

Antrieb chemischer Reaktionen

Messung, Berechnung, Anwendung

Die Vorstellung, dass jede chemische Reaktion einen Antrieb besitzt, ist nicht anspruchsvoller als die, dass jedes Ding ein Gewicht hat. Schwieriger ist die Frage, ob und wie sich Reaktionsantriebe objektiv vergleichen und quantifizieren lassen. Dass die Thermodynamik die nötigen Mittel hierfür bereitstellt, ist bekannt. Dass dies hingegen auch ohne thermodynamisches Rüstzeug möglich ist, wird überraschen. Das hier herangezogene Verfahren ist dasselbe, wie es bei der Metrisierung der Begriffe Länge, Dauer oder Masse in der Physik angewandt wird, und es liefert auf eine auch in Schülerköpfen nachvollziehbare Weise direkt dieselben Größenwerte, welche die Thermodynamik indirekt erst durch Verrechnung einer Reihe verschiedenartiger Messwerte gewinnt. Es wird gezeigt, wie man im normalen Chemieunterricht das Konzept an Hand von Schulversuchen entwickeln und umgekehrt Antriebsdaten zu qualitativen und quantitativen Voraussagen nutzen kann.

1. Präzisierung der Aufgabenstellung

1.1 Antrieb und Geschwindigkeit

Beim Vergleich chemischer Umsetzungen miteinander verrät oft der bloße Augenschein, dass hier verschieden starke Antriebe wirksam sind. Betrachten wir etwa als Beispiel die Auflösung der drei Metalle Magnesium, Zink und Eisen in verdünnter Salzsäure (Abb. 1). Nach der Gasentwicklung geurteilt, käme man etwa zu folgendem Schluss:

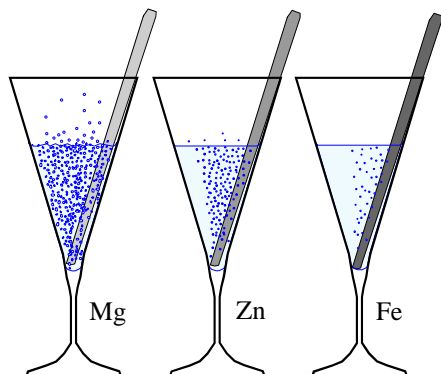
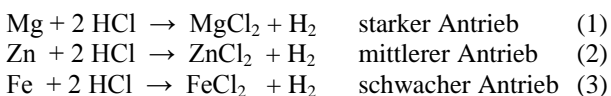


Abb. 1: Auflösung verschiedener Metalle in Salzsäure. Die ungleiche Gasentwicklung lässt auf unterschiedlich starke Antriebe schließen.

Dass hier nicht nur Schaum entwickelt wird, sondern dahinter wirklich Triebkräfte stecken, kann man zeigen, wenn man den Versuch etwas abwandelt (Abb. 2).

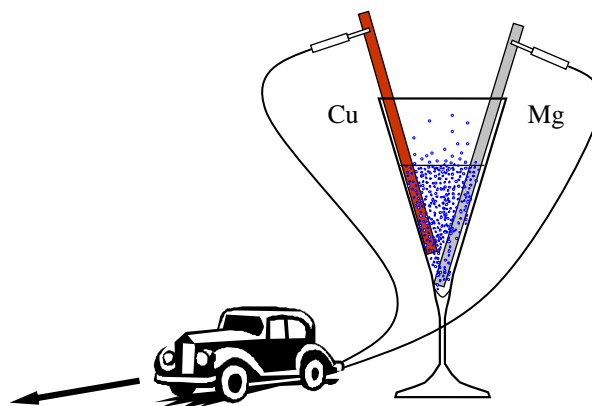


Abb. 2: Die Auflösung eines Metalls in Salzsäure kann einen Motor treiben. Der Kupferstab links wird von der Säure nicht angegriffen, obwohl die Wasserstoffblasen bevorzugt dort entstehen.

Nun sind solche Merkmale wie die Gasentwicklung recht trügerisch, hängen sie doch davon ab, ob die Säure schnell oder langsam umgewälzt wird, wie gut löslich die entstehenden Reaktionsprodukte sind, ob das Metall als Stück oder als Pulver eingesetzt wird usw. (Abb. 3). Bei Vorgängen schließlich, bei denen keine Gase entstehen, versagt dieses Merkmal vollends.



Abb. 3: Neben dem Antrieb bestimmen vielerlei andere Faktoren die Stärke der Gasentwicklung.

In Wirklichkeit ist die Gasentwicklung ein Maß für die Geschwindigkeit des Stoffumsatzes, die natürlich vom Antrieb abhängt, aber auch noch von verschiedenen

anderen Einflüssen, ebenso wie die Geschwindigkeit eines Automobils nicht nur von der Stärke seines Motors allein bestimmt wird. Es erhebt sich also die Frage, ob es nicht ein besseres Verfahren gibt, den Antrieb einer chemischen Reaktion zu messen.

1.2 Was heißt Messung des Antriebes?

Die Messung einer Größe – etwa einer Länge, einer Dauer, einer Kraft – bedeutet, dass man ermittelt, wievielfach größer sie ist als eine bestimmte als Einheit vereinbarte Größe derselben Art. Ein Mensch, der auf einer Personenwaage sein Gewicht bestimmt, stellt damit fest, wievielfach schwerer er ist als das als Einheit festgelegte Urkilogramm in Paris. Dass er zu diesem Zweck nicht nach Paris reisen muss, verdankt er der Arbeit der Eichämter, die dafür sorgen, dass die Anzeige der Waage tatsächlich dem angegebenen Vielfachen des Urkilogramms entspricht. Analog wäre die Stärke einer Reaktion dadurch zu messen, dass man bestimmt, wievielfach stärker sie ist als eine vorgegebene „Einheitsreaktion“. Um dafür ein konkretes Verfahren angeben zu können, müssen wir die Vorgänge, über die wir sprechen, und die Größe, die wir messen wollen, schärfer fassen.

Eine stoffliche Umwandlung, sei sie physikalischer oder chemischer Art, denken wir uns durch eine Reaktionsformel beschrieben, wie sie in der Chemie üblich sind. Links sollen immer die Ausgangsstoffe stehen, rechts die Endstoffe. Wir unterstellen, dass jeder dieser Vorgänge einen gewissen Antrieb besitzt. Anders gesagt, wir ordnen jedem Vorgang eine Größe A zu, die wir seinen Antrieb nennen. Hierzu geben wir jedem Vorgang, den wir betrachten, eine Nummer und nummerieren die Antriebe entsprechend. Damit können wir unsere Vermutung über den Antrieb der Reaktionen (1), (2), (3) etwa wie folgt ausdrücken: $A_1 > A_2 > A_3$.

1.3 Metrisierung eines Begriffes

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine Größe zu definieren:

- 1) durch eine Vorschrift, wie sie aus schon bekannten Größen zu berechnen ist – es ist das am häufigsten benutzte Verfahren;
- 2) durch *direkte Metrisierung* eines gegebenen Begriffes – eine universelle Methode, die jedoch meist nur bei physikalischen Grundbegriffen angewandt wird wie Länge, Dauer, Masse usw.

Die direkte Metrisierung gehört in Gestalt einer *Vereinbarung über Einheit, Gleichheit und Vielfachheit* der Größenwerte zum allgemeinen Schulbuchwissen. Der Vorteil des Verfahrens ist, dass damit ein beobachtbares Merkmal unmittelbar auf eine physikalische Größe abgebildet wird ohne Rückgriff auf irgendwelche anderen Größen. Diesen Vorteil wollen wir nutzen. Insbesondere benötigen wir zur Definition des Antriebs weder Energie noch Entropie noch irgendeine daraus gebildete oder damit zusammen-

hängende Größe (Abb. 4). Wie das möglich ist, soll hier erörtert werden. Das Verfahren ist nicht neu, seine Wurzeln reichen zurück bis in die graue Vorzeit der Chemie, lange bevor die moderne Thermodynamik geschaffen worden ist.

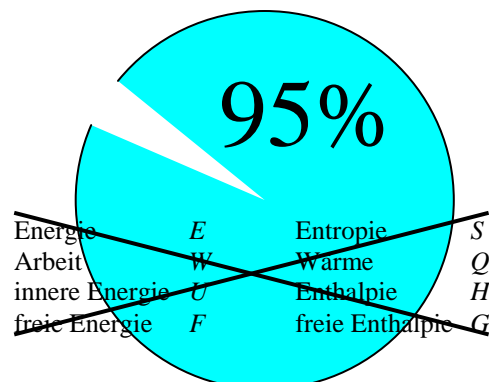


Abb. 4: Über 95% dessen, wofür ein Chemiker die Thermodynamik bemüht, lässt sich einfacher ohne sie erledigen. Nur für den kleinen Rest von unter 5% braucht man die Thermodynamik und auch dort im Grunde nur die beiden Größen E und S .

2. Antrieb als physikalische Größe

Statt einer Vereinbarung über Einheit, Gleichheit und Vielfachheit der Antriebswerte kann man verabreden, unter welchen Umständen

- 1) der Antrieb welches Vorzeichen haben soll,
- 2) sich die Antriebe von Reaktionen addieren,
- 3) der Antrieb gerade der Einheit entspricht.

2.1 Vereinbarung des Vorzeichens

Herrscht Gleichgewicht, so dass die Umwandlung von alleine weder vorwärts noch rückwärts läuft, soll die Größe A den Wert null haben. Strebt die Umwandlung freiwillig in Vorwärtsrichtung, soll A einen positiven Wert bekommen, strebt sie rückwärts, betrachten wir A als negativ. A_1, A_2, A_3 sind folglich alle positiv:

Wir hätten die Umsetzungen (1), (2), (3) formal auch umgekehrt anschreiben können, etwa (1) wie folgt:



Dem Antrieb dieser Umsetzung, die von allein natürlich nur rückwärts läuft, geben wir den Wert $A_4 = -A_1$.

Im Einzelfall kann es schwierig sein, zu entscheiden, in welche Richtung eine Umsetzung tendiert, und damit, welches Vorzeichen der Antrieb hat. Viele Vorgänge sind so stark gehemmt, dass man trotz vorhandenen Antriebs keine Änderungen mehr beobachten kann. Man denke etwa an ein Auto mit schleifender Kupplung und angezogener Handbremse, das trotz vorhandenen Antriebs nicht von der Stelle kommt. Von außen kann

man in diesem Fall nicht entscheiden, ob der Vorwärts- oder Rückwärtsgang eingelegt ist, d.h. welche Richtung der Antrieb hat.

Es gibt einige Maßnahmen, wie man bei Stoffen solche Hemmungen abbauen kann, z.B. örtliche Erwärmung oder Zusatz eines Katalysators (Abb. 5).

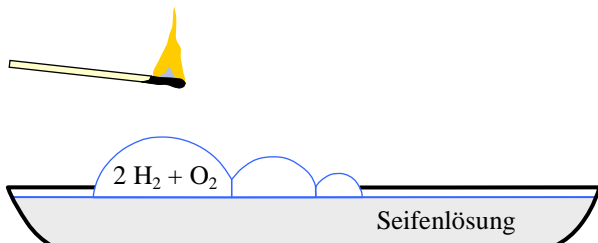


Abb. 5: Knallgas hat einen starken Antrieb, in Wasser überzugehen. Der Vorgang ist jedoch gehemmt, kann aber leicht durch Zünden ausgelöst werden.

2.2 Addition von Antrieben

Was die Beschreibung chemischer Umsetzungen mühsam macht, ist, dass daran immer mehrere Stoffe beteiligt sind, die alle – Ausgangsstoffe wie Endstoffe – die Stärke des Antriebs beeinflussen. Nun kann man viele Reaktionen auffassen als eine Kopplung einfacherer Teilschritte, an denen jeweils nur wenige Stoffe mitwirken. Auch jedem dieser Teilschritte ordnen wir einen Antrieb zu und vereinbaren, dass der Antrieb der Gesamtreaktion einfach die Summe der Antriebe der Teilschritte sein soll. Dies soll gelten unabhängig davon, wie die Kopplung im Einzelnen zustande kommt, sofern nur auf irgendeine Weise gewährleistet ist, dass nur ein synchroner Ablauf möglich ist. Methoden zur Realisierung der Kopplung werden in Abschnitt 4 besprochen.

Betrachten wir als konkretes Beispiel: die Fällung von Kalkstein aus Kalkwasser durch eingeblasene Atemluft (Abb. 6). Dieser Vorgang lässt sich in folgende Teilschritte zerlegen:

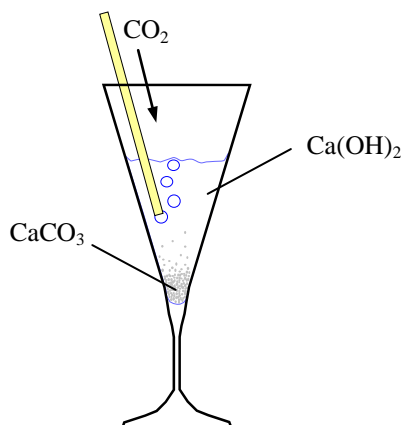
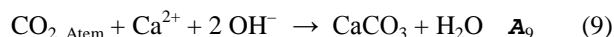
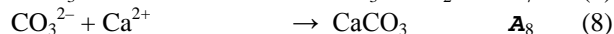
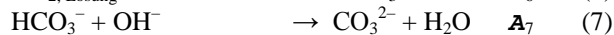
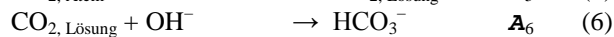
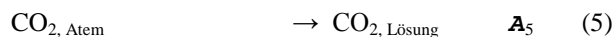


Abb. 6: Fällung von Kalkstein aus Kalkwasser, ein aus mehreren gekoppelten Reaktionen bestehender Vorgang



$$(9) = (5) + (6) + (7) + (8) \quad \mathbf{A}_9 = \mathbf{A}_5 + \mathbf{A}_6 + \mathbf{A}_7 + \mathbf{A}_8$$

2.3 Maßeinheit für Antriebe

Als letzter Schritt wäre noch irgendeine, gut reproduzierbare Reaktion zu vereinbaren, welche die Antriebseinheit verkörpern soll. Der Antrieb dieser Umsetzung, die wir kurz „Einheitsreaktion“ nennen wollen, soll in Anlehnung an einen Vorschlag E. Wibergs [1] den Wert 1 Gibbs = 1 G erhalten. Um uns spätere Umrechnungen der Werte zu ersparen, wählen wir – willkürlich – 1 Gibbs von vornherein als SI-kohärente Einheit (G = J/mol).

Wir fassen das Wesentliche in drei Sätzen zusammen:

- 1) $\mathbf{A} = 0$,
wenn sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet.
- 2) $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 + \dots$,
wenn die Reaktion aus mehreren fest verkoppelten Schritten mit den Antrieben $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3 \dots$ besteht oder sich so auffassen lässt.
- 3) $\mathbf{A} = 1 \text{ G}$
für diejenige Reaktion, die als Verkörperung der Antriebseinheit gewählt worden ist.

Damit sind zwar die Antriebswerte theoretisch festgelegt, aber wie bestimmt man sie praktisch?

3. Vergleich von Antrieben

3.1 Welche Reaktion ist stärker?

Untersuchen wir zunächst die Frage, wie man den Antrieb zweier verschiedener Reaktionen miteinander vergleichen kann, beispielsweise von (10) und (11):



Es soll also entschieden werden, ob \mathbf{A}_{10} größer ist als \mathbf{A}_{11} oder umgekehrt. Hierzu koppeln wir die Reaktionen *gegeneinander*, so dass die eine rückwärts getrieben wird, wenn die andere vorwärts läuft; ganz so, als ob wir die Antriebsstärke zweier Fahrzeuge dadurch vergleichen, dass wir sie gegeneinander koppeln (Abb. 7). Im Falle der beiden Reaktionen ist dies erreichbar, indem man die beiden Halogene um das Kalium konkurrieren lässt. Man setzt dazu Chlor nicht mit metallischem Kalium, sondern mit Kaliumbromid um:



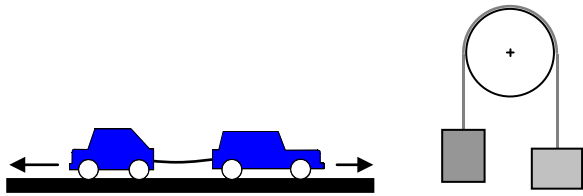


Abb. 7: Antriebe von Reaktionen lassen sich vergleichen wie Zugkräfte von Fahrzeugen oder Gewichte von Körpern: durch gegensinnige Kopplung.

Um sich mit Kalium zu verbinden, muss das Chlor dem Brom seinen Partner entreißen. Die Loslösung des Kaliums vom Brom ist nichts anderes als die Umkehrung der Reaktion (11), die anschließende Vereinigung des Metalls mit Chlor entspricht der Reaktion (10), so dass die gewünschte Kopplung sich tatsächlich auf diese Weise verwirklichen lässt:

$$(13) = (10) - (11), \quad \mathbf{A}_{13} = \mathbf{A}_{10} - \mathbf{A}_{11}.$$

Wenn das Chlor das Tauziehen um das Metall gewinnt ($\mathbf{A}_{13} > 0$), heißt das, dass der Antrieb \mathbf{A}_{10} stärker ist als \mathbf{A}_{11} ; Würde Brom gewinnen, wäre es umgekehrt.

3.2 Prüfung durch Versuch

Welche von den beiden Möglichkeiten die richtige ist, können wir durch einen Versuch entscheiden. Dazu brauchen wir nur die Reaktion (13) wirklich durchzuführen. Da die chemischen Vorgänge bei gelösten Stoffen meist weniger gehemmt sind, als wenn die Stoffe im festen Zustand vorliegen, benutzen wir zur Vorführung die wässrigen Lösungen der Reaktionspartner. Zwar verändern wir dadurch die Reaktionsbedingungen, aber die Abweichungen sind klein genug, dass wir vorerst darüber hinwegsehen können. (Abb. 8 links). Das Ergebnis ist eindeutig. Die braune Farbe des sich ausscheidenden Broms zeigt, dass es dem Chlor in diesem Wettstreit unterlegen ist.

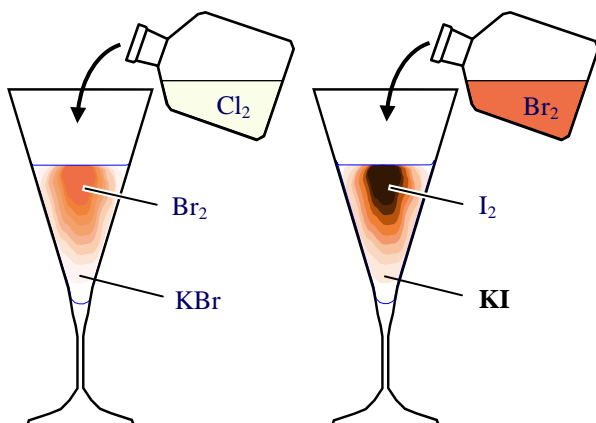


Abb. 8: Konkurrenz von Chlor und Brom (links) und von Brom und Iod (rechts) um Kalium ($K^+ + e^-$).

Wenn man Kalium durch ein anderes Alkalimetall ersetzt oder Chlor und Brom durch andere Halogene, ändert sich an der ganzen Prozedur nicht viel. Auch in diesen Fällen lässt sich leicht entscheiden, welche von zwei Reaktionen den stärkeren Antrieb besitzt. Was bei der Konkurrenz von Brom und Iod um Kalium ($K^+ + e^-$) herauskommt, ist leicht vorzuführen (Abb. 8 rechts). Iod wird durch Brom verdrängt, was wir an der entstehenden tiefbraunen Farbe des gelösten Iods erkennen. Der Antrieb \mathbf{A}_{12} der Reaktion von Iod mit Kalium ist also noch schwächer als \mathbf{A}_{11} und damit auch schwächer als \mathbf{A}_{10} : $\mathbf{A}_{10} > \mathbf{A}_{11} > \mathbf{A}_{12}$.

Auch die Antriebe für die Auflösung verschiedener Metalle, etwa Zink und Eisen, lassen sich nach dieser Methode vergleichen. Hierzu koppeln wir die beiden Reaktionen (2) und (3) wieder gegeneinander, was die leicht ausführbare Reaktion (14) liefert. Das Ergebnis (Abb. 9) zeigt, dass $\mathbf{A}_{14} > 0$ ist und damit, wie schon von der Gasentwicklung her vermutet, $\mathbf{A}_2 > \mathbf{A}_3$.

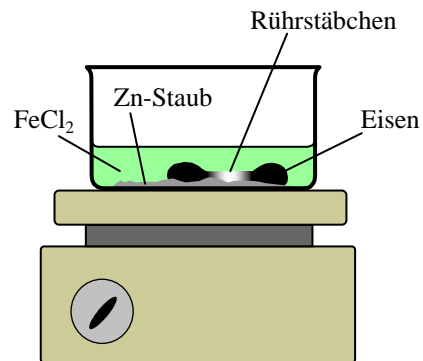
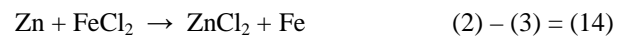
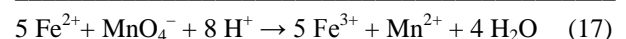
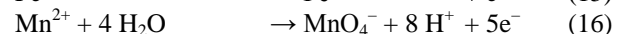


Abb. 9: Konkurrenz von Zink und Eisen um eine Säure. Die ausgeschiedenen schwarzen Eisenteilchen sammeln sich an den magnetischen Enden des Rührstäbchens.

3.3 Andere Kopplungsverhältnisse

Man sieht leicht, wie das gefundene Ergebnis zu verallgemeinern ist. Überall, wo sich Reaktionen gegensinnig koppeln lassen, kann man auch ihre Antriebe vergleichen. Das Kopplungsverhältnis muss nicht 1:1 sein. Betrachten wir beispielsweise die Umsetzungen (15) und (16), bei denen Elektronen ausgetauscht werden.



Sind keine anderen Stoffe zugegen, die Elektronen aufnehmen oder abgeben können, dann müssen alle Elektronen, die von der ersten Reaktion freigesetzt werden, von der zweiten aufgenommen werden. Das ist nur möglich, wenn fünf Exemplare der ersten Reaktion mit einem Exemplar der zweiten gegensinnig gekoppelt

sind. Der Elektronenaustausch erzwingt hier ein Kopplungsverhältnis von 5:1 – oder richtiger 5:(-1), weil die zweite Reaktion ja rückwärts laufen muss, wenn die erste vorwärts läuft. Der sich daraus ergebende Gesamtvorgang ist die Umsetzung (17) = 5 · (15) – (16). Deren Antrieb, $A_{17} = 5 \cdot A_{15} - A_{16}$, ist positiv, wie der Versuch zeigt (Abb.10), und folglich ist $5 \cdot A_{15} > A_{16}$.

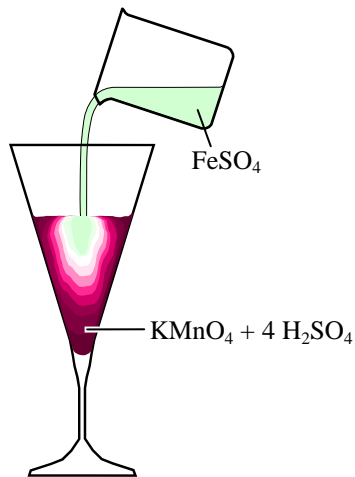


Abb. 10: Eisen(II) reduziert Mangan(VII) in saurer Lösung in einem Verhältnis 5:1

3.4 Antriebsmessung durch Kopplung

Nicht immer gelingt die Kopplung so einfach. Man kann nicht unmittelbar jede Reaktion mit jeder anderen koppeln. Dazu sind besondere Maßnahmen erforderlich. Nehmen wir zunächst an, die Aufgabe wäre gelöst. Dann wären Antriebe leicht zu messen. Hierzu brauchte man nur die zu vermessende Reaktion mit so vielen Exemplaren der Einheitsreaktion gegensinnig zu koppeln, bis gerade Gleichgewicht herrscht. Wird dies erreicht, wenn man ein Exemplar der Reaktion mit n Exemplaren der „Einheitsreaktion“ gegensinnig koppelt, dann gilt: $A = n$ Gibbs. Auch gebrochene Antriebswerte lassen sich so bestimmen. Herrscht z.B. Gleichgewicht, wenn man m Exemplare der Reaktion mit n Exemplaren der „Einheitsreaktion“ gegensinnig koppelt, dann gilt: $A = \frac{n}{m}$ Gibbs. Das Verfahren können wir uns wieder am Beispiel gegensinnig gekoppelter Fahrzeuge veranschaulichen (Abb. 11).

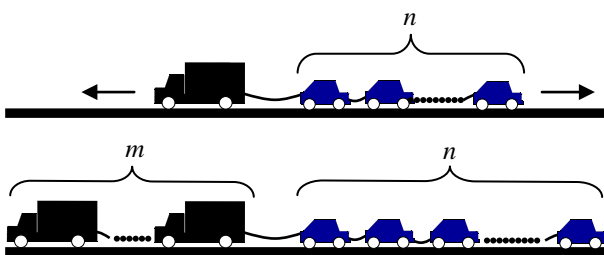


Abb. 11: Den Lastwagen betrachten wir – falls gerade Gleichgewicht erreicht wird – als n -mal (oben) bzw. $\frac{n}{m}$ -mal (unten) zugkräftiger als den Personenwagen.

4. Methoden zur Reaktionskopplung

4.1 Chemische Kopplung

Bleibt noch die Frage zu klären, wie man derartige Kopplungen von Reaktionen verwirklichen könnte. Das kann wie bei unseren bisherigen Beispielen auf rein chemischem Wege geschehen. Hierbei werden zwei Reaktionen über einen *gemeinsamen* Reaktionspartner gekoppelt, der, sowie er entsteht, durch die nächste Reaktion sofort wieder verbraucht wird. Dadurch kann die zweite Reaktion nicht schneller laufen als die erste. Wir können diese Kopplungsweise erkennen, wenn wir die behandelten Beispiele noch einmal durchgehen.

Fällung von Kalkstein: Reaktionen (5) und (6) werden durch das gelöste CO_2 gekoppelt, (6) und (7) durch HCO_3^- , (7) und (8) durch CO_3^{2-} .

Konkurrenz der Halogene: Die Reaktionen (10) und (11) bzw. (11) und (12) werden hier *formal* durch Kalium gekoppelt. Ob aber Kalium als Metall oder zerlegt in $\text{K}^+ + \text{e}^-$ oder noch in irgendeiner anderen Form zwischen den Halogenen ausgetauscht wird, ist für die Kopplung belanglos. In der wässrigen Lösung ist K^+ weitgehend unbeteiligt, während e^- allein die Kopplung bewirkt. Entsprechendes gilt für die Konkurrenz der Metalle um eine Säure (Abb. 9).

4.2 Enzymatische Kopplung

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 z.B. in tierischen Zellen ablaufen, so zusammengeschaltet 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. Einen kleinen, sehr bekannten Ausschnitt aus diesem verwickelten Getriebe stellt der Zitronensäurezyklus dar (Abb. 12). Jeder einfache oder gegabelte Reaktionspfeil beschreibt eine Reaktion, von denen viele zu langen Ketten hintereinander geschaltet sind. Solche Ketten können sich verzweigen oder vereinigen, so dass ein verwickelter Netzwerk von Maschen, Ringen, Zweigen entsteht. Wir wollen die Einzelheiten hier gar nicht weiter betrachten. Wichtig für uns ist nur zu wissen, dass es der Natur auf diese Weise möglich ist, beliebig hohe Übersetzungsverhältnisse auf chemischem Wege zu verwirklichen. Verhältnisse von 1:100 sind ohne weiteres möglich.

Wir können das Verfahren in chemischen Apparaten nur schwer nachahmen, und die Laborchemie bietet somit nicht viel Spielraum für eine gezielte Verzahnung verschiedener Reaktionen. Obwohl die für die Messung des Antriebes erforderliche Kopplung einer Reaktion mit der gewählten Einheitsreaktion im Labor auf

chemischem Wege nur schwer verwirklichen lässt, ist sie jedoch grundsätzlich stets möglich.

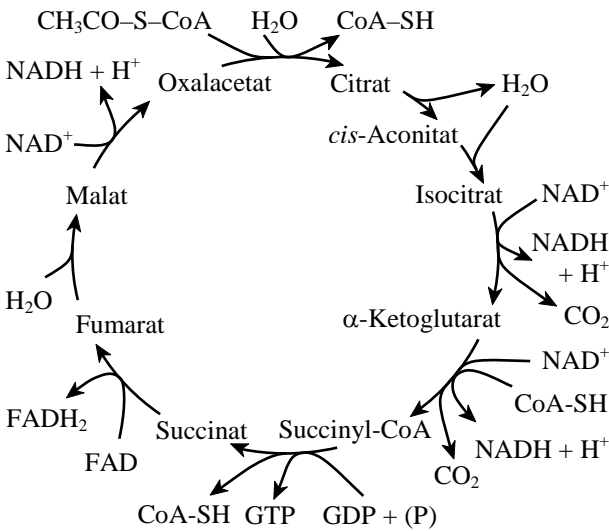


Abb. 12: Der Zitronensäurezyklus als Beispiel für die Vielseitigkeit enzymatischer Kopplung von Reaktionen

4.3 Weitere Arten der Kopplung

Ein hinsichtlich der Kopplung besonders flexibles Verfahren bedient sich reversibler galvanischer Zellen. In einer solchen Zelle wird eine chemische Reaktion dazu benutzt, einen elektrischen Strom zu treiben. Wenn man Zellen dieser Art elektrisch hintereinander schaltet, dann wird der Strom durch alle Zellreaktionen gemeinsam angetrieben. Alle diese Reaktionen – egal wie viele und von welcher Sorte – sind miteinander starr gekoppelt, je nach gewählter Polung willkürlich gleich- oder gegensinnig.

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

5. Tabellierte Werte

5.1 Beispiele für Antriebswerte

Wir haben gesehen, dass der Antrieb einer Reaktion eine messbare Eigenschaft ist, so dass man Werte angeben kann. Tabelle 1 bietet ein paar Beispiele. Die Reihenfolge der Antriebswerte für die ersten sechs Reaktionen stimmt mit unseren Befunden überein. Die Beispiele darunter zeigen, dass der Anwendungsbereich des Konzeptes nicht auf die Chemie beschränkt ist.

Neben dem hier vorgestellten direkten Verfahren zur Bestimmung der Antriebswerte gibt es zahlreiche schwerer verständliche, aber universeller handhabbare indirekte Methoden, chemische (das Massenwirkungsgesetz nutzende), kalorimetrische, elektrochemische,

spektroskopische, quantenstatistische usw., denen wir fast alle der heute verfügbaren Werte verdanken.

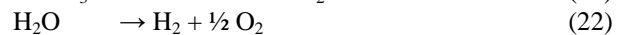
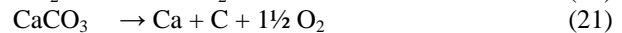
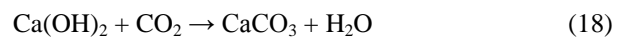
Vorgang (unter Zimmerbedingungen)	A / kG
$Mg + 2 HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$	456
$Zn + 2 HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$	147
$Fe + 2 HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$	79
Säure und Salze gelöst in Wasser	
$2 K + Cl_2 \rightarrow 2 KCl$	817
$2 K + Br_2 \rightarrow 2 KBr$	758
$2 K + I_2 \rightarrow 2 KI$	645
Salze wasserfrei	
$Fe + \frac{3}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O \rightarrow FeO(OH)$	950
Rosten von Eisen an feuchter Luft	
$H_2O_{flüssig} \rightarrow H_2O_{gasig}$	1
Wasserverdunstung bei 70%	
Luftfeuchte	
$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$	346
Elektronen-Anlagerung an Chloratome	
$H_{2p}\text{-Zustand} \rightarrow H_{1s}\text{-Zustand} + \gamma$	980
Photonen-Emission angeregter H-Atome	
$^{238}U \rightarrow ^{234}Th + ^4He$	403 000 000
α -Zerfall des Urans	

Tabelle 1: Antriebswerte aus verschiedenen Bereichen

5.2 „Zerfallstrieb“

Nun gibt es außerordentlich viele Reaktionen, viel mehr als Stoffe, da an jeder Reaktion immer mehrere Stoffe beteiligt sind. Daher stellt sich die Frage, ob man nicht den Antrieb einer Reaktion aus irgendwelchen Eigenschaften der daran beteiligten Stoffe berechnen kann. Das ist in der Tat der Fall. Jede stoffliche Umwandlung kann man als Kopplung mehrerer Reaktionen auffassen, nämlich als Zerfall jedes Ausgangsstoffes in seine elementaren Bestandteile und als Neubildung der Endstoffe aus diesen Bestandteilen.

Betrachten wir etwa das Abbinden von Löschkalk (18). Die Reaktion lässt sich aus den Zerfallsreaktionen (19)...(22) der beteiligten Stoffe in die Elemente wie folgt zusammensetzen: (18) = (19) + (20) – (21) – (22). Daher gilt für ihren Antrieb: $A_{18} = A_{19} + A_{20} - A_{21} - A_{22}$.



Sind die – positiven oder negativen – „Zerfallstrieb“ aller betrachteten Stoffe bekannt, dann kann man daraus den Antrieb jeder beliebigen Reaktion zwischen ihnen nach obigem Muster berechnen.

Die Antriebe der Zerfallsreaktionen nehmen damit eine Art Schlüsselstellung ein, weil sie es erlauben, die

Menge der zu tabellierenden Daten drastisch zu reduzieren. Wir wollen uns eine kleine Auswahl solcher Daten und ihre Anwendung ansehen (Tab. 2).

Stoff	Formel	\mathbf{A} / kG
<i>reine Stoffe:</i>		
Eisen	Fe	0
Kochsalz	NaCl	- 384
Rohrzucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	- 1544
Kalkstein	CaCO_3	- 1129
Löschkalk	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	- 897
Wasser	H_2O	- 237
Kohlendioxid	CO_2	- 394
Stickoxid	NO_2	+ 51
<i>ungewohnte Beispiele:</i>		
Luft (trocken)	$\approx \text{N}_{1,56}\text{O}_{0,42}\text{Ar}_{0,01}$	- 1
Holz (Fichte)	$\approx \text{C}_{0,32}\text{H}_{0,47}\text{O}_{0,21}$	$\approx - 10$
<i>gelöste Stoffe (in Wasser):</i>		
Kohlendioxid	CO_2	- 386
Rohrzucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	- 1552
<i>gelöste Ionen (in Wasser):</i>		
Wasserstoff(I)	H^+	0
Natrium(I)	Na^+	- 262
Calcium(II)	Ca^{2+}	- 553
Eisen(II)	Fe^{2+}	- 79
Chlorid	Cl^-	- 131

Tabelle 2: Antrieb zum Zerfall in die Elemente (unter Zimmerbedingungen, für gelöste Stoffe bei 1 mol/l)

Zu den Tabellenwerten einige Bemerkungen:

- $\mathbf{A} = 0$ gilt für Elemente (und zwar in ihrer stabilsten Modifikation, das heißt etwa für Graphit, O_2 , H_2 , aber nicht für Diamant, O_3 , H_1 .)
- $\mathbf{A} < 0$ heißt, dass die Stoffe freiwillig aus den Elementen entstehen können, etwa NaCl, CO_2 und Luft, $\mathbf{A} > 0$, dass sie zum Zerfall neigen und sich nur unter Zwang oder nur auf Umwegen aus den Elementen bilden lassen, etwa NO_2 .
- Indem man H^+ formal als zusätzliches „Element“ heranzieht (wie in der Thermodynamik üblich), kann man auch Ionen in die Tabelle einordnen. Die „Zerfallsreaktionen“ für Na^+ und Cl^- lauten formal: $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na} + \text{H}^+ - \frac{1}{2} \text{H}_2$, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} - \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- Namen wie „Luft“, „Holz“, „Messing“ bezeichnen Gesamtheiten verwandter Stoffe, aus denen man einen typischen Vertreter wählen und ihm eine idealisierte Zusammensetzung zuordnen kann.

5.3 Anwendungsbeispiele

Um den Antrieb \mathbf{A}_{18} für das Abbinden des Löschkalks zu berechnen, brauchen wir nur die „Zerfallstriebkräfte“ der beteiligten Stoffe aus der Tabelle einzusetzen:

$$\frac{\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}}{\mathbf{A}_{18}/\text{kG} = (-897) + (-394) - (-1129) - (-237) = +75}$$

Dass sich Zucker und Kochsalz leicht, Kohlendioxid dagegen schlecht in Wasser lösen, ergibt sich ähnlich:

$$\frac{\text{Rohrzucker}_{\text{fest}} \rightarrow \text{Rohrzucker}_{\text{gelöst}}}{\mathbf{A}/\text{kG} = (-1544) - (-1552) = +8}$$

$$\frac{\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-}{\mathbf{A}/\text{kG} = (-384) - (-262) - (-131) = +9}$$

$$\frac{\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{2,\text{gelöst}}}{\mathbf{A}/\text{kG} = (-394) - (-386) = -8}$$

Das Ergebnis bedeutet, dass sich Zucker und Kochsalz selbst bei einer Konzentration von 1 mol/l noch lösen, während CO_2 aus einer solchen Lösung entweicht. Die Löslichkeiten zu berechnen, wäre ein möglicher Schritt, aber einer, den wir hier nicht mehr tun wollen.

Ebenso folgt, dass starke Säuren Eisen oder Kalkstein angreifen oder dass Holz brennbar ist:

$$\frac{\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2}{\mathbf{A}/\text{kG} = 0 + 2 \cdot 0 - (-79) - 0 = +79}$$

$$\frac{\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\mathbf{A}/\text{kG} = (-1129) + 2 \cdot 0 - (-553) - (-394) - (-237) = +55}$$

$$\frac{\text{Holz} + 0,34 \text{O}_2 \rightarrow 0,32 \text{CO}_2 + 0,24 \text{H}_2\text{O}}{\mathbf{A}/\text{kG} = (-10) + 0,34 \cdot 0 - 0,32 \cdot (-394) - 0,24 \cdot (-237) = 173}$$

6. Ausblick

6.1 Antrieb und chemisches Potenzial

Der Antrieb der Zersetzungsreaktion hängt eng mit einem anderen wichtigen Begriff zusammen, dem *chemischen Potenzial* μ , so eng, dass man beide Größen fürs Erste miteinander gleichsetzen kann. Das chemische Potenzial, das sich auf diesem Wege leicht deuten und begreifen lässt [2, 3], nimmt wiederum eine Schlüsselstellung bei der Behandlung stofflicher Probleme ein (Abb. 13). Es bildet gleichsam die zentrale Drehscheibe, über die sich die makro- und mikrophysikalischen Daten auf dem kürzesten Wege aus allen Richtungen in alle Richtungen verteilen und verrechnen lassen. Was sich hinter den Stichworten, auf welche die Pfeile weisen, verbirgt, darüber gibt die Tabelle 3 nähere Auskunft.

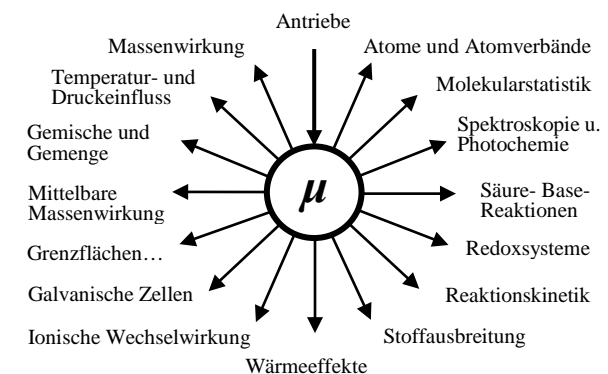


Abb. 13: Schlüsselstellung des chemischen Potentials μ

<p>Massenwirkung: Gleichgewichtskonstanten, Komplexstabilität, Dampfdrücke, Löslichkeiten, Verteilungskoeffizienten, Bildungs-, Dissoziations-, Assoziationsgrad ...</p> <p>Temperatur- und Druckeinfluss: Änderung der Gleichgewichtskonstanten, Berechnung von Schmelz-, Siede-, Umwandlungstemperaturen, Dampfdruck-, Löslichkeitskurven, Zustandsdiagrammen, Tripelpunkten ...</p> <p>Atome- und Atomverbände: Atomanregung, chemische Bindung, Ionisierung, Elektronenaffinität, Elektronegativität, Bindungsfestigkeit, Gitterstabilität ...</p> <p>Molekularstatistik: Boltzmann-, Fermi-Dirac-, Bose-Einstein-Verteilung, maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung Zustandsummen,...</p> <p>Spektroskopie und Photochemie: Photonen-Emission, -Absorption, -Streuung, Chemilumineszenz, Photolyse, Auswertung spektroskopischer Daten ...</p> <p>Wärmeeffekte: Entropie (molare, latente, erzeugte), Reaktions- und Umwandlungswärmen, Wärmekapazitäten, Maxwell-Beziehungen, clausius-clapeyronsche Gleichung ...</p>
--

Tabelle 3: Erläuterung einiger Stichworte aus Abb. 13

Von den 16 in der Abbildung aufgeführten Gebieten haben wir bisher nur eines besprochen, „Antriebe“. Der nächste Schritt wäre hin zum chemischen Potenzial, von dort zu den Punkten „Massenwirkung“, „Temperatur- und Druckeinfluss“ usw. usf., ohne dass dazu ein Wort über Energie oder Entropie zu fallen braucht. Erst beim letzten Punkt „Wärmeeffekte“ bringt die Einbeziehung der Entropie entscheidende Vorteile.

6.2 Antrieb und freie Reaktionsenthalpie

Der übliche Zugang beginnt gerade umgekehrt bei den Wärmeeffekten und verliert sich in der Diskussion der mit Hilfe der Entropie gebildeten thermodynamischen Funktionen. \mathbf{A} lässt sich durch diese Funktionen ausdrücken:

$$\mathbf{A} = -(\partial U / \partial \xi)_{V,S} = -(\partial F / \partial \xi)_{V,T} = -(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \dots$$

(ξ ist die früher „Reaktionslaufzahl“ genannte Größe). $(\partial G / \partial \xi)_{p,T}$ kann man als Differenz schreiben, für die Umsetzung $A + B + \dots \rightarrow C + D + \dots$ etwa wie folgt:

$$(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = (G_C + G_D + \dots) - (G_A + G_B + \dots) = \Delta_R G,$$

wobei $G_A, G_B, G_C \dots$ die molaren freien Enthalpien von A, B, C ... bedeuten, wenn die Stoffe rein vorliegen, sonst die *partiellen molaren freien Enthalpien*. \mathbf{A} und $\Delta_R G$ hängen auf einfache Weise zusammen, so dass man die Daten leicht untereinander austauschen kann:

$$\mathbf{A} = -\Delta_R G.$$

$\Delta_R G$ ist nur eine von vielen Darstellungen, zwar die bekannteste, aber dennoch zu speziell und kompliziert, nur ein historisch bedingter Behelf, welcher der weit allgemeineren und einfacheren Bedeutung der damit beschriebenen Größe \mathbf{A} nicht entfernt gerecht wird. Die

übliche Zerlegung $\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$ und die dazu vorgebrachten Argumente verbessern die Lage nicht [4, 5]. Man lernt allmählich, die Argumente zu benutzen, und glaubt schließlich, sie zu verstehen.

6.3 Antrieb und Affinität

Die Größe \mathbf{A} hat unter dem Namen Affinität eine Jahrhunderte alte Vorgeschichte. Die erste Tabelle mit Werten dieser Größe wurde bereits 1786 von Guyton de Morveau aufgestellt nach ähnlichen Verfahren, wie sie oben besprochen worden sind. Die damals bekannten Methoden der Reaktionskopplung waren allerdings zu eingeschränkt, um verlässliche Größenangaben machen zu können. Sie konnten mit den später entwickelten thermodynamischen Verfahren nicht konkurrieren und sind schließlich ganz in Vergessenheit geraten [6].

6.4 Antrieb im Unterricht

Die Vorstellung, dass jede Reaktion einen Antrieb besitzt, ist kaum anspruchsvoller als die, dass jedes Ding eine Masse hat. Sie ist so einfach, dass sie von Anfang an im Chemieunterricht einsetzbar ist. Ein sinnvoller Umgang mit den Größenwerten setzt nicht einmal voraus, dass man dafür von vornherein ein Messverfahren angeben kann. Es lassen sich vielmehr umgekehrt leicht solche Verfahren entwickeln – die thermodynamischen über Energie und Entropiebilanzen eingeschlossen –, wenn man die Art der Handhabung zuvor gesehen und die Bedeutung der Größe erfasst hat.

Beschreibungen der angesprochenen und ergänzender Versuche sind verfügbar [7].

Literatur

- [1] E. WIBERG: Die chemische Affinität, 2. Aufl. S. 164 – Berlin: De Gruyter 1972
- [2] G. JOB: Was ist das chemische Potential?, Tagungs-CD, DPG-Tagung, Augsburg, April 2003
- [3] G. JOB: Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht. In: G. FALK, F. HERRMANN (Hg.): Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts. Heft 2, S. 67.- 78 – Hannover: Schroedel 1978
- [4] F. K. SCHMIDT - U. FINKE: Die Enthalpie im Unterricht: Eine nicht nur didaktische Fehlleistung. – MNU **54** (2001) 439 - 440
- [5] G. JOB: Zu: Die Enthalpie im Unterricht ... – MNU **55** (2002) 244 - 246
- [6] G. JOB: Chemische Dynamik I [erörtert auch historische Aspekte] – chim. did. **8** (1982) 229 - 248
- [7] R. RÜFFLER: Schauversuche zur Physikalischen Chemie (Arbeitstitel) – www.job-stiftung.de