Reihenschaltung vertauscht, dann geht der Antrieb der zugehörigen Zellreaktion mit negativem Vorzeichen ein – wie ein auf der Gegenseite einer Waage liegendes Gewicht

Elektrische Kopplung

Antrieb \mathcal{A} einer Stoffumbildung lässt sich nach demselben Muster messen wie bei Gewicht G erörtert; hierzu braucht man nur m „Exemplare“ der zu vermessenden Reaktion mit so vielen „Exemplaren“ n der Einheitsreaktion (oder Reaktion mit bereits bekanntem Antrieb) gegensinnig zu koppeln, dass gerade Gleichgewicht herrscht, d.h., der Antrieb des Gesamtvorgangs verschwindet, es gilt:

$$\mathcal{A}_{\text{ges}} = m \cdot \mathcal{A} + n \cdot \mathcal{A}_1 = 0 \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{A} = -\left(\frac{n}{m}\right) \cdot \mathcal{A}_1$$

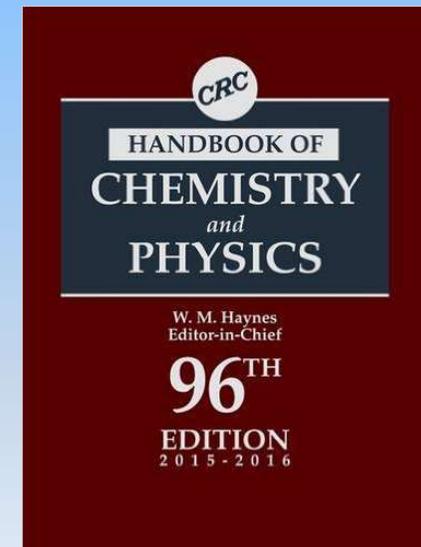


ganz entsprechend wie Fahrzeuge kann man z. B. m galvanische Zellen, die bestimmte zu vermessende Reaktion repräsentieren, mit n Zellen, denen zweite bekannte Reaktion zugrunde liegt, gegensinnig zusammenschalten, bis Gleichgewicht herrscht, erkennbar daran, dass kein Strom mehr im Kreise fließt

Messung von Antriebswerten

da das chemische Potenzial μ in der von uns gewählten Skale gerade den Antrieb der Zerfallsreaktion einer Verbindung in die sie bildenden Elemente darstellt, kann es bei entsprechender Wahl der Reaktion in ganz analoger Weise gemessen werden

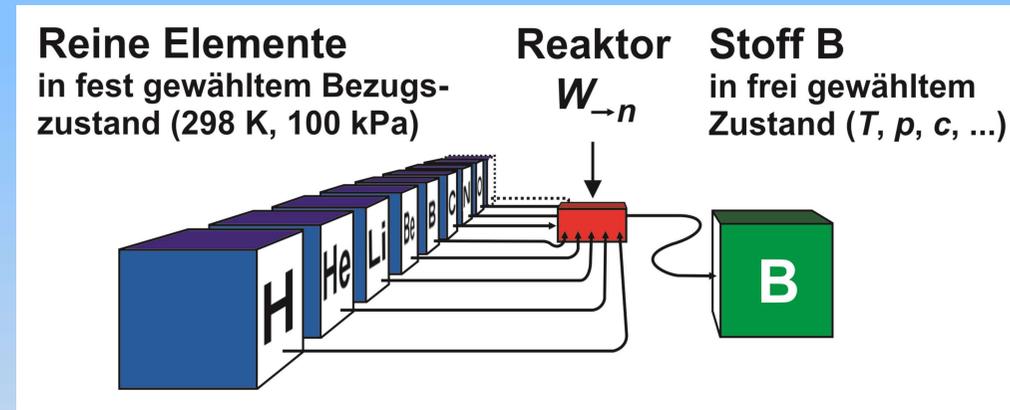
neben hier vorgestellten direkten Verfahren zur Bestimmung der Antriebswerte bzw. chemischen Potentiale gibt es zahlreiche anspruchsvollere und damit oft schwerer verständliche, aber universeller handhabbare *indirekte* Methoden, chemische (das Massenwirkungsgesetz nutzende), kalorimetrische, elektrochemische, spektroskopische, quantenstatistische usw., denen wir fast alle der heute verfügbaren Werte verdanken



Indirekte Metrisierung von μ

um das Verständnis noch zu vertiefen, wollen wir uns ein Verfahren überlegen, mit dem sich – wenigstens im Prinzip – die μ -Werte der Stoffe ohne große Umwege ermitteln lassen

theoretisch denkbare Messanordnung: Verfahren indirekt, da Energie $W_{\rightarrow n}$ gemessen wird, die man zur Bildung einer kleinen Menge n des Stoffes B braucht



Reaktor befördert den Stoff B von einem Zustand links, in dem er in seine elementaren Bestandteile zerlegt ist und das Potenzial 0 hat, in einen Zustand rechts mit dem Potenzial μ_B ; die Materie umzubilden, kostet Energie, und zwar in der Regel umso mehr, je komplexer und anspruchsvoller der Umbau ist

Indirekte Metrisierung von μ

Halten wir fest: Je stärker nun der „Trieb“ zur Umbildung des Stoffes B ist, hier speziell sein Zerfallstrieb in die Elemente (im Normzustand),

- desto schwerer wird sich B entgegen diesem „Trieb“ bilden lassen,
 - desto größer wird der Energieaufwand $W_{\rightarrow n}$, um dies zu erzwingen
- da $W_{\rightarrow n}$ proportional zur gebildeten Stoffmenge n wächst, ist nicht $W_{\rightarrow n}$ als Maß für die Stärke des Umbildungstriebes und damit des chemischen Potentials μ zu verwenden, sondern $W_{\rightarrow n}$ geteilt durch n :

$$\mu = W_{\rightarrow n}/n$$

⇒ Maßeinheit für das chemische Potenzial: J mol^{-1} (= Gibbs)

um Störungen gering zu halten, sollte die gebildete Menge n und damit auch der Energieeinsatz $W_{\rightarrow n}$ klein bleiben

$$\mu = dW_{\rightarrow n}/dn$$

Vorgang kann auch freiwillig ablaufen; dann liefert er Energie, sodass $W_{\rightarrow n}$ und damit auch μ negativ wird

Energieaustausch

Energieinhalt W kann sich jedoch – wie Wasservolumen in einer Badewanne – auf verschiedene Weise ändern, etwa durch Vergrößerung oder Verkleinerung des Volumens, durch Austausch oder Erzeugung von Entropie, durch Aufnahme anderer Stoffe B' , B'' , B''' , ... usw.:

$$dW = \underbrace{-pdV}_{dW_{\rightarrow V}} + \underbrace{TdS}_{dW_{\rightarrow S}} + \underbrace{\mu dn}_{dW_{\rightarrow n}} + \underbrace{\mu' dn'}_{dW_{\rightarrow n'}} + \underbrace{\mu'' dn''}_{dW_{\rightarrow n''}} + \dots$$

um Störung hierdurch auszuschließen, sind S , V , n' , n'' , ... konstant zu halten, sodass dS , dV , dn' , dn'' , ... = 0 werden:

$$dW = \underbrace{-pdV}_0 + \underbrace{TdS}_0 + \underbrace{\mu dn}_{dW_{\rightarrow n}} + \underbrace{\mu' dn'}_0 + \underbrace{\mu'' dn''}_0 + \dots = (dW)_{S,V,n',n'' \dots}$$

Einsetzen in die Gleichung $\mu = dW_{\rightarrow n}/dn$ ergibt:

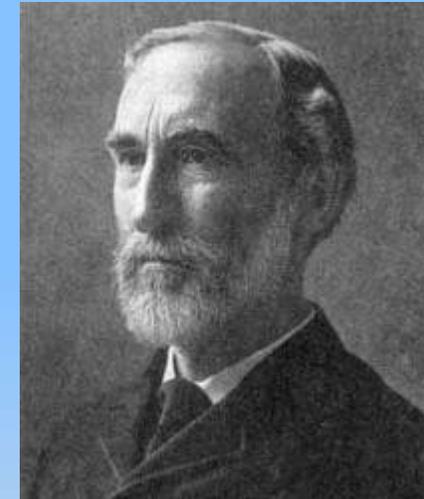
$$\mu = \frac{(dW)_{S,V,n',n'' \dots}}{dn} = \left(\frac{dW}{dn} \right)_{S,V,n',n'' \dots} = \left(\frac{\partial W}{\partial n} \right)_{S,V,n',n'' \dots}$$

GIBBSscher Ansatz

die Gleichung

$$\mu = \left(\frac{dW}{dn} \right)_{S,V,n',n'' \dots} = \left(\frac{\partial W}{\partial n} \right)_{S,V,n',n'' \dots}$$

zeigt bereits Ähnlichkeit mit GIBBSchem Ansatz;
als Josiah Willard GIBBS 1876 die Größe μ einführte,
die heute chemisches Potenzial heißt, waren
jedoch seine Fachkollegen die Adressaten



rechnerisch bedeutet Ausdruck links, dass W eine Funktion von n darstellt, $W = f(n)$, wobei W als *abhängige* und n als *unabhängige* Veränderliche auftritt, während V , S , n' , n'' , ... *konstante* Parameter darstellen (vgl. Gleichung einer Parabel: $y = ax^2 + bx + c$), um μ zu berechnen, müssen wir $W = f(n)$ nach n ableiten (vgl. $y' = 2ax + b$)

Ausdruck rechts (runde ∂) setzt dagegen voraus, dass W Funktion *aller* Veränderlicher (im Nenner und Index) ist, $W = g(V, S, n, n', n'', \dots)$