

# Auf direktem Wege zum chemischen Potenzial

Regina Rüffler, Georg Job



c/o. Institut für Physikalische Chemie,  
Universität Hamburg

GDCP-Jahrestagung

Essen, 19.9.2007



## Gliederung

1. Chemisches Potenzial als Grundbegriff
2. Grundmerkmale des chemischen Potenzials
3. Quantifizierung des chemischen Potenzials
4. Einfluss des Umfeldes auf das Potenzial
5. Ausblick



### 1. Das chemische Potenzial als Grundbegriff



#### Grundbegriff chemisches Potenzial

Um

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

braucht man die Anatomie einer Hand nicht zu kennen!



$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T}$$

Um

- das **chemische Potenzial**  $\mu$  zu handhaben,
- chemische Reaktionen vorauszusagen,
- Zustandsdiagramme zu berechnen ...,

ist der thermodynamische Apparat nicht nötig!



### 1. Das chemische Potenzial als Grundbegriff



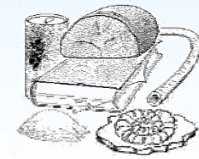
#### Grundbegriff chemisches Potenzial

Es genügen wenige, unschwer begreifbare,  
an Alltagsbeispielen erklärable Eigenschaften dieser Größe,  
um daraus eine Vielzahl nützlicher Aussagen über das  
physikalische und chemische Verhalten von Stoffen zu gewinnen.

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

(HERAKLIT: „Alles fließt – nichts besteht“), d.h.

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




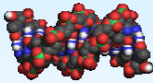
Grundlage für *phänomenologische Charakterisierung*

UH STUFUM

1. Das chemische Potenzial als Grundbegriff

### Phänomenologische Charakterisierung

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

Was ist ein Präriehund?  Genotyp  Phänotyp

**REWARD**  
(\$5,000.00)

"BILLY THE KID"

DEAD OR ALIVE!  
"BILLY THE KID"


Um eine Person zu identifizieren, genügt ihre Beschreibung mittels weniger Merkmale:

- Größe: 5 Fuß 3 Zoll
- Gewicht: 65 kg
- blondes Haar
- blaue Augen
- 18 Jahre alt
- gefährlicher Revolverheld

UH STUFUM

2. Grundmerkmale des chemischen Potenzials

## Wanted




- ♦ Die Neigung eines Stoffes
  - sich mit anderen Substanzen *umzusetzen*,
  - sich in eine andere Zustandsart *umzuwandeln*,
  - sich im Raum *umzuverteilen*,
 lässt sich durch ein und dieselbe Größe – nämlich das chemische Potenzial  $\mu$  – beschreiben.
- ♦ Die Stärke dieser Neigung, d.h. der Zahlenwert von  $\mu$ 
  - wird durch die *Art* des Stoffes bestimmt
  - und durch das *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, Art des Lösemittels ...),
  - aber nicht durch die Art seiner Reaktionspartner.
- ♦ Eine *Umsetzung*, *Umwandlung*, *Umverteilung* kann freiwillig nur eintreten, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand.

UH STUFUM

2. Grundmerkmale des chemischen Potenzials

### Gewicht als Vorbild

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



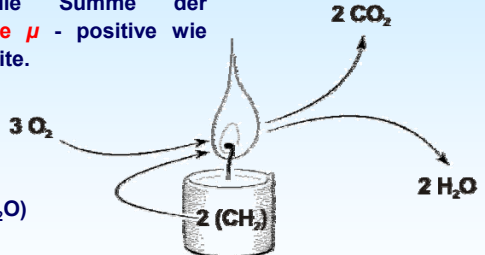
allgemein:  
 Die linke Seite gewinnt, wenn  $G(A') + G(A'') + \dots > G(B') + G(B'') + \dots$   
 Gleichgewicht herrscht, wenn  $G(A') + G(A'') + \dots = G(B') + G(B'') + \dots$

UH STUFUM

2. Grundmerkmale des chemischen Potenzials

### Ganz entsprechend zum Gewicht gilt:

Nach welcher Seite eine Umsetzung strebt, bestimmt allein die Summe der **chemischen Potenziale  $\mu$**  - positive wie negative - auf jeder Seite.



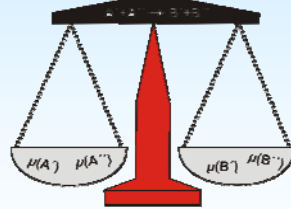
Die Kerze brennt, weil  $3 \mu(O_2) + 2 \mu(CH_2) > 2 \mu(CO_2) + 2 \mu(H_2O)$

allgemein:  
 Die linke Seite „gewinnt“, wenn  $\mu(A') + \mu(A'') + \dots > \mu(B') + \mu(B'') + \dots$   
 Gleichgewicht herrscht, wenn  $\mu(A') + \mu(A'') + \dots = \mu(B') + \mu(B'') + \dots$

Ganz entsprechend zum Gewicht gilt:

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

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



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

Bezugsniveau für das chemische Potenzial

Bergeshöhen pflegt man nicht gegenüber dem Erdmittelpunkt anzugeben, sondern gegenüber dem Meeresspiegel, Temperaturen im Alltag nicht gegenüber dem absoluten Nullpunkt, sondern gegenüber dem Gefrierpunkt des Wassers.



Ähnlich ist es zweckmäßig, für die Werte chemischer Potentiale ein bequemes Bezugsniveau zu wählen, etwa die *reinen Elemente* in ihren stabilsten Zuständen unter *Normbedingungen* (298 K und 101 kPa). Deren chemisches Potenzial  $\mu^\ominus$  wird gleich Null gesetzt.

Bei einem *gelösten Stoff* muss neben  $p$  und  $T$  noch die *Konzentration*  $c$  festgelegt werden. Man wählt als *Normwert*  $1 \text{ kmol/m}^3$  (=  $1 \text{ mol/L}$ ).

Auch *Ionen* kann ein chemisches Potenzial zugeordnet werden. Die am häufigsten auftauchende Ionenart,  $\text{H}^+$ , erhält den  $\mu^\ominus$ -Wert null.

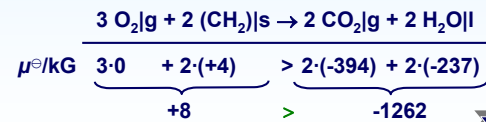
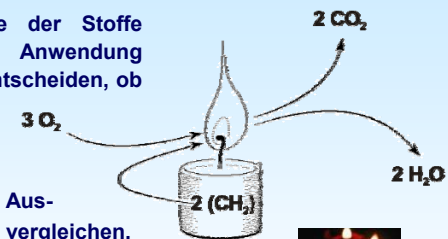
Beispiele für Potenzialwerte

*Reine und gelöste Stoffe* unter Normbedingungen (298 K, 101 kPa)

Stoff	Formel	$\mu^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Einheit Gibbs, kurz G (= J/mol)
Eisen	$\text{Fe} s$	0	$\mu = 0$ für Elemente
Marmor	$\text{CaCO}_3 s$	-1128	$\mu < 0$ heißt, dass die Stoffe freiwillig aus den Elementen entstehen.
Zucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} s$	-1544	
Wasser	$\text{H}_2\text{O} l$	-237	
Paraffin	$\approx(\text{CH}_2) s$	+4	$\mu > 0$ heißt, dass die Stoffe zum Zerfall in die Elemente neigen.
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6 l$	+125	
Acetylen	$\text{C}_2\text{H}_2 g$	+290	
Zucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} w$	-1552	zusätzlich Standardkonzentration von $c = 1 \text{ kmol/m}^3$ festgelegt
Ammoniak	$\text{NH}_3 w$	-27	
Calcium(II)	$\text{Ca}^{2+} w$	-553	

Voraussage möglicher Reaktionen

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



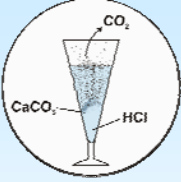

➡ Vorgang möglich!



UH 3. Quantifizierung des chemischen Potentials

## 1 Auflösen von Marmor

**Versuchsdurchführung:**  
Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.

UH 3. Quantifizierung des chemischen Potentials

## 1 Auflösen von Marmor

**Versuchsdurchführung:**  
Marmorstücke werden in Salzsäure geworfen.



**Beobachtung:**  
Es tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf.

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

$$\text{CaCO}_3[\text{s}] + 2 \text{H}^+[\text{w}] \rightarrow \text{Ca}^{2+}[\text{w}] + \text{H}_2\text{O}[\text{l}] + \text{CO}_2[\text{g}]$$

$\mu^\ominus/\text{kJG}$      $\underbrace{(-1129) + 2 \cdot 0}_{-1129} > \underbrace{(-553) + (-237) + (-394)}_{-1184}$

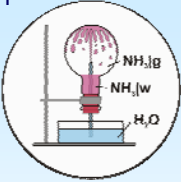

➡ **Reaktion möglich!**

UH 3. Quantifizierung des chemischen Potentials

## 2 Ammoniak-Springbrunnen

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

UH 3. Quantifizierung des chemischen Potentials

## 2 Ammoniak-Springbrunnen

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

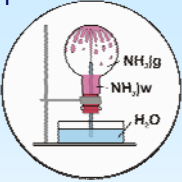
**Beobachtung:**  
Das Wasser steigt zunächst langsam, dann in zunehmend kräftiger werdender violetter Fontäne nach oben.

**Erklärung:**  
Ammoniakgas löst sich hervorragend in Wasser gemäß

$$\text{NH}_3[\text{g}] \rightarrow \text{NH}_3[\text{w}]$$

$\mu^\ominus/\text{kJG}$      $-16 > -27$     (1 L Wasser kann bei 20°C 702 L Ammoniakgas lösen!).

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

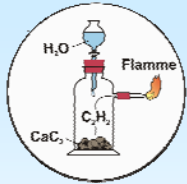



UH 3. Quantifizierung des chemischen Potentials

### Karbidlampe

**3**

**Versuchsdurchführung:**  
Man lässt Wasser auf einige Calcium-carbidbrocken tropfen.

UH 3. Quantifizierung des chemischen Potentials

### Karbidlampe

**3**


**Versuchsdurchführung:**  
Man lässt Wasser auf einige Calcium-carbidbrocken tropfen.

**Beobachtung:**  
Das gebildete Ethin verbrennt mit stark rußender Flamme.

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

$$\text{CaC}_2[\text{s}] + 2 \text{H}_2\text{O}[\text{l}] \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2[\text{w}] + \text{C}_2\text{H}_2[\text{g}]$$

$\mu^\ominus/\text{KG}$	(-68)	+ 2·(-237)	>	(-898)	+	(+209)
	-542		>			-689



➔ auch Substanzen mit positivem  $\mu$  sind herstellbar

UH 4. Einfluss des Umfeldes ...

### Temperatur- und Druckabhängigkeit

Nur in nullter Näherung kann  $\mu$  als konstant angesehen werden.

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

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T \qquad \mu = \mu_0 + \beta \cdot \Delta p$$

$\mu_0$ : Anfangswert des chemischen Potentials

Für den **Temperatur-** ( $\alpha$ ) und **Druckkoeffizienten** ( $\beta$ ) des chemischen Potentials eines Stoffes B gelten folgende Regeln:

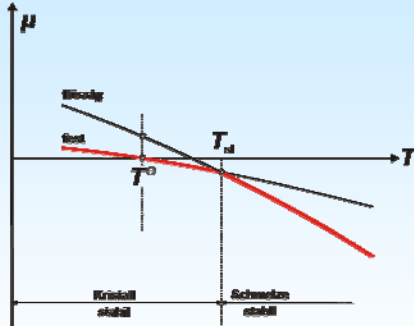
$$0 > \alpha(\text{B|s}) > \alpha(\text{B|l}) >> \alpha(\text{B|g})$$

$$0 < \beta(\text{B|s}) < \beta(\text{B|l}) \lll \beta(\text{B|g})$$

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

UH 4. Einfluss des Umfeldes ...

### Schmelz- und Siedepunkte



Beim Erwärmen sinken die chemischen Potentiale, und zwar im flüssigen Zustand schneller als im festen (da  $0 > \alpha(\text{B|s}) > \alpha(\text{B|l})$ ).

⇒ Die Kurven schneiden sich bei der **Schmelztemperatur**  $T_{si}$ .

UH 4. Einfluss des Umfeldes ...

### Schmelz- und Siedepunkte

**Bestimmung von  $T_{sl}$ :**  
**Gleichgewichtszustand:**  
 $\mu_s = \mu_l$

**Linearer Ansatz:**  
 $\mu_{s,0} + \alpha_s(T_{sl} - T_0) = \mu_{l,0} + \alpha_l(T_{sl} - T_0)$

**Auflösen nach  $T_{sl}$ :**  
 $T_{sl} = T_0 - \frac{\mu_{s,0} - \mu_{l,0}}{\alpha_s - \alpha_l}$

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

Beim Erwärmen sinken die chemischen Potentiale, und zwar im flüssigen Zustand schneller als im festen (da  $0 > \alpha(B|s) > \alpha(B|l)$ ).  
 ⇒ Die Kurven schneiden sich bei der **Schmelztemperatur  $T_{sl}$** .

UH 4. Einfluss des Umfeldes ...

### 4 Glühen von Silberoxid

**Versuchsdurchführung:**  
 Schwarzbraunes Silberoxid wird mäßig mit einem Brenner erhitzt.

UH 4. Einfluss des Umfeldes ...

### 4 Glühen von Silberoxid

**Versuchsdurchführung:**  
 Schwarzbraunes Silberoxid wird mäßig mit einem Brenner erhitzt.

**Beobachtung:**  
 Das entstehende Gas kann mit der Glühprobe als Sauerstoff identifiziert werden. Im Reagenzglas bleibt weißliches Silbermetall zurück.

**Erklärung:**  
 Die Zersetzung von Silberoxid wird beschrieben durch:

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

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

Auf Grund des stark negativen Temperaturkoeffizienten  $\alpha$  des Gases  $\text{O}_2$  wird der Vorgang durch eine Temperaturerhöhung begünstigt.

UH 4. Einfluss des Umfeldes ...

### Einfluss des Druckes

**Wegen**  
 $0 < \beta(B|s) < \beta(B|l) \ll \beta(B|g)$

lässt eine Druckerhöhung das chemische Potenzial wachsen. Je höher der Druck ist, desto stabiler wird in der Regel der feste Zustand gegenüber den anderen.

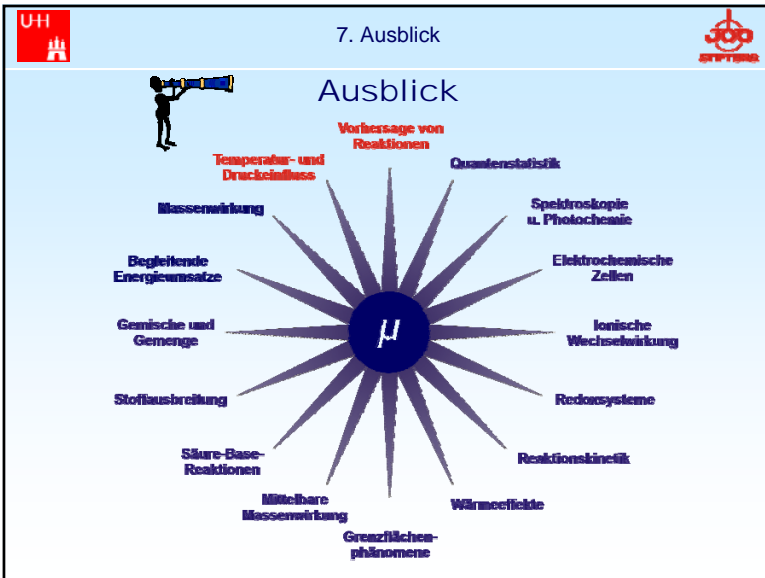
Eine gleichzeitige Druck- und Temperaturabhängigkeit wird beschrieben durch

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta p$$

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

$B|s \rightarrow B|l$   $\mu_s = \mu_l$  Schmelzprozess





U+H STIFTUNG

**Georg Job, Regina Rüffler**

**Physikalische Chemie**

Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten

Teubner Studienbücher Chemie

B. G. Teubner Verlag

Erscheinungstermin: WS 07/08

U+H STIFTUNG

Vielen Dank für  
Ihre Aufmerksamkeit.

Weitere Informationen: [www.job-stiftung.de](http://www.job-stiftung.de)