

Chemische Energetik auf der Basis der Energiequantelung

Chemische Quanten-Energetik mit dem Regalmodell

Dr. Arnd Jungermann

Ein 10-stündiger Kurs in der Sekundarstufe II.

Das Ziel des Kurses ist es, den chemischen Antrieb zu verstehen. Dazu ist es hilfreich, sich von der isothermen Thermodynamik zu lösen und die Vorgänge unter der Bedingung konstanter Energie zu betrachten. Diese Betrachtung kommt der chemischen Wirklichkeit wesentlich näher, denn es wird ja bei unseren Versuchen in sehr kurzer Zeit zum Teil sogar beträchtlich heiß oder kalt, auch dann wenn wir nicht im isolierten System (Kalorimeter), sondern im normalen Reagenzglas arbeiten. Man muss sich nur klar machen, dass dies eine Folge konstanter Energie ist: In der kurzen Zeit, in der ein Niederschlag entsteht, sich Säure und Lauge neutralisieren, ... haben die Systeme praktisch keine Chance, nennenswert viel Energie abzustrahlen. Temperatúrausgleichsprozesse zwischen System und Umgebung dagegen verlaufen deutlich langsamer, wenn man sich nur einmal vergegenwärtigt, wie lange nach dem Aufbrühen, eine Tasse Kaffee noch als heiß empfunden wird. Eine Thermodynamik bei konstanter Gesamt-Energie bietet den Vorteil, dass man die Ausgleichsprozesse zwischen System und Umgebung, in denen ja nichts chemisch Wesentliches passiert, abkoppelt von den chemisch interessanten Prozessteilen, in denen das Energiespeichersystem umgebaut wird und in denen sich mit der gleichen Gesamt-Energie eine neue Temperatur einstellt. Für das Verständnis dieser Temperaturänderung ist die Energiequantelung das entscheidende Hilfsmittel.

Nach dem 2. Hauptsatz fließt thermische Energie spontan nur vom heißeren zum kälteren System. Will ein System Energie an die Umgebung abgeben (oder von dort aufnehmen), so muss das System sich aus eigener Kraft zunächst heißer (oder kälter) als die Umgebung machen. Dies geschieht bei konstanter Gesamtenergie durch den Umbau des Speichersystems für thermische Energie, anschließend gibt es einen Temperatúrausgleich mit der Umgebung. Jede chemische Reaktion erfolgt in diesen zwei Schritten: Umbau und Temperatúrausgleich. Chemisch interessant ist jedoch nur der Umbau des Speichersystems. Dieser ist mit der Entropieänderung der beteiligten Stoffe zu verstehen. Deshalb ist der Kurs so aufgebaut, dass zunächst Verständnis für die Entropie als Stoffeigenschaft und ihr Zusammenhang mit der Temperatur vermittelt wird. Dazu hilft auch das Fluidmodell für die Speicherung thermischer Energie, weil es auf einem zweiten Weg verdeutlicht, dass die Entropie die Größe des Speichersystems beschreibt: Nimmt bei konstanter Gesamtenergie die Entropie zu, so sinkt die Temperatur (u. u.). Das Fluidmodell ist vornehmlich dazu gedacht, die (tabellierten) Entropiewerte von Reinstoffen mit einer anschaulichen Bedeutung zu verknüpfen: ein großer Standardentropiewert bedeutet, dass der Stoff bei Standardtemperatur mehr thermische Energie gespeichert hat als ein Stoff mit einem kleineren Entropiewert. Eine große Entropie macht ein System thermisch träge.

Bei der Beschreibung einer chemischen Reaktion oder eines chemischen Gleichgewichts stößt das Fluidmodell an die natürliche Grenze, dass es die Quantengrundlage der Energiespeicherung nicht sichtbar macht, obwohl es darauf aufbaut. Es ist wenig bekannt, dass die Additivität der Entropie nur für solche Systeme gilt, die voneinander unabhängig sind. Weil sich die Stoffmengen von Edukten und Produkten einer chemischen Reaktion nicht unabhängig voneinander entwickeln, kann man für

die beiden Seiten der Reaktion keine getrennten Entropiewerte berechnen, sondern nur die Gesamtentropie des Reaktionssystems angeben. Der Antrieb für eine chemische Reaktion erschließt sich jedoch über Quantisierung der thermischen Energie.

Die Grundlagen der Energiequantelung eröffnen nämlich die Möglichkeit, zu erkennen, dass das Prinzip vom Entropiemaximum ein Energieprinzip auf Quantenbasis darstellt: Gibt es in einem System für ein Teilchen, das sich auf einem beliebigen Niveau befindet, ein anderes Niveau bei niedrigerer Energie, so wechselt das Teilchen in dieses niedriger liegende Niveau (Energieprinzip). Vorgänge, bei denen Teilchen ihre Energieniveaus wechseln sind stets mit Absorption oder Emission von elektromagnetischer Strahlung verbunden. Die beim Übergang in niedriger liegende Niveaus emittierte Strahlung trifft zu allererst auf die Teilchen des reagierenden Systems und sie kann dazu führen, dass auch Teilchen von unteren in höhere Niveaus wechseln, so dass die Energie insgesamt konstant bleibt. Die Simulationsprogramme zeigen, dass dies bei konstanter Gesamtenergie (aber nicht konstanter Temperatur) möglich ist. Der Umbau des Systems während einer Reaktion und die neue Verteilung auf den Energieniveaus des umgebauten Systems führen dabei zu einem Maximum der Entropie.

Der anschließend erfolgende Temperatúrausgleich mit der Umgebung führt ebenfalls zu einem Entropiemaximum, allerdings wird hier kein System mehr umgebaut, sondern der heißere Stoff strahlt mehr Energie ab als der kältere. Beim heißeren Stoff wechseln nach dem Emissionsvorgang die Teilchen in niedrigere Niveaus des eigenen Systems, beim kälteren durch Absorption in höhere Niveaus des eigenen Systems. So erreichen beide die optimale Boltzmann-Verteilung für die entsprechende Gesamtenergie und Temperatur. Das Regalmodell bietet die Möglichkeit, die Spektren aus den Besetzungszahlen zu berechnen und die Bedeutung der thermischen Strahlung für den Antrieb zu erkennen.

Im Folgenden wird eine Unterrichtseinheit vorgeschlagen, die in 10 Stunden (5 Doppelstunden) von den Grundlagen bis zum Prinzip vom kleinsten Zwang führt. Dabei geht es stets vom Experiment aus, das mit Lehrervortrag, Unterrichtsgespräch, Lernstationen der Kursteilnehmer und Übungsaufgaben aufgearbeitet wird. Die Lernstationen und die dabei verwendete Software Thermulation-I bilden das zentrale Gestaltungsmittel dieser Einheit, weil sich in diesem Programm die beiden Modelle (Regalmodell und Fluidmodell) optimal ergänzen. Der Gang durch die Unterrichtseinheit mit fünf Lernstationen wird auf den beiden folgenden Seiten beschrieben. Anschließend sind Kopiervorlagen und Übungsmaterial zu den Stationen abgedruckt.

Dr. Arnd Jungermann

April 2016

1. + 2. Stunde

Thema: Regalmodell vorstellen und die drei Regeln nennen.

Auftakt-Experiment: Etwa gleiche Volumina von Saccharose, Kaliumchlorat und Strontiumnitrat mischen und auf einer keramischen Unterlage (Klinkerstein) zu einem kleinen Kegel aufhäufen. Auf die Spitze einige Tropfen konz. Schwefelsäure aufbringen. → Das Gemisch entzündet sich mit einer roten Stichflamme. Die exotherme Reaktion zwischen Schwefelsäure und Saccharose bewirkt die Zersetzung des Kaliumchlorats. Die Temperatur steigt so stark an, dass die Strontiumionen zur Emission angeregt werden. Eine spontane Reaktion, die den Zusammenhang zwischen Strahlungsemission und chem. Reaktion verdeutlicht.

Lehrervortrag über Energiequantelung und die exponentielle Boltzmann - Verteilung (Grundregel des Regalmodells).

Lernstation 1: Reinstoff in Gruppen durcharbeiten lassen und im Plenum zusammenfassen.

Lehrervortrag über Kraft- und Masseregeln des Regalmodells. Konzept der atomaren Entropien zur Deutung der Standardentropiewerte von Stoffen mit unterschiedlicher Stöchiometrie.

Übungs-/Hausaufgabe LS 1

3. + 4. Stunde

Thema: Die Temperatur im Regalmodell.

Besprechung der Hausaufgabe

Auftakt-Experiment: Zwei Miniheizblöcke in Reihe an eine Spannungsquelle anschließen, damit in beiden die gleiche Heizleistung erzielt wird. Reagenzgläser mit Wasser und Sand einsetzen, die gleich hoch gefüllt sind und zwar so, dass alle Substanz vom Heizblock erfasst wird. Thermofühler mittig in die Reagenzgläser einsetzen, so dass die Spitzen im Wasser, bzw. im Sand liegen. Spannung einschalten und Temperatursteigerung im Vergleich messen. → Der Temperaturanstieg ist im Wasser geringer als im Sand.

Lernstation 2: Temperatur in Gruppen durcharbeiten lassen und im Plenum damit das Auftakt Experiment deuten lassen.

Lehrervortrag / Unterrichtsgespräch über den Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur in Systemen mit gequantelter Energie. Einführung von Halbwertsenergie /Viertelwertsenergie mit oder ohne mathematischen Unterbau, also Herleitung aus der Boltzmann –

Verteilung:

Übungs-/Hausaufgabe LS 2

5. + 6. Stunde

Thema: Der Temperatenausgleich.

Besprechung der Hausaufgabe

Auftakt-Experiment: Ein 100g Gewichtsstück wird an einem Faden in siedendem Wasser auf ~100°C gebracht und dann in ein Kalorimeter, das 100g Wasser von Raumtemperatur enthält, eingehängt. Rühren und Temperatur messen während des Temperatenausgleichs. → Die Endtemperatur liegt näher bei der niedrigeren Temperatur des Stoffes mit der größeren Entropie.

Lehrervortrag: Vorstellung des Fluidmodells zur Verdeutlichung, wie die Entropie eines Stoffes seine Speicherfähigkeit für thermische Energie beeinflusst.

Lernstation 3: in Gruppen durcharbeiten lassen und im Plenum die Ergebnisse besprechen.

Lehrervortrag: Verfahren zur Ermittlung eines Emissionsspektrum aus den Besetzungszahlen

Übungs-/Hausaufgabe LS 3

7. + 8. Stunde

Thema: Das Gleichgewicht $A < = > B$.

Besprechung der Hausaufgabe

Auftakt Experiment: In ein leeres, trockenes Kalorimeter, zu dem es einen durchbohrten Deckel gibt, wird eine Temperaturmesssonde gesteckt. Die Spitze der Messsonde wird in Ethanol von Raumtemperatur getaucht und dann ins das Kalorimeter eingebracht, so dass der Deckel dieses abschließt. → Die Temperatur sinkt, weil Ethanol verdunstet. Man beobachtet den Temperaturverlauf und wenn die Temperatur anfängt konstant zu bleiben, nimmt man die Messsonde mitsamt Deckel wieder heraus. → Die Temperatur sinkt weiter. Dies bedeutet, dass die zunächst beobachtete Temperaturkonstanz eintrat, weil sich ein Verdunstungsgleichgewicht zwischen flüssigem Ethanol auf der Messsonde und gasförmigen Ethanol im Kalorimeterraum hatte. Außerhalb des Kalorimeters ist der Raum nicht mit Ethanoldämpfen gesättigt, so dass der Rest des flüssigen Ethanols dann von der Messsonde verdunstet und die Temperatur weiter sinkt.

Weiteres Experiment: Das Kalorimeter, das mit Ethanoldämpfen gesättigt ist, wird mit dem Deckel ohne Messsonde verschlossen. Eine andere, trockene Messsonde von Raumtemperatur wird durch die Öffnung im Deckel ins Kalorimeter eingeführt und die Temperatur gemessen. → Sie steigt an, da auf der trockenen Messsonde Ethanol kondensiert. Um dies nachzuweisen, wartet man ab, bis der Temperaturanstieg nachlässt und zieht dann die Messsonde wieder heraus. → Das kondensierte Ethanol verdunstet wieder und kühlt damit die Messsonde ab.

Unterrichtsgespräch: Regalmodelle für flüssiges und gasförmiges Ethanol entwickeln: Abstand der Niveaus auf der Ausgangsstoff- und Endstoffseite. Lage der jeweils untersten Niveaus. Regalmodell für chemische Reaktion einführen und damit die Einstellung des Gleichgewichts beschreiben. (Hinweis für Lehrer/in: Die Symbole A und B sind keine Stellvertretersymbole für Reinstoffe, sondern stehen für Edukt- bzw. Produkt-Stoffgemische. Der thermodynamische Hintergrund dafür liefert unser übliches Vorgehen, dass wir zunächst Enthalpie, Freie Enthalpie und Entropie mit ihren stöchiometrischen Gewichtungen getrennt nach Edukt und Produktseite summieren, bevor wir die Differenz Produktseite minus Eduktseite bilden. Die Summenbildung steht quasi für ein integrales Verfahren, das jeweils ein integrales Prototypteilchen macht, A integriert in sich alle thermodynamischen Eigenschaften der Eduktseite und B die der Produktseite.)

Lernstation 4: In Gruppen mit zwei verschiedenen Arbeitsaufträgen und Diskussion der Ergebnisse im Plenum. Vergleich dieser Ergebnisse mit den Befunden der beiden Experimente. Herausarbeiten der Unterschiede zwischen den Standardentropien der Tabellen und den vom Programm angezeigten Entropiewerten bei konstanter Energie.

Übungs-/Hausaufgabe LS 4

9. + 10. Stunde

Thema: Das Prinzip vom kleinsten Zwang.

Besprechung der Hausaufgabe

Auftakt-Experiment: Vorführung der Temperatureffekte beim $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ Gleichgewicht.

Lehrervortrag: Aus der relativen Lage der untersten Niveaus und aus den Unterschieden der Niveauabstände die Lage des Gleichgewichts abschätzen. $E_1(B) - E_1(A)$ positiv heißt endotherm u. u. (entspricht etwa der Reaktionsenthalpie), eine negative Reaktionsentropie kommt in der Natur nicht vor, die Entropie wird stets größer. Da aber beide Seiten im Gleichgewicht die gleiche Hüllkurve aufweisen, liegen viele Endstoffe dann vor, wenn $\Delta E(B)$ kleiner als $\Delta E(A)$ ist. Wenn zusätzlich $E_1(B)$ niedriger als $E_1(A)$ liegt, so wird die Endstoffseite auch zusätzlich noch mehr Teilchen aufnehmen. Die Argumentation mit den Niveauabständen bzw. der Niveaudichte entspricht also etwa der Entropieargumentation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung. Aber: Man kann die Entropie der Ausgangsstoffe und die der Endstoffe nicht gesondert angeben, denn die Entropie ist nur bei unabhängigen Systemen additiv! Edukte und Produkte sind jedoch im Verlauf einer Reaktion oder im Gleichgewicht nicht unabhängig voneinander.

Lernstation 5: In Gruppen mit zwei verschiedenen Arbeitsaufträgen durcharbeiten lassen und im Plenum besprechen.

Übungs-/Hausaufgabe LS 5

Lernstation 1

Registerblatt: Reinstoff

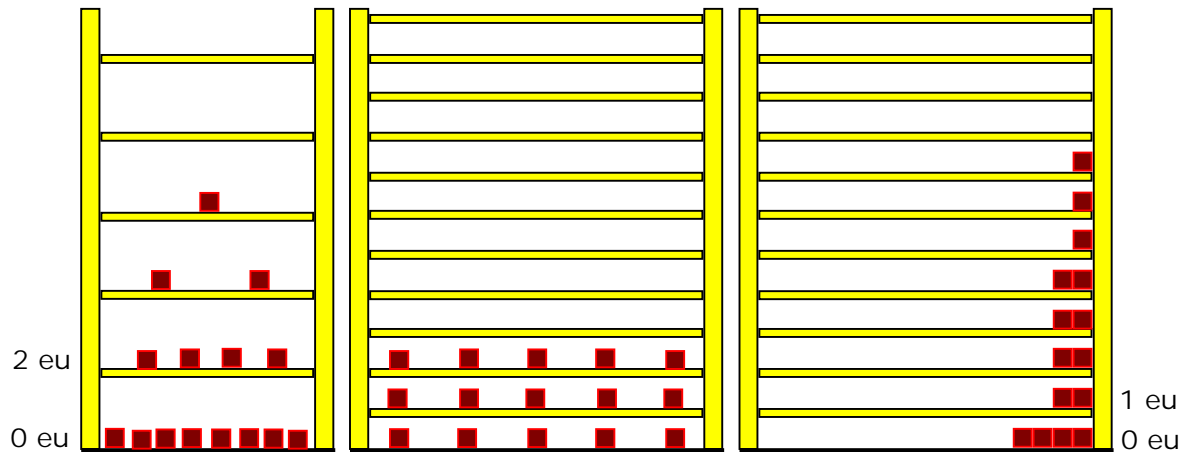
(Ausgangszustand: 5000 Teilchen, Kraft 15 Einheiten, Masse 100 Einheiten, Temperatur 3,00 tu, Regler mech. Arbeit 0,00 pu)

1. Verändere die Anzahl der Teilchen und bilde die Quotienten:
Gesamtentropie/Teilchenanzahl und
Gesamtenergie/Teilchenanzahl
2. Vergrößere die Kraft zwischen den Teilchen von 15 auf 20 Einheiten und beobachte die Gesamtentropie und die Gesamtenergie. Notiere die Werte. Welche qualitativen Zusammenhänge bestehen zwischen:
 - a) Niveauabstand ΔE und der Kraft,
 - b) der Anzahl besetzter Niveaus und der Gesamtentropie
 - c) der Gesamtentropie und der Gesamtenergie?
3. Stelle die Kraft wieder zurück auf 15 Einheiten und die Teilchenmasse auf 100 Einheiten. Dann verändere die Teilchenmasse so, dass der Niveauabstand ebenfalls auf 2,0 ansteigt. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Niveauabstand und Teilchenmasse?
4. Stelle die Teilchenmasse wieder zurück auf 100 Einheiten. Dann verrichte thermische Arbeit bis die Temperatur 6,00 tu anzeigt. Schreibe die Werte für 3,00, 3,50, 4,00 4,50, tu... in eine neue Exceldatei und fertige ein Diagramm mit drei Kurven $E(\tau)$, $\sigma(\tau)$ und $n_{\text{bes}}(\tau)$ an. Lege $n_{\text{bes}}(\tau)$ auf eine sekundäre y-Achse.
5. Verrichte mechanische Arbeit und beobachte Gesamtenergie, Gesamtentropie, Niveauabstand und Anzahl der besetzten Niveaus.
6. Welche Elemente haben die größeren Entropiewerte die Elemente der 1. Hauptgruppe oder die der 8. Hauptgruppe?
7. Wie ändern sich die Entropiewerte der Edelgase innerhalb dieser Elementgruppe?
8. Wie ändern sich die Entropiewerte der Alkalimetalle innerhalb dieser Elementgruppe?

Fasse Deine Ergebnisse schriftlich zusammen.

Mögliche Übungs-/Hausaufgaben zu LS 1:

1. Vergleiche die drei folgenden Systeme und überprüfe, ob in ihnen eine Boltzmann - Verteilung vorliegt. Erläutere Deine Antwort.
2. Bestimme in allen drei Systemen die Gesamtenergie und die mittlere Teilchenenergie.
3. Erläutere, in welchen der drei Systeme die Entropie am größten ist?
4. Fluor und Neon stehen im Periodensystem direkt nebeneinander und beide sind bei Raumtemperatur gasförmig. Dennoch ist die molare Entropie von Fluor um ca. 38% größer als die von Neon. Erläutere, wie man dies verstehen kann.
5. Wie hängt die Entropie von der Masse der energietragenden Teilchen ab? Berechne, die molaren Massen von NaCl und CaO und beurteile, welcher der Stoffe die größere molare Entropie hat?



Lernstation 2

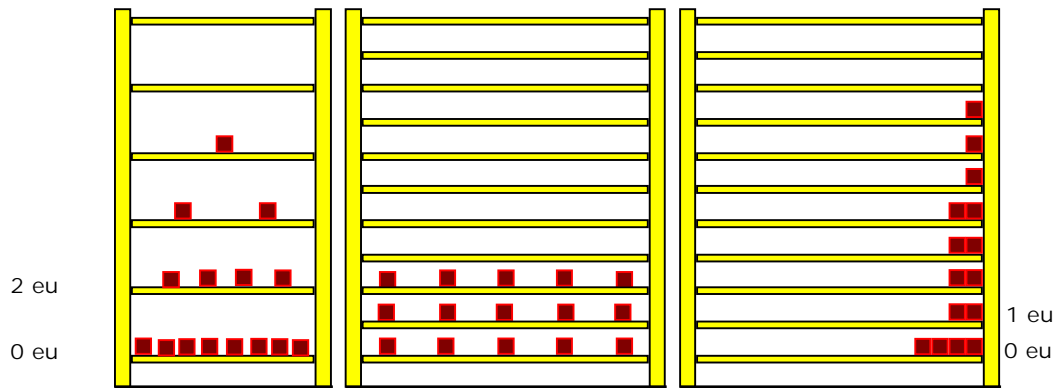
Registerblatt: Temperatur

(Ausgangszustand: 5000 Teilchen, Niveauabstand 1,5 eu, Temperatur 3,00 tu, Regler mech. Arbeit 0,00 pu, Halbwertsenergie anzeigen ja)

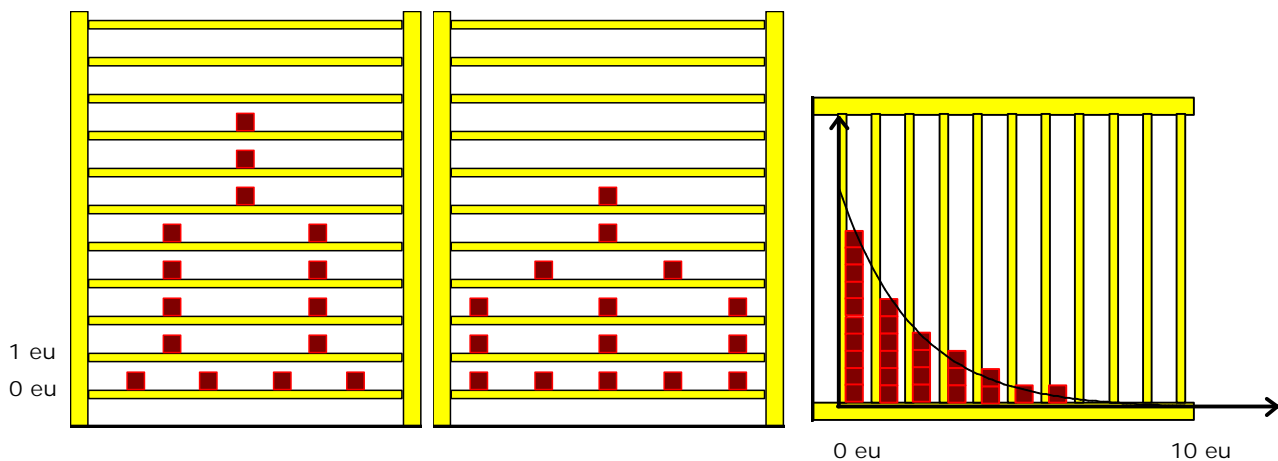
1. Verändere die Teilchenanzahl und beobachte die Lage und die Länge des durchgezogenen blauen Strichs. Vergleiche die Lage mit der Anzahl der Teilchen im untersten Niveau.
2. Verrichte thermische Arbeit und beobachte Lage und Länge des durchgezogenen blauen Strichs.
3. Was bedeutet der unterbrochene blaue Strich?
4. Verrichte vom Ausgangszustand aus thermische Arbeit bis die Temperatur auf 4,00 tu gestiegen ist und notiere um wie viel die Gesamtenergie angestiegen ist. Stelle wieder den Ausgangszustand ein, ändere den Niveauabstand auf 5,5 eu und verrichte erneut thermische Arbeit bis die Temperatur auf 4,00 tu gestiegen ist. In welchem System benötigt man zur gleichen Temperaturerhöhung mehr Energie?
5. Stelle erneut den Ausgangszustand ein und verrichte mechanische Arbeit. Beobachte den Niveauabstand, die Gesamtentropie, die Anzahl der besetzten Niveaus Temperatur und Gesamtenergie.

Mögliche Übungs-/Hausaufgabe zu LS 2:

1. Beurteile, ob im linken oder im rechten System eine höhere Temperatur vorliegt. Begründe Deine Aussage, indem Du eine Abschätzung der Halbwertsenergien angibst.



2. Bestimme in den drei folgenden Systemen jeweils die Halbwertsenergie.
 3. Beurteile, ob Natriumchlorid oder Kaliumchlorid bei gleicher Temperatur eine größere molare Entropie hat.
 4. Zeichne ein Regalmodell eines Systems, das folgende Bedingungen erfüllt:
 - 12 Teilchen im untersten Niveau
 - Niveauabstand 1 eu
 - Unterstes Niveau 2,5 eu hoch
 - Halbwertsenergie 2 eu.
- Wie viele Energieniveaus sind besetzt? Wie groß ist die Gesamtenergie?



Lernstation 3

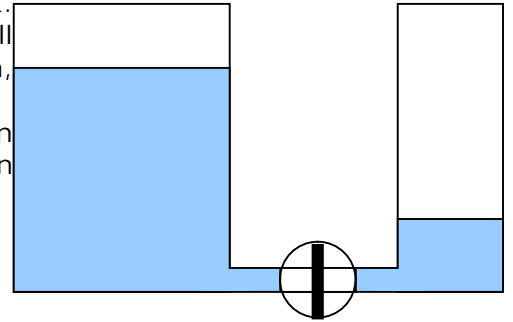
Registerblatt: thermische Arbeit

(Ausgangszustand: Regler Energieübergang bei 0, jeweils 4000 Teilchen A und B, $\Delta E(A) = 1,0$ eu, $\Delta E(B) = 2,0$ eu, $\tau(A) = 3,01$ tu, $\tau(B) = 1,00$ tu)

6. In welche Richtung muss man den Regler für den Energieübergang schieben, damit es zum Temperatenausgleich kommt? Mit welchem Vorzeichen wird dabei der Übergang angezeigt und warum?
7. Verschiebe den Regler soweit, bis die Temperaturen ausgeglichen sind. Wie viel thermische Arbeit hat das System der A-Teilchen verrichtet?
8. Wie haben sich die Entropie der beiden Teilchensorten und die Gesamtentropie verändert? Was passiert mit den Temperaturen und den Entropien, wenn Du über den Temperatenausgleich hinaus den Übergangregler weiter verschiebst?
9. Öffne eine leere Exceldatei und protokolliere dort in 1000er Schritten des Energieübergangs die Werte für die Temperaturen, die Entropien A und B und die Gesamtenergie und Gesamtentropie.
10. Fertige zwei Diagramme an. Eines zeigt die Kurven der Temperaturen A und B in Abhängigkeit von den Übergangseinheiten. Eines zeigt den Verlauf der Entropien und der Gesamtenergie.

Mögliche Übungs-/Hausaufgabe zu LS 3:

- 1.1 Erläutere anhand der folgenden Skizze die Analogien zwischen der Speicherung von thermischer Energie und der Speicherung von Wasser in zylindrischen Gefäßen.
- 1.2 Der in der Skizze dargestellte Hahn wird geöffnet. Übertrage die Deutung des daraufhin im Modell ablaufenden Vorgangs in ein qualitatives $T(t)$ -Diagramm, das mit zwei Kurven den Vorgang wiedergibt.
- 1.3 Erläutere, für welches der beiden angegebenen Stoffpaare der in 1.2 genannte Vorgang den Temperatenausgleich zutreffend beschreibt:
heißes Magnesium – kaltes Calcium
kaltes Natrium – heißes Kalium



2. Skizziere Darstellungen des Temperatenausgleichs zwischen zwei Systemen:
 - a) gleichgroße Portionen zweier gleicher Stoffe
 - b) verschieden große Portionen zweier gleicher Stoffe
 - c) gleichgroße Portionen zweier ungleicher Stoffe
3. Berechnung der Emissionsspektren aus den Besetzungszahlen mit den Formblättern aus dem Entropie-Workshop (s. u.).

Lernstation 4:

Registerblatt: Gleichgewicht $A < = > B$

(Ausgangszustand Arbeitsauftrag 1: Regler Reaktion ganz links, 9001 Teilchen, $\Delta E(A) = 2,0$ eu, $E_1(A) = 0,0$ eu, $\Delta E(B) = 1,0$ eu, $E_1(B) = 2,5$ eu, $\tau = 4,00$ tu)

11. In Portionen von etwa 1000 Teilchen von der A-Seite auf die B-Seite reagieren lassen und dabei jeweils die Werte für die Entropie, die Energie und die Temperatur in eine neue Exceldatei eintragen. Daraus ein Diagramm mit den Kurven $\sigma_{\text{tot}}(N(B))$, $E_{\text{tot}}(N(B))$ und $\tau(N(B))$ anfertigen.
12. Das Maximum der Entropie möglichst genau suchen und den Massenwirkungsquotienten, also die Gleichgewichtskonstante notieren.

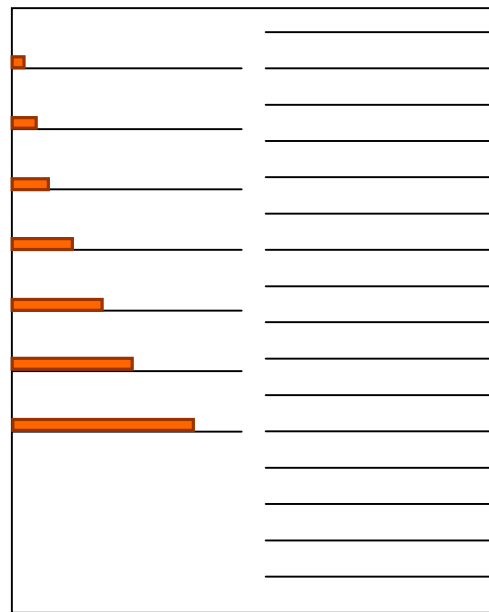
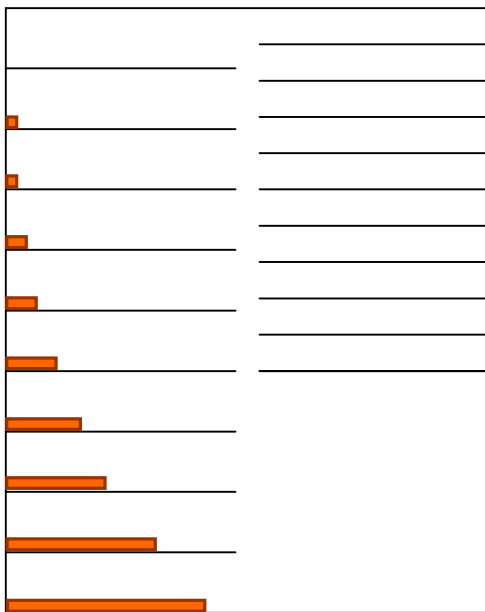
(Ausgangszustand Arbeitsauftrag 2: Regler Reaktion ganz rechts, 9000 Teilchen, $\Delta E(A) = 2,0$ eu, $E_1(A) = 0,0$ eu, $\Delta E(B) = 1,0$ eu, $E_1(B) = 2,5$ eu, $\tau = 4,00$ tu)

13. In Portionen von etwa 1000 Teilchen von der B-Seite auf die A-Seite reagieren lassen und dabei jeweils die Werte für die Entropie, die Energie und die Temperatur in eine neue Exceldatei eintragen. Daraus ein Diagramm mit den Kurven $\sigma_{\text{tot}}(N(B))$, $E_{\text{tot}}(N(B))$ und $\tau(N(B))$ anfertigen.
14. Das Maximum der Entropie möglichst genau suchen und den Massenwirkungsquotienten, also die Gleichgewichtskonstante notieren.

Mögliche Übungs-/Hausaufgabe zu LS 4:

Im Folgenden findest Du zwei Modellskizzen zu zwei verschiedenen Gleichgewichten, die Du bearbeiten sollst.

1. Vervollständige die linke Skizze. Sie soll das eingestellte Gleichgewicht einer Reaktion zeigen.
2. Erläutere zur linken Skizze, ob die Hinreaktion exo- oder endotherm ist, ob die Standardentropie der Ausgangs- oder der Endstoffe größer ist und ob bei eingestelltem Gleichgewicht mehr End- oder mehr Ausgangsstoffe vorliegen.
3. Welche Aussage(n) kannst Du über die Gleichgewichtskonstante K und die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ_m$ des linken Gleichgewichts machen?
4. Vervollständige die rechte Skizze. Sie stellt den Ausgangszustand einer Reaktion dar. Du sollst einzeichnen, wie der eingestellte Gleichgewichtszustand vermutlich aussehen würde.
5. Die Reaktion läuft in einem isolierten System ab. Wie wird sich bei dieser Gleichgewichtseinstellung die Halbwertsenergie verändern?
6. Wie groß ist der Massenwirkungsquotient des gezeichneten Ausgangszustands.



Lernstation 5:

Arbeitsauftrag 1

Registerblatt: Dimerisierung

(Ausgangszustand: Regler Reaktion ganz links, 5000 Teilchen, $\Delta E(A) = 2,0$ eu, $E_1(A) = 1,0$ eu, $\Delta E(B) = 1,5$ eu, $E_1(B) = 0,0$ eu, $\tau = 1,00$ tu)

15. Über den „auto GG“ Button die Gleichgewichtslage zunächst grob suchen, dann feinjustieren. Gleichgewichtskonstante notieren. Wie viel Prozent der A-Teilchen haben reagiert?
16. E_{tot} um etwa 1000 eu durch Verrichten von thermischer Arbeit vergrößern. Die neue Gleichgewichtslage suchen und beim Suchen die Temperaturänderung beobachten. Die neue Gleichgewichtskonstante notieren. Wie hat sich die Gleichgewichtslage verschoben?
17. Vom vorigen Zustand aus E_{tot} um 3000 eu verringern und wieder das neue Gleichgewicht einstellen. Beim Suchen des Gleichgewichts wieder auf die Temperaturänderung achten und die neue Gleichgewichtskonstante notieren.

Arbeitsauftrag 2

Registerblatt: Gleichgewicht $A < = > B$

(Ausgangszustand: „reset4“ – Button betätigen.)

18. Mit „auto GG“ – Button und anschließender Feinjustierung das Gleichgewicht suchen. Gleichgewichtskonstante und Temperatur notieren.
19. Mechanische Arbeit an B verrichten und dazu den Haken „an B“ setzen und +0,30 pu mechanische Arbeit an B verrichten. Wie ändern sich hierbei die Temperatur und der Niveauabstand $\Delta E(B)$? Das Gleichgewicht ist jetzt gestört (Hüllkurven!)
20. Mit dem „-- > GG“ – Button und danach mit dem „auto GG“ – Button die Reaktion des Gleichgewichts auf diese Störung durchführen. Neue Gleichgewichtskonstante und Temperatur notieren.
21. Nach der gleichen Methode untersuchen, wie das Gleichgewicht darauf reagiert, wenn es selbst mechanische Arbeit (- 0,30 pu) verrichtet.

Mögliche Übungs-/Hausaufgabe zu LS 5

1. Durcharbeiten der Anlage zum Prinzip von Le Châtelier.
2. Die Moleküle der gasförmigen Halogene lassen sich in Atome spalten. Dabei kommt es jeweils zu einem Gleichgewicht.
 1. Schreibe für die Spaltung von Chlorgas und von Bromdämpfen die Reaktionsgleichungen auf.
 2. Schätze die Entropieänderungen für beide Reaktionen ab und erläutere Deine Abschätzung.
 3. Für die Freien Reaktionsenthalpien unter Standardbedingungen der beiden obigen Reaktionen findet man folgende Werte:
 $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}_{\text{m}}(\text{Chlor}) = +210 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}_{\text{m}}(\text{Brom}) = +164,8 \text{ kJ/mol}$.
In welchem Gleichgewicht ist der Anteil an gespaltenen Molekülen größer?

Definition der absoluten Temperatur

aus der Boltzmann-Verteilung

$$n_1 = n_{ges} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad n_2 = n_{ges} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_2}{kT}}} = e^{-\frac{E_1}{kT} + \frac{E_2}{kT}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}}$$

linke und rechte Seite logarithmieren :

$$\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = \frac{E_2 - E_1}{kT}$$

$$kT = \frac{E_2 - E_1}{\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right)}$$

Bildung der Halbwertsenergie E_H :

(Auf welcher Energiehöhe E_x über E_1 hat sich die Besetzungszahl n_x halbiert? $\frac{n_1}{n_x} = 2$?)

$$kT = \frac{E_x - E_1}{\ln\left(\frac{n_1}{n_x}\right)} \quad \text{mit } E_H = E_x - E_1$$

Die Temperaturdefintion auf der Basis der Energiequantelung lautet:

$$kT = \frac{E_H}{\ln 2}$$

Darin bedeuten: $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (Boltzmann-Konstante)

T : abs. Temperatur in Kelvin

E_H : Halbwertsenergie (Energieniveauhöhe, bei der die Besetzungszahl halb so groß ist wie im untersten Niveau)

E_1 : Niveauhöhe des untersten Niveaus

Berechnung von Emissionsspektren

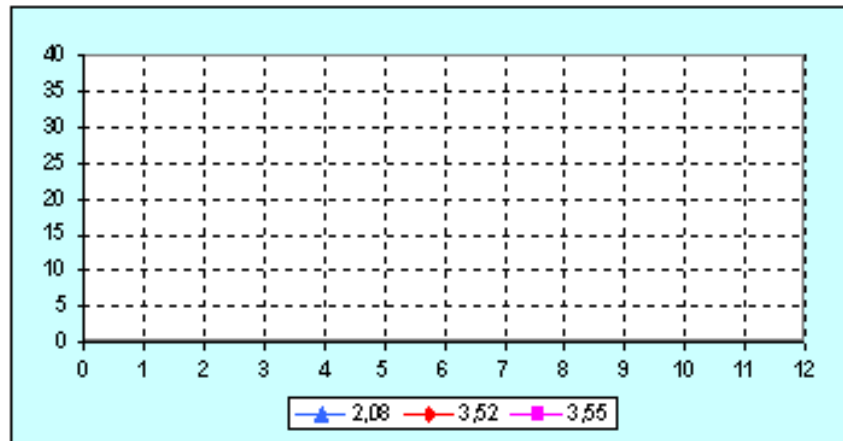
Quantensprünge um	$r = 2,08$; Besetzungszahlen in den Niveaus Nr.:										Anzahl der Sprünge	ΔE	Intensität
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0	12	7	4	3	2	1	1	0	0	0		0	
1												1	
2												2	
3												3	
4												4	
5												5	
6												6	
7												7	
8												8	
9												9	
10												10	

Quantensprünge um	$r = 3,52$; Besetzungszahlen in den Niveaus Nr.:										Anzahl der Sprünge	ΔE	Intensität
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0	8	6	5	3	2	2	1	1	1	1		0	
1												1	
2												2	
3												3	
4												4	
5												5	
6												6	
7												7	
8												8	
9												9	
10												10	

Quantensprünge um	$r = 3,55$; Besetzungszahlen in den Niveaus Nr.:										Anzahl der Sprünge	ΔE	Intensität
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0,00	10	7	5	3	2	1	1	1	0	0		0,00	
1,35												1,35	
2,70												2,70	
4,05												4,05	
5,40												5,40	
6,75												6,75	
8,10												8,10	
9,45												9,45	
10,80												10,80	
12,15												12,15	
13,50												13,50	

Kontrollfrage:

Warum interessiert eigentlich nicht die Verteilung der Besetzungszahlen nach erfolgten Quantensprüngen?



Energetik

Aufgabe:

1. Bestimme den Wasserwert der Messapparatur.
2. Untersuche an den Beispielen Methanol und Propan-1-ol, wie die atomare Entropie verschiedener Stoffe derselben homologen Reihe mit zunehmender Molekülgröße abnimmt.

Geräte:

Spannungsquelle	AllChemMist
Computer / Unimess-Light	Digitalwaage
Heizwendel	Thermofühler
Präparateglas	Rührer mit Rührfinger
3 Pipetten 5 mL	Pipettierball

Chemikalien:

dest. Wasser	Methanol
Propan-1-ol	

Grundlagen:

Beim Erwärmen steigt die Temperatur eines Stoffes umso stärker, je geringer seine atomare Entropie (auf die Anzahl der Atome bezogene Entropie) ist. Dies drückt sich u. a. in seiner spezifischen Wärme aus. Will man diese ermitteln, so muss man den Stoff erwärmen und dabei die verrichtete thermische Arbeit, die Temperaturänderung und die Masse messen. Zwangsläufig wird jedoch auch die Apparatur erwärmt, so dass nicht alle thermische Arbeit der Temperaturänderung des Stoffes zukommt. Diesen systematischen Fehler eliminiert man, in dem man ihn (Entropie der Apparatur $S(App)$) in einem Vorversuch genau ausmisst und später von den Messwerten subtrahiert.

Ein weiterer Fehler besteht darin, dass während des Aufheizens auch bereits Energie abgestrahlt wird. Diesen Fehler kann man ebenfalls messen. Dazu lässt man nach dem Aufheizen die Apparatur mit abgestellter Heizquelle noch eine Zeit weiterlaufen und Energie abstrahlen. Die entsprechende Temperatursenkung wird der beim Aufheizen gemessenen Temperaturerhöhung zugerechnet, denn ohne die Energieabstrahlung wäre die Temperaturerhöhung etwa um diesen Betrag größer ausgefallen.

Durchführung:

1. An der Spannungsquelle STATRON wird unter „pretend“ eine Spannung von 1 V und eine Strombegrenzung von 3,00 A eingestellt. Das Präparateglas mit Rührfinger wird leer gewogen, 5 mL Wasser eingefüllt und durch Differenzwägung die Masse des Wassers bestimmt. Dann stellt man das gefüllte Glas auf den Rührer und führt die Heizwendel mit Thermofühler ein. Der Thermofühler wird an den AllChemMist und den Rechner angeschlossen und das Programm UNIMESS-Light mit den Messoptionen T1-50C.opt gestartet. Der Minuspol der Spannungsquelle STATRON wird mit einem Anschluss der Heizwendel verbunden, die Spannungsquelle wird auf „real“ eingestellt und der Plusanschluss wird lediglich vorbereitet. Dann werden der Rührer und das Messprogramm gestartet. Nach 20 s wird der Pluspol verbunden und solange geheizt, bis eine Temperatur von 25 °C gerade überschritten wird. Während dieser Zeit wird die Spannungsanzeige am AllChemMist beobachtet und der Messwert notiert. Dann wird das Kabel vom Pluspol wieder abgezogen und noch weitere ca. 100 s die Temperatur gemessen. Das Messprogramm und der Rührer werden gestoppt und die gemessenen Werte gespeichert.
2. Die Messung wird mit Methanol und Propan-1-ol auf gleiche Weise durchgeführt und die Dateien gespeichert. Das Präparateglas wird vor jedem Versuch gereinigt und getrocknet.

Auswertung:

Die Auswertung erfolgt für beide Teile erst nachdem alle Messungen durchgeführt wurden. Die Entropie der Apparatur $S(App)$ ermittelt man aus dem Wasserversuch (1.) nach der Beziehung (1), die spezifische Wärme der Stoffe anschließend nach Beziehung (2):

$$S(App) = \frac{U \cdot I}{\Delta T_{ges}} - c(H_2O) \cdot m(H_2O) \quad (1), \text{ mit } c(H_2O) = 4,19 \frac{J}{K \cdot g}$$

$$c(Stoff) = \frac{U \cdot I}{\Delta T_{ges} \cdot m(Stoff)} - \frac{S(App)}{m(Stoff)} \quad (2)$$

Die Temperaturänderung pro Zeitspanne ermittelt man, indem man die Messwerte nach Excel kopiert, ein $T(t)$ -Diagramm mit zwei Kurven (je eine für das Aufheizen und das Abkühlen) erstellt. In dieses Diagramm lässt man Excel für beide Kurven die Trendlinien mit Formeln einzeichnen. Die Beträge der beiden Steigungen werden addiert und als $\Delta T_{ges}/\Delta t$ in die jeweilige Formel 1 oder 2 eingesetzt und die Entropie $S(App)$ bzw. die spezifische Wärme $c(Stoff)$ berechnet.

Die für die beiden Stoffe erhaltenen Werte $c(Stoff)$ werden jeweils mit der Molmasse multipliziert und durch die Anzahl der Atome pro Molekül geteilt. Dadurch erhält man eine auf die Anzahl der Atome bezogene spezifische Wärme der Stoffe. Diese verhalten sich ähnlich wie die atomaren Entropien der Stoffe. Vergleiche die erhaltenen Temperaturerhöhungen $\Delta T_{ges}/\Delta t$ mit diesen ermittelten Werten.