

## Warum Wolken nicht vom Himmel fallen Stoffdynamik - ein Lehrpfad

### Zusammenfassung

Die Protolyse von Essigsäure in Wasser oder die Esterbildung aus Ethansäure und Ethanol gelten als Schlüsselexperimente im gymnasialen Chemieunterricht - Experimente, die spontan ablaufen und der Hinführung bzw. der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes dienen. Macht man sich die Mühe und berechnet die Änderung der Standard-Gibbsenthalpie  $\Delta G^\circ$  für diese Vorgänge so gelangt man zu der Vorhersage, beide Vorgänge sind endergonisch und sollten nicht spontan ablaufen. In diesem Beitrag wird ein Teilaspekt eines Promotionsvorhabens zum Thema „Vom chemischen Potenzial zum chemischen Gleichgewicht“ vorgestellt, der diesen Widerspruch zum Anlass nimmt, um einen Weg zum Massenwirkungsgesetz ohne kinetische Herleitung aufzuzeigen. Verknüpfen wir Stoffumsatz ( $x$ ) und Energieumsatz einer chemischen Reaktion und betrachten diese als Prozess, so weist die Gibbsenthalpie  $G(x)$  in Gleichgewichtsreaktionen stets ein Minimum auf. Mit Hilfe von Tabellenkalkulationen lässt sich die Gibbsenthalpie als Funktion  $G(x)$  für die Esterbildung, die Protolyse von organischen Säuren, die Isomerisierung von Butan und weiteren unterrichtsrelevanten Vorgängen darstellen.

Im Hinblick auf die experimentelle Realisierung von Prozessen ist das Maximum-Prinzip der Entropie der Anschauung oft zuträglicher als das Minimum-Prinzip der Energie (Falk 1984). Welche Möglichkeit der Interpretation der Gummielastizität die Gibbs-Helmholtz-Gleichung liefert, wird an einem Experiment (Erwärmen eines überdehnten Gummibandes) diskutiert.

Darüber hinaus wird aufgezeigt, wie die Beschreibung von Zustandsänderungen mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung Zugänge zu aktuellen Konzepten wie der Entropiekraft ermöglicht. Ein Blick in die Kernlehrpläne Chemie der Bundesländer NRW und Niedersachsen bietet erste Ansätze einer Evaluation.

### Anlässe

Das chemische Gleichgewicht im Chemieunterricht der Sekundarstufe II befindet sich ständig auf dem Prüfstand (Tittel, Kremer 2017). Neben der qualitativen Beschreibung des chemischen Gleichgewichts als Zustand gleichzeitigen Vorhandenseins von Edukten und Produkten geht die kinetische Interpretation von einem dynamischen Gleichgewicht mit gleich großen Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeiten aus. Die Reaktionsordnung zur Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei aus der Reaktionsgleichung

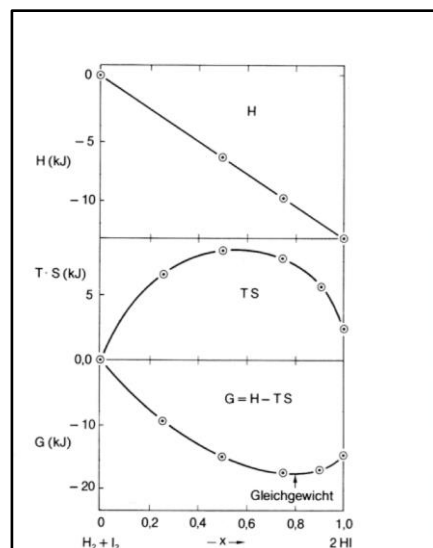


Abb. 1 Funktionaler Verlauf Enthalpie( $H$ ), Entropie ( $TS$ ) und Gibbsenthalpie ( $G$ ) für die Iodwasserstoffreaktion (Pimentell, Spratley, 1979, S.188)

abgeleitet, obwohl die Reaktionsordnung einer chemischen Reaktion sich in der Regel nicht aus der Reaktionsgleichung ableiten lässt (Atkins 1996, S.818). Ein Chemiebuch der Sekundarstufe II (Asselborn 2009, S. 107) beschreibt das Problem wie folgt „Eine wesentliche Stütze für die Aufstellung des Massenwirkungs-Gesetzes war eine aus heutiger Sicht unzulässige Annahme: Man ging davon aus, dass sich die Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion *immer* direkt aus der Reaktionsgleichung ableiten lässt“. Grundlage dieser Annahme war die Arbeit Max Bodensteins zur Bildung und Zersetzung von Iodwasserstoff-Gas (Bodenstein 1894). Ein erster Ansatz, den Prozess der Einstellung eines chemischen Gleichgewichts darzustellen, findet sich bei Pimentell (Abb. 1).

### Verfahren

Ludwig Boltzmann beschreibt als Erster die Entropie eines Systems als Zustandsgröße  $S$ . Dazu verknüpft er die Entropie mit der thermodynamischen<sup>1</sup> Wahrscheinlichkeit  $W$ . Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit  $W$  gibt dabei die Zahl der Verteilungsmöglichkeiten (Mikrozustände) an, die es für ein System bei gleichbleibendem Gesamtzustand (Makrozustand) gibt. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung in der Form  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  auf die Bildung von Ethansäureethylester angewandt, liefert das Ergebnis  $\Delta G > 0$  und führt zu der Vorhersage, diese Reaktion sei endergonisch und könne auf Grund des Vorzeichens der Änderung der Gibbssenthalpie nicht spontan ablaufen. Dieses widerspricht der Beobachtung.

Ein bedeutender Aspekt des Promotionsvorhabens ist die Modellierung der Einstellung des chemischen Gleichgewichts aus stoffdynamischer Sicht (Abb. 2). Dazu wird auf die Möglichkeit mit Hilfe einer Näherungsfunktion (Stirlingformel) die Entropie in der Form  $S(x)$  zu beschreiben zurückgegriffen (Salm 1997, S.51). Für ein Gleichgewicht der Form  $A + B \rightleftharpoons 2C$  (Abb. 3) lautet dann die Eingabefunktion für die Tabellenkalkulation:

$$G=(1-x) G^*A + (1-x)G^*B + 2 x G^*C + 2 x RT \ln x +2 (1-x) RT \ln (1-x).$$

### Leistungsfähigkeit

Die Einbindung der statistischen Interpretation der Entropie  $S(x)$  und die Formulierung der Gibbssenthalpie  $G$  als funktionalen Verlauf  $G(x)$  ermöglicht die Vorhersage von chemischen Gleichgewichten, unabhängig davon, ob die vollständige Reaktion als exergonisch oder endergonisch eingestuft wird. Nahezu alle unterrichtsrelevanten Donator-Akzeptor-Gleichgewichte wie Säure-Base oder Red-Ox können so erfasst werden. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahren zeigt sich auch am Beispiel der Autoprotolyse von

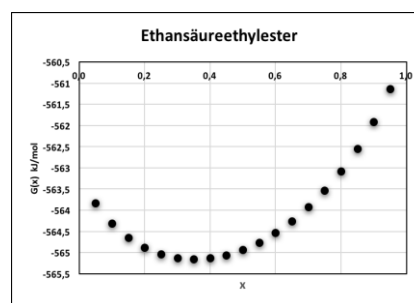


Abb. 2 Funktionaler Verlauf  $G(x)$  einer endergonischen Reaktion (Eigene Darstellung)

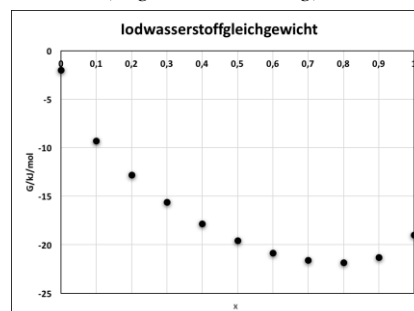


Abb.3 Funktionaler Verlauf  $G(x)$  für die Bildung von Iodwasserstoff (Eigene Darstellung)

<sup>1</sup> Im Gegensatz zur mathematischen Wahrscheinlichkeit nimmt die thermodynamische Wahrscheinlichkeit als kleinsten Wert  $W=1$  an

Wasser (Abb. 4). Das Minimum der des funktionalen Verlaufs von  $G(x)$  liegt hier bei  $x=10^{-7}$  ( $\text{CH}_3\text{O}^+ = 10^{-7} \text{ mol/L}$ ).

Weiterhin bietet das Verfahren Interpretationshilfen bei der Erkundung von Stoffeigenschaften wie z.B. der Gummielastizität oder der Saugfähigkeit von Hydrogelen (Abb. 5). Der Quotient  $dG/dl$  entpuppt sich als eine bekannte Größe, nämlich als die einer Kraft. Diese Entropiekraft als Rückstellkraft erklärt sich aus dem Bestreben nach maximaler Entropie und ist erkennbar an dem Minimum der Gibbsenthalpie.

Konzepte zur entropischen Gravitation werden aktuell diskutiert (Verlinde 2010). Das Auseinanderstreben von Teilchen auf Grund der Brownschen Molekularbewegung führt Verlinde auf Entropiekraft zurück. So erfährt eine Wolke aufgrund des Bestrebens nach maximaler Entropie eine Kraft entgegengerichtet zu der Gewichtskraft  $F_G$  und fällt nicht vom Himmel (Abb. 6).

#### Fazit und Ausblick

Der Lehrpfad Stoffdynamik „Chemisches Gleichgewicht“ kann als Vermittler zwischen universitären Fachwissen und erforderlichen Professionswissen eines Chemielehrers gelten. Die Abkehr von der Zustandsbeschreibung mittels der Gibbs-Helmholtz-Gleichung hin zur Beschreibung des Prozesses der Einstellung des chemischen Gleichgewichts macht weitergehende Bilanzierungen möglich. Der funktionale Verlauf der Gibbsenthalpie  $G(x)$  liefert die Lage des Gleichgewichts. Die längenbezogene Änderungsrate  $dG/dl$  beschreibt eine Kraft  $F$ , die im Gegensatz zur newtonschen Vorstellung eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Die

$$F = \frac{dG}{dl} = \frac{d(H - TS)}{dl} = \frac{dH}{dl} - \frac{TdS}{dl}$$

Die stoffbezogene Änderungsrate  $dG/dn$  liefert das chemische Potenzial  $\mu$ , welches wiederum

$$\eta = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H}$$

temperaturabhängig ist. Dadurch unterscheidet sich auch diese Größe  $\mu$  vom physikalischen Potenzial. Eine Entscheidung für die statische Interpretation der Entropie  $S$  im Chemieunterricht von Anfang an (ohne auf Kreisprozesse der Thermodynamik zurückzugreifen) eröffnet Möglichkeiten aktueller Kontextualisierung. Der Wirkungsgrad aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung abgeleitet bietet Anlässe der Bewertung und Interpretation. Prozesse mit hoher Entropieänderung  $\Delta S$  (Vollständige Oxidation mit Phasenwechsel) unterscheiden sich im Wirkungsgrad von Prozessen mit geringer Entropieänderung  $\Delta S$  (Elektronenübertragungsreaktionen in Primär- und Sekundärelementen) beträchtlich.

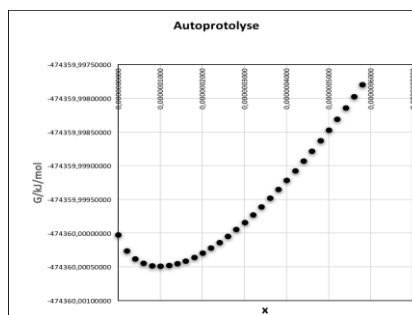


Abb. 4 Funktionaler Verlauf  $G(x)$  mit Minimum bei  $x = 0,0000001$  (Eigene Darstellung)

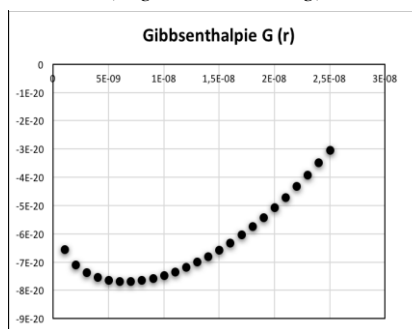


Abb. 5 Funktionaler Verlauf der Gibbsenthalpie  $G(r)$  in Abhängigkeit des End zu End Abstandes  $r$  eines Makromoleküls (Eigene Darstellung)

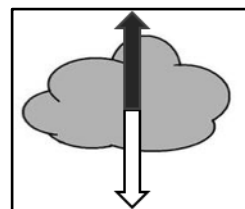


Abb.6  $F_G = F_{\text{Entropie}}$  (Eigene Darstellung)

**Literatur**

- Asselborn, W. et al (2009). Chemie heute SII Gesamtband. Hannover: Schroedel Verlag
- Atkins, P. (2002). Physikalische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH
- Barke, H. et al (2015). Chemiedidaktik kompakt. Heidelberg: Springer Verlag
- Bodenstein, M. (1894). Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze. Leipzig: Wilhelm Engelmann
- Demuth, R. (2006). Chemie im Kontext. Berlin: Cornelsen Verlag
- Falk, G., Ruppel, W. (1976). Energie und Entropie. Berlin: Springer Verlag
- Koltzenburg, S. (2014). Polymere. Berlin: Springer Verlag
- Krüger, D. (2014). Methoden in der naturwissenschaftlich-didaktischen Forschung. Berlin: Springer Verlag
- Meschede, D. (2014). Gerthsen Physik. Berlin: Springer Verlag
- Nds. Kultusministerium (2017). Kerncurriculum Chemie für das Gymnasium – gymnasiale Oberstufe. Hannover Unidruck
- Pimentell, G. Spratley R. (1979). Zum Verständnis der chemischen Thermodynamik. Darmstadt: Steinkopf Verlag
- Reiners, Chr. (2017). Chemie vermitteln. Berlin: Springer Verlag
- Salm, W. (1997). Entropie und Information. Köln: Aulis Verlag
- Verlinde, E. (2011). On the origin of gravity and the laws of Newton Journal of High Energy Physics.
- Weber, W. (1981). Chemische Energetik. Köln: Aulis Verlag
- Wiberg, E. (1972). Die chemische Affinität. Berlin: Walter de Gruyter