

Georg Job | Regina Ruffler

# Physikalische Chemie

Eine Einführung nach neuem Konzept  
mit zahlreichen Experimenten

## Leseprobe

STUDIUM



VIEWEG+  
TEUBNER



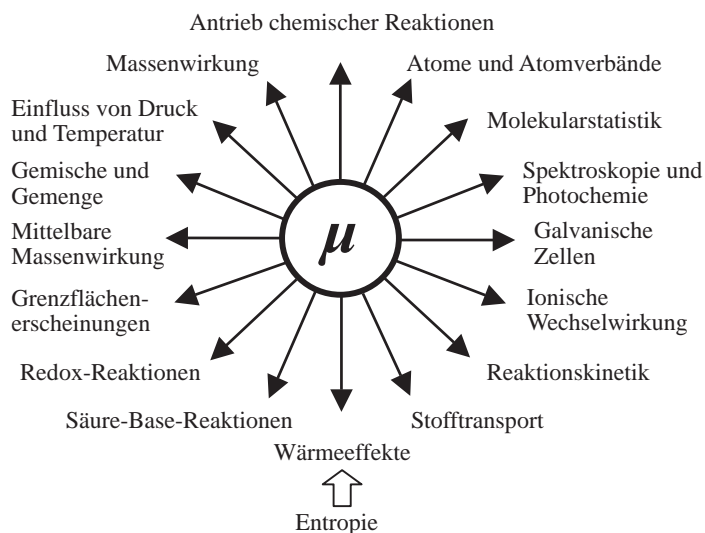
## Vorwort

Erfahrungsgemäß bereiten zwei grundlegende thermodynamische Größen besondere Verständnisschwierigkeiten: die Entropie und das chemische Potenzial – die Entropie  $S$  als Partnergröße zur Temperatur  $T$  und das chemische Potenzial  $\mu$  als Partnergröße zur Stoffmenge  $n$ . Während das Größenpaar  $S$  und  $T$  für alle Arten von Wärmeeffekten zuständig ist, regelt das Paar  $\mu$  und  $n$  das stoffliche Geschehen, alles was mit der Umsetzung, Verteilung und Umwandlung von Stoffen zu tun hat. Es zeigt sich, dass beide Größen durchaus auf der Grundlage unserer Alltagsvorstellungen definiert werden können.

Als ein auch für den Studienanfänger leicht nachvollziehbarer Einstieg in die physikalische Chemie wird daher in diesem Buch eine vollständige phänomenologische Charakterisierung der zentralen Größen, neben der Energie hier insbesondere  $S$  und  $\mu$ , etwa in der Art eines Steckbriefes gewählt. Ergänzend wird ein direktes Messverfahren angegeben, eine Vorgehensweise wie sie bei den Basisgrößen Länge, Zeit und Masse seit langem üblich ist.

Allein schon mit einer dieser zentralen Größen, dem chemischen Potenzial, befindet man sich bereits mitten im Herzen der Stoffdynamik. Von hier aus stehen die Zugänge zu einer Vielzahl von Anwendungsgebieten des täglichen Lebens bis hin zur Quantenstatistik offen. Viele traditionell genutzte Größen wie Enthalpie  $H$ , Freie Enthalpie  $G$  und Aktivität  $a$  werden bei dieser Herangehensweise nicht mehr benötigt. Damit vereinfacht sich die Berechnung des Verhaltens der Stoffe erheblich und wird zugleich anschaulich nachvollziehbar.

### Schlüsselstellung des chemischen Potenzials $\mu$



Da in diesem Buch der Zugang zur Stoffdynamik direkt über das chemische Potenzial gewählt wird, beschränkt sich die Nutzung der Größe Entropie auf die Beschreibung der Wärmeeffekte. Für diesen Bereich behält die Entropie ihre grundlegende Bedeutung und wird dementsprechend ausführlich behandelt.

Das Buch vermittelt die Grundzüge der Stoffdynamik in drei Teilen

- Grundbegriffe und chemische Gleichgewichte (Statik)
- zeitlicher Ablauf von Stoffumbildungen (Kinetik)
- Mitwirkung elektrischer Felder (Elektrochemie)

und gibt damit gleichzeitig einen Überblick über wichtige Teilgebiete der physikalischen Chemie. Dabei wird konsequent an Beispiele aus dem Alltag und vor allem an eine Vielzahl ausgewählter Demonstrationsexperimente angeknüpft, da gerade die physikalische Chemie oft als sehr abstrakt und wenig alltagstauglich empfunden wird.

Der Adressatenkreis sind Studienanfänger mit Chemie im Haupt- und Nebenfach. Wir haben uns bemüht, sowohl in der Auswahl als auch in der Darstellung des Lehrstoffes diese Zielgruppe stets im Auge zu behalten. Für die meisten Abschnitte genügt mathematisches Grundwissen. Um die Strenge der Herleitungen zu wahren, wird bei darüber hinaus gehenden Anforderungen dem Leser entsprechende Hilfestellung gegeben (gekennzeichnet durch einen grauen Balken am Rand). Das Buch liefert auch das Rüstzeug für einführende Praktika der physikalischen Chemie.

Übungsaufgaben mit den zugehörigen Lösungen werden im Internet über die OnlinePLUS-Funktion auf der Verlagswebseite [www.viewegteubner.de](http://www.viewegteubner.de) zur Verfügung gestellt. Detaillierte Beschreibungen zu einer Auswahl an Demonstrationsexperimenten (z. T. mit Videos) können unter [www.job-stiftung.de/Lehrmaterialien](http://www.job-stiftung.de/Lehrmaterialien) abgerufen werden; diese Sammlung wird laufend ergänzt. Auch weiterführende Informationen zu den Themenbereichen Quantenstatistik, statistische Behandlung der Entropie und Zusammenhang mit den üblichen Größen der Thermodynamik, die den Rahmen dieser Ausgabe sprengen würden, sind ebenfalls auf der Webseite der Job-Stiftung zu finden.

Unser besonderer Dank gilt Eduard J. Job<sup>†</sup>, dem Gründer der Job-Stiftung, der stets mit großem Engagement die Ziele der Stiftung verfolgt und damit insbesondere auch die Abfassung dieses Buches unterstützt hat. Geprägt durch eigene Erfahrungen mit den Schwierigkeiten des Faches – während seines Studiums, aber auch während der sich anschließenden beruflichen Tätigkeit als Unternehmer im Bereich des Brandschutzes –, war es sein spezielles Anliegen, durch eine vereinfachte Darstellung der Thermodynamik einen schnelleren Lernerfolg und damit erhöhten Nutzungsgrad zu erzielen.

Beim Vorstand der Job-Stiftung möchten wir uns herzlich für die stete Unterstützung und die große Geduld bedanken. Dem Vieweg+Teubner-Verlag, insbesondere Herrn Sandten und Frau Hoffmann, sind wir für die gute Zusammenarbeit sehr dankbar.

Über Diskussionsbeiträge sowie Anmerkungen zu Korrekturen würden wir uns sehr freuen.

Hamburg, im Juni 2010

Georg Job, Regina Rüffler

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und erste Grundbegriffe</b>	<b>1</b>
1.1	Stoffdynamik . . . . .	1
1.2	Stoffe und Grundstoffe . . . . .	3
1.3	Messung und Metrisierung . . . . .	7
1.4	Stoffmenge . . . . .	13
1.5	Gemisch, Gemenge und Zusammensetzungsgrößen . . . . .	15
1.6	Zustand . . . . .	17
1.7	Stoffumbildung . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Energie</b>	<b>29</b>
2.1	Zur Energie auf indirektem Wege . . . . .	29
2.2	Direkte Metrisierung der Energie . . . . .	30
2.3	Energieerhaltung . . . . .	35
2.4	Energie einer gespannten Feder . . . . .	36
2.5	Druck . . . . .	38
2.6	Energie eines bewegten Körpers . . . . .	40
2.7	Impuls . . . . .	41
2.8	Energie eines gehobenen Körpers . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Entropie und Temperatur</b>	<b>45</b>
3.1	Vorüberlegung . . . . .	45
3.2	Makroskopische Eigenschaften der Entropie . . . . .	46
3.3	Molekularkinetische Deutung der Entropie . . . . .	48
3.4	Entropieerhaltung und –erzeugung . . . . .	50
3.5	Wirkungen wachsender Entropie . . . . .	53
3.6	Entropieübertragung . . . . .	56
3.7	Direkte Metrisierung der Entropie . . . . .	59
3.8	Temperatur . . . . .	62
3.9	Anwendungsbeispiele zur Entropie . . . . .	65
3.10	Temperatur als „thermische Spannung“ . . . . .	71
3.11	Energie zur Erzeugung und zur Zufuhr von Entropie . . . . .	72
3.12	Energie kalorimetrisch bestimmt . . . . .	76
3.13	Wärmepumpen und Wärmemotoren . . . . .	78
3.14	Entropieerzeugung in einem Entropiestrom . . . . .	81

<b>4</b>	<b>Chemisches Potenzial</b>	<b>85</b>
4.1	Vorüberlegung . . . . .	85
4.2	Grundmerkmale des chemischen Potentials . . . . .	87
4.3	Wettstreit der Stoffe . . . . .	89
4.4	Bezugszustand und Werte des chemischen Potentials . . . . .	92
4.5	Vorzeichen des chemischen Potentials . . . . .	96
4.6	Anwendung in der Chemie und Begriff des Antriebs . . . . .	99
4.7	Direkte Messung von Antrieben . . . . .	109
4.8	Indirekte Metrisierung des chemischen Potentials . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Einfluss von Temperatur und Druck auf Stoffumbildungen</b>	<b>119</b>
5.1	Einleitung . . . . .	119
5.2	Temperaturabhängigkeit von chemischem Potenzial und Antrieb . . . . .	119
5.3	Druckabhängigkeit von chemischem Potenzial und Antrieb . . . . .	129
5.4	Gleichzeitige Temperatur- und Druckabhängigkeit . . . . .	134
5.5	Verhalten von Gasen unter Druck . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Massenwirkung und Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials</b>	<b>141</b>
6.1	Der Begriff der Massenwirkung . . . . .	141
6.2	Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials . . . . .	142
6.3	Konzentrationsabhängigkeit des Antriebs . . . . .	146
6.4	Das Massenwirkungsgesetz . . . . .	152
6.5	Spezielle Fassungen der Massenwirkungsgleichung . . . . .	157
6.6	Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes . . . . .	158
6.7	Potentialdiagramme gelöster Stoffe . . . . .	167
<b>7</b>	<b>Konsequenzen der Massenwirkung: Säure-Base-Reaktionen</b>	<b>172</b>
7.1	Einführung . . . . .	172
7.2	Der Säure-Base-Begriff nach BRØNSTED und LOWRY . . . . .	172
7.3	Das Protonenpotential . . . . .	174
7.4	Pegelgleichung und Protonierungsgleichung . . . . .	184
7.5	Säure-Base-Titrationen . . . . .	188
7.6	Puffer . . . . .	192
7.7	Säure-Base-Indikatoren . . . . .	197

<b>8</b>	<b>Begleiterscheinungen stofflicher Vorgänge</b>	<b>200</b>
8.1	Vorüberlegung . . . . .	200
8.2	Raumanspruch . . . . .	200
8.3	Umsatzbedingte Volumenänderungen . . . . .	207
8.4	Entropieanspruch . . . . .	208
8.5	Umsatzbedingte Entropieänderungen . . . . .	212
8.6	Energieumsätze bei Stoffumbildungen . . . . .	214
8.7	Wärmeeffekte . . . . .	217
8.8	Kalorimetrische Antriebsmessung . . . . .	225
<b>9</b>	<b>Querbeziehungen</b>	<b>228</b>
9.1	Hauptgleichung . . . . .	228
9.2	Mechanisch-thermische Querbeziehungen . . . . .	233
9.3	Querbeziehungen für chemische Größen . . . . .	236
9.4	Weitere Anwendungen im mechanisch-thermischen Bereich . . . . .	243
<b>10</b>	<b>Dünne Gase aus molekularkinetischer Sicht</b>	<b>248</b>
10.1	Einleitung . . . . .	248
10.2	Allgemeines Gasgesetz . . . . .	248
10.3	Molekularkinetische Deutung des allgemeinen Gasgesetzes . . . . .	252
10.4	Anregungsgleichung und Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	259
10.5	Barometrische Höhenformel und BOLTZMANN-Verteilung . . . . .	268
<b>11</b>	<b>Übergang zu dichteren Stoffen</b>	<b>270</b>
11.1	Die VAN DER WAALS-Gleichung . . . . .	270
11.2	Kondensation . . . . .	274
11.3	Die kritische Temperatur . . . . .	277
11.4	Die Siededruckkurve (Dampfdruckkurve) . . . . .	278
11.5	Das vollständige Zustandsdiagramm . . . . .	282
<b>12</b>	<b>Stoffausbreitung</b>	<b>288</b>
12.1	Vorüberlegung . . . . .	288
12.2	Diffusion . . . . .	290
12.3	Mittelbare Massenwirkung . . . . .	292
12.4	Osmose . . . . .	295
12.5	Dampfdruckerniedrigung . . . . .	300
12.6	Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung . . . . .	302
12.7	Kolligative Eigenschaften und Molmassenbestimmung . . . . .	305

<b>13</b>	<b>Gemische und Gemenge</b>	<b>308</b>
13.1	Einführung	308
13.2	Chemisches Potenzial in Gemischen	310
13.3	Zusatzpotenzial	314
13.4	Chemisches Potenzial von Gemischen und Gemengen	315
13.5	Mischungsvorgänge	320
13.6	Weitere Phasenreaktionen	324
<b>14</b>	<b>Zweistoffsysteme</b>	<b>326</b>
14.1	Zweistoffzustandsdiagramme	326
14.2	Zustandsdiagramme flüssig-flüssig (Mischungsdiagramme)	327
14.3	Zustandsdiagramme fest-flüssig (Schmelzdiagramme)	330
14.4	Zustandsdiagramme flüssig-gasig (Dampfdruck- bzw. Siedediagramme)	337
<b>15</b>	<b>Grenzflächenerscheinungen</b>	<b>348</b>
15.1	Oberflächenspannung, Oberflächenenergie	348
15.2	Oberflächeneffekte	351
15.3	Adsorption an Flüssigkeitsoberflächen	356
15.4	Adsorption an Feststoffoberflächen	358
15.5	Anwendung der Adsorption	364
<b>16</b>	<b>Grundzüge der Kinetik</b>	<b>365</b>
16.1	Einführung	365
16.2	Umsatzgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion	368
16.3	Geschwindigkeitsdichte	370
16.4	Messung der Geschwindigkeitsdichte	372
16.5	Geschwindigkeitsgesetze einstufiger Reaktionen	377
<b>17</b>	<b>Zusammengesetzte Reaktionen</b>	<b>388</b>
17.1	Einführung	388
17.2	Gegenläufige Reaktionen	388
17.3	Parallel- oder Nebenreaktionen	392
17.4	Folgereaktionen	395



Inhaltsverzeichnis	XI
<b>18 Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit</b>	<b>400</b>
18.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	400
18.2 Stoßtheorie	402
18.3 Theorie des Übergangszustandes	405
18.4 Molekulare Deutung des Übergangszustandes	410
<b>19 Katalyse</b>	<b>414</b>
19.1 Einführung	414
19.2 Wirkungsweise eines Katalysators	416
19.3 Enzymkinetik	419
19.4 Heterogene Katalyse	426
<b>20 Transporterscheinungen</b>	<b>430</b>
20.1 Diffusionskontrollierte Reaktionen	430
20.2 Geschwindigkeit der Stoffausbreitung	431
20.3 Fließfähigkeit	439
20.4 Entropieleitung	443
20.5 Vergleichender Überblick	447
<b>21 Elektrolytlösungen</b>	<b>450</b>
21.1 Elektrolytische Dissoziation	450
21.2 Elektrisches Potenzial	454
21.3 Ionenwanderung	456
21.4 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	460
21.5 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit	464
21.6 Überführungszahlen	469
<b>22 Elektrodenreaktionen und Galvanispannungen</b>	<b>475</b>
22.1 Galvanispannung und elektrochemisches Potenzial	475
22.2 Elektronenpotenzial in Metallen und Berührspannung	477
22.3 Galvanispannung zwischen Metall und Lösung	480
22.4 Redoxreaktionen	484
22.5 Galvanispannung von Halbzellen	487
22.6 Galvanispannung an Flüssigkeitsgrenzflächen	494
22.7 Galvanispannung an Membranen	496

<b>23</b>	<b>Redoxpotenziale und galvanische Zellen</b>	<b>501</b>
23.1	Messung von Redoxpotenzialen . . . . .	501
23.2	Zellspannung . . . . .	510
23.3	Technisch wichtige galvanische Elemente . . . . .	515
	<b>Anhang</b>	<b>521</b>
A1	Mathematische Grundlagen . . . . .	521
A2	Tabellen . . . . .	534
	<b>Sachverzeichnis</b>	<b>549</b>

# 4 Chemisches Potenzial

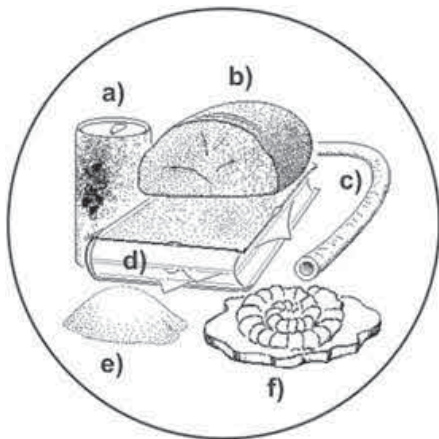
**Gegenstand:** chemisches Potenzial als Maß für das Umbildungsbestreben der Stoffe und als Kernbegriff der Stoffdynamik.

## 4.1 Vorüberlegung

Nach unserem kurzen Ausflug in die Wärmelehre wenden wir uns nun dem *chemischen Potenzial*  $\mu$  zu, dem neben der Stoffmenge  $n$  wichtigsten und tragfähigsten Begriff der Stoffdynamik.

Aus der Betrachtung seiner Umwelt schloss bereits HERAKLIT: „Nichts hat Bestand – alles fließt (πάντα ρεῖ)“. In der belebten Welt ist Werden und Vergehen wohlbekannt, aber auch in der unbelebten Natur sind Kräfte wirksam, welche die uns umgebenden Dinge mehr oder weniger schnell verändern (Versuch 4.1):

- Brot wird trocken,
- Papier vergilbt,
- Eisen rostet,
- Steine verwittern,
- Butter oder Fette werden ranzig,
- Gummi versprödet,
- Kupfer patiniert,
- Ton versteinert und vieles mehr.



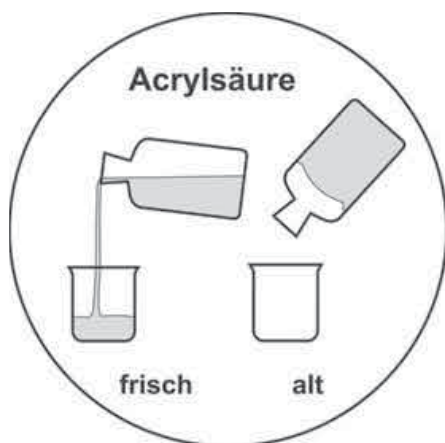
**Versuch 4.1:** Wandel in der Welt der Stoffe. a) Verrostete Blechdose, b) ausgetrocknetes Brot, c) versprödeter Schlauch, d) vergilbte und brüchig gewordene Buchseiten, e) Quarzsand aus verwittertem Granit, f) Gestein aus verfestigtem Schlamm

Man könnte äußere Einwirkungen als Ursache ansehen – z. B. würde Eisen nicht rosten, wenn man Sauerstoff fernhielte –, aber dies trifft nicht den Kern, denn auch von der Umgebung getrennte Stoffe ändern sich. Es altert

- Brot auch im Frischhaltebeutel,
- Konserven auch in geschlossener Dose,
- Chemikalien auch in versiegelter Flasche.

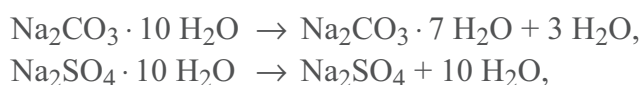
Reine Acrylsäure (Propensäure), eine wasserhelle, stechend essigartig riechende Flüssigkeit, wandelt sich im Laufe der Zeit selbst in völlig dichten Gefäßen zu einem farb- und geruch-

losen, starren Glas um (Versuch 4.2). Dabei schließen sich die kleinen Acrylsäuremoleküle zu langen Ketten zusammen:

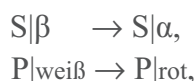


Versuch 4.2: Altern von Acrylsäure

Die Modifizierung reiner Stoffe wie etwa das Verwittern von Soda und Glaubersalz an Zimmerluft (wobei sich die großen, farblosen Kristalle unter Wasserverlust mit einer weißen, pulverigen Kruste überziehen),



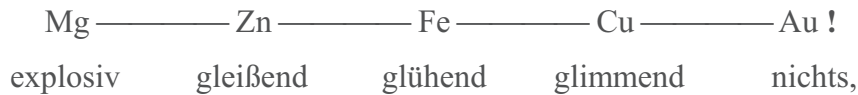
der langsame Übergang des fast farblosen monoklinen  $\beta$ -Schwefels in den gelben rhombischen  $\alpha$ -Schwefel oder des niedermolekularen weißen in den hochmolekularen roten Phosphor,



zeigt, dass nicht eine Wechselbeziehung zwischen Reaktionspartnern der Motor stofflicher Änderungen ist, sondern dass Stoffe von sich aus dazu neigen, sich umzubilden, d. h. dass offenbar jedem einzelnen Stoff ein „Umbildungstrieb“ zuzuschreiben ist. Dieser Umbildungstrieb oder kurz „Umtrieb“ ist sicher nicht für alle Stoffe gleich und auch auf kein bestimmtes Ziel hin ausgerichtet. Alle Stoffe sind mehr oder minder „umtriebiger“, könnte man sagen, und nutzen jede sich bietende Gelegenheit, diesem „Trieb“ zu folgen und sich – zwar etwas salopp, aber einprägsam ausgedrückt – irgendwie zu „verkrümmeln“. Die meisten der uns bekannten Stoffe überleben nur längere Zeit, weil viele der Umbildungsvorgänge gehemmt sind, und nicht, weil ihnen der Antrieb dazu fehlen würde.

Der erwähnte Übergang des weißen in den roten Phosphor ist also so zu verstehen, dass die weiße Zustandsart die stärkere Neigung besitzt, sich stofflich zu verändern, und dadurch die Bildung der roten Form gegen deren Neigung zur Umbildung erzwingt. Ähnlich haben wir uns vorzustellen, dass sich Eisensulfid bildet, weil die Ausgangsstoffe Eisen und Schwefel

zusammen eine stärkere Umbildungstendenz besitzen als das Produkt FeS. Vergleicht man experimentell die Reaktion verschiedener Metallpulver mit Schwefel, etwa Magnesium, Zink, Eisen, Kupfer und Gold, wovon das erste Metall, Magnesium, mit Schwefel vermischt und gezündet, heftig explodiert und das letzte, Gold, überhaupt nicht reagiert,



dann wird unmittelbar erkennbar, dass die angenommene Umbildungsneigung bei den einzelnen Metallsulfiden (verglichen mit den Elementen, aus denen sie bestehen) ganz unterschiedlich ausgeprägt ist. Nach der Heftigkeit der Reaktion geurteilt, ergibt sich folgende Reihung:



Magnesiumsulfid entsteht offenbar am leichtesten, hat also den schwächsten Umbildungstrieb, während Goldsulfid den relativ stärksten haben müsste. Man kann zwar auf Umwegen verschiedene Verbindungen zwischen Gold und Schwefel erhalten, aber sie neigen alle zum Zerfall in die Elemente, so dass wir mit gutem Recht vermuten können, dass AuS deswegen nicht entsteht, weil seine Neigung zur Umbildung die von Au + S zusammen übertrifft.

Mit dem Umbildungstrieb und seiner quantitativen Erfassung durch das chemische Potential wollen wir uns nun näher befassen.

## 4.2 Grundmerkmale des chemischen Potentials

Ehe wir versuchen, diesen für uns neuen Begriff zu quantifizieren, wollen wir uns einen ersten Überblick verschaffen, was mit diesem Begriff gemeint ist, wozu er gut ist und wie man ihn handhabt.

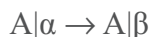
Dazu stellen wir zunächst die wichtigsten Merkmale des chemischen Potentials in einer Art „Steckbrief“ mit Hilfe kurzer Merksätze zusammen, die wir anschließend genauer erläutern wollen.

- Die Neigung eines Stoffes
  - zu zerfallen oder sich mit irgendwelchen anderen Substanzen *umzusetzen*,
  - sich in irgendeine andere Zustandsart *umzuwandeln*,
  - sich im Raum irgendwie *umzuverteilen*,
 lässt sich durch ein und dieselbe Größe – sein chemisches Potential  $\mu$  – ausdrücken.
- Die Stärke dieser Neigung, das heißt der Zahlenwert von  $\mu$ , ist nicht unveränderlich, sondern
  - wird sowohl durch die *Art* des Stoffes bestimmt
  - als auch durch das *Umfeld*, in dem er sich befindet,
 aber *weder* durch die Art seiner Reaktionspartner *noch* der entstehenden Produkte.
- Eine *Umsetzung*, *Umwandlung*, *Umverteilung* usw. kann freiwillig nur eintreten, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand.

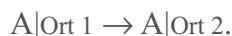
Wir können davon ausgehen, dass jeder Stoff, nennen wir ihn A, eine mehr oder minder ausgeprägte Neigung zur *Umbildung* besitzt, das heißt eine Neigung, in seine elementaren oder andere stoffliche Bestandteile zu *zerfallen*, sich in irgendein Isomeres *umzulagern*,  $A \rightarrow A^*$ , oder sich mit irgendwelchen anderen Substanzen  $A', A'' \dots$  *umzusetzen*,



Aber auch weniger tiefgreifende *Umwandlungen* des Stoffes A, wie der Wechsel des Aggregatzustandes, der Kristallstruktur, des Assoziationsgrades usw., die wir durch folgende Schreibweise



symbolisieren können, werden durch dieselbe Neigung zur Umbildung vorangetrieben. Das gilt auch für das Bestreben eines Stoffes zur räumlichen *Umverteilung*, also seine Tendenz, an einen anderen Ort abzuwandern oder von einem Bereich in den Nachbarbereich überzutreten,



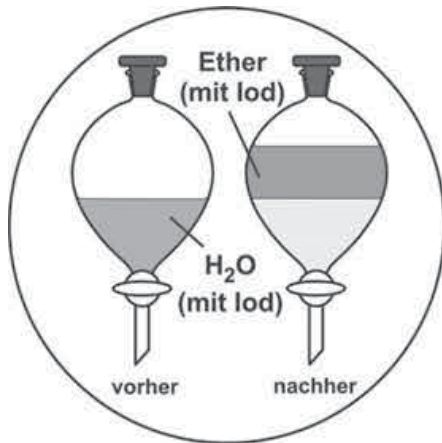
Das *chemische Potenzial*  $\mu$  ist ein Maß für die Stärke dieser Neigung. Wir schreiben  $\mu_A$  oder  $\mu(A)$ , um das Potenzial des Stoffes A zu bezeichnen. Je größer  $\mu$ , desto „umtriebiger“, aktiver, je kleiner  $\mu$ , desto „schlaffer“, passiver ist ein Stoff.

Die Stärke des Umbildungstriebes und damit der Zahlenwert von  $\mu_A$  hängt, wie oben erwähnt, einmal von der Art des Stoffes ab. Die Art eines Stoffes wird dabei durch seine chemische Zusammensetzung bestimmt, charakterisiert durch die Gehaltsformel, aber auch durch Aggregatzustand, Kristallstruktur usw. So weisen zum Beispiel flüssiges Wasser und Wasserdampf oder auch Graphit und Diamant unter ansonsten gleichen Bedingungen verschiedene chemische Potenziale auf, sind also als Stoffe unterschiedlicher Art aufzufassen. Die Stärke des Umbildungstriebes hängt darüber hinaus aber auch von dem *Umfeld* ab, in dem der Stoff sich befindet. Unter dem Umfeld verstehen wir dabei die 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 A vorliegt. Um diese Abhängigkeiten auszudrücken, schreiben wir etwa

$$\mu_A(T, p, c \dots L \dots) \quad \text{oder} \quad \mu(A, T, p, c \dots L \dots).$$

Versuch 4.3 zeigt recht anschaulich, wie ein Stoff auf ein verändertes Umfeld reagiert wie etwa auf den Wechsel des Lösemittels L.

Eine bräunliche Lösung von Iod in Wasser wird mit Ether überschichtet und anschließend kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen erhält man eine klare Wasserschicht, während die darüber liegende leichtere Etherschicht braun gefärbt ist. 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. Doch mit den Einflüssen des Umfeldes werden wir uns in den folgenden Kapiteln noch genauer auseinandersetzen.



Versuch 4.3: Iod in unterschiedlichem Umfeld

Dass die Umbildungsneigung eines Stoffes *nicht* davon abhängt, mit welchem Partner er reagiert oder welche Produkte daraus entstehen, ist eine wichtige Eigenschaft.  $\mu$  kennzeichnet ein Merkmal eines Stoffes allein und nicht einer Stoffkombination. Dadurch verringert sich die Anzahl nötiger Daten dramatisch, weil die Anzahl möglicher Kombinationen außerordentlich viel größer ist als die Zahl der Stoffe selbst.

### 4.3 Wettstreit der Stoffe

Wenn ein Stoff verschwindet, dann entsteht daraus ein neuer Stoff oder auch mehrere neue oder der Stoff erscheint an einer anderen Stelle. Da die entstehenden Stoffe dieselbe Neigung zur Umbildung, zum „Verschwinden“ besitzen, hängt die Richtung, in welcher ein bestimmter Vorgang letztlich abläuft, davon ab, auf welcher Seite diese Neigung stärker ausgeprägt ist. Ein solcher Vorgang gleicht einem Wettstreit zwischen dem oder den Stoffen auf der einen Seite des Reaktionspfeils und denjenigen auf der anderen.

Ein gern benutztes Bild für diesen Wettstreit ist das Verhalten von Dingen, die man auf die linke und rechte Schale einer gleicharmigen Waage (oder Wippe) legt (Abb. 4.1). Nach welcher Seite hin sich die Waage neigt, bestimmt allein die Summe der Gewichte  $G$  auf jeder Seite. Dabei sind auch negative Gewichte zugelassen, wenn es gelingt, die aufwärts strebenden Dinge (etwa Ballone) auf der Waage festzuhalten.

Wir können das Verhalten auch in Formeln ausdrücken:

Die linke Seite „gewinnt“, d. h., die Dinge  $A'$ ,  $A''$  ... auf der linken Seite einer Waage oder Wippe setzen sich in ihrem Bestreben niederzusinken gegenüber den Dingen  $B'$ ,  $B''$  ... auf der rechten Seite durch, wenn

$$G(A') + G(A'') + \dots > G(B') + G(B'') + \dots$$

Gleichgewicht herrscht, wenn links und rechts die Summe der Gewichte gerade gleich ist,

$$G(A') + G(A'') + \dots = G(B') + G(B'') + \dots$$

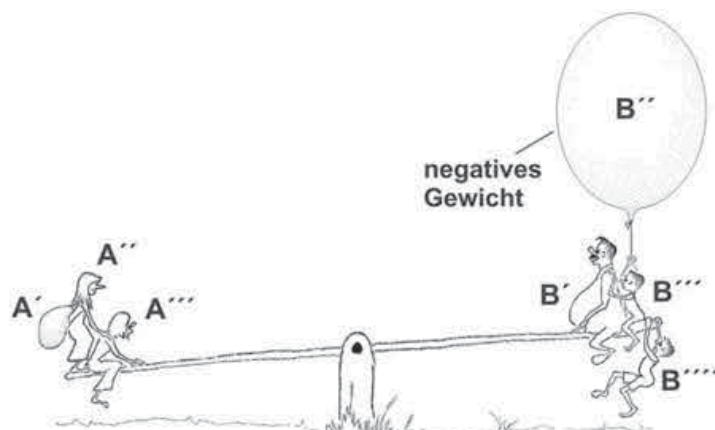


Abb. 4.1: Gewicht als Vorbild

Was hier für Gewichte ausgesprochen wird, gilt ganz entsprechend auch für das Zusammenspiel der chemischen Potentiale bei einer Stoffumbildung, ganz gleich, ob es sich dabei um eine Reaktion zwischen mehreren Stoffen oder einen Übergang eines Stoffes in eine andere Zustandsart oder auch nur um einen Ortswechsel handelt. Nach welcher Seite ein solcher Vorgang strebt, etwa eine chemische Umsetzung



bestimmt allein die Summe der chemischen Potentiale  $\mu$  aller Stoffe auf jeder Seite.

Die Stoffe auf der linken Seite, d. h. die Ausgangsstoffe, setzen sich in ihrem Bestreben abzureagieren durch, wenn

$$\mu(A') + \mu(A'') + \dots > \mu(B') + \mu(B'') + \dots,$$

(vgl. z. B. Abb. 4.2); Gleichgewicht herrscht, wenn die Summe der „Umtriebe“ der Stoffe auf beiden Seiten gleich groß ist und damit keine Richtung bevorzugt wird,

$$\mu(A') + \mu(A'') + \dots = \mu(B') + \mu(B'') + \dots.$$

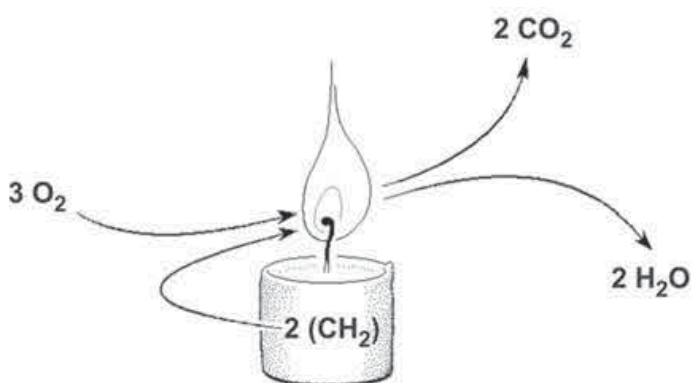
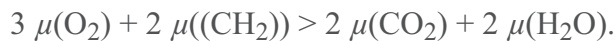


Abb. 4.2: Brennende Kerze als Beispiel

So brennt z. B. die Kerze, weil die Ausgangsstoffe (hier Paraffin, Formel  $\approx(\text{CH}_2)$ , und Luft-sauerstoff) zusammen ein höheres chemisches Potenzial haben als die Endstoffe (hier Koh-

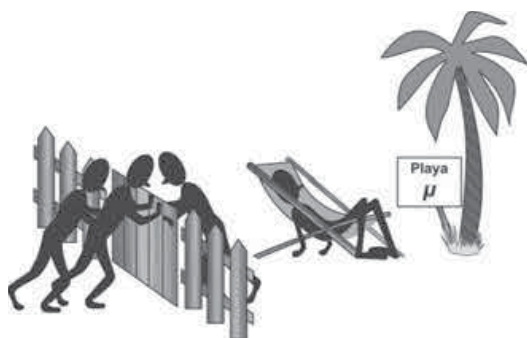


lendioxid und Wasserdampf), d. h. es gilt:



Jede ausführbare Reaktion stellt damit gleichsam eine Waage dar, die den Vergleich von Potenzialwerten oder ihren Summen zulässt. Allerdings scheitert eine Messung vielfach an irgendwelchen Hemmungen, also gleichsam daran, dass die Waage „klemmt“. Denn, wenn ein Potenzialgefälle von der linken Seite zur rechten Seite besteht, dann heißt das, 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. Das muss uns nicht wundern. Ein Apfel am Baum strebt abwärts, aber er fällt nicht, solange er am Stiel hängt. Der Kaffee in einer Tasse fließt nicht auf den Tisch aus, obwohl der Antrieb dafür vorhanden ist. Die porzellanene Wand der Tasse hindert ihn daran. Man muss nicht einmal ein Loch in die Tasse bohren, ein geknickter, als Saugheber wirkender Strohhalm reicht schon, die Barriere zu überwinden. Auch wenn man Kerzenwachs und Luftsauerstoff zusammenbringt, entsteht noch kein Brand. Docht und Kerzenflamme wirken wie ein Saugheber, der die Hemmungen überwinden hilft. Die Hemmungen sind ein wichtiger Bestandteil unserer Lebewelt. Ohne diese würden wir in dem Meer von Sauerstoff, in dem wir leben, als Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff und etwas Asche enden.

Dass eine Umbildung in die eine oder andere Richtung strebt, heißt noch nicht, dass die Gegenrichtung unmöglich ist, nur geschieht das nicht *freiwillig*. Sand rieselt von selbst nur abwärts, aber ein Maulwurf kann ihn aufwärts schaufeln und ein steifer Wüstenwind zu hohen Dünen auftürmen, nur auch das geschieht nicht freiwillig. Wasserstoff und Sauerstoff haben ein starkes Bestreben in Wasser überzugehen. Der umgekehrte Vorgang läuft unter Zimmerbedingungen zwar nicht von selbst ab, aber er kann z. B. in einer Elektrolysezelle erzwungen werden. Die Voraussage stofflicher Umbildungen aufgrund der chemischen Potentiale setzt immer voraus, dass keine Hemmungen den Vorgang verhindern und dass keine „fremden Kräfte“ im Spiele sind. Was das genau heißt und worauf wir dabei achten müssen, werden wir nach und nach kennen lernen.



Mit einer etwas „vermenschlichten“ Sichtweise, die uns als Merkhilfe für das allgemeine Verhalten der Stoffe dienen soll, wollen wir den Abschnitt abschließen:

„Umtriebiger“, aktivere Stoffe gehen in „phlegmatischere“, passivere Substanzen über, von „betriebsameren“ Orten (mit starkem „Umtrieb“) weichen Stoffe nach „geruhsameren“ Plätzen (mit schwachem „Umtrieb“) aus, kurz, die Materie strebt einem Zustand größter „Schlaffheit“ zu.

## 4.4 Bezugszustand und Werte des chemischen Potenzials

**Bezugsniveau.** Was uns bisher fehlt, um zu konkreten Vorhersagen zu gelangen, sind die  $\mu$ -Werte der betrachteten Stoffe. Wie der Temperatur, so kann man auch dem chemischen Potenzial einen absoluten Nullpunkt zuordnen. Im Prinzip könnte man also die Absolutwerte benutzen. Diese sind jedoch enorm groß. Um damit auch so winzige Potenzialunterschiede zu erfassen, wie sie bei chemischen und biologischen Reaktionen auftreten (das Verhältnis liegt in der Größenordnung von eins zu einer Milliarde!), müssten mindestens 11 Stellen mitgeführt werden. Das allein gäbe schon viel zu unhandliche Zahlen. Abgesehen davon aber sind die Absolutwerte gar nicht genau genug bekannt, um das überhaupt tun zu können.

Aber Bergeshöhen pflegt man ja auch nicht im Vergleich zum Erdmittelpunkt anzugeben, sondern zur Lage des mittleren Meeresspiegels (Abb. 4.3), Temperaturen im Alltag nicht gegenüber dem absoluten Nullpunkt, sondern als Celsius-Temperaturen gegenüber dem Gefrierpunkt des Wassers.

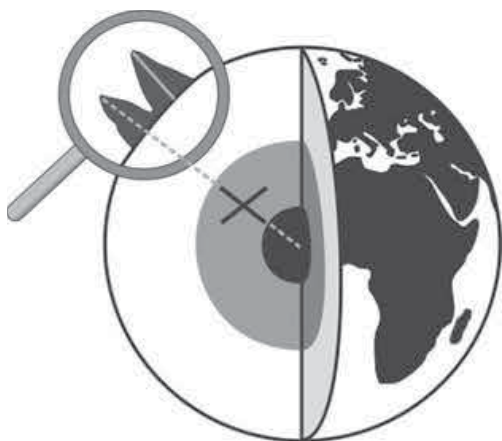
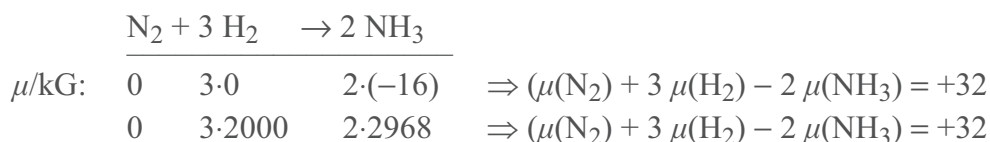


Abb. 4.3: Geographische Höhenangaben als Beispiel für die Wahl eines geeigneten Bezugsniveaus

Ähnlich ist es zweckmäßig, für die Werte des chemischen Potenzials ein bequemes Bezugsniveau zu wählen, da man Differenzen von  $\mu$  mit sehr viel größerer Genauigkeit als die Absolutwerte bestimmen kann. Da wir für unseren Zweck nur Potenzialwerte oder Summen davon zu vergleichen haben, kommt es zunächst auch auf die Einheit nicht an. Man könnte die  $\mu$ -Werte in ganz unterschiedlichen Skalen ausdrücken, ähnlich wie wir es etwa von der Temperatur her kennen (Celsius, aber auch Kelvin, Fahrenheit, Réaumur usw.). Wir wollen für Wertangaben die SI-kohärente Einheit „Gibbs“, kurz G, benutzen, die wir aber erst später genauer definieren werden (vgl. Abschnitt 4.8). Die Namensgebung folgt einem Vorschlag Egon WIBERGS („Die chemische Affinität“, Gruyter, 1972, S. 164) zu Ehren von Josiah Willard GIBBS (1839 – 1903), auf den der Begriff des chemischen Potenzials zurückgeht. Noch handlicher für die Zwecke der Chemie ist das Kilogibbs, abgekürzt kG, das 1000 Gibbs entspricht.

**Elemente als „Nullpegel“.** Als nächstes wollen wir uns der Frage nach der Wahl eines geeigneten Bezugsniveaus, gegen das die Potenzialdifferenzen gemessen werden können, zuwenden. Solange man die Stoffumbildungen auf chemische Reaktionen im weitesten Sinne

beschränkt, Kernreaktionen also ausschließt, genügt es, sich auf die in der Chemie üblichen Grundstoffe, die Elemente, zu beziehen. Denn die Werte der chemischen Potentiale von Stoffen, die aus den Grundstoffen zusammengesetzt sind, stehen mit denen der Grundstoffe in Beziehung und sind unter Ausnutzung chemischer Reaktionen experimentell bestimmbar. Da ein Element auf chemischem Wege nicht in ein anderes umgewandelt werden kann, lassen sich die Werte der chemischen Potentiale der verschiedenen Elemente untereinander nicht in Beziehung setzen. Das bedeutet, dass das Bezugsniveau des chemischen Potentials im Prinzip für jeden Grundstoff, d. h. jedes Element, gesondert festgelegt werden könnte. Da bei chemischen Reaktionen die Elemente erhalten bleiben, also stets die gleiche Anzahl von Elementensymbolen auf der linken und rechten Seite einer Umsatzformel auftritt, wirkt sich das auf die allein beobachtbaren und messbaren Potentialdifferenzen nicht aus. Schauen wir uns dies zur Verdeutlichung am Beispiel der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff genauer an:



In der Umsatzformel kommt N links und rechts zweimal, H hingegen sechsmal vor. Wenn man daher das chemische Potenzial eines Stoffes z. B. für jedes in seiner Gehaltsformel vorkommende H um einen festen, aber willkürlichen Summanden erhöht, sagen wir um 1000 kG, wie in der dritten Zeile angegeben, dann kürzt sich dieser Summand bei der Berechnung der Differenz heraus und man erhält den gleichen Wert wie in der zweiten Zeile. Dasselbe gilt auch für Stickstoff. Das bedeutet aber, dass man das Bezugsniveau für jedes Element, wie erwähnt, frei wählen könnte, der Einfachheit halber werden jedoch die chemischen Potentiale aller Elemente gleich null gesetzt.

Nun hängt der Zustand eines Elements 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, Sauerstoff als O, O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub> usw. Als leicht zu reproduzierenden Bezugszustand wählen wir nun den Zustand, in dem das jeweilige Element in „reiner Form“ und in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung unter chemischen *Normbedingungen* (d. h. 298 K und 100 kPa, wie in Kapitel 3 besprochen) in seiner dabei stabilsten Modifikation vorliegt. Eine Ausnahme macht der Phosphor, bei dem man als Bezugszustand die leichter zugängliche weiße (in manchen Tabellenwerken auch die rote) Modifikation statt der stabileren, aber schwer herzustellenden schwarzen bevorzugt. Die  $\mu$ -Werte unter Normbedingungen werden generell mit  $\mu^\ominus$  bezeichnet. Es gilt somit, wenn E ein beliebiges Element (in seiner stabilsten Modifikation) bedeutet:

$$\mu^\ominus(\text{E}) = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Für Elemente E wie H, N, O, Cl usw., die unter Zimmerbedingungen gewöhnlich als zweiatomige Gase vorliegen, bedeutet 1 mol E unter Normbedingungen einfach  $\frac{1}{2}$  mol E<sub>2</sub> und  $\mu(\text{E})$  entsprechend  $\frac{1}{2} \mu^\ominus(\text{E}_2)$ .

Der Zustand der Materie, in dem die Stoffe in die Elemente in ihren Normzuständen zerlegt sind, bildet also gleichsam den „Nullpegel“ für alle Potenzialangaben, wie der mittlere Meeresspiegel den Nullpegel für alle geographischen Höhenwerte bestimmt. Entsprechend kann die Angabe von Celsius-Temperaturen die Angabe von Differenzen der absoluten Temperatur ersetzen, wenn man als genau festlegbaren Bezugszustand den des schmelzenden Eises vereinbart hat.

**Stoffe aller Art.** Das chemische Potenzial  $\mu$  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*  $\mu^\ominus$ , d. h. den Werten für 298 K und 100 kPa, zu tabellieren. In Tabelle 4.1 sind die Normwerte der Potentiale einiger gängiger Stoffe zusammengefasst.

Stoff	Formel	$\mu^\ominus$ kJ
<i>Reine Stoffe</i>		
Eisen	Fe s	0
Graphit	C Graphit	0
Diamant	C Diamant	+3
Wasser	H <sub>2</sub> O l	-237
Wasserdampf	H <sub>2</sub> O g	-229
Kochsalz	NaCl s	-384
Quarz	SiO <sub>2</sub>  s	-856
Marmor	CaCO <sub>3</sub>  s	-1129
Rohrzucker	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>  s	-1558
Paraffin	≈(CH <sub>2</sub> ) s	+4
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  l	+125
Acetylen (Ethin)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  g	+210
<i>in Wasser</i>		
Zucker	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>  w	-1565
Ammoniak	NH <sub>3</sub>  w	-27
Wasserstoff(I)	H <sup>+</sup>  w	0
Calcium(II)	Ca <sup>2+</sup>  w	-554

**Tab. 4.1:** Chemische Potentiale einiger ausgewählter Stoffe unter Normbedingungen (298 K, 100 kPa, gelöste Stoffe bei 1 kmol m<sup>-3</sup>)

Doch aufgepasst: Der Potenzialwert 0 z. B. für Eisen bedeutet nicht, dass Eisen keinen „Umtrieb“ hätte, sondern nur, dass wir diesen Potenzialwert als Nullpegel benutzen, gegenüber dem wir die Höhe der Potentiale anderer eisenhaltiger Stoffe angeben.

Die Auswahl der Stoffe soll zeigen, dass man nicht nur bei wohldefinierten Chemikalien von chemischen Potentialen sprechen kann, sondern dass dies durchaus auch für die aus dem Alltagsleben bekannten Substanzen gilt. Marmor zum Beispiel verdankt seine bunten Farben bestimmten Verunreinigungen, die aber das Potenzial des Hauptbestandteils  $\text{CaCO}_3$  nicht viel ändern. Voraussetzung für die Angabe eines Potenzialwertes ist allerdings stets, dass man dem entsprechenden Stoff eine für alle Rechnungen verbindliche Gehaltsformel zuweisen kann, welche die Zusammensetzung aus den Elementen erkennen lässt. Daher darf diese Formel in einer solchen Tabelle nicht fehlen. Die  $\mu$ -Werte reiner Stoffe hängen aber auch vom Aggregatzustand, der Kristallstruktur usw. ab. So weisen zum Beispiel flüssiges Wasser und Wasserdampf, aber auch Diamant und Graphit unterschiedliche chemische Potentiale auf. Um eindeutige Angaben zu erhalten, wollen wir wiederum auf die entsprechenden Zusätze |s, |l, |g, ... (vgl. Abschnitt 1.6) zurückgreifen bzw. Modifikationen durch die entsprechenden Bezeichnungen wie Graphit, Diamant ... charakterisieren.

Da es uns hier nur um ein erstes Kennenlernen geht, betrachten wir die  $\mu$ -Werte der Stoffe zunächst als gegeben, so wie wir auch in einer Tabelle nachschlagen würden, wenn uns z. B. die Massendichte oder die elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes interessiert. Mit einigen Messverfahren werden wir uns abschließend in den Abschnitten 4.7 und 4.8 beschäftigen.

**Gelöste Stoffe.** Das Potenzial eines Stoffes A 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 A. 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, für die der Tabellenwert gelten soll. Als üblicher Bezugswert gilt  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  ( $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Zur formelmäßigen Kennzeichnung des Zustandes verwenden wir das Kürzel |w. Mit den Besonderheiten, die bei der Festlegung dieser Normwerte (wie auch bei der von Gasen) auftreten, werden wir uns in Abschnitt 6.2 auseinandersetzen.

Wir können also zusammenfassen:

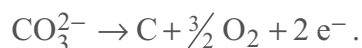
$$\begin{array}{lll} \mu^\ominus = \mu(p^\ominus, T^\ominus) & \text{bei reinen Stoffen} & T^\ominus = 298 \text{ K} \\ \mu^\ominus \approx \mu(p^\ominus, T^\ominus, c^\ominus) & \text{bei gelösten Stoffen} & p^\ominus = 100 \text{ kPa} \\ & & c^\ominus = 1 \text{ kmol m}^{-3} \end{array}$$

$T^\ominus, p^\ominus, c^\ominus$  bezeichnen *Normtemperatur, Normdruck* und *Normkonzentration*.

**Nullte Näherung.** Solange die Temperatur nicht mehr als  $\pm 10 \text{ K}$  und Druck und Konzentration nicht mehr als eine Zehnerpotenz von ihren Normwerten abweichen, bleiben die Potenzialänderungen bei niedermolekularen Substanzen meist in der Größenordnung von  $\pm 6 \text{ kJ}$ , so dass wir die  $\mu$ -Werte in diesem groben Rahmen als konstant betrachten können. Vielfach reicht diese Genauigkeit durchaus, so dass wir uns in einem solchen Falle – gleichsam in nullter Näherung – mit den tabellierten  $\mu^\ominus$ -Werten begnügen können, ohne uns um Tempera-

tur-, Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der Potenziale zu kümmern. Diese Einflüsse werden wir erst in den nachfolgenden Kapiteln genauer behandeln.

**Geladene Stoffe.** Auch einer Gesamtheit von Ionen kann man wie einem Stoff ein chemisches Potenzial zuordnen. Wenn man Ionen einer Art in die Elemente zerlegt, dann bleibt neben den neutralen Elementen eine positive oder negative Menge  $n_e$  an Elektronen übrig, beispielsweise:



Die Elektronen erscheinen hier als eine Art zusätzliches Element (vgl. Abschnitt 1.2), dem man wie allen Elementen in einem bestimmten Bezugszustand den Wert  $\mu^\ominus = 0$  zuordnen könnte. Da allerdings Elektronen im freien Zustand in der Chemie keine Rolle spielen, nimmt man sich die Freiheit, den Wert für  $\mu^\ominus(\text{e}^-)$  mittelbar so festzulegen, dass die am häufigsten auftauchende Ionenart,  $\text{H}^+$ , in wässriger Lösung (unter Normbedingungen) den  $\mu^\ominus$ -Wert null bekommt:

$$\mu^\ominus(\text{H}^+|\text{w}) = 0. \quad (4.2)$$

Das erscheint auf den ersten Blick überraschend, denn wir wissen, dass für das chemische Potenzial eines Elementes in seinem üblichen Bezugszustand  $\mu^\ominus = 0$  gilt. Dies gilt insbesondere auch für Wasserstoff,  $\mu^\ominus(\text{H}_2|\text{g}) = 0$ . Daher erwarten wir für die anderen Zustandsformen des Wasserstoffs auch andere Potenzialwerte. Doch betrachten wir das Stoffsystem Wasserstoffgas/Wasserstoffionen, das unter geeigneten Bedingungen Elektronen ohne große Hemmungen abzugeben vermag:



mit

$$\underbrace{\mu^\ominus(\text{H}_2|\text{g})}_{0_{\text{def.}}} = 2 \underbrace{\mu^\ominus(\text{H}^+|\text{w})}_0 + 2 \underbrace{\mu^\ominus(\text{e}^-)}_{0_{\text{def.}}}.$$

Wenn  $\text{H}_2$  und  $\text{H}^+$  im Normzustand vorliegen und sich die Reaktion im *Gleichgewicht* befindet, dann *soll* das chemische Potenzial der Elektronen  $\mu^\ominus(\text{e}^-)$  den Wert null haben (ausführlicher werden wir uns mit dem Elektronenpotenzial  $\mu(\text{e}^-)$ , kurz auch  $\mu_e$ , in Kapitel 22 beschäftigen). Weil  $\mu^\ominus(\text{H}_2|\text{g})$  definitionsgemäß verschwindet, ergibt sich zwangsläufig, dass im Gleichgewicht auch  $\mu^\ominus(\text{H}^+|\text{w})$  den Wert null besitzt.

## 4.5 Vorzeichen des chemischen Potenzials

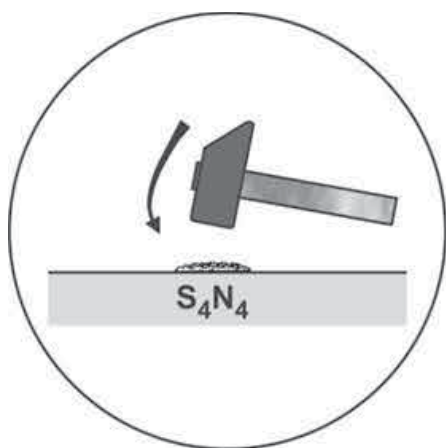
Wenn wir im Folgenden Werte der chemischen Potenziale benutzen, dann gelten sie für Zimmerbedingungen und bei gelösten Stoffen für Konzentrationen in der Größenordnung von  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  ( $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ ), wobei Wasser in der Regel das Lösemittel ist. Elemente in ihren gewöhnlichen, stabilen Zuständen bekommen vereinbarungsgemäß den Wert  $\mu^\ominus = 0$  (siehe auch Tab. 4.3 am Ende des Kapitels oder Tabelle A2.1 im Anhang). Das gilt etwa für

molekularen Wasserstoff,  $\mu^\ominus(\text{H}_2|\text{g}) = 0$ , während atomarer Wasserstoff ein ziemlich hohes positives Potenzial besitzt,  $\mu^\ominus(\text{H}|\text{g}) = +203 \text{ kG}$ , das heißt, dass seine Neigung, in  $\text{H}_2$  überzugehen, sehr stark ausgeprägt ist.

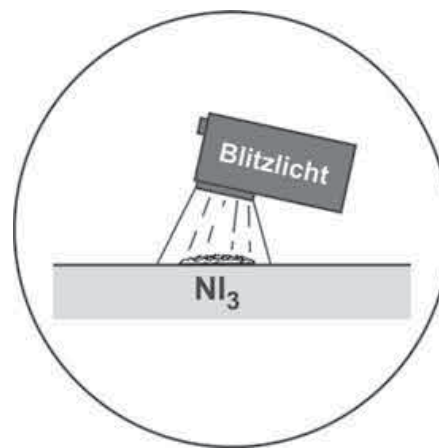
Bei einem Blick in die Tabellen 4.3 und A2.1 fällt auf, dass die meisten Potenzialwerte *negativ* sind. Ein Stoff mit negativem chemischen Potenzial kann freiwillig aus den Elementen entstehen, weil er – anschaulich gesprochen – einen schwächeren Umbildungstrieb besitzt als die Elemente, aus denen er besteht. Das bedeutet aber, dass die Mehrzahl der Stoffe nicht zum Zerfall in die Elemente neigt, sondern im Gegenteil aus diesen zu entstehen bestrebt ist. Die meisten Stoffe, mit denen wir es zu tun haben, 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  $\mu$  sehr groß ist.

Man kann dieses Verhalten eindrucksvoll demonstrieren, z. B. an dem schöne orange Kristalle bildenden Schwefelnitrid  $\text{S}_4\text{N}_4$  ( $\mu^\ominus \approx +500 \text{ kG}$ ), das bei einem leichten Schlag mit dem Hammer zerknallt (wie ein Zündplättchen) (Versuch 4.4), oder an dem leicht herzustellenden, schwarzen Stickstoffiodid  $\text{NI}_3$  ( $\mu^\ominus \approx +300 \text{ kG}$ ), das in trockenem Zustand schon beim Berühren mit einer Feder oder durch einen Lichtblitz unter scharfem Knall zerfällt (Versuch 4.5).



**Versuch 4.4:** Zerfall des  $\text{S}_4\text{N}_4$ , ausgelöst durch Schlag



**Versuch 4.5:** Zerfall des  $\text{NI}_3$ , ausgelöst durch Blitzlicht

Weitere Beispiele sind Schwermetallazide wie z. B. das als Initialzündler gebräuchliche Bleiazid  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  oder auch Silberazid  $\text{AgN}_3$ .

Nicht immer bedeutet ein positives  $\mu$  jedoch, dass der Stoff explosiv sein muss. Benzol ist beispielsweise trotz eines  $\mu^\ominus$ -Wertes von  $+125 \text{ kG}$  recht beständig. Ein positiver  $\mu$ -Wert ist,

wie diskutiert, eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für einen freiwilligen Zerfall der Substanz in die Elemente. 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.

Wie sich die Höhe des chemischen Potenzials auf das Verhalten eines Stoffs gemeinhin auswirkt, kann man am besten beim Vergleich analoger Substanzen erkennen. Drei Beispiele seien herausgegriffen:

	CO <sub>2</sub>  g	NO <sub>2</sub>  g	ClO <sub>2</sub>  g
$\mu^\ominus/\text{kG}$	-394	+52	+123

Das Gas CO<sub>2</sub> mit einem stark negativen  $\mu^\ominus$ -Wert ist beständig und entsteht freiwillig aus Kohlenstoff und Sauerstoff; Kohlenstoff ist also „brennbar“. NO<sub>2</sub> mit positivem  $\mu^\ominus$  entsteht dagegen nicht von selbst aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, ist aber doch so beständig, dass man es gefahrlos handhaben kann. ClO<sub>2</sub> schließlich mit seinem noch höheren chemischen Potenzial ist ausgesprochen explosiv.

Eine ähnliche Betrachtung kann man auch für feste Oxide anstellen:

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  s	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  s	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  s
$\mu^\ominus/\text{kG}$	-1582	-741	+78

Aluminium und Eisen vereinigen sich bekanntlich mit Sauerstoff zu ihren stabilen Oxiden, während das feste Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorsichtig gehandhabt werden muss, damit es keinen Sauerstoff abspaltet.

Auch unter den Metallsulfiden gibt es eine Reihe ähnlich zusammengesetzter, die sich für einen Vergleich gut eignen:

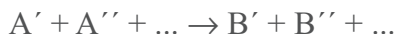
	MgS s	ZnS s	FeS s	CuS s	„AuS“ s
$\mu^\ominus/\text{kG}$	-344	-199	-102	-53	> 0

Man sieht, dass die in Abschnitt 4.1 aus der Heftigkeit der Bildungsreaktion geschlossene Reihung tatsächlich mit den Werten der chemischen Potentiale parallel läuft. Aber Vorsicht: Natürlich kann ein so vages, von sehr verschiedenen Faktoren abhängiges Merkmal wie die Heftigkeit einer Reaktion nur unter ähnlichen Bedingungen als Indiz herangezogen werden.



## 4.6 Anwendung in der Chemie und Begriff des Antriebs

Die wichtigste Anwendung des chemischen Potentials  $\mu$  liegt darin, dass es uns ermöglicht, vorauszusagen, ob eine Stoffumbildung freiwillig ablaufen kann oder nicht! Wie wir gesehen haben, ist eine chemische Reaktion



möglich, wenn gilt:

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

Wenn wir uns dafür interessieren, ob ein für uns unbekannter Vorgang freiwillig ablaufen kann, genügt es also, die entsprechenden  $\mu$ -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  $\mu$ -Werte links größer ist als rechts.

Nach einer kleinen Umformung erhalten wir als Voraussetzung für den freiwilligen Ablauf eines Vorgangs die Bedingung

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

Die Aufsummierung der Variablen kann mit Hilfe des Summenzeichens  $\sum$  abgekürzt werden. Wir fassen zusammen:

Ausgangsstoffe  $\rightarrow$  Endstoffe freiwillig möglich, falls  $\sum_{\text{Ausg.}} \mu_i - \sum_{\text{End}} \mu_j > 0$ .

Da es damit weniger auf die Höhe der Potentiale selbst ankommt, sondern vielmehr auf den Potenzialunterschied zwischen den Stoffen im Ausgangs- und Endzustand, bietet es sich an, diese Differenz als selbstständige Größe einzuführen:

$$\mathcal{A} = \sum_{\text{Ausg.}} \mu_i - \sum_{\text{End}} \mu_j \quad (4.3)$$

Wir wollen die Größe  $\mathcal{A}$  den *chemischen Antrieb* des Vorgangs (der Umsetzung, Umwandlung, Umverteilung usw.) nennen oder kurz den *Antrieb*, wenn es klar ist, dass keine fremden Einflüsse mitwirken. Die Antriebseinheit ist, wie man der Definitionsgleichung unschwer entnehmen kann, ebenfalls „Gibbs“.

Im internationalen Schrifttum wird für die Größe  $\mathcal{A}$  gewöhnlich der Name *Affinität* benutzt, dessen Ursprünge bis ins Altertum zurückreichen, ein Name, der leider nur sehr schlecht das Merkmal bezeichnet, welches die Größe beschreibt (siehe unten). Das von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfohlene Formelzeichen ist  $A$ . Zur Unterscheidung von anderen Größen mit demselben Formelzeichen (z. B. der Fläche) wird die Verwendung einer anderen Schriftart nahe gelegt.

Auch der Name *chemische Spannung* für  $\mathcal{A}$  wäre angebracht, wenn man bedenkt, dass die Größen elektrisches Potential  $\varphi$  und elektrische Spannung  $U$ ,

$$U = \varphi_{\text{Anf}} - \varphi_{\text{End}},$$

begrifflich und formal auf ganz ähnliche Weise zusammenhängen wie chemisches Potenzial und Antrieb.  $U$  beschreibt den (elektrischen) Antrieb für eine Ladungsverschiebung zwischen zwei Punkten, im einfachsten Fall vom Eingangspol bis zum Ausgangspol eines zweipoligen elektrischen Bauteils (Glühlampe, Widerstand, Diode usw.). Doch damit werden wir uns noch ausführlicher in Kapitel 21 auseinandersetzen.

Die Größe  $\mathcal{A}$  hat unter dem Namen *Affinität* oder *Verwandtschaft* eine Jahrhunderte alte Vorgeschichte. Die erste Tabelle mit Werten dieser Größe wurde bereits 1786 von Louis-Bernard GUYTON DE MARVEAU aufgestellt, ein Jahrhundert, bevor der Begriff des chemischen Potentials geschaffen worden ist. Man hatte damals allerdings noch ganz andere Vorstellungen über die Ursachen des stofflichen Wandels. Je „verwandter“ zwei Stoffe sind, desto stärker der Antrieb, sich zu verbinden, war der Leitgedanke bei der Namensgebung. Ein Stoff A vermag einen anderen B aus einer Verbindung BD zu verdrängen, wenn er zu D eine größere Verwandtschaft oder 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:  $AC + BD \rightarrow AD + BC$ . Johann Wolfgang von GOETHE ließ sich dadurch zu seinem 1809 erschienenen Roman „Die Wahlverwandtschaften“ anregen, in dem er diesen Gedanken auf menschliche Beziehungen übertrug.

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.

Betrachten wir hierzu einige Beispiele:

**Zerfall eines Stoffes in die Elemente.** Eine einfache Art von Reaktion haben wir ja bereits schon kennen gelernt, nämlich den Zerfall einer Verbindung  $A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots$  in die sie bildenden Elemente A, B, C ... ,



wobei  $\nu_A$  zahlenmäßig dem  $\alpha$ ,  $\nu_B$  dem  $\beta$  usw. entspricht. Für die Stärke der Zerfallsneigung – d. h. den „Zerfalls(an)trieb“ – erhalten wir dann:

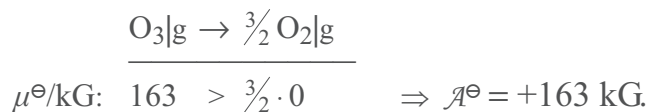
$$\mathcal{A} = \mu_{A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots} - [\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \dots] .$$

Da wir die Potentiale 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:

$$\mathcal{A} = \mu_{A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots} - \underbrace{[\nu_A \cdot \mu_A^\ominus + \nu_B \cdot \mu_B^\ominus + \nu_C \cdot \mu_C^\ominus + \dots]}_0 = \mu_{A_\alpha B_\beta C_\gamma \dots} .$$

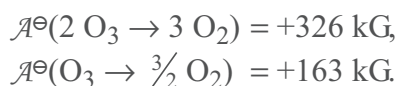
Diesen Sachverhalt hatten wir bereits vorgreifend in der Diskussion in Abschnitt 4.5 berücksichtigt. Betrachten wir als konkretes Beispiel den Zerfall von Ozon  $O_3$ . Dieses neigt zur

Umwandlung in Disauerstoff  $O_2$ , wie sich leicht durch Vergleich der chemischen Potenziale ergibt:



$\mathcal{A}^\ominus$  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, wenn man es nur schnell genug erzeugen und damit die Zerfallsverluste ausgleichen kann.

Auf eine Besonderheit, über die man leicht stolpert, sei hier noch hingewiesen. Als Antrieb für den Zerfall des Ozons ergeben sich unterschiedliche Werte, je nachdem, durch welche Formel man den Vorgang beschreibt:

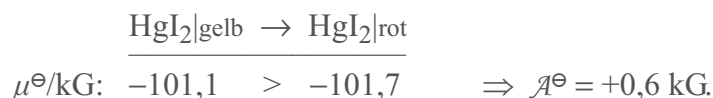


Wenn es zunächst auch nur auf das Vorzeichen von  $\mathcal{A}$  ankommt und dieses in beiden Fällen gleich ist, so verwundert es doch, dass man anscheinend für denselben Vorgang verschiedene Antriebswerte erhält. Der erste Vorgang unterscheidet sich jedoch vom zweiten wie ein Gespann von zwei Pferden, Eseln oder Ochsen von einem Gespann mit nur einem dieser Tiere. Vom ersten Gespann erwarten wir selbstverständlich, dass es doppelt so zugkräftig ist wie das zweite. Für die Reaktionen gilt dasselbe. Wie bei den  $\zeta$ -Werten (Abschnitt 1.7) ist es also wichtig, stets die Umsatzformel anzugeben, auf die man sich bezieht.

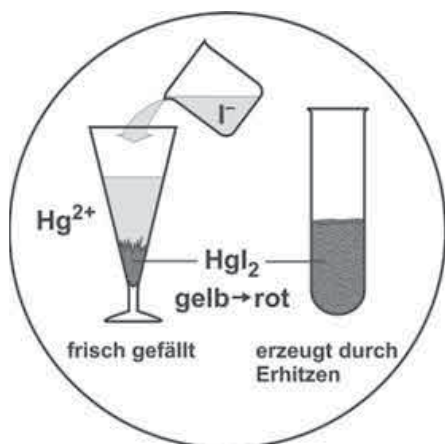
**Umwandlungen.** Ein einfacher Fall ist auch die Umwandlung eines Stoffes in einen anderen:



Ein geeigneter Stoff ist das Quecksilberiodid  $HgI_2$ , das in einer prächtig roten und einer gelben Modifikation vorkommt mit etwas unterschiedlichen chemischen Potenzialen:

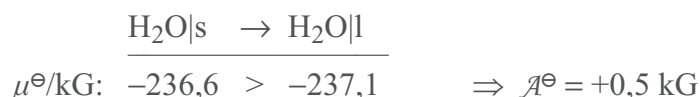


Wegen der höheren (nicht so stark negativen) Umwandlungsneigung des gelben Quecksilberiodids müsste dieses in die rote Form übergehen. Das ist in der Tat der Fall, wie Versuch 4.6 zeigt. Geht man von einem Löffel voll gelben  $HgI_2$ -Pulvers aus (herstellbar durch Erhitzen der roten Form im Ölbad oder Trockenschrank auf über  $125^\circ C$ ), dann wird die Probe im Lauf einer Stunde zunächst rotscheckig und später, indem die Flecken sich vergrößern und zusammenwachsen, einheitlich rot. In Sekunden läuft der Vorgang ab, wenn man das schwerlösliche  $HgI_2$  durch  $I^-$ -Zugabe aus einer  $Hg^{2+}$ -Lösung ausfällt. Der Niederschlag ist im ersten Augenblick fahlgelb, wird dann aber sofort orangefarben und schließlich tief rot.



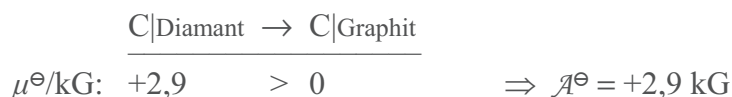
Versuch 4.6: Modifikationsänderung des  $\text{HgI}_2$

Auch *Phasenumwandlungen* wie das Schmelzen und Verdampfen von Stoffen lassen sich nach demselben Muster behandeln. Wir können auch solche Vorgänge wie Reaktionen formulieren, beispielsweise das Schmelzen von Eis:



Wir haben die Normwerte eingesetzt, die ja für eine Temperatur von 298 K oder 25 °C gelten, so dass 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.

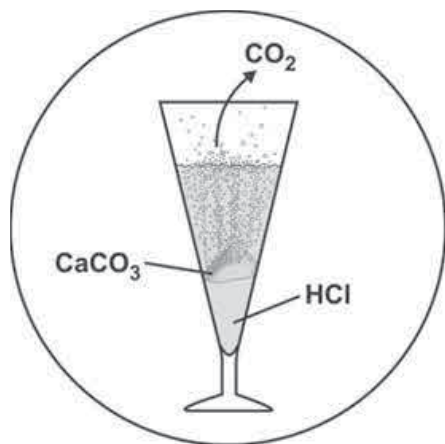
So sollte sich auch Diamant in Graphit umwandeln, denn Diamant besitzt ein höheres chemisches Potenzial:



Er tut es aber nicht, weil der Vorgang bei Zimmertemperatur viel zu stark gehemmt ist. Als Grund dafür kann man nennen, dass zur Neuverknüpfung der Kohlenstoffatome zum Graphitgitter die sehr festen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Diamant aufgebrochen werden müssten, was bei Zimmertemperatur so gut wie ausgeschlossen ist. An dieser Stelle müssen wir uns noch einmal in Erinnerung rufen, dass ein positiver  $\mu$ -Wert (bei Betrachtung des Zerfalls des Stoffes in die Elemente) oder allgemeiner ein positiver Antrieb lediglich bedeutet, dass die Umbildung das Bestreben hat, von selbst abzulaufen, nicht jedoch, dass der Vorgang auch wirklich abläuft. Während Änderungen der Aggregatzustände, gasig  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  fest, wegen der hohen Beweglichkeit der einzelnen Teilchen in den beteiligten Gasen oder auch Flüssigkeiten weitgehend ungehemmt verlaufen und daher meist prompt eintreten, sobald das Potenzialgefälle dafür das nötige Vorzeichen hat, kann in Feststoffen ein instabiler Zustand „eingefroren“ werden und Jahrtausende oder gar Jahrtausende überdauern.

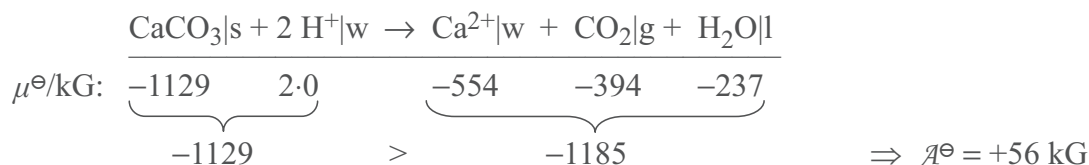
**Stoffumsetzungen ganz allgemein.** Wenn mehrere Stoffe an einer Umsetzung beteiligt sind, ist die Entscheidung darüber, ob die Umbildung ablaufen kann oder nicht, kaum schwerer.

Wenn wir Marmor mit Salzsäure, einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, HCl, übergießen, entwickelt sich schäumend Kohlendioxid (Versuch 4.7).

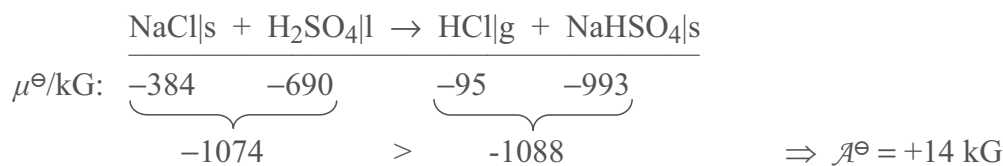


**Versuch 4.7:** Auflösen von Marmor in Salzsäure

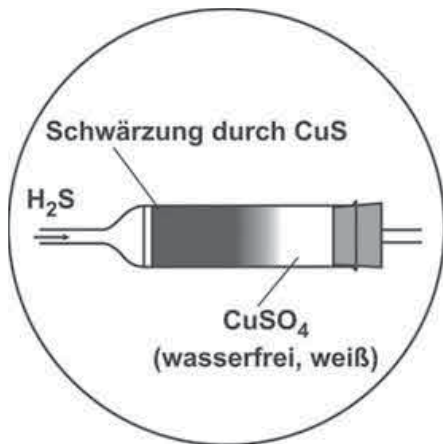
Der Antrieb für diesen Vorgang muss also positiv sein. Das Ergebnis finden wir auch, wenn wir ihn aus den tabellierten Potenzialwerten berechnen (Wir gehen von einer Konzentration der Salzsäure von  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  aus). Dabei müssen wir berücksichtigen, dass HCl als starke Säure vollständig in Wasserstoff- und Chlorid-Ionen,  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , dissoziiert vorliegt. Für die Reaktion verantwortlich sind die  $\text{H}^+$ -Ionen, während die  $\text{Cl}^-$ -Ionen mehr oder minder unbeeiligt sind:



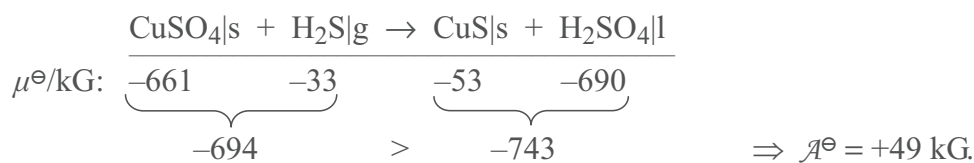
Ein weiteres Beispiel ist die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, wenn konzentrierte Schwefelsäure auf Kochsalz einwirkt.



Man pflegt das Ergebnis, dass sich Chlorwasserstoff aus Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure gewinnen lässt, mangels besserer Kriterien mit einer der folgenden Regeln zu begründen: Eine schwerer flüchtige Säure verdrängt eine leichter flüchtige oder auch (wie beim Auflösen des Marmors in Salzsäure) eine stärkere Säure eine schwächere aus ihren Salzen. Diese Regeln sind zwar oft erfüllt, aber keineswegs zuverlässig. Versuch 4.8 zeigt ein Beispiel, das beiden Regeln widerspricht: Wenn man Schwefelwasserstoffgas über wasserfreies weißes Kupfersulfat leitet, entsteht schwarzes Kupfersulfid, so dass sich die Reaktion sehr gut verfolgen lässt.

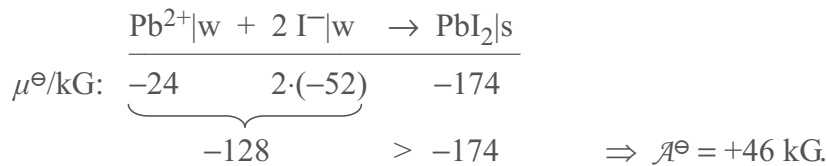


Versuch 4.8: Schwärzung von  $\text{CuSO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{S}$



Hier verdrängt die schwache und flüchtige Säure Schwefelwasserstoff die starke und schwerflüchtige Schwefelsäure aus einem ihrer Salze.

Auch Fällungen, d. h. die Bildung schwerlöslicher Niederschläge aus ihren ionischen Bestandteilen beim Zusammengießen zweier Lösungen, lassen sich gut vorhersagen, etwa



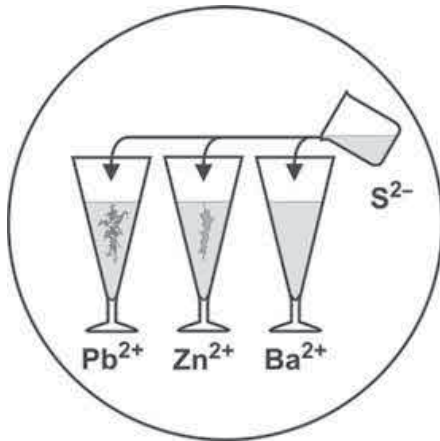
Aus einer wässrigen Lösung, die  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{I}^-$ -Ionen nebeneinander enthält, muss also Bleiiodid ausfallen. Nach demselben Muster lassen sich viele andere Fällungsreaktionen voraussagen. Mischt man  $\text{Pb}^{2+}$ -,  $\text{Zn}^{2+}$ - oder  $\text{Ba}^{2+}$ -haltige Lösungen mit solchen, die  $\text{CO}_3^{2-}$ -,  $\text{S}^{2-}$ - oder  $\text{I}^-$ -Ionen enthalten, so ist nur in den in Tabelle 4.2 mit einem Pluszeichen markierten Fällen ein Niederschlag zu erwarten, wenn man wie in dem vorgeführten Beispiel des Bleiiodids rechnet:

	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$2 \text{I}^-$
$\text{Pb}^{2+}$	+	+	+
$\text{Zn}^{2+}$	+	+	-
$\text{Ba}^{2+}$	+	-	-

Tab. 4.2: Vorhersage von Fällungsreaktionen

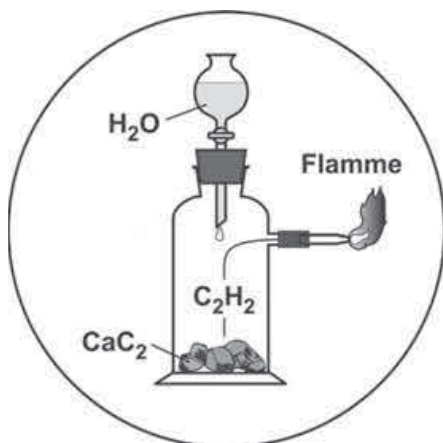
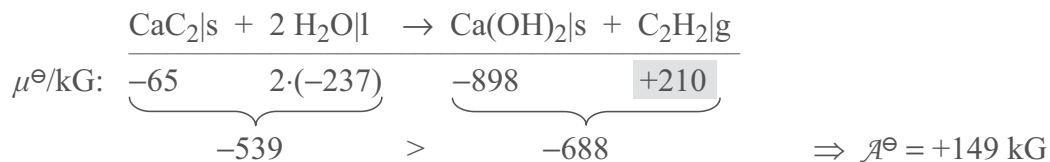
Um die Rechnung zu ersparen, ist in Tabelle 4.3 neben dem chemischen Potenzial des möglichen Niederschlags auch das zusammengefasste Potenzial der ihn bildenden Ionen angeführt. Das vorausgesagte Ergebnis lässt sich leicht im Versuch bestätigen. Der Schauversuch 4.9 zeigt dies am Beispiel des  $\text{S}^{2-}$ . Die Reaktionen mit  $\text{CO}_3^{2-}$  oder  $\text{I}^-$  sind entsprechend durchzu-

führen. Da gerade Ionenreaktionen in Lösungen kaum gehemmt sind und damit meist prompt und rasch ablaufen, eignen sie sich besonders gut zum Vergleich der Voraussagen mit experimentellen Befunden.



**Versuch 4.9:** Zugabe einer  $S^{2-}$ -Ionen enthaltenden Lösung zu einer  $Pb^{2+}$ -,  $Zn^{2+}$ - oder  $Ba^{2+}$ -haltigen Lösung

Da eine Umsetzung stets in Richtung eines Potenzialgefälles läuft, könnte bei flüchtiger Betrachtung der Eindruck entstehen, als ob Stoffe mit positivem  $\mu$  durch normale Reaktionen aus stabilen Stoffen, d. h. Stoffen mit negativem  $\mu$ , gar nicht entstehen können. Die Bildung von Ethin (Acetylen), einem Gas mit hohem positivem Potenzial, aus Calciumcarbid und Wasser (Versuch 4.10), beides Stoffe mit negativem Potenzial, zeigt, dass dies nicht zutrifft. Früher wurde das so gewonnene Gas wegen seiner hell leuchtenden Flamme zum Betrieb von Gruben-, aber auch von Fahrradlampen benutzt und auch heute noch wird es wegen seiner hohen Verbrennungstemperatur zum Schweißen eingesetzt.

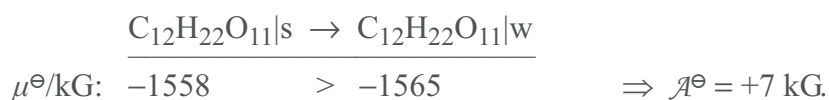


**Versuch 4.10:** Karbidlampe

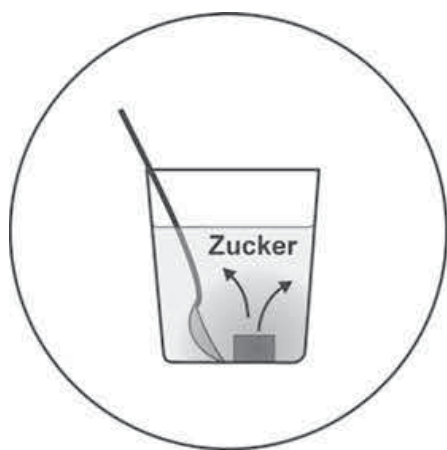
Das Gas entsteht, wenn man Carbid mit Wasser übergießt, beides Stoffe mit negativem chemischen Potenzial, was den Eindruck erweckt, als liefe die Reaktion „bergauf“, dem Potenzialgefälle entgegen. Tatsächlich sorgt jedoch das sehr niedrige chemische Potenzial des Calciumhydroxids auf der Produktseite dafür, dass der Antrieb insgesamt positiv wird, obwohl  $\mu(\text{Ethin}) > 0$  ist.

**Lösevorgänge.** Auch die Auflösung von Stoffen in einem Lösemittel kann mit Hilfe des Potenzialbegriffs beschrieben werden. Ob sich ein Stoff in Wasser, Alkohol, Benzin usw. gut oder schlecht lösen lässt, ergibt sich aus der Differenz der chemischen Potenziale im reinen und gelösten Zustand. Hier soll zunächst nur ein erster Eindruck vom Löseverhalten der Stoffe vermittelt werden. Wie man Löslichkeiten wirklich berechnet oder abschätzt, das wird in Kapitel 6 besprochen.

Als Antrieb für die Auflösung von Rohrzucker in Wasser (genauer gesagt, in einer Lösung, die bereits  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  an Zucker enthält (das sind rund 340 g im Liter!)) erhalten wir zum Beispiel:



$\mathcal{A}^\ominus > 0$  heißt, dass sich der Zucker selbst in einer so konzentrierten Lösung noch auflöst. Zucker ist also leicht löslich, wie es uns auch die alltägliche Erfahrung lehrt. So macht sich z. B. der Vorgang durch das Zusammensinken des Zuckerwürfels in einem Teeglas auffällig bemerkbar, auch wenn nicht gerührt wird (Versuch 4.11).

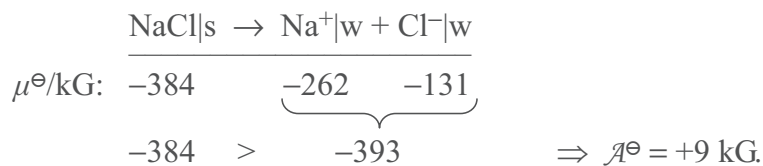


**Versuch 4.11:** Auflösen eines Zuckerwürfels in wässriger Lösung (bzw. in Wasser)

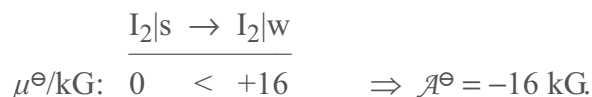
Eindrucksvoller kann man den Vorgang gestalten, wenn man einen Turm von Zuckerwürfeln auf einem Teller aufstellt, in den man etwas Wasser eingießt, so dass der Turm in einem flachen Fußbad zu stehen kommt. Das Wasser beginnt sofort nach oben zu steigen und nach kurzer Zeit sinkt der Turm in sich zusammen.

Auch Kochsalz löst sich bekanntlich leicht in Wasser. Der Grund ist, dass das chemische Potenzial der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen in wässriger Umgebung (selbst bei einer Konzentration von  $1 \text{ kmol m}^{-3}$ ) zusammen deutlich niedriger ist als das des festen Salzes:



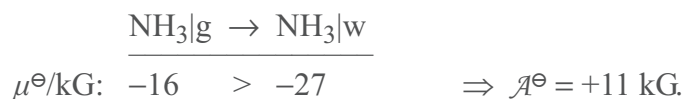


Schauen wir uns hingegen das Löseverhalten von Iod an, so ergibt sich:

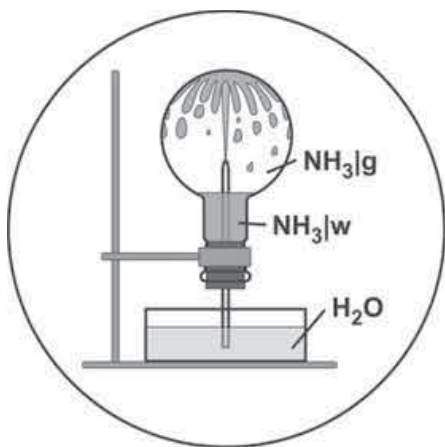


Der Antrieb ist stark negativ, der Vorgang kann freiwillig nur rückwärts ablaufen. Aus einer Lösung der Konzentration  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  würde festes Iod ausfallen. Das heißt aber nicht, das Iod in Wasser unlöslich ist. Bei steigender Verdünnung sinkt das Potenzial des Iods in Wasser, so dass der Antrieb bei hoher Verdünnung auch positiv werden kann. Doch mit diesen Zusammenhängen werden wir uns im Kapitel 6 beschäftigen.

Auch Gase lassen sich in ihrem Löseverhalten auf diese Weise leicht beschreiben. Als erstes Beispiel wollen wir Ammoniak als Gas und Wasser als Lösemittel wählen:



Ammoniak ist folglich in Wasser sehr leicht löslich. Besonders eindrucksvoll lässt sich diese hervorragende Löslichkeit mit dem sog. Springbrunnenversuch (Versuch 4.12) zeigen:



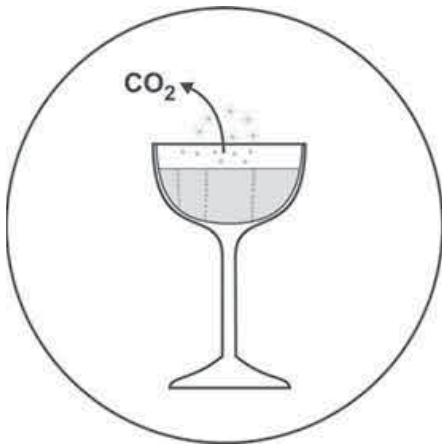
**Versuch 4.12:** Ammoniak-Springbrunnen

$\text{NH}_3$ -Gas löst sich so begierig in Wasser, dass schon das Eindringen weniger Tropfen genügt, um den Druck im Kolben drastisch sinken zu lassen, so dass dann weiteres Wasser im kräftigen Strahl nachgesogen wird. Gibt man vor Versuchsbeginn einige Tropfen des Säure-Base-Indikators Phenolphthalein in das Wasser, so färbt sich die Lösung nach Eintritt in den Kolben rotviolett (näheres in Kapitel 7).

Anders als beim Ammoniakgas sieht die Situation im Falle des Kohlendioxids aus, das in Wasser viel schlechter löslich ist:

$$\frac{\text{CO}_2|g \rightarrow \text{CO}_2|w}{\mu^\ominus/\text{kG}: -394 > -386} \Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = -8 \text{ kG.}$$

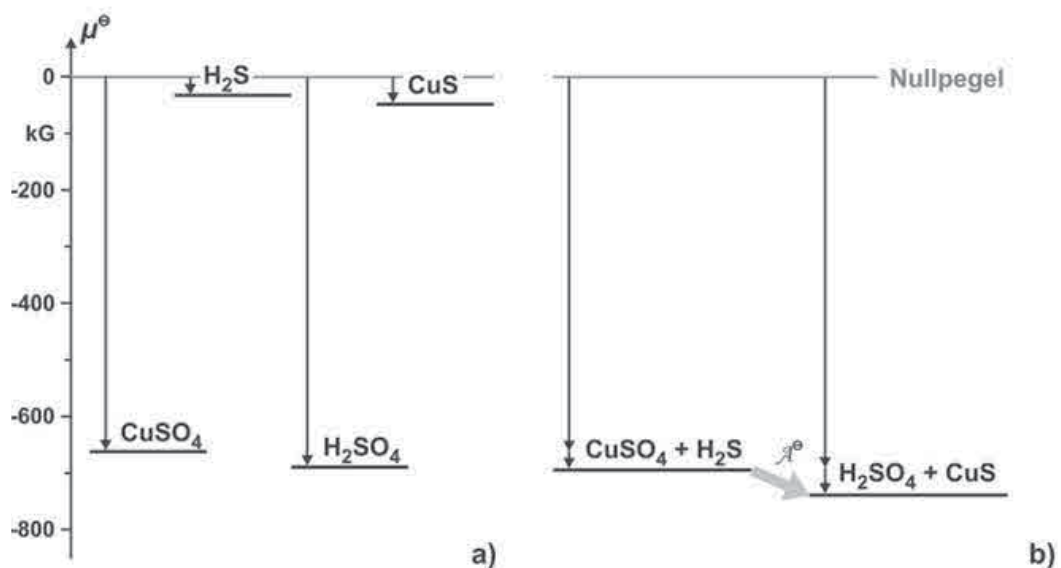
Unter Überdruck in Sprudel, Brause, Sekt usw. hineingepresstes Kohlendioxid sprudelt daher bei Druckentlastung wieder heraus (Versuch 4.13).



**Versuch 4.13:** „Ausperlen“ von Kohlendioxid aus Sekt

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  $\mu^\ominus$ -Werte in ein sog. *Potenzialdiagramm* eintragen. Dabei wird der den Vorgang treibende Potenzialabfall besser erkennbar, wenn man die Potenzialwerte der Anfangs- und Endstoffe jeweils summiert. Dies wollen wir uns am Beispiel der Reaktion von Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff konkret anschauen (Abb. 4.4).



**Abb. 4.4:** Potenzialdiagramm für die Reaktion  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuS}$  unter Normbedingungen: a) Potenzialniveaus der beteiligten Stoffe und b) Summation der Potenzialwerte von Anfangs- und Endstoffen

Bisher haben wir in größter (nullter) Näherung das chemische Potenzial als konstant betrachtet und die Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Konzentration usw. vernachlässigt. In den nächsten Kapiteln werden wir uns eingehend mit diesen Einflüssen auseinandersetzen und die Folgen daraus für das Verhalten der Stoffe erörtern. Doch zuvor wollen wir uns mit der Frage befassen, wie man die Umbildungsneigung der Stoffe quantifizieren und ihr damit ein Maß zuordnen kann.

## 4.7 Direkte Messung von Antrieben

Mit üblichen Methoden messbar sind nicht die absoluten chemischen Potentiale der Stoffe selbst, sondern nur die Differenzen zwischen den Summen der Potentiale der Ausgangsstoffe und denen der Endstoffe, also die Antriebe  $\mathcal{A} = \sum_{\text{Ausg.}} \mu_i - \sum_{\text{End}} \mu_j$  stofflicher Umbildungsprozesse.

So gesehen, ist eigentlich  $\mathcal{A}$  die ursprünglichere Größe, von der sich das chemische Potenzial  $\mu$  ableitet. Auch im Fall des elektrischen Potentials  $\varphi$  ist nicht  $\varphi$  selbst messbar, sondern – etwa in einer elektrischen Schaltung – nur die Spannung  $U = \varphi_{\text{Anf}} - \varphi_{\text{End}}$  zwischen zwei Punkten. Die Potentialskalen sind dann, ausgehend von einem nach Gutdünken gewählten Nullpunkt, aus den gemessenen Differenzen zu konstruieren.

Wie viele andere Größen auch kann man Antriebe  $\mathcal{A}$  direkt und indirekt bestimmen. Das direkte Verfahren hat den Vorteil, dass man dabei nicht auf die Kenntnis anderer physikalischer Größen angewiesen ist, sondern die Bedeutung der Größe  $\mathcal{A}$  unmittelbar zu erfassen lernt. Ein Nachteil ist, dass man zunächst irgendeinen gut reproduzierbaren Vorgang wählen muss, der die Einheit  $\mathcal{A}_1$  des Antriebs verkörpern soll. Verkörperte Einheiten der Länge und der Masse sind z. B. das in Paris hinterlegte, aus Platin bzw. einer Platinlegierung bestehende Urmeter und das Urkilogramm. Die zunächst als Vielfache der Einheit  $\mathcal{A}_1$  gemessenen Antriebswerte wären dann nachträglich auf die gesetzlichen Einheiten umzurechnen.

Erstrebenswert sind Angaben in einer SI-kohärenten Einheit, etwa G (Gibbs), wie wir sie bereits verwendet haben. Um sich nicht erst irgendwelche vorläufigen Werte merken zu müssen, kann man den Kunstgriff benutzen, dem Antrieb  $\mathcal{A}$  des Vorgangs, der zur Verkörperung der Antriebseinheit  $\mathcal{A}_1$  gedacht ist, nicht den Zahlenwert 1 zuzuordnen, sondern von vornherein eine Zahl zu wählen, die dem Zahlenwert in Gibbs möglichst nahe kommt. Die Temperatureinheit K (Kelvin) etwa ist nach diesem Muster festgelegt worden, wobei angestrebt wurde, dass die Temperaturspanne 1 K möglichst genau mit der älteren Einheit 1 °C übereinstimmt. 1 K wird durch eine Zelle verkörpert, in der reines Wasser, Dampf und Eis nebeneinander beständig sind, wobei der Temperatur einer solchen „Tripelpunktzelle“ der exakte Wert  $T = 273,16$  K zugeschrieben wird.

Ein Beispiel für eine Zelle, die einen festen Antriebswert repräsentiert wie Urmeter und Urkilogramm in Paris einen festen Längen- bzw. Massenwert, ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Genutzt wird hier die Erstarrung unterkühlten Schwerwassers (Gefrierpunkt 276,97 K),



das durch Einbetten in ein luftfreies Leichtwasser-Eisbad auf 273,16 K temperiert wird. Die Umwandlung läuft freiwillig ab, wenn man den D<sub>2</sub>O-Dampf aus dem linken in das rechte Gefäß übertreten lässt. In SI-kohärenten Einheiten ausgedrückt, beträgt der Antrieb

$$\mathcal{A}_I = 84 \text{ G.}$$

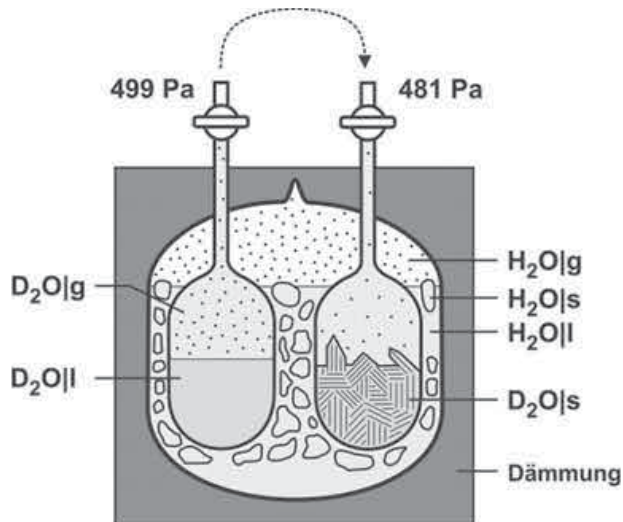


Abb. 4.5: Zelle zur Verkörperung eines festen Antriebswertes

Wie wir schon am Beispiel des Gewichtes erörtert haben (Abschnitt 1.3), genügen zur Metrisierung im Wesentlichen drei Vereinbarungen, und zwar über

- Vorzeichen,
- Summe,
- Einheit

der Größe  $\mathcal{A}$ , die als Maß für den Antrieb einer Stoffumbildung dienen soll. Über die Vereinbarung einer Einheit (Punkt c) haben wir gerade ausführlich gesprochen. Auch zum Vorzeichen (Punkt a) wurde schon in Abschnitt 4.6 einiges gesagt: Ein Vorgang, der freiwillig vorwärts läuft, bekommt einen positiven Antriebswert,  $\mathcal{A} > 0$ , ein solcher, der rückwärts strebt entgegen der Richtung, die der Reaktionspfeil anzeigt, einen negativen Wert,  $\mathcal{A} < 0$ , und ein Vorgang, der weder das eine noch das andere tut und sich damit im Gleichgewicht befindet, den Wert  $\mathcal{A} = 0$ .

Wir müssen uns also 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 – ganz gleich auf welche Weise – dass sie nur im Gleichtakt ablaufen können, dann vereinbaren wir, dass der Antrieb  $\mathcal{A}_{\text{ges}}$  des Gesamtvorgangs, der sich aus dem synchronen Ablauf der gekoppelten Teilvorgänge ergibt, die Summe der Antriebe dieser Teilvorgänge ist:

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

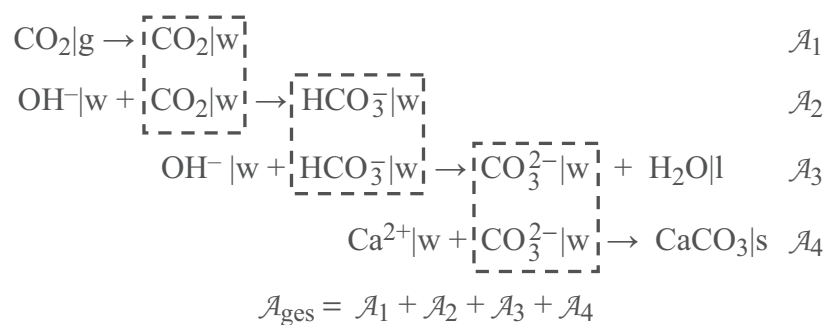
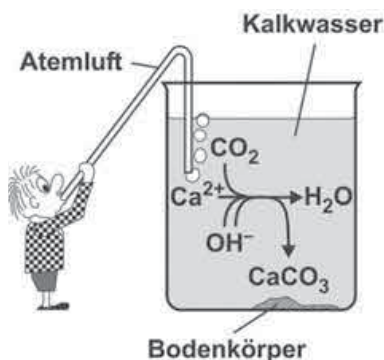
Um eine solche Kopplung zweier oder mehrerer stofflicher Vorgänge zu erreichen, gibt es eine Reihe von Verfahren, von denen hier einige genannt seien:

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

Die Kopplung auf rein *chemischem* Wege ist weitest verbreitet. Fast alle Umsetzungen bestehen aus derart gekoppelten Teilschritten. Ein strenger Gleichlauf und damit eine *enge* Kopplung wird erzwungen, wenn der gemeinsame Reaktionspartner, der *Zwischenstoff* Z, unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht in merklicher Menge frei auftritt, d. h. sowie er entsteht, wird er durch die nächste Reaktion sofort wieder verbraucht:



Die beiden Vorgänge können nur gemeinsam stattfinden oder sie müssen gemeinsam ruhen, d. h., sie werden durch den Stoff Z starr wie Zahnräder in einem Getriebe miteinander verkoppelt. Der kurzlebige Zwischenstoff tritt dabei meist nach außen hin gar nicht in Erscheinung, so dass man vielfach nur vermuten kann, um was für einen Stoff es sich dabei handelt. Das können recht exotisch anmutende Substanzen sein, denen man kaum den Status eines Stoffes zuerkennen mag. Ein einfaches Beispiel für eine Folge chemisch gekoppelter Umsetzungen, bei der alle genannten Zwischenstoffe wohlbekannt sind, stellt die Fällung von Kalkstein aus Kalkwasser durch eingeblasene kohlendioxidhaltige Atemluft dar. Dabei werden die ersten beiden Reaktionen durch das gelöste  $\text{CO}_2$  gekoppelt, die nächsten durch  $\text{HCO}_3^-$  und die letzten beiden durch  $\text{CO}_3^{2-}$ .



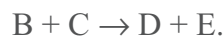
Ein wichtiger Sonderfall der chemischen Kopplung ist die *enzymatische*. Dieses Verfahren ist bei biochemischen Reaktionen zu hoher Vollkommenheit entwickelt. Es ist das Mittel, mit dem die zahllosen Reaktionen, die in lebenden Zellen ablaufen, so zusammenschaltet werden, dass der Abbau der Nahrungsstoffe alle übrigen Vorgänge antreibt. Die Reaktionen werden dabei verzahnt wie die Räder in einem Uhrwerk, so dass eine Umsetzung viele andere antreiben kann.

Leider können wir das Verfahren in chemischen Apparaturen nur schwer nachahmen, und die Laborchemie bietet somit nicht viel Spielraum für eine gezielte Verzahnung verschiedener Reaktionen. Die für die Messung des Antriebs erforderliche Kopplung einer Reaktion mit der

gewählten Einheitsreaktion auf chemischem Wege ist zwar prinzipiell möglich, aber nur schwer zu verwirklichen.

Weitaus flexibler ist die *elektrische* Kopplung, die sich reversibler galvanischer Zellen bedient. Theoretisch lässt sich jede Stoffumbildung in einer geeignet gestalteten galvanischen Zelle dazu nutzen, um elektrische Ladung durch die Zelle von einem Pol zum anderen zu befördern. Denn jede Umbildung lässt sich, da praktisch alle Stoffe Elektronen enthalten, in einen elektronenliefernden und einen elektronenverbrauchenden Teilvorgang aufspalten – auf vielerlei Weise.

Greifen wir irgendeine Reaktion heraus:



Sie können wir gedanklich in zwei – auch räumlich voneinander getrennte – Teilvorgänge zerlegen, in denen der gemeinsame Reaktionspartner  $B^+$  ein hinreichend bewegliches Ion sein soll. Damit die Elektronen nicht mit den  $B^+$ -Ionen mitwandern können, schalten wir eine nur für die Ionen durchlässige Wand dazwischen. Um die Elektronen auf der linken Seite der Wand ableiten und auf der rechten wieder zuleiten zu können, sehen wir auf beiden Seiten der Wand Netz-Elektroden vor, die den Durchgang von  $B^+$  nicht behindern. Die beteiligten Stoffe stellen wir uns im einfachsten Fall im gelösten Zustand in einem geeigneten Trog vor, der durch die Wand in zwei Hälften geteilt wird (Abb. 4.6).

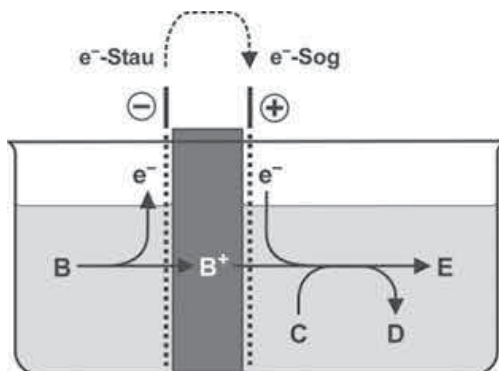


Abb. 4.6: Kopplung zweier räumlich getrennter Reaktionen durch Elektronen als gemeinsamer Reaktionspartner

Damit der Stoff B von links nach rechts gelangen kann, muss er seine überzähligen Elektronen abstreifen,



die sich auf der linken Elektrode stauen, während sie auf der rechten verknappen, weil sie dort verbraucht werden:



Zwischen den beiden Elektroden entsteht folglich eine elektrische Spannung. Die Versuchsanordnung stellt also 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. Näheres zum Aufbau solcher Zellen wird im Kapitel 23 des Buches besprochen.

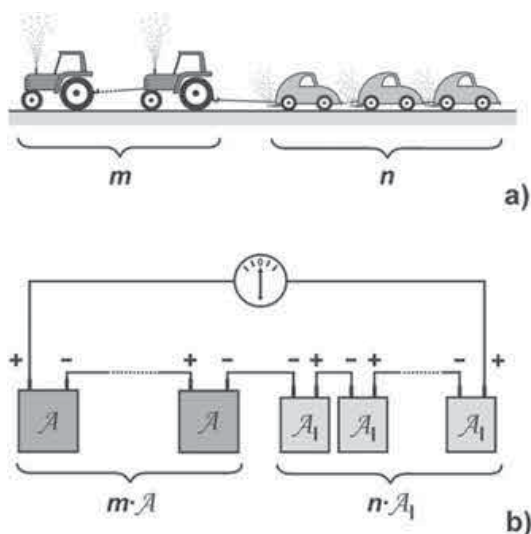
Im Idealfall sind Ladungstransport und chemischer Umsatz streng gekoppelt. Indem man zwei oder mehr solcher Zellen elektrisch in Reihe schaltet, werden die Reaktionen in den Zellen so gekoppelt, dass sie nur gemeinsam vorwärts oder rückwärts laufen können. Ihre Antriebe addieren sich. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Reaktionen der Einfachheit halber so formuliert sind, dass die Umsatzzahl der Elektronen  $\nu_e = 1$  wird. 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.

Man kann Reaktionen darüber hinaus auch *mechanisch* koppeln, was allerdings gut nur in Gedankenversuchen gelingt und daher hier nicht weiter besprochen werden soll.

Der Antrieb  $\mathcal{A}$  einer Stoffumbildung lässt sich nach demselben Muster messen, wie wir es bei den Gewichten erörtert haben. Hierzu braucht man nur  $m$  Exemplare der zu vermessenden Reaktion mit so vielen Exemplaren  $n$  der Einheitsreaktion (oder einer Reaktion mit bereits bekanntem Antrieb) gegensinnig zu koppeln, dass gerade Gleichgewicht herrscht, d. h., der Antrieb des Gesamtvorgangs verschwindet. Dann gilt:

$$\mathcal{A}_{\text{ges}} = m \cdot \mathcal{A} + n \cdot \mathcal{A}_1 = 0 \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{A} = -\left(\frac{n}{m}\right) \cdot \mathcal{A}_1. \quad (4.4)$$

Die Größe  $\mathcal{A}$  ist nach diesem Verfahren im Prinzip mit jeder gewünschten Genauigkeit messbar. Das Verfahren können wir uns am Beispiel gegensinnig gekoppelter Fahrzeuge veranschaulichen (Abb. 4.7 a). Ganz entsprechend kann man z. B.  $m$  galvanische Zellen, die eine bestimmte zu vermessende Reaktion repräsentieren, mit  $n$  Zellen, denen eine zweite bekannte Reaktion zugrunde liegt, gegensinnig zusammenschalten, bis Gleichgewicht herrscht, erkennbar daran, dass kein Strom mehr im Kreise fließt (Abb. 4.7 b). Die gegensinnige Kopplung wird, wie erwähnt, durch eine umgekehrte Polung, d. h. das Vertauschen von Plus- und Minuspol, erreicht.



**Abb. 4.7:** Vergleich der Zugkräfte von Fahrzeugen (a) mit der Antriebsmessung durch elektrische Kopplung von Reaktionen (b)

Das Verfahren lässt sich noch erheblich vereinfachen. Man kann etwa ein hinreichend empfindliches, hochohmiges Galvanometer unmittelbar in der Einheit  $\mathcal{A}_1$  eichen. Dazu braucht man das Gerät nur an die beiden offenen Enden verschiedener Zellenketten anzuschließen, die aus einer aufsteigenden Zahl der die Einheit  $\mathcal{A}_1$  verkörpernden „Einheitszellen“ bestehen. Man markiert nacheinander auf dem Skalenträger die Zeigerausschläge, die eine ein-, zwei-, drei- ... -gliedrige Zellenkette verursacht, und erhält so eine für eine Messung unbekannter  $\mathcal{A}$ -Werte brauchbare Strichskale. Das Verfahren ähnelt der Eichung einer Federwaage mit Hilfe einer Anzahl von Einheitsgewichten oder auch der Kalibrierung der Ablese-skale am Steigrohr des Eiskalorimeters direkt in der Entropieeinheit (Abschnitt 3.7).

Da das chemische Potenzial  $\mu^\ominus$  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 den 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) (Abschnitt 6.4), kalorimetrische (Abschnitt 8.8), elektrochemische (Abschnitt 23.2), spektroskopische, quantenstatistische usw., denen wir fast alle der heute verfügbaren Werte verdanken. So wie sich jede von der Temperatur  $T$  abhängige, relativ leicht messbare Eigenschaft eines physikalischen Gebildes – wie etwa seine Länge, sein Volumen, sein elektrischer Widerstand usw. – zur  $T$ -Messung ausnutzen lässt, so lässt sich letztendlich auch jede Eigenschaft, d. h. jede physikalische Größe, die von  $\mu$  abhängt, ausnutzen, um auf den  $\mu$ -Wert zurückzuschließen.

## 4.8 Indirekte Metrisierung des chemischen Potentials

Um das Verständnis noch zu vertiefen, wollen wir uns ein Verfahren überlegen, mit dem sich – wenigstens im Prinzip – die  $\mu$ -Werte der Stoffe ohne große Umwege ermitteln lassen, und zwar auf eine Weise, die der üblicherweise benutzten relativ nahe kommt. Abbildung 4.8 zeigt eine theoretisch denkbare Messanordnung, welche die Werte unmittelbar in der von uns benutzten Skale liefert. Das Verfahren ist indirekt, da die Energie  $W_{\rightarrow n}$  gemessen wird, die man zur Bildung einer kleinen Menge  $n$  des Stoffes A braucht. Da fast alles, was wir tun, mit irgendwelchen Energieumsätzen verbunden ist, fällt es in der Praxis nicht ganz leicht, den Energiebeitrag  $W_{\rightarrow n}$ , der genau diesem Zweck dient, gegen die übrigen abzugrenzen, die den Vorgang nur begleiten.

Links im Bild befinden sich Behälter, in denen die Elemente in ihren normalen, bei 298 K und 100 kPa stabilen Zuständen vorliegen. Um einen Stoff A zu bilden, werden die Elemente in den nötigen Mengenverhältnissen einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor zugeführt, in dem sie auf irgendeine Weise, die man nicht kennen muss, umgesetzt und in Gestalt des Stoffes A in einem gewünschten Zustand (fest oder flüssig, warm oder kalt, rein oder gelöst usw.) an einen Vorratsbehälter rechts ausgegeben werden. Man kann auch sagen, der Reaktor be-



fördert den Stoff A 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  $\mu_A$ . Während die Materie links in einem Zustand vorliegt, der für alle zu bildenden Stoffe gleich ist, erscheint die Materie rechts in einer *spezifischen Gestalt* und einem *spezifischen Umfeld*, nämlich in Gestalt einer durch den Stoff A bestimmten Auswahl und Anordnung der atomaren Bestandteile und in einem durch Temperatur, Druck, Konzentration, Art der Mischungspartner usw. bestimmten Umfeld. Die Materie umzubilden, kostet Energie, und zwar in der Regel umso mehr, je komplexer und anspruchsvoller der Umbau ist. Die Materie „widersetzt“ sich einer solchen Änderung, könnte man sagen, was sich in der mehr oder minder starken Neigung zur Rückkehr in den alten oder auch einen anderen Zustand äußert unter Freisetzung der aufgewandten Energie. Halten wir fest: Je stärker nun der „Trieb“ zur Umbildung des Stoffes A ist, hier speziell sein Zerfallstrieb in die Elemente (im Normzustand),

- desto schwerer wird sich der Stoff entgegen seinem „Trieb“ bilden lassen,
- desto größer wird der Energieaufwand  $W_{\rightarrow n}$ , um dies zu erzwingen.

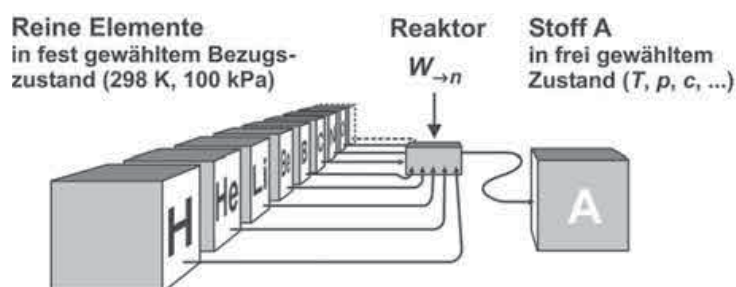


Abb. 4.8: Hypothetische Anordnung zur Messung chemischer Potentiale

Da  $W_{\rightarrow n}$  proportional zur gebildeten Stoffmenge  $n$  wächst, jedenfalls solange  $n$  klein bleibt, ist nicht  $W_{\rightarrow n}$  selbst als Maß für die Stärke des Umbildungstriebes und damit des chemischen Potentials  $\mu$  zu verwenden, sondern  $W_{\rightarrow n}$  geteilt durch  $n$ :

$$\mu = W_{\rightarrow n}/n . \quad (4.5)$$

Da zu erwarten ist, dass die Anreicherung des Stoffes A im Vorratsbehälter dort das Umfeld für den Stoff A und damit auch dessen Potenzial allmählich ändert, wird man verlangen, um die Störung hierdurch gering zu halten, dass die gebildete Menge  $n$  und damit auch der Energieeinsatz  $W_{\rightarrow n}$  klein bleiben, was wir durch die Schreibweise  $dn$  und  $dW_{\rightarrow n}$  symbolisieren können.  $\mu$  selbst ergibt sich wieder als Quotient beider Größen:

$$\mu = dW_{\rightarrow n}/dn . \quad (4.6)$$

Selbstverständlich ist jeder zusätzliche Energieaufwand, bedingt durch irgendwelche Nebentätigkeiten (z. B. infolge Reibung, Hebung, Entropieübertragung, Beschleunigung, Bildung anderer Stoffe – etwa des Lösemittels oder eines Mischungspartner – usw.) zu vermeiden oder rechnerisch abzuziehen. Der Vorgang in Abb. 4.8, das heißt die Überführung des Stoffes A von links nach rechts, kann auch freiwillig ablaufen; dann liefert er Energie, so dass  $W_{\rightarrow n}$  und damit auch  $\mu$  negativ wird, was außer den Vorzeichen einiger Werte nichts Wesentliches an unseren Überlegungen ändert.

Aus der Gleichung  $\mu = dW_{\rightarrow n}/dn$  ergibt sich als Maßeinheit für das chemische Potenzial  $\text{J mol}^{-1}$ . Wegen der Häufigkeit der Werte, mit denen man es laufend zu tun hat, ist jedoch eine eigene, der elektrischen Potenzial- und Spannungseinheit „Volt“ analoge Einheit „Gibbs“ gerechtfertigt, die wir bereits kennen gelernt haben:

$$1 \text{ Gibbs (G)} = 1 \text{ J mol}^{-1}.$$

Die Energie, die in den links entnommenen Portionen der Elemente enthalten ist, steckt natürlich auch in dem daraus gebildeten Stoff A. Um diese Beiträge brauchen wir uns jedoch nicht zu kümmern, da sie sich bei der Berechnung des Antriebs einer Stoffumbildung, bei der die Elemente erhalten bleiben – das trifft in der Chemie immer zu – herauskürzen (vgl. Abschn. 4.4). Nur der Mehrbeitrag  $dW_{\rightarrow n}$ , den wir mit  $\mu dn$  identifizieren können, ist wesentlich und dieser gelangt mit A auch in den Materiebereich rechts und erhöht damit dessen Energieinhalt  $W$ . Aus der Zunahme  $dW$  von  $W$  können wir auf den Wert von  $dW_{\rightarrow n} = \mu dn$  rückschließen, auch wenn wir von der Existenz des Reaktors gar nichts wüssten, je selbst dann, wenn es ihn gar nicht gäbe.

Der Energieinhalt  $W$  kann sich jedoch – wie das Wasservolumen in einer Badewanne (vgl. Abschn. 1.6) – auf verschiedene Weise ändern, etwa durch Zufuhr oder Erzeugung von Entropie (vgl. Abschn. 3.11), durch Vergrößerung oder Verkleinerung seines Volumens (vgl. Abschnitt 2.5), durch Aufnahme anderer Stoffe  $A'$ ,  $A''$ ,  $A'''$ , ... 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 eine Störung hierdurch auszuschließen, muss man fordern, dass  $S$ ,  $V$ ,  $n'$ ,  $n''$  ... hierbei konstant zu halten sind, so dass  $dS$ ,  $dV$ ,  $dn'$ ,  $dn''$ , ... = 0 werden und damit auch die zugehörigen Energiebeiträge verschwinden:

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

Wenn wir dies in die Gleichung  $\mu = dW_{\rightarrow n}/dn$  einsetzen, erhalten wir:

$$\mu = \frac{(dW)_{S,V,n',n''}}{dn} = \left( \frac{dW}{dn} \right)_{S,V,n',n'',\dots} = \left( \frac{\partial W}{\partial n} \right)_{S,V,n',n'',\dots} \quad (4.7)$$

Diese Gleichung zeigt bereits Ähnlichkeit mit dem GIBBSchen Ansatz. Als Josiah Willard GIBBS 1876 die Größe  $\mu$  eingeführt hat, die heute chemisches Potenzial heißt, waren seine Adressaten seine Fachkollegen. Wer jedoch den Umgang mit solchen Ausdrücken nicht gewohnt ist, auf den wirken Formeln dieser Art abschreckend. Rechnerisch bedeutet der Ausdruck in der Mitte, dass man sich  $W$  als Funktion von  $n$  vorzustellen hat,  $W = f(n)$ . Die Funktion kann man sich durch eine Berechnungsformel gegeben denken, in der  $W$  als abhängige und  $n$  als unabhängige Veränderliche auftritt, während  $V$ ,  $S$ ,  $n'$ ,  $n''$  ... konstante Parameter darstellen.

Verglichen mit den aus der Schulmathematik bekannten Begriffen, etwa mit der Gleichung einer Parabel  $y = ax^2 + bx + c$ , entspricht  $W$  dem  $y$ ,  $n$  dem  $x$  und  $V, S, n', n'' \dots$  den Parametern  $a, b, c$ . Um  $\mu$  zu berechnen, müssen wir die Funktion  $W = f(n)$  nach  $n$  ableiten, nach demselben Muster, wie wir zur Berechnung der Steigung die Ableitung der Funktion  $y = ax^2 + bx + c$  nach  $x$  bilden:  $y' = 2ax + b$ .

Der Ausdruck rechts mit den runden  $\partial$  setzt dagegen voraus, dass  $W$  als Funktion *aller* im Nenner und Index stehender Veränderlicher gedacht ist,  $W = g(V, S, n, n', n'', \dots)$ . Da aber alle diese Größen – bis auf die eine, die im Nenner des Differenzialquotienten steht – bei der Bildung der Ableitung konstant gehalten werden, macht sich dieser Unterschied im Ergebnis nicht bemerkbar.

An dieser Stelle sei noch einmal an die Formel erinnert, die wir in Abschn. 1.3 zur indirekten Bestimmung des Gewichtes  $G$  eines Gegenstandes über die Energie besprochen hatten:

$$G = \left( \frac{dW}{dh} \right)_v = \frac{(dW)_v}{dh},$$

wobei  $dW$  den Energieaufwand für den Hub des Gegenstandes um ein kleines Stück  $dh$  bezeichnet und der Index  $v$  bedeutet, dass die Geschwindigkeit dabei konstant zu halten ist. Wir hatten damals nicht erwogen, dass der Energieinhalt  $W$  des Gegenstandes auch variieren kann, indem sich der Entropieinhalt  $S$  (etwa durch Reibung) oder die Menge  $n$  eines der Stoffe, aus dem er besteht, verändert. Um auch dies auszuschließen, könnten wir schreiben, wobei wir zugleich die Geschwindigkeit  $v$  konsequenterweise durch den Impuls  $p = mv$  ersetzen:

$$G = \left( \frac{dW}{dh} \right)_{p,S,n}.$$

In dieser Verpackung muss man den Eindruck gewinnen, das Gewicht  $G$  sei eine Größe, die man ohne höhere Mathematik und ohne Thermodynamik gar nicht begreifen und handhaben kann. Entsprechend geht es einem, wenn man sich das chemische Potential  $\mu$  als partielle Ableitung spezieller Formen von Energie plausibel zu machen sucht. Deshalb haben wir der Einführung des chemischen Potentials über eine phänomenologische Charakterisierung und direkte Metrisierung den Vorzug gegeben. Nun, in der Rückschau, nachdem man verstanden hat, was die Größe  $\mu$  bedeutet und welche Eigenschaften sie hat, sollte auch die GIBBSsche Definition gut nachvollziehbar sein. Abschließend sollten wir uns jedoch noch einmal vergegenwärtigen, dass  $\mu$  so wenig wie  $G$  eine Energie darstellt, sondern eher wie  $G$  einer „Kraft“ entspricht, und zwar einer „Kraft“ oder „kraftartigen“ Größe im HELMHOLTZschen Sinne (vgl. Abschnitt 2.7).

**Tab. 4.3:** Chemisches Potenzial  $\mu$  (sowie dessen Temperatur- und Druckkoeffizient  $\alpha$  und  $\beta$ , die wir im nächsten Kapitel kennen lernen werden) unter Normbedingungen (298 K, 100 kPa, gelöste Stoffe bei  $1 \text{ kmol m}^{-3}$ )

Stoff	$\mu^\ominus$ kJ	$\alpha$ kJ/K	$\beta$ kJ/10 <sup>5</sup> kPa	Stoff	$\mu^\ominus$ kJ	$\alpha$	$\beta$	
Fe s	0	-0,027	0,71	HCl g	-95			
NaCl s	-384	-0,072		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  l	-690			
NaHSO <sub>4</sub>  s	-993	-0,113		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  s	-1270			
SiO <sub>2</sub>  s	-856	-0,041		CuSO <sub>4</sub>  s	-661			
CaCO <sub>3</sub>  s	-1129	-0,093		CuS s	-53			
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>  s	-1558	-0,392		H <sub>2</sub> S g	-33			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  g	210	-0,201		CaC <sub>2</sub>  s	-65			
Ca <sup>2+</sup>  w	-554	0,053	-1,78	OH <sup>-</sup>  w	-157			
Element	0	stabilste Form		Pb <sup>2+</sup>	-24			
H <sub>2</sub>  g	0			Zn <sup>2+</sup>	-147			
H g	203			Ba <sup>2+</sup>	-561			
O <sub>2</sub>  g	0			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-528			
O <sub>3</sub>  g	163			S <sup>2-</sup>	86			
C Graph.	0			I <sup>-</sup>	-52			
C Diam.	2,9					Stoffe	$\Sigma\mu$	
Nl <sub>3</sub>  s	300			PbCO <sub>3</sub>	-625	Pb <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-552	
S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>  s	500			ZnCO <sub>3</sub>	-731	Zn <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-675	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  l	125			BaCO <sub>3</sub>	-1135	Ba <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1089	
CO <sub>2</sub>  g	-394	-0,214	brennbar	PbS	-98	Pb <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup>	62	
NO <sub>2</sub>  g	52	-0,240		unbrennbar	ZnS	-199	Zn <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup>	-61
ClO <sub>2</sub>  g	123	-0,257		unbrennbar	BaS	-456	Ba <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup>	-475
		Stamm- element	oxidiert	PbI <sub>2</sub>	-174	Pb <sup>2+</sup> + 2 I <sup>-</sup>	-128	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  s	-1582	-0,051		rostet	ZnI <sub>2</sub>	-209	Zn <sup>2+</sup> + 2 I <sup>-</sup>	-251
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  s	-741	-0,087		beständig	BaI <sub>2</sub>	-602	Ba <sup>2+</sup> + 2I <sup>-</sup>	-665
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  s	78	-0,130		C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>  w	-1565			
MgS s	-344	-0,050		Na <sup>+</sup>  w	-262			
ZnS s	-199	-0,059		Cl <sup>-</sup>  w	-131			
FeS s	-102	-0,060		I <sub>2</sub>  s	0			
CuS s	-53	-0,066		I <sub>2</sub>  w	16			
AuS s	>0			NH <sub>3</sub>  g	-16			
HgI <sub>2</sub>  rot	-101,7	-0,180		NH <sub>3</sub>  w	-27			
HgI <sub>2</sub>  gelb	-101,1	-0,186		CO <sub>2</sub>  w	-386			
H <sup>+</sup>  w	0			H <sub>2</sub> O s	-236,6	-0,045	1,97	
				H <sub>2</sub> O l	-237,1	-0,070	1,81	
				H <sub>2</sub> O g	-228,6	-0,189	2430	