Thermodynamik im Unterricht: Chemisches Potenzial von Anfang an

Regina Rüffler, Georg Job



c/o. Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

Westfälische Wilhems-Universität

Münster, 19.1.2009





Einführung

Auch, wenn der Nutzen der chemischen Thermodynamik außer Frage steht, so steht sie doch im Ruf, schwer verständlich zu sein. Gerade eine der grundlegenden Größen, das chemische Potenzial μ , meist beschrieben als partielle Ableitung $(\partial G/\partial n)_{p,T}$ einer Größe, in die Energie und Entropie involviert sind, erscheint als komplizierter Begriff.

Als ein Einstieg, der keine besonderen Vorkenntnisse erfordert, schlagen wir daher vor, μ als Grundbegriff einzuführen, wie es bei Basisgrößen wie Länge etc. üblich ist. Der einfache Zugang macht den Begriff selbst für den Anfängerunterricht interessant. Ausgewählte Schauversuche tragen dazu bei, eine Brücke zwischen Lehrbuchwissen und eigener Erfahrung zu schlagen.







Gliederung

- 1. Chemisches Potenzial als Grundbegriff
- 2. Grundmerkmale des chemischen Potenzials
- 3. Quantifizierung des chemischen Potenzials
- 4. Erste Anwendungen
- 5. Einfluss des Umfeldes auf das Potenzial
- 6. Massenwirkung eine Frage des Umfeldes
- 7. Begleitender Energieumsatz
- 8. Ausblick









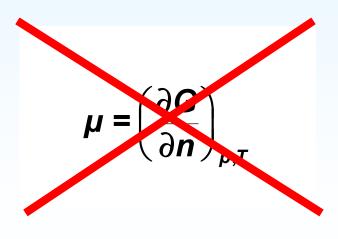
Grundbegriff chemisches Potenzial

Um

- einen Gegenstand zu ergreifen,
- eine Kartoffel zu schälen
- einen Knopf anzunähen,

braucht man die Anatomie einer Hand nicht zu kennen!





Um

- das chemische Potenzial μ zu handhaben,
- chemische Reaktionen vorauszusagen,
- Zustandsdiagramme zu berechnen ...,

ist der thermodynamische Apparat nicht nötig!



Grundbegriff chemisches Potenzial

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,

- Eisen rostet,
- Gesteine verwittern usw.

Es altern aber auch

- luft- und lichtdicht eingeschlossene Lebensmittel und Chemikalien
- ⇒ Stoffe neigen von sich aus dazu, sich umzubilden, d.h., jedem Stoff ist ein ihm eigener "Umbildungstrieb" zuzuschreiben.

Das chemische Potenzial kann aufgefasst werden als ein Maß für den Umbildungstrieb eines Stoffes



Grundlage für phänomenologische Charakterisierung

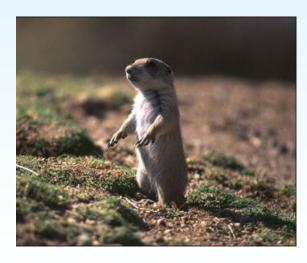




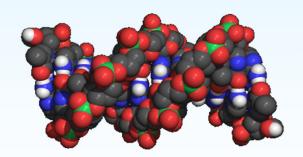
Phänomenologische Charakterisierung

Ein Objekt oder Lebewesen wird durch seine *äußeren Eigenschaften* beschrieben und <u>nicht</u> durch seinen *inneren Aufbau*.

Was ist ein Präriehund?



phänotypisch



genotypisch





(\$5,000,00

Phänomenologische Charakterisierung

Um eine Person zu erkennen, genügt ihre Beschreibung mittels

weniger Merkmale:

- Größe: 5 Fuß 3 Zoll - Gewicht: 65 kg

- blondes Haar

- blaue Augen

- 18 Jahre alt

- gefährlicher Revolverheld

Das "Bündel" dieser Merkmale ist im Grunde das, was eine Person ausmacht, ihr Name nur ein Kürzel für dieses Bündel.

Ziel ist also quasi einen "Steckbrief" des chemischen Potenzials μ zu entwerfen, der ausreicht, um es als messbare physikalische Größe zu definieren.





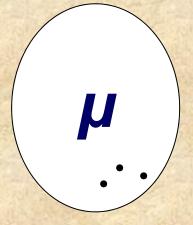








- ♦ Die Neigung eines Stoffes
 - sich mit anderen Substanzen umzusetzen,
 - sich in eine andere Zustandsart umzuwandeln,
 - sich im Raum *umzuverteilen*, lässt sich durch ein und dieselbe Größe – sein chemisches Potenzial μ – ausdrücken.



- Die Stärke dieser Neigung, d.h., der Zahlenwert von μ
 - wird durch die Art des Stoffes bestimmt
 - und durch das *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, Art des Lösemittels ...),
 - 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.



Gewicht als Vorbild

Dass es leichte und schwere Dinge gibt, gehört zu unser aller Erfahrung. 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



allgemein:

Die linke Seite gewinnt, wenn G(A') + G(A'') + ... > G(B') + G(B'') + ...Gleichgewicht herrscht, wenn G(A') + G(A'') + ... = G(B') + G(B'') + ...



Wettstreit der Stoffe

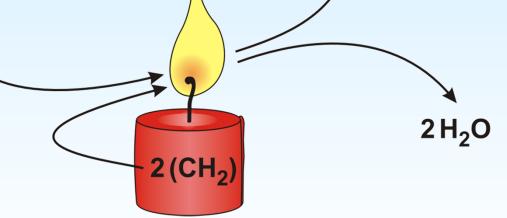
Nach welcher Seite eine Umsetzung strebt,

$$A' + A'' + ... \rightarrow B' + B'' + ...$$

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

3O₂

Die Kerze brennt, weil $3 \mu(O_2) + 2 \mu((CH_2)) >$ $2 \mu(CO_2) + 2 \mu(H_2O)$



 $2CO_2$

allgemein:

Gleichgewicht herrscht, wenn

Die linke Seite "gewinnt", wenn
$$\mu(A') + \mu(A'') + ... > \mu(B') + \mu(B'') + ...$$

Gleichgewicht herrscht, wenn $\mu(A') + \mu(A'') + ... = \mu(B') + \mu(B'') + ...$





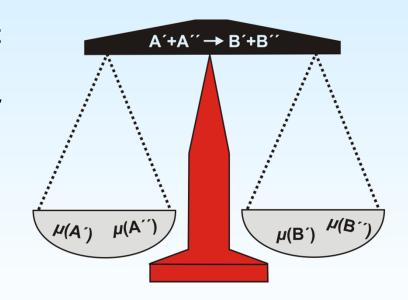




Metrisierung des chemischen Potenzials

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". Dann helfen nur indirekte Verfahren weiter.



Da es uns hier nur um ein erstes Kennen lernen geht, setzen wir uns zunächst über alle Schwierigkeiten hinweg und betrachten die μ -Werte der Stoffe als gegeben.



Bezugsniveau für das chemische Potenzial

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 chemischer Potenziale ein bequemes Bezugsniveau zu wählen, etwa die *reinen Elemente* in ihren stabilsten Zuständen unter *Normbedingungen* (298 K und 101 kPa). Deren chemisches Potenzial μ^{\ominus} wird gleich Null gesetzt.

Das ist möglich, solange wir – wie in der gesamten Chemie – Elementumwandlungen ausschließen.



Beispiele für Potenzialwerte

Reine Stoffe unter Normbedingungen (298 K, 101 kPa)

Stoff	Formel	μ^{\ominus} / kG — Einheit Gibbs, kurz G (= J/mol)
Eisen	Fe s	$\mu = 0$ für Elemente
Wasser	H ₂ O I	-237
W.dampf	H ₂ O g	-229
Kochsalz	NaCI s	$-384 \qquad \mu < 0 \qquad \text{heißt, dass die Stoffe}$
Quarz	SiO ₂ s	-856 reiwillig aus den Elementen entstehen.
Marmor	CaCO ₃ s	-1128
Zucker	$C_{12}H_{22}O_{11} s$	-1544
Paraffin	≈(CH₂) s	+4 $\rightarrow \mu > 0$ heißt, dass die Stoffe
Benzol	$C_6H_6 I$	+125
Acetylen	$C_2H_2 g$	+210 neigen.



Beispiele für Potenzialwerte

Gelöste Stoffe unter Normbedingungen

Stoff	Formel	µ [⊖] / kG	
Zucker	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ w	-1552	Bei einem gelösten Stoff
Kohlendioxid	CO ₂ w	-386	muss neben p und T noch die Konzentration c festgelegt
Ammoniak	$NH_3 w$	-27	werden. Man wählt als <i>Norm-</i>
lod	l ₂ w	+17	wert 1 kmol/m³ (= 1 mol/L).
Wasserstoff(I)	H ⁺ w	0	Auch <i>lonen</i> kann ein chemi-
Natrium(I)	Na ⁺ w	-262	sches Potenzial zugeordnet
Chlor(I)	CI ⁻ w	-131	werden. Die am häufigsten auftauchende lonenart, H ⁺ ,
Calcium(II)	Ca ²⁺ w	-553	erhält in wässriger Lösung
Kupfer(II)	Cu ²⁺ w	+66	den <i>µ</i> ⊖-Wert null.











 $2H_2O$

Voraussage möglicher Reaktionen

Wenn die Potenzialwerte der Stoffe bekannt sind, ist die Anwendung denkbar einfach. Um zu entscheiden, ob ein Vorgang eintreten kann oder nicht, genügt es, die Summen der Potenziale im Aus-

gangs- und Endzustand zu vergleichen.



$$3 O_{2}|g + 2 (CH_{2})|s \rightarrow 2 CO_{2}|g + 2 H_{2}O|g$$

$$\mu^{\ominus}/kG \qquad 3.0 \qquad + 2.(+4) \qquad > 2.(-394) + 2.(-229)$$

$$+8 \qquad > -1246$$



2CO₂







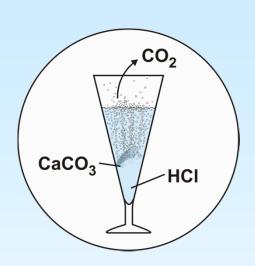
Auflösen von Marmor

Versuchsdurchführung:

Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.

Beobachtung:

Es tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf.



Erklärung:

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

CaCO₃|s + 2 H⁺|w
$$\rightarrow$$
 Ca²⁺|w + H₂O|I + CO₂|g

 μ^{\ominus} /kG

(-1129) + 2·0 > (-553) + (-237) + (-394)

-1129 > -1184

Produkte



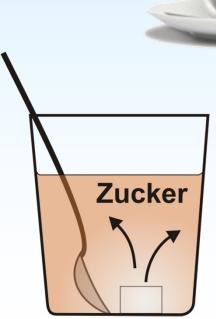
Reaktion möglich!



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 etc. gut oder schlecht lösen lässt, ergibt sich dabei aus der Differenz der chemischen Potenziale im reinen und gelösten Zustand.

$$\begin{array}{c|c} & C_{12}H_{22}O_{11} \mid s \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \mid w \\ \\ \mu^{\ominus}/kG & -1544 & > -1552 \end{array}$$





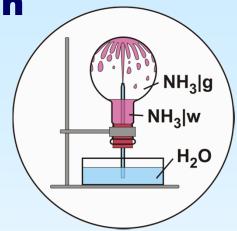




Ammoniak-Springbrunnen

Versuchsdurchführung:

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







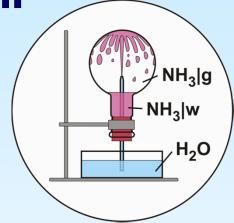




Ammoniak-Springbrunnen

Versuchsdurchführung:

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



Beobachtung:

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

Erklärung:

µ[⊖]/kG

Ammoniakgas löst sich hervorragend in Wasser gemäß

$$\frac{NH_3|g \rightarrow NH_3|w}{-16 > -27}$$

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

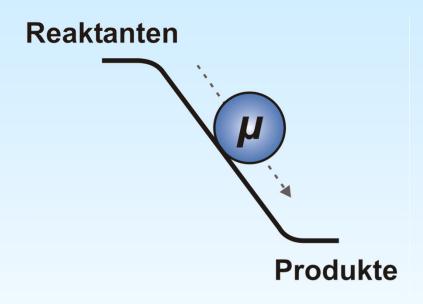
Schon das Eindringen weniger Tropfen Wasser genügt, um den Druck im Kolben drastisch zu senken, so dass weiteres Wasser im kräftigen Strahl nachgesogen wird.





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.



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.



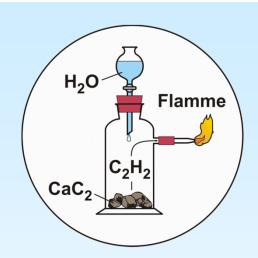




Karbidlampe

Versuchsdurchführung:

Man lässt Wasser auf einige Calciumcarbidbrocken tropfen.











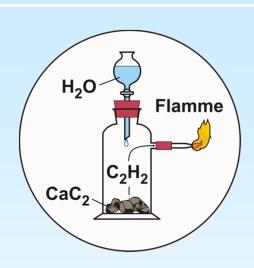
Karbidlampe

Versuchsdurchführung:

Man lässt Wasser auf einige Calciumcarbidbrocken tropfen.

Beobachtung:

Das gebildete Ethin verbrennt mit stark rußender Flamme.



Erklärung:

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

CaC₂|s + 2 H₂O|I → Ca(OH)₂|s + C₂H₂|g

$$\mu^{\ominus}$$
/kG (-65) + 2·(-237) > (-898) + (+210)
-539 > -688



auch Substanzen mit positivem μ sind herstellbar





5. Einfluss des Umfeldes auf das chemische Potenzial





Temperatur- und Druckabhängigkeit

Nur in nullter Näherung kann μ als konstant angesehen werden.

Eine verfeinerte Betrachtung berücksichtigt die Temperatur- und Druckabhängigkeit, wobei oft schon lineare Ansätze ausreichen:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot (T - T_0) \qquad \qquad \mu = \mu_0 + \beta \cdot (p - p_0)$$

 μ_0 : Anfangswert des chemischen Potenzials

Für den Temperatur- (α) und Druckkoeffizienten (β) des chemischen Potenzials eines Stoffes B gelten folgende Regeln:

$$\alpha(B|g) \ll \alpha(B|I) \ll \alpha(B|s) \ll 0$$

$$0 < \beta(B|s) < \beta(B|I) < << \beta(B|g)$$

Allein die Beachtung dieser qualitativen Regeln erlaubt schon viele nützliche Schlüsse.





gasig

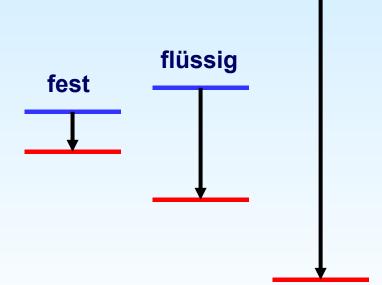
Anwendungsbeispiel: Schmelzen, Verdampfen

In der Kälte sind (fast) alle Stoffe fest, weil $\mu(B|s) < \mu(B|I) << \mu(B|g)$.

Wegen

 $\alpha(B|g) << \alpha(B|I) < \alpha(B|s) < 0$ sinken alle Potenziale beim Erwärmen und man kann erwarten, dass sich die Reihenfolge irgendwann umkehrt und damit alle Stoffe schmelzen und

schließlich verdampfen.

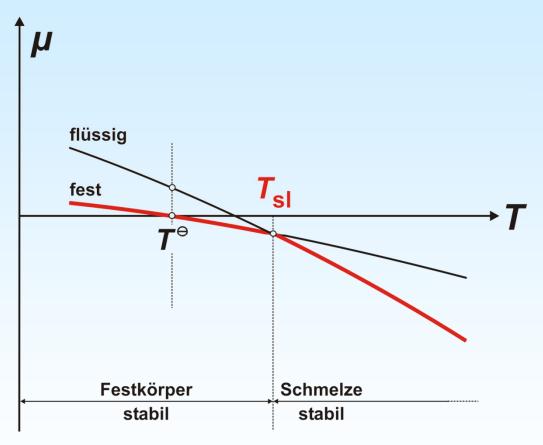


Wenn die μ - und α -Werte bekannt sind, lassen sich Schmelz-, Siedeoder Sublimationspunkte berechnen, aber auch Zersetzungstemperaturen etc.





Schmelz- und Siedepunkte



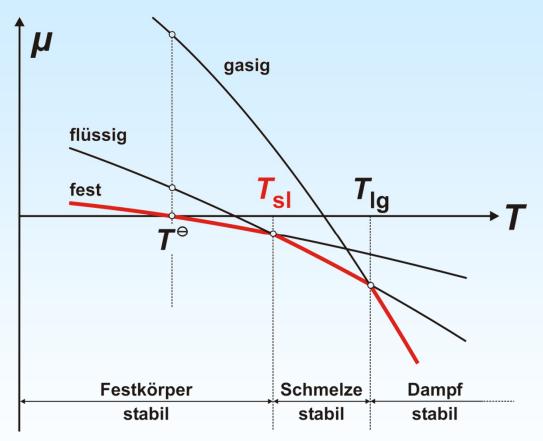
Beim Erwärmen sinken die chemischen Potenziale, und zwar im flüssigen Zustand schneller als im festen (da $\alpha(B|I) < \alpha(B|s) < 0$).

 \Rightarrow Die Kurven schneiden sich bei der Schmelztemperatur T_{si} .





Schmelz- und Siedepunkte



Bestimmung von T_{sl} : Gleichgewichtszustand:

$$\mu_s = \mu_l$$

Linearer Ansatz:

$$\mu_{s,0} + \alpha_s (T_{sl} - T_0) =$$

$$\mu_{l,0} + \alpha_l (T_{sl} - T_0)$$

Auflösen nach $T_{\rm sl}$:

$$T_{\rm sl} = T_0 - \frac{\mu_{\rm s,0} - \mu_{\rm l,0}}{\alpha_{\rm s} - \alpha_{\rm l}}$$

z.B. Pb:
$$T_{\rm sl} \approx 620~{\rm K}$$

Beim Erwärmen sinken die chemischen Potenziale, und zwar im flüssigen Zustand schneller als im festen (da $0 > \alpha(B|s) > \alpha(B|I)$).

 \Rightarrow Die Kurven schneiden sich bei der Schmelztemperatur T_{sl} .



5. Einfluss des Umfeldes ...

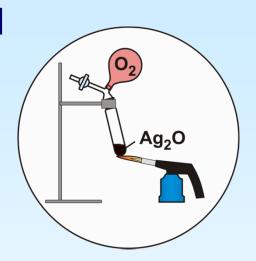




Glühen von Silberoxid

Versuchsdurchführung:

Schwarzbraunes Silberoxid wird mäßig mit einem Brenner erhitzt.







5. Einfluss des Umfeldes ...





Glühen von Silberoxid

Versuchsdurchführung:

Schwarzbraunes Silberoxid wird mäßig mit einem Brenner erhitzt.



Das entstehende Gas kann mit der Glimmprobe als Sauerstoff identifiziert werden.

Im Reagenzglas bleibt weißliches Silbermetall zurück.



Erklärung:

Die Zersetzung von Silberoxid wird beschrieben durch:

$$\textbf{2} \ \textbf{Ag}_2\textbf{O}|\textbf{s} \rightarrow \textbf{4} \ \textbf{Ag}|\textbf{s} \ \textbf{+} \ \textbf{O}_2|\textbf{g}$$

$$\mu^{\ominus}/kG$$
 2·(-11) < 4·0 + 0 Reaktion nicht möglich! $\alpha/G \cdot K^{-1}$ 2·(-121) 4·(-43) -205

Auf Grund des stark negativen Temperaturkoeffizienten α des Gases O_2 wird der Vorgang durch eine Temperaturerhöhung begünstigt.





Einfluss des Druckes

Wegen

$$0 < \beta(B|s) < \beta(B|I) < << \beta(B|g)$$

lässt eine Druckerhöhung das chemische Potenzial wachsen. Je höher der Druck ist, desto stabiler wird in der Regel der feste Zustand gegenüber den anderen. Umgekehrt führt eine Druckerniedrigung zur Bevorzugung des gasigen Zustandes.



5. Einfluss des Umfeldes ...





Sieden durch Kühlen

Versuchsdurchführung:

Der mit warmem Wasser gefüllte Rundkolben wird mit Eiswasser übergossen.

Beobachtung:

Das Wasser beginnt zu sieden.

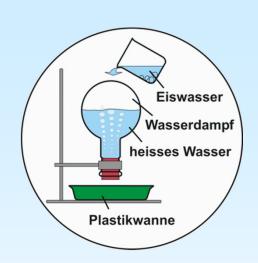
Erklärung:

Der Siedeprozess wird beschrieben durch

$$H_2O|I \rightarrow H_2O|g$$

 β /G·Pa⁻¹ 18,1·10⁻⁶ 24465 ·10⁻⁶

Das chemische Potenzial von Gasen und damit auch von Wasserdampf ist stark druckabhängig (β sehr groß). Bei hinreichend kleinem Druck gilt daher bereits bei 298 K: μ (Wasserdampf) < μ (Wasser).







Zustandsdiagramm

Eine gleichzeitige Druck- und Temperaturabhängigkeit wird beschrieben durch

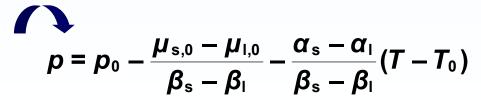
$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot (T - T_0) + \beta \cdot (p - p_0)$$

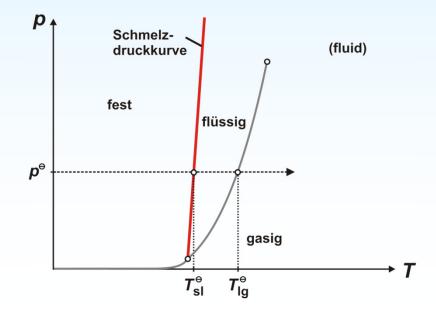
Damit kann das **Zustandsdiagramm** eines Stoffes berechnet werden, wenn der Phasenübergang als Reaktion formuliert und die Gleichgewichtsbedingung berücksichtigt wird, z.B. Schmelzvorgang:

$$B|s \rightarrow B|I \qquad \mu_s = \mu_I$$

Berechnung der Schmelzdruckkurve:

$$\mu_{s,0} + \alpha_s \cdot (T - T_0) + \beta_s \cdot (p - p_0) = \mu_{l,0} + \alpha_l \cdot (T - T_0) + \beta_l \cdot (p - p_0)$$







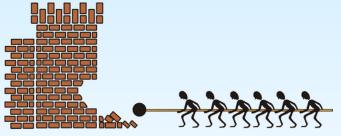






Massenwirkung

Der Umbildungstrieb μ der Stoffe hängt nicht nur von ihrer Art ab, sondern auch von ihren Mengen n oder genauer gesagt von ihren Konzentrationen c (= n/V).



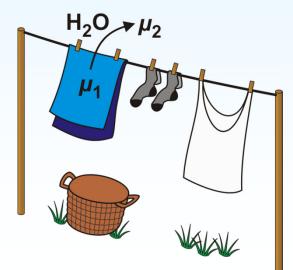
Je geballter der Einsatz, desto durchschlagender die Wirkung.

Für die Massenwirkung ist nicht die Masse eines Stoffes maßgeblich, sondern seine "Massierung" im Raum, nicht die Menge, sondern die Konzentration.

Beispiel: Verdunstung von Wasser

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O}|\text{I}\rightarrow\text{H}_2\text{O}|\text{g}\\ \mu^\ominus/\text{kG} & \text{-237} & \text{<-229} \end{array}$$

Die starke Verdünnung des Wasserdampfes mit Luft senkt den Wert des Potenzials unter den von flüssigem Wasser.







Konzentrationsabhängigkeit

Wählt man die Konzentrationsänderung ($c - c_0$) hinreichend klein, ist auch hier ein linearer Ansatz ausreichend:

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot (c - c_0)$$

Während α und β noch von Art und Umfeld des Stoffes abhängen, ist der *Konzentrationskoeffizient* γ eine *universelle Größe*, d.h. für alle Stoffe in jedem Umfeld gleich:

$$\gamma = \frac{RT}{c}$$
 für kleine c

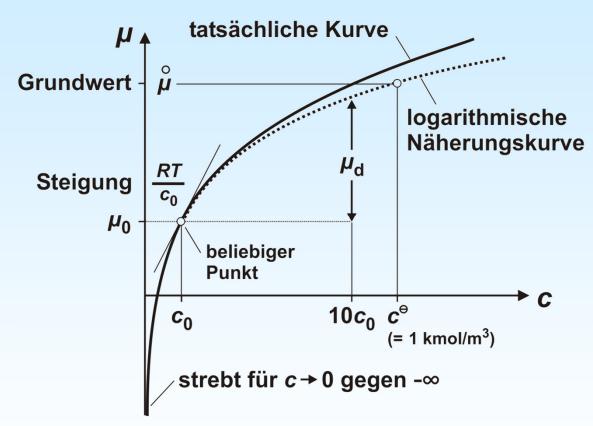
Die Kombination dieser beiden Beziehungen führt zu:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0) = \mu_0 + RT \ln c_r$$
 Massenwirkungsgleichung





Konzentrationsabhängigkeit



Der Grundwert des chemischen Potenzials des gelösten Stoffes (d.h. der Wert für die Normkonzentration c^{\ominus} = 1 kmol/m³) liegt nicht auf der gemessenen, sondern auf der logarithmischen Näherungskurve!

Fällt die Konzentration c eines Stoffes auf 1/10 des Ausgangswertes, dann sinkt sein chemisches Potenzial stets um denselben Betrag, das sog. "Dekapotenzial" μ_d (5,71 kG \approx 6 kG bei 298 K).



Massenwirkungsgesetz

Eine sehr wichtige Anwendung ist die Herleitung des "Massen-wirkungsgesetzes".

Bei einer allgemeinen Reaktion

$$B + C + ... \rightarrow D + E + ...$$

ist das Gleichgewicht erreicht, wenn das Potenzialgefälle verschwindet, d.h.

$$\mu_{\rm B} + \mu_{\rm C} + ... = \mu_{\rm D} + \mu_{\rm E} + ...$$

Anwendung der Massenwirkungsgleichung (für kleine c):

$$\stackrel{\circ}{\mu}_{B} + RT \ln c_{r}(B) + \stackrel{\circ}{\mu}_{C} + RT \ln c_{r}(C) + ... = \stackrel{\circ}{\mu}_{D} + RT \ln c_{r}(D) + \stackrel{\circ}{\mu}_{E} + RT \ln c_{r}(E) + ...$$

Umformung:

$$\frac{c_{r}(D) \cdot c_{r}(E) \cdot ...}{c_{r}(B) \cdot c_{r}(C) \cdot ...} = \exp\left(\frac{\overset{\circ}{\mu}_{B} + \overset{\circ}{\mu}_{C} + ... - \overset{\circ}{\mu}_{D} - \overset{\circ}{\mu}_{E} - ...}{RT}\right) = \overset{\circ}{\mathcal{K}}_{C}$$

Gleichgewichtszahl





Fe³⁺-SCN⁻-Gleichgewicht

Versuchsdurchführung:

Eine bernsteingelbe verdünnte Eisenthiocyanat-Lösung wird alternativ mit Fe³⁺oder SCN⁻-Lösung versetzt.

Beobachtung:

Die Lösung färbt sich in beiden Fällen rot.



Erklärung:

Das Gleichgewicht wird beschrieben durch

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3 SCN^- \Rightarrow [Fe(H_2O)_3(SCN)_3] + 3 H_2O,$$

das MWG lautet:
$$\overset{\circ}{\mathcal{K}}_{c} = \frac{c([\text{Fe}(\text{H}_{2}\text{O})_{3}(\text{SCN})_{3}])}{c([\text{Fe}(\text{H}_{2}\text{O})_{c}]^{3+}) \cdot c(\text{SCN}^{-})^{3}}$$

Die Zugabe von Wasser zur Eisenthiocyanatlösung verschiebt das Gleichgewicht auf die Eduktseite, von Fe³⁺- oder SCN⁻-Lösung zur verdünnten Lösung wieder auf die Produktseite.







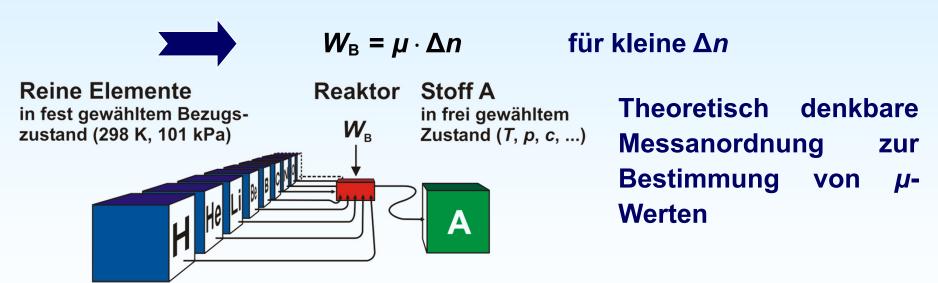




Begleitender Energieumsatz

Die *Bildung* eines Stoffes gegen seinen "Umbildungstrieb" μ erfordert die Energie $W_{\rm B}$. Diese Energie ist um so höher,

- je größer die neu gebildete Stoffmenge Δn ,
- je größer die "Gegenkraft" μ ist:



Maß für μ_A : Energie W_B , die zur Bildung von 1 mol des Stoffes A benötigt wird

 $\mu_A = W_B / n_A$ Einheit: J/mol = G

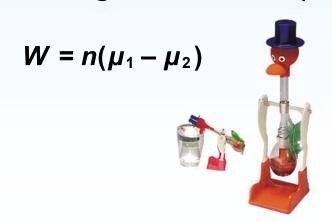


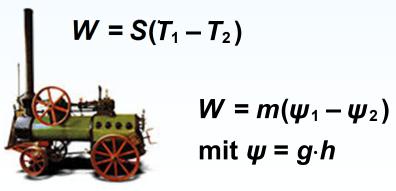
Begleitender Energieumsatz

Analog wird die Energie zur Übertragung einer Menge n eines Stoffes von einem niedrigen Potenzial μ_1 zu einem hohen Potenzial μ_2 beschrieben durch:

$$W_{\ddot{\mathbf{U}}} = \Delta \mu \cdot \mathbf{n}$$
 W

Umgekehrt ist beim Übergang eines Stoffes von einem hohen (μ_2) zu einem niedrigen Potenzial μ_1 Energie gewinnbar (W < 0). Diese Energie kann genutzt werden (vergl. Wassermühlen oder Dampfmaschinen).













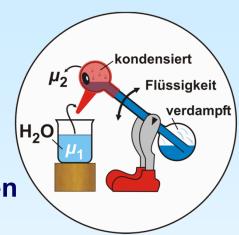
Trinkende Ente

Versuchsdurchführung:

Der Kopffilz der Ente wird befeuchtet.

Beobachtung:

Die Ente beginnt in periodischen Abständen zu trinken.



Erklärung:

Die "trinkende Ente" ist eine Stoffkraftmaschine, die die chemische Potenzialdifferenz zwischen flüssigem Wasser und dem Wasserdampf in der Luft ausnutzt. Durch Entzug der Verdampfungswärme kühlt sich der Kopf ab, so dass ein Teil des Dampfes der Füllflüssigkeit kondensiert. Zum Ausgleich des Unterdrucks steigt Flüssigkeit durch das Steigrohr in den Kopf. Beim "Trinken" gleicht sich der Dampfdruck wieder aus. Mit Hilfe einer entsprechenden Konstruktion ist die Ente in der Lage, Arbeit zu verrichten.





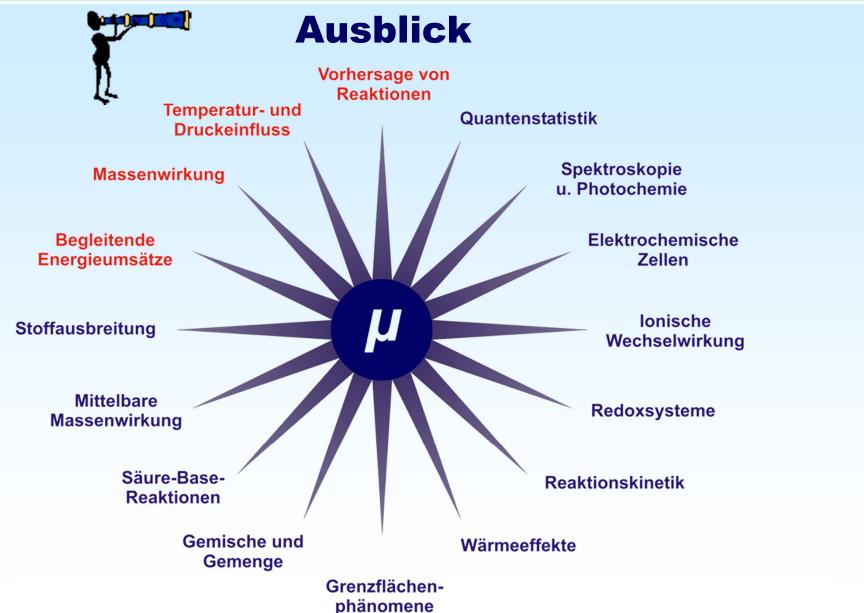
8. Ausblick





8. Ausblick











Georg Job, Regina Rüffler

Physikalische Chemie

Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten

Studienbücher Chemie Vieweg+Teubner Verlag

Erscheinungstermin: SS 09





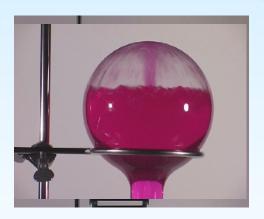
Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Weitere Informationen: www.job-stiftung.de



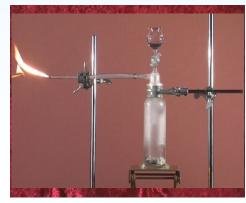


Das chemische Potenzial















4. Erste Anwendungen

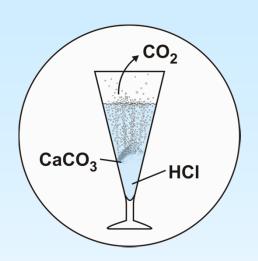




Auflösen von Marmor

Versuchsdurchführung:

Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.







4. Erste Anwendungen





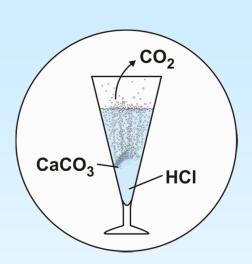
Auflösen von Marmor

Versuchsdurchführung:

Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.

Beobachtung:

Es tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf.



Erklärung:

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

CaCO₃|s + 2 H⁺|w
$$\rightarrow$$
 Ca²⁺|w + H₂O|I + CO₂|g
$$\mu^{\ominus}/kG \qquad (-1129) + 2\cdot 0 \qquad > (-553) + (-237) + (-394)$$
-1129 $\qquad > \qquad -1184$
Produkte



Reaktion möglich!



5. Einfluss des Umfeldes ...

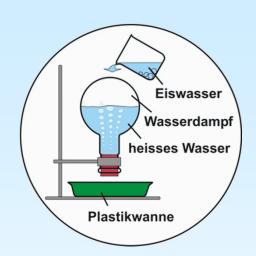




Sieden durch Kühlen

Versuchsdurchführung:

Der mit warmem Wasser gefüllte Rundkolben wird mit Eiswasser übergossen.







5. Einfluss des Umfeldes ...





Sieden durch Kühlen

Versuchsdurchführung:

Der mit warmem Wasser gefüllte Rundkolben wird mit Eiswasser übergossen.

Beobachtung:

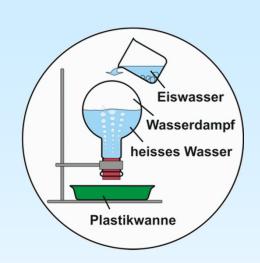
Das Wasser beginnt zu sieden.

Erklärung:

Der Siedeprozess wird beschrieben durch

$$H_2O|I \longrightarrow H_2O|g$$

Das chemische Potenzial von Gasen und damit auch von Wasserdampf ist stark druckabhängig (β sehr groß). Bei hinreichend kleinem Druck gilt daher bereits bei 298 K: μ (Wasserdampf) < μ (Wasser).









Fe³⁺-SCN⁻-Gleichgewicht

Versuchsdurchführung:

Eine bernsteingelbe verdünnte Eisenthiocyanat-Lösung wird alternativ mit Fe³⁺oder SCN⁻-Lösung versetzt.









Fe³⁺-SCN⁻-Gleichgewicht

Versuchsdurchführung:

Eine bernsteingelbe verdünnte Eisenthiocyanat-Lösung wird alternativ mit Fe³⁺oder SCN⁻-Lösung versetzt.

Beobachtung:

Die Lösung färbt sich in beiden Fällen rot.



Erklärung:

Das Gleichgewicht wird beschrieben durch

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3 SCN^- \Rightarrow [Fe(H_2O)_3(SCN)_3] + 3 H_2O,$$

das MWG lautet:
$$\overset{\circ}{\mathcal{K}}_{c} = \frac{c([\text{Fe}(\text{H}_{2}\text{O})_{3}(\text{SCN})_{3}])}{c([\text{Fe}(\text{H}_{2}\text{O})_{c}]^{3+}) \cdot c(\text{SCN}^{-})^{3}}$$

Die Zugabe von Wasser zur Eisenthiocyanatlösung verschiebt das Gleichgewicht auf die Eduktseite, von Fe³⁺- oder SCN⁻-Lösung zur verdünnten Lösung wieder auf die Produktseite.



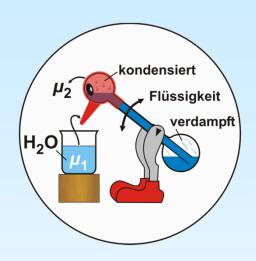




Trinkende Ente

Versuchsdurchführung:

Der Kopffilz der Ente wird befeuchtet.











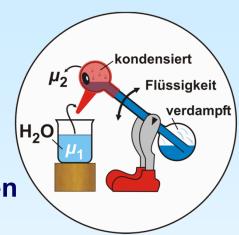
Trinkende Ente

Versuchsdurchführung:

Der Kopffilz der Ente wird befeuchtet.

Beobachtung:

Die Ente beginnt in periodischen Abständen zu trinken.



Erklärung:

Die "trinkende Ente" ist eine Stoffkraftmaschine, die die chemische Potenzialdifferenz zwischen flüssigem Wasser und dem Wasserdampf in der Luft ausnutzt. Durch Entzug der Verdampfungswärme kühlt sich der Kopf ab, so dass ein Teil des Dampfes der Füllflüssigkeit kondensiert. Zum Ausgleich des Unterdrucks steigt Flüssigkeit durch das Steigrohr in den Kopf. Beim "Trinken" gleicht sich der Dampfdruck wieder aus. Mit Hilfe einer entsprechenden Konstruktion ist die Ente in der Lage, Arbeit zu verrichten.