



Tom Wagner

Prof. Dr. Alfred Flint

Chemie fürs Leben

## Energie im Chemieunterricht

– Eine neue experimentelle Unterrichtskonzeption für die Sekundarstufe I und II –

–  
Stand: Mai 2018



<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Schülervorstellungen zum Energie-Begriff</b>	<b>3</b>
1.0.1 Folgen der Präkonzepte für den Chemieunterricht . . . . .	12
<b>2 Entwicklung eines schülernahen Energie-Konzepts</b>	<b>15</b>
2.1 Die Definition der Energie . . . . .	16
2.1.1 Quadriga des Energie-Begriffs . . . . .	17
2.1.2 Konzeptionalisierungsansätze der Energie . . . . .	27
2.1.3 Schlussfolgerungen für die Definition der Energie . . . . .	30
2.2 Die Energie der Stoffe . . . . .	31
2.2.1 Die chemische Energie . . . . .	32
2.2.2 Die Innere Energie . . . . .	35
2.2.3 Die Enthalpie . . . . .	38
2.3 Exotherme und endotherme Reaktionen . . . . .	42
2.4 System und Umgebung in der Sekundarstufe I . . . . .	44
2.5 Die Aktivierung chemischer Reaktionen . . . . .	44
2.6 Thermochemische Gleichungen . . . . .	49
2.7 Der Satz von Heß . . . . .	52
2.8 Der Systembegriff in der Sekundarstufe II . . . . .	53
2.9 Das Entropiekonzept und die Freie Enthalpie . . . . .	54
2.9.1 Die Temperatur . . . . .	54
2.9.2 Die Wärme . . . . .	56
2.9.3 Ordnung, Unordnung, Energieverteilung . . . . .	57
2.9.4 Die thermodynamische Definition der Entropie . . . . .	60
2.9.5 Entwicklung einer schülernahen Definition für die Reaktionsentropie	63
2.9.6 Entwicklung einer schülernahen Definition für die Freie Reaktions- enthalpie . . . . .	63
2.10 Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung . . . . .	64
<b>3 Energie im Chemieunterricht – Der 'rote Faden'</b>	<b>73</b>
3.1 Energetik in der Sekundarstufe I . . . . .	75
3.1.1 Stoffe und ihre Eigenschaften . . . . .	75
3.1.2 Aggregatzustandsänderungen . . . . .	75
3.1.3 Die Einführung der chemischen Reaktion . . . . .	78

3.1.4	Redoxreaktionen . . . . .	83
3.1.5	Säuren, Laugen und Salze . . . . .	84
3.1.6	Das differenzierte Atommodell . . . . .	85
3.1.7	Vertiefung Säuren, Laugen, Salze . . . . .	86
3.1.8	Erweiterung des Redoxbegriffs . . . . .	86
3.1.9	Organische Chemie . . . . .	86
3.2	Energetik in der Sekundarstufe II . . . . .	88
3.2.1	Einstieg in die Unterrichtseinheit . . . . .	90
3.2.2	Kalorimetrie . . . . .	92
3.2.3	Der Satz von Heß . . . . .	95
3.2.4	Die Energetik der Neutralisationsreaktion . . . . .	95
3.2.5	Volumenarbeit . . . . .	95
3.2.6	Die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie . . . . .	96
3.2.7	Die Freie Reaktionsenthalpie . . . . .	98
<b>4</b>	<b>Energetik in der Sekundarstufe I</b>	<b>99</b>
4.1	Stoffe und ihre Eigenschaften . . . . .	100
4.2	Aggregatzustandsänderungen . . . . .	108
4.3	Die Einführung der chemischen Reaktion . . . . .	120
4.3.1	Exotherme Reaktionen . . . . .	120
4.3.2	Endotherme Reaktionen . . . . .	127
4.3.3	Exotherme Reaktionen mit Aktivierungsenthalpie . . . . .	134
4.3.4	Energetische Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen . . . . .	145
4.4	Säuren, Laugen und Salze . . . . .	147
<b>5</b>	<b>Energetik in der Sekundarstufe II</b>	<b>151</b>
5.1	Kalorimetrie . . . . .	151
5.1.1	Die spezifische Wärmekapazität . . . . .	154
5.1.2	Die Verbrennungsenthalpie . . . . .	160
5.1.3	Einfache Bestimmung der Reaktionsenthalpie . . . . .	174
5.1.4	Extrapolation als Auswertungsmethode . . . . .	180
5.1.5	Endotherme Reaktionen . . . . .	183
5.1.6	Aktivierung quantitativ betrachtet . . . . .	187
5.2	Der Satz von Heß . . . . .	189
5.3	Die Energetik der Neutralisationsreaktion . . . . .	192
5.4	Die Volumenarbeit . . . . .	198
5.5	Die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie . . . . .	223
5.6	Die Freie Reaktionsenthalpie . . . . .	239
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>245</b>
	<b>Anhang</b>	<b>248</b>
	<b>A Entropie und Freie Enthalpie als Zustandsgrößen</b>	<b>249</b>
	<b>B Darstellung von Trockeneis mit Hilfe eines Wassersprudlers</b>	<b>253</b>
	<b>C Zusatz zur Bestimmung der Neutralisationsenthalpie</b>	<b>255</b>
	<b>D Die Lösungsenthalpie</b>	<b>259</b>
	<b>E Die Innere Energie</b>	<b>273</b>

<b>F</b>	<b>Selbstbau einer Do-It-Yourself-Magnetrührplatte</b>	<b>289</b>
<b>G</b>	<b>Messwerte und Messergebnisse</b>	<b>295</b>
<b>H</b>	<b>Tabellenwerte</b>	<b>307</b>
<b>I</b>	<b>Kopiervorlagen</b>	<b>309</b>
<b>J</b>	<b>Einkaufsliste, Stand 2018</b>	<b>313</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>332</b>



---

## Abkürzungsverzeichnis

---

**ACM II** All-Chem-Misst II

**Abb.** Abbildung

**CC** Conceptual Change

**DMSO** Dimethylsulfoxid

**DWH** Drei-Wege-Hahn

**EBS** Energiebildungsstudie

**Gl.** Gleichung

**Hb** Hämoglobin

**HRP** horseradish-peroxidase

**KMK** Kultusministerkonferenz

**KPK** Karlsruher Physikkurs

**OxiMol-Lösung** Oxi-Reiniger/Luminol-Lösung

**Tab.** Tabelle





Eine der zentralen gesellschaftlichen Problemstellungen des 21. Jahrhunderts ist die Beantwortung der Frage, wie trotz des zunehmenden Bedarfs an Energie eine steigende und dennoch umweltschonende Energieversorgung ermöglicht werden kann [1]. Zur Beantwortung dieser Frage ist eine intensive Verzahnung von Wissenschaft, Politik und Wirtschaft auf nationalen wie auch auf internationalen Ebenen notwendig. Der Schule kommt als Ausbildungsstätte kommender Generationen dabei eine bedeutende Rolle zu. Sie muss Schüler<sup>1</sup> an neue und moderne Energiespeichersysteme heranführen und den Energie-Begriff in seiner Vielfalt zugänglich machen. Hierbei tritt bereits eine erste Hürde auf, denn die Alltagsbeziehungsweise Umgangssprache über Energie unterscheidet sich von der Wissenschaftssprache. Man denke nur an Aussagen wie „ich fühle mich schlapp, habe gar keine Energie mehr“, „lass das Licht nicht so lange an, du verbrauchst unnötige Energie“ oder „diese neuen LEDs sparen unheimlich viel Energie“. Diese Ausdrücke stehen im Widerspruch zu dem Energie-Konzept, das die Physik, die Biologie und die Chemie in der Schule vermitteln. Hinzu kommen vermeintlich richtige Aussagen aus den Medien über Energie, gerade auch im Bezug zur Energiewende und zu regenerativen Energien. Leicht kann so der Eindruck entstehen, Energie könne erzeugt, gespeichert und verbraucht, eingespart werden oder verloren gehen. Besonders einprägsam für junge Menschen sind zudem Produktwerbungen, von denen einige *Kraft und Vitalität* versprechen oder *verlorene Energie* wieder aufladen können. Der *Duden* legt sich in der Bedeutung des Wortes Energie nicht fest und kategorisiert zwei Bedeutungsansätze: „1. mit Nachdruck, Entschiedenheit [und Ausdauer] eingesetzte Kraft, etwas durchzusetzen; [...] Tatkraft [...] 2. Fähigkeit eines Stoffes, Körpers oder Systems, Arbeit zu verrichten [...]“ [2].

*Schmidkunz* untersuchte die Häufigkeit von Energie-Begriffen in Printmedien in einem Zeitraum von vier Wochen [3]. Schlagworte zur Energie konnten in „Die Welt“ 299-mal und in „Ruhrnachrichten“ 209-mal gefunden werden [4]. Dies macht deutlich, dass wir pro Tag mit sechs bis sieben Begriffen zur Energie konfrontiert werden. Besonders häufige Begriffe sind: Energiequelle, Energiegewinnung, Energiereserve, Energieversorgung, Energieverbrauch, Energieverschwendung.

*Barke: „Solange Eltern und Bekannte von „leeren Batterien“ oder vom „Kraftstoffverbrauch“ sprechen, das „verbrauchte“ Benzin an der Tankstelle nachfüllen und mit „neuer Energie“ starten, kann sich weder die Idee von der Erhaltung der Energie noch die Vorstellung von der Umwandlung einer Energieart in eine andere Energieart entwickeln.“ [5, S. 292 ]*

---

<sup>1</sup>Zur Vereinfachung des Leseflusses wird das generische Maskulinum, das beide Geschlechter gleichermaßen bezeichnet, verwendet. Dies gilt auch für den Begriff des Lehrers.

Energieumwandlungsprozesse spielen im Chemieunterricht von Beginn an eine wichtige Rolle. Dennoch sind sich die Didaktiker der Naturwissenschaften nicht einig darüber, wie die Abstraktheit des Energie-Begriffs in der Schule am besten zu vermitteln sei.

*Duit: „Gibt es überhaupt eine angemessene Elementarisierung des Energiebegriffs der Physik bzw. eine Vorstellung von Energie, die einerseits an die Erfahrungen der Schüler anschließt und andererseits von der Physik und Chemie her verantwortet werden kann?“ [6]*

Die Vielzahl von Schülervorstellungen über Energie, aber auch die Wichtigkeit des Wissens über Energie für die Energiewende belegen, dass Energiebildung jetzt und auch in Zukunft kein Spezialwissen sein darf. Sie muss sich stattdessen zu einem nahezu selbstverständlichen Gegenstand des Unterrichts an Allgemeinbildenden Schulen entwickeln. Gleichzeitig ist Energiebildung wichtiger Teil der Allgemeinbildung, da sie zur Selbst- und Mitbestimmung in der Gesellschaft als auch zur Solidarität befähigt [7, S. 52]. Die Grundlage dafür bilden die Grundsätze der *Bildung für nachhaltige Entwicklung*, in der die Energiebildung eine Schlüsselfunktion einnimmt. Das impliziert die Entwicklung eines Gesamtkonzepts zum Energie-Begriff, da dieser sehr umfassend und komplex ist und nicht von nur einem Unterrichtsfach allein unterrichtet werden kann. Dazu gehört auch die Einigung auf ein einheitliches Energie-Konzept und die Betonung aller fünf Aspekte der Energie: Konzeptualisierung, Energietransport, Energieumwandlung, Energieerhaltung, Energieentwertung. Dazu müssen die Inhalte der Fächer Chemie, Physik und Biologie aufeinander abgestimmt werden. Zusätzlich muss für die einzelnen Fächer ein intelligentes Spezialcurriculum entwickelt werden, das energetische Inhalte auf Grundlage der jeweiligen Altersgruppen, der geistigen Voraussetzungen, der Vorkenntnisse und empirisch belegter Schülervorstellungen behandelt. Auf diese Weise können der Fachunterricht und der fächerübergreifende Unterricht im Hinblick auf das Energie-Konzept gestärkt werden.

Daraus erwuchs das **Ziel dieser Arbeit**, ein Energie-Konzept für den Chemieunterricht zu entwickeln, an dem sich der Physik- und der Biologieunterricht orientieren können. Zudem sollten grundlegende, allgemeinbildende Inhalte so für die Sekundarstufe I aufbereitet werden, dass den Schülern ein nahtloser Übergang in die Sekundarstufe II gelangen kann und kein Konzeptwechsel stattfinden muss. Dazu sollten einfache Definitionen für die wichtigsten Begriffe formuliert sowie leicht verständliche und unterstützende Abbildungen entwickelt werden, die eines der Haupt-Struktur-Elemente des Chemieunterrichts unterstützen: Das Experiment. In diesem Sinne lag die Priorität der Arbeit auf der Zusammenstellung und Optimierung vorhandener Versuche, aber ebenso in der Entwicklung gänzlich neuer Experimente.

---

## Schülervorstellungen zum Energie-Begriff

---

Der umgangssprachliche Energie-Begriff suggeriert einen *Stoff*, der etwas Bedeutendes, etwas Wertvolles, zu sein scheint, der viel kostet, hergestellt, verbraucht wird oder verloren gehen kann, weshalb letztlich an ihm gespart werden muss [8]. Offensichtlich besitzt der Energie-Begriff also zwei Dimensionen: Neben dem wissenschaftlichen Energiedenken, in dem Energie weder erzeugt noch vernichtet werden kann, kann die Energie der Alltagssprache hergestellt und verbraucht werden. Im Grunde handelt es sich nur um einen scheinbaren Widerspruch: Wenn im Alltag vom Stromverbrauch die Rede ist, so kann die Wissenschaft dem nichts entgegen setzen. Elektrischer Strom kann durchaus erzeugt und verbraucht werden. Dies gilt auch für die anderen Formen der Energie. Der Energieerhaltungssatz legt jedoch fest, dass die Gesamtenergie immer gleich bleibt. Die Umgangssprache *vergisst* demnach nur zu sagen, in welche Energieform die zu verbrauchende Energieform umgewandelt werden soll. Ein Ansatz, der zweckorientiert und pragmatisch ist. Damit erzeugt die Alltagsvorstellung der Energie einen Stoff, eine Art Fluidum, ganz ähnlich der Wärmestofftheorie.

Im Jahr 2004 untersuchte *Dörfler* [9] 200 Schüler der Klassenstufen neun bis elf zweier Gymnasien im Hinblick auf deren Vorstellungen zur Energie [5, S. 293]. Die Mehrzahl der Schüler nutzte zur Definition der Energie den Merksatz aus der Physik: „Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten.“ Einige Schüler zeigten außerdem sehr bildhafte Vorstellungen:

„Energie ist für mich, wenn ein Auto explodiert oder wenn ein Luftballon platzt!“ [5, S. 294]

*Crossley* und *Staraschek* [10] analysierten 2010 die Schülerassoziationen zum Energie-Begriff an 1081 Schülern von Gymnasien, Real- und Hauptschulen und verglichen die Ergebnisse mit einer Assoziationsstudie von *Duit* aus dem Jahre 1986 [11, 12]. Es zeigte sich, dass in allen Klassenstufen physikalische Begriffe häufiger genannt wurden als in der Studie aus 1986. Zudem, und das haben beide Studien belegt, steigt der Anteil der Nennungen physikalischer Termini von der Klassenstufe 6 an. Ob mit der Anzahl der Nennungen von Fachworten oder mit der Wiedergabe der Definition der Energie aus dem Physikunterricht auch das Verständnis korreliert, bleibt dennoch fraglich. Das Verständnis über Energie wurde bereits 1994 von *Goldring* und *Osborne* [13] untersucht. So wurde an 75 Schülern einer 6. Klassenstufe gezeigt, dass mehr als die Hälfte dieser Schwierigkeiten mit dem Energie-Konzept haben. So konnten zwar viele Schüler mathematische Probleme lösen, sie waren aber nicht in der Lage, die Ergebnisse mit Worten zu deuten. Denn die Anwendung

wissenschaftlicher Energie-Konzepte auf alltägliche Situationen ist durch den Widerspruch zur Alltagssprache und durch die Konzentration der Medien auf bestimmte Teilgebiete stark beeinflussbar. Dies zeigten *Yuenyong*, *Jones* und *Yutakom* in einer interkulturellen Vergleichsstudie [14]. Demnach führen gleiche Energie-Konzepte in unterschiedlichen Ländern nicht zu gleichen Ergebnissen in der Entscheidungsfindung bezüglich unserer zukünftigen Energieversorgung, weil Glaubensrichtungen, wirtschaftliche und gesellschaftliche Faktoren ebenso einen Einfluss ausüben. Das belegt abermals, wie sehr die alltäglichen Erfahrungen die Vorstellungen von Schülern beeinflussen. Schüler bringen aus ihren Alltagserfahrungen Vorstellungen zu vielen Themen mit in den Unterricht. Das sind Vorstellungen über ihre natürliche Umwelt, über technische Prozesse oder über ungeklärte Phänomene, die daher als alternative oder ursprüngliche Vorstellungen (*alternative frameworks*) beziehungsweise als Präkonzepte bezeichnet werden. Weichen diese stark von wissenschaftlichen Denksätzen ab oder bleiben sie unbeachtet, können sie das Verständnis neuer Erkenntnisse behindern [5]. Denn die Vorstellungen der Schüler wirken auch dann, wenn sie diese nicht im Unterricht äußern, da sie zur Deutung und Interpretation herangezogen werden, ohne dass sie sich darüber bewusst sind. *Burger* betont hierbei, dass die individuellen Vorstellungen der Schüler auch Auswirkungen auf die Beobachtungen beim Experimentieren und beim Problemlösen haben können [15, S. 102]. Das ist besonders dann der Fall, wenn die Vorstellungen der Schüler denen wissenschaftlicher Denkweisen konträr gegenüberstehen. Es gibt jedoch „keine simple Methode, in die Köpfe der Schüler hineinzusehen“ [16]. Aus diesem Grund existiert eine Vielzahl empirischer Studien zu Präkonzepten, um eine Grundlage für die Lehre zu schaffen [17]. Nach aktuellen, konstruktivistischen Lerntheorien geht der Aufbau von Wissen von dem aus, das bereits vorhanden ist, wobei neue Erfahrungen in bestehende Schemata eingegliedert (Assimilation) oder vorhandene Denkschemata modifiziert werden (Akkommodation). Neues Wissen kann daher immer nur auf Basis bereits vorhandener Wissensstrukturen aufgebaut werden. Dass eben dieses neue Wissen vom Schüler anders interpretiert werden kann, als es von der Lehrkraft angedacht war, ist offensichtlich. Schülervorstellungen sind jedoch nicht grundsätzlich als Lernbehinderung anzusehen. Stattdessen können sie auch als Brücken auf dem Lernweg genutzt werden [17]. *Duit* spricht auch von der Doppelrolle der Schülervorstellungen [18].

*Ausubel*: „If I had to reduce all of educational psychology to just one principle, I would say this: The most important single factor influencing learning is what the learner already knows. Ascertain this and teach him accordingly.“ [19]

Die Vorstellungen von Schülern zum Energie-Begriff wurden in den vergangenen Jahren national und international intensiv untersucht. Dieses Bestreben legte den Schwerpunkt doch zunächst auf den Physikunterricht und erst später auch auf die Chemie. Um einen Überblick über die Publikationen zu erhalten, erfasste die vom IPN geführte Bibliographie *Alltagsvorstellungen und naturwissenschaftlicher Unterricht* schon 1994 mehr als 1500 Veröffentlichungen zu Schülervorstellungen [20]. Heute wird diese umfassende Zusammenstellung mit mehr als 9400 Einträgen online weitergeführt und steht unter [21] zum Download bereit.

### Erste Studien zu Schülervorstellungen

Einen Grundstein empirischer Studien zu Vorstellungen über Energie legten *Osborn* und *Gilbert* [22] im Jahre 1979 mit der Einführung der sogenannten *interview-about-instances-methode*. Dabei wurden Schülern Karten mit Abbildungen vorgelegt, von denen diejenigen auszuwählen waren, die das Energie-Konzept besonders gut wiedergaben. Die Ergebnisse erster Studien nach dieser Methode kategorisierte *Watts* 1983 in sogenannte Rahmenkonzepte [23], in die die Schülervorstellungen über Energie einsortiert werden konnten<sup>1</sup>. Diese

<sup>1</sup>Auch *Duit* kategorisierte Schülervorstellungen in Rahmenkonzepte [24, S. 49].

---

lauten human *centered energy*, *depository model of energy*, *energy is an ingredient*, *energy is an obvious activity*, *energy is a product*, *energy is functional* und *flow-transfer model of energy*. Die Rahmenkonzepte bildeten die Grundlage weiterer Studien, von denen beispielhaft [25–31] zu nennen sind. *Watts* betont jedoch, dass die Rahmenkonzepte nicht dazu dienen sollen, Schüler nach ihren Vorstellungen zu kategorisieren [23]. Ebenso wenig stellen die Gruppierungen einen Anspruch auf Vollständigkeit. *Bliss* und *Ogborn* [32] weisen außerdem daraufhin, dass es nicht immer möglich ist, Antworten von Schülern genau einem Rahmenkonzept zuzuordnen. So zeigte sich, dass die Auswahl der Bilder von den Schülern nicht zufällig geschah, sondern dass einige Bilder ganz bewusst gewählt worden: Dinge, die die Schüler von zu Hause kannten, wurden eher gewählt, da sie sich aus der täglichen Erfahrung heraus leichter bezüglich der Energiefragen einschätzen ließen. Die Rahmenkonzepte dienen damit eher dazu, einen Überblick zur prinzipiellen Vorstellung über Energie zu erhalten, die Lehrer im naturwissenschaftlichen Unterricht antreffen. Schüler denken letztlich vielmehr in sogenannten *multiple frameworks* [32], also in vielschichtigen Konzepten und verbinden diese miteinander. Im Folgenden werden Schülervorstellungen vorgestellt, die empirisch belegt worden und heute für den naturwissenschaftlichen Unterricht von Bedeutung sind.

### **Energie steckt in Leben und Aktivität**

Junge Menschen assoziieren Energie mit dem Menschen, dem menschlichen Sein oder lebenden Dingen und nennen als Assoziationen zum Energie-Begriff sehr häufig Tätigkeiten und Aktivitäten [33]. Dies bestätigen zahlreiche Untersuchungen, von denen einige mit geringer, andere mit hoher Teilnehmerzahl durchgeführt wurden [23, 26–30, 34, 35]. *Watts* fasst diese Fehlvorstellung in der Kategorie *human centered energy* zusammen [23], wobei nach *Bliss* und *Ogborn* [32] anthropozentrische (1) und anthropomorphe (2) Ansichten zu unterscheiden sind:

(1) Schüler, 15 Jahre: „*The person's got a lot of energy in that one ... I mean he can push it the whole way up to the top of the hill ... but, er, once the box is there it can't do anything.*“ [23]

(2) Schüler, 16 Jahre: „*They (two reacting chemicals) have energy in them ... I mean they don't go around talking to things ... But I mean they've got energy in them ... so suppose in their own sort of way they are living.*“ [23]

Als Folge dieser Vermenschlichung bringen Schüler Energie nur selten mit unbewegten, nicht-lebenden Gegenständen in Verbindung. Das gilt auch heute noch. So betont *Freiheit*, dass diese Ansichten der Alltagssprache geschuldet sind und führt einige Schüleraussagen aus dem eigenen Unterricht auf:

„*Energie: Ist etwas im Körper. Mit Energie bleibt man fit.*“ [36, S. 235]

„*Sprechen, laufen, konzentrieren, schreiben, schlafen, überlegen, riechen, kauen, essen.*“ [36, S. 235]

### **Energie und Kraft**

Kraft, Power, Tatkraft, Schaffenskraft, Elan, Esprit, Antrieb, Leistungsfähigkeit: Begriffe, die aus dem Alltag nicht wegzudenken sind und eine *energische* Bedeutung haben. Energie und Kraft scheinen eng miteinander zusammen zu hängen. Schließlich ist Energie immer dort, wo Kraft vorhanden ist. Leicht verständlich scheint es daher, dass viele Schüler die Begriffe Kraft und Energie miteinander verbinden, sie gleichsetzen oder als austauschbar empfinden. Diese Fehlvorstellung ist bereits seit langer Zeit bekannt und unter anderem in [15, 36–38] belegt. Gerade für junge Schüler ist eine Differenzierung der beiden Begriffe sehr schwierig, da sie Energie sehr stark anthropozentrisch und damit Kraft-orientiert visualisieren.

Schülerantworten der Klassenstufen 3 und 4 zum Thema Energie:

„Energie ist Kraft.“ [36, S. 234]

„Ich verstehe unter Energie viel Kraft und Power.“ [36, S. 234]

„Energie ist, wenn man keine Kraft mehr hat. Wenn du Wasser trinkst, dann hast du Energie.“ [36, S. 234]

„Energie ist für mich Stärke.“ [36, S. 234]

Es existieren jedoch auch den Schülern bewusste, strukturelle Unterschiede zwischen den beiden Begriffen: Mit einem Blick auf die eben erwähnten Alltagsbegriffe scheint sich Kraft auf körperliche Tätigkeiten zu beziehen. Dagegen ist Energie universeller und kann im Gegensatz zur Kraft gespeichert werden [12, S. 257].

Eine kürzlich durchgeführte Assoziationsstudie von Sieve und Rehm [39] belegt an 92 Schülern der Jahrgangsstufen 8 bis 10 die Schwierigkeiten, die sich durch den Kraftbegriff für das Verständnis des Energie-Konzepts ergeben: 33 Schüler beschrieben Energie mit dem Wort Kraft, wobei der Anteil der Schüler der Klassenstufen 8 und 9 deutlich höher war als in der Klassenstufe 10.

„Energie ist da, wo Kräfte wirken.“ [39]

„Energie ist ein Mittel, mit dem man etwas antreibt.“ [39]

Kruger, Palacio und Summers wiesen außerdem durch eine Studie [40] mit britischen Grundschullehrern nach, dass bis zu 70 % dieser große Schwierigkeiten damit haben, die Begriffe Energie und Kraft zu differenzieren [29–31]. Die Gründe für die Komplikationen beim Verständnis der beiden Begriffe Energie und Kraft sind vielfältig. Mit Definitionen wie „Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten“ oder „Energie ist gespeicherte Arbeit“ ist Schülern nicht geholfen, die sich an dieser Stelle merken: Energie = Arbeit. Duit weist auf die Schwierigkeiten hin, die sich aus dem Wort Arbeit für Schüler ergeben. So hat Arbeit etwas mit körperlicher Aktivität zu tun, mit geistiger Anstrengungen in der Schule oder der Berufswelt und ist damit auch emotional beladen, was das Erlernen des Energie-Begriffs erschwert [12]. Auch die Definitionen der Arbeit als „Kraft mal Weg“ oder als „Weg mal Kraft in Richtung des Weges“ dienen Schülern nicht, um den Energie-Begriff besser zu verstehen.

### **Energie bei chemischen Reaktionen**

Als Folge der Alltagssprache gehen Schüler davon aus, Energie könne innerhalb von Stoffen gespeichert und zu gegebener Zeit wieder abgegeben werden [23, 41], was nach Watts als *depository model of energy* und *energy as an ingredient* bezeichnet wird. So gibt es Stoffe, die Energie besitzen, beispielsweise Öl, Benzin, die Sonne oder Nahrungsmittel und andere, die wiederum Energie benötigen, wie der Mensch. Die Energie der Stoffe ist dabei ein Grund für eine Aktion oder muss durch einen Trigger freigesetzt werden, um etwas zu bewirken [35].

Schüler, 15 Jahre: „Energy ... well you have to have energy and store it ... and then use it up ... you get it from oil ... petrol ... the sun.“ [23]

Solomon [42] verweist auf ein Gespräch mit Schülern über die Energie in Nahrungsmitteln. Sie glaubten, dass in diesen keine Energie gespeichert ist, sie einem aber Energie geben, wenn man sie isst [23]. Nach Burger wissen Schüler aber sehr wohl, dass Stoffe Energie speichern können [15, S. 227]. Konkrete Fehlvorstellungen beziehen sich jedoch auf die Art der Speicherung.

---

Die Vorstellung, dass Energie in Form von Bindungsenergie zwischen den Atomen der Stoffe gespeichert ist, tritt erst in der Sekundarstufe II auf, weshalb *Burger* zusammenfasst:

„Der Chemie- und Biologieunterricht in der Mittelstufe scheint sein Vermittlungsziel bezüglich der Energiespeicherung in organischen Verbindungen [...] kaum zu erreichen.“ [15]

Diese Aussage belegte *Watts* zuvor formuliertes Rahmenkonzept *energy is a product* [23], der folgende Schüleraussage aufführt:

Schüler, 18 Jahre: „Well as it (ice) melts it will give off heat ... as the bonds break between the atoms ... and roll over each other ... the heat will be given off ... so it produces heat energy.“ [23]

In der Beispielaussage wird also vorgeschlagen, dass Energie produziert und freigelassen wird, wenn Bindungen gebrochen werden, vielmehr als das Energie für die Bindungsspaltung aufgebracht werden müsste. Diese Schülervorstellung wurde weiterhin in [43, 44] belegt. So fragte *Barker* in einer Längsstudie Schüler im Alter von 16 Jahren [44], woher die freiwerdende Energie bei der Methanverbrennung stamme. Nur 6 % der Schüler gaben an, die Energie entstamme aus der Neuverknüpfung der Bindungen und belegte zudem, dass es schwierig ist, diese Vorstellung zu überwinden. Sie fasst die Schlüsselprobleme daher wie folgt zusammen [45, S. 66]:

- Es wird bei der Lehre bezüglich Energie generell der Fehler gemacht, zu behaupten, Brennstoffe und Nahrungsmittel seien Energiespeicher. Dabei wird nicht auf die chemische Reaktion in Verbindung mit der eigentlich gemeinten Energie geachtet.
- Energie kann erzeugt oder verbraucht werden: Unsere Sprache macht den Eindruck, dass beispielsweise nicht-wiederaufladbare Batterien leer sein können und dass sich Energie damit wie ein Stoff verhält, der aufgebraucht werden kann.
- Energie wird frei, wenn chemische Bindungen brechen.

Der bereits erwähnte Assoziationstest von *Sieve* und *Rehm* [39] mit 92 Schülern der Jahrgangsstufen 8 bis 10 zeigt auf, dass nur 28 Schüler den Begriff Energie mit der chemischen Reaktion verbinden, wobei nur etwa die Hälfte dieser die Fachbegriffe exo- und endotherm erwähnt. Aktivierungsenergie wurde nur einmal genannt.

### **Vom universellen Treibstoff zu einem quasi-materiellen Fluidum**

Sehr häufig verbinden Schüler mit dem Begriff Energie etwas, das unser Leben angenehmer macht (*energy is functional*) [23], wobei sich diese Vorstellung auf technische Anwendungen und elektrischen Strom bezieht [11, 23, 45]. *Burger* belegte dies in einer Assoziationsstudie [15] mit 1021 Schülern der Jahrgangsstufen 5 bis 10: Die häufigsten Worte in Verbindung mit Energie waren *Strom* und *elektrische Geräte*. Diese Verknüpfungen bilden sich schon in der frühen Kindheit aus: „Mach das Licht aus, wenn du nicht im Raum bist“ oder „lass die Kühlschrantür nicht so lang auf, das verbraucht unnötige Energie“ sind Sätze, die im Gedächtnis bleiben und Energie schnell mit elektrischen Strom gleichsetzen lassen. Vorwissenschaftliche Konzepte über das Wesen der Energie bilden sich daher schon frühzeitig aus, was die folgenden Schüleraussagen aus den Klassenstufen 3 und 4 belegen.

„Energie ist ähnlich wie Strom oder der Mensch hat Energie“ [36, S. 235]

„Unter Energie verstehe ich zum Beispiel: Strom, der durch die ganze Welt geleitet wird, die Energie des Menschen.“ [36, S. 235]

„Unter Energie verstehe ich, dass es das Gleiche ist wie Strom, dass es etwas zum Leuchten bringt.“ [36, S. 235]

Wie in den vorstehenden Abschnitten beschrieben wurde, kann Energie in der Vorstellung der Schüler eine Art Aktivität sein, in engen Kontakt zum Kraftbegriff stehen, sowie Speicher- und Transportfunktion einnehmen. Die Kommunikation über Energie im Alltag impliziert damit ein Konzept, in der Energie als ein *universeller Treibstoff* angesehen wird [11, 12, 33, 35, 46, 47], der sehr oft mit den Bereichen der Technik assoziiert wird: Energie in Form von Benzin oder Diesel, um Motoren anzutreiben, oder auch, wie im Absatz davor beschrieben, in Form von elektrischen Strom, um Klein- und Großgeräte zu benutzen. Dass Energie auch in Nahrungsmitteln steckt, ist dem Großteil der Schüler ebenso bewusst [15, S. 227].

Die Auffassung, dass Energie ein universeller Treibstoff für Prozesse, Leben und Aktivität ist, legt nahe, dass Schüler sich Energie wie eine *Flüssigkeit* vorstellen. Diese Ansicht nennt *Watts* [23] das *flow-transfer model of energy*. *Duit* spricht von einer quasi-materiellen Vorstellung, der sogenannten Fluidumsvorstellung [11, 47], wonach Energie von einem Ort zu einem anderen transportiert und umgewandelt werden kann. Dieser Ansatz erscheint auf den ersten Blick einfach zu verstehen, besonders im Hinblick auf Energieerhaltung und die Grundideen der Wärmelehre [47].

### Wärme und Wärmestoffvorstellungen

Ähnlich dieser stofflichen Vorstellung der Energie existiert auch die sogenannte *Wärmestoffvorstellung*, die sich nach *Duit* relativ spät ausbildet, jedoch für viele Schüler der Sekundarstufe I plausibel erscheint [48]. Dieses Konzept ähnelt in ihren Ansätzen der von *Stahl* eingeführten Phlogistontheorie aus dem Jahr 1697: Man war überzeugt davon, dass Wärme ein gewichtsloser Stoff sei, das Phlogiston, welches bei Verbrennungen an die Umgebung abgegeben wird. In der Wissenschaft blieb der Wärmestoff noch lange Zeit bestehen, bis *Lavoisier* die durch Einführung der Erhaltungsgrundsätze und der Oxidationstheorie die Zeit der Phlogistontheorie beendete [5, S. 10].

Die Vorstellung, Wärme mit heißen Dingen in Verbindung zu bringen und Wärme mit Dingen zu assoziieren, die warm machen, bildet sich etwa im vierten Lebensjahr heraus [48]. *Duit* [49, S. 583] verweist hierbei auf eine Veröffentlichung von *Tiberghien* [50]: Fest verankerte Vorstellungen, wie die Ansicht, dass Wolle Wärme abgeben könne, da ein Wollpullover warm hält, lassen sich nur schwer durchbrechen. Die Eigenschaft, etwas warm zu machen, trennt sich jedoch etwa im Alter von acht Jahren von warmen oder heißen Dingen und Wärmetransportvorstellungen bilden sich aus. Dabei entstehen erste Konzepte eines Wärme-Grades, die Begriffe Temperatur und Wärme werden jedoch synonym verwendet, wobei ein Hang dazu besteht, Wärme mit höheren Temperaturen zu assoziieren [51]. Diese Schwierigkeit, Temperatur und Wärme zu differenzieren, besteht auch noch bei Schülern im Alter von 10-16 Jahren [48, 52]. Daraus resultieren unter anderem Fehlvorstellungen im Bezug auf Wärmeleitungsvorgänge, wie die folgenden Schüleraussagen belegen:

„Metall leitet die Kälte besser.“ [48]

„Metall zieht Kälte/Wärme mehr an als andere Materialien.“ [48]

Neben einem *Wärmestoff* scheint für Schüler auch ein *Kältestoff* zu bestehen, der dazu führt, dass sich Metalle kälter anfühlen als andere Gegenstände. Die Kältestofftheorie hat jedoch nicht nur Auswirkungen auf physikalische Vorgänge und Phänomene, sondern auch auf die Beschreibung chemischer Reaktionen, im Speziellen sei an endotherme Reaktionen gedacht. *Duit* betont in diesem Zusammenhang, dass es wichtig sei, Schüler experimentell ermitteln zu lassen, dass alle Gegenstände in einem Raum die gleiche Temperatur haben, der Mensch diese jedoch unterschiedlich warm fühlt, da unser Wärmesinn keine Temperatur misst, sondern die Wärmeweiterleitung [51]. Damit sei zudem auf die Verständnisschwierigkeiten bezüglich des Temperatúrausgleichs verwiesen: Selten beachten Schüler die Interaktion eines warmen oder kalten Gegenstandes mit seiner Umgebung. Deshalb wird die



---

Abkühlung eines warmen Gegenstandes als natürlich empfunden, ohne die Erwärmung der Umgebung mit in Betracht zu ziehen [51]. Dass jedoch auch noch im Alter von 16 Jahren Schwierigkeiten bestehen, einen Temperatursgleich richtig vorherzusagen, zeigten *Duit* und *Kesidou* in [52]: 8 von 14 Schülern glaubten, dass ein warmes Stück Metall in Wasser durch den Temperatursgleich kälter wird als das umgebende Wasser, das sich dabei nur leicht erwärmt. *Chu et al.* [53] belegten 2012 durch einen Test (*thermal concept evaluation questionnaire*, kurz: TCE), dass Schwierigkeiten bestehen, Konzepte aus dem Schulunterricht bezüglich der Wärme- und Kältevorstellungen auf Erfahrungen des alltäglichen Lebens anzuwenden. Dazu untersuchten sie 515 Schüler aus Korea im Alter von 10-12 Jahren, was weiterhin aufzeigt, dass Schülervorstellungen zum Kontext *Wärme* von internationaler Bedeutung sind. Von diesen dachten 31 %, dass Wärme und Kälte unterschiedliche Dinge seien. Zudem gingen 28 % der Schüler davon aus, dass die Mischung zweier Stoffe unterschiedlicher Temperatur genau die mittlere Temperatur haben müsste, wobei das Volumen beziehungsweise die Menge der beiden Ausgangsstoffe noch deren Aggregatzustände eine Rolle spielte, worauf auch *Duit* in [48] hinweist. Die Differenzierung von Wärme und Temperatur ist eine zwingende Voraussetzung dafür, dass die Konstanz der Temperatur bei Phasenübergängen verstanden werden kann. *Duit* [48] betont, dass nicht nur Schüler der Jahrgangsstufen 5-10 große Schwierigkeiten damit haben, sondern auch Studenten. Belegt wird dies unter anderem von *Dörfler* [9]. So gaben 30 % der 200 untersuchten Schüler an, die Temperatur eines Eis-Wasser-Gemisches müsse sich durch kurzzeitige Erwärmung erhöhen, obwohl nach diesem Vorgang noch immer Eis im Wasser vorliegt [5, S. 299]. *Chu et al.* [53] bestätigten diese Untersuchung und stellten fest, dass 27 % der getesteten Schüler an dieser Vorstellung festhielten. *Barke* nennt als Ursache dieses Präkonzepts die Überzeugung, dass sich die Temperatur von Dingen immer erhöht, wenn man Wärme zuführt [5, S. 299]. *Chu et al.* [53] geben weiterhin an, dass 41 % der Schüler glauben, die Temperatur von Wasserdampf über kochendem Wasser habe eine höhere Temperatur als 100 °C. Tatsächlich haben viele Schüler Schwierigkeiten damit, die energetischen Erscheinungen beim Sieden von Stoffen mit der Teilchenebene zu kombinieren: Einige gehen davon aus, dass sich Wasser beim Kochen in seine Elemente zersetzt und damit als Dampfbildung die Reaktion von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff deuten [5, S. 300]. Dass auch Schüler höherer Klassenstufen Schwierigkeiten mit der Deutung von Phasenübergängen haben, belegt die folgende Aussage:

*Schüler, 10. Klasse: „Ich würde sagen, dass im Wasser die Teilchen in einer bestimmten Form angeordnet sind und sich beim Erhitzen ausdehnen und platzen.“ [5, S. 300]*

### **Energieerhaltung**

Nach *Trumper* nutzen weniger als die Hälfte der Schüler die Konzepte zur Energieerhaltung, sondern setzen stattdessen auf ihre *out-of-school-ideas* [27]. Sein Fazit: Nur wenige Schüler halten am wissenschaftlichen Rahmenkonzept fest und es scheint keinen signifikanten Anstieg derjenigen Schüler zu geben, die das Energie-Konzept nutzen, wie es in der Schule unterrichtet wird. Sie halten eher an den eigenen Konzepten fest. Trotz des scheinbar einfachen Merksatzes zur Erhaltung der Energie (*Energie kann weder erschaffen, noch zerstört werden*) ist auch nach aktuellen Studien [41, 54] die häufigste Fehlvorstellung, dass Energie verbraucht und verloren gehen kann, und Energieerhaltung vielmehr Energiespeicherung meint. Selten argumentieren Schüler daher mit der Grundidee der Energieerhaltung, was auch darin begründet liegt, dass die Vorstellungen über Umwandlungen der Energieformen ineinander nicht verinnerlicht wurden [55]. Die Untersuchung von *Sieve* und *Rehm* bestätigt diese Erkenntnisse, wonach *einige* der befragten Schüler zwar davon überzeugt waren, Energie könne nicht verloren gehen, wohl aber erzeugt oder gewonnen werden [39], siehe auch [34]. Zudem wird neben der Speicherung von Energie auch das Sparen von Energie als Erhaltung ihrer selbst angesehen [14, 34, 56].

### Schülervorstellungen thermodynamischer Größen

Die Forschung zeigt, dass die chemische Thermodynamik für Schüler ein sehr anspruchsvolles Themengebiet darstellt und durch die Neu-Definitionen bekannter Größen, wie Wärme und Arbeit, ein Umdenken fordert. Dieser Konzeptwechsel gelingt nicht jedem Schüler gleichermaßen, wobei der Großteil das Verständnis zur Thermodynamik auf dem bisher bekannten Wissen und damit auf dem Konzept der Energieformen aufbaut [57, 58]. Von diesen bildet dann häufig die neue thermodynamische Größe  $U$ , die Innere Energie, die Summe aller Energieformen [58]. *Nilsson* und *Niedderer* betonen, dass sich bisherige Studien der Chemiedidaktik zu Fehlvorstellungen stark auf Bindungen und Enthalpieänderungen beschränken und vergleichsweise wenig empirische Studien zum thermodynamischen Verständnis existieren. Sie weisen jedoch darauf hin, dass die Erkenntnisse bisheriger Studien, trotz verschiedener Ländereinflüsse, verschiedener Bildungslevel (Oberstufe und universitäre Ausbildung) und Untersuchungsmethoden, ähnlich sind und damit allgemein gültige Resultate darstellen [58].

### Enthalpie und Reaktionsenthalpie

Nach *Nilsson* und *Niedderer* sehen 26 % der Schüler Enthalpie als eine Energieform an [58]. Diese Erkenntnis muss jedoch nicht zwangsläufig als Fehlvorstellung bezeichnet werden: Die chemische Thermodynamik beschäftigt sich zwar mit Prozessen und nicht mit Stoffen und Energieformen, trotzdem ist die Enthalpie als solche eine Zustandsfunktion. Sie gibt wörtlich den *Wärmeinhalt* eines Stoffes an und kann in einer anschaulichen Abstraktion als die Energie gedeutet werden, die in Stoffen *steckt*. Wichtig ist jedoch, dass ein klarer Unterschied zwischen der Enthalpie und der Enthalpieänderung aufgezeigt wird, da einige Schüler beide Begriffe gleichsetzen und den Begriff Enthalpie als Abkürzung für das Wort Enthalpieänderung ansehen [58]. Im Zusammenhang mit den Energieformen entsteht so tatsächlich eine Fehlvorstellung, da die Enthalpieänderung einer chemischen Reaktion keine Energieform darstellt, sondern lediglich die Differenz der Energiezustände angibt. *Carson* [59] fand zudem heraus, dass Schüler die Formel  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  nur teilweise verstehen: Sie erkennen zwar die Symbole, wissen häufig jedoch nicht, was eigentlich dahinter steckt und wie sie zu interpretieren sind [58]. Wird die Enthalpie nicht klar von der Enthalpieänderung unterschieden, dann ist es schwierig für Schüler, der Enthalpie eine klare Bedeutung zuzuschreiben und sie vom Energie-Begriff zu differenzieren, wie folgende Schüleraussage belegt:

*„I just think they're almost the same but I don't know [...] it's measured in joules per mol or something like that and [...] joule is energy“* [58]

Vom Wortlaut des Satzes von *Heß* abgeleitet, dass die Enthalpie einer Reaktion unabhängig vom Weg immer gleich sei, sind etwa 20 % der Schüler davon überzeugt, dass eine Reaktion immer die gleiche Reaktionsenthalpie hat, ganz unabhängig davon, ob die Reaktion unter konstantem Druck oder konstantem Volumen durchgeführt wird [58]. Dies bestätigen die Ergebnisse von *Sözbilir* [60] und von *Greenbowe* und *Meltzer* [61], dass Schüler zwar durchaus in der Lage sind die Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen zu berechnen, ihnen aber nicht bewusst ist, dass diese der ausgetauschten Wärme bei konstantem Druck entspricht [58]. Vielmehr gehen etwa 20 % der Schüler davon aus, die Enthalpieänderung würde immer der Änderung der Inneren Energie entsprechen [62]. Eine gegensätzliche Ansicht dazu ist jedoch auch in der Weise zu finden, dass die übertragene Energie einer Reaktion der Änderung der Inneren Energie entspricht und die ausgetauschte Wärme der Änderung der Enthalpie. Dieser Meinung waren 21 % der von *Nilsson* und *Niedderer* untersuchten Schüler [58]. Definitionsgemäß ist die Enthalpie die bei einem Vorgang oder einer Reaktion ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck. Dennoch ist bei etwa einem Drittel der Schüler die Vorstellung konsistent, dass die Enthalpieänderung der

---

ausgetauschten Wärme entspricht, wenn keine Arbeit geleistet wird [58]. Der Grund dafür mag in der Unanschaulichkeit des Wortlautes *ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck* und der Tatsache liegen, dass alltägliche Reaktionen, wie das Verbrennen von Holz, augenscheinlich keine Arbeit verrichten und beispielsweise offen am Lagerfeuer bei konstantem (Atmosphären-)Druck ablaufen.

### **Arbeit**

Aus den Schülervorstellungen zur Enthalpie geht hervor, dass die Definition der Enthalpie als *ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck* zu Missverständnissen führen kann. So fällt es einem Großteil der Schüler schwer zu erkennen, dass eine chemische Reaktion mechanische Arbeit leistet, wenn sich kein Artefakt bewegt [58, 63]. Um die Arbeit, die eine chemische Reaktion leistet, erfahrbar zu machen, sollte sie daher experimentell sichtbar gemacht werden.

### **Entropie**

Wie auch die Enthalpie baut sich der Entropie-Begriff für Schüler ontogenetisch auf dem Konzept der Energieformen auf, weshalb auch die Entropie selbst als Energieform angesehen wird. Da jedoch schon die Enthalpie im bisherigen Konzept der chemischen Thermodynamik schwer zu verstehen ist, lässt sich für viele Schüler keine genaue Abgrenzung zur Entropie ziehen.

... like it's [entropy] another name of enthalpy.“ [57]

Eine sehr häufig anzutreffende Vorstellung ist diejenige, dass die Entropie die Unordnung eines Systems beschreibt. In einer Untersuchung von *Carson* und *Watson* konnten jedoch nicht einmal Studenten, die eine Thermodynamik-Vorlesung besucht hatten, erklären, was sie mit dem Begriff *Unordnung* eigentlich meinen. Häufig wird diese ausschließlich auf Aggregatzustandsänderungen bezogen [57] und sich damit lediglich darauf gestützt, dass bei einer Gas-/Dampf-Bildungsreaktion viele kleine Teilchen entstehen, deren Abstand voneinander sehr groß ist und damit die Unordnung entsprechend groß sein muss.

Wie auch die Enthalpie ist die Entropie eine thermodynamische Größe, die energetische Sachverhalte darzustellen versucht. Eine Deutung dieser Größe, die rein auf der Teilchenebene basiert, führt damit zwangsläufig zu Missverständnissen und Fehlvorstellungen. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Verteilung von Energie auf die Teilchen, auf Mikrozustände oder verschiedene Energieniveaus in der Beschreibung der Entropie selten vorkommen, wie die folgende Schüleraussage belegt:

... gases have much higher energy a much higher chaotic energy the entropy it is much greater.“ [57]

Letztlich ist die Entropie die thermodynamische Größe, die auch schon in der Sekundarstufe I in Form der Energieentwertung bei physikalischen Vorgängen und chemischen Reaktionen betrachtet werden kann. *Pintó et al.* stellten in Probestunden in Klassen von 15- bis 16-Jährigen fest, dass einige Lehrer falsche Vorstellungen bezüglich der Energieentwertung entwickelt haben [64, S. 43 ff.]. So gingen einige Lehrer davon aus, die Energieentwertung wäre als Gegensatz zur Energieerhaltung zu verstehen. Andere Lehrer stellten sich Energieentwertung dagegen als eine Art Energietransport vor. Da bei der Beschreibung von Prozessen meist davon gesprochen wird, dass ein Teil der Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird, interpretierten die Lehrkräfte den Transport der Energie an die Umgebung als Entwertung, da diese dann nicht mehr nutzbar wäre.

### **System und Umgebung**

Bei Schülern wie auch bei Studenten besteht häufig Unklarheit darüber, worin sich das System und die Umgebung unterscheiden. Aus diesem Grund wird die Umgebung bei der

Beschreibung chemischer Reaktionen häufig nicht beachtet [57]. Dies hat unter anderem Auswirkungen darauf, wie sich Schüler exo- und endotherme Reaktionen vorstellen.

### **Freie Enthalpie und Freie Reaktionsenthalpie**

Aus einer Untersuchung von lediglich 14 Chemiestudenten im vierten Studienjahr (1990) von *Gabriela et al.* [65] konnten die folgenden Ergebnisse gewonnen werden. So waren die Studenten zwar in der Lage,  $\Delta G$  zu berechnen,  $\Delta G$  von  $\Delta H$  zu unterscheiden und  $\Delta G$  als Kriterium für die Spontanität einer chemischen Reaktion anzusehen. Sie konnten die Bedeutung der beiden Größen im Alltag jedoch nicht mit eigenen Worten wiedergeben. Es ist also davon auszugehen, dass Schüler wie auch Studenten Schwierigkeiten damit haben, die abstrakten Größen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung einfach zu interpretieren und mit Phänomenen des Alltags zu verknüpfen. Dies bestätigten *Thomas* und *Schwenz* durch Interviews mit 16 Chemie- und Physikstudenten [62]. So ging etwa die Hälfte der Probanden davon aus, die Freie Enthalpie eines Systems wäre im Gleichgewicht gleich null. Dies ist insofern falsch, als dass die Änderung der Freien Enthalpie im Gleichgewichtszustand null ist, nicht aber die Freien Enthalpie selbst. Zudem gingen 75 % davon aus, dass endotherme Reaktionen nicht freiwillig ablaufen können.

### **Schülerbefragung der Energiebildungsstudie**

Neben der Rahmen- und Lehrplananalyse wurden innerhalb der Energiebildungsstudie (EBS) 2253 Schüler der Klassenstufen 9 bis 11 in je einer Schulstunde mittels Fragebögen 67 Fragen zur Energie beantwortet. Die Schwierigkeitsgrad der Fragen orientierte sich an den Forderungen der Kultusministerkonferenz (KMK). Dabei wurden die Schwerpunkte *Alltagserfahrungen*, *innerfachliches konzeptionelles Verständnis*, *quantitatives Verständnis der Energie*, *interdisziplinäres Verständnis* und *Energie in ökologischen sowie in ökonomischen und politischen Zusammenhängen* gewählt [66].

Nach Ansicht der Autoren wissen die untersuchten Schüler genügend über Energie, um einfache Fragen des Alltags zu beantworten, so zum Beispiel, dass die Klimaanlage im Auto Treibstoff verbraucht oder dass Elektrogeräte im Stand-By Strom verbrauchen [67, S. 8]. Schüler wissen daher generell gut über Maßnahmen zum Energiesparen Bescheid, was sich mit der Verteilung der Inhalte der Rahmenpläne deckt, wie bereits in Abschnitt ?? beschrieben wurde. Dagegen wissen 80 % der Schüler nicht, dass ihre Eltern mehr Geld für Heizungswärme ausgeben als für elektrischen Strom. Dabei unterscheiden sie zwar in den meisten Fällen richtig zwischen fossilen und regenerativen Energiequellen. Sie schreiben der Kernenergie allerdings den höchsten Anteil am Gesamt-Strom-Mix zu. Zudem haben nur wenige Schüler die Konzepte der Energieerhaltung, der -umwandlung und -effizienz verinnerlicht [67, S. 9]. Die EBS kommt zu folgendem Schluss: Schüler, die die Schule nach der 10. Klasse verlassen, haben wesentliche konzeptionelle Grundlagen der Energie nicht verstanden [67, S. 9].

#### **1.0.1 Folgen der Präkonzepte für den Chemieunterricht**

Im Rahmen der EBS wurden über 400 Lehrkräfte aus Deutschland hinsichtlich ihrer Meinung zur derzeitigen Situation der Energiebildung befragt [66]. Daraus geht hervor, dass der Großteil der Lehrer unzufrieden mit dem Wissenstand der Grundschüler ist, die mit dem Wechsel in die Sekundarstufe nicht genügend Grundkenntnisse über Energie mitbringen, um den Anforderungen des Fachunterrichts gerecht zu werden. Zudem wird beklagt, dass sehr wenige Lehrmaterialien existieren, die für Experimente oder Verknüpfungen zum Alltag notwendig wären. Schon jetzt gehen viele Lehrer in ihrem Unterricht über die Vorgaben der Rahmenpläne hinaus, um mehr Energiebildung zu realisieren [67, S. 22]. Denn ener-

---

getische Fragestellungen sind kein aktuelles Modethema, sondern werden auch in Zukunft hohe gesellschaftliche Bedeutung haben. Es ist daher umso wichtiger, durch die Strukturierung der Inhalte der Rahmenpläne ein für Schüler möglichst lebens- und alltagsnahes Energie-Konzept zu sorgen, das sowohl innerfachlich als auch zwischen den Fächern differenziert werden kann. Dies setzt voraus, dass schon im naturwissenschaftlichen Anfangsunterricht Grundlagen zur Wärmelehre geschaffen werden. Dabei sollte die Differenzierung von Wärme und Temperatur im Mittelpunkt stehen, was im Chemieanfangsunterricht im Themengebiet der Aggregatzustandsänderungen wieder aufgegriffen werden kann. So kann der Wärmestoff-Vorstellung entgegengewirkt werden.

Mit der Einführung der chemischen Reaktion kommt dem Chemieunterricht eine besondere Bedeutung zu: Die Energie, die in den Stoffen enthalten ist, wird erstmals eingeführt und ihre Veränderung beschrieben. An dieser Stelle ist es wichtig und notwendig, den Schülern ein einfaches Konzept dieser Idee zu vermitteln. Dazu müssen den Lehrkräften entsprechende Definitionen, Abbildungen und Experimente zur Verfügung stehen, die das Abstrakte mit dem Alltag verknüpfen. Denn Ziel des Chemieunterrichts muss es sein, einen wesentlichen Teil zur Energiebildung zu leisten, damit Schüler, die die Schule mit der 10. Klasse verlassen, an Diskussionen zur Energiewende und der zukünftigen Energiespeicherung teilhaben können. Um eben diese Diskussion innerhalb des Themengebiets Energetik in der Sekundarstufe II nicht abflachen zu lassen, muss den Lehrkräften für die Inhalte zu den Themen *Innere Energie*, *Kalorimetrie*, *Enthalpie*, *Entropie* und *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* Kontexte und Experimente zur Verfügung gestellt werden, die für Schüler einfach zu durchdringen sind. Dabei ist zu beachten, dass das Begriffsnetz der Oberstufe auf dem Vokabular und den Definitionen des Basiskonzepts Energie der Sekundarstufe I aufbaut und nicht infrage stellt.



---

### Entwicklung eines schülernahen Energie-Konzepts

---

*Sefton: „Didactic teaching often seems to demand that ideas should be given precise definitions, but energy can be a slippery concept: just when you think you have grasped it some new example is likely to elude you.“ [68]*

Als transdisziplinärer Knotenpunkt zwischen den Naturwissenschaften ist das Energie-Konzept des Schulunterrichts auf einfache, leicht verständliche Definitionen angewiesen, die in den Fächern Chemie, Physik und Biologie gleichermaßen Gültigkeit besitzen. Im folgenden Kapitel werden daher Definitionen des Energie-Begriffs analysiert und nach einer Übersicht über die Eigenschaften der Energie wird eine eigene Definition entwickelt. Darauf aufbauend wird eine Möglichkeit vorgeschlagen, die Enthalpie als *Energie der Stoffe* bereits im Chemieanfangsunterricht einzuführen. Diese bildet die Grundlage für einen lebensnahen Energie-Begriff im Chemieunterricht. Ein weiterer fundamentaler Begriff in der Oberstufe ist die Entropie. Auf Grundlage der genannten Schülervorstellungen wird ein Entropie-Begriff vorgestellt, der diese nicht nur als das *Maß für die Unordnung* beschreibt, sondern das Produkt aus Reaktionsentropie und Temperatur als Teil der bereits bekannten Reaktionsenthalpie darstellt. Der Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie und dem Produkt aus Reaktionsentropie und Temperatur wird letztlich durch die Freie Reaktionsenthalpie aufgezeigt.

Zusammenfassend sind wichtige Definitionen und Thesen der fachlichen Analyse stets in Boxen hervorgehoben.

Ziel dieser theoretischen Auseinandersetzung mit der Enthalpie, der Entropie und der Freien Enthalpie ist die Entwicklung eines Energie-Konzepts in Form eines Spiralcurriculums für den Chemieunterricht, das grundlegende, allgemeinbildende Aspekte der Energie in der Sekundarstufe I vermittelt und anschlussfähig an die speziellen Themen der Sekundarstufe II ist.

Die sich aus der theoretischen Betrachtung für das Energie-Konzept ergebenden Konsequenzen sind in Boxen mit blauem Text kenntlich gemacht.

## 2.1 Die Definition der Energie

Der Energie-Begriff ist einer der am schwierigsten zu definierenden physikalischen Grundbegriffe. Der Grund dafür liegt vornehmlich in dessen Abstraktheit, da Energie an sich nicht sichtbar ist. Lediglich Formen der Energie können beobachtet werden. Doch selbst bei der Betrachtung der Energieformen fällt es häufig schwer zu beschreiben, wo die Energie denn tatsächlich steckt und wie viel von ihr vorhanden ist. Dies ist einer der Gründe, weshalb aus dem Blickwinkel der Naturwissenschaften eine große Anzahl von Fehlvorstellungen zur Energie existiert. Die Deutung der Energie erweist sich im Vergleich zu anderen physikalischen Größen, wie die der Masse, der Länge oder der Geschwindigkeit als schwierig. Die Begriffsbildung empirischer Größen beruht darauf, dass sich für eine Größe aus der Erfahrungswelt Vertreter finden und vergleichen lassen. So gibt es beispielsweise langsame und schnelle Bewegungen. Die Geschwindigkeit kann damit als Charakteristikum einer Erfahrung eingeführt werden [69]. Der Energie-Begriff stellt sich dem gegenüber vergleichsweise sperrig an, wenn es um dessen Deutung geht. Es ist daher nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl an Beschreibungen und Definitionsvorschlägen zur Energie existiert, von denen einige im Folgenden vorgestellt werden.

*Rogers*, 1965: „Energie ist eine Art universeller Treibstoff, um für den Menschen nützliche Arbeit zu verrichten.“ [69]

*Lüscher*, 1967: „Wir wollen unter Energie eine Größe eines Systems verstehen, die sich nie ändert, was immer in dem System geschieht.“ [70]

*IPN Kiel*, 1978: „Energie ist nötig, wenn etwas in Bewegung gesetzt, schneller gemacht, gehoben, beleuchtet oder erwärmt werden soll und für viele andere Vorgänge.“ [69]

*Krug*, 1980: „Energie ist die Fähigkeit eines Körpers, Arbeit zu verrichten. Energie ist gleichsam gespeicherte Arbeit.“ [71, S. 21]

*Liebers*, 1981: „Energie ist die Fähigkeit, mechanische Arbeit zu verrichten oder/und Wärme abzugeben oder/und Strahlung auszusenden.“ [69]

*Falk und Hermann*, 1981: „Energie ist ein quasistoffliches, strömungsfähiges Fluidum, das weder erzeugt noch vernichtet werden kann.“ [69]

*Duit*, 1986: „Energie ist eine Voraussetzung für den Ablauf von Prozessen.“ [6]

*Atkins und de Paula*, 2013: „Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten.“ [72, S. 74]

*Huber und Habelitz-Tkotz*, 2015: „Energie ist eine mengenartige Größe, die weder erzeugt noch vernichtet werden, sondern nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden kann.“ [73]

Doch welche der vorgeschlagenen Varianten ist die beste, die für Schüler verständlichste? Ob sich die genannten Definitionen für den Schulunterricht eignen, muss zunächst überprüft werden. Dafür wurde ein Kriterienkatalog entwickelt, der aus den folgenden Fragestellungen aufgebaut ist und zur Beurteilung der Verwendbarkeit der Energie-Definitionen herangezogen werden kann.

1. Sie muss sich an den geistigen Fähigkeiten der Schüler orientieren.
2. Sie muss Vorwissen und Präkonzepte der Schüler berücksichtigen.
3. Sie darf sich nicht nur im Chemieunterricht eignen, sondern sollte ebenfalls im Physik- und im Biologieunterricht eingesetzt werden können.
4. Sie sollte auf komplizierte Fachbegriffe verzichten, einfach handhabbar und vorstellbar sein.
5. Sie muss fachlich korrekt sein.
6. Sie muss sich in möglichst vielen Situationen im Unterricht und im Alltag bewähren können.



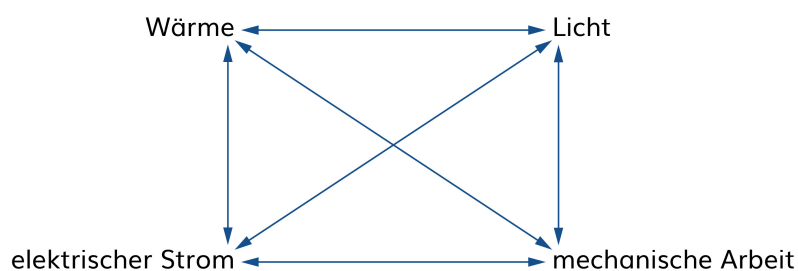
Aus dem Kriterienkatalog geht hervor, dass es *eine* richtige Definition der Energie für den naturwissenschaftlichen Unterricht nicht geben kann. Je nach Beantwortung der einzelnen Fragen, eignet sich ein Vorschlag mehr oder weniger gut. Eine Beurteilung der vorangestellten Definitionen ist an dieser Stelle ohne eine Analyse des Energie-Begriffs jedoch nicht zweckmäßig. Daher folgt nun eine Betrachtung der Energie, um das Wesen der Energie besser zu verstehen und anschließend eine schülernahe Definition der Energie für den naturwissenschaftlichen Unterricht im Allgemeinen und für den Chemieunterricht im Speziellen zu entwickeln.

### 2.1.1 Quadriga des Energie-Begriffs

Die charakteristischen Eigenschaften der Energie können unter dem Begriffsnetz *Energieerhaltung-Energieentwertung-Energieumwandlung-Energietransport* zusammengefasst werden, das von *Duit* auch als *Energie-Quadriga* bezeichnet wird [46, S. 77]. Dieses Vierer-gespann wird maßgeblich von zwei Betrachtungsebenen begleitet, der phänomenologischen und der abstrakten Sichtweise. Bei quantenchemischen Betrachtungen kommen zu dieser Aufstellung noch die zwei Punkte *Quantisierung* und *Lokalisierbarkeit* als weitere Merkmale der Energie hinzu [55].

#### Energieumwandlungen

Das Verständnis von Energie bildet sich nachweislich über das Konzept der Energieformen und deren Umwandlungen ineinander heraus [74, S. 60], was unter dem Punkt *Energieumwandlungen* oder *forms of energy approach* [75, S. 8] subsumiert wird. Im Gegensatz zur Erhaltung der Energie, die das Unveränderliche betont, spricht die Energieumwandlung das Veränderliche des Energie-Begriffs an. Sie meint, dass Energie verschiedene Erscheinungsformen annehmen kann, die ineinander umwandelbar sind, wobei die in Abbildung (Abb.) 2.1 aufgeführten Energieformen vor allem im Physikunterricht thematisiert werden. Der Chemieunterricht erweitert die Energieformen des Physikunterrichts durch die Energie der Stoffe, die während einer chemischen Reaktion Umordnungsprozessen unterliegen.



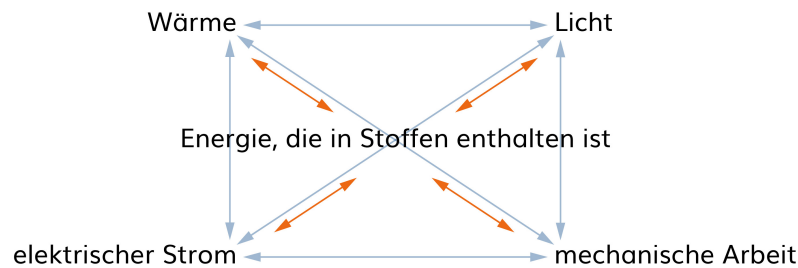
**Abb. 2.1:** Konzept der Energieumwandlungen im Physikunterricht

Durch die Einführung der Energie der Stoffe im Chemieanfangsunterricht erweitert sich der physikalische Energie-Begriff und wird damit anschlussfähig für Problem- und Fragestellungen der Biologie.

Der Chemieunterricht nimmt eine Brückenfunktion zwischen der Physik und der Biologie ein, da er das Konzept der Energieumwandlungen um die Energie der Stoffe ergänzt.

In das bestehende Umwandlungsschema kann die *Energie der Stoffe* wie in Abb. 2.2 eingearbeitet werden. Dabei wird deutlich, dass die Idee der Energieumwandlungen des Physikunterrichts mit denen des Chemieunterrichts verschmelzen. Waren bisher nur Umwandlungen

wie in Abb. 2.1 betrachtet worden, kann nun elektrischer Strom beispielsweise zunächst in Stoffen gespeichert und anschließend in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben werden.



**Abb. 2.2:** Konzept der Energieumwandlungen im Chemieunterricht

Damit bildet die Betrachtung von Energieumwandlungen im Chemieunterricht das Fundament für ein umfassendes Verständnis von Energie, dessen Wichtigkeit durch die Bildungsstandards belegt wird:

*„Die Schülerinnen und Schüler führen energetische Erscheinungen bei chemischen Reaktionen auf die Umwandlung eines Teils der in Stoffen gespeicherten Energie in andere Energieformen zurück.“ [76, S. 12]*

Um Energieumwandlungen von Vorgängen und Reaktionen deutlich zu machen, werden bereits in den Klassenstufen 5 und 6 im naturwissenschaftlichen Unterricht einfache Energieflussdiagramme beziehungsweise Energieumwandlungsketten erstellt, in denen die verschiedenen Formen der Energie meist in einem zeitlichen Kontext geordnet werden [77, S. 287] [78, S. 354]. Häufig wird die Energie in diesem Zusammenhang als *Verwandlungskünstlerin* dargestellt oder es wird von verschiedenen *Gewändern der Energie* gesprochen. Gewinnbringend sind Analysen über mögliche Energieumwandlungen, wenn sie Einblicke in jene geben, die nicht gewollt sind. So wird in [78, S. 354], einem Schulbuch für den naturwissenschaftlichen Unterricht der Klassenstufe 5 und 6, schon darauf aufmerksam gemacht, dass bei jeder Energieumwandlung immer auch Wärme erzeugt wird.

Das Konzept der Energieumwandlungen bildet das notwendige Fundament für ein Verständnis über die Entwertung und die Erhaltung von Energie, weshalb im Chemieanfangsunterricht sehr viel Wert auf die bei chemischen Reaktionen auftretenden Energieformen gelegt werden sollte.

Die Energieformen selbst können auch Hürden auf dem Weg zu einem einfach verständlichen Energie-Konzept darstellen. Dies passiert dann, wenn man versucht, die verschiedenen Formen zu ordnen. Um die Variationen dieser aufzuzeigen, seien einige der im naturwissenschaftlichen Unterricht thematisierten Energieformen genannt: Translationsenergie, Lageenergie, Schwingungsenergie, Rotationsenergie, Strahlungsenergie, Gravitationsenergie, Oberflächenenergie, chemische Energie, thermische Energie, magnetische Energie, Kernenergie. Alle genannten Energieformen sind letztlich auf zwei Grundformen zurückzuführen, die potentielle und die kinetische Energie. Vereinfacht könnte man die potentielle Energie auch als **Speicherform**, die kinetische Energie als **Austauschform** bezeichnen. Möchte man die Energieformen aus Abb. 2.2 den Überkategorien zuordnen, so wird man zweifelsohne Wärme und mechanische Arbeit als Austauschformen und die Energie der Stoffe als potentielle Energie deklarieren. Schwierig wird es bei der Betrachtung von Licht (oder Strahlung im Allgemeinen) und dem elektrischen Strom. Die genauere Betrachtung und Differenzierung der Energieformen ist damit nicht immer sinnvoll oder notwendig. Daher sollten die

Formen der Energie vielmehr als Mittel genutzt werden, um die Besonderheiten eines Prozesses oder Zustandes zu charakterisieren. Für viele Schüler dürfte es ohnehin eher von Vorteil sein, wenn der Begriff der Energieformen weniger scharf definiert ist.

### Energietransport

Der Energietransport beschreibt die Eigenschaft, dass Energie von einem auf ein anderes System befördert werden kann, was auch als *Übertragbarkeit* bezeichnet wird [15, 79]. Je nach Art der Konzeptionalisierung der Energie kann zwischen zwei Ansichten unterschieden werden: Stellt man sich die Energie nach wissenschaftlich aktuellen Kenntnissen als abstrakte Quantität vor, dann entspricht der Energietransport einem Energieaustausch in der Weise, dass Energie von einem Ort A auf einen Ort B übertragen werden kann, wobei sich der Energiegehalt von Ort A um den selben Betrag ändert, wie der von Ort B. Nach der quasi-stofflichen Vorstellung, die später in Abschnitt 2.1.2 ausführlich erklärt wird, wird die Energieänderung des Ortes A durch einen Transport von Energie zusammen mit ihrem Träger, von einer Quelle zu einem Empfänger, beschrieben [80, S. 10]. Ein beispielhafter Überblick über die Energieformen, ihre möglichen Energieträger und -transporteure ist in Tabelle (Tab.) 2.1 dargestellt.

Energieform	Energieträger	Energietransporteur
Wärme	heißes Wasser	Fernwärmenetz
elektrischer Strom	Elektronen	elektrische Leiter
Strahlung	Photonen	Laserpointer
Enthalpie	Erdöl	Erdölpipeline

**Tab. 2.1:** Beispiele für Energieträger und Energietransporteure

Die Menge der insgesamt transportierten Energie ist abhängig von der Menge des Energieträgers und von der Intensität, mit der der Energieträger beladen wurde [54]. Die Art des jeweiligen Energieträgers hängt zudem von der Energieform ab. Betrachtet man beispielsweise den elektrischen Strom, dann bilden die Elektronen den Energieträger, die Intensität ihrer Beladung wird durch die Spannung angegeben. Letztere kann einerseits als *Arbeit pro Ladung* oder aber durch die *Potentialdifferenz* der beiden Pole definiert werden. Im Chemie- und Biologieunterricht wird der Begriff des Energieträgers häufig genutzt, man denke an die Energie der Ausgangsstoffe von Reaktionen oder an die Energie in Lebensmitteln. In Analogie zur energetischen Beladung des elektrischen Stroms entspricht die Intensität der Beladung eines materiellen Trägers der Differenz des chemischen Potentials der Ausgangsstoffe zum chemischen Potential der Reaktionsprodukte [54]. Für den Chemieanfängerunterricht lässt sich abschließend ein einfacher Grundsatz ableiten, der die wissenschaftlichen Erkenntnisse zusammenfasst.

Energie kann übertragen und ausgetauscht werden.

### Energieerhaltung und der Erste Hauptsatz der Thermodynamik

Die Energieerhaltung betont das unveränderliche Element der Energie, die bei jeder Umwandlung und jedem Transport gleich bleibt. Grundlegende Vorstellungen zur Energieerhaltung entwickelten sich im Zeitraum zwischen 1840 und 1850 mit der Auffassung, dass Wärme und Arbeit äquivalente Größen seien [81, S. 2 ff.]. Maßgeblich an dieser Entdeckung beteiligt war *Mayer*, ein deutscher Arzt, der 1842 in einem Artikel mit dem Titel „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“ erste Gedanken zur Energieerhaltung

veröffentlichte. In einem weiteren Beitrag mit dem Titel „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel“ schrieb er später <sup>1</sup>:

„Bei allen chemischen und physikalischen Vorgängen bleibt die gegebene Kraft eine konstante Grösse [82, S. 27].“

Weitere wichtige Erkenntnisse zur Erhaltung der Energie lieferte *Joule* durch geschickte Experimente zur Bestimmung des *mechanischen Wärmeäquivalents*. Einen Spezialfall des von *Mayer* definierten Energieerhaltungssatzes beschrieb *Heß*, der erkannte, dass der Betrag der Reaktionsenergie unabhängig vom Weg ist. Auf Grundlage der Arbeiten von *Mayer*, *Joule* und *Carnot*, der sich mit der Gewinnung von Nutzarbeit aus Wärme befasste und dabei den Begriff des reversiblen Kreisprozesses prägte, formulierte *Clausius* 1845 die beiden Hauptsätze der Thermodynamik und führte die Größe der Entropie als „Äquivalenzwert einer Verwandlung“ ein [81, S. 3]. Die Erkenntnis, dass die Gesamtenergie eines Systems stets erhalten bleibt, wird heute als *Erster Hauptsatz der Thermodynamik*<sup>2</sup> bezeichnet. Zur Formulierung dieses Axioms wird in der chemischen Thermodynamik die Innere Energie *U* genutzt<sup>3</sup>.

*Wedler*: „Die von einem System mit seiner Umgebung ausgetauschte Summe von Arbeit und Wärme ist gleich groß der Änderung der Inneren Energie des Systems.“ [83, S. 24]

*Atkins* und *de Paula*: „Die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.“ [84, S. 49]

Um einen Zugang zur Erhaltung der Energie zu ermöglichen, bietet der Physikunterricht durch *Energie-Ansätze* Formeln an, mit denen ein Prozess so beschrieben werden kann, dass die Energie vor und nach einem Prozess gleich groß ist. Die Ergebnisse erster Berechnungen zur Energieerhaltung sind für Schüler eindeutig: Die potentielle Energie eines Körpers kann beispielsweise in kinetische Energie umgewandelt werden. Bei all diesen Prozessen wird immer auch Wärme an die Umgebung abgegeben. *Schecker* und *Theyßen* betonen daher, dass Schüler das Rechnen von Aufgaben mit der Vorgabe des Energieerhaltungssatzes meistern. Sie geben jedoch die Vorstellung nicht auf, dass bei jeder Energieumwandlung ein Teil der Energie verloren geht [54]. Dies liegt maßgeblich daran, dass die Energieerhaltung mit schulischen Mitteln nicht praktisch zugänglich ist. Sie kann dann allenfalls auswendig gelernt werden, was jedoch nicht Ziel eines nachhaltigen naturwissenschaftlichen Unterrichts sein kann. Folglich bildet die Energieerhaltung eine Seite des abstrakten Energie-Begriffs innerhalb der Energie-Quadriga, bei der Energie als zeitlich invariante Menge verstanden wird. Wenn also das für Schüler *alltagserprobte* Konzept der Energiegewinnung und des Energieverbrauchs ersetzen soll, dann muss dieses anwendbar sein und einen wesentlichen Beitrag zum allgemeinen Verständnis über Energie beitragen. Das ist nur möglich, wenn die Energieerhaltung in Verbindung mit dem Konzept der Energieentwertung unterrichtet wird. Nur so kann eine Begründung dafür gefunden werden, warum im Alltag an Energie gespart werden sollte, obwohl sie doch nicht verloren gehen kann.

---

<sup>1</sup>Das Wort Kraft entspricht der Energie.

<sup>2</sup>Synonyme: Satz der Erhaltung der Energie, Energieerhaltungssatz

<sup>3</sup>Eine detaillierte Auseinandersetzung mit dem Begriff der Inneren Energie und ihrer Anwendbarkeit im Chemieunterricht befindet sich in Abschnitt 2.2.2.

### Energieentwertung und der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Das Konzept der Energieentwertung betont, dass bei allen realen Vorgängen und Reaktionen der Nutzwert beziehungsweise der Verwendungswert der Energie abnimmt. Damit weist die Entwertung darauf hin, dass die Energie nach einem Prozess nicht verloren gegangen ist, sondern sich die eingangs vorhandenen Energieformen in andere Energieformen umgewandelt haben und für den gleichen Prozess nicht mehr zur Verfügung stehen. Der Wert der Energie steht dabei in Analogie zum Wert, den wir Gegenständen oder Dienstleistungen beimessen. Daher kann die Entwertung als Alltagsbegriff verstanden werden, man denke nur an die Entwertung von Eintrittskarten oder Zugfahrtscheinen. *Scheler* weist daraufhin, dass es für ein Entwertungskonzept eine Skala geben muss, nach der sich die verschiedenen Energieformen bezüglich ihres Wertes ordnen lassen [6]. Ein solches Wertekonzept ist jedoch zunächst von der Umgebung abhängig, da der Wert einer Sache immer von den äußeren Umständen beeinflusst wird, wie das folgende, sehr einfache Beispiel illustriert:

*Man stelle sich einen heißen Sommertag vor. Ein Limo-Verkäufer kommt vorbei und fragt, wie viel man für ein Getränk zu zahlen bereit wäre. Die Antwort ist maßgeblich davon abhängig, ob man gerade etwas getrunken hat oder ob man den ganzen Tag noch nichts getrunken hat. Der Wert der angebotenen Limo ist damit abhängig von den äußeren Bedingungen.*

Die Basis für das Energieentwertungskonzept bildet der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der auf der Grunderfahrung des Lebens aufbaut, dass einige Prozesse von alleine immer nur in eine Richtung ablaufen. Erste Formulierungen und Definitionsansätze gehen auf bedeutende Chemiker und Physiker zurück, die Energieumwandlungen von Dampfmaschinen untersuchten.

*Clausius:* „Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.“ [85]

*Kelvin:* „Ein Prozess, bei dem lediglich Wärme aus einem Reservoir entnommen und vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist unmöglich.“ [84, S. 97]

*Planck:* „Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.“ [85]

*Ostwald:* „Es ist unmöglich, den Wärmehalt eines abgeschlossenen Systems in mechanische Arbeit zu überführen, ohne daß in der Umgebung eine Veränderung zurückbleibt.“ [85]

Nach der konventionellen Argumentation im Chemieanfangsunterricht wird davon ausgegangen, dass bei allen Energieumwandlungen ein Teil der Energie in Wärme umgewandelt wird. Die wertvollsten Energieformen sind elektrische und mechanische Energie, die prinzipiell vollständig in jede andere Energieform umgewandelt werden können. Sie werden daher auch als entropiefreie Energieformen bezeichnet [81, S. 151]. Beide lassen sich aber auch vollständig in Wärme umwandeln. Letztere selbst kann jedoch nicht vollständig wieder in elektrische Arbeit umgewandelt werden, da bei der Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom abermals Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Der Nutzwert von Wärmeenergie ist damit geringer als der von elektrischer oder mechanischer Energie. Die Energie, die in Stoffen enthalten ist, kann nur teilweise in andere Energieformen umgewandelt werden, da die thermische Energie der Teilchen eines Stoffes nicht vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden kann. Damit nimmt bei chemischen Reaktionen der Verwendungswert der Energie der Stoffe mit zunehmender Temperatur ab, da der Anteil, der vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden kann, kleiner wird. Die sich auf die Energie der Stoffe beziehenden Größen innere Energie und Enthalpie, sowie die Wärme selbst sind damit Energieformen, die nicht entropiefrei sind [81, S. 151]. Licht beziehungsweise elektromagnetische Strahlung nimmt eine Zwischenposition ein, denn das Maß der Entropiefreiheit ist von der Qualität der Strahlung abhängig.

Für Schüler bedeutet das: Bei jeder Energieumwandlung bleibt die Gesamtenergie stets erhalten, der Anteil der Wärme nimmt jedoch zu. Da Wärme einen geringeren Wert hat als die anderen Energieformen, wird die Energie bei Energieumwandlungen nicht verbraucht, sondern *entwertet*. Das konventionelle Energieentwertungskonzept ist folglich stark schülerorientiert und befähigt, Prozesse hinsichtlich ihres Wirkungsgrades zu beurteilen.

Neben dem bisher beschriebenen Prinzip der Energieentwertung, schlägt der Karlsruher Physikkurs (KPK) vor, die Entwertung der Energie in der Sekundarstufe I durch die Entropie selbst zu illustrieren („*Entropie ist ein Energieträger.*“ [80, S. 131]). Bei jedem Prozess wird nach dem KPK ein Teil der Energie auf die Entropie übertragen. Von der Entropie selbst lässt sich jedoch nur ein Teil der Energie wieder in anderen Energieformen zurückführen. Der Wirkungsgrad eines Prozesses ergibt sich nach diesem Prinzip aus der Menge der auf die Entropie übertragenen Energie. Nach Ansichten des Autors stellt die Abstraktion der Entropie als Energieträger keine Erleichterung auf dem Weg zu einem einfachen und schülerorientierten Energieentwertungskonzept dar. Zudem ist die Entropie im Sinne ihrer wissenschaftlichen Definition kein Energieträger, wodurch im Themenkomplex der chemischen Thermodynamik der Sekundarstufe II ein Umdenken erzwungen wird.

Auf dem Ansatz des KPK aufbauend entwickelten *Leisen et al.* den *kurzen Weg zur Entropie*, nach dem die Entropie ebenfalls als Energieträger verstanden, aber durch Bildung von Analogien mit dem Begriff der Ladung verglichen wird [86]. Der Kerngedanke dieses Vorgehens liegt darin, dass Elektronen nicht sichtbar sind, die Elektrizitätslehre des Physikunterrichts jedoch von Anfang an mit der elektrischen Ladung argumentiert. Bei der Einführung in die Thermodynamik wird auf den Entropiebegriff jedoch meist verzichtet, weshalb die Autoren durch Analogie-Bildung darauf aufmerksam machen möchten, dass die Entropie dem Ladungsbegriff stark ähnelt. Wesentliche Punkte dieser Konzeption sind in Tab. 2.2 zusammengetragen.

Eigenschaften der Entropie	Eigenschaften der Ladung
Entropie ist in jedem Stoff enthalten.	Ladung ist in jedem Stoff enthalten.
Je größer die Masse einer Stoffportion ist, desto mehr Entropie ist in dieser enthalten.	Je größer die Masse einer Stoffportion ist, desto mehr Ladung ist in dieser enthalten.
Je höher die Temperatur einer Stoffportion ist, desto mehr Entropie ist in dieser enthalten.	Je höher das Potential einer Stoffportion ist, desto mehr Ladung ist in dieser enthalten.
Entropie ist ein Energieträger.	Ladung ist ein Energieträger.

**Tab. 2.2:** Die Analogie zwischen dem Entropie- und dem Ladungsbegriff nach *Leisen et al.* [86]

Da auch *Leisen et al.* die Entropie als einen Energieträger beschreiben, entstehen nach Ansichten des Autors Stolpersteine auf dem Weg zum Entropiebegriff des Chemieunterrichts der Sekundarstufe II. Trotzdem bildet die Analogie zwischen der Entropie und der elektrischen Ladung eine interessante Möglichkeit, die Entropie zu beschreiben.

Ein weiterer Ansatz, die Entropie und das auf ihr aufbauende Entwertungskonzept darzustellen, ist das sogenannte *Exergie-Anergie-Konzept*, das sich in den letzten Jahren vor allem im technischen Bereich etabliert hat und im Folgenden kurz umrissen wird. Diejenigen Energieformen, die entropiefrei und damit vollständig in andere Energieformen umwandelbar sind, werden als *Exergie* bezeichnet. Zu dieser gehören damit die elektrische Energie und die mechanische Arbeit. Sie können praktisch vollständig in die Enthalpie oder die Innere Energie eines Systems umgewandelt werden. Die Exergie eines Systems ist damit die Energie, die sich nutzbringend in jede andere Energieform umwandeln lässt und daher der maximalen Arbeit entspricht, die das System leisten kann. Die Energie eines Systems lässt

sich jedoch nicht vollständig in elektrische Energie oder mechanische Arbeit umwandeln, da ein Teil der Gesamtenergie nicht frei umwandelbar ist. Dieser Teil, der nicht entropiefrei und damit nur in begrenztem Maß umwandelbar ist, wird als *Anergie* bezeichnet. Die Gesamtenergie eines Systems, aber letztlich auch jede Energieform selbst, setzt sich damit aus Exergie und Anergie (Gesamtenergie = Exergie + Anergie) zusammen [81, S. 153]. Beide Anteile können natürlich auch gleich null sein. Als neues Wort für den Begriff der „technischen Arbeitsfähigkeit“ schlug *Rant* den Begriff der Exergie im Jahr 1956 vor, nach dem der Vorschlag von *Grigull*, diese als *Ekthalpie* zu bezeichnen, nicht angenommen wurde [87]. Einer Hürde, die sich das *Exergie-Anergie-Konzept* noch heute stellen muss, ist die Verknüpfung zum Umgebungsbegriff: Wie bereits erwähnt, ist der Wert der Energie eines Systems von der Umgebung abhängig. Daher variiert der Exergie-Anteil eines Systems in Abhängigkeit seiner Umgebung. Die Schwierigkeit, für die Exergie eine passende Definition zu finden, liegt nun darin, dass sie die Umgebung mit einbezieht. Daher wurde eine *Standardumgebung* definiert, die auch als *thermodynamische Umgebung* bezeichnet wird und folgende Charakteristika aufweist [81, S. 153]: Zwischen den Teilchen der Umgebung besteht ein thermisches Gleichgewicht und es existieren keine Druckdifferenzen. Zwischen den einzelnen Bestandteilen des betrachteten Systems besteht ein stoffliches und chemisches Gleichgewicht, sodass sich aus der Umgebung keine Nutzarbeit (bei konstantem Druck: keine Nicht-Volumenarbeit) gewinnen lässt. Die Energie der so definierten thermodynamischen Umgebung ist damit exergielos. Das Konzept von Exergie und Anergie fügt sich nach diesen Übereinkünften sehr leicht in die bestehenden Konzepte der chemischen und physikalischen Thermodynamik ein. So lassen sich auch mit diesen beiden Begriffen die Hauptsätze der Thermodynamik formulieren [81, S. 156]:

*Erster Hauptsatz der Thermodynamik: „Bei allen Prozessen bleibt die Summe aus Exergie und Anergie konstant.“*

*Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik: „Bei allen real ablaufenden Prozessen wird Exergie in Anergie umgewandelt. Die vollständige Umwandlung von Anergie in Exergie ist unmöglich.“*

Die Bedeutung des Exergie/Anergie-Begriffs soll den konventionellen Energie/Entropie-Begriff nicht ersetzen, sondern lediglich die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik verdeutlichen. *Baehr* und *Kalelac* bekräftigen dies damit, dass Exergieverluste anschaulicher als die Entropieerzeugung sind [81, S. 157]. Es gilt jedoch zu beachten, dass der Anteil der Exergie eines Systems nicht der Freien Enthalpie entspricht, da die Exergie die Umgebung mit einbezieht. Die Freie Enthalpie dagegen ist eine Zustandsgröße, deren Betrag unabhängig der Umgebung ist. Im Hinblick auf die Anschlussfähigkeit des Exergie-Anergie-Konzepts an die Inhalte der Sekundarstufe II, gerade im Hinblick auf die Freie Enthalpie, scheint es am einfachsten, auf die Einführung dieser neuen Begriffe zu verzichten.

**Bedeutung der Energieentwertung für die Schulchemie:** Zahlreiche Studien der vergangenen Jahre haben gezeigt, dass Schüler Lernschwierigkeiten bezüglich der Energieerhaltung aufweisen, was maßgeblich dem Einfluss der Umgangssprache geschuldet ist. Die alltäglichen Vorstellungen über Energieerzeugung und Energieverbrauch können die Entwicklung eines ganzheitlichen Energieverständnisses im Sinne der abstrakten Betrachtungsebenen behindern, wenn sie nicht als Anlässe für Lernprozesse genutzt werden. *Schecker* und *Theyßen* [54] weisen darauf hin, dass im Physikunterricht die Energieentwertung im Vergleich zur Energieerhaltung zu kurz kommt, was auch auf den Chemieunterricht übertragen werden kann. *Duit* spricht sich daher bereits 1987 für eine Einführung der Grundideen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in allen Schulstufen aus [88]. *Schlichting* geht noch einen Schritt weiter und fordert die „Legalisierung der Entropie“ in der Sekundarstufe I in Gestalt

der Energieentwertung als Äquivalent zur Entropie [89]. Dieser Forderung kann und sollte der Chemieanfangsunterricht nach Ansichten des Autors nachkommen, da das Konzept der Energieentwertung wesentliche Beiträge zur Allgemeinbildung leistet. Ziele des Unterrichts über Energieentwertung sind daher:

1. **Verstehen des wissenschaftlichen Energie-Begriffs:** Die Entwertung von Energie knüpft an die Erfahrungswelt der Schüler an, die durch Worte wie Produktion, Herstellung, Verbrauch und Zerfall geprägt ist. Damit bildet das Entwertungskonzept ein Bindeglied zwischen der Umgangssprache und dem Konzept der Energieerhaltung, die mit Alltagserfahrungen schwierig zu belegen ist [88].
2. **Verstehen der Energieversorgung der Zukunft:** Da Energie nicht verbraucht, sondern stets entwertet wird, existiert in der Zukunft kein Problem mit der Energieversorgung. Die Frage der Schüler „Warum sollen wir Energie sparen, wenn sie doch erhalten bleibt?“ ist damit gerechtfertigt. Zu bedenken ist vielmehr, dass der Nutzwert der Energie bei allen Vorgängen abnimmt, was in Verbindung mit dem Wirkungsgrad von Prozessen, die zukünftig elektrischen Strom bereitstellen sollen, zu den Kernpunkten der Energiewende und der Energieversorgung der Zukunft gehört. Die ständige Entwertung von Energie wird auch als *destruktive Rolle des zweiten Hauptsatzes* bezeichnet [55, 88].
3. **Verstehen der Triebkraft chemischer Reaktionen:** Der erste Hauptsatz der Thermodynamik sagt lediglich aus, dass Energie weder erzeugt, noch vernichtet werden kann. Ein Energie-Konzept, das nur mit der Energie selbst argumentiert, kann nicht erklären, wie und weshalb Reaktionen in bestimmten Richtungen verlaufen. Dies ist ausschließlich mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und der Entropie möglich, wobei letztere auch als Triebfeder oder Triebkraft chemischer Reaktionen bezeichnet wird.
4. **Verstehen der Abläufe in der Welt:** Bezogen auf den Systembegriff lautet der erste Hauptsatz der Thermodynamik: Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems bleibt konstant. Offene Systeme sind jedoch nicht durch Energieerhaltung, sondern von einem ständigen Energiedurchfluss geprägt, wobei qualitativ hochwertige Energie hinein und qualitativ geringe Energie wieder heraus strömt. Dadurch ist es möglich, irreversible Prozesse entgegen ihrer Reaktionsrichtung ablaufen zu lassen. Oder einfach ausgedrückt: Jedes Lebewesen stellt ein komplexes und hochgradig geordnetes System dar. Diese Strukturbildung ist energetisch nur kompensierbar, wenn die Entropie der Umgebung zunimmt, was auch als *konstruktive Rolle des zweiten Hauptsatzes* bezeichnet wird. Das Wachstum und die Entwicklung aller Lebewesen ist damit nur dadurch realisierbar, weil die Verbrennung von qualitativ hochwertigen Energieträgern die Abgabe von Wärme, einer qualitativ niedrigen Energieform, bewirkt, durch die ein Zuwachs an Entropie in der Umgebung folgt [55, 88].

*Duit* merkt an, dass von den genannten Zielen die beiden Erstgenannten für Schüler der Sekundarstufe I zutreffen [88]. Diese können in der Sekundarstufe II als Grundlage und Fundament genutzt werden, weiteres Wissen aufzubauen, um den Zielbereich der Entwertung um die Punkte 3. und 4. zu erweitern. Dies geschieht vornehmlich durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und der damit verbundenen Einführung der Entropie als thermodynamische Größe. Aus Sicht des Autors sollte die Einführung der Entropie in der Sekundarstufe I in Form der Energieentwertung als nicht mehr zurück umwandelbare Wärme verstanden werden, wie dies auch *Duit* und *Schlichting* fordern [88, 89]. Der Wärmebegriff sollte jedoch nicht streng thermodynamisch als Prozessgröße, sondern vielmehr als Energieform im Sinne der Alltagssprache behandelt werden. Für den Chemieanfangsunterricht



ergibt sich damit ein einfaches und für Schüler leicht verständliches Energiebewertungskonzept. Dieses Konzept lässt sich durch einen kurzen Merksatz einfach beschreiben:

Bei allen Energieumwandlungen wird immer auch Wärme gebildet.

Huber und Habelitz-Tkotz kritisieren, dass das Entropiekonzept schon in der Sekundarstufe I genutzt werden sollte, um Fragen wie „Warum verdunstet Wasser aus einem Glas, ohne dass es erhitzt wird?“ oder „Warum löst sich Kaliumnitrat freiwillig in Wasser, obwohl der Lösevorgang endotherm ist?“ beantworten zu können [73]. Das konventionelle Energiebewertungskonzept kann einer solchen Forderung nicht nachkommen, da die Triebkraft einer chemischen Reaktion oder eines physikalischen Vorgangs nur durch die Entropie selbst erklärt werden kann. Diese ist jedoch zu abstrakt, um in der Sekundarstufe I unterrichtet zu werden, weshalb die mikroskopische Deutung der Entropie innerhalb dieses Konzepts in der Sekundarstufe II stattfindet. Zudem ist es fraglich, ob im Sinne der Allgemeinbildung, Fragen nach der Triebkraft chemischer Reaktionen in der Sekundarstufe I zweckmäßig sind und ob sie nicht zu einer Überforderung der Schüler führen. Sinnvoller scheint die Beantwortung lebenswichtiger Frage- und Problemstellungen im Hinblick auf Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen. Warum trotz der Energieaufnahme aus der Umgebung freiwillige Reaktionen stattfinden, dürften sich im Alltag die wenigsten Schüler fragen. Grundlegender ist vielmehr die Erkenntnis, dass es freiwillig ablaufende Reaktionen gibt, die Energie an die Umgebung abgeben (exotherm) oder Energie aus der Umgebung aufnehmen (endotherm), wodurch zunächst widerlegt wird, dass jedes System nach einem Energieminimum strebt.

### Die ontogenetische Entwicklung von Energievorstellungen

Der Energie-Begriff wird auf zwei verschiedenen Ebenen genutzt: Auf der phänomenologischen Ebene wird Energie durch Energieformen illustriert, die ineinander umwandelbar sind. Dieses Konzept reicht zunächst zur Beantwortung einfacher Frage- und Problemstellungen des Alltags aus. Die Thermodynamik definiert die Energie dagegen als eine abstrakte Größe, die durch allgemeingültige Konzepte für ein tieferes Verständnis sorgen soll. Bisher existieren jedoch noch keine Studien über die Verständnisenwicklung des Energie-Konzepts des Chemieunterrichts über die Zeit [90]. Lediglich für den Physikunterricht liegen derartige Ergebnisse vor: Das IPN Kiel untersuchte die Verständnisenwicklung des Energie-Konzepts an 1850 Schülern der Klassenstufen 6 bis 10 an einem Gymnasium [4]. Die Ergebnisse sind grafisch in Abb. 2.3 illustriert.

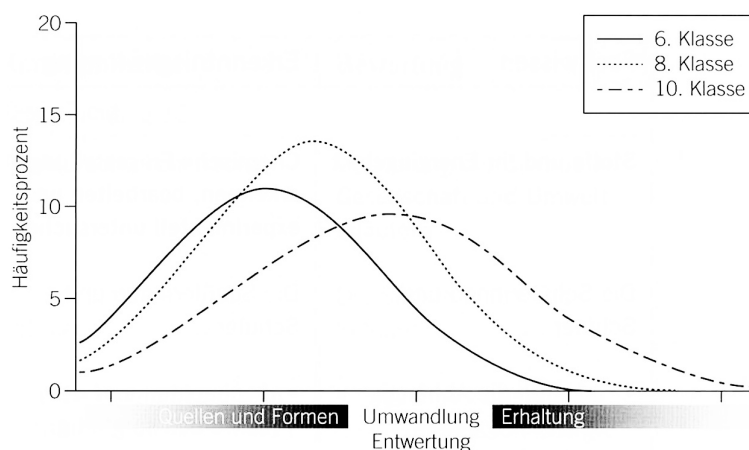


Abb. 2.3: Entwicklung des Energieverständnisses von Schülern der Sekundarstufe I [4]

Deutlich erkennbar ist, dass jüngere Schüler zwischen Quellen und Energieformen unterscheiden, selten jedoch Konzepte der Energieerhaltung nutzen. Dies ist verständlich, da der Energieerhaltungssatz erstmals im Physikunterricht angesprochen wird. Mit zunehmender Beschulung verschiebt sich das Verständnis hin zu einer Vorstellung über Energieumwandlungen und -entwertung und damit in Richtung des wissenschaftlich akzeptierten Energievorstellung. Diese Entwicklungsschritte gelten auch dann, wenn im Unterricht alle Aspekte der Energie-Quadrige gleichsam behandelt werden [33]. Die Kurve der Schüler der 10. Klasse entspricht nahezu einer Gleichverteilung. Daraus geht hervor, dass die Energieerhaltung mit Konzepten über Energieformen und deren Umwandlung ineinander verstanden wird und bei der Beschreibung von Phänomenen Konzepte der Energieerhaltung genutzt werden. Trotzdem gab es unter den getesteten Schülern auch Probanden, die lediglich Vorstellungen von Energiequellen und -formen nutzten. In einer weiteren vom IPN Kiel geführten Längsschnittstudie zur Entwicklung des Energieverständnisses wurden Schüler verschiedener Schulen der Jahrgangsstufe 6 über drei Jahre jeweils am Ende der Klassenstufe zu Kernthemen der Energie befragt [33]. Trotz unterschiedlicher interner Schulcurricula wiesen alle Schüler im Mittel ein ähnliches Verständnisniveau auf.

Verbesserungen hinsichtlich der Verständniseentwicklung über Energie und ihre Eigenschaften sind weniger auf der systematischen Ebene zu treffen, sondern vielmehr durch eine fachliche und inhaltliche Neustrukturierung zu erreichen.

Für die Verständniseentwicklung über Energie von entscheidender Bedeutung sind zunächst die Erfahrungen und Erlebnisse aus dem Alltag. Eine ganz wesentliche Rolle für die weitere Differenzierung hin zu einem tieferen, aber dennoch allgemeinen Verständnis über Energie spielt letztlich das Konzept der Energieentwertung. Dieses schließt nahtlos an das Konzept der Energieformen und deren Umwandlung ineinander an und bietet damit Möglichkeiten, die mit dem Energie-Begriff verbundenen Frage- und Problemstellungen aus dem Alltag zu erklären. Daher sollte in der Sekundarstufe I der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in Form der Energieentwertung vermittelt werden.

Die Einführung der Entropie, die als Vertiefung der Energieentwertung aufgefasst werden kann, sollte aufgrund ihrer Abstraktheit erst in der Sekundarstufe II erfolgen.

Die Weiterentwicklung des alltäglichen, phänomenologischen Energieverständnisses ist einfacher als es auf den ersten Blick scheinen mag. Zwar wird der Energieerhaltungssatz schon frühzeitig im Physikunterricht behandelt. Häufig wird das Entwertungsprinzip der Energie jedoch vernachlässigt, auch im Chemieunterricht. Dabei sind die Grundideen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik weniger abstrakt als die der Energieerhaltung. Denn auch im Alltag stehen für uns die Erhaltung und der Verbrauch nicht im Widerspruch. So wird Wasser für die verschiedensten Zwecke genutzt und damit verbraucht, ohne dass die Erhaltung des Wasser angezweifelt werden würde. Daher sollten Schüler keine Schwierigkeiten damit haben, dass Energie, wie auch das Wasser, quantitativ erhalten und qualitativ verändert werden kann [89]. Die Energieerhaltung und die Energieentwertung ergänzen sich daher und sollten nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Von Beginn der naturwissenschaftlichen Energiebildung an sollten alle Aspekte der Energie-Quadrige eine wichtige Rolle spielen und zusammenhängend unterrichtet werden. Dass das Prinzip der Energieentwertung ohne großen Aufwand im Unterricht berücksichtigt werden kann, betonte *Duit* schon 1987 [88]: Bei der Betrachtung von Energieumwandlungen muss die Aufmerksamkeit lediglich auch auf die (meist) unerwünschte Energieform Wärme gerichtet werden.

### 2.1.2 Konzeptionalisierungsansätze der Energie

Warren: „It must be taught in such a way that students know how to use it. If students see no use for the concept, or use it wrongly, they have not been taught energy.“ [91]

**Energie und Arbeit:** Die traditionelle Konzeptionalisierung des Energie-Begriffs bezeichnet die Energie als die *Fähigkeit, Arbeit zu verrichten* oder als *gespeicherte Arbeit*, was sich auch in den genannten Definitionen nach *Krug, Liebers* und *Atkins* wiederfindet. Dieser Ansatz wird von vielen Didaktikern zum Teil heftig kritisiert: Über den Kraftbegriff zum Arbeitsbegriff und dann zum Energie-Begriff zu gelangen, gleicht dem Newtonschen Erkenntnisweg: *Duit* betont daher, dass der naturwissenschaftliche Unterricht häufig rückwärtsgewandt ist und sich an historischen Entwicklungsstufen orientiert [92]. In einem modernen naturwissenschaftlichen Unterricht gelten diese Definitionen als überholt und nicht mehr zeitgemäß [73, 93] – und das in zweifacher Hinsicht.

Erstens stellt die traditionelle Konzeptionalisierung einen hausgemachten Stolperstein zwischen dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik dar: Energie ist notwendig, damit Prozesse ablaufen können. Die Energie selbst entscheidet jedoch nicht, welcher Prozess in Wirklichkeit abläuft. Diese Entscheidung kann nur durch die Betrachtung der Entropie getroffen werden. Die traditionelle Definition steht damit im didaktischen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Der Ausdruck, *Energie ist die Fähigkeit Arbeit, zu verrichten*, müsste diejenigen Schüler in ein geistiges Ungleichgewicht bringen, die auf der einen Seite lernen sollen, dass diese Fähigkeit stets erhalten bleibt (Energieerhaltung) und auf der anderen Seite durch jede Energieumwandlung abnimmt (Energieentwertung) [92].

Zweitens kann die traditionelle Konzeptionalisierung das Energieverständnis erschweren. Da der Kraft-Begriff dem Energie-Begriff voraus geht, kann er nicht als Stütze dienen. Zudem bietet die mechanische Arbeit auch keinen anschaulicheren Zugang zur Energie, da der Fokus zu sehr auf die mechanische Arbeit gelegt wird und die anderen Energieformen zunächst nicht auftauchen [55, 92]. Die traditionelle Definition legt zudem nahe, dass Energie und Arbeit zwei verschiedene Dinge seien. Selten bilden sich bei Schülern daher Verknüpfungen zwischen der Energie und der Arbeit aus, die über die traditionelle, formale Definition hinausgehen [11, S. 261]. *Huber* und *Habelitz-Tkocz* [73] sprechen außerdem von einer Zirkelschlussdefinition der Energie, die *Hilscher* wie folgt illustriert: Kombiniert man die Aussage *Arbeit = Form der Energieübertragung* mit der traditionellen Definition *Energie = Fähigkeit, Arbeit zu verrichten*, dann folgt: *Energie = Fähigkeit, Energie zu übertragen* [70].

Demnach ist mit der Definition, *Energie sei die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten* oder *Energie ist gespeicherte Arbeit*, zunächst keine einfache Beschreibung geglückt, zumal Schüler die Energie nachweislich nicht an erster Stelle mit Kraft oder Arbeit im physikalischen Sinne assoziieren, sondern vielmehr mit Vitalität und *Antriebskraft* verbinden. Zu bedenken ist außerdem, dass Schüler zunehmend eine Reihe von Vorstellungen über Energie mit in den Unterricht bringen: Man denke nur an Werbekampagnen großer Energieversorger, aber auch an die Energiewende und die Diskussionen rund um erneuerbare Energien; Themen, die durch die Medien in aller Munde sind. *Duit* fasst das Problem der traditionellen Konzeptionalisierung der Energie im naturwissenschaftlichen Unterricht wie folgt zusammen:

„Der traditionelle Weg muß vielmehr auf dem Hintergrund zweier didaktischer Elementarierungskriterien kritisch beurteilt werden, nämlich der 'Angemessenheit für die geistige [...] Struktur der Schüler' und der 'Entwicklungsfähigkeit für den Schüler'“. [92]

**Energie und Wärme:** Einem Bericht der UNESCO über die Vermittlung der Energie im naturwissenschaftlichen Anfangsunterricht ist zu entnehmen, dass die Energie in Ungarn beispielsweise als *Fähigkeit* eingeführt wird, *den Wärmezustand eines Körpers zu verändern*.

„The starting point is the ability to produce change in the warmth of a body [...]“. [94, S. 109]

Anschließend lernen die Schüler, dass die Energie eines Körpers auch durch die Einwirkung von Arbeit verändert werden kann. Dadurch wird ein Vermittlungskonzept verfolgt, das stark an der Thermodynamik orientiert ist. Da die Entwicklung des Verständnisses über Energie jedoch nachweislich über die verschiedenen Formen der Energie beginnt, ist eine Reduzierung auf Wärme und Arbeit nicht zu empfehlen.

**Energie verändert:** Etwas allgemeiner gefasst wird die Energie häufig auch als *Fähigkeit* beschrieben, *Änderungen zu verursachen* [55]. Daran ist fachlich zu kritisieren, dass die Energie selbst keine Änderungen hervorrufen kann, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll: Man stelle sich einen warmen Körper einer bestimmten Temperatur vor, dessen Umgebung die gleiche Temperatur aufweist. Die Wärmeenergie des Körpers kann aufgrund des thermischen Gleichgewichts zur Umgebung nicht genutzt werden. Erst wenn die Temperatur der Umgebung kleiner ist als die des Körpers, kann Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben werden. Die Wärmeenergie des Körpers an sich macht also keine Aussagen darüber, welche Veränderung in naher Zukunft eintreffen wird, sondern nur der Bezug der Energie zur Umgebung oder zu deinem anderen System kann eine solche Aussage treffen. Die Begründung dafür liefert stets der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Aus fachlicher Sicht scheint es daher nicht zweckmäßig und nicht mehr zeitgemäß, der Energie generelle oder spezielle Fähigkeiten zuzuschreiben.

Die Energie nimmt vielmehr die Rolle eines Buchhalters ein und die Entropie die Rolle eines Direktors: Der Direktor entscheidet, in welche Richtung sich die Firma entwickeln wird, während der Buchhalter darauf aufpasst, dass die Ausgaben stets so groß wie die Einnahmen sind. [8, 55]

**Energie als Fluidum:** Wenn sich die Energie nicht als Fähigkeit gedacht werden sollte, besteht weiterhin die Frage, was die Energie vom Wesen her ist. Die eingangs genannte Definition nach *Falk* und *Hermann* beschreibt die *Energie als quasi-stoffliches, strömungsfähiges Fluidum* [69]. In einem kritischen Artikel mit dem Titel „Should energy be illustrated as something quasi-material?“ verweist *Duit* auf die Vorteile einer Energievorstellung, die der Energie eine Substanzähnlichkeit beziehungsweise eine Quasi-Stofflichkeit zuschreibt [95]. Eine solche Vorstellung widerspricht dem fachlichen Energie-Begriff nicht generell. Zudem weist die Theorie der Quasi-Stofflichkeit Parallelen zum Energie-Begriff der Alltagssprache auf, in der Energie häufig als eine Art universeller Treibstoff assoziiert wird. Denkt man sich die Energie nun als unsichtbare Flüssigkeit, dann ergeben sich für den naturwissenschaftlichen Unterricht zwei wesentliche Folgen. Erstens wird der Energieerhaltungssatz anschaulich: Da Materie nicht aus dem Nichts entstehen kann, kann auch die Energie nicht entstehen beziehungsweise verschwinden.

*Duit*: „Wer sich Energie als einen unzerstörbaren Stoff denkt, hat eine tragfähige Basis zum Verständnis der Idee der Energieerhaltung gewonnen.“ [55]

Zweitens unterstützt eine stoffliche, als flüssiges Medium gedachte Energie die Vorstellung des Energietransportes zwischen verschiedenen Systemen. Zu bemängeln ist jedoch, dass das Konzept der Energie nicht stofflicher Natur ist, sondern auf mathematischen Zusammenhängen beruht. Diesen theoriebezogenen Begriff zu umgehen, liegt in der Natur des

Menschen, der bestrebt ist, „die gewisse Unbestimmtheit unseres Denkens über Energie mit Anschaulichkeit zu versehen“ [11, S. 90]. Die Vorstellung der Energie als ein quasi-stoffliches Fluidum kann daher allenfalls als Metapher genutzt werden, da sie keine Deutung der Energie repräsentiert [69].

Nach dem didaktischen Konzept des KPK ist ein Energiestrom immer an einen Strom einer anderen mengenartigen Größe geknüpft [54]. Daher werden von Beginn an keine Energieformen unterschieden, sondern Energieträger.

*„Treibstoffe, Brennstoffe, Nahrungsmittel und Elektrizität sind Energieträger. Energie ohne Träger gibt es nicht.“* [80, S. 9]

Eine Evaluationsstudie von *Starauschek* [96,97] belegt, dass der Ansatz des KPK das Energieverständnis gegenüber dem traditionellen Unterricht vor allem im Bereich der Wärmelehre verbessert [54]. Trotzdem verleitet die Quasi-Stofflichkeit sehr schnell dazu, Energie als etwas tatsächlich Existierendes zu denken, was im Widerspruch zum naturwissenschaftlichen Energie-Begriff steht. Außerdem lässt sich die stoffliche Energievorstellung schwierig mit der potentiellen Energie oder der Enthalpie (als Energie, die in den Stoffen enthalten ist) verknüpfen, da diese selbstverständlich auch negative Werte annehmen können, man denke nur an Standardbildungsenthalpien. Nach Ansichten des Autors lässt sich eine rein stoffliche Konzeptualisierung der Energie nicht mit den Kenntnissen eines modernen Chemieunterrichts decken.

**Energie als Bilanzierungsgröße:** Weniger anschaulich als die bisher beschriebenen Vorstellungsmöglichkeiten ist das fachwissenschaftlich korrekte, aber dennoch abstrakte Konzept der *Energie als mathematische Bilanzierungsgröße*. Die Abstraktheit der Energieerhaltung innerhalb der Quadriga der Energie erfährt in der mathematischen Deutung ihren Höhepunkt: So bedeutet Energieerhaltung nicht mehr nur die Konstanz der Energie eines Systems. Jede Änderung von Variablen innerhalb des betrachteten Systems führt zu einer Änderung der Gesamtenergie des Systems und damit zu einer entgegengesetzten Änderung der Gesamtenergie eines anderen Systems. Oder einfach: Wenn die Energie eines Systems abnimmt, muss die eines anderen Systems um den selben Betrag zunehmen. Als Bilanzierungsgröße stellt die Energie eine invariante, gedachte Menge dar, was sich auch im genannten Definitionsvorschlag von *Huber* und *Habelitz-Tkotz* wiederfindet. Ein Konzept, das auf der Mengenartigkeit der Energie aufbaut und in seinen Grundideen auf Einstein zurückgeht, wird von *Scheler* in [6,69] unter dem Titel „Energie als Tauschwert“ vorgestellt.

Nach *Warren*, der sich intensiv mit Schülervorstellungen zur Energie beschäftigte, sollte Energie ausschließlich über das abstrakte mathematische Konzept unterrichtet werden. Nach ihm sollte die Energie im naturwissenschaftlichen Anfangsunterricht wie folgt beschrieben werden:

*„Energy is the name of an important bit of mathematics that you will learn about if you ever study science or engineering at advanced level.“* [98]

Er untermauert seine Ansicht damit, dass die traditionelle Definition der Energie ein physikalisches Verständnis über Arbeit und Kraft voraussetzen und daher für die meisten Schüler und Lehrer zu abstrakt und formal ist [75, S. 6]. Als Basiskonzept im Chemieunterricht kann Energie jedoch nicht als ein Thema erklärt werden, das nur jenen Schülern zukommt, die sich gern tiefer mit Naturwissenschaften beschäftigen wollen. Zudem haben Schüler Schwierigkeiten damit, Energie als abstrakte Größe zu behandeln [55] und lehnen eine solche Ansicht sogar emotional ab.

### 2.1.3 Schlussfolgerungen für die Definition der Energie

Die Auseinandersetzung mit den vier Seiten der Energie und den verschiedenen Konzeptionalisierungsansätzen belegt die Vielschichtigkeit des Energie-Begriffs. Wie bereits eingangs festgestellt, kann es eine universelle, allumfassende und für jedermann verständliche Definition dieser Größe daher nicht geben. Trotzdem lassen sich aus den Merkmalen der Energie, die durch die Energie-Quadrige zusammengefasst werden, und den Konzeptionalisierungsansätzen der fachdidaktischen Forschung einige wesentliche Merkmale der Energie herausstellen.

**Entwicklung einer zeitgemäßen Definition:** Der Energie-Begriff beschreibt zunächst auf fachwissenschaftlicher, abstrakter Ebene eine Größe, die bei allen Prozessen erhalten bleibt. Lediglich ihr Verwendungswert wird im Laufe der Zeit immer kleiner. Als Knotenpunkt zwischen den Naturwissenschaften ist das Energie-Konzept auf eine Definition oder Beschreibung angewiesen, die sich in Chemie, aber auch in Physik und in Biologie einsetzen lässt. Mit diesem Ziel und der Zuhilfenahme des in diesem Kapitel aufgestellten Kriterienkatalogs wird die folgende Definition für die Energie vorgeschlagen:

Energie ist notwendig, damit Prozesse ablaufen können. Sie kann weder erschaffen, noch vernichtet, sondern nur von einer Energieform in eine andere umgewandelt werden.

Die Definition orientiert sich in ihrem letzten Teil an dem Vorschlag von *Huber* und *Habelitz-Tkotz* [73], jedoch ist diese nun nicht mehr als Nominaldefinition, sondern als Realdefinition formuliert. Zudem wird auf die Betonung der Mengenartigkeit der Energie als Erhaltungsgröße verzichtet. Auf diese Weise wird eine Definition der Energie in Form einer Beschreibung erhalten, die den Energieerhaltungssatz und das Konzept der Energieumwandlungen beinhaltet und Energie als Notwendigkeit, nicht aber als Verursacher für den Ablauf von Prozessen illustriert.

**Kritik an der aufgestellten Definition:** Der *Alltagsbegriff Energie* ist nicht zwangsläufig dafür notwendig, dass Prozesse ablaufen. Energie meint in der Umgangssprache vielmehr Vitalität und Power und damit auch Kraft, im Sinne von Antriebskraft und Motivation, aber auch im Sinne von körperlicher Kraft und Tätigkeit. Nach Ansichten des Autors sollte die Schuldefinition der Energie die Alltagsassoziationen aufgreifen und in den Kontext der Naturwissenschaften integrieren.

**Entwicklung einer schülernahen Definition:** Verzichtet man auf einen streng ausgefeilten Arbeitsbegriff im Sinne der klassischen Physik, dann lässt sich die Energie sehr wohl als *Fähigkeit, Arbeit zu verrichten* beschreiben, was letztlich nichts anderes meint als: Energie ist notwendig, damit Prozesse ablaufen. *Energie als Fähigkeit, Arbeit zu verrichten* meint dann auch, dass Energie benötigt wird, um aktiv zu sein, sowie geistige und körperliche Tätigkeiten ausführen zu können, um also beispielsweise Gegenstände anzuheben, Dinge in einer bestimmten Höhe zu halten oder weite Strecken zu laufen. Unter dieser Maßgabe kann der Kritik Rechnung getragen werden, dass die traditionelle Formulierung durch den Arbeitsbegriff allzu sehr auf die mechanische Energie beschränkt wäre. Denn gerade, wenn man den Arbeitsbegriff nicht wie die klassische Physik versteht, sondern vielmehr als Alltagsbegriff, dann ist die Definition auch ohne Vorkenntnisse anschlussfähig für die Inhalte des Chemieunterrichts. Erweitert man diese Definition mit dem zweiten Teil der oben vorgeschlagenen Variante, dann widerspricht die Aussage, *Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten*, auch nicht dem Energieerhaltungssatz, da explizit auf die Unzerstörbarkeit der Energie hingewiesen wird. Daraus ergibt sich eine schüler- und alltagsnahe Definition der

Energie für den naturwissenschaftlichen Unterricht im Allgemeinen, die als Grundlage für das hier vom Autor vorgestellte Energie-Konzept dienen soll.

Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten. Sie kann weder erschaffen, noch vernichtet, sondern nur von einer Energieform in eine andere umgewandelt werden.

Die Definition klärt jedoch nicht, wieso die Energie stets gleich bleibt, aber ihre Fähigkeit Arbeit zu verrichten, abnimmt. Dies ist aus Sicht des Autors auch nicht notwendig, da es sich um eine Definition und nicht um einen Steckbrief handelt. Zudem spielt das Konzept der Energieentwertung vor allem in Physik und in Chemie eine wichtige Rolle. Daher verliert die Energieentwertung auch dann nicht an Bedeutung, wenn diese nicht von der Definition aufgegriffen wird. Wie bereits erwähnt, stellt die traditionelle Formulierung aus fachdidaktischer Sicht eine Zirkelschlussdefinition dar. Die sich aus dem Wortlaut der Definition ergebende Kritik kann ebenfalls entkräftet werden: Der Zirkelschluss ist aus didaktischer Sicht sicher nicht wünschenswert. Im naturwissenschaftlichen Unterricht der Sekundarstufe I sollte dieser jedoch keine Schwierigkeiten bereiten, da dieser vermutlich den allerwenigsten Schülern auffällt. Sollte dennoch ein Schüler auf diesen Punkt aufmerksam werden, dann wurde das Arbeits- sowie das Energie-Konzept ohnehin durchdrungen und verinnerlicht.

**Möglichkeiten der aufgestellten Definition:** Rückblickend auf die von *Duit* formulierten Probleme der traditionellen Definition (Angemessenheit für die geistige Entwicklung, Entwicklungsfähigkeit für den Schüler; siehe Abschnitt 2.1.2) ergeben sich aus der vom Autor vorgeschlagenen schülernahen Definition Möglichkeiten für den Energie-Begriff im Chemieunterricht. Denn gerade dann, wenn der Arbeitsbegriff nicht im Sinne der klassischen Physik verstanden wird, ist die Formulierung *Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu verrichten* für die geistige Entwicklung der Schüler angemessen. Sie orientiert sich an der Umgangssprache und dem Alltagsverständnis von Arbeit. Daraus ergeben sich Entwicklungsmöglichkeiten im Unterricht, wenn man die Kritikpunkte der traditionellen Formulierung nicht negativ auslegt, sondern positiv und gewinnbringend nutzt: So lassen sich im Unterricht klare Unterschiede zwischen dem Alltagsbegriff und der wissenschaftlichen Betrachtung von Energie und Arbeit herausarbeiten. Weiterhin lässt sich der Fokus von der Energieform Arbeit gerade im Chemieunterricht auf weitere Energieformen lenken. Man denke beispielsweise an Wärme und Licht, die bei vielen klassischen Experimenten der Einführung der chemischen Reaktion auftreten. Zudem führt der Chemieunterricht die Energie ein, die in Stoffen enthalten ist. Damit kann der Kritik Rechnung getragen werden, die Definition würde den Fokus zu sehr auf die mechanische Arbeit legen.

## 2.2 Die Energie der Stoffe

Im Gegensatz zum Physikunterricht, der sich vornehmlich mit Energieumwandlungen, nicht aber mit Stoffumwandlungen beschäftigt, legt die Chemie ihr Hauptaugenmerk auf die Bildung neuer Stoffe und dem damit verbundenen Energieumsatz. Erste energetische Fragestellungen tauchen im Chemieunterricht meist bei der Behandlung der Phasenübergänge sowie den exothermen und endothermen Reaktionen auf. Ein Blick in aktuelle Schul- und Lehrbücher sowie in fachdidaktische Zeitschriften legt schnell offen, dass man sich uneinig ist, wie die Energie der Stoffe zu benennen ist und wie diese gedacht wird.

*Chemie 8 MV: „In allen Stoffen unserer Umwelt ist Energie als chemische Energie gespeichert. Durch chemische Reaktionen kann ein Teil dieser Energie in andere Energieformen umgewandelt werden.“ [99, S. 49]*

*Chemie plus: „Alle Stoffe besitzen chemische Energie. Diese wird bei chemischen Reaktionen zum Teil in andere Energieformen umgewandelt, beispielsweise in thermische, mechanische oder elektrische Energie.“ [100, S. 81]*

*Chemie heute: „Die chemische Energie einzelner Stoffe kann nicht gemessen werden, wohl aber ihre Änderungen der chemischen Energie. Die bei einer Reaktion abgegebene oder aufgenommene Energie entspricht daher dem Unterschied zwischen der chemischen Energie der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte. Diesen Energiebetrag nennt man Reaktionsenergie.“ [101, S. 64]*

Freude und Snurr verstehen unter der chemischen Energie vielmehr die Reaktionswärme, die durch die Neuverknüpfung von Teilchen an die Umgebung freigesetzt wird [102]. Huber und Habelitz-Tkocz verzichten stattdessen auf den Begriff der chemischen Energie und schlagen vor, die Energie der Stoffe als Innere Energie einzuführen [73], die die Autoren wie folgt definieren:

*„Innere Energie: Gesamte in einem ruhenden System vorhandene Energie.“ [73]*

Die folgenden Auszüge aus zwei Schulbüchern für die Sekundarstufe II weisen jedoch darauf hin, dass die chemische Energie ein Teil der Inneren Energie ist:

*„Die innere Energie  $u$  umfaßt vereinfacht die drei Energieformen Kernenergie  $u_K$ , chemische Energie  $u_{ch}$  und thermische Energie  $u_{th}$ .“ [103, S. 5]*

*„Die gesamte Energie der Ausgangsstoffe fasst man unter dem Begriff der inneren Energie  $U$  zusammen. Neben der chemischen Energie gehört dazu insbesondere auch ihre thermische Energie.“ [104, S. 124]*

Die Uneinigkeit über die Vorstellungen zur Energie der Stoffe stellt für das Energie-Konzept im Allgemeinen didaktische Hürden dar. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Begriffe *chemische Energie*, *Innere Energie* und *Enthalpie* näher beleuchtet. Ziel ist es, ein Fachwort für die Energie der Stoffe zu erklären, das einerseits dem aktuellen Forschungsstand entspricht und andererseits einen einfachen Zugang für Schüler bietet.

### 2.2.1 Die chemische Energie

Der Begriff der chemischen Energie geht auf *Ostwald* zurück, der diesen im Jahr 1893 in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie, zusammen mit der Inneren Energie, definierte [102].

*„Die Formen, in welchen die Energie erscheint, lassen sich in fünf Gruppen einteilen, diese sind: Mechanische Energie, Wärme, elektrische und magnetische Energie, chemische und innere Energie, strahlende Energie.“ [105, S. 11]*

Damit beschreibt *Ostwald* die chemische und die Innere Energie als Energieformen. Beide werden zunächst in einer Gruppe genannt, später differenziert er die Begriffe jedoch, um sie voneinander unterscheidbar zu machen. Er schreibt zur Inneren Energie:

*„Denken wir uns nun von der gesamten Energie, welche ein Körper besitzt, den Anteil entfernt, welcher entfernbar ist, denken wir ihn also in Ruhe, unelektrisch und von gleichem Druck und gleicher Temperatur wie die Umgebung, so wird er noch eine bedeutende Energiemenge enthalten, welche unter den gegebenen Umständen ihm nicht entzogen werden kann. Diesen Betrag nennen wir seine innere Energie.“ [105, S. 52]*



Der chemischen Energie misst *Ostwald* eine höhere Bedeutung zu und meint, dass der Zweck der Thermochemie allein darin liegen würde, Kenntnisse der chemischen Energie zu vermitteln [105, S. 52]. Dabei nimmt die chemische Energie selbst zwei wesentliche Funktionen ein:

*„Einmal ist die chemische Energie eine ausgezeichnete Dauerform der Energie; ein Stück Kohle oder Schwefel kann viele Jahrtausende in der Erde liegen, ohne dass die Energie, die es bei seiner Verbrennung liefert, sich irgend vermindert. Zweitens aber ist die chemische Energie eine der konzentriertesten Formen der Energie. [...] Es giebt keine andere Energieform, welche diese beiden Eigenschaften der bequemen Aufbewahrung und der grossen Anhäufung in kleinem Raum und kleiner Masse, wodurch ein bequemer Transport ermöglicht wird, auch nur annähernd in dieser Masse vereinigt, wie die chemische Energie.“* [105, S. 53]

Trotz dieser umfassenden Beschreibungen der chemischen Energie ist mit dem heutigen Energieverständnis nicht eindeutig zu identifizieren, was sie eigentlich darstellt und wie sie als mathematische Größe im Sinne der Thermodynamik zu verstehen ist. Nach *Ostwalds* Worten scheint die chemische Energie eine Art Mysterium zu sein, das in Stoffen speicherbar ist und in jede andere Energieform umgewandelt werden kann. Diese Vorstellung ist sehr ähnlich auch bei *Rudrich* zu finden, wie folgender Auszug belegt:

*„In Holz ist chemisch gebundene Energie gespeichert. Auch in unserer Steinkohle finden Sie chemisch gebundene Energie.“* [106, S. 431]

Aktuelle, wissenschaftliche Definitionsansätze in Lehrbüchern der angewandten Thermodynamik versuchen dagegen, die chemische Energie nicht nur makroskopisch, sondern auch mikroskopisch zu deuten, wobei sich diese Ansätze zumeist auf die Elektronenhüllen der beteiligten Atome beziehen.

*„Die chemische Energie ist ihrer Natur nach potenzielle elektrische Energie zwischen den Atomhüllen und Atomkernen in Molekülen.“* [107, S. 218]

Die bisher erwähnten Ansätze stellen die chemische Energie dem Energieinhalt eines Stoffes gleich. Nach *Schlösser* ist der Energieinhalt jedoch der Inneren Energie gleichzusetzen [93]. Daher ist seiner Ansicht nach die chemische Energie dagegen vielmehr an Stoffumsätze und den damit verbundenen Änderungen der Teilchenzahlen verknüpft. Nach diesem Konzept soll die chemische Energie im Gegensatz zur Inneren Energie als ein Mittel zur Deutung energetischer Vorgänge bei Reaktionen verstanden werden. Folgendes Szenario wird zur Verbildlichung dieser Vorstellung angeführt:

*„Eine gespannte Feder und ein chemisches System besitzen eine bestimmte Innere Energie. Je nach den Versuchsbedingungen kann beispielsweise die gespannte Feder sich durch die Energieform Druck- oder Bewegungsenergie, das chemische System dagegen, das zu einer spontanen Reaktion befähigt sei, kann sich durch die Energieform chemische Energie 'äußern'.“* [93]

Die chemische Energie stellt damit nicht diejenige Energie dar, die in Stoffen gespeichert ist, sondern vielmehr die Reaktionsenergie. Da diese an die Veränderung von Stoffen geknüpft ist, kann die chemische Energie nach *Schlösser* durch die Gleichung (Gl.) 2.1 ausgedrückt werden. Dabei steht  $\mu$  für das chemische Potential des jeweiligen Stoffes und  $\delta N_i$  für die Änderung der Teilchenzahl.

$$E_{chem} = \mu_i \cdot \delta N_i \quad (2.1)$$

Eine ähnliche Auffassung vertreten *Finke* und *Schmidt*, die die chemische Energie ebenfalls nach Gl. 2.1 definieren, diese jedoch nicht allein als Reaktionsenergie ansehen, sondern als

einen Teil der Energieänderung während einer Reaktion [108]. Die Autoren erweitern dazu die thermodynamische Definition der Inneren Energie (Gl. 2.2) zu Gl. 2.3.

$$\Delta U = Q + W \quad (2.2)$$

$$\Delta U = Q - p\Delta V + \sum \mu_i \Delta N_i + \sum W_i \quad (2.3)$$

Von der Behauptung abgesehen, der dritte Term der rechten Seite in Gl. 2.3 würde für die chemische Energie stehen, gilt es nun aus rein thermodynamischer Sicht zu klären, was unter diesem zu verstehen ist. Dazu ist es notwendig, die klassische Thermodynamik zu verlassen und zur statistischen Thermodynamik zu wechseln.

*Exkurs zur Boltzmann-Verteilung:* Man stelle sich ein System wahllos angeordneter, voneinander unterscheidbarer Teilchen vor, deren Anzahl  $N$  beträgt. All diese Teilchen sollen sich gegenseitig nicht beeinflussen und unabhängig voneinander existieren können. Als dritte Rahmenbedingung sei die Gesamtenergie des Systems bekannt. Im Sinne der Boltzmann-Verteilung kann ein jedes Teilchen nun einen Energiezustand  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots$  besetzen [83, S. 93]. Die Gesamtenergie aller Teilchen kann folglich mathematisch ausgedrückt werden, siehe Gl. 2.4.

$$E = \sum \epsilon_i N_i \quad (2.4)$$

Diese Randbedingung kann auch als Änderung durch  $\Delta$  definiert werden [109, S. 310]. Die erhaltene Gl. 2.5 ähnelt der von *Schlösser, Finke* und *Schmidt* favorisierten Darstellung der chemischen Energie aus Gl. 2.1 und 2.3 sehr.

$$\Delta E = \sum \epsilon_i \Delta N_i \quad (2.5)$$

Einfach ausgedrückt besagt Gl. 2.4, dass sich die Gesamtenergie eines Systems aus dem Produkt der Energiezustände der Teilchen und ihrer Anzahl ergibt. Die Änderung der Gesamtenergie, siehe Gl. 2.5, entspricht folglich der Änderung der Produkte aus den Energiezuständen der Teilchen und ihrer Anzahl.

*Chemische Energie und Freie Enthalpie:* Zur Beschreibung von Energiezuständen von Teilchen existiert in der klassischen Thermodynamik die Größe des chemischen Potentials  $\mu$ , das bei konstantem Druck und konstanter Temperatur der Freien Enthalpie entspricht. Das chemische Potential eines gesamten Systems ist damit abhängig von der Temperatur, der jeweiligen Phase, der chemischen Zusammensetzung und den Molenbrüchen aller Komponenten. Die Freie Enthalpie  $G$  lässt sich nach Gl. 2.6 berechnen. Sie entspricht der Energie, die in der geordneten Bewegung und Anordnung aller Teilchen im System vorhanden ist [72, S. 188].

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (2.6)$$

Für die Änderung der Freien Enthalpie ergibt sich die folgende Gleichung.

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i \quad (2.7)$$

Daraus wird ersichtlich, dass die Autoren *Schlösser, Finke* und *Schmidt* in die Änderung der Freien Enthalpie die chemische Energie hinein interpretieren. Mit einem Blick auf den in der Schule zu vermittelnden Energie-Begriff erübrigt sich ein Konzept zur Energie der Stoffe, das auf dem chemischen Potential aufbaut, da dieses ausschließlich in der Hochschulausbildung thematisiert wird. Denn die Einführung eines Begriffs im Chemieanfangsunterricht,

der selbst durch die Absolvierung eines Chemie-Leistungskurses nicht nachvollzogen werden kann, hat keinen Allgemeinbildungsgehalt und sollte demnach nicht unterrichtet werden. Aus didaktischer und fachwissenschaftlicher Sicht sollte auf den Begriff der chemischen Energie daher verzichtet werden und zunächst ein einfacher Begriff für die Energie der Stoffe gefunden werden, der sich im Curriculum durch die Einführung thermodynamischer Größen ausbauen lässt.

Trotz der scheinbar einfachen Bezeichnung der chemischen Energie als die Energie der Stoffe sollte es nicht Ziel einer ganzheitlichen Energiebildung sein, ein Gerüst aus Vokabeln zu errichten, das sich im Zuge der Sekundarstufe I nicht vollständig aufbauen lässt.

Abschließend sei zur Debatte um das Konzept der chemischen Energie im Schulunterricht auf ein Zitat von *Job* verwiesen:

*„Der Begriff (die chemische Energie) ist nützlich, wenn es um eine grobe Orientierung geht, erweist sich als widerspenstig, wenn man ihn streng zu fassen sucht. Im physikalischen Jargon ist er brauchbar, im physikalischen Kalkül überflüssig, zum physikalischen Verständnis hinderlich. Überlegen wir, was wir den Schülern am liebsten antun.“ [110]*

### 2.2.2 Die Innere Energie

Die gesamte Energie eines Systems wird in der Thermodynamik durch die Innere Energie  $U$  beschrieben. Die Innere Energie eines Systems kann jedoch nicht bestimmt werden, lediglich Energieumsätze durch Prozesse sind messbar. Trotzdem ist es möglich, den Energiezustand eines Systems mikroskopisch zu deuten: Betrachtet man ein isoliertes System und blendet damit die Umgebung aus, dann entspricht die Innere Energie der Gesamtheit der potentiellen und kinetischen Energie aller Teilchen, siehe Gl. 2.8.

$$U = E_{kin} + E_{pot} \quad (2.8)$$

Nach dem *Boltzmann*-Gesetz verteilt sich die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems auf alle Teilchen, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass Zustände höchster Energie besetzt werden, sehr klein ist. Die Energie eines einzigen Teilchens ergibt sich aus dessen kinetischer Energie  $E_{kin}$  und dessen potentieller Energie  $E_{pot}$ . Erstere setzt sich aus der ungeordneten und der geordneten **Translations**bewegung zusammen, sowie aus der in **Rotationen** und **Vibrationen** gespeicherten Energie. Letztere wiederum setzt sich aus der Abstoßung und der Anziehung zu umgebenden Teilchen  $E_{pot-H}$ , die maßgeblich durch die **Elektronen**hüllen beeinflusst werden, und der **Kern**energie  $E_{pot-K}$  zusammen. Bei zusammengesetzten Teilchen kommen noch die Bindungsenergien hinzu. Da sich die Innere Energie aus der Gesamtheit der Energien aller Teilchen ergibt, folgt für die Innere Energie  $U$  die Gl. 2.9.

$$U = \sum E_{kin} + \sum E_{pot-H} + \sum E_{pot-K} \quad (2.9)$$

Aus der thermodynamischen Sicht gibt es damit keine Größe, die der Konzeption einer chemischen Energie, wie sie beispielsweise durch *Ostwald* beschrieben wird, nahe kommen würde. Die Vorstellungen der kinetischen und potentiellen Energien der Teilchen reichen zur vollständigen Beschreibung des Energieinhaltes eines Systems völlig aus. Neben ihrer Funktion, den gesamten Energiegehalt eines Systems zu beschreiben, dient die Innere Energie als Grundlage für die Formulierung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems bleibt stets konstant.

Die Innere Energie eines Systems kann sich dann jedoch ändern, wenn es im Austausch mit der Umgebung steht: Wird an einem gedachten System Arbeit ( $W$ , engl.: *work*) verrichtet oder wird Wärme ( $Q$ ) aufgenommen beziehungsweise abgegeben, dann verändert sich der Druck, das Volumen, die Temperatur oder dessen Zusammensetzung. Es gilt:

„Die von einem System mit seiner Umgebung ausgetauschte Summe von Arbeit und Wärme ist gleich der Änderung der inneren Energie des Systems.“ [83, S. 24]

Dieser Zusammenhang wird durch Gl. 2.10 symbolisch abstrahiert.

$$\Delta U = Q + W \quad (2.10)$$

Ein System kann Energie in Form von Wärme mit seiner Umgebung austauschen. Danach wird Wärme als ein Prozess und nicht als Zustand charakterisiert. Ein solcher, wenn man diesen als *Wärmezustand* beschreiben möchte, ergibt sich aus der kinetischen Energie der Teilchen des Systems und kann sich durch chemische Reaktionen verändern. Ein Beispiel: Bei einer exothermen Reaktion wird beispielsweise durch die Neuverknüpfung der Teilchen potentielle Energie der Elektronen aus den Elektronenhüllen in kinetische Energie der Teilchen umgewandelt und als Folge bewegen sie sich schneller. Da sich die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Teilchen eines Gases proportional zur Wurzel aus der Temperatur verhält (und umgekehrt) [84, S. 26], steigt mit Zunahme der kinetischen Energie der Teilchen die Temperatur des Systems an. Nach dem Nullten Hauptsatz der Thermodynamik ist ein System bestrebt, im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung zu stehen. Deshalb zielen offene und geschlossene Systeme darauf ab, einen Temperaturengleich zwischen System und Umgebung zu erreichen. Ein Teil der Inneren Energie des Systems wird damit in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben, bis beide die gleiche Temperatur haben und sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Daher sollte eher von der thermischen Energie eines Systems als vom Wärmezustand gesprochen werden<sup>4</sup>.

Neben Wärme kann ein System auch durch Arbeit Energie mit der Umgebung austauschen. Diese kann mechanischer Natur sein und wird dann meist in Form von Volumenarbeit an oder von der Umgebung verrichtet. Da nach der klassischen Physik Arbeit eine Abstraktion einer wirkenden Kraft in eine bestimmte Richtung darstellt, sind auch der elektrische Strom oder elektromagnetische Strahlung unter dem Begriff *Arbeit* zu subsumieren.

Chemische Reaktionen, die von einer Gasbildung begleitet werden, verrichten an der Umgebung **Volumenarbeit**. Nach dem Gesetz für ideale Gase lässt sich unter der Prämisse, dass der äußere Druck zu jedem Zeitpunkt konstant ist, die Volumenarbeit nach Gl. 2.11 berechnen.

$$W_{Vol} = -p_{ex}\Delta V \quad (2.11)$$

Das negative Vorzeichen der Volumenarbeit  $W_{Vol}$  gibt dabei an, dass die Innere Energie  $U$  kleiner wird, wenn gegen den äußeren Druck  $p_{ex}$  Arbeit verrichtet wird. Bei realen Prozessen ist es natürlich so, dass ein entstehendes Gas dann expandiert, wenn der Druck im System größer ist als der Außendruck, sodass sich die Systemgrenze verschiebt und damit Arbeit an der Umgebung verrichtet wird. Die Teilchen wandeln dazu potentielle Energie in

---

<sup>4</sup>Aus fachwissenschaftlicher Sicht ist Wärme immer als Prozess zu betrachten. Für den Schulunterricht ist diese Konzeption allerdings sehr abstrakt. Im Alltag ist Wärme vielmehr ein Zustand. Im Folgenden wird daher zwischen Wärme als Prozess und Wärme als Zustand unterschieden und jeweils angegeben, welche Vorstellung genutzt wird.

kinetische Energie um. Als Folge des Treffens auf die Systemgrenze wird Wärme dissipativ an die Umgebung abgegeben<sup>5</sup>.

Neben der Volumenarbeit kann ein System auch Energie in Form von elektrischen Strom, mechanischer Arbeit oder elektromagnetischer Strahlung mit der Umgebung austauschen. Diese Energieformen können als **Nicht-Volumenarbeit**  $W_{\neq Vol}$  zusammengefasst werden. Damit setzt sich die Arbeit aus der Volumenarbeit und der Nicht-Volumenarbeit nach Gl. 2.12 zusammen.

$$W = -p_{ex}\Delta V + W_{\neq Vol} \quad (2.12)$$

Die in Gl. 2.10 definierte Änderung der Inneren Energie lässt sich damit differenzieren, sodass sich Gl. 2.13 ergibt.

$$\Delta U = Q - p_{ex}\Delta V + W_{\neq Vol} \quad (2.13)$$

*Innere Energie und das chemische Potential:* Betrachtet man den Energieinhalt eines offenen Systems unter Einbeziehung des chemischen Potentials der im System befindlichen Stoffe unter der Annahme, dass eine vollständig irreversible Reaktion abläuft, dann ist das Produkt aus der Stoffmenge der Ausgangsstoffe und deren chemischen Potentials gleich Null, da sich alle Ausgangsstoffe umgesetzt haben.

$$\mu_{AS}n_{AS} = 0 \quad (2.14)$$

Für die Reaktionsprodukte gilt damit Gl. 2.15, wonach das Produkt aus der Stoffmenge und des chemischen Potentials ungleich Null sein muss.

$$\mu_{RP}n_{RP} \neq 0 \quad (2.15)$$

Vergleicht man nun die Summe der Produkte der Stoffmengen und der chemischen Potentiale der Ausgangsstoffe mit denen der Reaktionsprodukte, dann können diese aufgrund des Energieumsatzes und des Energieaustausches mit der Umgebung nicht gleich sein. Es folgt Gl. 2.16.

$$\sum \mu_{AS}n_{AS} \neq \sum \mu_{RP}n_{RP} \quad (2.16)$$

Dies gilt auch im Falle einer Reaktion, die in einem abgeschlossenen System abläuft, das keinen Stoff- oder Energieaustausch mit der Umgebung zulässt. Eine Änderung der Zusammensetzung eines abgeschlossenen Systems und der damit verbundenen Variation der chemischen Potentiale hat damit keinen Einfluss auf die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems, da keine Wärme oder Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Selbst bei geschlossenen oder offenen Systemen führt eine Änderung des Produktes aus dem chemischen Potential und der Teilchenzahl nicht zu einer Änderung der Inneren Energie. Es sind immer die daraus folgenden Wärme- oder Arbeitsprozesse, die dafür verantwortlich sind. Das chemische Potential allein, das von einigen Autoren auch als chemische Energie bezeichnet wird, ist damit ungeeignet, um als Energie der Stoffe interpretiert zu werden.

**Möglichkeiten und Grenzen der Inneren Energie:** Im Gegensatz zum chemischen Potential und zur chemischen Energie kann die Innere Energie als thermodynamische Grundgröße zur energetischen Beschreibung chemischer Reaktionen und physikalischer Vorgänge genutzt werden. Es ist nicht möglich, den Energiegehalt eines Systems zu bestimmen.

<sup>5</sup>Neben der Expansion bei konstantem äußeren Druck werden weiterhin die isotherme und die adiabatische Expansion unterschieden.

Dennoch sind mit Hilfe der Größen  $Q$ ,  $W_{\text{Vol}}$  und  $W_{\neq\text{Vol}}$  Aussagen über die Änderung der Inneren Energie möglich. **Problematisch wird es jedoch dann, wenn das System selbst expandiert oder komprimiert wird.** Daher sind Beschreibungen realer Prozesse mit der Zustandsgröße des Ersten Hauptsatzes oft sehr schwierig, **da die Änderung der Inneren Energie zwar die Volumenarbeit erfasst, nicht aber die Änderung des Systemvolumens bei konstantem äußeren Druck einschließt** [109, S. 69]. Zur Illustration dieses Problems folgen drei Beispiele.

1. Möchte man Eis zum Schmelzen bringen, dann muss die Schmelzwärme zugeführt werden. Dabei erhöht sich die Temperatur des Wassers so lange nicht, bis der Phasenübergang vollständig abgelaufen ist. Während dieses Vorgangs nimmt aufgrund der höheren Dichte des flüssigen Wassers das Volumen ab. Zusätzlich zum durch Wärme zugeführten Energiebetrag verrichtet die Umgebung am Wasser damit auch Arbeit [109, S. 69]. Dieser zusätzliche Energiebetrag entspricht der Volumenarbeit  $pV$ .
2. Brennt eine Kerze, dann wird während des Prozesses festes Wachs in flüssiges Wachs überführt, um dieses anschließend am Docht zu verdampfen. Die zur Verflüssigung notwendige Energie wird in Form von Wärme aus der Flamme bereitgestellt. Ein Teil dieser Energie wird jedoch nicht als latente Wärme aufgenommen, sondern dazu benötigt, um Volumenarbeit gegen den äußeren Luftdruck zu verrichten, da flüssiges Wachs ein größeres Volumen einnimmt als das feste Wachs [109, S. 69]. Dieser zusätzliche Energiebetrag entspricht der Volumenarbeit  $pV$ .
3. Löst man eine Brausetablette in Wasser, dann benötigt die Reaktion Energie in Form von Wärme aus der Umgebung, um freiwillig abzulaufen. Das dabei entstehende Gas muss Volumenarbeit an der Umgebung verrichten. Daher entspricht die Zunahme der Inneren Energie nicht der aufgenommenen Wärmeenergie, denn ein Teil dieser wird als Volumenarbeit wieder an die Umgebung zurückgeführt. Oder: Löst man eine Brausetablette in einem System mit konstantem Volumen (isochor), dann kann das entstehende Kohlenstoffdioxid keine Volumenarbeit an der Umgebung verrichten. Die Reaktion kommt vorzeitig zum Erliegen und es wird weniger Wärme aus der Umgebung aufgenommen. Löst man die Brausetablette dagegen bei konstantem Druck (isobar), dann muss zusätzlich Arbeit gegen die Umgebung verrichten werden, um das entstehende Gas expandieren zu lassen. Die Abkühlung ist folglich stärker als bei isochorer Prozessführung.

Die *Innere Energie* bietet durchaus Anreize, sie als die *Energie der Stoffe* zu etablieren, schon allein wegen ihrer Nomenklatur. Die Änderung der Innere Energie entspricht jedoch der bei konstantem Volumen von einem System mit der Umgebung ausgetauschte Wärme. Industrielle Prozesse, Reaktionen im Alltag oder im chemischen Experiment werden jedoch meist bei konstantem Druck betrachtet.

Hierbei gilt: Die von einem System mit der Umgebung ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck entspricht der Enthalpie. Diese berücksichtigt auch eine eventuelle Volumenausdehnungsarbeit des betrachteten Systems selbst. Daher liefert die Änderung der Inneren Energie häufig unzureichend genaue Aussagen.

### 2.2.3 Die Enthalpie

Prozesse, Vorgänge und Reaktionen, die bei isobaren Bedingungen ablaufen und bei denen das System selbst eine Volumenveränderung erfährt, unterliegen dem Problem, dass die Änderung der Systemenergie nicht der aufgenommenen oder abgeführten Wärmemenge

entspricht. Aus diesem Grund wird nun die Enthalpie als neue thermodynamische Zustandsgröße eingeführt.

**Klassische Herleitung der Enthalpie:** Aus der Grundgleichung der Inneren Energie (Gl. 2.2) gilt für infinitesimale Änderungen dieser die Gl. 2.17. Da die Arbeit und die Wärme keine Zustandsfunktionen sind, wird die infinitesimale Änderung dieser Größen durch  $\delta$  (für Variation) und die Änderung der Inneren Energie mit  $d$  gekennzeichnet.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.17)$$

Lässt man für  $W$  nur Volumenarbeit zu, dann folgt daraus:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (2.18)$$

Nun existieren zwei prinzipielle Reaktionswege: Bei isochorer Prozessführung entspricht die Änderung der Inneren Energie der bei konstantem Volumen aufgenommenen beziehungsweise abgegebenen Wärmemenge  $Q_V$ , siehe Gl. 2.19.

$$dU = \delta Q_V \quad (2.19)$$

Natürliche Prozesse verlaufen jedoch selten unter konstantem Volumen, vielmehr unter konstantem Druck, weshalb die Änderung der Inneren Energie der bei konstantem Druck aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge  $Q_p$  und der Volumenarbeit entspricht.

$$dU = \delta Q_p - pdV \quad (2.20)$$

Stellt man Gl. 2.20 nun nach  $Q_p$  um, dann kann die Energiemenge berechnet werden, die ein System in Form von Wärme, mit der Umgebung bei konstantem Druck reversibel und isotherm austauscht.

$$\delta Q_p = dU + pdV \quad (2.21)$$

Daraus ergibt sich eine neue Größe, die als Enthalpie bezeichnet und mit dem Symbol  $H$  gekennzeichnet wird, siehe Gl. 2.22.

$$dH = dU + pdV \quad (2.22)$$

Für die Änderung der Enthalpie eines Systems ergibt sich damit der folgende Wortlaut.

Die Energiemenge, die reversibel und isotherm in Form von Wärme mit der Umgebung bei konstantem Druck ausgetauscht wird, heißt Enthalpie.

Der Begriff *Enthalpie* ist auf griechische Wurzeln zurückzuführen, wonach *enthálpein* so viel wie 'darin erwärmen' bedeutet [83, S. 26]. Das Formelzeichen  $H$  stammt aus dem Anfangsbuchstaben des englischen Wortes *heat* für Wärme. Integriert man Gl. 2.22 dann erhält man für die Enthalpie eine Gleichung, woraus abgeleitet werden kann, dass es sich um eine Zustandsgleichung handelt, die selbst aus Zustandsgrößen aufgebaut ist, siehe Gl. 2.23.

$$H = U + pV \quad (2.23)$$

Trotzdem ist die Enthalpie nach dieser Definition zur einfachen Beschreibung alltäglicher Phänomene nicht einfach einzusetzen, da man mit Gl. 2.23 noch immer mit der Inneren Energie argumentiert. Weiterhin gilt es zu beachten, dass der Term  $pV$  auf der rechten Seite

der Gleichung nur aus Zustandsgrößen besteht und damit nicht der isobaren Volumenarbeit gleichzusetzen ist. Rein mathematisch entspricht dieser natürlich der Volumenarbeit, die aufgebracht werden müsste, um dem aktuell betrachteten System sein Volumen zu geben. Damit hat der Term  $pV$  in dieser Gleichung zwar nicht die Bedeutung einer Energie, trägt aber deren Dimension [109, S. 71]. Damit ist die Enthalpie nicht leichter zu verstehen als die Innere Energie, weshalb im Folgenden eine alternative Herleitung vorgestellt wird, die Einblicke zum Wesen der Enthalpie bietet.

**Alternative Herleitung der Enthalpie:** Den Ausgangspunkt bildet zunächst die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte differenzierte Betrachtung der Inneren Energie. Für diese gilt Gl. 2.24:

$$dU = \delta Q - p_{ex}dV + \delta W_{\neq Vol} \quad (2.24)$$

Nun addiert man auf beiden Seiten den Term  $(pdV)_p$ , woraus sich Gl. 2.25 ergibt.

$$dU + (pdV)_p = \delta Q - p_{ex}dV + (pdV)_p + \delta W_{\neq Vol} \quad (2.25)$$

Wie schon durch die klassische Herleitung der Enthalpie gezeigt wurde, wird die Summe aus der Änderung der Inneren Energie und der isobaren Volumenarbeit als Enthalpie  $H$  zusammengefasst. Die linke Seite Gl. kann damit als  $dH_p$  zusammengefasst werden, da diese vollständig aus Zustandsgrößen aufgebaut ist [109, S. 69]:

$$dH_p = \delta Q - p_{ex}dV + (pdV)_p + \delta W_{\neq Vol} \quad (2.26)$$

Den auf der rechten Seite der Gl. 2.26 stehenden Term  $(pdV)_p$  bezeichnet man als isobare Volumenarbeit, da hier ausschließlich Prozessgrößen stehen. Dieser ist betragsmäßig genau so groß wie  $p_{ex}dV$ . Die Terme kürzen sich daher aus der rechten Seite der Gleichung heraus und man erhält eine weitere Definition der Enthalpie, siehe Gl. 2.27.

$$dH_p = \delta Q + \delta W_{\neq Vol} \quad (2.27)$$

Mit diesem Schritt ist die Volumenarbeit augenscheinlich aus der Gleichung für die Enthalpie verschwunden. Sie bleibt allerdings betragsmäßig innerhalb der Enthalpie bestehen, wie der Umwandlungsschritt von Gl. 2.25 auf Gl. 2.26 zeigt. Tritt während einer Reaktion Volumenarbeit auf, dann muss man sich mit der Angabe der Enthalpie keine Gedanken mehr machen, ob und in welchem Umfang Volumenarbeit geleistet wird, da diese in der Enthalpie enthalten ist. Integriert man nun Gl. 2.27, dann erhält man letztlich eine handhabbare Größe, die Änderung der Enthalpie  $\Delta H$ , die zur Beschreibung einer Zustandsänderung von einem Zustand 1 zu einem Zustand 2 genutzt werden kann, siehe Gl. 2.28.

$$\Delta H = Q_p + W_{\neq Vol} \quad (2.28)$$

**Fazit für den Enthalpiebegriff:** Zusammenfassend lässt sich  $\Delta H$  damit auf zwei verschiedenen Arten darstellen. Nach der klassischen Definition der Gl. 2.29 entspricht die Änderung der Enthalpie der Summe aus der Änderung der Inneren Energie und der geleisteten Volumenarbeit.

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2.29)$$

Nach der alternativen Definition der Gl. 2.30 entspricht die Änderung der Enthalpie der ausgetauschten Wärme bei konstantem Druck und der Nicht-Volumenarbeit.

$$\Delta H = Q_p + W_{\neq Vol} \quad (2.30)$$

Diese, aus der alternativen Herleitung gewonnene Erkenntnis, bildet einen wichtigen Grundstein dieser Konzeption. Denn sie belegt, dass eine Enthalpieänderung bei isobaren Prozessen oder Reaktionen in Form von Wärme und/oder Nicht-Volumenarbeit sichtbar wird.



Die Enthalpieänderung einer Reaktion entspricht der mit der Umgebung ausgetauschten Energie in Form von Wärme und Nicht-Volumenarbeit.

Damit bildet die Enthalpie eine ideale Möglichkeit, Energieumwandlungen und den Energieaustausch bei chemischen Reaktionen wissenschaftlich korrekt zu beschreiben und das schon in der Sekundarstufe I.

**Der Enthalpiebegriff in der Schule:** *Finke* und *Schmidt* stehen der Einführung der Enthalpie in der Sekundarstufe I, sowie in der Sekundarstufe II kritisch gegenüber. In Stellungnahme zur traditionellen Definition der Enthalpie als Wärme, die bei konstantem Druck mit der Umgebung ausgetauscht wird, schreiben sie:

„Man erkennt sofort, dass  $\Delta H$  der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme  $\Delta Q$  nur dann entsprechen kann, wenn alle anderen Energieformen unverändert bleiben oder auf dem Weg der Entropieerzeugung in Wärme transformiert werden. Letzteres setzt voraus, dass der Vorgang total irreversibel verläuft.“ [108]

*Schmidt* selbst führt weiterhin an:

„Zuvörderst fehlt hier die Bedingung, dass die Reaktion nicht nur isobar, sondern auch isotherm sein muss.“ [111]

Inwiefern diese Kritik im Hinblick auf den Allgemeinbildungsgehalt der Energiebildung aber auch auf das Spezialwissen eines Chemie-Leistungskurses angebracht ist, soll die folgende Analyse ergeben. Die Enthalpie selbst ist in jener Zeit von großer Bedeutung geworden, in der man überzeugt war, dass Wärme ein gewichtsloser Stoff sei, der auch *Caloricum* oder *Phlogiston* genannt wurde. Als Lehre von der Messung der Wärmemengen ging die Kalorimetrie davon aus, dass sich der Energieumsatz einer Reaktion bestimmen lässt, wenn die gesamte Reaktionsenergie im Form von Wärme an die Umgebung abgegeben oder von ihr aufgenommen wird, was durch Temperaturerhöhung beziehungsweise -erniedrigung messbar ist. Damit eine Reaktion die Reaktionsenergie vollständig in Wärme umwandelt, muss ein total irreversibler Mechanismus vorliegen. Sonst würde sich das System eine gewisse Arbeitsfähigkeit erhalten, um anschließend weiter oder zurück reagieren zu können. Natürlich existieren im realen Leben keine total irreversiblen Prozesse. Ebenso schwierig dürfte es sein, einen Prozess, wie das Verbrennen von Holz, isotherm ablaufen zu lassen. Dies sollte jedoch nach Ansichten des Autors kein Grund sein, die Enthalpie aus Schul- und Lehrbüchern zu verbannen, wie es *Finke* und *Schmidt* in [108] fordern.

**Ein Definitionsvorschlag:** Wie bereits erwähnt, kann die Enthalpieänderung nach Gl. 2.29 als die Summe der Änderung der Inneren Energie und der Volumenarbeit berechnet werden. Diese Beschreibung ist jedoch nicht nur für Schüler des Chemieanfangsunterrichts, sondern auch Chemiestudenten schwer zugänglich. Der Wortlaut, dass *die Enthalpieänderung der reversibel und isotherm ausgetauschten Wärme entspricht*, ist ebenso wenig praktikabel, zudem dies nur dann gilt, wenn der gesamte Energieumsatz in Form von Wärme realisiert wird. Aus Gl. 2.30 geht jedoch hervor, dass bei isobaren Prozessen oder Reaktionen die Enthalpieänderung stets in Form von Wärme und/oder Arbeit sichtbar wird. Als Zustandsgröße kann die Enthalpie damit als Größe verstanden werden, die die Energie der Stoffe angibt. Bei physikalischen Prozessen oder chemischen Reaktionen kann diese Enthalpie der Stoffe in andere Energieformen umgewandelt werden (oder umgekehrt). Dies drückt schon Gl. 2.30 aus und belegt damit, dass die Energie, die in den Stoffen steckt, als Enthalpie bezeichnet werden kann. Damit ist eine Möglichkeit gefunden, die Enthalpie im Chemieanfangsunterricht einzuführen. Nach den Prinzipien der didaktischen Reduktion muss diese allerdings zunächst auf ein verständliches Mindestmaß vereinfacht werden.

Die **Enthalpie** ist die Energie, die in den Stoffen **enthalten** ist.

Eine Definition soll einen Begriff möglichst genau beschreiben, damit dessen Anwendung widerspruchsfrei und einfach zu handhaben ist. Für Schüler des Anfangsunterrichts kann die aufgestellte Nominaldefinition jedoch ein Lernhindernis darstellen, da sie die Enthalpie als neuen Begriff einführt und ein Umdenken erzwingt. Im Sinne einer Realdefinition ergibt sich daraus jedoch die folgende Alternative.

Die Energie, die in Stoffen **enthalten** ist und in andere Energieformen umgewandelt werden kann, nennt man auch **Enthalpie**.

## 2.3 Exotherme und endotherme Reaktionen

In der chemischen Fachsprache haben sich zwei einfache Begriffe herausgebildet, die den Energieumsatz einer chemischen Reaktion beschreiben. Dies sind die Adjektive *exotherm* und *endotherm*. Sie spielen jedoch nicht nur in der Wissenschaft eine bedeutende Rolle. Im Chemieunterricht zählen sie zu den ersten Fachwörtern zur Beschreibung chemischer Reaktionen. In der Fachliteratur und auch in Schulbüchern existieren unterschiedliche Definitionen zu den beiden Begriffen.

*Atkins: „Prozesse, die Wärme an die Umgebung abgeben, werden exotherm genannt. Im Gegensatz dazu gibt es Prozesse, die Wärme aus der Umgebung benötigen, um ablaufen zu können. Diese Prozesse bezeichnet man als endotherm.“ [72, S. 77]*

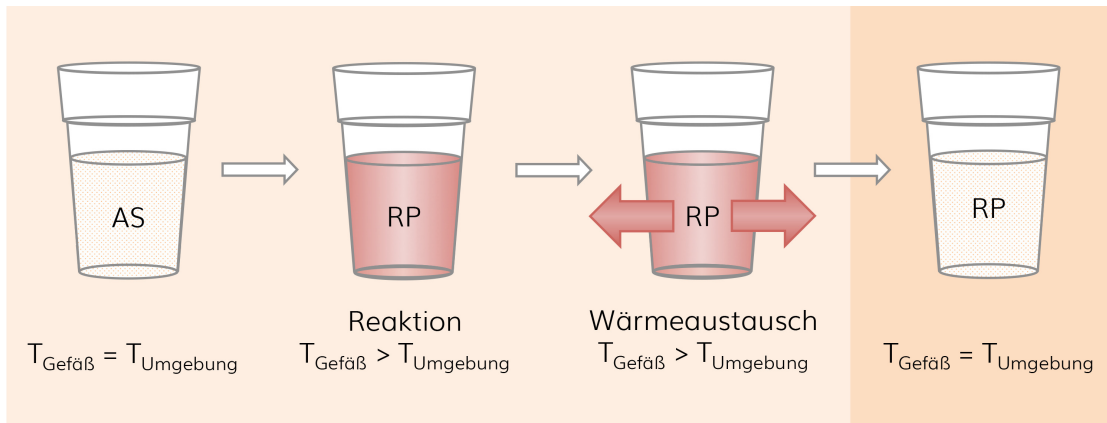
*Chemie – Stoff. Formel. Umwelt: „Wird die Energie in Form von Wärme abgegeben, so nennt man die Reaktion exotherm. Wenn [...] für den Ablauf einer Reaktion Energie in Form von Wärme zugeführt werden muss, ist die Reaktion endotherm.“ [112, S. 37]*

*Asselborn et al.: „Wird bei einer chemischen Reaktion Wärme an die Umgebung abgegeben, so spricht man von einer exothermen Reaktion. Wird bei einer chemischen Reaktion Energie aus der Umgebung aufgenommen, so spricht man von einer endothermen Reaktion.“ [113, S. 62]*

Dass die Definitionsvorschläge häufig die Wärme als Energieform betonen, mag an den Begriffen selbst liegen. Den griechischen Wurzeln nach bedeutet *exo* 'außen', *endo* 'innen' und *thermós* 'Wärme'. Eine Beschränkung auf die Energieform Wärme ist nach Ansichten des Autors jedoch nicht zu empfehlen, da viele Reaktionen nicht nur von Wärmeerscheinungen begleitet werden. Man denke beispielsweise an Reaktionen, die lediglich Licht an die Umgebung aussenden oder an jene, die durch ständige Zufuhr von elektrischen Strom ablaufen. Eine exaktere Beschreibung chemischer Reaktionen unter Nutzung der beiden Begriffe *exo*- und *endotherm* erfolgt dann, wenn als Grundlage die Definition der Enthalpie genutzt wird. Aus fachlicher Sicht können die Enthalpien verschiedener Stoffe nur verglichen werden, wenn diese die gleiche Temperatur aufweisen. Aus diesem Grund ist die Einbeziehung der Umgebung für eine energetische Beschreibung chemischer Reaktionen wesentlich und kann gewinnbringend für die Definitionen *exothermer* und *endothermer* Reaktionen im Chemieunterricht genutzt werden, wie die folgende Argumentation belegt.

1. Man zerlege eine chemische Reaktion, die Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgibt, in einzelne, zeitlich voneinander getrennte Schritte, siehe Abb. 2.4. Zu Beginn haben die Ausgangsstoffe die selbe Temperatur wie die Umgebung. Setzt die Reaktion ein, erhöht

sich bei der Bildung der Reaktionsprodukte die Temperatur. Da Wärme immer vom Ort hoher Temperatur zum Ort geringerer Temperatur transportiert wird, kommt es nun zum Wärmeaustausch mit der Umgebung, bis die Reaktionsprodukte und die Umgebung die gleiche Temperatur aufweisen. Damit wird vom Reaktionsgemisch Energie in Form von Wärme an die Umgebung **abgegeben**. Allgemein werden Reaktionen, die Energie an die Umgebung abgeben, als **exotherme** Reaktionen bezeichnet.

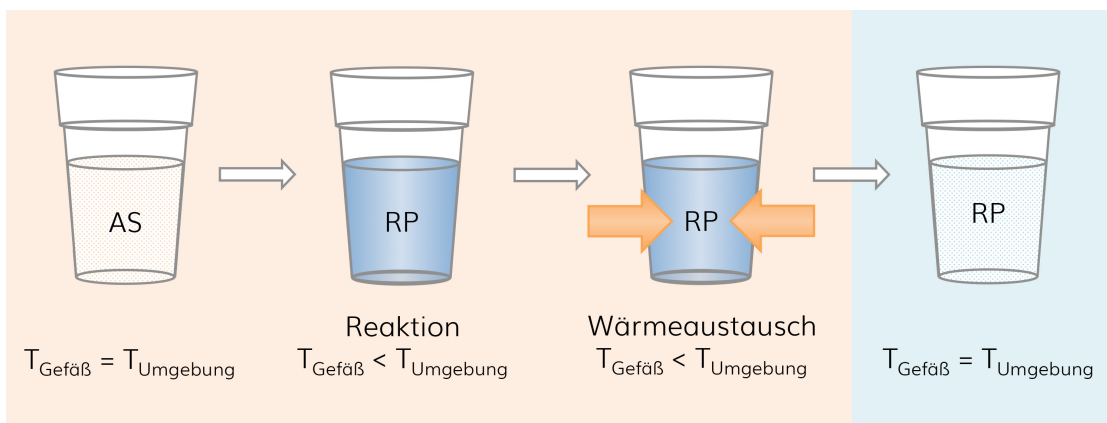


**Abb. 2.4:** Schema einer exothermen Reaktion ohne Aktivierung bei Raumtemperatur

Daraus ergibt sich für die Definition der exothermen Reaktionen der folgende Vorschlag.

Eine **exotherme** Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der Energie an die Umgebung **abgegeben** wird.

2. Man zerlege eine chemische Reaktion, die Energie in Form von Wärme von der Umgebung aufnimmt, in einzelne, zeitlich voneinander getrennte Schritte, dann existieren zwei prinzipielle Möglichkeiten des Temperaturverlaufs: Verringert sich während einer Reaktion zunächst die Temperatur des Reaktionsgemisches, siehe Abb. 2.5, findet anschließend ein Wärmeaustausch statt, wobei Energie in Form von Wärme aus der Umgebung **aufgenommen** wird, bis die Reaktionsprodukte und die Umgebung die gleiche Temperatur aufweisen.



**Abb. 2.5:** Schema einer spontan endothermen Reaktion

Zudem gibt es Reaktionen, die nur durch ständige Wärmezufuhr (oder allgemein: Energiezufuhr) ablaufen. Dadurch haben die Reaktionsprodukte zunächst eine meist höhere Temperatur als die Ausgangsstoffe. Durch Wärmeabgabe an die Umgebung gleichen sich

die Temperaturen wieder an. Der Betrag der aufgenommenen Energie ist jedoch stets größer als der Betrag der an die Umgebung abgegebenen Energie. Da bei beiden Varianten Energie aus der Umgebung aufgenommen wird, werden diese als **endotherme** Reaktionen bezeichnet. Daraus ergibt sich der folgende Vorschlag für die Definition endothermer Reaktionen.

Eine **endotherme** Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der Energie von der Umgebung **aufgenommen** wird.

## 2.4 System und Umgebung in der Sekundarstufe I

Die vorgeschlagenen Definitionen für die Begriffe *exotherm* und *endotherm* und die dazugehörigen Grafiken legen nahe, dass die Beschreibung chemischer Reaktionen (und Aggregatzustandswechsel) auf energetischer Ebene ohne eine Betrachtung der Umgebung nicht möglich ist. Denn ohne die Umgebung zu erwähnen, könnte die Energie eines Systems weder zu- noch abnehmen, da Energie nicht erschaffen, noch vernichtet werden kann. *Huber* und *Habelitz-Tkotz* sprechen sich daher dafür aus, die Begriffe *System* und *Umgebung* erstmals im Themenbereich der Wärmelehre des Physikunterrichts einzuführen, um die Prinzipien des Energieerhaltungssatzes zu wahren. Sie schlagen die folgenden *Definitionen* vor:

*System*: „Ausschnitt aus der Welt, der gerade betrachtet wird“ [73]

*Umgebung*: „Rest der Welt“ [73]

Aus Sicht des Autors ist der Systembegriff im Chemieanfangsunterricht bei der Einführung der Begriffe *exo-* und *endotherm* hinderlich. Denn *Systeme* rufen eher technische Assoziationen hervor, weshalb das Wort unter Einsatz von Alltagsbegriffen erklärt werden muss. Andererseits besteht für das Verständnis des Umgebungsbegriffs keine dringende Notwendigkeit, den Systembegriff im Chemieanfangsunterricht einzuführen. Aus diesem Grund wird in den schematischen Abb. 2.4 und 2.5 der Begriff *Gefäß* genutzt. Bei der Betrachtung gänzlich offener Systeme existiert häufig kein Gefäß, da die Systemwände durch die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte selbst gebildet werden.

## 2.5 Die Aktivierung chemischer Reaktionen

Nicht alle chemischen Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur von selbst. In diesen Fällen muss den Ausgangsstoffen eine gewisse Energiemenge zugeführt werden, damit die Teilchen miteinander reagieren. Diese Energie wird häufig als Aktivierungsenergie bezeichnet. Im nun folgenden Abschnitt werden zunächst Hintergründe zur Aktivierung chemischer Reaktionen beleuchtet, um anschließend ein möglichst einfaches Aktivierungskonzept für den Chemieanfangsunterricht zu entwickeln, das in der Sekundarstufe II vertieft werden kann.

**Fachliche Analyse der Aktivierungsenergie:** Für einen erfolgreichen Zusammenstoß, der den Beginn einer chemischen Reaktion initialisiert, müssen die Teilchen einer Stoffportion in einer bestimmten räumlichen Anordnung zueinander stehen (sterischer Faktor) und eine gewisse Mindestenergie aufweisen, die sich nach Gl. 2.31 zusammensetzt.

$$U = \sum E_{kin} + \sum E_{pot-H} + \sum E_{pot-K} \quad (2.31)$$

Da die Energie der Elektronen in den Atomhüllen und die Kernenergie selbst unabhängig der Temperatur sind, steigt mit zunehmender Temperatur die kinetische Energie der

Teilchen an und sie schwingen oder bewegen sich schneller. Die Mindestenergie entspricht damit maßgeblich der kinetischen Energie der Teilchen. Nach der Entdeckung *van 't Hoff's*, der erkannte, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur von 10 K um das zwei- bis vierfache erhöht (RGT-Regel), stellte *Arrhenius* fest, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein in der Zunahme der physikalischen Eigenschaften der Stoffe begründet sein kann. Er belegte, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten über einen großen Temperaturbereich nach Gl. 2.32 verhalten. Diese Formel wird heute als **Arrhenius-Gleichung** bezeichnet.

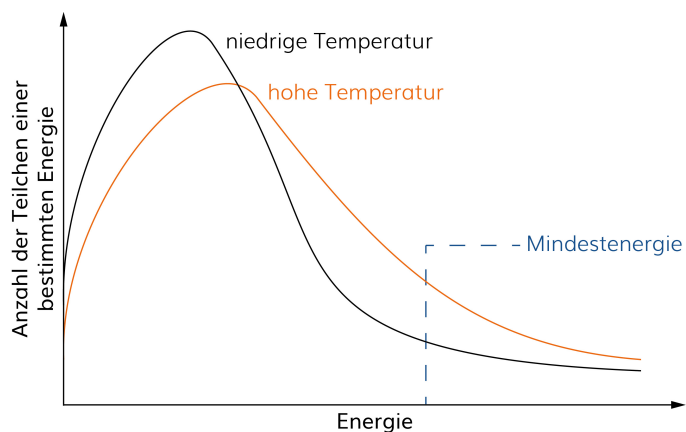
$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.32)$$

Der erste Faktor der Gleichung  $k_0$  stellt den sogenannten präexponentiellen Faktor dar, dem *Arrhenius* noch keine Deutung zuschreiben konnte [114]. Nach heutigem Kenntnisstand ist dieser von der Molekülmasse, dem Moleküldurchmesser und der Temperatur abhängig [115, S. 363]. Das Symbol  $E_A$  entspricht der Aktivierungsenergie der Reaktion und trägt die Einheit  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Die Arrhenius-Gleichung beschreibt damit den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie, der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit. Für exotherme Reaktionen bedeutet das: Haben die Teilchen einer Stoffportion bei einer bestimmten Temperatur genügend Energie für einen erfolgreichen Zusammenstoß, dann wird von außen kein zusätzlicher Energiebetrag für den Start der Reaktion benötigt. Reicht die Energie der Teilchen nicht aus, dann muss ein gewisser Mindestbetrag an Energie zugeführt werden, damit die Reaktion startet. Aber auch endotherme Reaktionen benötigen eine Aktivierung: Bei Reaktionen, die bei einer bestimmten Temperatur zunächst unter Abkühlung verlaufen, haben die Teilchen zu Beginn genug Energie für erfolgreiche Zusammenstöße. Bei Reaktionen dagegen, die unter ständiger Energiezufuhr ablaufen, haben die Teilchen zu Beginn nicht genug Energie für den Ablauf der Reaktion.

Die Energie in einer Stoffportion verteilt sich jedoch nicht homogen. Bei einer bestimmten Temperatur besitzen daher nicht alle Teilchen die gleiche Energie. Für die Aktivierung einer Reaktion bedeutet das, dass der Anteil der Teilchen  $n_{\text{akt.}}$ , die zum Zeitpunkt der Reaktion die notwendige Aktivierungsenergie besitzen, nach *Boltzmann* durch folgende Formel berechnet wird [114]:

$$\frac{n_{\text{akt.}}}{n_{\text{nicht akt.}}} = e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.33)$$

Anschaulich ist dieser Zusammenhang in Abb. 2.6 für ein Gas bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

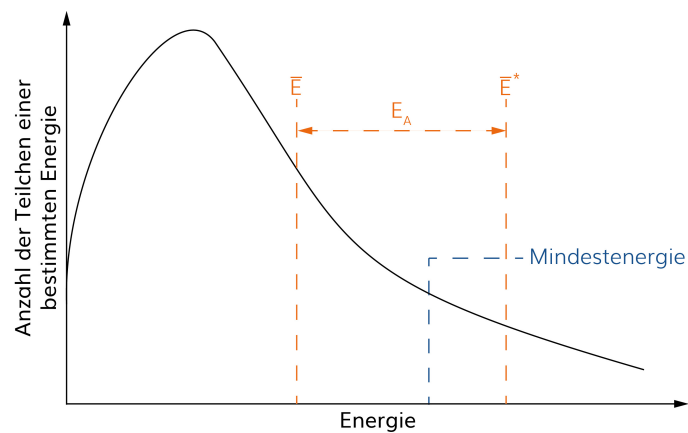


**Abb. 2.6:** Die Energieverteilung in einer Stoffportion in Abhängigkeit der Temperatur nach [116, S. 303]

Bei einer hohen Temperatur verschiebt sich die Kurve, die den Anteil der Gasteilchen einer bestimmten Energie angibt, in Richtung der Mindestenergie, womit der Anteil der Teilchen, die die notwendige Aktivierungsenergie aufweist, steigt. Aus dem Diagramm geht damit hervor, dass selbst bei geringen Temperaturen einige Teilchen die notwendige Aktivierungsenergie aufweisen können und der Anteil dieser mit zunehmender Temperatur steigt. Damit ist die Wahrscheinlichkeit bei hohen Temperaturen für einen erfolgreichen Zusammenstoß größer als bei geringeren Temperaturen. Nach *Tollmann* lässt sich die experimentelle Aktivierungsenergie  $E_A$  nach Gl. 2.34 berechnen. Dabei steht  $\bar{E}^*$  für die mittlere Gesamtenergie aller reagierender Teilchen und  $\bar{E}$  für die mittlere Gesamtenergie aller Teilchen [114].

$$E_A = \bar{E}^* - \bar{E} \quad (2.34)$$

*Tollmanns* Interpretation der Aktivierungsenergie lässt sich anhand eines Energieverteilungsdiagramms veranschaulichen, siehe Abb. 2.7.



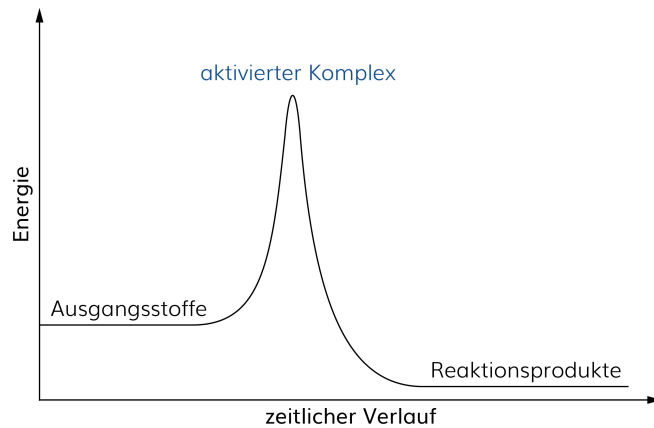
**Abb. 2.7:** Interpretation der Aktivierungsenergie als Energiedifferenz nach [114]

Die Aktivierungsenergie kann damit um ihre *statistische Deutung* erweitert werden, wobei die Energieverteilung innerhalb einer Stoffportion berücksichtigt wird: Die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion entspricht der Differenz der mittleren Gesamtenergie aller reagierender Teilchen und der mittleren Gesamtenergie aller Teilchen.

Wenn nun mit steigender Temperatur der Anteil der Teilchen zunimmt, die die notwendige Mindestenergie für eine Reaktion aufbringen und damit die Aktivierungsenergie besitzen, um eine Reaktion zu starten, dann nimmt die Geschwindigkeit einer Reaktion zu. Reaktionen und Systeme, die eine sehr große Aktivierungsenergie aufweisen, haben daher eine vernachlässigbar kleine Reaktionsgeschwindigkeit und werden als metastabil bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor. Daraus ergibt ein Zusammenhang zwischen der Energetik und der Kinetik einer chemischen Reaktion.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist umso größer, je geringer die Aktivierungsenergie ist.

*Marcelin* verknüpfte 1915 den Begriff der Aktivierungsenergie mit der Potentialenergie-Oberfläche oder -Hyperfläche [114]. Er nahm an, dass die potentielle Energie mit fortschreitender Reaktion zunächst auf ein Maximum steigt, wobei sich die Ausgangsstoffe annähern. Dieser kritische Zustand wird auch als *Übergangszustand* oder *aktivierter Komplex* bezeichnet. Bei der Annäherung der Ausgangsstoffe bis zum Erreichen des Übergangszustandes verzerren sich diese derart, dass jede weitere Verzerrung automatisch zur Bildung der Reaktionsprodukte führt, siehe Abb. 2.8.



**Abb. 2.8:** Aktivierungsenergie und aktivierter Komplex

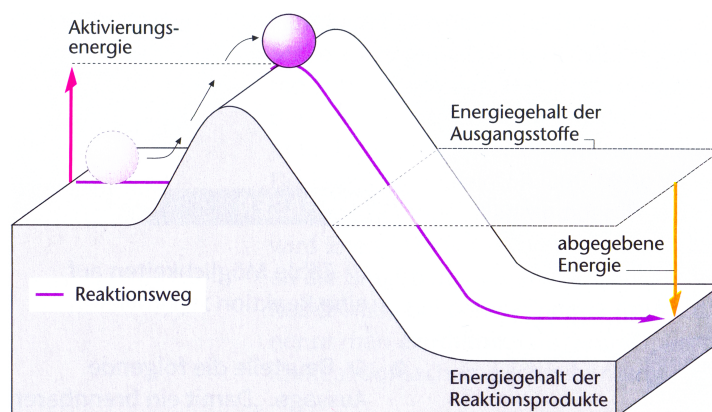
**Die Aktivierung im Chemieunterricht der Sekundarstufe I:** Im Chemieanfangsunterricht wird das Phänomen und der Begriff *Aktivierungsenergie* im Themengebiet der chemischen Reaktionen eingeführt. Aktuelle Schulbücher unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Konzeptualisierungsansätze.

*Chemie – Stoff. Formel. Umwelt:* „Man nennt die Wärme, die anfänglich zugeführt werden muss, um eine Reaktion auszulösen, *Aktivierungsenergie*.“ [112, S. 37]

*Chemie plus:* „Die Energie, die benötigt wird, um die Teilchen der Ausgangsstoffe in einen reaktionsbereiten Zustand zu versetzen, wird als *Aktivierungsenergie* bezeichnet.“ [117, S. 73]

*Chemie heute:* „Die Energie, die notwendig ist, um eine Reaktion in Gang zu bringen, nennt man *Aktivierungsenergie*.“ [101, S. 64]

Dass die Aktivierungsenergie in [112] als Wärme definiert wird, hängt vor allem mit den in diesem Schulbuch aufgeführten Definitionen der Begriffe exo- und endotherm zusammen, die ebenfalls nicht das gesamte Spektrum der Energieformen einbeziehen, sondern sich lediglich auf die Wärme beschränken. Chemische Reaktionen werden in den meisten Fällen jedoch von mehreren Energieformen begleitet. Aus diesem Grund sollte auch die Definition der Aktivierungsenergie im Chemieunterricht alle Energieformen einbeziehen, wie dies in [101, 117] vorgeschlagen wird. Illustriert wird die Aktivierungsenergie häufig in sogenannten Energieberg-Diagrammen, bei denen sich die Aktivierungsenergie als der höchste Punkt des energetischen Verlaufs einer exothermen Reaktion darstellt, siehe Abb. 2.9.



**Abb. 2.9:** Energieberg-Diagramm zur Veranschaulichung der Aktivierungsenergie [118, S. 88]

Huber und Habelitz-Tkotz weisen darauf hin, dass die Bezeichnung  $E_A$  für die Aktivierungsenergie irreführend sei, da die Reaktionsenthalpie mit  $\Delta_R H$  charakterisiert wird [73]. Sie schlagen daher  $\Delta E_A$  vor. Nach Ansichten des Autors ist das Problem damit jedoch nicht gelöst. So sollten, wie bereits erwähnt, die Symbole des Übergangs an das Symbol der Änderung angehängt werden, da es zweckmäßiger ist, den Index auf die Art der Änderung zu beziehen und nicht auf die betrachtete thermodynamische Grundgröße [84, S. 67]. Daher wäre  $\Delta_A E$  der Bezeichnung  $\Delta E_A$  vorzuziehen. Es bleibt jedoch noch die Frage offen, ob mit  $E$  die Innere Energie, die Enthalpie oder die Freie Enthalpie gemeint ist. In Tab. 2.3 sind die Betrachtungsebenen der Aktivierungsenergie für die jeweilige thermodynamische Zustandsgröße zusammengefasst.

Innere Energie	U	Änderung der Inneren Energie Reaktionsenergie Aktivierungsenergie	$\Delta U$ $\Delta_R U$ $\Delta_A U$
Enthalpie	H	Änderung der Enthalpie Reaktionsenthalpie Aktivierungsenthalpie	$\Delta H$ $\Delta_R H$ $\Delta_A H$
Freie Enthalpie	G	Änderung der Freien Enthalpie Reaktionsenthalpie Freie Aktivierungsenthalpie	$\Delta G$ $\Delta_R G$ $\Delta_A G$

**Tab. 2.3:** Auswirkungen der jeweiligen Betrachtungsweise auf das Konzept der Aktivierung

Für das *Energie-Konzept* ergibt sich aus der Übersicht in Tab. 2.3 damit, dass aus der Einführung der Enthalpie als Energie, die in den Stoffen enthalten ist, die Bezeichnung des Energiebetrags, der eine Reaktion aktiviert, **Aktivierungsenthalpie** lauten muss. Der Begriff der Aktivierungsenergie passt vielmehr in das Begriffsnetz der Inneren Energie, die nach diesem Konzept in der Sekundarstufe I jedoch nicht unterrichtet wird. Die Aktivierungsenthalpie sollte nach Ansicht des Autors im Chemieanfangsunterricht im Sinne einer einfachen Deutung definiert werden, da es für Schüler an dieser Stelle unerheblich ist, dass sich die Energie der Teilchen auf verschiedene Zustände verteilt. Es gilt vielmehr, das Phänomen der notwendigen Aktivierung am Beispiel exothermer chemischer Reaktionen zu verstehen. Daraus ergibt sich der folgende Definitionsvorschlag für die Aktivierungsenthalpie.

Die Energie, die zum Start einer chemischen Reaktion zugeführt werden muss, nennt man Aktivierungsenthalpie.

**Katalysatoren im Chemieunterricht der Sekundarstufe I:** Der Zusammenhang zwischen der Energetik einer chemischen Reaktion und ihrer Kinetik wird im Chemieunterricht erstmals durch die Thematisierung von Katalysatoren möglich. Als Beispiele in Schulbüchern dienen häufig die Spaltung von Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff oder die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff. Die folgenden Definitionsvorschläge aus aktuellen Schulbüchern sollen einen Überblick über den Abstraktionsgrad zur Theorie der Katalysatoren im Chemieanfangsunterricht geben.

*Prisma Chemie:* „Katalysatoren nutzt man, um chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen.“ [118, S. 143]

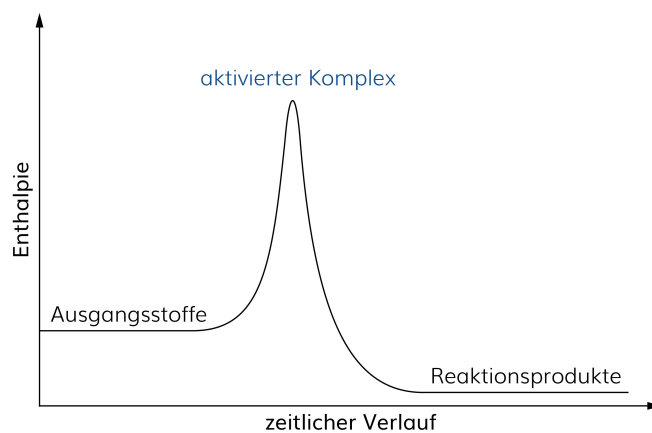
*Chemie heute:* „Katalysatoren erniedrigen die Aktivierungsenergie und beschleunigen die Reaktion.“ [101, S. 65]



Dass der Begriff und die Wirkung eines Katalysators im Chemieunterricht thematisiert werden sollte, ergibt sich allein aus der Tatsache, dass viele Reaktionen aus dem Alltag auf Katalysatoren angewiesen sind. Man denke nur an Abgas-Katalysatoren in Autos. Für das *Energie-Konzept* ergibt sich auf Basis des Enthalpiebegriffs folgender Vorschlag für die Definition von Katalysatoren.

Katalysatoren sind Stoffe, die die Aktivierungsenthalpie senken und damit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöhen.

**Die Aktivierung im Chemieunterricht der Sekundarstufe II:** Innerhalb der Oberstufe wird das Konzept der Aktivierungsenergie meist im Themenbereich der Reaktionskinetik um ihre *statistische Deutung* erweitert. Für die Bildung des aktivierten Komplexes ergibt sich für das *Energie-Konzept* die Abb. 2.10.

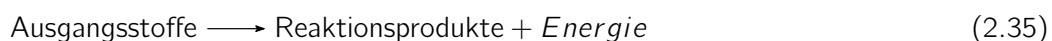


**Abb. 2.10:** Aktivierungsenthalpie und aktivierter Komplex

**Katalysatoren im Chemieunterricht der Sekundarstufe II:** Die Theorie des aktivierten Komplexes ermöglicht, wenn die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts bekannt sind, die *Erweiterung des Katalysator-Begriffs*. Aufbauend auf der im Chemieanfangsunterricht eingeführten Definition kann diese nun um drei weitere Kriterien erweitert werden: Katalysatoren sind Stoffe, die 1. eine Zwischenverbindung (aktivierter Komplex) mit den Ausgangsstoffen eingehen, 2. die Aktivierungsenthalpie senken, 3. die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, 4. nach der Reaktion unverbraucht vorliegen und 5. die Lage des chemischen Gleichgewichts nicht verändern.

## 2.6 Thermochemische Gleichungen

Die Verknüpfung von Wort- oder Reaktionsgleichungen mit ihrer energetischen Betrachtung wird als thermochemische Wort- beziehungsweise Reaktionsgleichung bezeichnet. In der wissenschaftlichen Literatur und auch in Schulbüchern sind unterschiedliche Darstellungsformen thermochemischer Gleichungen zu finden. In [119, S. 47] wird der Vorschlag gemacht, die Energie wie in Gl. 2.35 direkt in die Wort- oder Reaktionsgleichung zu übernehmen.



Wie auch *Huber* und *Habelitz-Tkotz* [73] rät der Autor von einer solchen Darstellung ab. Die Vermischung der Stoff- beziehungsweise Teilchenebene mit der Energie unterstützt die Vorstellung der Energie als einen Quasistoff, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. Im

Speziellen sei auf die Wärmestoffvorstellung verwiesen: Bei den meisten im Schulunterricht behandelten chemischen Reaktionen ist die hauptsächlich zu beobachtende Energieform die Wärme. Wird nun im Chemieunterricht die bei chemischen Reaktionen auftretende Wärme mit in die Wort- oder Reaktionsgleichung einbezogen, dann wird die Vorstellung, dass Wärme ein Stoff sei, gefördert. Dies steht im Widerspruch zu den Ansätzen dieses Konzepts, das besonderen Wert auf eine frühe Unterscheidung zwischen Wärme und Temperatur legt.

Im Schulbuch *Erlebnis Chemie* [120, S. 90] ist eine weitere Darstellungsform am Beispiel der Photosynthese zu finden, bei der die Energie über den Reaktionspfeil geschrieben wird. Diese ist in einer allgemeinen Form in Gl. 2.36 dargestellt.



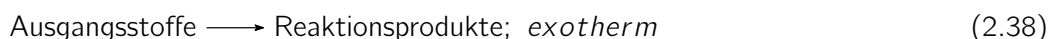
Ohne chemisches Grundwissen kann aus einer solchen Darstellung nur erahnt werden, dass für den Ablauf der Reaktion Energie benötigt wird und den Ausgangsstoffen daher zugeführt werden muss. Aufgrund dieser Uneindeutigkeit rät der Autor davon ab, den Energieumsatz über oder unter den Reaktionspfeil zu schreiben, da dieser im Chemieunterricht als „reagiert zu“ gelesen werden sollte. *Huber* und *Habelitz-Tkotz* verweisen in [73] daher auf eine mittlerweile nicht mehr gültige, aber dennoch sinnvolle Darstellungsvorschrift thermochemischer Gleichungen, die DIN Norm 32642:

„Angaben von molaren Reaktionsenthalpien werden nicht in die Reaktionsgleichung aufgenommen, sondern von der Gleichung durch einen Zwischenraum abgesetzt oder durch ein Trennzeichen, z.B. einen senkrechten Strich angefügt.“ [121]

Thermochemische Gleichungen, die der DIN Norm entsprechen, sind überwiegend in aktuellen Schulbüchern zu finden. In *Chemie Plus* [117, S. 70] wird die Information zur Reaktionsenthalpie beispielsweise nach dem Wortlaut der DIN Norm mit Hilfe eines Trennstrichs angegeben, siehe Gl. 2.37.



Im Schulbuch *Chemie heute* [101, S. 61] wird die Reaktionsgleichung durch ein Semikolon von den Angaben zur Reaktionsenthalpie getrennt, siehe Gl. 2.38.

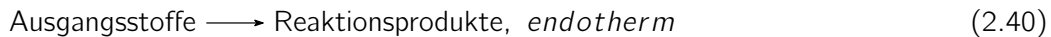
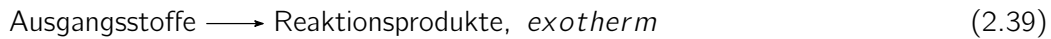


Die Trennung der stofflichen und energetischen Betrachtung einer chemischen Reaktion erleichtert Schülern vor allem im Chemieanfangsunterricht das Verständnis der ablaufenden Prozesse. Aus didaktischer Sicht ist es daher von Vorteil, wenn bei der Auswertung chemischer Reaktionen im Chemieunterricht zuerst die Veränderungen auf stofflicher Ebene in Form einer Wort- oder Reaktionsgleichung ausgewertet werden. Die Erweiterung der Deutung um die energetische Ebene kann anschließend, wie in den beiden letztgenannten Beispielen, durch einen Trennstrich, ein Semikolon oder auch durch ein Komma, von der bereits aufgestellten Gleichung getrennt werden.

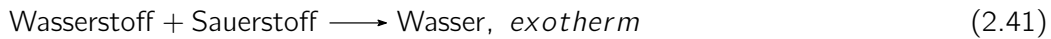
Angaben zum Energieumsatz sollten sich nicht mit dem Stoffumsatz vermischen und daher deutlich von der Reaktionsgleichung abgegrenzt werden.

**Konkrete Umsetzung im Unterricht:** Im Chemieanfangsunterricht werden häufig zunächst Wortgleichungen zur Beschreibung der stofflichen Veränderungen bei chemischen Reaktion genutzt. Der Abstraktionsgrad der energetischen Betrachtung sollte der Wortgleichung

entsprechen und daher, wie in Gl. 2.39 und Gl. 2.40, durch die Angabe *exotherm* oder *endotherm* erfolgen.



Am Beispiel der exothermen Bildungsreaktion von Wasser würde sich daraus die folgende thermochemische Reaktionsgleichung ergeben:



Der Übergang der verbalen zur symbolischen Abstraktion chemischer Reaktionen durch die Einführung von Reaktionsgleichungen ermöglicht dann eine erste Angabe zur Reaktionsenthalpie<sup>6</sup>. Der Autor empfiehlt jedoch, zunächst noch keine genauen Zahlenwerte anzugeben, sondern die Definitionen der Begriffe *exotherm* und *endotherm* durch die Deutung der Reaktionsenthalpie zu erweitern. Für eine exotherme Reaktion gilt:

$$H(RP) < H(AS) \quad (2.42)$$

$$H(RP) - H(AS) < 0 \quad (2.43)$$

$$\Delta_R H < 0 \quad (2.44)$$

Analog gilt für eine endotherme Reaktion:

$$H(RP) > H(AS) \quad (2.45)$$

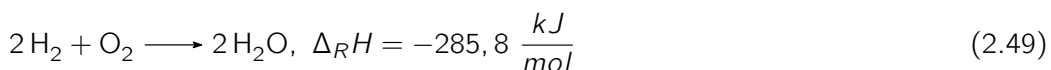
$$H(RP) - H(AS) > 0 \quad (2.46)$$

$$\Delta_R H > 0 \quad (2.47)$$

Für die Reaktionsgleichung des Wassers ergibt sich daraus Gl. 2.48:



Die Einführung von konkreten Zahlenwerten für die Reaktionsenthalpie kann je nach Intention der Lehrkraft in der Sekundarstufe I oder II erfolgen. Dass sich die Reaktionsenthalpie aus tabellarisierten Standardbildungsenthalpien, wie in Abschnitt 2.7 nach dem Satz von *Heß* berechnen lässt, ist jedoch ausschließlich Schwerpunkt der Oberstufe. Für die exotherme Bildungsreaktion von Wasser ergibt sich damit beispielhaft die Gl. 2.49.



Daraus folgt zusammenfassend der folgende Grundsatz.

Es ist bei der Formulierung thermochemischer Gleichungen darauf zu achten, dass der Abstraktionsgrad des Stoffumsatzes dem des Energieumsatzes entspricht.

Damit nimmt der Enthalpiebegriff in der Sekundarstufe I die Stellung als Energie der Stoffe ein, der sich in der Sekundarstufe II um die Standardbildungsenthalpien ausbauen und durch die Einführung der Entropie und der Freien Enthalpie in einem erweiterten Zusammenhang darstellen lässt. Aus diesem Grund sollte die Enthalpie bei leistungsschwächeren Schülern kein größeres Verständnisproblem hervorrufen, als der Begriff der chemischen Energie. Gleichsam bietet er leistungstärkeren Schülern in der Oberstufe eine Grundlage für das Verständnis der chemischen Thermodynamik. Im Folgenden werden Begriffe analysiert, die vornehmlich Inhalte der Sekundarstufe II sind.

<sup>6</sup>Holleman-Wiberg: „In die thermochemischen Gleichungen darf streng genommen nur  $\Delta U$  mit einbezogen werden. Allerdings sind  $\Delta U$  und  $\Delta H$  bei Reaktionen ohne (mit) Volumenänderung identisch (bei Raumtemperatur fast identisch).“ [119, S. 47]

## 2.7 Der Satz von Heß

Der Satz von *Heß* wird auch als **Gesetz der konstanten Wärmesummen** bezeichnet [122] und legt die Grundlage für die Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien.

**Fachliche Analyse:** *Heß* formulierte im Jahre 1840 erstmals eine vollständige Variante des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik in Form des Gesetzes der konstanten Wärmesummen. Denn er hatte beobachtet, dass die Wärmeentwicklung einer chemischen Reaktion maßgeblich vom Ausgangs- und Endzustand abhängig ist. Dies schlussfolgerte er daraus, da er chemische Reaktionen in Teilreaktionen zerlegte und die einzelnen Wärmeumsätze protokollierte. Ganz gleich, welche Zerlegung er vorgenommen hatte, die Summe des Wärmeumsatzes war stets gleich. Neben *Andrews*, *Graham*, *Favre* und *Silbermann* gilt *Heß* damit als Begründer der Thermochemie [123]. Ersetzt man den Wärme-Begriff durch die Enthalpie, dann lautet der Satz von *Heß* [119, S. 48].

Die von einer chemischen Reaktion aufgenommene oder abgegebene Enthalpie ist unabhängig vom Weg der Umsetzung. Sie wird ausschließlich durch den Anfangs- und Endzustand bestimmt.

Würde man zwei verschiedene Wege eines Systems von einem Anfangszustand zu einem Endzustand zu verfolgen, dann wären die beiden Reaktionsenthalpien gleich groß.

$$\Delta_R H_1 = \Delta_R H_2 \quad (2.50)$$

Daraus ergibt sich eine wichtige Bedeutung des Satzes von *Heß*: Solange die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte gleich bleiben, lässt sich die Reaktionsenthalpie bestimmen und das unabhängig davon, ob ein Teilschritt einer chemischen Reaktion realisierbar ist oder nicht. Daher ist es möglich, mit einer Mindestanzahl experimentell ermittelter Reaktionsenthalpien eine große Zahl theoretischer Reaktionsenthalpien zu berechnen. Im Zuge der Einheitlichkeit hat man sich darauf geeinigt, die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B H^0$  der jeweiligen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte (häufig bei 298 K) zur Berechnung heranzuziehen. Hierbei gilt: Der Standardzustand eines Stoffes ist seine reine Form bei einem Druck von  $10^5$  Pa und einer bestimmten Temperatur.

Nach dem Satz von *Heß* ergibt sich für die Berechnung der Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion die folgende Formel.

$$\Delta_R H_m^0 = \sum_{RP} \nu \Delta_B H^0 - \sum_{AS} \nu \Delta_B H^0 \quad (2.51)$$

Zudem kann der Satz von *Heß*, wie bereits erwähnt, als **Spezialfall des Ersten Hauptsatzes** der Thermodynamik betrachtet werden [119, S. 48]: Würde man eine Reaktion ablaufen lassen, die die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_1$  an die Umgebung abgibt und durch die Zufuhr der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_2$  umkehrbar ist, dann kann für diese *nicht* gelten:

$$|\Delta_R H_1| > |\Delta_R H_2| \quad (2.52)$$

Würde Gl. 2.52 dagegen gelten, dann könnte durch einen Kreisprozess Arbeit gewonnen werden, womit man ein System schafft, das einem Perpetuum mobile 1. Art entspricht. Daraus ergibt sich einer weiterer Wortlaut des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, der bisher noch nicht in dieser Deutlichkeit hervor getreten ist: Ein Perpetuum mobile 1. Art ist unmöglich.

**Fazit für den Chemieunterricht:** Wie auch in der Wissenschaft wird der Satz von *Heß* im Chemieunterricht maßgeblich dafür genutzt, Reaktionsenthalpien zu berechnen. Damit lassen sich auch ohne die experimentelle Durchführung einer chemischen Reaktion dennoch Aussagen über die Energetik dieser treffen.

Der **Satz von Heß** ermöglicht die Berechnung von Standardreaktionsenthalpien.

Als allgemeine Formel für die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion könnte prinzipiell auch im Chemieunterricht die Formel der Gl. 2.51 genutzt werden. Aus Sicht des Autors ist die **symbolische Formulierung des Satzes von Heß** jedoch besser zu verstehen, wenn man sich auf eine einfache Beispielreaktion bezieht, siehe Gl. 2.53.



Für diese Reaktion ergibt sich die molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H_m^0$  aus der Summe der molaren Standardbildungsenthalpien der Produkte C und D, von der die Summe der molaren Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe A und B subtrahiert wird.

$$\Delta_R H_m^0 = \Delta_B H_m^0(C) + \Delta_B H_m^0(D) - (\Delta_B H_m^0(A) + \Delta_B H_m^0(B)) \quad (2.54)$$

In den meisten Fällen wird der Satz von *Heß* in aktuellen Schulbüchern genutzt, um die Reaktionsenthalpie der Bildung von Kohlenstoffmonoxid und die anschließende Bildung von Kohlenstoffdioxid zu berechnen. Dabei zeigt sich, dass die Summe der Reaktionsenthalpien der Einzelschritte der Gesamtenthalpie entspricht, was auch als **Additivität von Reaktionsenthalpien** bezeichnet wird:

Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion entspricht der Summe der Reaktionsenthalpien ihrer Einzelreaktionen, in die die Gesamtreaktion zerlegt werden kann.

## 2.8 Der Systembegriff in der Sekundarstufe II

Aussagen über die Energetik einer chemischen Reaktion sind nur durch die Einbeziehung der Umgebung möglich. Von der Umgebung wird das System abgegrenzt, das sich aus allen Stoffen zusammensetzt, die gerade betrachtet werden. Durchlaufen diese einen physikalischen Prozess oder eine chemische Reaktion, dann kann das System mit der Umgebung im Austausch stehen. Dieser ist qualitativ und quantitativ von der Beschaffenheit der Systemgrenze abhängig.

**Fachliche Analyse:** Hat ein System keine Grenzen beziehungsweise Wände, dann spricht man von einem **offenen System**, das Stoffe, Arbeit und Wärme mit der Umgebung austauschen kann. Dies können beispielsweise ein Lagerfeuer oder ein in einem offenen Topf kochendes Wasser sein. Wird das System von Grenzen umgeben, die keinen Stoffaustausch mit der Umgebung zulassen, dann handelt es sich um ein **geschlossenes System**, das ausschließlich zum Austausch von Energie in Form von Wärme und Arbeit fähig ist. Ein Beispiel hierfür ist ein Schnellkochtopf. Sind die Systemwände außerdem so beschaffen, dass der Energieaustausch mit der Umgebung nicht möglich ist, dann spricht man von einem **abgeschlossenen System**. Näherungsweise können Thermogefäße wie Thermoskannen oder Dewar-Gefäße als solche betrachtet werden. Tatsächlich kann der Energieaustausch über Systemgrenzen hinweg jedoch nicht gänzlich unterbunden werden. Denn selbst

bei dicken und gut gedämmten Wänden findet ein langsamer Wärmeübergang durch Strahlung statt. Daher sind abgeschlossene Systeme streng genommen **quasi-abgeschlossene Systeme** [109, S. 7]. Zudem gibt es Systemwände, die zwar Arbeit aber keine Wärme mit der Umgebung austauschen können. Diese werden als *adiabatische Wände* bezeichnet. Wände, die dagegen ausschließlich durchlässig für Wärme, nicht aber für Arbeit sind, werden als *diathermische Wände* bezeichnet.

**Fazit für den Chemieunterricht:** In aktuellen Schulbüchern werden in der Regel die drei Systemtypen *offen*, *geschlossen* und *abgeschlossen* voneinander unterschieden [104, S. 125], [124, S. 73]. Bei den Definitionen der Systeme wird dabei keine Differenzierung des Energieaustauschs in Arbeit und Wärme vorgenommen. Aus Sicht des Autors ist diese Reduktion zulässig und vereinfacht den Systemgedanken. Dieser ist als Vorwissen zur Planung eines Kalorimeters beziehungsweise zum Verständnis der Kalorimetrie im Allgemeinen notwendig.

## 2.9 Das Entropiekonzept und die Freie Enthalpie

*Boltzmann: „Anschaulich ist das, woran man sich gewöhnt hat.“*

Im Jahr 1879 erklärte *Berthelot*, dass chemische Reaktionen nur dann freiwillig ablaufen können, wenn diese Wärme freisetzen. Bestätigt wurde diese Annahme zudem von *Thomson*. *Van't Hoff* und *Helmholtz* erkannten jedoch, dass sich diese These nur auf Reaktionen bezieht, die am absoluten Nullpunkt ablaufen, denn sonst könnten keine spontan endothermen Reaktionen existieren. Daher werden auch in der aktuellen Schulpraxis endotherme Reaktionen angeführt, um die Vorstellung zu brechen, chemische Reaktionen wären nur dann freiwillig möglich, wenn sie Energie an die Umgebung abgeben. Aus dieser Beobachtung wird folglich auf ein zweites Prinzip geschlossen, das zur Beschreibung chemischer Reaktionen herangezogen werden kann. Demnach streben chemische Reaktionen einer maximalen Unordnung entgegen.

Aus Sicht des Autors stellt die konventionelle Einführung der Entropie in der Sekundarstufe II über ihre statistische Definition einen harten Konzeptwechsel dar. Der Entwertungsgedanke wird nicht aufgegriffen und zur Behandlung der Entropie genutzt. Stattdessen wird über die Frage, ob endotherme Reaktionen denn freiwillig auflaufen können, das Prinzip der maximalen Unordnung/Entropie eingeführt und damit auf den thermodynamischen Zusammenhang der Entropie zur Energieentwertung verzichtet. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Schüler den Entropie-Begriff häufig nicht richtig einordnen können und diesen sogar mit der Enthalpie gleichsetzen. Schließlich wird die Entropie als Mittel zum Zweck angesehen, nicht aber ihr Wesen und ihr Zusammenhang zum bereits Bekannten erläutert.

Ausgehend von den auf S. 10 ff. genannten Schülervorstellungen über die Entropie wurde nach einer Möglichkeit gesucht, an das bisher entwickelte Energie-Konzept für die Sekundarstufe I anzuschließen und die Entropie im thermodynamischen Zusammenhang darzustellen. Diese wird nun im Folgenden vorgestellt. Ziel ist es, eine Definition für die Entropie zu entwickeln, die sich schlüssig aus den bis zum Ende der Sekundarstufe I gewonnenen Erkenntnissen der Naturwissenschaften ergibt und damit das Energie-Konzept erweitert. Dazu ist es zunächst notwendig, den Begriff der Temperatur vom Begriff der Wärme zu unterscheiden.

### 2.9.1 Die Temperatur

Die Temperatur ist ein Grundbegriff der Naturwissenschaften und gibt den Wärmezustand eines Körpers, Stoffes oder Systems an. Im Alltag ist sie eine eher intuitive Größe: Jeder

hat Vorstellungen und Erfahrungen darüber, was warm und was kalt ist. Wissenschaftlich betrachtet ist die Temperatur jedoch höchst abstrakt. Aus dem Lateinischen abgeleitet von *temperare*, das so viel wie 'mischen', 'sich mildern' bedeutet [125], ist die Temperatur nur dann als Größe handhabbar, wenn sie objektiv gemacht werden kann. *Engel* und *Reid* führen dazu das folgende Beispiel an [126, S. 4]: Betrachtet wird ein hinreichend verdünntes Gas. In die Formel zur Berechnung der Dichte dieses Gases, siehe Gl. 2.55, kann die Stoffmenge eingesetzt werden, woraus sich dessen molare Dichte ergibt, siehe Gl. 2.56.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.55)$$

$$\rho = \frac{n}{V} \quad (2.56)$$

Daraus folgt für die Zustandsgleichung idealer Gase die Gl. 2.57, die nach der Temperatur umgestellt werden kann.

$$p = \rho RT \rightsquigarrow T = \frac{p}{\rho R} \quad (2.57)$$

Aus dieser Definition für die Temperatur kann abgelesen werden, dass zwei Gase mit gleicher molarer Dichte bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Drücke aufweisen. Zwei Gase, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden, also die gleiche Temperatur haben, unterliegen demnach dem gleichen Druck. Das thermische Gleichgewicht selbst wird durch den **Nullten Hauptsatz** der Thermodynamik definiert, der besagt: Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und auch B mit C, dann sind auf A und C im thermischen Gleichgewicht.

**Temperatur im Chemieunterricht:** Die Einführung der Temperatur, der Temperatur-Skalen und des Thermometers erfolgt in der Regel im Physikanfangsunterricht, womit diese Begriffe den Schülern zu Beginn des Chemieunterrichts geläufig sein sollten. Da die Temperatur beziehungsweise die Aufnahme von Temperaturkurven schon bei Experimenten des Chemieanfangsunterricht eine wichtige Rolle spielt, ist es nach Ansicht des Autors wichtig, diese im Chemieanfangsunterricht entsprechend zu wiederholen und als physikalische Größe zu definieren. Dafür wird der folgende Merksatz vorgeschlagen.

Die Temperatur ist eine physikalische Größe, die zur Beschreibung des Wärmezustandes eines Stoffes oder Stoffgemisches dient.

Der genannte Merksatz beinhaltet die zentralen Begriffe des Chemieunterrichts *Stoff* und *Stoffgemisch* [127, S. 5], die bereits im Anfangsunterricht thematisiert werden. Wie bereits erwähnt wurde, haben viele Schüler Schwierigkeiten damit, die Temperatur von der Wärme zu differenzieren und die Temperatur eines Stoffes/Stoffgemisches mit der Teilchenbewegung in Zusammenhang zu bringen. Dies deckt sich damit, dass auch in aktuellen Chemie-Schulbüchern noch kein großer Wert auf diesen Zusammenhang gelegt wird. Die Einführung des undifferenzierten Teilchenmodells fokussiert sich vielmehr auf die Anordnung und die Beweglichkeit der kleinsten Teilchen in festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen, siehe beispielsweise *Chemie plus* [100, S. 34 ff.] und *Chemie heute* [101]. Im Schulbuch *Prisma Chemie* kann jedoch ein Hinweis auf den Zusammenhang zwischen der Eigenbewegung der Teilchen und der Temperatur gefunden werden:

*Prisma Chemie:* „Wenn die Anziehung zwischen den kleinsten Teilchen groß ist, liegen die Teilchen dicht beieinander und bewegen sich wenig. Der Stoff ist dann fest. Beim Erwärmen verstärkt sich die Bewegung der Teilchen.“ [118, S. 49]

In keinem Schulbuch wird jedoch die **Brown'sche Molekularbewegung** explizit erwähnt. Aus Sicht des Autors bietet sich gerade an dieser Stelle eine Möglichkeit, die Vorkenntnisse des Physikunterrichts zur Temperatur und zu ersten Teilchenvorstellungen zu reaktivieren und einen Zusammenhang zwischen der Temperatur eines Stoffes und der Teilchenbewegung herzustellen. Denn Schüler haben nachweislich Probleme damit, die Temperatur und die Wärme zu differenzieren, siehe Abschnitt ???. Diese Unterscheidung ist aus der Sicht der Wissenschaft, als auch aus der Sicht der Allgemeinbildung, unabdingbar. Wichtig wird die Vorstellung über die Zu- oder Abnahme der Teilchenbewegung in Zusammenhang zur Temperaturänderung eines Stoffes spätestens bei der Einführung endothermer und exothermer Reaktionen.

### 2.9.2 Die Wärme

Gegenüber der Temperatur ist Wärme ein schwieriger Begriff. Allein der Duden gibt drei mögliche Bedeutungen dieses Begriffes an: Zustand des Warmseins, Wärmeenergie und Herzwärme [128]. In der Wissenschaft ist der Wärmebegriff auf zwei Arten zu verstehen. Im Sinne der klassischen Thermodynamik ist Wärme eine **Prozessgröße**, die zwischen zwei miteinander in Kontakt stehenden Systemen ausgetauscht werden kann, weil zwischen diesen ein Temperaturunterschied besteht. Nimmt ein System von einem anderen System Energie in Form von Wärme auf, so steigt dessen Temperatur (sofern das System sich nicht in einem Phasenwechsel befindet). Dies gilt auch im umgekehrten Fall, sodass die Temperatur sinkt, wenn ein System Energie in Form von Wärme abgibt.

Versteht man die Wärme dagegen nicht als Prozessgröße im Sinne der Thermodynamik, sondern als **Wärme-Zustand**, den ein System einnehmen kann, dann hat ein System mit einem hohen Wärmeanteil eine hohe Temperatur. Diese Vorstellung über Wärme ist deutlich näher am Alltag und der Lebenswelt als die der Thermodynamik. Dies bedeutet auf Teilchenebene: Über 0 K schwingen die Teilchen eines Systems. Diese Schwingung nimmt mit steigender Temperatur zu, bis der flüssige Aggregatzustand erreicht ist, denn dann können sich die Teilchen frei bewegen. Auch im flüssigen Zustand nimmt die Bewegungsgeschwindigkeit der Teilchen noch mit steigender Temperatur zu. Dies gilt auch im gasförmigen Zustand. Nimmt ein System Energie in Form von Wärme auf, dann nimmt die Stärke der Schwingungen beziehungsweise die Schnelligkeit der Bewegungen der Teilchen eines Systems zu.

*„Wärme ist eine Energieform, die bei einer Temperatur größer als null Kelvin infolge der dann immerwährenden unkoordinierten Brown'schen Teilchenbewegung in jedem Körper vorhanden ist. Ein Maß für die Wärme in einem Körper ist seine Körpertemperatur.“ [106, S. 433]*

Die frühere Maßeinheit für die Wärme war die sogenannte **Kalorie** (Symbol: cal). Unter dieser versteht man diejenige Wärme, die benötigt wird, um 1 g Wasser von 14,5 °C auf 15,5 °C zu erwärmen [129]. Als SI-Einheit seit 1978 ist jedoch die Einheit **Joule** für die Wärmeenergie gültig [130]. Ein Joule entspricht der Energie, die aufgebracht werden muss, um einen Körper mit einer Kraft von 1 N einem Meter zu verschieben. Mit einem Joule kann man 1 g Wasser um 0,239 °C erwärmen.

**Wärme im Chemieunterricht:** Es wird weder im Alltag noch in der Wissenschaft immer klar zwischen der Wärme als Prozess und der Wärme als Zustand unterschieden. Damit läuft der Wärmebegriff schnell Gefahr, falsch verstanden zu werden. Aus diesem Grund redet man häufig vom *Erwärmen* und meint die Temperaturerhöhung [11]. Im Chemieunterricht sollte jedoch klar zwischen den Konzepten unterschieden werden, sodass ein Konsens darüber besteht, was unter der Wärme verstanden werden soll. Aus Sicht des Autors sollten die Schüler vom Beginn der Sekundarstufe I an Wärme als eine Energieform und nicht als Prozessgröße verstehen. Dabei kann die Wärme sowohl eine *Austauschform* als auch eine



*Speicherform* darstellen. Dieses Konzept ist weniger abstrakt als das thermodynamische Konzept der Prozess- und Zustandsgrößen.

*Wärme als Austauschform:* Wird Energie in Form von Wärme bei einer chemischen Energie an die Umgebung abgegeben, dann ist dies anhand einer Temperaturerhöhung in der Umgebung messbar. Umgekehrt wird bei endothermen Reaktionen sehr häufig Wärme aus der Umgebung in das System übertragen. Allgemein kann daraus formuliert werden:

Führt man einem Stoff Energie in Form von Wärme zu, dann erhöht sich dessen Temperatur (und umgekehrt).

*Wärme als Speicherform:* Gespeichert werden kann Wärme in Form der ungeordneten Teilchenbewegung eines Stoffes. Wie viel Wärme ein Stoff speichern kann, ist von dessen Größe, Masse, Temperatur und Material abhängig. Je höher die Temperatur einer Substanz ist, desto schneller schwingen beziehungsweise bewegen sich dessen Teilchen. Rückschließend gilt damit auch immer: Je schneller die Teilchen einer Substanz schwingen beziehungsweise sich bewegen, desto mehr kinetische Energie haben sie und desto höher ist die Temperatur der Substanz. Nimmt ein Stoff also Wärmeenergie aus der Umgebung auf, dann nimmt die kinetische Energie der Teilchen zu und die Temperatur steigt. Aufgrund dieser Korrelation kann die kinetische Energie der ungeordneten Bewegung aller Teilchen als *thermische Energie* eines Stoffes bezeichnet werden. Für den Schulunterricht kann damit vereinfacht festgehalten werden:

Wärme (als Zustand) ist die Energie der ungeordneten Teilchenbewegung.

### 2.9.3 Ordnung, Unordnung, Energieverteilung

Die statistische Thermodynamik nimmt eine Brückenfunktion zwischen den makroskopischen und den mikroskopischen Eigenschaften der Materie ein. Bis zu diesem Zeitpunkt des Kapitels wurden sämtliche Phänomene, Konzepte und Definitionen im Bereich der klassischen Thermodynamik betrachtet, die mit Mittelwerten rechnet. Die statistische Thermodynamik dagegen legt den Fokus auf jedes im System befindliche Teilchen [84, S. 595].

**Das Modell der räumlichen Ordnung:** Schaut man sich freiwillig ablaufende Reaktionen, wie die Reaktion von Brausetabletten mit Wasser oder die Verbrennung fossiler Brennstoffe an, dann fällt auf, dass bei all diesen Prozessen die Unordnung zunimmt. Dies lässt sich mit einem Blick in die submikroskopische Teilchenebene belegen. Die Teilchen eines starren Festkörpers, wie die der Brausetablette, können im Gitter lediglich schwingen. Über die Zeit bleibt ihre räumliche Anordnung zueinander nahezu konstant. Der Ordnungsgrad von Festkörpern ist damit sehr groß. In Flüssigkeiten können sich die Teilchen frei bewegen: Neben den Schwingungsbewegungen können sich die Teilchen in verschiedenste Richtungen bewegen (Translation) und um die eigene Achse drehen (Rotation). Dies gilt auch für die Teilchen in der Gasphase. Allerdings sind die Teilchenabstände im gasförmigen Zustand größer, weshalb sie sich ungeordneter bewegen können als Teilchen in der flüssigen Phase. Demnach ist in Gasen die räumliche Ordnung der Teilchen am geringsten beziehungsweise ist die räumliche Unordnung am größten. In der statistischen Chemie wird jedoch weniger der Ordnungsgrad eines Systems, sondern vielmehr die Unordnung betrachtet. Der Begriff der Unordnung kann damit durch die folgende Definition charakterisiert werden.

Die Unordnung gibt an, wie sehr sich die räumlichen Ausrichtungen der Teilchen einer Stoffportion voneinander unterscheiden.

Das Modell der räumlichen Unordnung wird in aktuellen Schulbüchern oft verwendet, um den Begriff der **Entropie** zu beschreiben. Häufig werden beide Begriffe sogar gleichgesetzt:

*Chemie heute III: „Die Entropie ist eine Größe, die mit steigender Unordnung zunimmt. Die Änderung der Entropie lässt sich deshalb über den Ordnungszustand eines Systems charakterisieren.“ [104, S. 132]*

Aus der Beschreibung der Entropie und der Gleichsetzung mit der Unordnung lässt sich eine einfache, reduzierte Definition dieser Größe aufstellen.

Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung eines Systems.

**Das Modell der Energieverteilung:** Könnte man die Zeit zu beliebigen Zeitpunkten anhalten und den Energiegehalt eines Teilchens bestimmen, dann hätte ein Teilchen zum Zeitpunkt 1 einen höheren oder geringeren Energiegehalt als zum Zeitpunkt 2. Daraus folgt, dass man zwar stets Aussagen über die Gesamtheit der Energieverteilung treffen kann, nicht aber über den individuellen Zustand eines Teilchens über einen bestimmten Zeitraum. Eine Quantifizierung über das Maß der Verteilung der Energie einer Stoffportion ist daher eines der Kernthemen der statistischen Thermodynamik. Im Folgenden wird diese Sicht auf die Thermodynamik kurz umrissen, damit die Beziehung zwischen dem Begriff der Entropie und dem der Energieverteilung eindeutig ist.

Ein System bestehe aus  $N$  Teilchen. Angenommen, es gäbe verschiedene Energiezustände, die von allen Teilchen der Stoffportion besetzt werden können, dann entspricht die maximale Anzahl aller Möglichkeiten dieser Anordnung dem sogenannten **statistischen Gewicht**, das in [84, 109] mit  $W$  und in [83] mit  $\Omega$  symbolisiert wird. Würde für alle Teilchen nur eine mögliche Verteilung und damit maximale Ordnung (im Bezug auf die Energieverteilung) existieren, dann folgt für das statistische Gewicht Gl. 2.58.

$$\Omega = 1 \quad (2.58)$$

Wäre stattdessen jede mögliche Verteilung realisierbar, dann wird das statistische Gewicht den größten Wert annehmen, der sich für ein System aus  $N$  Teilchen wie folgt berechnen lässt.

$$\Omega = N! \quad (2.59)$$

Je mehr die Energie einer Stoffprobe auf die Teilchen verteilt werden kann, desto höher ist das statistische Gewicht und desto höher ist auch die Unordnung. Für den Begriff der Unordnung im Sinne der Thermodynamik kann daher die folgende Definition dienen:

Die Unordnung gibt an, inwiefern der Energiegehalt einer Stoffportion auf alle Teilchen des Systems verteilt ist.

Je stärker die Energie verteilt ist, desto größer ist also die Unordnung. Für ein System, das aus zehn Teilchen besteht, ergibt sich daraus bereits ein großes statistisches Gewicht, siehe Gl. 2.60.

$$\Omega = 3,6 \cdot 10^6 \quad (2.60)$$

Bezogen auf die Unordnung folgt daraus:

Das Maß der Unordnung wird durch die Zahl  $\Omega$  aller möglichen Zustände beschrieben, die ein System einnehmen kann.

Doch nicht nur  $\Omega$  gilt als das Maß für die Unordnung, auch jede lineare Funktion  $f(\Omega)$  kann als ein Maß für die Unordnung angesehen werden. Jede Verteilung folgt der sogenannten **Boltzmann-Verteilung**, siehe Gl. 2.61, die als fundamentaler Zusammenhang in der statistischen Thermodynamik angesehen werden kann und über die sich die **Entropie S** definiert.

$$f(\Omega) = S = k_B \cdot \ln(\Omega) \quad (2.61)$$

Die Boltzmann-Konstante  $k_B$  selbst ist eine Naturkonstante und trägt die Einheit  $\text{J K}^{-1}$ . Damit erhält die Entropie durch die Multiplikation des dimensionslosen statistischen Gewichts mit der Boltzmann-Konstante ihre Einheit. Zusätzlich wird zur Berechnung der Entropie der natürliche Logarithmus des statistischen Gewichts gebildet. Auf diese Weise können die Entropiewerte zweier Systeme addiert werden, denn der Logarithmus eines Produktes ist stets gleich der Summe der Logarithmen. Um das statistische Gewicht zweier kombinierender Systeme zu berechnen, müsste man das Produkt aus  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  bilden.

$$\Omega_{ges} = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (2.62)$$

Die durch die Kombination zweier Systeme resultierende Entropie ergibt sich dagegen aus der Summe aus  $S_1$  und  $S_2$ .

$$S_{ges} = S_1 + S_2 \quad (2.63)$$

Wie genau die gesamte Energie eines Systems verteilt ist, wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Als Grundlage hierfür dient zunächst folgendes Modell: Das betrachtete System besteht aus  $N$  Teilchen, die alle voneinander unterscheidbar sind und sich nicht gegenseitig beeinflussen. Jedes Teilchen des Systems kann einen Energiezustand einnehmen, diesen aber auch verlassen und einem anderen zugeordnet werden. Zudem gelten zwei Randbedingungen: Die Zahl  $N$  der Teilchen und die Gesamtenergie des Systems muss stets konstant bleiben [83, S. 93 ff.]. Mathematisch wird die Boltzmann-Verteilung durch die Gl. 2.64 ausgedrückt.

$$N_j = N \left( \frac{e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}}} \right) \quad (2.64)$$

In Gl. 2.64 ist die einzige veränderliche Variable die Temperatur. Daraus folgt, dass die Temperatur den einzigen Parameter darstellt, der die Besetzungszahlen eines Systems in seinem thermischen Gleichgewicht bestimmt [84, S. 599]. Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung ist es möglich, die relativen Besetzungszahlen von Zuständen mit unterschiedlicher Energie zu berechnen. Dazu stellt man die Gl. 2.64 so um, dass die Stoffmengen auf einer Seite stehen [109, S.311].

$$\frac{N_j}{N} = \left( \frac{e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}}} \right) \quad (2.65)$$

Sind die Energiewerte  $\epsilon_j$  aller erreichbarer Energieniveaus bekannt, dann kann mit Hilfe der Gl. 2.65 die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes berechnet werden. Für die

Besetzung der unterschiedlichen Zustände gilt: 1. Je höher die Energie eines Zustandes ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit seiner Besetzung. 2. Je höher die Temperatur des Systems ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines energiereichen Zustandes.

Wird ein Stoff langsam abgekühlt, dann nimmt die Bewegungsgeschwindigkeit aller Teilchen der Stoffportion allmählich ab. Kristallisieren die Teilchen am absoluten Nullpunkt in einem idealen Gitter aus, dann existiert für jedes Teilchen nur eine mögliche Konfiguration, wodurch sich dessen Positionen genau bestimmen lassen. In diesem Fall ist das statistische Gewicht der Gesamtkonfiguration des Kristalls durch Gl. 2.58 gegeben. Setzt man diesen Wert in die Verteilungsfunktion  $f(\Omega)$  ein, dann folgt für die Entropie am absoluten Nullpunkt:

$$f(\Omega) = S = k_B \cdot \ln(\Omega) = k_B \cdot \ln(1) = 0 \quad (2.66)$$

Die Entropie einer ideal kristallinen Substanz ist bei null Kelvin gleich null.

Reale Substanzen verhalten sich jedoch nicht ideal, da während der Kristallation Gitterfehler entstehen. *Job* und *Rüffler* sprechen davon, dass in den Gitterfehlern die Entropie eingefangen wird [131, S. 57]. Der Grund dafür, dass die Entropie nicht null betragen kann, liegt darin, dass kein wesentlicher energetischer Vorteil durch einen höheren Ordnungszustand erreicht werden würde. So beträgt die **Nullpunktentropie** von Wasser  $3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [84, S. 114]. Dies lässt sich formal durch Gl. 2.67 ausdrücken.

$$S(T = 0) \neq 0 \quad (2.67)$$

Aus der Unmöglichkeit heraus, einen perfekten, idealen Kristall herzustellen, impliziert sich die Unmöglichkeit, den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Erstmals erkannt wurde dies von *Nernst*. Denn wie in Abschnitt 2.9.5 erläutert wird, ist die Entropie ein Wärmeäquivalent. Solange also ein Stoff Entropie besitzt, kann seine Temperatur nicht 0 K betragen. Im Umkehrschluss ergibt sich das sogenannte **Nernstsche Wärmethorem**, woraus der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik folgt.

Es ist unmöglich, in einer endlichen Anzahl von Schritten den absoluten Nullpunkt zu erreichen.

**Fazit für den Chemieunterricht:** Aus Sicht des Autors bietet das Modell der Unordnung für den Schulunterricht der gymnasialen Oberstufe einen einfachen Zugang zum Entropiebegriff. Bedenkt man jedoch, dass sich weniger als die Hälfte der Schüler 10. Klassen in der formal-operationalen Phase befindet [132], scheint eine weitere Abstraktion für den Großteil der Schüler im Sinne der Energieverteilung auf Quanten als zu kompliziert. Der Autor spricht sich daher für eine Einbindung der Entropie in das den Schülern bis dahin bekannte Enthalpie-Konzept aus.

#### 2.9.4 Die thermodynamische Definition der Entropie

Wird bei konstanter Temperatur von einem System Wärme an die Umgebung abgegeben oder wird von einem System bei konstanter Temperatur Wärme aufgenommen, dann entspricht dieser Energiebetrag der Entropieänderung  $\Delta S$ , die das System erfährt.

Daraus ergibt sich die Definition der Entropieänderung:

Die Entropieänderung  $\Delta S$  entspricht der bei konstanter Temperatur reversibel ausgetauschten Wärmeenergie  $Q_{rev}$ .

Die symbolische Abstraktion der thermodynamischen Definition der Entropie, die auf *Clausius* zurückgeht und von *Boltzmann* zunächst abgelehnt wurde [133], lautet:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (2.68)$$

In Gl. 2.68, die auch als **Clausius-Gleichung** bezeichnet wird, taucht die Wärme  $Q$  deshalb im Zähler auf, weil die Energieübertragung in Form von Wärme die ungeordnete Teilchenbewegung nutzt. Da die Entropie die Unordnung beschreibt, muss diese proportional zu einer Größe sein, die sich der Energieübertragung der ungeordneten Teilchenbewegung bedient. Dies geschieht immer bei einer bestimmten Temperatur. Damit beschreibt  $T$  im Nenner der Definition die bereits vorhandene Unordnung. Das hat Auswirkungen auf den Betrag der Entropieänderung: Wird bei niedriger Temperatur Wärme auf ein System übertragen, dann steigt die Entropie des Systems stärker als bei hohen Temperaturen.

Läuft ein Prozess reversibel ab, dann wird mehr Energie in Form von Wärme übertragen, als wenn dieser irreversibel abläuft. Es folgt:

$$Q_{rev} > Q_{irrev} \quad (2.69)$$

Nach der thermodynamischen Definition der Entropie ergibt sich aus der reversibel ausgetauschten Wärme zur Temperatur:

$$\frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T} \quad (2.70)$$

Substituiert man in den linken Teil von Gl. 2.70 die Beziehung der Clausius-Gleichung, dann ergibt sich die sogenannte **Clausius-Ungleichung**.

$$\Delta S > \frac{Q_{irrev}}{T} \quad (2.71)$$

Daraus folgt, dass für irreversible und damit reale Prozesse, die Änderung der Entropie stets größer als der Quotient aus Wärme und Temperatur ist.

$$\Delta S > 0 \quad (2.72)$$

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik erweitert auf diese Weise die charakteristischen Eigenschaften der Energie. So legt der Erste Hauptsatz zwar den Grundstein für die Konsistenz der Energie und verbietet die Möglichkeit eines *Perpetuum mobiles 1. Art*, eine Maschine, die aus dem Nichts heraus Arbeit leistet. Die Energieerhaltung verbietet jedoch keine Maschine, die Wärme aus einem Reservoir entnimmt und vollständig in Arbeit umwandelt. Eine derartige Maschine wird als *Perpetuum mobile 2. Art* bezeichnet. Dass ein solcher Prozess nicht möglich ist, wird erst durch den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben, der damit die Irreversibilität des Naturgeschehens zum Ausdruck bringt [11, S. 29].

Die Entropie des Universums nimmt stets zu.

**Entropieänderung an der Umgebung:** Aus Gl. 2.68 kann man die Entropieänderung berechnen, die sich durch einen physikalischen Vorgang oder eine chemische Reaktion ergibt [72, S. 172]. Betrachtet man eine Reaktion, die unter konstantem Druck abläuft, dann entspricht die ausgetauschte Wärme der Enthalpieänderung. Da die Enthalpie eine Zustandsgröße darstellt, ist es egal, ob die Entropieänderung reversibel oder irreversibel stattfindet. Für die Entropieänderung der Umgebung  $\Delta S_{Umg}$  folgt daraus:

$$\Delta S_{Umg} = \frac{Q_{Umg}}{T} \quad (2.73)$$

In den wenigsten Fällen wird die von der Umgebung aufgenommene Wärme  $Q_{Umg}$  gemessen. Meist wird die von der Reaktion an die Umgebung abgegebene Wärme  $Q$  betrachtet. Diese verhält sich zu  $Q_{Umg}$  nach der folgenden Beziehung:

$$Q_{Umg} = -Q \quad (2.74)$$

Damit kann man für die Entropieänderung der Umgebung schreiben:

$$\Delta S_{Umg} = -\frac{Q}{T} \quad (2.75)$$

Aus der Entropieänderung  $\Delta S$ , die sich aus einem physikalischen Vorgang oder einer chemischen Reaktion ergibt, und der Entropieänderung an der Umgebung  $\Delta S_{Umg}$  ergibt sich die Gesamtänderung der Entropie. Sie entspricht also der Summe aus  $\Delta S$  und  $\Delta S_{Umg}$ .

$$\Delta S_{Ges} = \Delta S + \Delta S_{Umg} \quad (2.76)$$

**Entropieänderungen bei konstantem Druck:** Gemäß den Ausführungen zur Definition der Enthalpie, siehe S. 38 ff., entspricht die bei konstantem Druck mit der Umgebung ausgetauschten Wärme  $Q$  der Enthalpieänderung  $\Delta H$ . Für all diese Prozesse gilt damit:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.77)$$

Die erhaltene Gl. 2.77 deckt sich mit den Erfahrungen des Alltags: Läuft eine Reaktion exotherm ab und gibt damit Energie an die Umgebung ab, dann ist  $\Delta H$  negativ. Folglich ist auch die Entropieänderung  $\Delta S$  im System negativ. Die Gesamtentropie eines Prozesses kann nach dem Zweiten Hauptsatz jedoch nie negativ sein. Daher muss bei Entropieänderungen stets die Gesamtentropie betrachtet werden.

*Atkins: „Wann auch immer wir die Folgen einer Entropieänderung betrachten, wir müssen stets die gesamte Änderung in System und Umgebung berücksichtigen.“ [72, S. 182]*

Die Entropieänderung  $\Delta S_{Umg}$  der Umgebung lässt sich bei konstantem Druck folglich nach Gl. 2.78 berechnen. Auch diese deckt sich mit den Erfahrungen des Alltags: Bei einer exothermen Reaktion ist die Entropieänderung der Umgebung positiv.

$$\Delta S_{Umg} = -\frac{\Delta H}{T} \quad (2.78)$$

**Fazit:** Aus Sicht des Autors bildet der thermodynamische Zugang den für Schüler verständlicheren Ansatz, indem er die Größe der Entropie mit dem bereits bekannten Begriff der Wärme beschreibt. So lassen sich mit einer phänomenologisch eingeführten Entropie auch ohne die submikroskopische Teilchenebene alltägliche Prozesse beschreiben.

### 2.9.5 Entwicklung einer schülernahen Definition für die Reaktionsentropie

Planck: „Entropie ist etwas, was man nicht versteht, aber man gewöhnt sich daran.“ [134]

Ändert sich die Enthalpie eines Systems durch einen physikalischen Vorgang oder eine chemische Reaktion, dann entspricht die mit der Umgebung reversibel und isotherm ausgetauschte Energie bei konstantem Druck der Wärme  $Q$ . Bei diesen Prozessen verändert sich nicht nur die Enthalpie  $H$  des betrachteten Systems, sondern auch die Verteilung der Energie im System selbst. Ausgedrückt wird dies durch die folgende Gleichung.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (2.79)$$

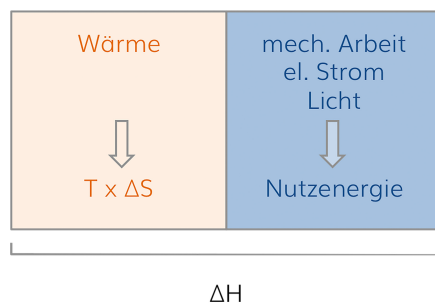
Darin steht  $T$  für die Temperatur während des Wärmeaustausches und  $\Delta S$  für die Änderung des Energieinhaltes durch den Wärmeaustausch. Aus der Gl. A.3 lässt sich ableiten:

Die Reaktionsentropie entspricht der Energie, die bei einer bestimmten Temperatur in Form von Wärme bei einer chemischen Reaktion umgesetzt wird.

Die vorgeschlagene Definition der Reaktionsentropie verbindet Aussagen der klassischen mit der statistischen Thermodynamik. Denn sie betont, dass die Reaktionsentropie eine Energie ist, und zwar jene, die mit der Unordnung im Zusammenhang steht. Damit greift die Definition die klassische (Schul-)Variante im Kern auf (Maß der Unordnung). Zudem legt der Autor großen Wert darauf, die Temperatur in den Wortlaut der Definition mit aufzunehmen, da die Reaktionsentropie im Gegensatz zu anderen thermodynamischen Größen eine auf die Temperatur bezogene Einheit besitzt. Wie sich daraus eine einfache Definition für die Freie Reaktionsenthalpie ergibt, soll die folgende Darstellung zeigen.

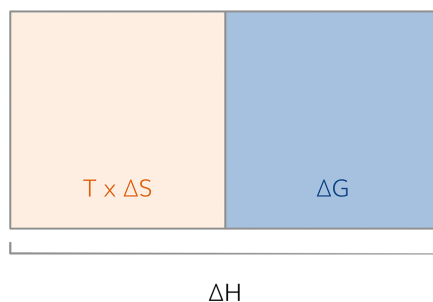
### 2.9.6 Entwicklung einer schülernahen Definition für die Freie Reaktionsenthalpie

Bei jeder Energieumwandlung wird nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik immer ein Teil der Energie in Wärme umgewandelt wird. Damit setzt sich die Reaktionsenthalpie stets aus einem Energieteil, der für andere Prozesse genutzt werden kann (Nutzenergie) und Wärme zusammen. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 2.11 illustriert.



**Abb. 2.11:** Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie (Variante 1)

Dabei ist die Darstellung der Anteile der Wärme und der Nutzenergie an der Reaktionsenthalpie willkürlich gewählt und soll nicht dafür stehen, dass die beiden Größen stets zu gleichen Anteilen vorkommen. Um nun alle thermodynamischen Größen in einer mathematischen Gleichung zusammenzufassen, gilt es, für die Nutzenergie ein passendes Symbol zu finden. In der Thermodynamik wird diese als **Freie Reaktionsenthalpie**  $\Delta G$  bezeichnet.



**Abb. 2.12:** Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie (Variante 2)

Für die Freie Reaktionsenthalpie wird analog zur Reaktionsentropie die folgende Definition vorgeschlagen.

Die Freie Reaktionsenthalpie entspricht der Energie, die in Form von mechanischer Arbeit, elektrischen Strom und/oder Licht geleistet werden kann.

Die vom Autor vorgeschlagenen Definitionen erheben nicht den Anspruch nach Vollständigkeit und damit der Möglichkeit, jede Fragestellung, diese betreffend, beantworten zu können. Sie sind vielmehr als Vorschlag zu sehen,  $\Delta S$  und  $\Delta G$  möglichst einfach in der Sekundarstufe II einzuführen und gleichzeitig eine weitere Differenzierung auf Hochschulniveau offen zu lassen. Daher sind beide Definitionen über den Terminus 'entspricht' offen formuliert. Ziel ist es, den Schülern ein differenziertes Verständnis über die Reaktionsenthalpie zu ermöglichen. Dazu kann aus der Abb. 2.12 die folgende Gleichung für die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie abgeleitet werden.

$$\Delta H = T \cdot \Delta S + \Delta G \quad (2.80)$$

Die Gl. 2.80 wird in der fachdidaktischen Literatur selten beachtet, noch taucht sie in aktuellen Schulbüchern auf. Dabei nimmt sie in der chemischen Thermodynamik eine Schlüsselposition ein, denn sie beschreibt symbolisch das, was jeden Tag, bei jedem freiwillig ablaufenden Prozess beobachtet werden kann: Der Energieumsatz einer Reaktion oder eines Vorgangs setzt sich aus einem Energieteil zusammen, der in Form von mechanischer Arbeit, elektrischen Strom oder Licht sichtbar wird, und einem Teil Wärme.

## 2.10 Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

*Helmholtz* ging nach experimentellen Untersuchungen des Daniell-Elements im Jahr 1847 noch davon aus, dass die Wärmefreisetzung der Reaktion von Zink mit Kupfer-Ionen der Energie in Form von elektrischen Strom entspricht, wenn man stattdessen eine elektrochemische Umsetzung vollzieht. Tatsächlich handelt es sich beim Daniell-Element um einen Sonderfall, da bei der elektrochemischen Redoxreaktion nur ein sehr geringer Anteil in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. 1882 konnte *Helmholtz* seine Auffassung jedoch korrigieren und nutzte dazu das von *Clausius* entworfene Konzept der Entropie [135]. So stellte er fest, dass chemische Reaktionen neben der Wärme auch andere Energieformen freisetzen können. Daher entschloss er sich, die von einer Reaktion an die Umgebung abgegebene beziehungsweise die von einer Reaktion aus der Umgebung aufgenommene Energie in zwei Kategorien zu differenzieren.

*„Wenn wir nun bedenken, dass die chemischen Kräfte nicht blos Wärme, sondern auch andere Formen der Energie hervorbringen können, [...] so scheint es mir nicht fraglich, dass auch bei*



den chemischen Vorgängen die Scheidung zwischen dem freier Verwandlung fähigen Theile ihrer Verwandtschaftskräfte und dem nur als Wärme erzeugbaren Theile vorgenommen werden muss. Ich werde mir erlauben, diese beiden Theile der Energie im Folgenden kurzweg als die freie und die gebundene Energie zu bezeichnen.“ [136, S. 959], zitiert aus [135]

Unabhängig von *Helmholtz* arbeitete auch *Gibbs* mit elektrochemischen Zellen und führte in seinen Ausführungen eine symbolische Abstraktion der energetischen Zusammensetzung eines Systems an, wobei er das chemische Potential  $\psi$  einführte [137, S. 38].

$$\psi = \epsilon - T \cdot \eta \quad (2.81)$$

In der von *Gibbs* aufgestellten Gleichung steht  $\epsilon$  für die Enthalpie und  $\eta$  für die Entropie. *Helmholtz* fasste seine Überlegungen mit der folgenden Formel zusammen [137, S. 38]:

$$F = U - T \cdot \Delta S \quad (2.82)$$

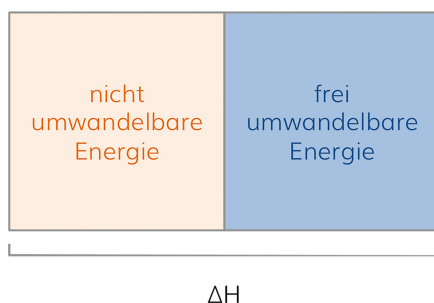
In dieser Gleichung steht  $F$  für die Freie Energie, die sich aus der Inneren Energie und dem Produkt aus Temperatur und Entropie zusammensetzt. Wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert wird, benötigt man die Innere Energie nur in Sonderfällen. Viel häufiger wird bei der thermochemischen Betrachtung von Prozessen die Enthalpie betrachtet. Substituiert man  $U$  durch  $H$ , dann folgt daraus die folgende Gl. 2.83, die zur Anerkennung der Wissenschaftler als **Gibbs-Helmholtz-Gleichung** bezeichnet wird.

$$G = H - T \cdot S \quad (2.83)$$

Im Schulunterricht wird die Zustandsgröße  $G$  jedoch selten betrachtet. Denn für die Beschreibung von chemischen Reaktionen ist Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  wichtiger. Einen einfachen Zugang erhält man, wenn man die Gl. 2.80 nach der Freien Reaktionsenthalpie umstellt.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.84)$$

Zur Vereinfachung schlagen *Melle et al.* vor, die durch den Term  $T\Delta S$  definierte Energie als 'gebundene Energie' zu bezeichnen [138], um sie von der Freien Enthalpie abzugrenzen. *Witt* orientiert sich an diesem Vorschlag und interpretiert  $T\Delta S$  als 'gebundene Wärmeenergie' [139, S. 16]. Dies ist insofern legitim, als dass  $T\Delta S$  per Definition der ausgetauschten Wärme entspricht, siehe Abschnitt 2.9.4. Auch im Schulbuch *Chemie Oberstufe* wird  $T\Delta S$  als gebundene Energie bezeichnet [124, S. 103]. Ohne Vorwissen lässt sich jedoch schwierig ableiten, woran  $T\Delta S$  denn gebunden ist. Daher schlägt der Autor vor,  $\Delta G$  auch als **frei umwandelbare Energie** und  $T\Delta S$  als nicht **nicht umwandelbare Energie** zu bezeichnen. Zusammenfassend wird dies in Abb. 2.13 illustriert.



**Abb. 2.13:** Synonyme thermodynamischer Grundgrößen

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung wird im Chemieunterricht außerdem dazu eingeführt, um die Problematik der Freiwilligkeit beziehungsweise der Spontanität chemischer Reaktionen zu behandeln. Als Anlass wird dazu die Frage aufgeworfen, wie es denn möglich sein kann, dass endotherme Reaktionen von selbst ablaufen oder ob das eventuell ein Trugschluss ist.

So schreibt Jürgensen:

„Was bei chemischen Reaktionen geschieht, ist über die Vorstellung verschieden verknüpfter Atome anschaulich begreifbar, warum sie überhaupt ablaufen, ist eine andere Frage, die zum vollständigen Verstehen chemischer Reaktionen ebenfalls wichtig ist.“ [140]

Ziel dieser Betrachtung ist letztlich die Widerlegung des Berthelot'schen Prinzips, das besagt, dass Reaktionen nur dann möglich sind, wenn die Reaktionsprodukte weniger Energie haben als die Ausgangsstoffe. Oder kurz: Nur exotherme Reaktionen laufen von selbst und damit freiwillig oder spontan ab. Schon einfache und bekannte Reaktionen aus der Sekundarstufe I können dazu dienen, diese These zu widerlegen. Dafür können die folgenden zwei Grenzfälle herausgearbeitet werden.

- $\Delta_R G < 0$ : Die Reaktion läuft freiwillig ab. Man spricht auch von einer **exergonen** Reaktion.
- $\Delta_R G > 0$ : Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Man spricht auch von einer **endergonen** Reaktion.

*Ergon* entstammt dem griechischen Wort für Arbeit. Exergone Reaktionen sind daher jene Reaktionen, die freiwillig ablaufen und dabei Arbeit an der Umgebung verrichten. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Reaktion bei der gewählten Temperatur aktiviert werden muss oder nicht. Endergone Reaktionen sind folglich Reaktionen, die nicht von selbst ablaufen, sondern nur unter dann möglich sind, wenn an dieser Arbeit verrichtet wird, beispielsweise durch die Zufuhr von elektrischem Strom. Für exergone Reaktionen lässt sich daher in Anlehnung an die Definition der Freien Reaktionsenthalpie die folgende Definition formulieren.

Exergone Reaktionen sind chemische Reaktionen, die freiwillig ablaufen und Energie in Form von mechanischer Arbeit, elektrischen Strom und/oder Licht an die Umgebung abgeben können.

Trennt man beispielsweise die Ausgangsstoffe einer chemischen Reaktion in zwei Halbzellen und lässt die Reaktion in einem galvanischen Element ablaufen, dann liefert diese eine stoff- und konzentrationspezifische Potentialdifferenz  $\Delta E$ . Aus diesem Wert kann die Freie Reaktionsenthalpie nach der Gl. 2.85 berechnet werden. Damit findet die Freie Reaktionsenthalpie nicht nur Anwendung in der Energetik sondern auch im Themengebiet der Elektrochemie [139, S. 20 ff.].

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (2.85)$$

Für endergone Reaktionen lässt sich ebenfalls eine Definition formulieren. Das Wort *endergon* darf hier allerdings nicht streng auf den Arbeits-Begriff gefasst werden, da auch Reaktionen, die unter ständiger Wärmezufuhr ablaufen, als endergon bezeichnet werden.

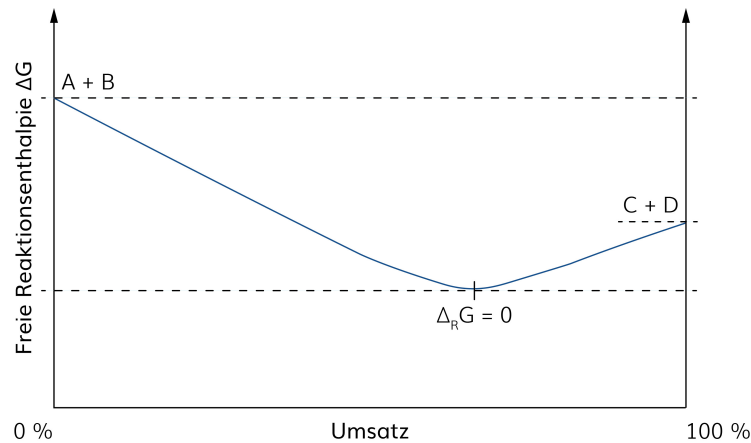
Endergone Reaktionen sind chemische Reaktionen, die nur durch die Zufuhr von Energie aus der Umgebung ablaufen können.

Der Zahlenwert der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  einer chemischen Reaktion kann zudem genutzt werden, um Aussagen über die Gleichgewichtskonstante  $K$  zu machen. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abb. 2.14 für die Beispielreaktion aus Gl. 2.86 die Freie Reaktionsenthalpie über den Reaktionsverlauf aufgetragen.



In der Abb. 2.14 ist zu erkennen, dass sich der Wert von  $\Delta G$  mit fortschreitender Reaktion einem Minimum nähert, sodass  $\Delta G$  rechts vom Minimum wieder zunimmt. Damit handelt es sich im linken Teil der Reaktion um eine exergone Reaktion, während es sich rechts vom Minimum um eine endergone Reaktion handelt. Im Minimum gilt daher die folgende Beziehung:

$$\Delta_R G = 0 \quad (2.87)$$



**Abb. 2.14:** Die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Gleichgewicht

Hat eine Reaktion in ihrem Verlauf den Punkt erreicht, dass die Freie Reaktionsenthalpie null beträgt, dann befindet sie sich im chemischen Gleichgewicht. In diesem Punkt ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion genauso groß wie die Geschwindigkeit der Rückreaktion. Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  an jedem beliebigen Punkt der Verlaufskurve in Abb. 2.14 lässt sich mit Hilfe der Gl. 2.87 berechnen.

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \cdot \ln(Q) \quad (2.88)$$

Dabei stellt  $Q$  den sogenannten Reaktionsquotienten dar, dessen Größe Aussagen über den Fortschritt einer chemischen Reaktion macht und wie folgt definiert ist:

$$Q = \prod (a_i)^{\nu_i} \quad (2.89)$$

Im chemischen Gleichgewicht wird  $Q$  als Gleichgewichtskonstante  $K$  bezeichnet. Es gilt:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \cdot \ln(K) \quad (2.90)$$

Da nach Gl. 2.87 die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  im chemischen Gleichgewicht gleich null ist, folgt daraus:

$$0 = \Delta_R G^0 + RT \cdot \ln(K) \quad (2.91)$$

Damit lässt sich nach Gl. 2.92 die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  berechnen, wenn die Gleichgewichtskonstante bekannt ist.

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln(K) \quad (2.92)$$

Umgekehrt lässt sich Gl. 2.92 nutzen, um die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei bekannter Freier Standardreaktionsenthalpie zu ermitteln.

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}} \quad (2.93)$$

Um Aussagen über die Lage des chemischen Gleichgewichts einer Reaktion zu machen, können daher sowohl  $K$  als auch  $\Delta_R G^0$  genutzt werden. Ist  $\Delta_R G^0$  kleiner als null, dann ist  $K$  größer als 1 und das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Reaktionsprodukte. Ist  $\Delta_R G^0$  dagegen positiv, dann ist  $K$  kleiner als 1 und das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe. Dieser Zusammenhang wird in aktuellen Schulbüchern häufig diskutiert.

*Chemie heute: „Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung lässt sich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^0$  berechnen. Ein negativer Wert von  $\Delta_R G_m^0$  zeigt an, dass das Gleichgewicht auf der Seite der Reaktionsprodukte liegt.“ [104, S. 134]*

Aus diesen Kenntnissen lässt sich eine um die Zusammenhänge zum chemischen Gleichgewicht erweiterte Interpretation der Freien Reaktionsenthalpie formulieren.

- $\Delta_R G < 0$ : Die Reaktion läuft freiwillig ab. Man spricht auch von einer **exergonen** Reaktion. Das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Reaktionsprodukte.
- $\Delta_R G = 0$ : Die Reaktion befindet sich im chemischen Gleichgewicht.
- $\Delta_R G > 0$ : Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Man spricht auch von einer **endergonen** Reaktion. Das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe.

Für chemische Reaktionen ergeben sich daraus vier Grenzfälle.

**Fall 1:** Die Verbrennung organischer Brennstoffe, wie die von Butan, ist stark exotherm und verläuft unter großer Entropiezunahme, da als Verbrennungsprodukte gasförmiges Wasser und Kohlenstoffdioxid entstehen. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  ist damit negativ und das Produkt  $T\Delta_R S$  positiv, woraus sich Gl. 2.96 ergibt.

$$\Delta_R H < 0 \quad (2.94)$$

$$T\Delta_R S > 0 \quad (2.95)$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S < 0 \quad (2.96)$$

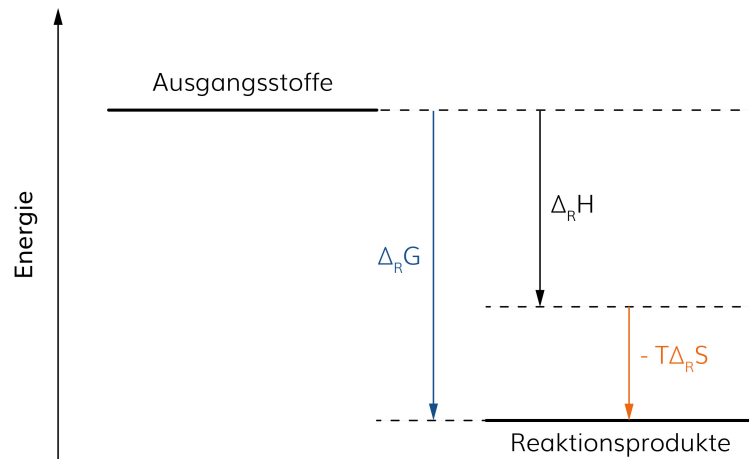
Reaktionen, die dem Schema von Gl. 2.96 folgen, verlaufen bei allen Temperaturen spontan. In Schulbüchern wird der Zusammenhang zwischen den drei Termen  $\Delta_R H$ ,  $\Delta_R G$  und  $T\Delta_R S$  häufig in einem Diagramm dargestellt. Zur Wahrung der Konsistenz der entworfenen Energie-Diagramme für den Schulunterricht hat der Autor zu den Enthalpie-Diagrammen verwandte Diagramme entworfen, die die Zusammensetzung der Freien Reaktionsenthalpie grafisch abstrahieren. In Abb. 2.15 ist der erste Fall dargestellt.

**Fall 2:** Entgegengesetzt zum ersten Fall gibt es chemische Reaktionen, die endotherm und, bezogen auf das System, unter Entropieverringerung ablaufen. Eine Beispielreaktion hierfür ist die Bildung von Ozon aus Sauerstoff [104, S. 136] oder die Umwandlung von Graphit in Diamant [124, S.106]. Bei beiden ist  $\Delta_R H$  positiv und das Produkt  $T\Delta_R S$  negativ, woraus sich Gl. 2.99 ergibt.

$$\Delta_R H > 0 \quad (2.97)$$

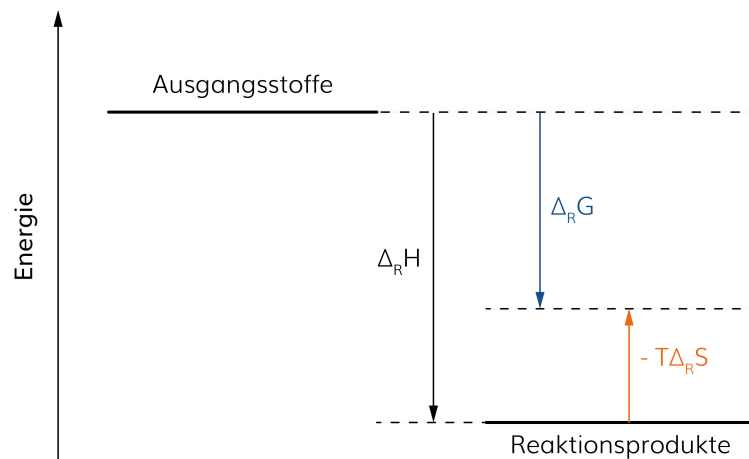
$$T\Delta_R S < 0 \quad (2.98)$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S > 0 \quad (2.99)$$



**Abb. 2.15:** Die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Gleichgewicht,  $\Delta_R H < 0$ ,  $T\Delta_R S > 0$

Chemische Reaktionen, für die Gl. 2.99 zutrifft, laufen bei keiner Temperatur freiwillig ab. Sie sind damit stets endergon und laufen nur unter ständiger Energiezufuhr ab. Daher weisen die Reaktionsprodukte eine höhere Freie Enthalpie auf als die Ausgangsstoffe, was in Abb. 2.16 gezeigt wird.



**Abb. 2.16:** Die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Gleichgewicht,  $\Delta_R H > 0$ ,  $T\Delta_R S < 0$

**Fall 3:** Neben den bisher beschriebenen Reaktionen existieren auch solche, die erst ab einer bestimmten Temperatur ablaufen. Unterhalb der Grenztemperatur verlaufen diese Reaktionen nicht spontan und das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe. Diese Reaktionen sind endotherm und verlaufen unter Entropiezunahme, wie beispielsweise die Reaktion von Kohle mit Wasserdampf [104, S. 136] oder die thermische Zersetzung von Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid [124, S.105]. Es gilt:

$$\Delta_R H > 0 \quad (2.100)$$

$$T\Delta_R S > 0 \quad (2.101)$$

Im Unterricht lässt sich daraus die Fragestellung ableiten, ab welcher Temperatur eine bestimmte Reaktion dieses Typs freiwillig abläuft. Um diese zu berechnen, muss zunächst die folgende Grundannahme getroffen werden.

Eine chemische Reaktion läuft dann spontan ab, wenn die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  negativ ist.

In Formelsprache bedeutet das:

$$\Delta_R G < 0 \quad (2.102)$$

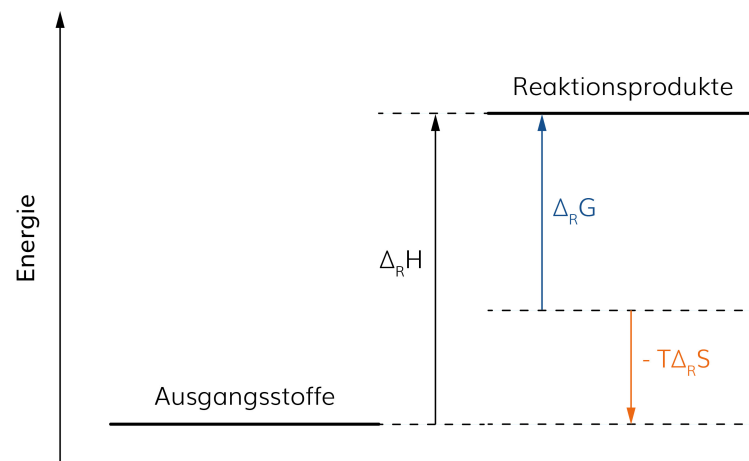
Die Grundannahme aus Gl. 2.102 deckt sich mit den Aussagen der **einfachen Interpretation der Freien Reaktionsenthalpie**, die nun in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung eingesetzt werden kann.

$$0 > \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (2.103)$$

Durch Umstellen nach T lässt sich mit Gl. 2.104 berechnen, welche Temperatur überschritten werden muss, damit eine endotherme, entropieerzeugende Reaktion spontan abläuft.

$$T > \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (2.104)$$

In Abb. 2.16 ist dieser Fall grafisch zusammengefasst.



**Abb. 2.17:** Die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Gleichgewicht,  $\Delta_R H > 0$ ,  $T \Delta_R S > 0$

**Hinweis:** Bei der Berechnung der Mindesttemperatur sollte nicht davon ausgegangen werden, dass die chemische Reaktion bei der berechneten Temperatur spontan abläuft. Sie läuft vielmehr erst dann ab, wenn die Temperatur größer als die Mindesttemperatur ist. Daher sollte die Grundannahme nicht lauten:

$$\Delta_R G \leq 0 \quad (2.105)$$

Ebenso sollte man für die Berechnung der Temperatur nicht schreiben:

$$T \geq \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (2.106)$$

Die Begründung dafür liefert die **erweiterte Interpretation der Freien Reaktionsenthalpie**. Ist die Temperatur T erreicht, dann gilt:

$$\Delta_R G = 0 \quad (2.107)$$

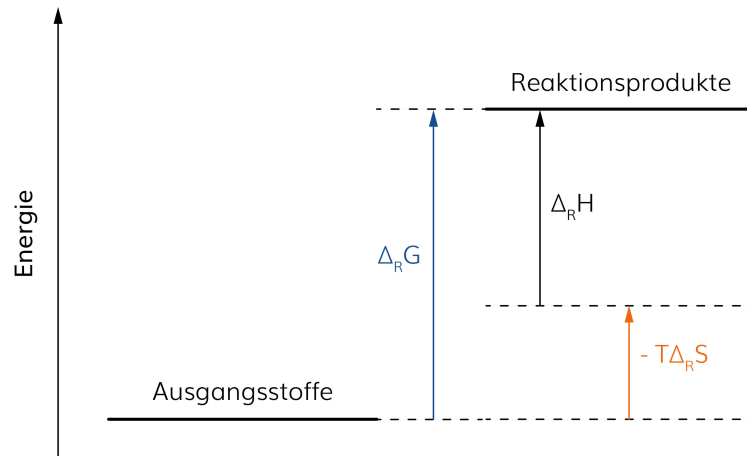
An diesem Punkt existiert zwischen der Freien Enthalpie der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte keine Differenz und damit keine Triebkraft für die Reaktion.

**Fall 4:** Letztlich existieren noch solche Reaktionen, die exotherm, aber unter Entropieverringerng ablaufen. Für diese gelten:

$$\Delta_R H < 0 \quad (2.108)$$

$$T \Delta_R S > 0 \quad (2.109)$$

Im Diagramm sieht dies wie folgt aus:



**Abb. 2.18:** Die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Gleichgewicht,  $\Delta_R H < 0$ ,  $T \Delta_R S < 0$

Beispiele hierfür sind die Bildung von Distickstofftetraoxid aus Stickstoffdioxid [104, S. 136] und die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff [124, S.105]. Diese Reaktionen laufen nur unterhalb einer bestimmten Maximaltemperatur freiwillig ab. Zur Berechnung dieser wird ebenfalls die Grundannahme aus Gl. 2.102 getroffen, woraus sich Gl. 2.110 ergibt.

$$0 > \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (2.110)$$

Zur Umstellung nach T: Stellt man die obige Gleichung nach der Temperatur um, dann würde man wie in Fall 3 die Gl. 2.104 erhalten und eine Mindesttemperatur berechnen. Diese ist in Fall 4 jedoch nicht gesucht. Daher nimmt man zunächst fiktive Zahlen für  $\Delta_R H$  und  $\Delta_R S$  zur Umstellung an, sodass sich daraus Gl. 2.111 ergibt.

$$0 > -X \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + T \cdot Y \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2.111)$$

Nun stellt man Gl. 2.111 nach T um.

$$T < \frac{X \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{Y \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (2.112)$$

Allgemein folgt daraus die Gl. 2.113 zur Berechnung der Maximaltemperatur, nach der Reaktionen des Typs 4 spontan ablaufen. Oberhalb dieser Temperatur verlaufen diese endergon und es muss zusätzlich Arbeit am System verrichtet werden, damit die Reaktionen weiterhin ablaufen.

$$T < \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (2.113)$$

**Hinweis:** Auch in diesem Fall gilt, dass zur Berechnung der Maximaltemperatur nicht die folgende Gleichung angenommen werden sollte, da sich beim Erreichen der Maximaltemperatur ein Gleichgewichtszustand einstellt und die Reaktion damit nicht abläuft.

$$T \leq \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (2.114)$$



---

### Energie im Chemieunterricht – Der 'rote Faden'

---

Auf Grundlage der bisherigen Abschnitte wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Unterrichtsgang entwickelt, um ein einfaches und nachhaltiges Energie-Konzept im Chemieunterricht zu etablieren. Im nun folgenden Kapitel wird der 'rote Faden' durch das entwickelte Energie-Konzept vorgestellt. Dieser wird in Kapitel 4 und 5 durch vollständige Versuchsbeschreibungen ausdifferenziert.

#### **Das Konzept 'Chemie fürs Leben'**

Das gesamte Energie-Konzept, das sowohl für die Sekundarstufe I als auch für die Sekundarstufe II entwickelt wurde, **orientiert sich an den Grundsätzen des Konzepts 'Chemie fürs Leben'**. Dieses geht zunächst davon aus, dass der Chemieunterricht für eine verbesserte Akzeptanz und Effektivität einen erkennbaren Beitrag zur Allgemeinbildung leisten muss [141, S. 24]. Dies wird gerade dann möglich, wenn so oft wie möglich Alltagsbezüge hergestellt werden [141, S. 26]. Daraus sollte jedoch nicht der Trugschluss entstehen, dass die Alltagschemie ein strukturierendes Element des Unterrichts bildet. Stattdessen werden Stoffe aus dem Alltag als Anschauungs- und Untersuchungsmaterial genutzt. Auf diese Weise wird die prinzipielle Möglichkeit für mehr Schülerexperimente im Chemieunterricht geschaffen, die die Motivation steigern, die Behaltensleistung erhöhen, sowie motorische Fähigkeiten schulen [142, S. 51]. Von Beginn an soll der eher 'allgemeine' Chemieunterricht daher eine Einbeziehung organischer Stoffe erfahren, um auch im Chemieanfangsunterricht den notwendigen Alltagsbezug zu erreichen. Die Deutung von Reaktionen und Prinzipien geschieht zunächst auf phänomenologischer Ebene. Die Betrachtung der Teilchenebene findet erst dann statt, wenn das jeweilige grundlegende Prinzip bekannt ist, um mehr geistige Kraft für formale Operationen freizusetzen. Diese Grundsätze des Konzepts 'Chemie fürs Leben' stammen letztlich aus dem Prinzip des genetischen Lernens. *Berg* führt den Begriff auf das griechische 'gignomai' zurück, was so viel wie 'ursprünglich werdend, entstehend' bedeutet [143, S. 349]. Es ist jedoch auch eine Begriffsrückführung auf das lateinische Wort 'genesis', das für 'Entstehung, Entwicklung' steht, möglich [144]. Beiden Übersetzungen gemein ist die Kernaussage, dass es sich im Zentrum um die Weiterentwicklung von Wissensstrukturen handelt. Daher soll Theorie nur dann vermittelt werden, wenn sie gebraucht wird, und dann nur so viel wie nötig und vor allem nur so viel, wie verständlich ist [142, S. 51].

#### **Conceptual Change**

Aufgrund der hohen Anzahl möglicher falscher Präkonzepte über Energie, die sich von denen fachlicher Inhalte unterscheiden, wird, wie auch von Chemiedidaktikern und -lehrern [4, 17,

145] vorgeschlagen, ein Unterricht nach dem Prinzip eines Conceptual Change (CC) favorisiert. In der deutschen Literatur wird dieser Begriff zumeist als Konzeptwechsel übersetzt, wodurch es zu Missverständnissen kommen kann. Der Konzeptwechsel im Sinne eines CC meint die Entwicklung oder Veränderung (change) gedanklicher Vorstellungen oder Ideen (concept). Daher schlägt Möller die Übersetzung *Konzeptveränderung* vor und schreibt:

„Es geht nicht primär um einen Wechsel von einer nicht belastbaren Vorstellung zu einer adäquateren Vorstellung, sondern allgemein um die Veränderung vorhandener Vorstellungen bei Lernenden.“ [146, S.259]

Die Weiterentwicklung nicht belastbarer Schülervorstellungen, die im Abschnitt ?? vorgestellt wurden, zu geeigneten, fachlichen Vorstellungen soll dabei kontinuierlich sein und sich von Beginn an durch den Chemieunterricht ziehen. Hierbei spricht man auch von einem *weak conceptual change* [147]. Die Ergebnisse der EBS legen ein solches Vorgehen nahe [67], wie bereits auf S. 12 ff. beschrieben wurde. Jung schlägt, ausgehend von Alltagsvorstellungen, sogenannte Hilfsmittel für den Physik- und Chemieunterricht vor, die auch als Abfolge interpretiert werden können, um einen CC zu realisieren. Verbindet man diese mit den aufgestellten Prinzipien eines CC nach Posner [148], Pintrich [149], Hewson und Hewson [150], sowie Vasniadou und Brewer [151], ergibt sich ein Konzept, mit denen man sich den Schwierigkeiten eines CC stellen kann. **Dieser Ansatz wird nun vorgestellt, der besonders für die Weiterentwicklung von Schülervorstellungen zu den Themen Wärme, Temperatur, Wärmeaustausch aber auch Energiebereitstellung in Deutschland von großer Wichtigkeit ist.**

Wie bereits erwähnt, geht Lernen allgemein und damit auch ein Energie-Konzept nach der *conceptual change theory* von den Vorstellungen der Schüler aus. Um einen harten Konzeptwechsel zu vermeiden, werden anfangs solche Präkonzepte als Anknüpfungspunkte ausgewählt, die fachwissenschaftlichen Konzepten nur wenig widersprechen. Daraufhin erfolgt nun die Konfrontation mit neuen Aspekten [152]. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass nicht nur die Unzufriedenheit der Schüler über das eigene Nicht-Wissen zum Erfolg führt. Die Konfrontation (confrontation) muss ebenso motivationale Bedingungen, wie Ziele, Wünsche oder Bedürfnisse der Schüler, aber auch situationale Bedürfnisse, wie die Klassengröße, Kooperationsmöglichkeiten und auch verfügbare Lernmaterialien, mit einbeziehen [149]. Nun erfolgt die Umdeutung der Präkonzepte unter Zuhilfenahme der neuen Erkenntnisse. Folgende Kriterien müssen dabei eingehalten werden: Die neuen Vorstellungen müssen den Schülern verständlich (intelligible) und plausibel (plausible) sein und sie müssen sich an weiteren Beispielen immer wieder bestätigen lassen (fruitful). Dies ist gerade deshalb so wichtig, da die Präkonzepte der Schüler durch den Unterricht nicht an Bedeutung verlieren. Bewähren sich die wissenschaftlichen Vorstellungen jedoch in einer Vielzahl von Situationen, so steigt die Bedeutung dieser und kann damit langfristig einen höheren Status erreichen, als die der Alltagsvorstellungen. Diesen langfristigen Umstrukturierungsprozess bezeichnet man daher auch als Statusveränderung [150]. Genetischer Unterricht nach dem soeben beschriebenen Prinzip eines CC stellt an die Lehrkraft als auch an die Schüler hohe Anforderungen. Der Lehrer fördert den Erfolg eines solchen Unterrichts durch sokratische Prinzipien: Er leitet Gespräche dialogisch und nimmt Beiträge auf, während die informierende/dozierende Rolle reduziert wird. Daraus kann sich bei lernschwächeren Schülern schnell eine Überforderung ergeben, was sich bei konstruktivistischen Lehr-/Lernprinzipien jedoch immer anführen lässt. Entgegengewirkt werden kann diesem Problem jedoch durch passende Unterstützungsmaßnahmen, was im pädagogischen Kontext auch als *scaffolding* bezeichnet wird: Den Schülern muss für Phasen hoher Eigenaktivität ein sprichwörtliches Gerüst an Mindestwissen mitgegeben werden, damit sie eine gestellte Aufgabe selbstständig lösen können.

## 3.1 Energetik in der Sekundarstufe I

Im Folgenden wird ein Energie-Konzept vorgestellt, das speziell für die Sekundarstufe I entwickelt wurde und in Form eines Spiralcurriculums aufgebaut ist. Das heißt, dass von Beginn an energetische Begriffe und Prinzipien erarbeitet werden, die bis zum Ende der Sekundarstufe I immer wieder aufgegriffen und an gegebenen Stellen vertieft werden. Das Curriculum ist so angelegt, dass es für alle Schularten allgemeinbildender Schulen adaptiert werden kann. Die einzelnen Themen orientieren sich letztlich am bewährten 'roten Faden' durch die Chemie und an der Arbeit von *Collin* zum Chemieanfangsunterricht [127], an *Rossows* Arbeit zu Redoxreaktionen [142], an der Arbeit von *Freienberg* zum Themengebiet der Säuren, Laugen und Salze [141], sowie an *Anscheits* Konzept zur Organischen Chemie [153]. **Als wesentliches Merkmal dieser Konzeption gilt die Einführung der Enthalpie in der Sekundarstufe I.** Gegen die anschauliche Vorstellung der Enthalpie als Energie, die in Stoffen **enthalten** ist, dürften Theoretiker an dieser Stelle einwenden, dass man eine thermodynamische Größe nicht als Energieform definieren sollte, da diese lediglich mathematische Abstraktionen darstellen. Der Didaktiker mag Einwände gegen eine strikte Trennung von Energieformen und deren wissenschaftlichen Ursprung haben, da es ihm viel mehr um die Anwendbarkeit eines Begriffes innerhalb eines Begriffsnetzes geht. Um den Schülern den Enthalpiebegriff im Chemieanfangsunterricht leicht zugänglich zu machen, wurden einfache Enthalpiediagramme entworfen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Auf diese Weise lernen Schüler bereits von Beginn an einen Begriff kennen, der sich im Themenkomplex der chemischen Reaktionen vertiefen lässt und damit einen Grundstein für den weiteren Chemieunterricht legt. Wie und wann genau die Enthalpie für Schüler der Sekundarstufe I eingeführt und handhabbar gemacht werden kann und wie sich der Übergang zum Themengebiet der Energetik der Sekundarstufe II finden lässt, wird im Folgenden gezeigt.

### 3.1.1 Stoffe und ihre Eigenschaften

Die bei chemischen Reaktionen am häufigsten zu beobachtende Energieform ist die Wärme. Kenntnisse über den Unterschied von Wärme und Temperatur sind daher von hoher Wichtigkeit, um im nachfolgenden Unterricht exo- und endotherme Reaktionen verstehen zu können. Es bietet sich daher an, in den ersten Unterrichtsstunden des Chemieanfangsunterrichts bei der Behandlung von *Stoffen und ihren Eigenschaften* die Wärmeleitfähigkeit und den generellen Wärmetransport zu betrachten. Ziel ist es, dass die Schüler erkennen, dass Wärme in unterschiedlichen Materialien unterschiedlich schnell transportiert oder geleitet wird und dass Wärme stets vom Ort hoher Temperatur zum Ort niedriger Temperatur fließt. Mit der Einführung der Aggregatzustände, die nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' mit den Gasen beginnt, geht die Einführung eines ersten, undifferenzierten Teilchenmodells einher. Dieses kann und sollte genutzt werden, um die Temperatur als Eigenschaft eines Stoffes auf mikroskopischer Ebene zu deuten und mit der Bewegung von Teilchen in Zusammenhang zu bringen. Dazu werden die folgenden Versuche vorgeschlagen:

- V 1: Wärmeleitung verschiedener Materialien
- V 2: Die Richtung der Wärmeleitung ist stets gleich
- V 3: Die Brown'sche Molekularbewegung

### 3.1.2 Aggregatzustandsänderungen

Der Übergang von der Betrachtung einzelner Aggregatzustände und ihrer Übergänge erfolgt im Unterricht meist nicht getrennt voneinander. Im Sinne der Übersichtlichkeit werden die energetischen Schwerpunkte, die dieses Konzept im Themengebiet der Aggregatzustands-

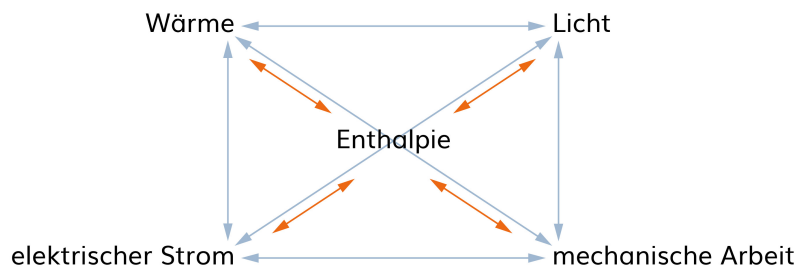
änderungen legt, an dieser Stelle jedoch getrennt betrachtet und erläutert. Die Abfolge der Inhalte und der Experimente ist im Sinne logisch aufeinander aufbauender Denkschritte angelegt. Nach *Collin* erfolgt die Betrachtung der Aggregatzustände zunächst am Beispiel von Feuerzeuggas [127, S. 123 ff.]. Anschließend erfolgt der Übergang zum Wasser. An genau dieser Stelle setzt das entwickelte Energie-Konzept an, das sich aus den folgenden Experimenten zusammensetzen:

- V 4: Temperatenausgleich und Schmelzwärme
- V 5: Bestimmung der Schmelz- und Siedetemperatur von Wasser
- V 6: Entzündung eines Streichholzes mit Wasser
- V 7: Erstarrungsenthalpie von Wasser – Ein Aha!-Effekt
- V 8: Wärmebilder eines kristallisierenden Taschenwärmers
- V 9: Verdunstungsenthalpie von Wasser und Spiritus

Im Sinne der Motivation und zur Erzeugung eines geistigen Ungleichgewichts kann Versuch 4 genutzt werden, bei dem zunächst gleiche Massen warmes und kaltes Wasser gemischt werden. Anschließend werden gleiche Massen Eis und warmes Wasser gemischt. In beiden Fällen sind die Temperaturen zu messen, wobei im ersten Durchgang die mittlere Temperatur erhalten wird und im zweiten Durchgang das Eis zwar schmilzt, die Temperatur der Mischung aber dennoch 0 °C beträgt. Mit dem bisherigen Wissen ist dieses Phänomen nicht erklärbar. Ein Problem ist damit aufgeworfen, das durch weitere Experimente geklärt werden kann. Dazu können zunächst die Schmelz- und anschließend die Siedetemperatur von Wasser grafisch erfasst werden (Versuch 5). Dabei fällt auf, dass beim Schmelzen und Sieden die Temperatur des Wassers konstant bleibt. Vereinfacht kann festgehalten werden: Trotz der Zufuhr von Energie in Form von Wärme bleibt die Temperatur des Wassers bei einem Aggregatzustandswechsel gleich. An dieser Stelle wird empfohlen, die Einführung der Enthalpie als Energie der Stoffe vorzunehmen.

Die Einführung der Enthalpie als die Energie, die in den Stoffen enthalten ist, wird vom Autor bei der energetischen Betrachtung der Aggregatzustandswechsel empfohlen.

Der Chemieanfängsunterricht erweitert auf diese Weise die physikalischen Energieformen Wärme, Licht, mechanische Arbeit und elektrischen Strom um die Enthalpie als die Energie, die in Stoffen enthalten ist. Damit kann die Übersicht zu möglichen Energieumwandlungen verändert werden, sodass die Enthalpie als Energieform zwischen den physikalischen Energieformen auftaucht, siehe Abb. 3.1.



**Abb. 3.1:** Der Enthalpiebegriff im Schema der Energieumwandlungen

Damit die Schüler einen verständlichen Zugang zum Energie- und damit dem Enthalpieinhalt von Stoffen erhalten, ist es notwendig, grafische Abstraktionen zu nutzen, um den verschiedenen Lern- und Aufnahmetypen gerecht zu werden. Eine Möglichkeit ist die Erstel-

lung von Energiediagrammen, wie sie in zahlreichen Schul- und Lehrbüchern in unterschiedlichen Varianten zu finden sind. Die Einführung der Enthalpie im Chemieanfangsunterricht erfordert didaktisch reduzierte Diagramme, um eine Überfrachtung zu verhindern und die wesentlichen Kerngedanken des Enthalpiebegriffs herauszustellen. Aus diesem Grund wurden **Enthalpiediagramme** entworfen, die als reine Bilanzierungsdiagramme zu verstehen sind, weshalb auf eine Abszisse und eine skalierte Ordinate verzichtet wird. In Abb. 3.2 ist ein solches Diagramm für die Darstellung des Phasenübergangs fest-flüssig am Beispiel des Wassers aufgezeigt. Die Einführung dieses Diagramms wird im Anschluss an Versuch 5 empfohlen.

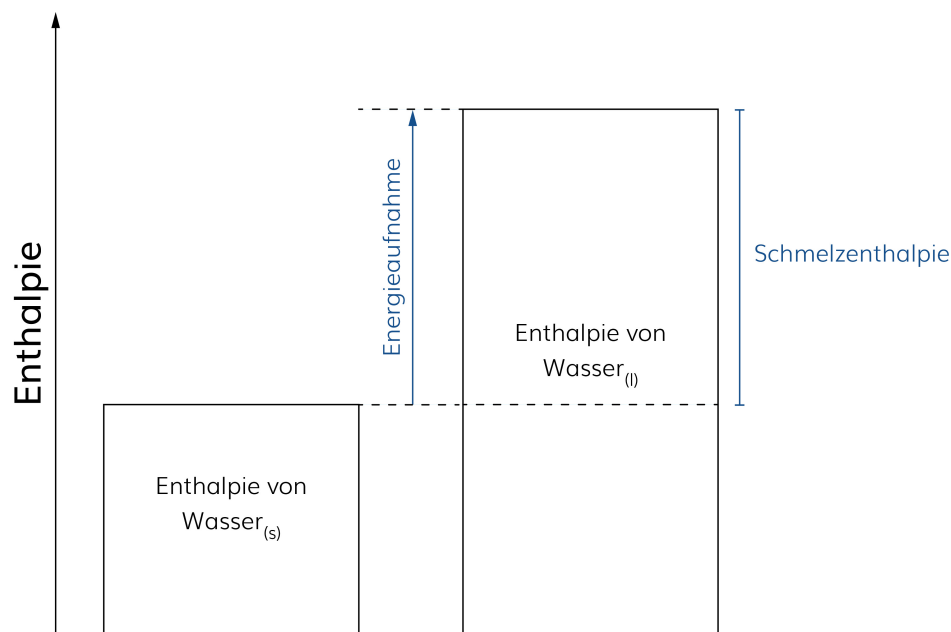


Abb. 3.2: Enthalpiediagramm 1.0 – Darstellung der Enthalpie in einem Säulendiagramm (1)

Der Kerngedanke der Diagramme liegt darin, die Enthalpie der Ausgangsstoffe mit der Enthalpie der (Reaktions-)Produkte vergleichen zu können. Daher wird die Enthalpie zunächst als Menge durch eine Säule dargestellt. Die Energieaufnahme aus der Umgebung beziehungsweise die Energieabgabe an die Umgebung wird mit einem farbigen Pfeil gekennzeichnet. Dabei wurde bewusst ein einfacher Pfeil gewählt, um die Richtung der Energieaufnahme beziehungsweise -abgabe zu betonen, was auch von *Huber* und *Habelitz-Tkotz* vorgeschlagen wird [73]. Zudem erfüllen die Diagramme eine weitere wesentliche Aufgabe: Obwohl sich die Enthalpie der Ausgangsstoffe verändert, bleibt die Gesamtenergie erhalten, womit das Prinzip der Energieerhaltung erstmals aufgegriffen werden kann. Konkret bedeutet das: Die Gesamthöhe der Enthalpie des festen Wassers und dem Energieabgabepfeil ist gleich der Höhe der Enthalpie des flüssigen Wassers. Die Enthalpiedifferenz zwischen den Aggregatzuständen sollte nach Möglichkeit als **Schmelz-, Erstarrungs-, Verdampfungs-, oder Kondensationsenthalpie** bezeichnet werden. Auf diese Weise kann dann später die Reaktionsenthalpie analog dazu eingeführt werden.

Nachdem die Phasenübergangsenthalpien behandelt wurden, stellt sich die Frage, ob sich Wasserdampf durch die weitere Wärmezufuhr auf über 100 °C erwärmen lässt. Schließlich bleibt die Temperatur des Wassers und die des Wasserdampfes über siedendem Wasser bei etwa 100 °C, ohne weiter zu steigen. Eis dagegen kann sehr wohl eine kleinere Temperatur als 0 °C haben. Um dies zu überprüfen wurde eine Apparatur entwickelt, die in Versuch 6 vorgestellt wird und mit der Wasserdampf auf deutlich über 200 °C erwärmt werden kann. Mit diesem lässt sich anschließend ein Streichholz entzünden.

Ähnlich überraschend ist der Effekt, der in Versuch 7 vorgestellt wird: Flüssiges Wasser wird in einer Kältemischung auf unter 0 °C gebracht. Nach wenigen Sekunden unter dem Gefrierpunkt schnell die Temperaturanzeige auf etwa 2 °C, da durch die einsetzende Kristallisation Erstarrungsenthalpie frei wird. Diese kann nun analog ebenfalls in einem Enthalpiediagramm dargestellt werden, siehe Abb. 3.3. Technische Anwendung findet die Erstarrungsenthalpie beispielsweise in Taschenwärmern, die in Versuch 8 untersucht wird.

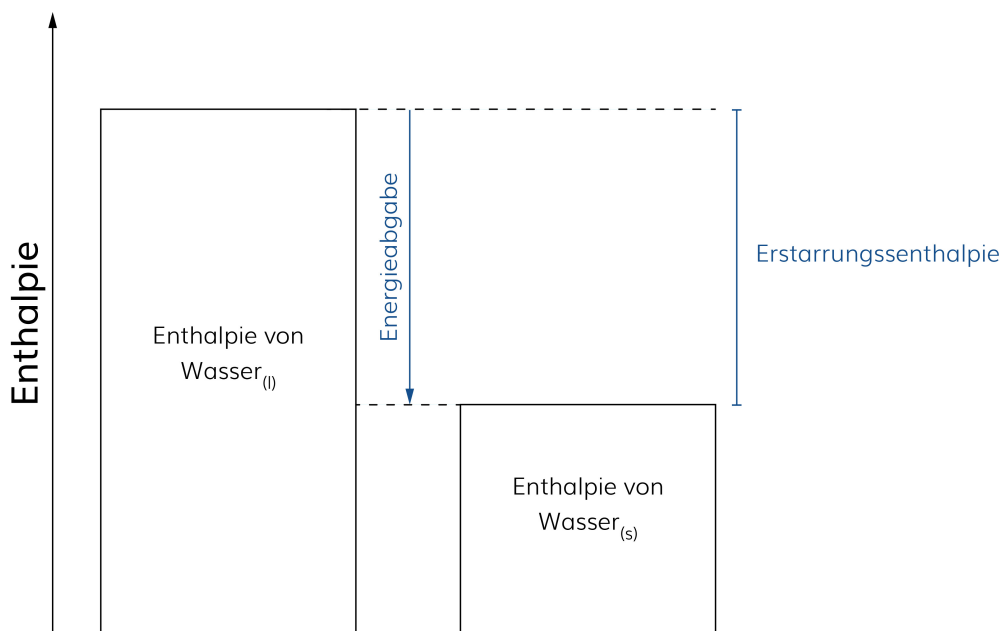


Abb. 3.3: Enthalpiediagramm 1.0 – Darstellung der Enthalpie in einem Säulendiagramm (2)

Mit einem Exkurs zur Funktionsweise der Körperkühlung durch Schwitzen kann beispielsweise die energetische Betrachtung der Aggregatzustandsänderungen durch Versuch 9 abgeschlossen werden, bei dem der kühlende Effekt durch Verdunstung verschiedener Lösungen untersucht wird.

Anschließend sind weitere Versuche zur Aggregatzustandsänderungen sinnvoll, um die Änderungen auf Teilchenebene nachzuvollziehen. Dafür eignen sich beispielsweise die Versuche von *Collin* [127, S. 126 ff.]. Ebenso spannend sind Versuche mit Trockeneis, das kostengünstig mit Hilfe von Wassersprudlern gewonnen werden kann. Dazu hat *Reinke* eine Reihe von Versuchen entwickelt, die derzeit jedoch noch nicht veröffentlicht wurden [154]. Damit lassen sich zusätzlich einfache Experimente zur Sublimation und Resublimation anstellen.

V 10: Temperaturmessung bei der Sublimation von Trockeneis

V 11: Resublimation von Wasser an einem Reagenzglas

### 3.1.3 Die Einführung der chemischen Reaktion

Einer der wesentlichen Kernpunkte des Chemieunterrichts ist die chemische Reaktion und ihre Abgrenzung von physikalischen Vorgängen. Nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' wird diese zunächst über das Kriterium 'Stoffumwandlung' eingeführt, um dann anschließend Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen zu betrachten [127, S. 212 ff.]. Dazu wird unter anderem Holz verbrannt und die Reaktionsprodukte werden analysiert. Anschließend wird Holz unter Abschluss des Luftsauerstoffs erwärmt. Bei beiden Prozessen

entstehen neue Stoffe mit neuen Eigenschaften<sup>1</sup>. Daran schließt die Betrachtung der Energetik der behandelten Reaktionen an, wobei festgestellt wird, dass chemische Reaktionen stets von Stoff- und Energieumwandlungen begleitet werden.

An diese Einführung sollte sich eine detaillierte Betrachtung der Energieumsätze verschiedenster chemischer Reaktionen anschließen. Auf diese Weise werden die Merkmale dieser von Beginn an gestärkt, sodass die Schüler im folgenden Unterricht leichter zwischen endothermen und exothermen Reaktionen und zwischen chemischen Reaktionen und physikalischen Vorgängen unterscheiden können. Wie bereits erwähnt, erfolgt die Einführung der Energie der Stoffe meist im Themengebiet der chemischen Reaktion. Da diese nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Konzept jedoch bereits bei den Aggregatzustandsänderungen als Enthalpie eingeführt wurde, kann nun auf die bestehenden Kenntnisse zurückgegriffen werden. Ziel ist es, dass die Schüler eine chemische Reaktion als einen Prozess kennzeichnen, bei dem eine Stoffumbildung unter gleichzeitiger Teilchenumordnung abläuft, bei der ein Energieumsatz erfolgt, Energieformen also ineinander umgewandelt werden. Dazu können die folgenden **exothermen Reaktionen** genutzt werden, die bei Raumtemperatur spontan ablaufen.

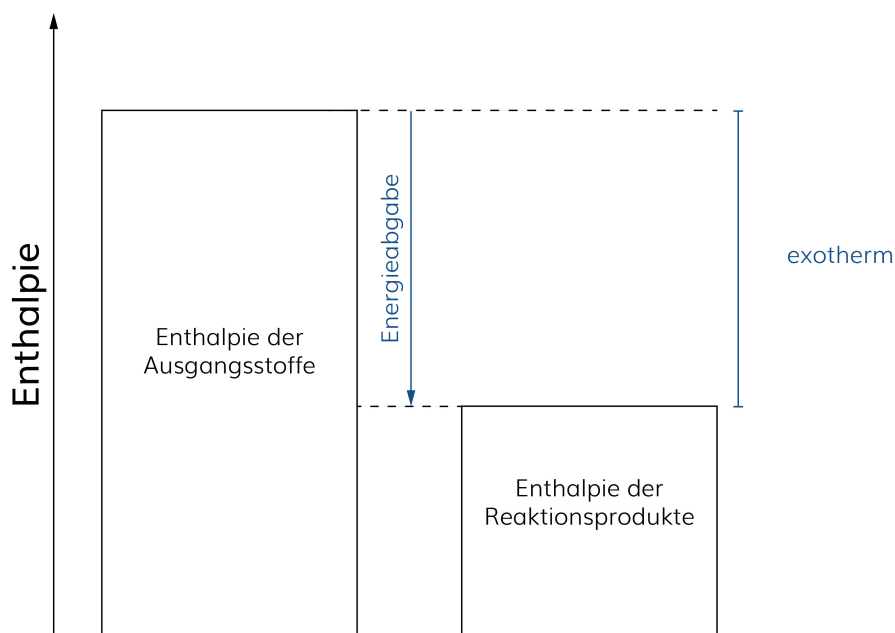
V 12: Pyrophores Eisen

V 13: OxiMol + DanKlorix

V 14: Kalte Weißglut

V 15: Elektrische Energie aus Unterlegscheiben und Cent-Münzen

Analog zu den bereits eingeführten Enthalpiediagrammen soll ein allgemeines Enthalpiesäulendiagramm für exotherme chemische Reaktionen erstellt werden.



**Abb. 3.4:** Enthalpiesäulendiagramm für eine allgemeine exotherme Reaktion

Bei der Auswahl der vorgestellten Versuche wurde darauf geachtet, verschiedenste Energieumwandlungen aufzugreifen. Denn die Reaktionsenergie kann im Allgemeinen die Formen Wärme, Licht, elektrischen Strom und mechanische Arbeit annehmen. Dies ist gerade des-

<sup>1</sup>In [36, S. 203 ff.] stellt *Freiheit* einen alternativen Vorschlag zur Einführung der chemischen Reaktion in der Grundschule vor, der sich für den Unterricht der Sekundarstufe I adaptieren lässt. Dieser Ansatz trägt der Erkenntnis von *Ehlert* [155] Rechnung, nach der viele Schüler Probleme damit haben, die Stoffumwandlung als solche zuerkennen, wenn einer der Ausgangsstoffe farblos und gasförmig ist. Daher schlägt *Freiheit* vor, die chemische Reaktion über das Erhitzen von Salz und Zucker einzuführen.

halb sinnvoll, weil aus Sicht des Autors Energieumwandlungen schwieriger zu verstehen sind als die Stoffumwandlungen. Daher sollte frühzeitig begonnen werden, verschiedene Energieumwandlungen im Chemieunterricht aufzugreifen. So reagiert in Versuch 12 fein verteiltes Eisen unter Aussendung von Licht und Wärme mit Luftsauerstoff. Bei den Versuchen 13 und 14 handelt es sich um spontane Reaktionen, bei denen Licht an die Umgebung abgegeben wird. In Versuch 15 kann aus der spontanen Reaktionen von verzinkten Unterlegscheiben mit Cent-Münzen aus Kupfer elektrische Energie gewonnen werden. Die genannten Reaktionen stellen keinen Anspruch auf Vollständigkeit jeglicher Energieumwandlungen dar, sondern sind als Vorschläge zu verstehen, neben den Verbrennungsreaktionen weitere Energieumwandlungen im Chemieunterricht zu thematisieren.

Abgesehen von den exothermen Reaktionen existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten, **endotherme Reaktionen** im Chemieunterricht zu behandeln und dabei auch auf Alltagsphänomene einzugehen. So kann die irreversible Denaturierung von Proteinen durch Wärme oder durch die Einwirkung mechanischer Energie erfolgen. Außerdem existiert eine Reihe möglicher Versuche zur Reaktion von Brausetabletten mit Wasser, wobei die Versuche 16 bis 19 unterschiedliche Schwerpunkte setzen. Als alternative, spontan endotherme Reaktion wird in Versuch 20 die Reaktion von Soda mit Zitronensäure vorgestellt.

V 16: Temperaturmessung beim Lösen von Brausetabletten

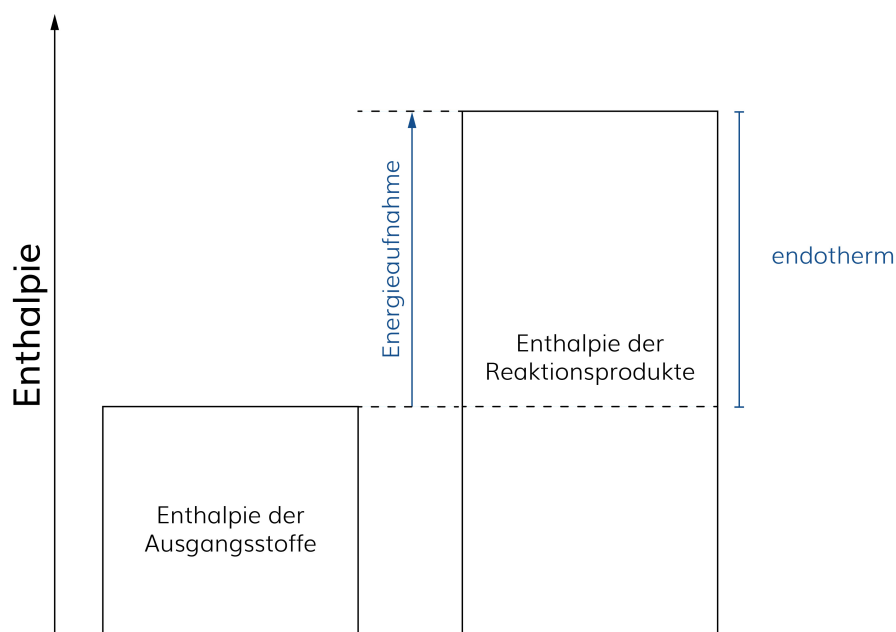
V 17: Wärmebildaufnahmen beim Lösen von Brausetabletten

V 18: Brausetabletten können Arbeit verrichten

V 19: Ein alternativer Raketenantrieb

V 20: Reaktion von Soda und Zitronensäure

Wie auch bei den exothermen Reaktionen soll für die endothermen Reaktionen ein allgemeines Enthalpiesäulendiagramm erstellt werden, siehe Abb.3.5.

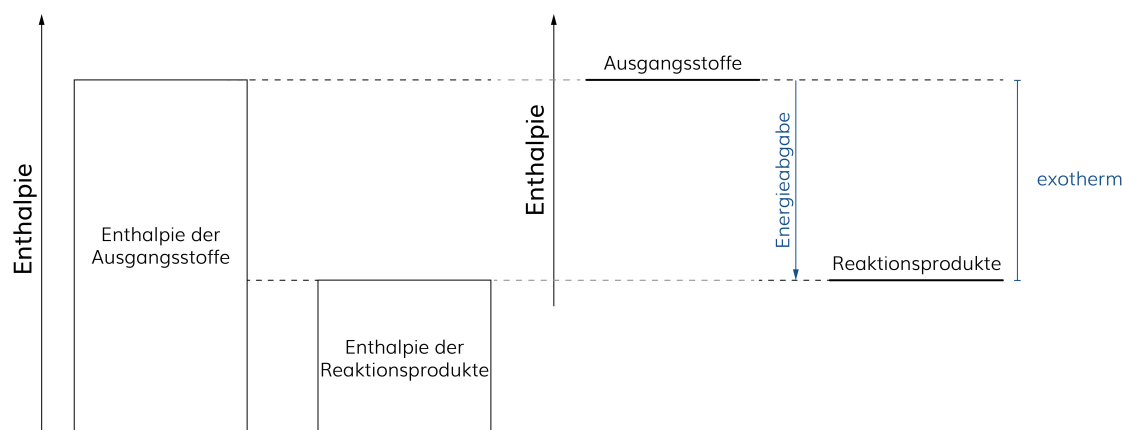


**Abb. 3.5:** Enthalpiesäulendiagramm für eine allgemeine endotherme Reaktion

Der Blick in aktuelle Schulbücher verrät, dass die bisher vorgestellten Enthalpiediagramme in Säulenform selten zu finden sind. Stattdessen werden Niveaudiagramme eingeführt, bei denen die Striche die Oberkante der Säulendiagramme darstellen. Nach Ansichten des Autors sind die Säulendiagramme jedoch anfangs besser geeignet, um die Enthalpie grafisch zu abstrahieren, da so die Mengenartigkeit der Energie einfacher erkannt werden kann. Bei



der energetischen Betrachtung von chemischen Reaktionen bietet sich später ein Übergang von den Säulendiagrammen zu den Niveaudiagrammen an, siehe Abb. 3.6.



**Abb. 3.6:** Enthalpiediagramm 2.0 – Darstellung der Enthalpie in einem Niveaudiagramm

Obwohl auf eine Abszisse verzichtet und der zeitliche Ablauf bei der energetischen Betrachtung von chemischen Reaktionen damit vernachlässigt wird, werden die unterschiedlichen Niveaus der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte nicht übereinander gezeichnet. Dies hat zwei Gründe: Zum Einen vermittelt die Darstellung nebeneinander einen zeitlichen Abstand der Existenz der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte, auch wenn darauf kein Hauptaugenmerk gelegt wird. Zum Anderen kann diese Darstellung sehr einfach für Reaktionen mit Aktivierungsenergie bei Raumtemperatur erweitert werden, siehe Abschnitt 2.5. Bei der Erstellung der Niveaudiagramme wurde darauf geachtet, dass zu den Säulendiagrammen Deckungsgleichheit besteht, damit der Übergang durch eine Folien-Überlagerung auf dem Overhead-Projektor oder durch eine Animation in einer Präsentation realisiert werden kann. Die Differenz der Enthalpien der Ausgangsstoffe und der Produkte entspricht der Reaktionsenthalpie und damit der maximalen Energie, die durch eine Reaktion an die Umgebung abgegeben wird oder von ihr aufgenommen werden kann. Parallelen des Enthalpiebegriffs zum Alltag lassen sich bereits im Chemieanfängerunterricht finden: Man denke nur an die Brennwertangaben auf Lebensmitteln, aber auch an das sommerliche Grillen und die damit verbundene Frage, ob nun Holzkohle oder Briketts gekauft werden sollen. Es gilt lediglich zu beachten, dass Brennwerte betragsmäßig den Reaktionsenthalpien entsprechen, nicht den Standardbildungsenthalpien der aufgeführten Stoffe.

Nach *Collins* Ansatz bietet es sich an, die Schüler an dieser Stelle zu fragen, ob das Verbrennen einer Kerze eine exo- oder eine endotherme Reaktion ist. Einigen Schülern fällt die Beantwortung dieser Frage schwer, da anfangs Energie zugeführt werden muss, um die Kerze zum Brennen zu bekommen [127, S. 226]. Dies gilt auch für die eingangs vorgestellte Verbrennung von Kohle. Es existieren also neben den spontan ablaufenden Reaktionen auch solche, die zunächst aktiviert werden müssen. Der Energiebetrag, der den Ausgangsstoffen zugeführt werden muss, damit diese reagieren, wird als **Aktivierungsenthalpie** bezeichnet. Neben der Aktivierung durch Wärme, die durch die Versuche 21 und 22 vertieft werden kann, können chemische Reaktionen auch durch elektrischen Strom (Versuch 23), durch die Einwirkung mechanischer Energie (Versuch 24) oder durch Licht (Versuch 25) aktiviert werden.

- V 21: Entzünden von Wunderkerzen
- V 22: Entzünden von Streichhölzern
- V 23: Entzünden von Stahlwolle
- V 24: Aktivierung von Knallerbsen
- V 25: Chlor-Wasserstoff-Reaktion

Nach den Prinzipien der bisher vorgestellten Enthalpiediagramme kann auch die Aktivierungsenthalpie grafisch abstrahiert werden, wobei gerade im Chemieanfangsunterricht nicht von einem aktivierten Komplex, sondern lediglich von **aktivierten Ausgangsstoffen** (AS) gesprochen werden sollte. Ein solches Diagramm ist in Abb. 3.7 dargestellt. Wie auch bei den bisher gezeigten Enthalpiediagrammen wird auf eine Zeitachse verzichtet, um den Fokus auf die Energie als mengenartige Größe, nicht auf den energetisch-zeitlichen Verlauf zu legen. Sollte an dieser Stelle der Aktivierungsenthalpie ein Symbol zugeschrieben werden, so wird vom Autor  $\Delta_A H$  favorisiert. Wie die Aktivierungsenthalpie definiert werden kann, wurde bereits im Abschnitt 2.5 vorgestellt.

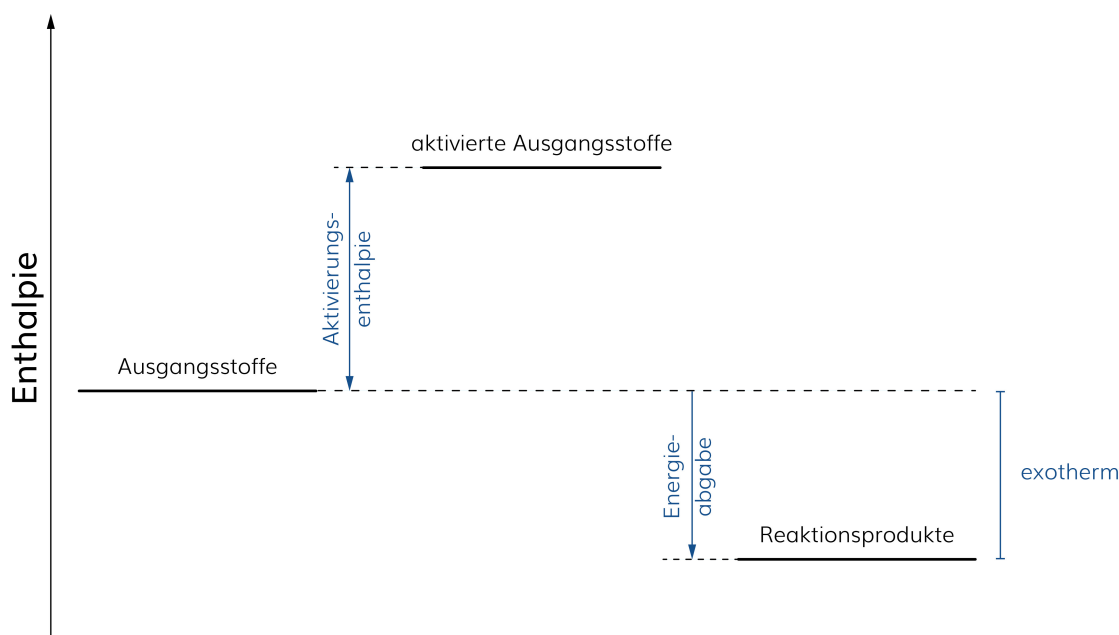
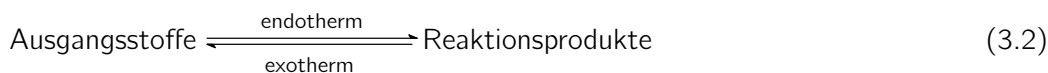
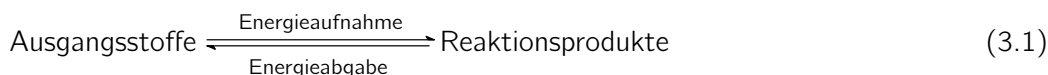


Abb. 3.7: Enthalpiediagramm 3.0 – Einführung der Aktivierungsenthalpie im Niveaudiagramm

Neben der Stoffumwandlung, der Teilchenumordnung und der Energieumwandlung zählt auch die **Umkehrbarkeit** zu den Merkmalen einer chemischen Reaktion, die in der gymnasialen Oberstufe im Themengebiet des *Chemischen Gleichgewichts* detailliert betrachtet wird. Trotzdem ist es möglich und sinnvoll die prinzipielle Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen auch im Anfangsunterricht zu thematisieren. Denn gerade im Hinblick auf die energetischen Erscheinungen lässt sich hier schon einfach festhalten, dass die Hin- und die Rückreaktion jeweils Energie benötigt beziehungsweise Energie an die Umgebung abgibt, siehe Gl. 3.1 und Gl. 3.2.



*Sommerfeld* führt an, dass es durchaus Einwände gegen eine Einführung der Reversibilität chemischer Reaktionen zu diesem Zeitpunkt gibt [156]. Trotzdem stellt es für Schüler keine Schwierigkeit dar, die Stoffumwandlung als solche zu erkennen, wenn sich Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte eindeutig voneinander unterscheiden. *Schmidt* warnt zudem davor, die chemische Reaktion als *one-way-reaction* einzuführen, da sich dieses Konzept durch die Einführung der Gleichgewichtsreaktionen im Lernprozess als falsch herausstellt [157].

Eine der bekanntesten Reaktionen im Anfangsunterricht, bei dem die Reversibilität ausgenutzt wird, ist das Erhitzen von Kupfersulfat-Pentahydrat und die umgekehrte Reaktion

des Kristallwassers mit wasserfreiem Kupfersulfat. *Sommerfeld* schlägt vor, Kupfersulfat-Pentahydrat in einem Reagenzglas zu erhitzen und in einem zweiten Durchgang auf wasserfreies Kupfersulfat, ebenfalls im Reagenzglas, Wasser zu geben [156]. Ein ähnlicher Vorschlag ist auch in [158] von *Venke* zu finden. In aktuellen Schulbüchern [101, 118, 120] werden sehr ähnliche Versuchsvorschriften aufgeführt, wobei die Zugabe des Wassers auch häufig in einer Porzellanschale vorgeschlagen wird, um mit einem Thermometer die maximal erreichbare Temperatur der exothermen Kristallwassereinlagerung zu ermitteln. In dieser Arbeit wird eine Versuchsvariante vorgestellt, bei der unter Nutzung eines gebogenen Reagenzglases und eines Luftballons das Kristallwasser des Pentahydrats aufgefangen und für die Rückreaktion genutzt werden kann. Dadurch werden einerseits der reversible Charakter der Reaktion, andererseits die energetischen Erscheinungen, noch stärker betont. Zudem wird auf die Temperaturmessung verzichtet, da es eindrucksvoller ist, die sich entwickelnde Hitze bei der Reaktion von Kupfersulfat mit Wasser mit den Händen wahrzunehmen.

V 26: Die umkehrbare Reaktion des Kupfersulfats

Auch für diese Reaktion kann ein Enthalpiediagramm entworfen werden, das sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion visualisiert, siehe Abb. 3.8.

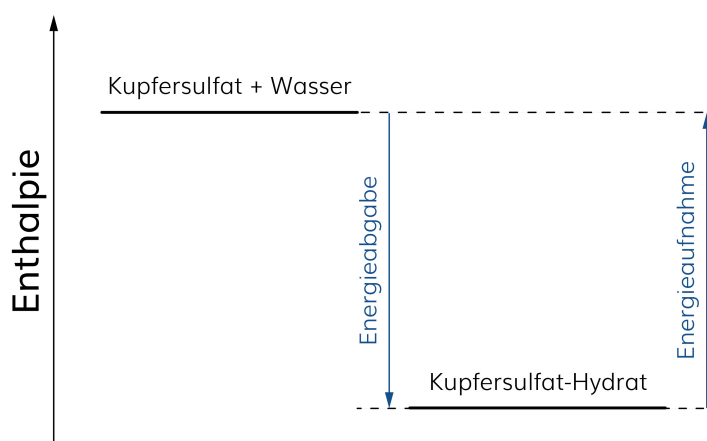


Abb. 3.8: Enthalpiediagramm für die reversible Reaktion von Kupfersulfat mit Wasser

### 3.1.4 Redoxreaktionen

Folgt man dem 'roten Faden' durch den Chemieunterricht nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben', dann schließt sich an die Einführung der chemischen Reaktion die Behandlung der Oxidations-, Reduktions- und Redoxreaktionen an. In der Konzeption, die von *Rossov* entwickelt wurde, werden dazu 61 Experimente vorgestellt [142]. Davon können nahezu alle genutzt werden, um die Kenntnisse über die Energetik chemischer Reaktionen stetig zu wiederholen. Besonderer Wert sollte darauf gelegt werden, die jeweils zu beobachtende Reaktion als exotherm oder endotherm zu bezeichnen und alle auftretenden Energieformen zu benennen. Zusätzlich kann der Enthalpie-Begriff gestärkt werden, indem dieser in die Formulierung der Energieumwandlung mit einbezogen wird. *Rossov* beginnt die Unterrichtseinheit mit der Verbrennung einer Kerze [142, S. 56], wobei der Frage nachgegangen wird, was genau in einer Kerzenflamme brennt. Anschließend empfiehlt *Rossov* die Merkmale einer chemischen Reaktion zu wiederholen [142, S. 63]. Für diese Reaktion kann beispielhaft der folgende Energieansatz formuliert werden: *Die Enthalpie von Wachs und Sauerstoff wird umgewandelt in die Enthalpie der Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser sowie in Wärme und Licht, die an die Umgebung abgegeben werden. Es handelt sich um eine exotherme Reaktion, die durch die Zufuhr von Wärme aktiviert werden muss.*

Nach der Verbrennung der Kerze werden weitere Verbrennungsvorgänge aus dem Alltag behandelt, um dann auf die Verbrennungsreaktion von Metallen mit Luft und reinem Sauerstoff überzuleiten. Dabei werden hauptsächlich exotherme Reaktionen betrachtet, die Wärme an die Umgebung abgeben. Anschließend werden das Entstehen und Löschen von Bränden sowie Explosionsreaktionen von Benzin-Luft-Gemischen thematisiert. Ein Exkurs zur Wirkungsweise von Verbrennungsmotoren bietet sich in Verbindung mit Versuch 34 aus Rossows Arbeit an, wobei die Volumenarbeit im Vordergrund steht und als Energieform bei chemischen Reaktionen an dieser Stelle hervorgehoben werden sollte.

Nun erfolgt die Einführung der Reduktionsreaktionen als Reaktionen, bei denen Sauerstoff abgegeben wird. Dafür sieht Rossow neben einem Experiment zur Wirkungsweise von Brennstoffzellen die Elektrolyse von Wasser vor [142, S. 123]. Diese Reaktion ist eine endotherme Reaktion, die sich nicht durch spontane Abkühlung auszeichnet, sondern durch die ständige Zufuhr von elektrischer Energie. Für diese kann der folgende Energieansatz formuliert werden: *Die Enthalpie des Wassers wird unter der Aufnahme von elektrischer Energie in die Enthalpie von Wasserstoff und Sauerstoff umgewandelt.* An diesem Beispiel wird deutlich, dass die Definition exo- und endothermer Reaktionen, die im Abschnitt 2.3 entwickelt und vorgestellt wurden, den Vorteil mit sich bringen, auch Elektrolyse-Reaktionen eindeutig zu identifizieren. Denn die Definitionen beziehen sich auf die Aufnahme beziehungsweise Abgabe von Energie und beschränken sich nicht ausschließlich auf die ausgetauschte Wärme. Eine weitere wichtige Redoxreaktion stellt die Reaktion von Eisenoxid mit Aluminium (Thermitverfahren) dar, die stark exotherm verläuft. Der Hochofenprozess, der nach Rossow in einem Reagenzglas als Lehrerdemonstrixperiment durchgeführt werden kann, verläuft dagegen insgesamt endotherm [142, S. 149]. Dabei wird zudem ein weiteres Mal die **thermodynamische Umkehrbarkeit** chemischer Reaktionen mit der Einführung des Bouduard-Gleichgewichts erwähnt.

### 3.1.5 Säuren, Laugen und Salze

Im Themengebiet der Säuren und Laugen stehen vornehmlich Stoffumwandlungen auf phänomenologischer Ebene und Teilchenumordnungen auf mikroskopischer Ebene im Vordergrund. Die Energetik von Säure-Indikator-Reaktionen oder die Reaktion von Säuren mit organischen Materialien beispielsweise ist eher von untergeordneter Wichtigkeit. Trotzdem existieren einige Anknüpfungsmöglichkeiten, die energetische Erscheinungen der Themenkomplexe *Säuren und ihre Lösungen, Basen und ihre Lösungen*, sowie die *Neutralisation* und die damit verbundene *Salzbildung* betreffen. Einen wichtigen Lerninhalt stellt dabei der sichere Umgang mit Säuren dar. Nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' wird der Wärmeeffekt bei der Verdünnung von Säuren erstmals bei der Prüfung der Leitfähigkeit von reiner Essigsäure und einer wässrigen Essigsäurelösung erwähnt [141, S. 75]. *Freienberg* geht allerdings nicht auf den Merksatz ein: *Erst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure.* Die Verdünnungswärme selbst lässt sich natürlich einfach durch die Verdünnung konzentrierter Salzsäure mit Wasser in einem Becherglas zeigen. Unter Nutzung der bereits vorgestellten Wärmebildkamera kann diese allerdings schon mit geringsten Mengen sichtbar gemacht werden. Es ist außerdem möglich, die Verdünnung konzentrierter Natronlauge zu beobachten.

V 27: Verdünnungswärme von Säuren und Laugen

Deutlich exotherm verlaufen ebenso die Reaktionen von Säuren mit unedlen Metallen [141, S. 67] und die Reaktion von Aluminium mit Natriumhydroxid [141, S. 83]. Am Beispiel der reversiblen Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasser kann außerdem ein drittes Mal ein Hinweis auf die **thermodynamische Umkehrbarkeit** chemischer Reaktionen erfolgen.

Die **Neutralisationsreaktion** ist eine der Schlüsselreaktionen des Chemieunterrichts. Neben dem Charakteristikum, dass bei der Reaktion einer Säure und einer Base Wasser und ein (meist) gelöstes Salz entsteht, sollte die energetische Ebene dieser Reaktion nicht vernachlässigt werden: Neutralisationen sind exotherme Reaktionen, was durch eine Temperaturerhöhung beobachtet werden kann. *Häusler, Rampf* und *Reichelt* [159, S. 120] schlagen vor, in einem großen Reagenzglas konzentrierte Salzsäure vorzulegen und konzentrierte Natronlauge in sehr kleinen Mengen hinzu zu tropfen. Sie weisen jedoch daraufhin, dass es zu einer heftigen Reaktion kommt und Spritzgefahr nicht auszuschließen ist. Daher eignet sich diese Form der Darstellung, vorzugsweise hinter einer Schutzscheibe, nur als Lehrerdemonstrationsexperiment. *Freienberg* empfiehlt daher, feste Zitronensäure und festes Natriumhydroxid gemörstert in einem Reagenzglas bis zur Aktivierung zu erhitzen [141, S. 89], wobei das Gemisch stark exotherm reagiert und entstehendes Wasser an der Reagenzglaswand kondensiert. Aufgrund des einfachen Aufbaus und der Durchführung ist dieser Versuch zu empfehlen und als Schülerexperiment durchführbar.

Vielfach wird in Schulbüchern [101, 118, 160] durch Grafiken gezeigt, dass die Neutralisationswärme der Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge in einem Becherglas mit Hilfe eines einfachen Glasthermometers messbar ist. Aufgrund des großen Volumens und der damit verbundenen Schwierigkeit, das Thermometer im Reaktionsradius zu positionieren, ist es jedoch schwierig, eine Temperaturerhöhung festzustellen, die zu einem eindeutigen und reproduzierbaren Ergebnis führt. Zudem ist es nicht möglich, unter Nutzung eines Becherglases, konzentrierte Lösungen zu verwenden, da die Spritz- und damit die Verletzungsgefahr zu groß wäre. Daher wurde analog zur Wärmebildaufnahme der Verdünnungswärme von Säuren und Laugen ein Experiment entwickelt, bei dem trotz des Einsatzes verdünnter Lösungen die Neutralisationswärme 'sichtbar' wird.

V 28: Neutralisationswärme sichtbar gemacht

*Freienberg* schließt die phänomenologische Betrachtung der Säuren, Laugen und Salze mit der Behandlung von Verdrängungsreaktionen, die im Alltag wesentliche Bedeutung haben [141, S. 91 ff.]. Hervorzuheben sind die beiden Versuche zur Untersuchung von Brausepulver und von Backpulver. In beiden Versuchen steht das Phänomen im Vordergrund. Aus Sicht des Autors sollte der entsprechende Energieansatz nicht vergessen werden, da jeweils Volumenarbeit verrichtet wird, die beispielsweise beim Backen (aus-)genutzt wird.

### 3.1.6 Das differenzierte Atommodell

*Reinke* entwickelte nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' ein interaktives Computerprogramm, mit dem im Anschluss an die phänomenologische Betrachtung der Säuren und Laugen ein differenziertes Atommodell entwickelt werden kann [161]. Im Gegensatz zum weit verbreiteten Ansatz in aktuellen Schulbüchern, die das Bohr'sche Atommodell behandeln, empfiehlt *Reinke* die Einführung des Kugelwolkenmodells. Der Vorteil des Kugelwolkenmodells gegenüber dem Atommodell nach *Bohr* ist, dass auch Molekülstrukturen nach dem aktuellen Forschungsstand erklärt werden können. Dies ist mit dem Bohr'schen Atommodell nur unter Zuhilfenahme von Lewis-Formeln und dem VSEPR-Modell möglich. Wichtig ist, dass unabhängig des gewählten, differenzierten Atommodells Aussagen zur Energetik auf Teilchenebene zu folgenden Begriffen getroffen werden können:

- Ionisierungsenergie und Flammenfärbung
- Polare und unpolare Atombindungen
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen

Die genannten Schwerpunkte sind für das Energie-Konzept deshalb wichtig, weil aus den Flammenfärbungen von Metallsalzen auf die Aufteilung der Atomhülle in Energieniveaus geschlossen werden kann, was letztlich am Beispiel der Ionisierungsenergien festgehalten wird. Damit wird das Energie-Konzept erstmals auch auf mikroskopischer Ebene betrachtet. Dies trifft auch für die Behandlung inter- und intramolekularer Wechselwirkungen zu.

### 3.1.7 Vertiefung Säuren, Laugen, Salze

Nach der Einführung eines differenzierten Atommodells setzt das Konzept 'Chemie fürs Leben' mit der Vertiefung der Kenntnisse zu den Säuren, Laugen und Salzen fort, indem die bisher behandelten Reaktionen auf Teilchenebene gedeutet werden (Einführung von Oxidanium- und Hydroxid-Ionen). *Freienberg* schlägt außerdem weitere Experimente vor, von denen einige einen Beitrag zum Energie-Konzept leisten. Zu nennen sind die exothermen Protolysereaktionen von Chlorwasserstoff-Gas [141, S. 105] und von Ammoniak-Gas [141, S. 114] mit Wasser. Aber auch die Elektrolysereaktionen von Salzsäure [141, S. 106] beziehungsweise von Ammoniumhydroxid-Lösung [141, S. 115] können wiederholend als endotherme Reaktionen deklariert werden. Auf Basis des differenzierten Atommodells können die Schüler nun festhalten, dass alle Neutralisationsreaktionen prinzipiell den gleichen Energiebetrag in Form von Wärme an die Umgebung abgeben, da es sich immer um die Reaktion von Oxidanium- mit Hydroxid-Ionen handelt.

### 3.1.8 Erweiterung des Redoxbegriffs

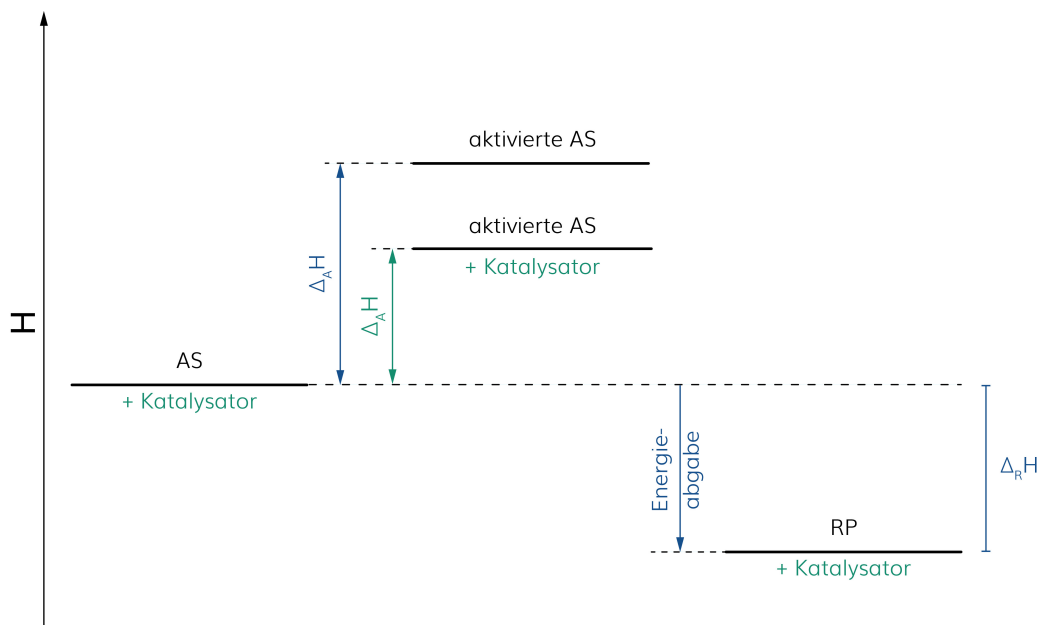
Nach der Einführung des differenzierten Atommodells und der ersten Anwendung dessen durch die Deutung der Beobachtungen zu Säuren und Laugen setzt das Konzept 'Chemie fürs Leben' mit der Erweiterung des Redoxbegriffs fort. *Rossow* spricht an dieser Stelle von einem Konzeptwechsel, der in [142, S. 153 ff.] und [152] dargestellt ist und durch die Untersuchung verschiedener Batteriesysteme realisiert wird. Dazu werden zunächst unterschiedliche Batterien aus dem Alltag betrachtet, wie die Zink-Silberoxid- und die Zink-Luft-Zelle. Anschließend soll die Reaktion einer Zink-Iod-Batterie erklärt werden, die gegenüber den bisher betrachteten System sauerstofffrei ist. Die Erklärung der ablaufenden Reaktionen ist mit Hilfe des einfachen Redoxbegriffs nicht möglich. Daher erfolgt eine Erweiterung der Definitionen für Oxidations- und Reduktionsreaktionen als Elektronenübertragungsreaktionen.

### 3.1.9 Organische Chemie

Wie auch in den meisten Rahmen- und Lehrplänen endet der Chemieunterricht nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' mit der Organischen Chemie. In diesem Themengebiet werden wenige neue, konzeptionelle Inhalte zum Energie-Begriff eingeführt. Es bieten sich jedoch durch zahlreiche Kontexte und Experimente Möglichkeiten, die Begriffe endotherm, exotherm und Aktivierungsenergie zu wiederholen. Dies beginnt nach *Anscheit* mit der Brennbarkeit von Alkoholen [153, S. 85] und dem kühlenden Effekt von Desinfektionstüchern, wobei die Verdunstungsenthalpie angesprochen wird [153, S. 60].

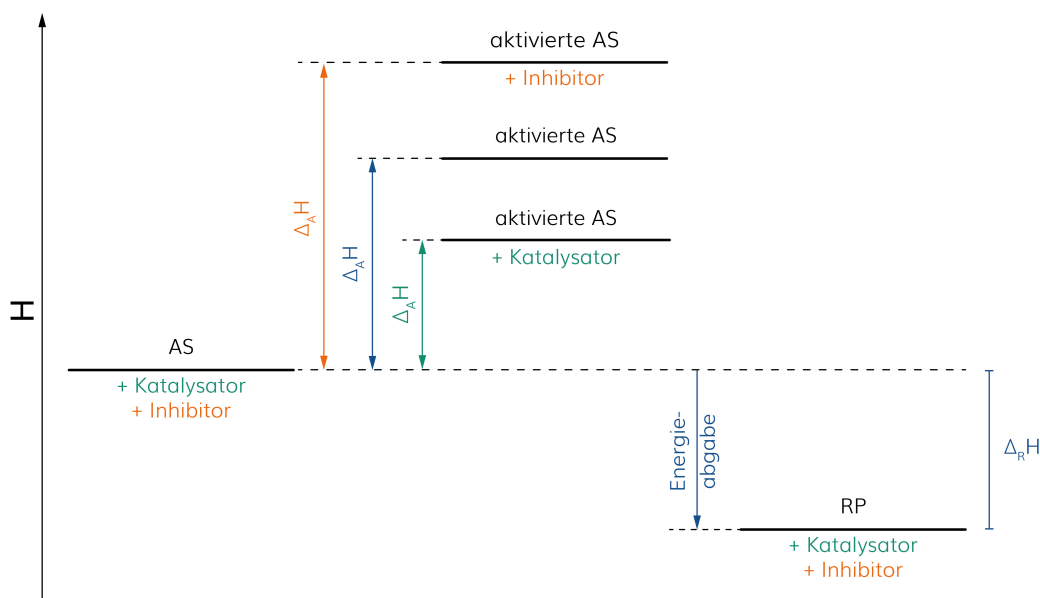
Nach den Alkoholen folgt der Themenkomplex 'Alkane, Alkene, Alkine, Halogenalkane'. Es wäre denkbar, den Exkurs zu 'schlagenden Wettern' und den Versuchen zur Ad- und Desorption [162] unter Berücksichtigung der Thermodynamik zu diskutieren. Dies würde allerdings den Rahmen innerhalb der Sekundarstufe I sprengen. Viel wichtiger für das Energie-Konzept dagegen ist der Versuch 29a 'Cracken von IKEA SKYDD-Holzöl' [153, S. 144]. Die Zersetzung des Öls wird einerseits durch die zugeführte Wärme erreicht. Andererseits hat der eingesetzte Stahlschwamm katalytische Wirkung. Wenn der Begriff des **Katalysators** bisher noch nicht behandelt wurde, dann sollte dies an dieser Stelle getan werden.

Eine mögliche Definition wurde in Abschnitt 2.5 auf S. 44 ff. hergeleitet. Wie die Senkung der Aktivierungsenthalpie durch den Einfluss von Katalysatoren grafisch abstrahiert werden kann, ist in Abb. 3.9 gezeigt. Ein besonderes Augenmerk sollte darauf liegen, dass der Katalysator zu jedem Zeitpunkt der Reaktion vorhanden ist und nicht selbst verbraucht wird, was auch im Diagramm hervorgehoben ist.



**Abb. 3.9:** Enthalpiediagramm 3.1 – Aktivierungsenthalpie und der Einfluss von Katalysatoren

Zudem sei noch auf die Wirkung von Inhibitoren hingewiesen, siehe Abb. 3.10. Diese führen zu einer Erhöhung der Aktivierungsenthalpie und verringern damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Inhibitoren spielen besonders bei der Wirkungsweise von Enzymen im Biologieunterricht eine wichtige Rolle.



**Abb. 3.10:** Enthalpiediagramm 3.2 – Aktivierungsenthalpie und der Einfluss von Katalysatoren und Inhibitoren

Bei der Behandlung der Halogenalkane kann das Konzept der Aktivierung chemischer Reaktionen noch einmal aufgegriffen werden. *Anscheit* schlägt zwar explizit keinen Versuch

für die radikalische Substitution vor. Die Reaktion von n-Heptan mit Brom eignet sich jedoch als Lehrerdemonstrationsexperiment, wobei der Kettenstart der Reaktion durch Licht aktiviert werden kann.

Von enormer Bedeutung für das Energie-Konzept ist der Modellversuch zum Treibhauseffekt, durch den gezeigt wird, dass sich die Gase Kohlenstoffdioxid und Methan bei gleicher Lichteinwirkung schneller und stärker erwärmen als Luft [153, S. 168]. Daran schließt sich ein Experiment zum Zusammenhang zwischen der Anzahl vorhandener Hydroxyl-Gruppen und der oxidativen Wirkung an. Daraus geht hervor, dass es sich bei der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Glycerin um eine spontane exotherme Reaktion handelt, die in kurzer Zeit sehr viel Wärme an die Umgebung abgibt [153, S. 173 ff.].

Die Oxidierbarkeit primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole greift den erweiterten Redoxbegriff auf, da die Oxidation nur mit Hilfe von Oxidationszahlen erklärt werden kann [153, S. 228]. Damit erfährt der Begriff der Oxidation in der Sekundarstufe I den letzten Feinschliff.

Abschließend sollten im Chemieunterricht der Sekundarstufe I die Naturstoffe behandelt werden. Im Hinblick auf den Brennwert und die Verbrennungsenthalpie von Nahrungsmitteln sind nicht nur einige Experimente möglich. Vor allem im Bezug zum Themenfeld *Gesunde Ernährung* können aus der Struktur der Naturstoffe und ihrer Metabolisierung im menschlichen Körper Diskussionen zur Wirksamkeit von Diäten und einer ausgewogenen Lebensweise geführt werden.

## 3.2 Energetik in der Sekundarstufe II

Das Energie-Konzept der Sekundarstufe I ist durch einen spiralcurricularen Aufbau gekennzeichnet. Über die Jahrgangsstufen hinweg werden so immer wieder neue Begriffe und Abstraktionen eingeführt, um den Energie-Begriff für die Schüler so zugänglich wie möglich zu gestalten. Der Chemieunterricht der Sekundarstufe II ist dagegen stark in einzelne Schwerpunktbereiche untergliedert, die für sich geschlossene Unterrichtseinheiten bilden, wie beispielsweise *Reaktionsmechanismen*, *Elektrochemie*, *Komplexchemie*, *Polymerchemie*, *Naturstoffe*, *Reaktionskinetik*, das *chemische Gleichgewicht* oder die *Energetik*. Dabei bildet vor allem das Themengebiet der Energetik den größten Zuwachs an neuen Kenntnissen zum energetischen Verlauf chemischer Reaktionen. In den anderen Unterrichtseinheiten lassen sich an einigen Beispielen energetische Kontexte einbinden beziehungsweise Querverknüpfungen zur Energetik finden. Dies gilt ganz besonders für die Unterrichtseinheit Elektrochemie, die im Rahmen des Konzepts 'Chemie fürs Leben' durch Witt [163] einen schülernahen Zugang findet. Eine inhaltliche Überschneidung findet hier vor allem im Bezug auf die Freie Reaktionsenthalpie statt, die in der Elektrochemie in Form der elektrischen Arbeit wiederzufinden ist. Die Freie Reaktionsenthalpie selbst wird auch in der Unterrichtseinheit zum chemischen Gleichgewicht zur Interpretation der Freiwilligkeit chemischer Reaktionen genutzt.

### **Vorstellung einer neuen Unterrichtseinheit zur Energetik**

Aufbauend auf dem Energie-Konzept der Sekundarstufe I wird im Folgenden eine Unterrichtseinheit für die Energetik der Sekundarstufe II vorgestellt. Diese wurde in ihrem gesamten Umfang sowohl inhaltlich als auch auf fachlichem Niveau für einen Chemieleistungskurs entwickelt. Sie kann jedoch auch für einen Grundkurs genutzt werden, indem wesentliche Teile der Konzeption extrahiert werden. Das Konzept schließt nahtlos an die Kenntnisse



der Sekundarstufe I an und ist stark experimentell ausgerichtet, wobei die Inhalte genetisch aufeinander aufbauen. Ziel ist es nicht, dass alle Experimente im Unterricht realisiert werden. Sie stellen vielmehr Angebote dar, an einzelnen Stellen im Unterricht sinnvolle Versuchsmöglichkeiten zu implementieren. Prinzipiell werden keine weiteren Vorkenntnisse aus anderen Unterrichtseinheiten der Sekundarstufe II benötigt, um die Energetik nach dem hier vorgestellten Ablauf zu durchdringen. Die einzige Ausnahme stellt die Freie Enthalpie beziehungsweise die Freie Reaktionsenthalpie dar. Da letztere der maximalen Nicht-Volumenarbeit entspricht, ist es ratsam, die Elektrochemie der Energetik voranzustellen.

Die Unterrichtseinheit beginnt mit einer Problemfrage bezüglich der heutigen und der zukünftigen Energieversorgung, an die sich die experimentelle Bestimmung von Verbrennungs- und Reaktionsenthalpien anschließt. Es besteht daher zu Beginn kein Grund, mit der Inneren Energie zu starten. Stattdessen werden die Kenntnisse aus der Sekundarstufe I zu exo- und endothermen Reaktionen und zum Enthalpiebegriff benötigt und auf quantitativer Ebene vertieft.

Die Energetik ist eine Unterrichtseinheit, die sich mit dem quantitativen Energieumsatz chemischer Reaktionen befasst. Daher werden Experimente benötigt, mit denen sich die Energieumsätze schnell, einfach und reproduktiv genau bestimmen lassen. *Melle* hat in ihrer Arbeit dazu einige Experimente zusammengetragen [137], wobei die Versuche zu Enthalpiemessungen häufig in Plastikbechern durchgeführt und über meist mehrere Minuten Messwerte aufgenommen werden. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung ist daher nicht zu vernachlässigen, weshalb die Messwerte anschließend extrapoliert werden müssen. Auf diese Weise werden recht genaue Ergebnisse erzielt. Aus Sicht des Autors dürfte die grafische Auswertung der Extrapolation im Chemieunterricht, ob händisch oder mit Tabellenkalkulationsprogrammen, für viele Schüler schwierig sein. Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, die Versuchszeiten kalorimetrischer Experimente auf ein Minimum zu reduzieren, um einerseits Zeit zu sparen und um andererseits geistige Kraft für konzeptionelles Denken bereitzustellen, anstatt die Schüler mit komplexen mathematischen Auswertungen zu beschäftigen.

Im Zuge dieser Überlegungen wurde ein einfaches Kalorimeter entwickelt, das im Wesentlichen aus einem doppelwandigen Trinkbecher der Marke *aladdin*<sup>®</sup> besteht, der vom Hersteller mit einem verschließbaren Deckel geliefert wird. Dieser hat in der Mitte ein Loch, sodass ein Einstechthermometer für den Küchenbedarf zur Temperaturmessung genutzt werden kann. Aufgrund der sehr guten Wärmeisolation des Bechers können die Mengen der Ausgangsstoffe in vielen Fällen stark reduziert werden, weshalb die Versuchszeiten in den meisten Fällen nur wenige Sekunden betragen. Daher kann auf eine Extrapolation der Messwerte in den meisten Versuchen verzichtet werden, sodass die anschließende Berechnung der Reaktionsenthalpie stark vereinfacht. Zudem sind die Ergebnisse hinreichend genau und weichen in der Regel weniger als 5 % von den Literaturwerten ab. Diese werden bei allen Versuchen, soweit vorhanden oder berechenbar, mit angegeben, um einerseits die Qualität der experimentellen Ergebnisse bewerten zu können. Andererseits ergibt sich aus dem Vergleich und dem eigenen Erfolg, nah an die Literaturwerte heranzukommen, für Schüler eine Erfolgsmotivation.

Um die Übersichtlichkeit dieser Arbeit zu wahren, ist bei allen kalorimetrischen Versuchen zunächst nur eine Messreihe angegeben, die anschließend in der Auswertung berücksichtigt wird. Weitere Messreihen befinden sich im Anhang auf S. 295 ff.

Für einige der in dieser Konzeption vorgestellten Experimente wird eine Magnetrührplatte verwendet, um für eine gleichmäßige Verteilung der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte oder der Temperatur zu sorgen. Gerade im Hinblick auf den Schulunterricht hatte der Autor großes Interesse daran, die Versuche so zu optimieren, dass diese von Schülern durchführbar sind. Viele der benötigten Geräte und Chemikalien dürften daher zur Standardausrüstung

einer gut geführten Sammlung gehören, im Supermarkt oder einfach online bestellbar sein. Magnetrührplatten stehen in Schulen jedoch selten in großer Anzahl zur Verfügung, was maßgeblich am Preis pro Exemplar liegen dürfte. Günstige Modelle kosten etwa 80 €. Höherwertige Modelle sind dagegen weitaus teurer, vor allem dann, wenn eine zusätzliche Heizfunktion eingebaut ist, sodass der Preis pro Einheit schnell 400 € übersteigen kann. Diese sind zudem häufig sehr schwer und auf eine externe Stromversorgung angewiesen. In der Praxis kommen Magnetrührplatten bei Schülerexperimenten daher selten zum Einsatz, obwohl durch die kontinuierliche Durchmischung der Ausgangsstoffe reproduktiv genauere Ergebnisse bei quantitativen Experimenten erzielt werden. Aus diesem Grund wurde eine kostengünstige Magnetrührplatte für den Chemieunterricht entwickelt (kurz: ‚Magneto‘), deren Bauteile etwa 20 € kosten und die sich mit ein wenig Übung selbst bauen lässt. Eine Bauanleitung dafür befindet sich im Anhang auf S. 289 ff.

### 3.2.1 Einstieg in die Unterrichtseinheit

Die Energetik ist, verglichen mit Themen wie *Farbstoffe* oder *Reaktionsmechanismen*, eine eher abstrakte Unterrichtseinheit, da einige Begriffe im Alltag nicht genutzt werden und *per se* kein Zusammenhang erkennbar ist. Daher ist es umso wichtiger, von Beginn an einen für Schüler erkennbaren Mehrwert des Themengebiets zu liefern. Um dies zu erreichen wurde nach einem Kontext gesucht, der für die Mehrheit der Schüler der Sekundarstufe II von Interesse sein kann. Die Unterrichtseinheit startet mit der folgenden Frage:

**Frage:** Wo und wann geben wir an einem normalen Tag Geld aus?

In einem Unterrichtsgespräch können so beispielsweise erste Gedanken festgehalten werden. Der Tag beginnt meist mit einer Morgenroutine, wodurch die folgenden Antworten wahrscheinlich sind: Beleuchtung, Wasser, elektrischer Strom im Allgemeinen, Nahrungsmittel, Bekleidung, Verkehr, Fortbewegung. Für Schüler womöglich noch weniger im Blickfeld, aber dennoch wichtig, sind noch die folgenden Punkte: Gesundheit, Haushaltsgeräte, Freizeit, Bildungswesen, Gaststättendienste.

Nun können die Schüler begründete Vermutungen darüber abgeben, in welchem Sektor wir an einem normalen Tag am meisten Geld ausgeben. Das *Statistische Bundesamt* ist dieser Fragestellung in den vergangenen Jahren ebenfalls nachgegangen, sodass die Vermutungen anschließend überprüft werden können. Die Ergebnisse der letzten Jahre sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Art der Ausgaben	2010 [%]	2011 [%]	2012 [%]	2014 [%]	2015 [%]
Nahrungsmittel	14,1	13,9	13,9	13,7	13,9
Bekleidung	4,6	4,6	4,6	4,5	4,4
<b>Wohnen, Energie</b>	<b>34,1</b>	<b>34,4</b>	<b>34,5</b>	<b>36,0</b>	<b>35,9</b>
Ausstattung, Geräte	5,4	5,5	5,5	5,6	5,3
Gesundheit	4,2	4,1	4,2	3,9	4,2
Verkehr	14,1	14,2	14,2	13,7	13,1
Telekommunikation	2,6	2,5	2,5	2,6	2,6
Freizeit	10,9	10,8	10,6	10,4	10,5
Bildungswesen	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7
Gaststättendienste	5,2	5,3	5,5	5,5	5,7
Andere	4,1	3,9	3,9	3,5	3,7

**Tab. 3.1:** Struktur der Konsumausgaben privater Haushalte in Deutschland [164]

Die mit Abstand größten Ausgaben sind im Bereich 'Wohnen, Energie' zu verzeichnen. An dieser Stelle bietet es sich beispielsweise an, dass die Lehrkraft die eigene Wohnsituation oder die einer Studentenwohnung aufschlüsselt. Auf diese Weise wird ein starker Bezug zur Lebenswelt der Schüler hergestellt. Für den Großteil der Schüler dürfte es an dieser Stelle überraschend sein, dass der Anteil der Energie an den Gesamtkonsumausgaben sehr groß ist, da die Energie selbst nicht sichtbar und damit eher unscheinbar ist. Anschließend lohnt es sich, nach den einzelnen Sektoren des 'Energieverbrauchs' zu schauen. Es sollte also der Frage nachgegangen werden, für welche Tätigkeiten oder Prozesse wir die meiste Energie nutzen. Wieder können im Unterrichtsgespräch zunächst verschiedene Ideen gesammelt werden, die anschließend nach steigendem Energiebedarf sortiert werden sollten. Diese Ideensammlung kann gestützt werden, indem den Schülern Energiekostenzähler gegeben werden und einzelne Geräte hinsichtlich ihrer benötigten Leistung überprüft werden. Das können beispielsweise das Laden eines Smartphones oder eines Laptops sein. Doch in welchem Verhältnis stehen die Leistungswerte? In Tab. 3.2 sind einige Referenzen zusammengetragen, die ein Gefühl darüber vermitteln sollen, welche Arbeit alltägliche Geräte und andere Dinge leisten. Da die Arbeitswerte unterschiedlicher Hersteller schwanken, sind die Angaben als Orientierung zu sehen.

Referenz	Leistung
Smartphone	1,5 W
menschliches Herz	1,5 W
Energiesparlampe	5 bis 25 W
Glühlampe	15 bis 300 W
Mensch	etwa 100 W
1 PS	735,5 W
Waschmaschine	2 bis 3,5 kW
Familienauto	etwa 70 kW

**Tab. 3.2:** Angaben zur elektrischen und mechanischen Arbeit

Für die Schüler wird an dieser Stelle schnell klar, dass kleinere Geräte wie Smartphones sogar weniger Energie benötigen als eine Energiesparlampe. Größere Maschinen wie Waschmaschinen und Autos benötigen dagegen weit mehr Energie. Daraus lässt sich in etwa erahnen, wo wir am meisten Energie brauchen und dafür auch bezahlen. In Tab. 3.3 sind die grundlegenden Energiearten mit dem meisten Bedarf aufgelistet.

Art der Energie	Haushalte [%]	Industrie [%]	Verkehr [%]	Gewerbe
Wärmeanwendungen	90,3	74,3	0,5	60,9
Kälteanwendungen	4,0	1,3	0,1	3,5
Mechanische Energie	0,6	21,6	98,5	15,0
Kommunikation	3,4	1,2	0,4	5,6
Beleuchtung	1,7	1,6	0,5	15,0

**Tab. 3.3:** Sektoraler Energieendverbrauch in Deutschland, Stand 2010 [165]

Interessant ist, dass die meiste Energie in deutschen Haushalten für Wärmeanwendungen, wie Warmwasser oder Heizung, benötigt wird. Auch in der Industrie und im Verkehr liegt der größte Energieumsatz im Bereich der Wärme. Das heißt, dass jetzt und auch zukünftig die größten Energieeinsparungen in eben diesem Bereich möglich sind, die vor allem durch verbesserte Wärmedämmung und effiziente Heiztechniken zu erreichen sind.

**Antwort:** Das meiste Geld geben wir für Wohnen aus, wobei wir die meiste Energie für Wärmeanwendungen, wie Heizung und Warmwasser, benötigen.

Doch wie wird die Wärme bereitgestellt? Aus der EBS geht hervor, dass die meisten Schüler nicht wissen, welcher Energieträger in Deutschland derzeit die meiste Energie liefert. Daraus ergibt sich nun die folgende Problemfrage.

**Frage:** Welche Form der Energiebereitstellung liefert in Deutschland die meiste Energie?

Der Großteil der Schüler wird sich hier für die Kernenergie entscheiden, wie die Ergebnisse der EBS bestätigen, siehe S. 1. Die Gründe hierfür sind vielfältig, wobei als eine der Hauptursachen das Medieninteresse an der Kernenergie gelten kann: Diese wird weitaus häufiger in Nachrichten und Artikeln erwähnt als die Stromerzeugung durch die Verbrennung von Kohle. Dennoch ist es gerade die Kohle, die in Deutschland am meisten Energie liefert, siehe Tab. 3.4.

Energieträger	2017 [%]
Braunkohle	22,6
Steinkohle	14,4
Erneuerbare Energie	33,1
Kernenergie	11,6
Erdgas	13,1
Mineralölprodukte	0,9
Andere Energieträger	4,3

**Tab. 3.4:** Bruttostromerzeugung in Deutschland für das Jahr 2017 [166]

Auf diese Weise wird ein Einstieg in die Energetik geschaffen, der die Schüler mit alltäglichen Problem- und Fragestellungen konfrontiert und an einigen Stellen für Verwunderung und damit auch für einen Aha!-Effekt sorgt. Zwar gilt der Kohleausstieg, wie auch der Ausstieg aus der Kernenergie, in Deutschland im Zuge der Energiewende als notwendig. Dennoch wird die Verbrennung von Kohle für Deutschland noch viele Jahre große Bedeutung haben.

**Antwort:** Der größte Teil der in Deutschland benötigten Energie stammt aus der Verbrennung von Braun- und Steinkohle.

Aus den als Einstieg gelieferten Informationen kann nun ein Problem aufgeworfen werden, das motivationale Funktion hat und als Inspiration für die Planung eines Kalorimeters dienen kann.

**Frage:** Wie kann man den Energieumsatz einer chemischen Reaktion messen?

### 3.2.2 Kalorimetrie

Es können nun Ideen gesammelt werden, wie der Energieumsatz der Verbrennung von Kohle gemessen werden kann. Gerade aus wissenschaftspropädeutischer Sicht sollten Energieumsätze chemischer Reaktionen auch experimentell von Schülern bestimmt werden. Dabei sind die folgenden Merkmale herauszustellen:

- Der gesamte Energieumsatz muss möglichst vollständig in Form von Wärme realisiert werden, denn Temperaturen sind leicht messbar.
- Die Wärme der Reaktion muss von einem umgebenden Medium aufgenommen oder abgegeben werden.

- Das umgebende Medium muss in einem großen Temperaturbereich flüssig sein und darf keinen Phasenwechsel durchlaufen.
- Die jeweils zu untersuchende Reaktion muss in einem isolierten Gefäß ablaufen, damit der Wärmeaustausch mit dem umgebenden Medium vollständig und ohne äußere Einflüsse ablaufen kann.
- Da es keine perfekt isolierenden Gefäße gibt, muss die Reaktion schnell ablaufen, sodass der Wärmeaustausch mit der Umgebung vernachlässigt werden kann.
- Läuft die Reaktion sehr langsam ab, müssen die Messwerte über einen gewissen Zeitraum aufgenommen und anschließend extrapoliert werden, um die theoretische maximale Temperaturdifferenz zu erhalten.

Aus diesen Überlegungen sollte abgeleitet werden, dass ein bestimmtes Gefäß gebraucht wird, um den Energieumsatz einer chemischen Reaktion messen zu können. Ein solches Gefäß wird **Kalorimeter** genannt. Da während der Messung kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden darf, müssen die Wände des Kalorimeters einen bestimmten Aufbau besitzen. Aus dieser Erkenntnis ergibt sich, ganz organisch, die Behandlung der verschiedenen **Systemtypen**, die wie in Abschnitt 2.8 beschrieben, behandelt werden können. Anschließend ergibt sich die Frage, wie aus einer Temperaturdifferenz eine Wärmemenge beziehungsweise der Energieumsatz berechnet werden kann. Aus der Wärmelehre des Physikunterrichts sollte die folgende Gleichung bekannt sein.

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (3.3)$$

Geht man davon aus, dass die gesamte Wärme  $Q$  einer Reaktion auf das Wasser übertragen wird, dann entspricht die Wärmemenge dem Produkt aus der Masse, der Wärmekapazität und der Temperaturdifferenz des Wasser selbst. Da die Masse des Wasser vorher bestimmt und die Temperaturdifferenz während der Messung ermittelt wird, fehlt für die Berechnung nur die Größe der **Wärmekapazität von Wasser**. Diese lässt sich relativ genau und in kurzer Zeit mit Hilfe eines Kalorimeters bestimmen, das aus dem bereits erwähnten doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> besteht. Dieser weist einen sehr geringen Wärmeaustausch mit der Umgebung auf, weshalb auf eine Extrapolation der Abkühlkurve verzichtet werden kann. Als Heizwendel kommt ein Reisetachsieder zum Einsatz, der durch einen Abstandshalter direkt am Kalorimeter eingehängt werden kann. Die Spannung und die Stromstärke des fließenden Stroms werden mit Hilfe eines Energiekostenzählers gemessen, sodass Kenntnisse über die Schaltung eines Volt- und eines Amperemeters nicht zwingend notwendig sind. Dieser misst die tatsächlich anliegende Spannung und den fließenden Strom. Aus dem Produkt aus Spannung, Stromstärke und Zeit kann die Energiemenge berechnet werden, die durch den Reisetachsieder fließt.

V 29: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser

Zur Vertiefung oder Wiederholung des Prinzips kann auch die Wärmekapazität anderer Flüssigkeiten bestimmt werden. Ganz besonders eignen sich dazu Glykol-haltige Lösungen.

V 30: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Kühlerfrostschutz

Mit dem Wert für die Wärmekapazität von Wasser kann nun die Verbrennungswärme von Kohle beziehungsweise die **Verbrennungsenthalpie** von Kohlenstoff bestimmt werden. Dazu wird das Kalorimeter leicht modifiziert, sodass die Kohle vollständig in einem kontinuierlichen Sauerstoffstrom verbrennt.

V 31: Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff

Neben der Verbrennungsenthalpie von Kohle lässt sich prinzipiell auch die Verbrennungsenthalpie von Schokolade im Verbrennungskalorimeter bestimmen. Während des Entzündens

schmilzt jedoch ein Teil der Schokolade, sodass die Apparatur schnell verschmutzen kann. Der Autor empfiehlt daher die Bestimmung der Verbrennungsenthalpie fester Stoffe auf Kohle zu beschränken und stattdessen mit der Verbrennungswärme eines Stückchens Schokolade ein Ei zu braten.

V 32: Schokolade verbrennen und ein Ei braten

Im Hinblick auf den Allgemeinbildungsauftrag des Chemieunterrichts und in Bezug zum Auftrag der Energiebildung sollten neben Kohle auch weitere Brennstoffe hinsichtlich ihrer Verbrennungswärme untersucht werden. Als Einstieg lohnt es sich, die Verbrennungen von Methan, Butan und Wasserstoff bezüglich ihrer Verbrennungsenthalpie und ihres Rußverhaltens zu untersuchen.

V 33: Untersuchung der Verbrennungsenthalpie gasförmiger Energieträger

Anschließend können die Verbrennungsenthalpien von Methan und Wasserstoff auch experimentell mit Hilfe des Verbrennungskalorimeters bestimmt werden. Die Messwerte dieser beiden Reaktionen können bei der Einführung und Darlegung des Satzes von *Heß* genutzt werden.

V 34: Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Methan

V 35: Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff

Bisher wurden ausschließlich Verbrennungsreaktionen betrachtet. Mit Hilfe des Kalorimeters können auf einfache Weise auch andere Reaktionen untersucht werden. Dazu eignen sich besonders **Redoxreaktionen** in wässriger Lösung, da die Temperatur der Lösung direkt gemessen werden kann. Auf den Energieaustausch mit umgebenden Wasser kann verzichtet werden, weshalb die einzusetzenden Mengen an Ausgangsstoffen sehr gering und daher die Reaktionszeiten kurz sind. Die Extrapolation von Messwerten ist daher bei den folgenden zwei Versuchen nicht notwendig.

V 36: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

V 37: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Zink mit Salzsäure

Nicht alle Redoxreaktionen verlaufen jedoch nach diesem Muster. Außerdem ist es aus Sicht des Autors wichtig, die wissenschaftliche Auswertung der kalorimetrischen Bestimmung der Reaktionsenthalpie einer Reaktion inklusive der Extrapolationsmethode nachzuvollziehen. Dafür eignen sich besonders die folgenden Versuche.

V 38: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink

V 39: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Neben den exothermen Reaktionen sollten auch **endotherme Reaktionen** energetisch untersucht werden, wobei Reaktionen gemeint sind, die spontan unter Abkühlung ablaufen. Dafür eignen sich besonders Feststoffreaktionen. Aufgrund der geringen Temperaturen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr klein. Daher muss auch hier die Extrapolationsmethode zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie herangezogen werden.

V 40: Temperaturmessung bei der spontanen Reaktion von Salzen

V 41: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Soda mit Zitronensäure

Letztlich soll nun noch die **Aktivierungsenthalpie** chemischer Reaktionen experimentell untersucht werden. Dazu eignet sich die bereits vorgestellte Chlorknallgas-Reaktion. Verwendet man nicht nur einen blauen Laser, sondern zusätzlich einen roten und einen grünen Laser, dann kann gezeigt werden, dass nicht nur die Quantität des Licht sondern auch die Qualität entscheidend für die Aktivierung ist.

V 42: Die Zündung der Chlorknallgas-Reaktion

### 3.2.3 Der Satz von Heß

Nach der experimentellen Ermittlung einiger Reaktionsenthalpien stellt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, diese zu berechnen. Schließlich existieren einige chemische Reaktionen, die entweder zu gefährlich für den Schulunterricht wären, aufgrund teurer Ausgangsstoffe zu kostenintensiv oder experimentell nicht zugänglich sind. Dies trifft beispielsweise auf die Bildungsreaktion von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff zu [137, S. 134]. Berechnen lässt sich diese jedoch aus den drei bisher behandelten Verbrennungsreaktionen von Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff. Im Zuge dieser Berechnung werden außerdem der Begriff **Bildungsenthalpie** definiert und die **Standardbedingungen** beschrieben. Die Konzeptionalisierung des Satzes von Heß folgt den Schlussfolgerungen aus Abschnitt 2.7.

### 3.2.4 Die Energetik der Neutralisationsreaktion

Die Neutralisationsreaktion bietet in der Sekundarstufe II Möglichkeiten, die im Chemieanfängerunterricht gewonnenen Erkenntnisse zu vertiefen. Im Mittelpunkt steht dabei die experimentelle Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie.

V 43: Bestimmung der Neutralisationsenthalpie – Salzsäure und Natronlauge

Neben der Berechnung von Reaktionsenthalpien können Temperaturänderungen bei chemischen Reaktionen auch für analytische Zwecke genutzt werden. Bei der **enthalpiemetricen Titration** wird von der Temperaturänderung auf die Reaktionsenthalpie geschlossen, während bei der **thermometrischen Titration** der Endpunkt der Reaktion bestimmt wird [167, S. 298]. Bei letzterer wird ein Titer kontinuierlich zu einer Analysesubstanz gegeben und die Wärmetönung der Reaktion als Funktion des zugegebenen Volumens aufgenommen. Zur Endpunktbestimmung kann damit auf einen chemischen Indikator verzichtet werden. Zudem stellt der Temperaturfühler als Messinstrument einen universellen Sensor für verschiedenste chemische Reaktionen dar, wodurch auch suspendierte Feststoffe oder Gase analysiert werden können [168, S. 209]. Die thermometrische Titration bietet damit eine Möglichkeit, die klassische Säure-Base-Titration unter Nutzung der energetischen Kenntnisse zu vertiefen. Bei den folgenden zwei Experimenten kommt als Reaktionsgefäß wieder der doppelwandige Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> zum Einsatz.

V 44: Titration ohne Indikator – Die thermometrische Titration von Salzsäure

V 45: Thermometrische Bestimmung des Massenanteils von Zitronensäure in Entkalker

### 3.2.5 Volumenarbeit

Die Volumenarbeit  $W_{\text{Vol}}$  ist neben der Wärme eine der in der Thermodynamik am häufigsten diskutierten Prozessgrößen, die eine Änderung des Energieinhaltes eines Systems hervorrufen kann. Während eines Phasenwechsels oder einer chemischen Reaktion ist sie gegenüber der Enthalpieänderung zwar relativ klein, in alltäglichen Prozessen ist die Volumenarbeit jedoch häufig die gewünschte Energieform. Man denke beispielsweise an die Energieumwandlungen durch Verbrennungsprozesse in Otto- und Dieselmotoren, in Dampfmaschinen und Kraftwerken. Neben diesen wird die Volumenarbeit und die mit ihr in Verbindung stehende Temperaturänderung bei der Expansion und der Kompression in Kühlschränken genutzt. Als **Einstieg** empfiehlt der Autor, chemische Reaktionen aufzugreifen, die Volumenarbeit verrichten oder an denen die Umgebung Volumenarbeit verrichtet und die im Alltag eine besondere Rolle spielen. Dazu eignet sich die Betrachtung der Wirkungsweise eines Verbrennungsmotors als exotherme Reaktion, die Volumenarbeit verrichtet.

V 46: Demonstration der Wirkungsweise von Verbrennungsmotoren

Eine endotherme Reaktion, die ebenfalls Volumenarbeit leistet, ist die bereits erwähnte Reaktion von Brausepulver mit Wasser.

V 47: Die Knalldose mit Brausetabletten

Als exotherme Reaktion, die nicht unter Expansion, sondern unter Kompression verläuft, kann die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Ammoniak genutzt werden.

V 48: Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Ammoniak

Die Volumenarbeit, die eine Reaktion leistet, wird nicht zwangsläufig durch eine Zu- oder Abnahme der Teilchenzahl bewirkt. Sie kann auch durch eine rasche Temperaturzunahme der beteiligten Stoffe realisiert werden, die zu einer Volumenzunahme führt. Dies kann durch einen modifizierten Versuchsaufbau der Chlorknallgas-Reaktion demonstriert werden.

V 49: Volumenarbeit in Form einer thermischen Explosion

Nachdem nun die verschiedenen Formen der Volumenarbeit beobachtet wurden, sollte die Volumenarbeit chemischer Reaktionen auch **quantitativ** ermittelt werden. Dazu wird der doppelwandige Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> genutzt, der mit einem Kolbenprober verbunden wird. Der generelle Aufbau zur experimentellen Bestimmung der Volumenarbeit ist daher ähnlich der Bestimmung der Reaktionsenthalpie, wobei nun herausgestellt werden soll, dass der Betrag der Volumenarbeit relativ gering im Vergleich zur abgegebenen Wärmemenge ist.

V 50: Bestimmung der Volumenarbeit der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

V 51: Bestimmung der Volumenarbeit der Reaktion von Zink mit Salzsäure

Anschließend bietet es sich an, die **Volumenarbeit auf Teilchenebene** zu betrachten, wobei die Schüler die Verknüpfung zwischen der Teilchengeschwindigkeit und der Wärme (im Sinne eines Wärmezustandes) bereits verstanden haben sollten. Diese ist für das Verständnis der Energetik ohnehin sehr hilfreich [137, S. 69]. Als Einstieg dazu können die folgenden, überraschenden Versuche dienen.

V 52: Kälte aus der Flasche?

V 53: Warme Luft aus der Luftpumpe

Die von *Melle* [137, S. 68 ff.] vorgeschlagenen Experimente zur Deutung der Volumenarbeit wurden aufgegriffen und im Hinblick auf Zuverlässigkeit, Handhabung und Einfachheit in Form von Schülerversuchen weiterentwickelt. Dabei wird zunächst der Zusammenhang zwischen der Kompression und der Expansion von Luft zur Temperatur untersucht. In einem weiteren Versuch wird zusätzlich der Druck betrachtet.

V 54: Volumenarbeit und Temperatur

V 55: Volumenarbeit, Temperatur und Druck

Optional kann abschließend der **Stirlingmotor** als alternativer Motor analysiert werden. Dieser ist lediglich auf eine externe Wärmequelle angewiesen, wobei gebündeltes Sonnenlicht häufig schon ausreicht. Im Experiment wird ein Modell-Motor mit Hilfe von warmem Wasser betrieben. Um die Einheit zur Volumenarbeit abzurunden, wird der Stirling-Motor mit dem eingangs behandelten Verbrennungsmotor verglichen.

V 56: Der Stirling-Motor

### 3.2.6 Die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie

Es wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Entropie als Größe einzuführen, die das bisherige Energieumwandlungsverständnis erweitert. Dabei wurde besonders darauf geachtet, die **Entropie als einen Teil der bekannten Enthalpie einzuführen** und sie nicht losgelöst zu betrachten. Dies wird aus Sicht des Autors dann möglich, wenn man eben nicht der Frage



nach der Triebkraft chemischer Reaktionen nachgeht und spontan endotherme Reaktionen untersucht. Stattdessen wird auf ein aktuelles Forschungsthema zurückgegriffen, das den meisten Schülern bekannt sein sollte: die Wasser-Sauerstoff-Brennstoffzelle. Nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' wurde diese bereits im Themengebiet der Redoxreaktionen hinsichtlich ihrer prinzipiellen Funktionsweise untersucht und als alternative Energiequelle für verschiedenste Anwendungen herausgestellt [142, S. 122]. Den Schülern ist daher vertraut, dass die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff in einem galvanischen Element ablaufen kann und dabei elektrischen Strom liefert. Unter Berücksichtigung des Messwertes aus der Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff aus Versuch 35 soll nun der Frage nachgegangen werden, ob die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit umgewandelt werden kann oder nicht. Dazu werden die beiden Gase in eine zerlegbare Brennstoffzelle eingedüst und sowohl die Spannung als auch die Temperatur der Zelle gemessen.

#### V 57: Die Energieumwandlungen einer Brennstoffzelle

Aus den Beobachtungen und den Messwerten geht hervor, dass es nicht möglich ist, die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit umzuwandeln, da ein Teil als **Reaktionswärme** an die Umgebung abgegeben wird. Analog dazu wird nun vorgeschlagen, die elektrische Arbeit einer Silber/Kupfer-Zelle zu bestimmen und mit der molaren Reaktionsenthalpie zu vergleichen.

#### V 58: Die elektrische Arbeit der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Aus der Spannungsmessung der Silber/Kupfer-Zelle lässt sich die elektrische Arbeit berechnen, die das System bei der aktuellen Temperatur liefert. Auch hier wird deutlich, dass es nicht möglich ist, die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit umzuwandeln. Aufgrund der hohen Wärmekapazität der wässrigen Lösungen und der geringen Ströme kann hier allerdings keine Temperaturerhöhung des galvanischen Elements gemessen werden. Zusammenfassend wird der Teil der Reaktionsenthalpie, der in elektrische Arbeit (oder in Licht oder in mechanische Arbeit) umgewandelt werden kann, als **frei umwandelbare Energie** beziehungsweise als **Freie Reaktionsenthalpie** bezeichnet. Analog dazu wird die Reaktionswärme als **nicht frei umwandelbare Energie** bezeichnet. Dass die Freie Enthalpie temperaturabhängig ist, kann anschließend durch den folgenden Versuch gezeigt werden.

#### V 59: Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie

Aus dem Versuch zur Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie lässt sich außerdem die Reaktionswärme ausdifferenzieren und die **Reaktionsentropie** einführen. Damit wurden alle notwendigen Größen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung hergeleitet, für die auch Definitionen formuliert werden können. Daraus kann nun eine mathematische Formel abgeleitet werden, siehe Gl. 3.4, die genutzt werden kann, um chemische Reaktionen zum Kontext **Wirkungsgrad** zu diskutieren. Denn die Formel besagt, dass stets ein Teil der Reaktionsenthalpie in Wärme umgewandelt wird. Der Wirkungsgrad ist dabei stets umso größer, je größer der Anteil der Freien Reaktionsenthalpie ist.

$$\Delta H = T \cdot \Delta S + \Delta G \quad (3.4)$$

Von dieser Annahme ausgenommen sind Vorgänge und Reaktionen, deren Ziel es ist, Energie in Form von Wärme bereitzustellen. Illustrieren lässt sich der Wirkungsgrad beispielsweise über das Smartphone und damit sozusagen direkt in der Hand der Schüler: Bei normaler Nutzung eines Smartphones bleibt es auf Betriebstemperatur. Spielt man dagegen ein Spiel oder schaut man über längere Zeit Videos, dann wird das Smartphone spürbar warm. Die Enthalpie des Akkus wird also nicht nur in elektrische Energie umgewandelt, die für den Betrieb des Displays und der anderen Bauteile benötigt wird. Ein Teil der Enthalpie wird

ebenso in Wärme umgewandelt, die meist über die Rückseite abgegeben wird. Dass die Enthalpie zweier Batterien auch komplett in Wärme umgewandelt werden kann, demonstriert der folgende Versuch. Dabei nimmt der Term  $\Delta G$  den Wert von null an.

V 60: Direkte Umwandlung elektrischer Energie in Wärme

Zudem eignen sich die folgenden zwei Versuche, um den Wirkungsgrad am Beispiel des Erwärmens von Wasser mit Hilfe eines Brenners beziehungsweise mit einem Reisetachsieder zu bestimmen.

V 61: Der Wirkungsgrad beim Erwärmen von Wasser mit einem Brenner

V 62: Der Wirkungsgrad beim Erwärmen von Wasser mit einem Reisetachsieder

### 3.2.7 Die Freie Reaktionsenthalpie

Neben der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie erfüllt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung auch die Aufgabe zur Beschreibung der **Freiwilligkeit** beziehungsweise der **Spontanität** chemischer Reaktionen, wobei die Begriffe **exergon** und **endergon** eingeführt werden. In der Sekundarstufe II lässt sich diese in der Unterrichtseinheit 'Elektrochemie' um die Standardpotentiale erweitern, sodass die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle eingeführt wird.

V 63: Die Potentialdifferenz exergoner und endergoner Reaktionen

Zur Veranschaulichung der Spontanität chemischer Reaktionen kann beispielsweise die Redoxreihe der Metalle, wie auch schon von Rossow [142, S. 132 ff.] vorgeschlagen, genutzt werden. Abschließend kann die Freie Reaktionsenthalpie durch Gl. 3.5 genutzt werden, um eine Beziehung zum Ablauf von Gleichgewichtsreaktionen herzustellen.

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln(K) \quad (3.5)$$

*Da die Innere Energie beziehungsweise die Reaktionsenergie im Alltag keine große Rolle spielt und der Allgemeinbildungsgehalt dieser thermodynamischen Größe keine so tragende Rolle wie die Enthalpie spielt, wird diese vom Autor als fakultativ angesehen und in dieser Konzeption nicht berücksichtigt.*

---

## Energetik in der Sekundarstufe I

---

In diesem Abschnitt werden die Experimente, die in Kapitel 3 vorgestellt wurden, näher erläutert und die jeweiligen Schlussfolgerungen und Lerninhalte, die sich daraus ergeben, beschrieben. Damit werden die Stellen aufgezeigt, an denen der Chemieunterricht der Sekundarstufe I konkrete Beiträge zu einem Energie-Konzept leisten kann, wobei die folgenden Themenbereiche als Schwerpunkte aufgegriffen werden:

- Stoffe und ihre Eigenschaften
- Aggregatzustandsänderungen
- Die Einführung der chemischen Reaktion
- Säuren, Laugen und Salze

Aus der Auflistung geht hervor, dass das Themengebiet Redoxreaktionen experimentell nicht berücksichtigt wird. Dies liegt daran, dass *Roscow* bereits eine umfangreiche Sammlung an möglichen Experimenten erstellt hat, die an dieser Stelle nicht wiederholt werden muss [142]. Ähnliches gilt für das Themengebiet der Organischen Chemie, das nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' einen schülerorientierten Ansatz erfährt [153]. In diesen beiden Unterrichtseinheiten werden bereits ausreichend viele Inhalte der Energetik vermittelt. Daher konzentriert sich diese Arbeit auf die Erweiterung der oben genannten Themenbereiche um energetische Fragestellungen. Es handelt sich letztlich im Bereich der Sekundarstufe I nicht um eine geschlossene Unterrichtseinheit zur Energetik. Die Inhalte des Energie-Konzepts sind vielmehr auf alle Unterrichtseinheiten verteilt. Das allgemeine Ziel der Sekundarstufe I liegt in der Entwicklung eines Verständnisses von der Temperatur und dem Wärmeaustausch, von der Energie, die in den Stoffen enthalten ist und von Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen. Unter den Überschriften der Versuche wird angegeben, ob es sich um ein Lehrer- oder um ein Schülerexperiment handelt. Die Entscheidung darüber liegt vor allem in der Gefährlichkeit der verwendeten Chemikalien oder im Schwierigkeitsgrad der Durchführung begründet. Schülerexperimente eignen sich daher grundsätzlich auch als Lehrerexperimente. Dies gilt jedoch nicht im umgekehrten Fall.

Übergänge und Ergänzungen zu oder zwischen den Experimenten sind im Folgenden grau hinterlegt.

## 4.1 Stoffe und ihre Eigenschaften

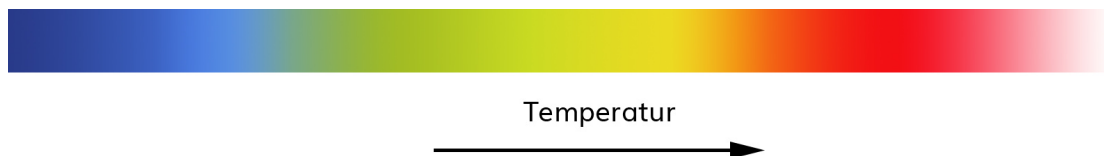
In der ersten Unterrichtseinheit des Chemieanfangsunterrichts werden Stoffeigenschaften verschiedener Materialien untersucht. Neben der Masse, der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und dem Aussehen gehört auch die Wärmeleitfähigkeit dazu. *Collin* schlägt für die Untersuchung dieser Eigenschaft zwei Experimente vor, bei denen unterschiedliche Gegenstände erwärmt werden und anschließend deren Temperatur gefühlt beziehungsweise die Schnelligkeit des Herunterfallens einer Wachskugel beobachtet wird [127, S. 184 ff.]. Die Auswertung beider Experimente kann im Chemieanfangsunterricht nur phänomenologisch erfolgen, da das einfache und undifferenzierte Teilchenmodell noch nicht vorausgesetzt werden kann. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Wärmeleitung beziehungsweise die Geschwindigkeit der Erwärmung tatsächlich sichtbar zu machen. Für die Visualisierung von Bereichen hoher oder niedriger Temperaturen gibt es sogenannte *Wärmebildkameras* verschiedener Hersteller, die die Wärmestrahlung (Infrarotstrahlung, IR-Strahlung) von Körpern erfassen und auf einem Bildschirm mit sogenannten Falschfarben darstellen können. Die IR-Strahlung wird von allen Körpern ausgesandt, die eine Temperatur haben, die über dem absoluten Nullpunkt liegt. Diese setzt sich aus der eigenen Schwarzkörperstrahlung und der Reflexion von IR-Strahlung aus der Umgebung zusammen. Die Ausnutzung der Wärmestrahlung von Körpern spielt in vielen technischen Bereichen eine Rolle, beispielsweise in der Medizin zum Auffinden von Entzündungsherden oder bei der Prüfung von Wärmedämmungen bei Häusern. Auch im Labor werden Wärmebildkameras eingesetzt. Ein typisches Forschungsfeld hierbei ist die Mikrothermografie [169]. Die Überlegung, Wärmebildkameras auch im Unterricht einzusetzen, ist nicht neu. Denn die Thermografie ermöglicht es, ohne Kontakt zum zu messenden Gegenstand und ohne, dass sich dieser äußerlich verändert, die Temperatur zu messen. Daraus ergeben sich für die Betrachtung der Energieumsätze chemischer Reaktionen neue Möglichkeiten, aber auch Hürden. Denn Schwierigkeiten bei der Entwicklung geeigneter Experimente mit Wärmebildkameras für den Schulunterricht liegen vor allem darin, dass die IR-Strahlung ebenso von Oberflächen reflektiert werden kann wie sichtbares Licht. Möchte man beispielsweise die Temperatur eines Metalls thermografisch messen, so muss einerseits die Kamera darauf kalibriert werden. Andererseits müssen Wärmequellen aus der näheren Umgebung entfernt werden, da sich deren Wärmebild sonst im Metall reflektiert. Das kann auch das Wärmebild des Experimentators selbst sein. Glas dagegen absorbiert einen großen Teil der IR-Strahlung. Zudem liegen die Preise von professionellen Wärmebildkameras häufig im Bereich eines gut ausgestatteten Mittelklassewagens. Mittlerweile gibt es jedoch auch einfache und vergleichsweise günstige Wärmebildkameras für Smartphones, wie beispielsweise die Wärmebildkamera Flir One™, siehe Abb. 4.1, deren Preis je nach Anbieter bei etwa 250 € liegt.



Abb. 4.1: Flir One™ 2. Generation

Die Kamera verfügt über zwei Objektive, wobei eines das reine Wärmebild und das andere das Realbild aufnimmt. Eine entsprechende *App* legt beide Bilder übereinander, sodass ein realistisches und interpretierbares Wärmebild entsteht. Über die Einstellungen der *App* lassen sich außerdem die Farbprofile variieren, nach denen die Falschfarben für die jeweiligen

Temperaturen erzeugt werden sollen. Dabei eignet sich für Experimente vor allem das Farbprofil, bei dem die Farben mit zunehmender Temperatur nach der Reihenfolge der Spektralfarben angezeigt werden. In Abb. 4.2 wird diese Farbskala gezeigt.



**Abb. 4.2:** Mögliche Wärmebildskala

Erste Versuchsvorschläge mit professionellen sowie mit einfachen Wärmebildkameras für Schulexperimente, meist mit physikalischem Schwerpunkt, existieren bereits [170–172]. Gerade im Chemieunterricht bieten Wärmebildkameras viel Potential. Dennoch gibt es bisher nur wenige Ansätze für Schulexperimente. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit Experimente entwickelt, die die Vorzüge des Wärmebildes nutzen, wie beispielsweise der folgende Versuch<sup>1</sup>. In diesem wird die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien untersucht. Dazu werden sechs Stäbe gleicher Stärke (0,5 cm) und Länge (30 cm) aus Holz, Kunststoff, Glas und drei Metallen gleichzeitig in warmes Wasser getaucht und die Wärmeleitung mit Hilfe der Wärmebildkamera beobachtet<sup>2</sup>.

Ein problemorientierter Einstieg in die Thematik wäre möglich, indem den Schülern je ein Holz- und ein Metalllöffel gleicher Temperatur gegeben wird. Die Fragestellung könnte wie folgt lauten: Welcher der beiden Stoffe ist wärmer als der andere? Unter der gleichen Fragestellung können diese beiden Löffel auch in eine Tasse mit heißem Wasser gestellt werden, wobei nach wenigen Minuten die Temperaturen der Löffel zu erfühlen sind (Vorsicht: Keine Heldentaten!). Dabei bietet gerade der zweite Fall eine Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit dieser und weiterer Stoffe zu untersuchen und den Versuchsaufbau analog zur Problemsituation zu halten, wie der folgende Versuch zeigt.

### Versuch 1: Wärmeleitung verschiedener Materialien

Demonstrationsexperiment

**Geräte:** EMSA Clip und Close 2.0 Frischhaltedose 0,8 L, 6 Wärmeleitungsstäbe (Holz, Glas, Kunststoff, Eisen, Aluminium, Kupfer) mit passenden Stopfen, Feuerzeug, Teelicht, Stopfenbohrer, Brenner, Wasserkocher, Thermometer, Kamera-Stativ, Stativhalterung für ein Smartphone, Smartphone, Wärmebildkamera Flir One™, Lineal (30 cm), Karton, Schere, wasserfester Stift

**Chemikalien:** Leitungswasser

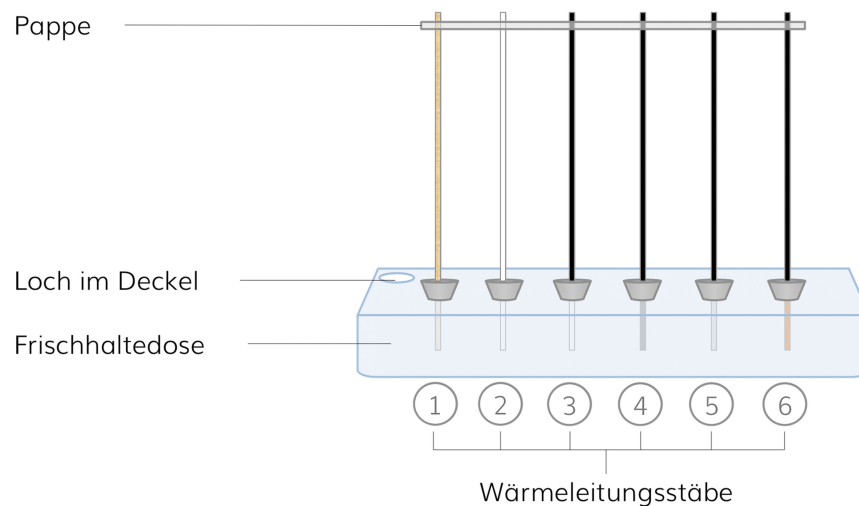
**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Der Aufbau des Versuchs ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Frischhaltedose und die Wärmeleitungsstäbe müssen einmalig präpariert werden. Zunächst werden dazu in gleichem Abstand voneinander Löcher in den Deckel der Frischhaltedose geschmolzen. Es bietet sich an, mit einem Lineal und einem Stift Markierungen für die Löcher zu setzen.

<sup>1</sup>Bei den folgenden Versuchen dieser Arbeit wird ebenfalls eine Wärmebildkamera eingesetzt: 2, 8, 17, 27, und 28.

<sup>2</sup>Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe kann auch ohne eine Wärmebildkamera untersucht werden. Dazu können beispielsweise bei Lehrmittelhändlern sogenannte Wärmeleitungsgeräte [173, 174] erworben werden, die meist aus verschiedenen Metallen bestehen und einer gemeinsamen Wärmequelle, wie einer Kerze, ausgesetzt werden. Die Temperaturerhöhung kann dann zum Beispiel durch das Schmelzen von Wachs angezeigt werden [101, S. 23]. Schulversuche dazu wurden unter anderem von *Collin* entwickelt [127, S. 184 ff.].

Anschließend wird ein Stopfenbohrer, dessen Durchmesser dem der Lochstopfen entspricht, im Brenner erhitzt und mit leichtem Druck auf den Deckel werden die sechs Löcher herausgestanzt. Zusätzlich wird an einer Ecke des Deckels ein weiteres Loch in den Deckel geschmolzen. Nun werden alle Wärmeleitungsstäbe gleichermaßen so tief in die Lochstopfen geschoben, sodass diese wie in der Abb. 4.3 bei geschlossenem Deckel bis kurz über den Boden der Frischhaltedose ragen. Die Reflexion der Wärmestrahlung von Metallen macht es besonders schwierig, die Wärmeleitung mit Hilfe der Wärmebildkamera zu beobachten. Um diese Reflexion zu vermeiden und ein eindeutiges Wärmebild zu erhalten, müssen die Metalle und das Glas präpariert werden. Von Interesse ist dabei lediglich das Stück über dem Stopfen, das nicht in die Frischhaltedose ragt und von der Wärmebildkamera erfasst werden soll. Daher werden die Wärmeleitungsstäbe mit Hilfe eines Teelichtes an diesen Stellen beruht. Damit der Abstand zwischen den Wärmeleitungsstäben unveränderlich bleibt, werden diese mit einem Stück Pappe, wie in der Abb. 4.3 gezeigt ist, fixiert. Dazu schneidet man ein etwa 15 cm langes und 3 cm breites Stück Pappe aus und bohrt mit der Schere kleine Löcher hinein, sodass die Wärmeleitungsstäbe hindurchgeschoben werden können.

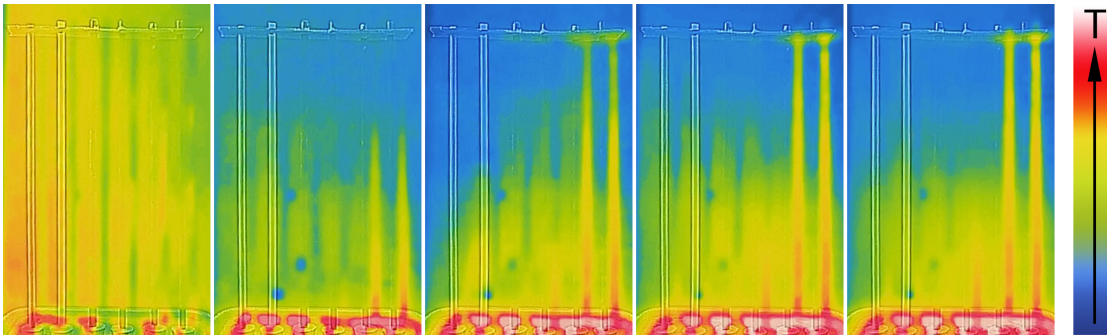


**Abb. 4.3:** Versuchsaufbau – Versuch 1

Eine dünne, geschlossene Rußschicht reicht bereits aus, um die Reflexion der Metalle und des Glases zu unterbinden. Abschließend werden alle Wärmeleitungsstäbe in die Apparatur eingesetzt. Dabei sollte die folgende Reihenfolge eingehalten werden: (1) Holz, (2) Kunststoff, (3) Glas, (4) Eisen, (5) Aluminium, (6) Kupfer.

**Durchführung:** Das Smartphone wird mit angeschlossener Wärmebildkamera so ausgerichtet, dass nur die Wärmeleitungsstäbe und der obere Teil der Frischhaltedose im Sichtfeld sind. Anschließend nimmt man den Deckel samt der Wärmeleitungsstäbe ab und füllt die Frischhaltedose zu etwa Dreiviertel mit 90 °C warmem Wasser. Der Deckel wird nun wieder aufgesetzt und die Video-Aufnahme gestartet, sodass die Wärmeleitung in den Stäben über einen längeren Zeitraum verfolgt werden kann.

**Beobachtungen:** Zunächst erscheinen alle Stäbe im Wärmebild gleich warm, da sie die gleiche Farbe haben. Schon nach wenigen Sekunden verändert sich das Bild: Im unteren Bereich verfärbt sich der Kupferstab gelb und wird dann orange. Dieser Bereich wird schnell größer und wandert nach oben. Nach etwa drei Minuten ist der Kupferstab vollständig orange. Der Aluminiumstab zeigt ähnliche Veränderungen und ist dem Kupferstab nur wenige Sekunden hinterher. Nachdem auch der Aluminiumstab vollständig orange ist, zeigen sich erste gelb-orange Verfärbungen beim Eisenstab. Als Vergleich sind die Wärmebilder in einem Zeitfenster von drei Minuten in Abb. 4.4 gezeigt.



**Abb. 4.4:** Wärmebildaufnahme der ersten drei Minuten der Wärmeleitung in sechs verschiedenen Stäben

**Fachliche Auswertung:** Die Wärmebildkamera erfasst die von den Stoffen emittierte Wärmestrahlung, die umso stärker ist, je höher deren Temperatur ist. Schließt man den Deckel der Frischhaltedose, in der sich das warme Wasser befindet, so gelangen alle Wärmeleitungsstäbe gleichzeitig und gleich tief in diese Wärmequelle hinein. Durch Wärmeleitungsvorgänge in den Stoffen wird die Wärme übertragen. Dieser Prozess geschieht bei allen Stoffen unterschiedlich schnell, weshalb man von einer stoffspezifischen Größe spricht. Diese ist wie folgt definiert: Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  eines Stoffes gibt an, welche Energiemenge in Form von Wärme in einer Sekunde durch eine Dicke von 1 cm geleitet wird, wenn der Temperaturunterschied 1 K beträgt. Vergleicht man die Beobachtungen mit den Literaturwerten der Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Stoffe, siehe Tab. 4.1, so ergibt sich eine Übereinstimmung, wonach Kupfer der beste Wärmeleiter ist, gefolgt von Aluminium und Eisen. Als Referenz für die Kategorie 'Kunststoff' wurde an dieser Stelle Polyethylen (PE) gewählt, der, wie auch Holz, ein schlechter Wärmeleiter ist.

Stoff	$\kappa$ [ $W\ cm^{-1}\ K^{-1}$ ]	Quelle
Holz	0,0013	[175]
Kunststoff (PE)	0,004-0,003	[176]
Glas	0,0084	[177]
Eisen	0,802	[178, 12-203]
Aluminium	2,37	[178, 12-203]
Kupfer	4,01	[178, 12-203]

**Tab. 4.1:** Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Stoffe

**Lerninhalt:** Die Schüler erkennen an den Wärmebildern, dass Metalle offensichtlich gute Wärmeleiter sind und die Wärme des Wassers schneller aufnehmen als beispielsweise Holz, Kunststoffe oder Glas. Daraus ergibt sich der folgende Merksatz:

Die Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes gibt an, wie gut oder schlecht dieser Wärme weiterleitet.

Wie bereits erwähnt, gehen einige Schüler davon aus, Metalle würden kälter als andere Materialien sein [48]. Dieser Effekt beruht auf der guten Wärmeleitung der Metalle. Die Empfindlichkeit der empfohlenen Wärmebildkamera Flir One™ ist so hoch, dass es möglich ist, die Wärmespur der eigenen Finger zu detektieren, wenn man einen Gegenstand nur kurz angefasst oder berührt hat.

Fasst man beispielsweise einen Holz- und einen Metalllöffel, die die gleiche Ausgangstemperatur haben kurz an, dann verbleibt im Wärmebild ein größerer orange-roter Fleck auf dem Metalllöffel als auf dem Holzlöffel. Metalle sind also nicht kälter als andere Materialien. Sie nehmen die Wärme nur schneller auf und entziehen der eigenen Hand die Wärme, weshalb sie sich bei gleicher Temperatur trotzdem kälter anfühlen. Neben der Wärmestoffvorstellung existiert bei Schülern auch eine Vorstellung über einen Kältestoff. Es lohnt sich der Frage nach zu gehen, ob denn die Wärme oder die Kälte 'wandert'. Auch dafür eignet sich die Wärmebildkamera Flir One™, wie der folgende Versuch zeigt.

## Versuch 2: Die Richtung der Wärmeleitung ist stets gleich

Demonstrationsexperiment

**Geräte:** Kristallisierschale ( $\varnothing = 5 \text{ cm}$ ), BD 10-mL-Spritze, scharfes Messer, Heißklebepistole, Schmelzklebstoff, 2 100-mL-Bechergläser, 2 Pipetten, Wasserkocher, Thermometer, schwarzer Hintergrund aus Filz, Kamera-Stativ, Stativhalterung für ein Smartphone, Smartphone, Wärmebildkamera Flir One™

**Chemikalien:** Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Der Konus der Spritze wird mit einem scharfen Messer abgeschnitten, sodass eine planare Fläche entsteht. Nun wird der Stempel der Spritze entfernt und der Körper an der 3-mL-Marke horizontal zerschnitten. Mit einer Heißklebepistole wird der Spritzenkörper wie in Abb. 4.5 in der Mitte der Kristallisierschale so fest geklebt, dass von oben Wasser in den Spritzenkörper gegeben werden kann, ohne in die Kristallisierschale zu laufen.

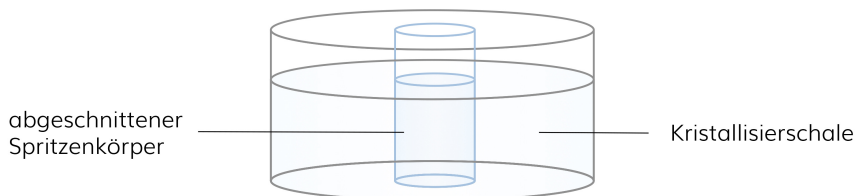


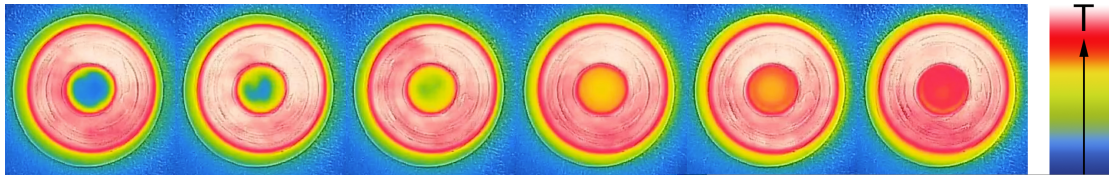
Abb. 4.5: Versuchsaufbau – Versuch 2

**Durchführung:** Die vorbereitete Kristallisierschale wird mittig auf den schwarzen, aus Filz bestehenden Hintergrund gestellt und die Wärmebildkamera über dieser positioniert. Der Filz sorgt dafür, dass die Kamera keine störenden Reflexionen aus der Umgebung aufnimmt. Zusätzlich erscheint der Hintergrund der Aufnahme auf diese Weise sehr homogen, wodurch der Fokus der Aufnahme auf die Kristallisierschale gerichtet bleibt. In die beiden Bechergläser werden jeweils kaltes Leitungswasser (etwa  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und warmes Leitungswasser (etwa  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gefüllt. Der Wärmetransport kann nun auf zwei verschiedene Weisen beobachtet werden: Im ersten Durchgang wird in die Kristallisierschale bis zur 2-mL-Marke der Spritze warmes Wasser eingefüllt. Die Wärmebildkamera wird jetzt eingeschaltet und die Videoaufnahme gestartet. Nun werden 2 mL kaltes Wasser in den Spritzenkörper gegeben und beobachtet, wie sich die Temperaturen verändern. Die Videoaufnahme wird beendet, sobald sich die Temperaturen angeglichen haben. In einem zweiten Durchgang wird genau umgekehrt verfahren.

**Beobachtungen:** Wird in die Kristallisierschale warmes Wasser und in den Spritzenkörper kaltes Wasser gegeben, dann ist eindeutig zu sehen, dass sich der rote Bereich ausbreitet, siehe Abb. 4.6. Der innere blaue Bereich wird schon nach wenigen Sekunden vollständig



rot. Dies hat zunächst und nur scheinbar keinen Einfluss auf die Farbe des Wassers in der Kristallisierschale.



**Abb. 4.6:** Wärmebildaufnahme des Wärmetransports, Durchgang 1

Im umgekehrten Fall verändert sich die Farbe des kalten Wassers, vom inneren Spritzenkörper ausgehend, über grün zu gelb, siehe Abb. 4.7. Auch hier scheint sich die Farbe des warmen Wassers während dieses Prozesses nicht zu verändern.

**Abb. 4.7:** Wärmebildaufnahme des Wärmetransports, Durchgang 2

**Fachliche Auswertung:** Wärme wird immer vom Ort hoher Temperatur zum Ort niedriger Temperatur übertragen. Diese Gesetzmäßigkeit wird durch den Wortlaut des Zweiten Hauptsatz nach *Clausius* formuliert: „Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.“ [85] Die Temperatur des kalten Wassers im Spritzenkörper (erster Durchgang) erhöht sich, weil die Wärme aus dem warmen Wasser durch die Wand der Spritze in das kalte Wasser übertragen wird. *Dabei verändert sich die Temperatur des warmen Wassers augenscheinlich nicht. Dieser Effekt beruht jedoch auf der Tatsache, dass die Menge des warmen Wassers sehr viel größer ist als die des kalten Wassers und daher nur eine geringe Temperaturerniedrigung im warmen Wasser erreicht wird, die nicht von der Wärmebildkamera erfasst werden kann.* Im zweiten Durchgang ist der Effekt der Wärmeübertragung von warm zu kalt noch deutlicher: Das kalte Wasser in der Kristallisierschale nimmt die Wärme des warmen Wassers kontinuierlich auf, sodass sich im Wärmebild eine ringförmige Ausbreitung zeigt. *Die Temperatur des warmen Wassers verändert sich auch hier augenscheinlich nicht. Dieser Effekt ist der Wärmebildkamera zuzuschreiben, die sich kontinuierlich selbst kalibriert und stets versucht, einen breiten Temperaturbereich abzubilden. Auch in diesem Fall ist es daher nicht möglich, die Temperaturerniedrigung des warmen Wassers mit Hilfe der Wärmebildkamera zu visualisieren.*

**Wesentlicher Lerninhalt:** Die Schüler erkennen, dass die Wärme stets vom warmen zum kalten Wasser übertragen wird. Es ist niemals die Kälte, die sich ausbreitet. Es macht daher keinen Sinn, Kälte als Energieform zu bezeichnen. Ein Körper besitzt also dann mehr Energie in Form von Wärme, wenn dieser eine höhere Temperatur hat als ein anderer Körper. Sind beide miteinander in Kontakt, dann wird die Wärme des Körpers mit der höheren Temperatur auf den Körper mit der niedrigeren Temperatur übertragen.

Die Übertragung von Wärme verläuft immer vom Ort hoher Temperatur zum Ort niedriger Temperatur.

Bisher wurden mit der Wärmebildkamera Möglichkeiten für den Chemieunterricht vorgestellt, um den Austausch von Wärme zu visualisieren. Schwerpunkt der Sekundarstufe I ist auch die Deutung des Wärmezustandes als unregelmäßige Teilchenbewegung, die auch **Brown'sche Molekularbewegung** genannt wird. Erste Beobachtungen dazu machte der Botaniker *Brown* im Jahr 1828 bei der Betrachtung von Blütenstaub unter dem Mikroskop. *Delsaux* fand 1877 erste Erklärungsansätze für die Eigenbewegung und deutete die Bewegung von Teilchen in Wasser zwischen zwei Deckgläsern als Stöße zwischen Flüssigkeitsmolekülen. Diese These konnte *Perrin* erst 1909 durch experimentelle Messungen bestätigen [179]. Nach dem Dritten Hauptsatz der Thermodynamik kommt die Eigenbewegung der Teilchen erst am absoluten Nullpunkt zum Erliegen. Oberhalb dessen nimmt die Teilchenbewegung mit steigender Temperatur zu. Sieht man Wärme also als Energieform, dann kann diese auf Grundlage der Brown'schen Molekularbewegung beispielsweise wie folgt definiert werden:

*„Wärme ist eine Energieform, die bei einer Temperatur größer als null Kelvin infolge der dann immerwährenden unkoordinierten Brown'schen Teilchenbewegung in jedem Körper vorhanden ist.“ [106, S. 433]*

Ziel des Chemieunterrichts ist es, den Wärmezustand eines Körpers auf Teilchenebene zu interpretieren und diese den Schülern als kleinste Bewegungen von Teilchen erfahrbar zu machen. Dazu gibt es verschiedene Herangehensweise und Vorschläge. Einfache Experimente beruhen auf makroskopisch sichtbaren Effekten, wie zum Beispiel das Lösen von Tee oder Tinte in warmen und in kaltem Wasser [101, S. 37] oder die Verteilung von Tinte in einem mit Wasser gefüllten, geschlossenen drei- oder viereckigen Glasrohr, das an einer Stelle erwärmt wird [180]. Die Teilchenbewegung kann jedoch auch mikroskopisch beobachtet werden, was schon mit Lichtmikroskopen zu realisieren ist, die eine 400-fache Vergrößerung ermöglichen. Dazu eignen sich beispielsweise Sporen oder fein verteiltes Titandioxid, jeweils unter einem Deckgläschen in einem Wassertropfen gelöst. Es bedarf jedoch experimentellen Geschicks und Geduld, bis die kleinsten Zitterbewegungen der Teilchen erkannt werden können. Die Erfolgchance auf Seiten der Schüler ist nicht groß. Im Folgenden wird eine Variante beschrieben, bei der die Bewegung kleinster Fetttropfchen in Milch reproduzierbar beobachtet werden kann.

### Versuch 3: Die Brown'sche Molekularbewegung

Demonstrationsexperiment nach *Martini* [181] und *Reinke* [154]

**Geräte:** Lichtmikroskop mit einer 400-fachen Vergrößerung, PC, Webcam, Objektträger, Deckgläschen, 50-mL-Becherglas, Pipette

**Chemikalien:** H-Milch (1,5 % Fett)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Das Okular des Mikroskops wird abgenommen und an dessen Position eine Webcam eingesetzt. Damit diese fixiert werden kann, muss man das Gehäuse der Kamera entfernen, was in der Regel durch das Lösen weniger Schrauben realisiert werden kann. In Abb. 4.8 ist ein Vorher-Nachher-Vergleich der Demontage einer Webcam dargestellt.

Über USB wird die Webcam nun mit dem PC verbunden. Die Bildübertragung läuft automatisch, es wird jedoch eine Software benötigt, um das von der Kamera kommende Signal auf dem Bildschirm zu visualisieren. Dafür eignet sich beispielsweise das kostenfreie Programm Yawcam, welches unter [182] heruntergeladen werden kann. Nach der erfolgreichen Installation wählt man über den Reiter 'Settings' – 'Device' die angeschlossene Kamera



Abb. 4.8: Demontage einer einfachen Webcam für Versuch 3

aus und das Bild der Webcam wird angezeigt, siehe dazu auch Abb. 4.9 links. Anschließend wird das Video-Bild der Webcam bildschirmfüllend angezeigt, indem in den Vollbildmodus gewechselt wird, siehe Abb. 4.9 rechts. Dadurch vergrößert sich die Auflösung auf den gewünschten und notwendigen Wert.

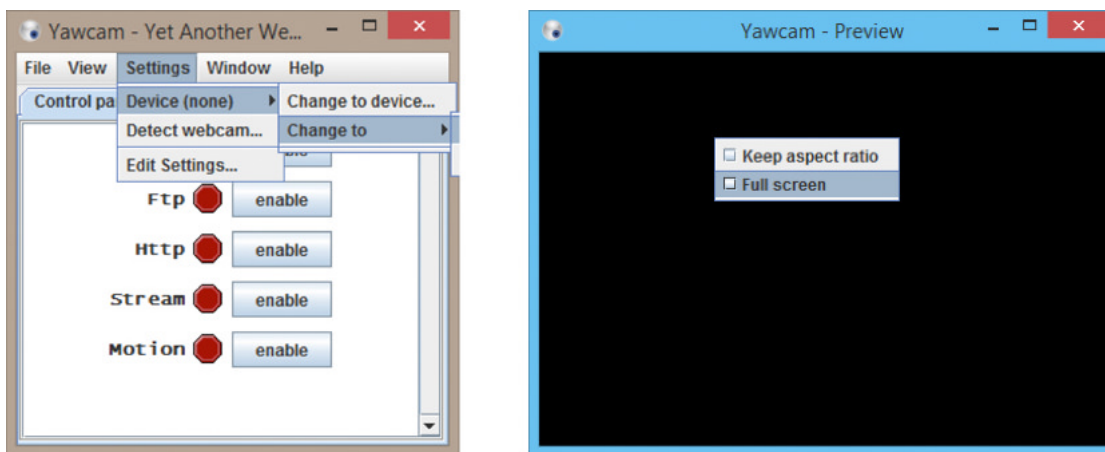


Abb. 4.9: Yawcam – Anschluss der Webcam (links) und Wechseln in den Vollbildmodus (rechts)

**Durchführung:** Der vollständige Versuchsaufbau ist in Abb. 4.10 dargestellt. Das Licht des Mikroskops wird eingeschaltet und ein Tropfen Milch auf den Objektträger gegeben. Dieser wird blasenfrei mit einem Deckgläschen abgedeckt und auf dem Objektisch des Mikroskops fixiert. Am Revolverkopf wird das Objektiv mit der 40-fachen Vergrößerung gewählt. Anschließend sucht man die Fetttröpfchen, indem man zunächst den Grobtrieb und anschließend den Feintrieb für die schlussendliche Scharfstellung nutzt.

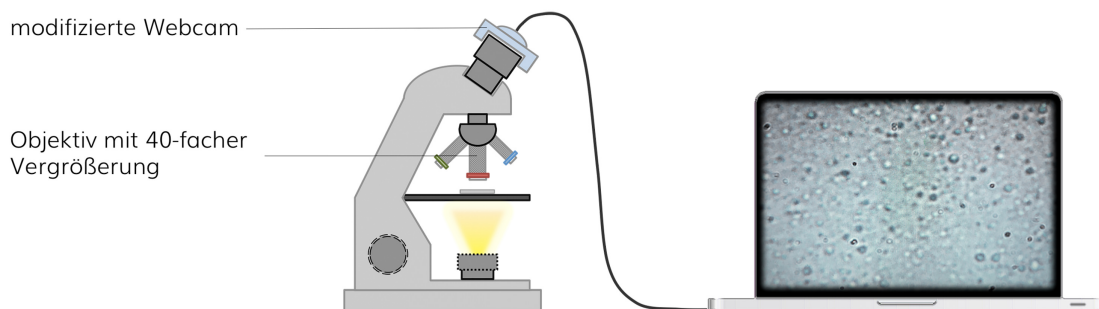


Abb. 4.10: Versuchsaufbau – Versuch 3

**Beobachtungen:** Die Milch erscheint zunächst als eine durchgehend kontinuierliche und homogene weiße Flüssigkeit. Unter dem Mikroskop sieht man jedoch, dass sich im Milchtropfen kleine und größere Tröpfchen befinden, die sich in einer Zitterbewegung befinden. Dabei bewegen sich kleine Tröpfchen schneller als die größeren Tröpfchen.

**Wesentliche Lerninhalte:** Die Schüler können zunächst erkennen, dass kleinste Teilchen der Milch, die sie als Fetttropfchen identifizieren, in ständiger unregelmäßiger Bewegung sind. Diese Bewegung resultiert aus den Stößen mit zahlreichen Wassermolekülen, die mit Hilfe des Mikroskops allerdings nicht sichtbar sind. Daraus sollte verallgemeinert werden, dass alle Teilchen eines jeden Stoffes in ständiger Bewegung sind<sup>3</sup>. Diese kann wie folgt definiert werden:

Alle Teilchen eines Stoffes befinden sich in unregelmäßiger Bewegung, die als **Brown'sche Molekularbewegung** bezeichnet wird.

**Didaktische Anmerkung:** Die Heftigkeit der Brown'sche Molekularbewegung korreliert mit der Temperatur eines Stoffes. Diese Erkenntnis ist für das Energie-Konzept von großer Wichtigkeit. Dies kann gezeigt werden, indem der Objektträger mit einem dünnen Draht umwickelt wird, durch den ein geringer Strom fließt, sodass eine leichte Erwärmung des Milchtropfens direkt unter dem Mikroskop erreicht wird. Daraufhin fangen die Fetttropfchen an, sich schneller zu bewegen. Die Schwierigkeit bei der Durchführung liegt darin, dass sich der Tropfen Milch selten kontinuierlich erwärmt und es daher zu Strömungserscheinungen kommen kann.

Die ersten drei vorgestellten Experimente legen einen Grundstein für das Energie-Konzept des Chemieunterrichts. Denn nun wurden die Wärme als Energieform und ihre wesentlichen Eigenschaften und Interpretationen behandelt. Die folgenden Punkte sollten dabei herausgestellt worden sein.

1. Wärme wird von unterschiedlichen Stoffen unterschiedlich schnell aufgenommen und weitergeleitet.
2. Ein Stoff mit niedriger Temperatur hat weniger Wärme als ein Stoff mit hoher Temperatur.
3. Wärme wird immer vom Ort hoher Temperatur zum Ort der niedrigen Temperatur übertragen.
4. Die Teilchen eines Stoffes befinden sich in ständiger unregelmäßiger Bewegung, die mit steigender Temperatur zunimmt.

## 4.2 Aggregatzustandsänderungen

Der nun folgende Abschnitt stellt für das Energie-Konzept eine **Schlüsselstelle** dar. Wie bereits auf S. 75 erwähnt wurde, werden nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' die Aggregatzustände auf Teilchenebene am Beispiel des Feuerzeuggases eingeführt. Am Beispiel des Wassers werden nun die energetischen Erscheinungen bei Aggregatzustandswechseln genauer untersucht und damit eine Möglichkeit geschaffen, *die Energie der Stoffe einerseits zu thematisieren und andererseits auch zu definieren*. Anschließend werden die Erstarrungswärme von Taschenwärmern und die Sublimationswärme von Trockeneis untersucht.

---

<sup>3</sup>Dass sich die Teilchen von Feststoffen weniger gut bewegen können und sich die Teilchen von Flüssigkeiten und Gasen freier bewegen, erfolgt bei der Betrachtung der Aggregatzustände und ihrer Betrachtung auf Teilchenebene.

Schüler haben nachweislich Schwierigkeiten damit, das Resultat eines Wärmeausgleichs vorherzusagen, was daran liegt, dass für die Vorhersage formale Operationen durchgeführt werden müssen. Denn um entscheiden zu können, welche Temperatur nach einem Wärmeausgleich vorliegt, müssen verschiedene Parameter in die Überlegung einbezogen werden, wie beispielsweise die Volumina oder die Massen der miteinander im Austausch stehenden Systeme. Bei Mischvorgängen kommt hinzu, dass sich zwar die Massen addieren, nicht aber die Temperaturen. Durch den folgenden Versuch kann gezeigt werden, welchen Einfluss ein Phasenübergang auf die resultierende Temperatur eines Wärmeaustauschs hat.

#### Versuch 4: Temperaturlausgleich und Schmelzwärme

Schülerexperiment nach *Parchmann et. al* [183]

**Geräte:** 4 200-mL-Trinkbecher, 2 Thermometer, Wasserkocher, Waage (0,1 g)

**Chemikalien:** Eis, Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Mit dem Wasserkocher erwärmt man Wasser auf 50 °C. Neben dem warmen Wasser wird auch kälteres Wasser mit einer Temperatur 20 °C benötigt.

**Durchführung:** Wie in der Abb. 4.11 dargestellt ist, gibt man zu 100 g Wasser, das eine Temperatur von 20 °C hat, 100 g Wasser mit einer Temperatur von 50 °C und misst die resultierende Temperatur des Wassers nach dem Mischvorgang.

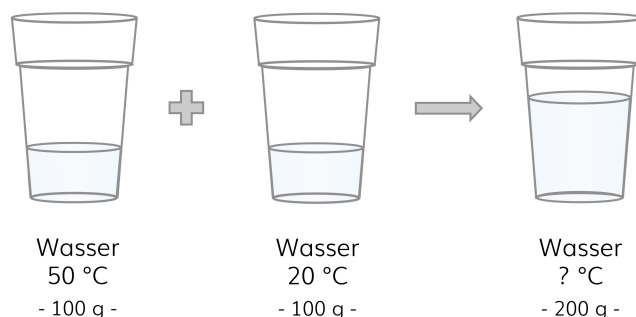


Abb. 4.11: Temperaturlausgleich

In einem zweiten Durchgang gibt man zu 100 g Eis mit einer Temperatur von 0 °C, 100 g Wasser mit einer Temperatur von 50 °C und misst die resultierende Temperatur des Wassers nach dem Mischvorgang, siehe dazu auch Abb. 4.12 .

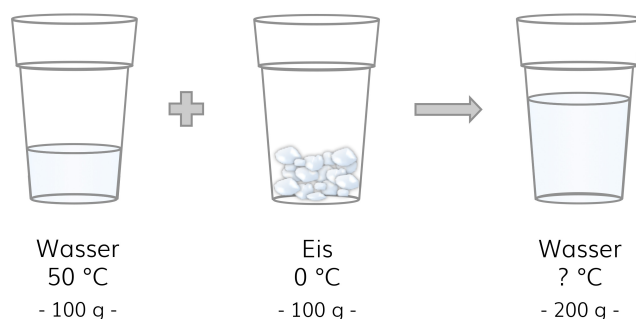


Abb. 4.12: Schmelzwärme

**Beobachtungen:** Mischt man gleiche Mengen Wasser einer Temperatur von 50 °C mit Wasser, das eine Temperatur von 20 °C hat, dann hat die Mischung eine Temperatur von 37,5 °C. Damit wird genau der Mittelwert zwischen den beiden Ausgangswerten erhalten.

Mischt man jedoch im zweiten Durchgang Eis mit 50 °C warmen Wasser, dann schmilzt das Eis nahezu vollständig und die Mischung hat eine Temperatur von 0 °C.

**Wesentliche Lerninhalte:** Beim Mischen von zweier gleicher Mengen Wasser, die unterschiedliche Temperatur haben, weist die Mischung die mittlere Temperatur auf. Auf energetischer Ebene bedeutet das: Das Wasser mit einer Temperatur von 50 °C hat mehr Energie in Form von Wärme als das Wasser mit einer Temperatur von 20 °C. Beim Mischungsvorgang addieren sich zwar die Massen, die Energien gleichen sich jedoch an<sup>4</sup>. Mischt man dagegen 50 °C warmes Wasser mit Eis, dann stellt sich in der Mischung nicht die mittlere Temperatur ein. Stattdessen schmilzt ein Großteil des Eises und die Mischung hat noch immer eine Temperatur von 0 °C. Die Energie des warmen Wassers wird also dazu genutzt, das Eis zu flüssigem Wasser zu schmelzen.

Die Energie, die man einem Stoff während eines Phasenübergangs in Form von Wärme zuführt oder die dabei frei wird, nennt man auch **latente Wärme**. Je nach Art des Phasenwechsels erhält die latente Wärme eine spezifische Bezeichnung: Man spricht im Allgemeinen von der Schmelz-, Siede-, Kondensations- und Erstarrungswärme. Die Schmelzwärme des Wassers ist der Grund für den überraschenden Ausgang der Messreihe in Versuch 4 und soll Anlass sein, die Temperatur von Wasser über die Phasenwechsel hinweg zu messen.

### Versuch 5: Bestimmung der Schmelz- und Siedetemperatur von Wasser

Lehrerdemonstrations- und Schülerexperiment nach Collin [127, S. 126]

**Geräte:** All-Chem-Misst II (ACM II), PC, Temperaturfühler, 100-mL-Becherglas (breite Form), Heizplatte mit Rührfunktion, Rührfisch (2 cm), Stativ, Muffe, Klemme, Mörser, Pistill, Tuch

**Chemikalien:** Eis

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Der ACM II wird mit dem PC verbunden, das Programm AK Analytik 11 gestartet, der Temperaturfühler angeschlossen und wie in Abb. 4.13 am Stativ eingespannt.

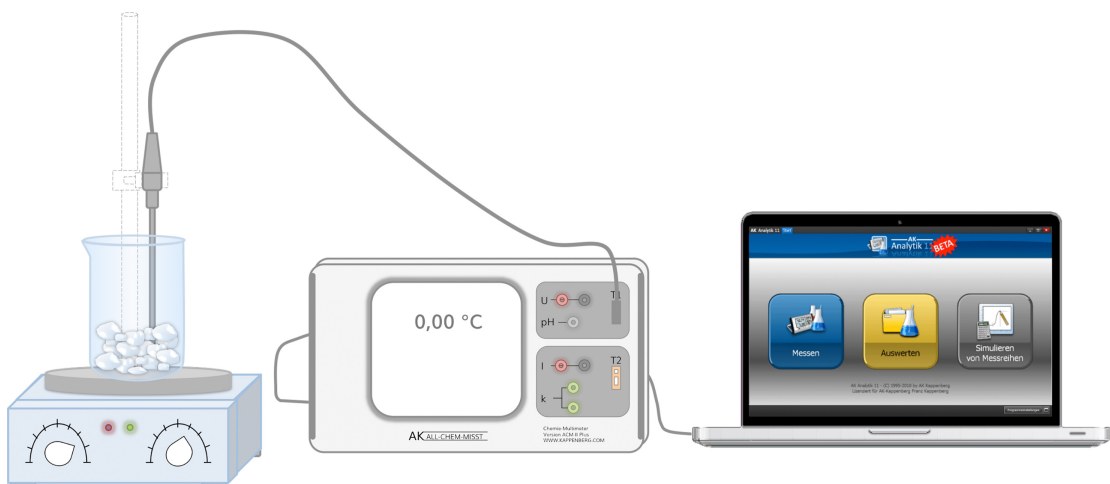
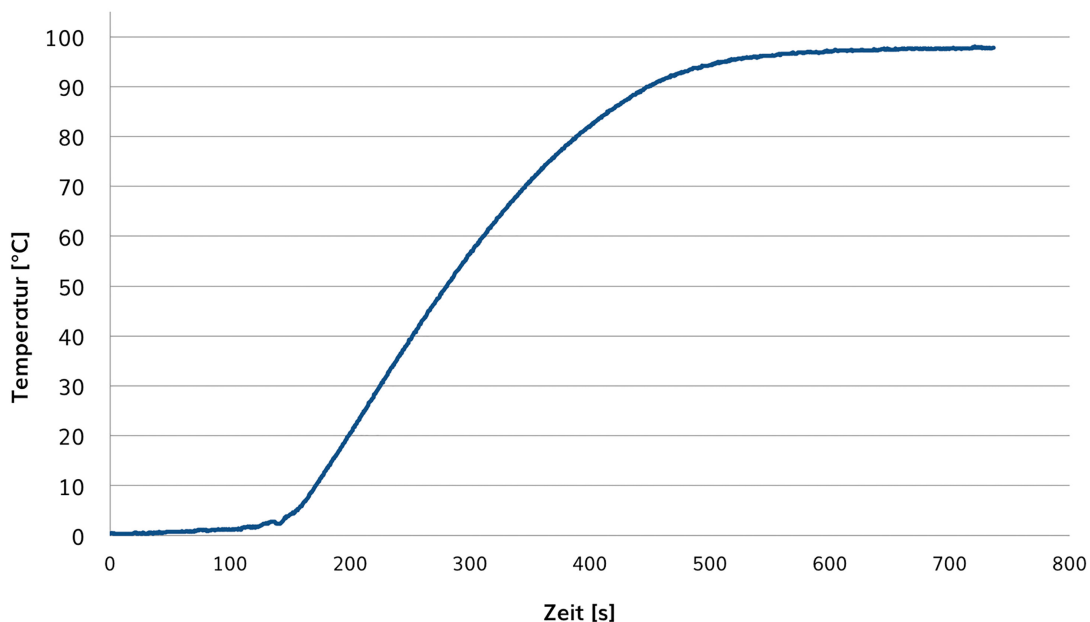


Abb. 4.13: Versuchsaufbau – Versuch 5

<sup>4</sup>Würde man beispielsweise zwei gleiche Mengen Wasser mit einer Temperatur von 50 °C mischen, dann hätte die Mischung mit Nichten eine Temperatur von 100 °C, sondern eine Temperatur von 50 °C.

Über die Punkte *Schnell-Starter-Geräte-App*, *Temperaturmessung*, *Zeitintervall 0,5 s*, gelangt man zum Mess-Dialog. Nun wird etwas Eis im Mörser klein geschlagen, wobei empfohlen wird, ein Tuch über das Eis zu legen, damit keine Stücke herausspringen. Das Becherglas wird anschließend zu einem Drittel mit dem zerschlagenen Eis gefüllt und der Messfühler am Rand des Becherglases so tief eingetaucht, dass die Spitze gerade nicht den Boden berührt. Der Rührfisch wird hinzugegeben und die Heizplatte auf maximale Erwärmung hoch geregelt. Die Temperatur-Zeit-Messung kann nun gestartet werden und wird beendet, sobald die Temperatur über einen Zeitraum von einer Minute konstant geblieben ist. Während der gesamten Messung sollte der Rührfisch gleichmäßig und mit mittlerer Geschwindigkeit für gute Durchmischung sorgen.

**Beobachtungen:** Die Temperatur des zerschlagenen Eises beträgt zu Beginn der Messung etwa  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , siehe Abb. 4.14, und bleibt trotz der Erwärmung knapp über eine Minute konstant, wobei das Eis langsam schmilzt. Dann steigt die Temperatur rasch an und bleibt bei etwa  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  trotz der weiteren Erwärmung konstant. Dabei steigen im Wasser Blasen auf.



**Abb. 4.14:** Temperaturkurve aus den Messwerten beim Erhitzen von Eis zu Wasser und Wasserdampf

**Wesentliche Lerninhalte:** Erhitzt man Eis und misst dabei kontinuierlich die Temperatur, dann bleibt die Temperatur solange konstant, bis das Eis geschmolzen ist und nur noch flüssiges Wasser vorliegt. Daher kommt es während des Phasenwechsels vom festen Eis zum flüssigen Wasser zu keiner beziehungsweise zu keiner nennenswerten Temperaturerhöhung. Die zugeführte Wärme wird also dazu genutzt, dass sich die Wasserteilchen durch immer stärker werdende Schwingungen voneinander lösen und sich letztlich frei bewegen können. Für den Schmelzpunkt gilt daher ganz allgemein:

Der Schmelzpunkt eines Stoffes ist erreicht, wenn sich die Temperatur des Feststoffes trotz anhaltender Wärmezufuhr nicht weiter erhöht.

Ist das gesamte Eis geschmolzen, steigt die Temperatur des Wasser an, da die Wärme von den sich frei bewegenden Wasserteilchen aufgenommen wird und sich diese daraufhin immer schneller bewegen. Ist die Geschwindigkeit der Wasserteilchen ausreichend groß, dann entfernen sie sich so stark voneinander, dass sie in die Gasphase übergehen. Das Wasser beginnt dann zu Sieden. Analog zum Schmelzpunkt gilt auch hier, dass sich die

Temperatur des flüssigen Wassers nicht weiter erhöht, solange das Wasser siedet. Die aufgenommene Wärmeenergie wird dazu genutzt, um den Aggregatzustand zu wechseln. Für den Siedepunkt gilt daher ganz allgemein:

Der Siedepunkt eines Stoffes ist erreicht, wenn sich die Temperatur der Flüssigkeit trotz anhaltender Wärmezufuhr nicht weiter erhöht.

Aus dem Physikunterricht ist den Schülern bereits bekannt, dass Energie in verschiedenen Formen auftreten kann und diese ineinander umwandelbar sind. Erfahrbare Energie, wenn sich ein Objekt bewegt (mechanische Arbeit), etwas leuchtet (Licht), elektrische Geräte 'on' sind (elektrischer Strom) oder es zu einer Erwärmung beziehungsweise Abkühlung kommt (Wärme). Diese vier Energieformen sollen nun durch den Chemieunterricht um eine fünfte Energieform, die **Energie der Stoffe**, erweitert werden. Abgeleitet aus den Beobachtungen und Erkenntnissen aus der Bestimmung des Schmelz- und Siedepunkts von Wasser kann die folgende Problemfrage formuliert werden.

Am Schmelz- und Siedepunkt erhöht sich trotz anhaltender Wärmezufuhr die Temperatur nicht. Wo ist die zugeführte Energie hin?

Die Problemfrage impliziert die Notwendigkeit der Einführung der Energie der Stoffe. Denn die zugeführte Wärmeenergie kann nicht verschwinden. Wenn sich aber die Temperatur des Wassers trotz der Wärmezufuhr nicht erhöht, dann muss eine Energieumwandlung stattfinden. Es kann jedoch keine der bisher bekannten Energieformen beobachtet werden (mechanische Arbeit, Licht, elektrischer Strom). Daher muss es eine weitere Energieform geben, die bisher noch nicht berücksichtigt wurde. Dies ist die Energie, die in den Stoffen steckt und damit in diesen als **Stoffenergie** gespeichert wird. Sie wird auch als **Enthalpie** bezeichnet und soll wie folgt definiert werden:

Die **Enthalpie** ist die Energie, die in den Stoffen **enthalten** ist.

Um dies zu veranschaulichen, empfiehlt der Autor die **Einführung einfacher Enthalpiediagramme** in Form von Säulendiagrammen. Das entsprechende Enthalpiediagramm für den Schmelzvorgang von Wasser wurde bereits auf S. 77 dargestellt. Das Erhitzen von Eis führt am Schmelzpunkt also dazu, dass sich allmählich alle Wasserteilchen frei bewegen können und aus der engen Packung ausbrechen. Flüssiges Wasser hat damit mehr Energie in Form von Enthalpie gespeichert als Eis. Die Energie, die das Eis aufnimmt um komplett zu schmelzen, wird **Schmelzenthalpie** genannt. Analog dazu kann auch ein Enthalpiediagramm für den Phasenübergang von flüssig zu gasförmig erstellt werden, wobei der für den Übergang notwendige Energiebetrag als **Verdampfungsenthalpie** bezeichnet wird. Schaut man sich den in Abb. 4.14 aufgenommenen Graphen an, dann sieht man, dass die Temperatur des flüssigen Wassers durch Wärmezufuhr nicht höher als 100 °C steigt. Rückblickend auf die in Kapitel ?? vorgestellten Schülervorstellungen, wonach etwa 41 % der Schüler davon ausgehen, Wasserdampf über kochendem Wasser hätte eine höhere Temperatur als 100 °C, folgt nun ein Experiment, bei dem einerseits die Wasserdampftemperatur gemessen und andererseits getestet wird, ob Wasserdampf noch weiter erhitzt werden kann.



**Versuch 6: Entzündung eines Streichholzes mit Wasserdampf**

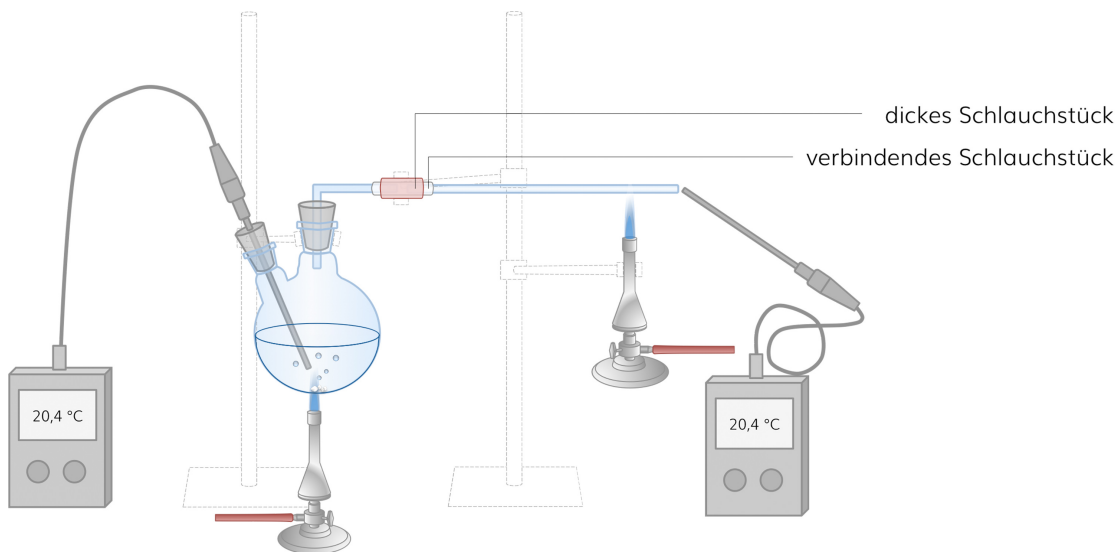
Lehrerdemonstrationsexperiment

**Geräte:** 50-mL-Messzylinder, 200-mL-Zweihals-Rundkolben mit passenden Stopfen, gewinkeltes Glasrohr, Verbrennungsrohr ( $\varnothing = 0,8 \text{ cm}$ ,  $l = 20 \text{ cm}$ ), 2 digitale Thermometer mit Messfühler, 2 Stative, 3 Klemmen, 3 Muffen, Silikonschlauch ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ,  $l = 5 \text{ cm}$ ), Silikonschlauch ( $\varnothing = 1,5 \text{ cm}$ ,  $l = 3 \text{ cm}$ ), 2 Brenner, Sicherheitsfeuerzeug, Streichhölzer

**Chemikalien:** Leitungswasser, Siedesteine

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die Apparatur wird entsprechend der Abb. 4.15 aufgebaut.



**Abb. 4.15:** Versuchsaufbau – Versuch 6

Der dünnere Silikonschlauch wird genutzt, um das gewinkelte Glasrohr mit dem Verbrennungsrohr zu verbinden. Das dickere Stück ummantelt den ersten Silikonschlauch, womit die Klemme die Apparatur an genau dieser Stelle gut greifen kann. In den Rundkolben werden nun 50 mL Wasser und drei bis vier Siedesteine gegeben und anschließend mit dem Stopfen verschlossen, durch den das gewinkelte Glasrohr führt. Das Experiment startet, indem der Brenner unter dem Rundkolben entzündet, die nicht-leuchtende Flamme eingestellt und damit das Wasser zunächst erhitzt wird. Wenn das Wasser zu sieden beginnt, wird dessen Temperatur notiert und das Thermometer leicht herausgezogen, um die Temperatur über der Wasseroberfläche zu messen. Nun wird der zweite Brenner entzündet und mit der nicht-leuchtenden Flamme das Verbrennungsrohr erhitzt. Mit dem zweiten Thermometer wird nun die Temperatur des am Verbrennungsrohr ausströmenden Wasserdampfes gemessen und mit der Temperatur des ersten Thermometers verglichen. Sobald die Temperatur des ausströmenden Wasserdampfes über 200 °C gestiegen ist, wird ein Streichholz an die Öffnung des Verbrennungsrohres gehalten.

**Beobachtungen:** Schon nach wenigen Sekunden des Erhitzens steigen im Rundkolben Blasen auf. Die Temperatur des Wassers und die über der Wasseroberfläche beträgt beim Siedevorgang etwa 100 °C und bleibt über den gesamten Zeitraum konstant. Im Verbrennungsrohr sammelt sich flüssiges Wasser, das durch Erhitzen mit dem zweiten Brenner wieder verdampft und nach wenigen Sekunden beginnt das Glas leicht zu glühen. Die Temperatur des ausströmenden Wasserdampfes steigt nun langsam über 100 °C und erreicht bis zu 250 °C. Hält man ein Streichholz in den über 200 °C heißen Wasserdampf, dann entzündet es sich.

**Wesentliche Lerninhalte:** Erhitzt man Wasser kontinuierlich mit einem Brenner, so steigt dessen Temperatur bis zur Siedetemperatur, dann verdampft es. Die Temperatur des Dampfes ist nicht höher als die des noch verdampfenden Wassers. Erhitzt man den Dampf jedoch mit einem zweiten Brenner, dann steigt dessen Temperatur deutlich über der Siedetemperatur des Wassers. Es ist also möglich, Wasser über 100 °C zu erwärmen. Da die Entzündungstemperatur der meisten Streichhölzer bei 160 °C liegt [142, S. 98], können diese mit dem heißen Wasserdampf entzündet werden.

Bisher wurde am Beispiel des Wassers aufgezeigt, dass sich während eines Phasenübergangs die Temperatur trotz ständiger Wärmezufuhr nicht erhöht. Stattdessen wird die zugeführte Energie genutzt, um alle Teilchen des Stoffes in die nächste Phase zu überführen. Doch was geschieht im umgekehrten Fall? In aktuellen Schulbüchern wird dieser Fall selten experimentell beleuchtet. Darauf weist auch *Latzel* ausdrücklich hin [184]. Daher wird im Folgenden ein Experiment vorgestellt, mit dem die Erstarrungsenthalpie von Wasser durch einen Überraschungseffekt erfahrbar gemacht werden kann.

### Versuch 7: Erstarrungsenthalpie von Wasser – Ein Aha!-Effekt

Demonstrationsexperiment nach *Wagner* [185]

**Geräte:** ACM II, PC, digitales Thermometer mit NiCrNi-Stabtemperatursonde, Reagenzglas (14 x 130 mm), 2 500-mL-Plastikbecher (transparent), großer Mörser, großer Pistill, Tuch, Esslöffel, Waage (Genauigkeit: 0,1 g), Wägeschale, Glasstab, Pipette, 10 mL-Messzylinder, Stativ, 2 Klemmen, 2 Muffen

**Chemikalien:** Wasser, Eis, Natriumchlorid

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Der ACM II wird mit dem PC verbunden, das Programm AK Analytik 11 gestartet, der Temperaturfühler angeschlossen und wie in Abb. 4.16 am Stativ eingespannt.

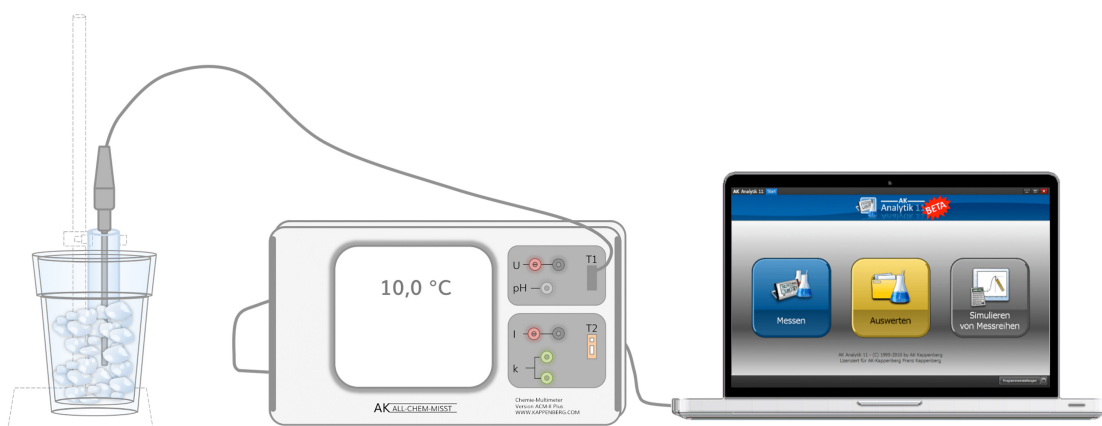
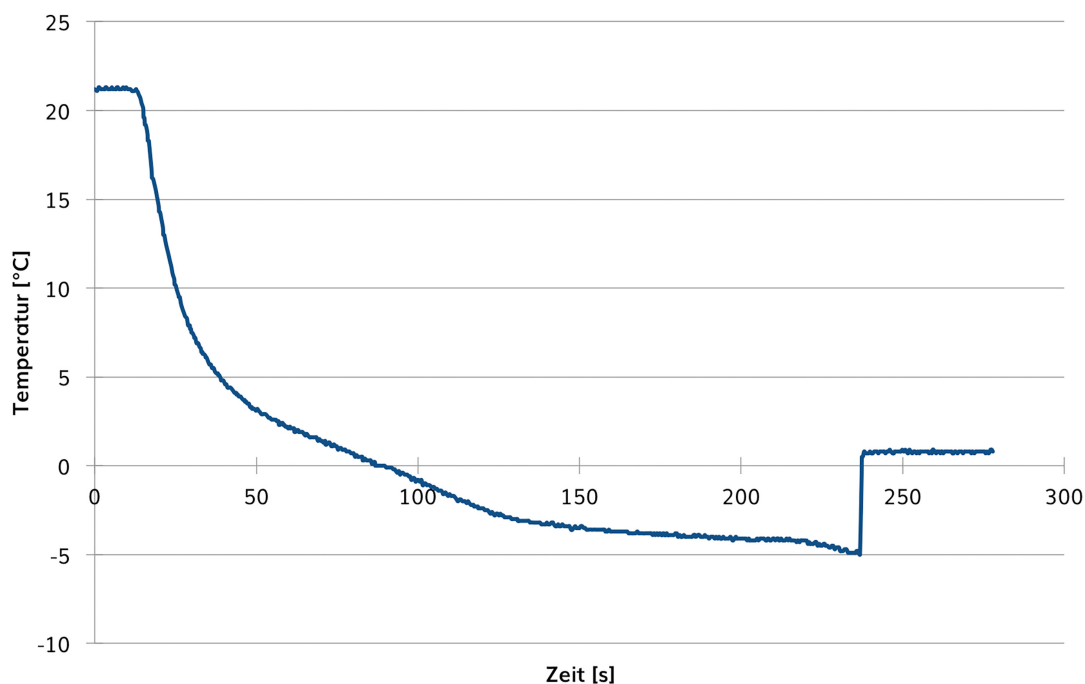


Abb. 4.16: Versuchsaufbau – Versuch 7

Über die Punkte *Schnell-Starter-Geräte-App*, *Temperaturmessung*, *Messdaten: Zeitintervall 0,1 s*; *Messungszeit 400 s*; *Temperaturbereich 30 °C bis -10 °C*, gelangt man zum Mess-Dialog. Das Reagenzglas wird mit 10 mL Wasser gefüllt und der Messfühler des Thermometers bis zum Anschlag in das Reagenzglas hineingeführt. Es werden 300 g Eis im Mörser klein geschlagen, wobei empfohlen wird, ein Tuch über das Eis zu legen, damit keine Stücke herausspringen. Das gecrushte Eis wird nun in die ineinander gestellten Plas-

tikbecher gefüllt und 100 g Natriumchlorid hinzugegeben. Mit dem Glasstab wird für eine gleichmäßige Verteilung des Salzes im Eis gesorgt, wobei das Eis zu schmelzen beginnt. Diese Kältemischung wird nun unter dem Reagenzglas positioniert. Die Temperatur-Zeit-Messung wird gestartet und das Reagenzglas mit dem Thermofühler in der Kältemischung getaucht. Nach dem auftretenden Temperatursprung werden noch weitere 30 s lang Messpaare aufgenommen und die Messung dann anschließend beendet<sup>5</sup>.

**Beobachtungen:** Sobald man das Reagenzglas mit dem flüssigen Wasser ist die Kältemischung gibt, fällt die Wassertemperatur nach etwa einer Minute bis auf etwa  $-5\text{ °C}$ . Dann kommt es spontan zu einem schlagartigen Temperaturanstieg auf etwa  $2\text{ °C}$ , siehe Abb. 4.17. In den nachfolgenden Sekunden fällt die Temperatur des Wasser wieder, verglichen mit dem Zeitintervall von 0-240 s jedoch nur noch sehr langsam.



**Abb. 4.17:** Temperaturkurve aus den Messwerten beim Abkühlen von 10 mL Wasser

**Wesentliche Lerninhalte:** Kühlt man Wasser erschütterungsfrei ab, so ist es möglich, die Temperatur des Wassers unter den Gefrierpunkt von  $0\text{ °C}$  zu senken, ohne dass das Wasser langsam gefriert. Stattdessen gefriert das Wasser ganz plötzlich zu Eis. Denn wenn der Kristallisationsprozess aufgrund der niedrigen Temperatur einsetzt, verläuft dieser sehr schnell. Dabei wird die Energie, die zum Schmelzen des Eises als Schmelzenthalpie zugeführt werden musste, wieder frei. Die bei der Erstarrung frei werdende Energie nennt man daher **Erstarrungsenthalpie**.

Die bisher beschriebenen Experimente demonstrieren am Beispiel des Wassers, welche energetischen Erscheinungen bei Phasenübergängen auftreten. Doch auch zwischen den jeweiligen Phasenübergängen bietet Wasser Potential für zahlreiche energetische Anwendungen in der Technik, die im Unterricht thematisiert werden können. Als Beispiel sei ein experimenteller Vorschlag für den Anfangsunterricht von *Schmidt* und *Schmidkunz* genannt, in dem Wasser als Wärmespeicher thematisiert wird [186].

<sup>5</sup>Das beschriebene Experiment ist prinzipiell auch als Schülerexperiment durchführbar. Dazu ersetzt man den ACM II und den PC durch ein Thermometer und nimmt alle 5 s einen Temperaturwert auf.

Nach *Latzel* kann auch Natriumthiosulfat-Pentahydrat genutzt werden, um die Erstarrungsenthalpie experimentell erfahrbar zu machen [184]. Viel näher an der Erfahrungswelt der Schüler sind jedoch Taschenwärmer. Durch Knicken eines Plättchens wird die Kristallisation einer unterkühlten Schmelze von Natriumacetat-Trihydrat ausgelöst, wodurch die 'gespeicherte Wärme' als Erstarrungsenthalpie an die Umgebung abgegeben wird. Vorschläge zur Herstellung eigener Taschenwärmer im Schulunterricht finden sich in [187, 188]. Empfehlungen zur Untersuchung der prinzipiellen Wirkungsweise von Taschenwärmern im Unterricht lassen sich in [153, 184, 189–191] nachschlagen. Im Folgenden wird eine Möglichkeit aufgezeigt, die bereits angesprochene Wärmebildkamera Flir One™ zu nutzen, um die Erstarrungsenthalpie parallel zum Erstarrungsprozess sichtbar zu machen.

### Versuch 8: Wärmebilder eines kristallisierenden Taschenwärmers

Demonstrationsexperiment

**Geräte:** Taschenwärmer, magnetisches Stativsystem, Klemme mit Plastikfassung, Aktenklemme, schwarzer Hintergrund aus Filz, Magneten, Schere, schwarzes Papier, Kamera-Stativ, Stativhalterung für ein Smartphone, Smartphone, Wärmebildkamera Flir One™

**Durchführung:** Aus dem schwarzen Papier wird eine kreisrunde Abdeckung für die Klemme zurecht geschnitten, sodass der magnetische und metallisch glänzende Fuß der Klemme verdeckt werden kann, siehe Abb. 4.18. Mit Hilfe kleiner Magneten wird der schwarze Filz auf der weißen Tafel des magnetischen Stativsystems fixiert. Auf diese Weise werden Wärmebildreflexionen im Hintergrund der Aufnahme und an der Klemme selbst vermieden. Dann bringt man an die magnetische Klemme eine Aktenklemme an, an der der Taschenwärmer aufgehängt wird. Diese Apparatur lässt man nun so lange ruhen, bis der Hintergrund, die Klemme und der Taschenwärmer im Wärmebild die selbe Farbe und damit die gleiche Temperatur haben. Die Video-Funktion der Kamera wird eingeschaltet und die Aufzeichnung des Wärmebildes gestartet. Durch Drücken des inneren Metallplättchens wird der Erstarrungsprozess initiiert. Dann entfernt man zügig die eigenen Hände aus dem Sichtfeld der Kamera. Die Aufnahme wird beendet, sobald die gesamte Lösung erstarrt ist.

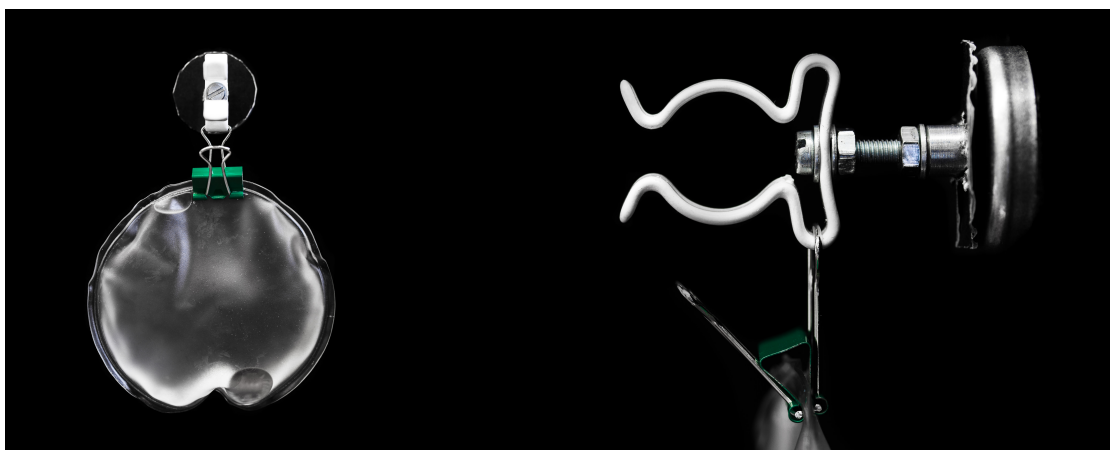


Abb. 4.18: Versuchsaufbau – Versuch 8

**Beobachtungen:** Durch Drücken des Metallplättchens beginnt die Kristallisation sofort. An der Stelle, an der der Taschenwärmer fest wird, steigt die Temperatur, während die noch flüssigen Bereiche keine Temperaturänderung erfahren. Mit fortschreitender Erstarrung wandert die Wärmefront im Taschenwärmer analog mit, siehe Abb. 4.19 .

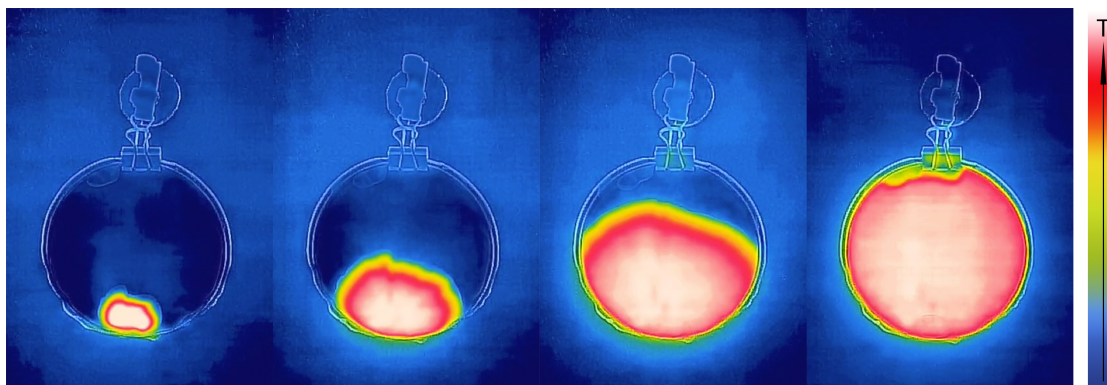


Abb. 4.19: Wärmeentwicklung bei der Kristallisation eines Taschenwärmers

**Fachliche Auswertung:** In Taschenwärmern befindet sich eine klare Lösung des Stoffes Natriumacetat-Trihydrat, dessen Schmelzpunkt bei  $58\text{ °C}$  liegt. Dabei handelt es sich um eine Schmelze, in der das Salz im eigenen Kristallwasser dissoziiert vorliegt. Kühlt man die Schmelze langsam ab, dann kommt es häufig nicht zur Erstarrung. Dies liegt am Fehlen von Kristallisationskeimen, wodurch sich eine unterkühlte Schmelze bildet. Da sich bei hohen Temperaturen eine größere Menge an Natriumacetat in Wasser löst als bei niedrigen Temperaturen, handelt es sich bei der unterkühlten Schmelze um eine übersättigte Lösung von Natriumacetat<sup>6</sup> [192]. Durch Animpfen der Lösung, beispielsweise durch das Hinzufügen festen Natriumacetat-Trihydrats oder durch das Drücken des Metallplättchens, setzt der Kristallisationsprozess schlagartig ein. Dabei wird die Erstarrungsenthalpie frei. Dieser Prozess kann durch die Zufuhr der Schmelzenthalpie, deren Betrag der Erstarrungsenthalpie entspricht, wieder rückgängig gemacht werden.

**Wesentliche Lerninhalte:** In Taschenwärmern befindet sich eine Salzlösung, deren Schmelztemperatur bei  $58\text{ °C}$  liegt. Lässt man diese Lösung langsam abkühlen, dann erstarrt sie in der Regel nicht von selbst. Bleibt das Salz unterhalb der Schmelztemperatur flüssig, dann spricht man von einer unterkühlten Schmelze. Der Erstarrungsvorgang kann eingeleitet werden, indem man beispielsweise das Metallplättchen im Inneren des Taschenwärmers drückt. Dabei wird die Erstarrungsenthalpie schlagartig freigesetzt (analog zur Erstarrungsenthalpie des Wassers in Versuch 7) und der Taschenwärmer wird an genau den Stellen warm, an denen die Erstarrung bereits stattgefunden hat. Damit steht die nicht sichtbare Wärmeentwicklung im direkten Zusammenhang zur sichtbaren Erstarrung.

Nachdem nun die Schmelz-, die Verdampfungs- und die Erstarrungsenthalpie am Beispiel des Wassers experimentell eingeführt wurden, bietet es sich an, die Verdunstung von Flüssigkeiten genauer zu untersuchen. Viele Tiere und auch der Mensch nutzen zur Temperaturregulation die Verdampfungsenthalpie des Wassers aus. Diese spielt vor allem bei der Abgabe von Wärme als Schutz vor Überhitzung eine wichtige Rolle. So wird bei zunehmender Temperatur im Körperinneren *wahrscheinlich* ein Wärmeabgabezentrum im vorderen Hypothalamusbereich aktiviert, wodurch sich die Gefäße erweitern und es zur Sekretion von Schweiß kommt [193, S. 182 ff.]. Ursachen für eine Überhitzung können beispielsweise starke Sonneneinstrahlung, Angstzustände oder körperliche Anstrengung sein. Das Wasser entzieht dem Körper dann Wärme, um in den gasförmigen Aggregatzustand überzugehen, was sich kalt anfühlt. Doch nicht nur Wasser erzeugt durch die Verdunstung an der Luft einen kühlenden Effekt.

<sup>6</sup>Bei  $20\text{ °C}$  lösen sich  $464\text{ g L}^{-1}$  Natriumacetat in Wasser und bei  $60\text{ °C}$   $1390\text{ g L}^{-1}$ .

**Versuch 9: Verdunstungsenthalpie von Wasser und Spiritus**Schülerexperiment nach *Anscheit* [153, S. 60]**Geräte:** 2 Reagenzgläser (16 x 160 mm), 2 kleine Trichter, 2 Pipetten, Reagenzglasständer, Einsichtthermometer**Chemikalien:** Leitungswasser, Spiritus [GHS02 , GHS07  ]**Entsorgung:** G2 (Flüssige organische Abfälle, halogenhaltig)**Durchführung:** In die zwei Reagenzgläser werden jeweils 5 mL Leitungswasser beziehungsweise Spiritus gegeben. Anschließend taucht man das Thermometer in das mit Leitungswasser gefüllte Reagenzglas, sodass der Thermofühler benetzt wird. Nun misst man die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers, nimmt das Thermometer anschließend aus dem Wasser heraus, hält es ruhig vor sich und bestimmt die niedrigste Temperatur  $\vartheta_{min}$ . Analog verfährt man mit Spiritus.**Beobachtungen:** Sobald man das Thermometer aus der jeweiligen Lösung nimmt, fällt die Temperatur am Thermometer. Der größte Temperaturabfall ist mit Spiritus zu erreichen. In Tab. 4.2 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst.

	$\vartheta_0$	$\vartheta_{min}$
Wasser	19,9 °C	16,4 °C
Spiritus	20,2 °C	11,9 °C

**Tab. 4.2:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 9**Fachliche Auswertung:** Für den Übergang aus der flüssigen in die gasförmige Phase muss ein Stoff (oder auch ein Stoffgemisch) Energie in Form von Wärme aus der Umgebung aufnehmen. Diese Wärmemenge entspricht bei isobaren Verhältnissen der Prozessenthalpie, die allgemein als Verdampfungsenthalpie bezeichnet wird. Da es sich bei der Verdunstung um den zum Sieden identischen Vorgang handelt, ist die von der Umgebung aufzunehmende Wärmemenge genau so groß wie diejenige beim Sieden und wird in diesem speziellen Fall auch Verdunstungsenthalpie genannt. Wie viel Energie für das Verdampfen notwendig ist, hängt von vielen Faktoren ab, wie beispielsweise der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen und der Größe der Molekülmassen. Dies hat Einfluss auf die Höhe der Siedetemperaturen<sup>7</sup> und der Verdampfungsenthalpien<sup>8</sup>.**Wesentliche Lerninhalte:** Wenn eine Flüssigkeit unterhalb des Siedepunktes vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand wechselt, dann spricht man vom Verdunsten. Dazu nimmt die Flüssigkeit Energie in Form von Wärme aus der Umgebung auf.

Der kühlende Effekt von Schweiß kommt also daher, dass das vom Körper ausgeschiedene Wasser verdunstet und für diesen Prozess Wärme aus dem Körper aufnimmt. Diese Wärme wird auch als Verdunstungs- beziehungsweise als Verdampfungsenthalpie (die bereits seit Versuch 5 bekannt ist) bezeichnet. Neben den bisher angesprochenen Phasenübergängen von fest über flüssig zu gasförmig (und umgekehrt) sind auch die direkten Übergänge von fest zu gasförmig (Sublimation) beziehungsweise von gasförmig zu fest (Resublimation) wichtige Inhalte des Chemieanfangsunterrichts. Auch diese können aus energetischer Sicht betrachtet und untersucht werden, wofür sich jedoch nur wenige Stoffe eignen.

<sup>7</sup>Siedetemperatur von Wasser: 100 °C; Ethanol: 78 °C<sup>8</sup>Verdampfungsenthalpie von Wasser: 40,65 kJ mol<sup>-1</sup> [178, 6-105]; Ethanol: 38,56 kJ mol<sup>-1</sup> [178, 6-110]

Im Schulbuch *Blickpunkt Chemie* wird beispielsweise die Sublimation von Iod vorgestellt [160, S. 12]. Erweiterbar ist der Versuch, indem man wie in [194, S. 19] das sublimierende Iod mit einem Uhrglas abdeckt, auf dem Eis liegt, wodurch man die Resublimation des Iods beobachten kann. Es ist jedoch auch möglich, dass gasförmiges Wasser aus der Luft direkt zu hauchdünnem Eis resublimiert, wie bei der Bildung von Raureif. Dazu schreiben *de Vries* und *Paschmann*:

„Im Alltag begegnen Schüler durchaus der Raureifbildung, aber nur selten bringen sie sie mit dem im Unterricht vermittelten Begriff der 'Resublimation' in Verbindung.“ [195].

Es lohnt sich daher, die Sublimation/Resublimation an mehreren Beispielen deutlich zu machen. Möglich ist dies auch mit Trockeneis, das an der Luft zu gasförmigen Kohlenstoffdioxid sublimiert. Um auch im Unterricht mit nennenswerten Mengen Trockeneis Experimente durchzuführen, hat *Reinke* eine einfache Möglichkeit entwickelt, mit Hilfe eines Wassersprudlers Trockeneis zu gewinnen [154]. Diese wird im Anhang auf S. 253 beschrieben.

### Versuch 10: Temperaturmessung bei der Sublimation von Trockeneis

Schülerexperiment

**Geräte:** Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K)

**Chemikalien:** Trockeneis

**Durchführung:** Mit Hilfe des Thermometers wird die Temperatur eines etwa kirschgroßen Stücks Trockeneis gemessen.

**Beobachtungen:** Das Thermometer misst eine Temperatur von etwa  $-78\text{ °C}$  und das auch über einen längeren Zeitraum, ohne dass die Temperatur steigt.

**Wesentliche Lerninhalte:** Wie auch beim Phasenübergang des Wassers von fest zu flüssig oder von flüssig zu gasförmig steigt die Temperatur beim Phasenübergang von Kohlenstoffdioxid von fest zu gasförmig nicht. Dies liegt daran, dass die aus der Umgebung aufgenommene Wärmeenergie für den Aggregatzustandswechsel genutzt wird, ohne dass dabei die Temperatur des Trockeneises steigt. Analog zur Schmelz- oder Siedetemperatur spricht man daher auch von der Sublimationstemperatur, die bei Trockeneis  $-78,5\text{ °C}$  beträgt. Bei Atmosphärendruck ist Kohlenstoffdioxid unterhalb von  $-78,5\text{ °C}$  fest und oberhalb dessen gasförmig. Der direkte Übergang von fest zu gasförmig wird als Sublimation bezeichnet. Die Energie, die das Trockeneis für den Aggregatzustandswechsel aus der Umgebung aufnimmt, wird **Sublimationsenthalpie** genannt.

Trockeneis kann aufgrund seiner niedrigen Temperatur genutzt werden, um den bereits angesprochenen Prozess der Raureifbildung nachzustellen, wobei das Wasser aus der Luft resublimiert. Dies wird im folgenden Versuch beschrieben.

### Versuch 11: Resublimation von Wasser an einem Reagenzglas

Schülerexperiment

**Geräte:** Reagenzglas (16 x 160 mm), Spatel, Reagenzglasklammer

**Chemikalien:** Trockeneis

**Durchführung:** Man gibt etwa 2 cm hoch Trockeneis in das Reagenzglas und beobachtet.

**Beobachtungen:** Wenige Sekunden nachdem man das Trockeneis in das Reagenzglas gegeben hat, beschlägt es von außen.

**Wesentliche Lerninhalte:** Das Trockeneis kühlt das Reagenzglas so stark ab, dass Wasserdampf aus der Luft direkt an der Reagenzglaswand resublimiert. Dabei 'überspringt' das Wasser den flüssigen Aggregatzustand und wird direkt fest. Dieser Vorgang ist analog zur Raureifbildung und wird allgemein als Resublimation bezeichnet. Aus Versuch 5 ist den Schülern bereits bekannt, dass gasförmiges Wasser eine höhere Enthalpie als festes Wasser hat. Wenn also gasförmiges Wasser aus der Luft am Reagenzglas resublimiert und bei diesem Aggregatzustandswechsel den des Flüssigen 'überspringt', dann gibt das Wasser Wärmeenergie (als **Resublimationsenthalpie**) an die Umgebung ab.

Gesondert zu den bisher betrachteten Aggregatzustandsänderungen bietet es sich aus Sicht des Autors an, die Zufuhr von Energie in Form elektromagnetischer Strahlung zu thematisieren. Damit sei beispielsweise auf ein Experiment von *Kaufmann* und *Menzel* [196] verwiesen, bei dem ein mit Luft und ein mit Wasser gefüllter Luftballon auf maximaler Leistung für zwei Minuten in einem Mikrowellenherd erhitzt werden. Dabei nimmt der mit Wasser gefüllte Luftballon deutlich an Größe zu, während sich der andere äußerlich nicht verändert. Aus Versuch 3 wissen die Schüler bereits, dass die Temperatur eines Stoffes mit der Geschwindigkeit der Teilchenbewegung korreliert. Das heißt, dass in Mikrowellenherden elektromagnetische Strahlung ausgesandt wird, die sich im Wasser in Wärme umwandelt. Das ist das 'Geheimnis' hinter der Funktionsweise von Mikrowellen-Herden, wobei die Wassermoleküle in Lebensmitteln zu Schwingungen angeregt werden und es zu einer Erwärmung kommt. Das Wasser im Luftballon kann durch die Mikrowellen so stark erwärmt werden, dass es zu Sieden beginnt und sich Wasserdampf bildet. Luft dagegen lässt sich durch Mikrowellen nicht erwärmen. (Weitere Versuche mit Mikrowellen haben unter anderem *Kaufmann* und *Menzel* in [196] und *Lühken* in [197] zusammengetragen.)

*Zusammenfassend zeichnet sich die Unterrichtseinheit Aggregatzustandsänderungen bezogen auf das Energie-Konzept durch die folgenden Schwerpunkte aus.*

1. Einführung der **Enthalpie** als Energie, die in Stoffen **enthalten** ist
2. Einführung einfacher Enthalpiediagramme
3. Schmelz-, Verdampfungs-, Kondensations-, Erstarrungs-, Sublimations- und Resublimationsenthalpie

## 4.3 Die Einführung der chemischen Reaktion

Die Behandlung der chemischen Reaktion und ihrer allgemeinen Charakteristika ist eine wichtige Aufgabe des Chemieanfangsunterrichts. Dabei sollen die folgenden Schwerpunkte herausgearbeitet werden: 1. Bildung neuer Stoffe mit neuen Eigenschaften (Stoffneubildung, Teilchenumordnung); 2. Energieumwandlung; 3. (Energetische) Umkehrbarkeit.

### 4.3.1 Exotherme Reaktionen

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich um exotherme Reaktionen, die bei Raumtemperatur ohne die Zufuhr zusätzlicher Aktivierungsenthalpie freiwillig ablaufen. Diese sollen dazu dienen, dass die Schüler die Vielfalt der Energieumwandlungen bei verschiedenen Reaktionen nachvollziehen können, um so eine adäquate Definition für exotherme Reaktionen formulieren zu können, siehe dazu Abschnitt 2.3 auf S. 42.



Im nun ersten Versuch zu den exothermen Reaktionen wird die Verbrennung von reinem Eisen an Luftsauerstoff vorgestellt. Diese verläuft, ganz im Gegensatz zum Verbrennen von Eisenwolle oder dem Rosten eines Eisennagels, von selbst und ohne die zusätzliche Zufuhr von Energie zur Aktivierung des Prozesses, wenn das Eisen fein verteilt vorliegt.

## Versuch 12: Pyrophores Eisen

Lehrerdemonstrationsexperiment

**Geräte:** 4 Duran®-Reagenzgläser (18 x 180 mm) mit passenden Stopfen, Reagenzglasständer aus Metall, Reagenzglasklammer, kleiner Trichter, Spatel, Holzspan, Brenner, Feuerzeug, feuerfeste Unterlage (z.B. Aluminiumfolie)

**Chemikalien:** Eisenoxalat [GHS07  ]

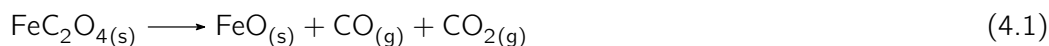
**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle)

**Vorbereitung unter dem Abzug:** Die vier Reagenzgläser werden jeweils 3 cm hoch mit Eisenoxalat gefüllt. Jedes Reagenzglas wird nun so lange (vorsichtig und langsam<sup>9</sup>) in der entleuchteten Flamme des Brenners erhitzt, bis sich das Eisenoxalat komplett schwarz gefärbt hat. Mit dem Erhitzen wird am Reagenzglas-Boden begonnen. Sollte sich das Eisenoxalat dabei im Reagenzglas nach oben bewegen, wird das Pulver vorsichtig mit einem Holzspan aufgelockert. Das sich am oberen Rand des Reagenzglases bildende Kondenswasser wird letztlich noch mit dem Brenner verdampft. Sobald die Reagenzgläser nach diesem Vorgang abgekühlt sind, werden sie jeweils mit einem Stopfen verschlossen.

**Durchführung:** Zum Schutz des Tisches sollte eine feuerfeste Unterlage bereitgelegt werden. Von zwei Reagenzgläsern werden die Stopfen entfernt. Nun nimmt man in jede Hand ein Reagenzglas und schüttet beide gemeinsam über der Unterlage aus. Dieser Vorgang kann nun noch einmal wiederholt werden.

**Beobachtungen:** Eisenoxalat liegt als ein gelbes, fein verteiltes Pulver vor. Durch Erhitzen im Reagenzglas bildet sich schon nach kurzer Zeit ein schwarzer Feststoff. Das Pulver verhält sich dabei wie eine Wirbelschicht, es wird offensichtlich von einem Gas durchströmt. Wird das schwarze Pulver aus dem Reagenzglas geschüttet, entzünden sich einige der herausfallenden Partikel und leuchten hell auf. Im Pulver sind nun gelbe, schwarze und braune Stücke zu erkennen.

**Fachliche Auswertung:** Als *pyrophor* werden Substanzen bezeichnet, „die sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft selbst entzünden“ [200]. Wichtige Vertreter sind Metalle wie beispielsweise Eisen, Nickel, Cobalt, Aluminium oder Cer-Mischmetalle. Der Ausgangsstoff zur Darstellung des pyrophoren Eisens ist Eisenoxalat, das sich unter Wärmezufuhr in Eisen(II)-oxid, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid zersetzt. Aufgrund der thermischen Instabilität disproportioniert Eisen(II)-oxid zu elementarem Eisen und zu Eisen(II,III)-oxid, wobei der Anteil des Eisens bei etwa 20 bis 25 % liegt [199].



<sup>9</sup>*Feitknecht* und *Durtschi* haben festgestellt, dass sich Aggregate aus fein verteiltem Eisen erst oberhalb einer Oberfläche von  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  entzünden lassen [198]. Nur so wird gewährleistet, dass genügend viele Sauerstoffmoleküle zu den reaktiven Bestandteilen vorstoßen können. Diese Feinverteilung wird dann erreicht, wenn bei der Herstellung des pyrophoren Eisens eine Temperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird, da die Eisen/-oxid-Teilchen dann in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind und so kleine Aggregate bilden [199].

Pyrophores Eisen ist damit eine Mischung aus elementarem Eisen und den beiden Eisenoxiden FeO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Tatsächlich pyrophor wirkende Bestandteile sind jedoch nur Eisen und Eisen(II)-oxid, die durch das Ausschütten unter Aufglühen mit Luftsauerstoff zu Eisen(III)-oxid reagieren [201, S. 26].

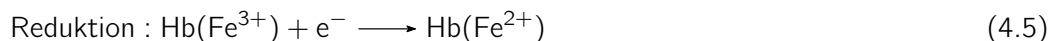
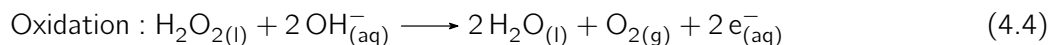


**Wesentliche Lerninhalte:** Fein verteiltes Eisen reagiert mit dem Sauerstoff der Luft und verbrennt in einer exothermen Reaktion, was sich durch die Abgabe von Wärme und Licht an die Umgebung zeigt. Ist Eisen also weniger dicht gepackt, wie beispielsweise in pyrophorem Eisen, dann entzündet es sich von selbst, ohne dass die Reaktion zusätzlich aktiviert werden muss. Je größer der Verteilungsgrad des Eisens ist, desto kleiner ist dessen Entzündungstemperatur.

**Anmerkungen:** Experimente mit pyrophoren Eisen sind Klassiker, wenn es darum geht, die Selbstentzündung von Stoffen oder aber den Zusammenhang von Verteilungsgrad und Entzündungstemperatur zu demonstrieren. In der Literatur finden sich daher zahlreiche Versuchsvorschriften, davon seien [199, 202, 203] als Anhaltspunkte genannt. Aus Erfahrungswerten wird empfohlen, mehr als nur einen Ansatz vorzubereiten, weshalb in der Durchführung vier Reagenzgläser eingesetzt werden. Der Grund dafür liegt in der variierenden Heftigkeit, die sich dadurch ergibt, dass sich bei geringen Temperaturen die kleinsten Aggregate bilden. Erhitzt man das Eisenoxalat zu stark, sind die Aggregate zu groß und nur wenige Funken entstehen beim Ausschütten.

Eine weitere exotherme Reaktion, die bei Raumtemperatur freiwillig abläuft und aus dem Alltag bekannt ist, ist diejenige, die hinter dem Leuchten von Knicklichtern steckt. Diese führt ohne spürbare Wärmetönung zur Aussendung von Licht und wird auch als Chemilumineszenz bezeichnet. Neben dieser bietet auch die Biolumineszenz einen lebensnahen Bezug zum Themengebiet der chemischen Reaktion. Aus diesem Grund hält das Phänomen auch Einzug in neue Schulbücher, da das Leuchten von Tieren als Beispiel exothermer Reaktionen angeführt werden kann, bei dem nahezu ausschließlich Licht an die Umgebung ausgesandt wird. Ein Exkurs zur Vielfalt leuchtender Tiere und zum grundlegenden Mechanismus ist daher ideal, um auch fächerübergreifend die Bedeutung chemischer Inhalte für das Leben zu verdeutlichen. Zudem kennen die meisten Schüler wenigstens ein in der Nacht leuchtendes Tier, das Glühwürmchen (oder besser: Leuchtkäfer). Ein detaillierter Reaktionsmechanismus zur Lichtfreisetzung bei Leuchtkäfern findet sich beispielsweise in [204, S. 842]. Beachtenswert ist der Wirkungsgrad der Lichterzeugung. So erreichen Leuchtkäfer einen Wert von 90 % [205]. Die restlichen 10 % werden in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Bei herkömmlichen Glühbirnen verhalten sich diese Werte genau umgekehrt. Chemische Reaktionen, bei denen Licht ausgestrahlt wird, sind auch aus TV-Sendungen bekannt. So werden nicht sichtbare Blutspuren mit der aus Serien wie *Criminal Intent*, *CSI* oder *Bones* bekannten **Luminol-Reaktion** sichtbar gemacht. Luminol wird generell dazu verwendet, Blut, Kupfer, Cyanide, Peroxide und Peroxidasen nachzuweisen [206]. In der Forensik wurde zur Identifikation von Blutspuren daher eine alkalische Luminol-Lösung und Wasserstoffperoxid auf vermeintliche Blutspuren gesprüht, wobei sich ein positiver Nachweis durch eine blaue Chemilumineszenz zeigte. Aufgrund der hohen Sensitivität von Luminol gegenüber Oxidationsmitteln, z.B. Metallionen im Boden, muss eine durch Luminol identifizierte Blutspur noch einmal eindeutig nachgewiesen werden [207–209]. Zur Bestätigung kommt hierfür der Kastle-Meyer-Test zum Einsatz, der in [207] als Schülerversuch vorgestellt wird.

Der Reaktionsmechanismus gilt als noch nicht vollständig aufgeklärt [207]. Bisher bekannt ist, dass in einem ersten Schritt Hydroxid-Ionen mit Luminol zu einem Luminol-Anion reagieren, das als Enol mit molekularem Sauerstoff zu einem cyclischen Peroxid reagiert. Der Sauerstoff selbst entsteht direkt vor Ort durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit dem katalytisch wirkenden Reduktionsmittel Hämoglobin (Hb) im alkalischen Milieu.



Das cyclische Peroxid zerfällt nun unter Abspaltung von molekularem Stickstoff in ein 3-Aminophthalat-Dianion, das sich in einem angeregten Triplett-Zustand befindet. Unter Freisetzung eines Photons, dessen Wellenlänge im Bereich blauen Lichts liegt, gelangt das 3-Aminophthalat-Dianion in den Grundzustand.

Serien wie *CSI* sind sehr beliebt. Die Faszination für Sendungen dieses Genres liegt häufig in den gezeigten wissenschaftlichen Verfahrensweisen. Diese kann als Triebkraft für den Chemieunterricht genutzt werden, indem die Luminol-Reaktion der Forensik als ein Beispiel chemischer Reaktionen aufgezeigt wird, die Licht, aber keine spürbare Wärme, an die Umgebung abgibt. Zur Herstellung einer Luminol-Lösung selbst existieren verschiedene Möglichkeiten. In der klassischen Darstellung werden dafür Luminol, Natriumhydroxid beziehungsweise -carbonat und Wasserstoffperoxid verwendet. Geeignete Versuchsvorschriften sind zu finden in [210, S. 97 ff.] sowie in [211, 212]. Deutlich einfacher, vor allem durch den Einsatz von Haushaltsmitteln, ist die Vorschrift von *Brandl*, der Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid durch einen *Oxi-Reiniger* auf Natriumpercarbonat-Basis substituiert. [213] Durch die Reduzierung benötigter Chemikalien auf ein Haushaltsmittel mit geringem Gefahrenpotential vereinfacht sich die Herstellung der Luminol-Lösung erheblich. *Weiß* schlägt den Namen *Lumilnstant* für die Mischung aus Luminol und Oxi-Reiniger vor [214]. Aus dem Namen lassen sich jedoch nicht die beiden Inhaltsstoffe ableiten. Aus diesem Grund wird der Name *Oxi-Reiniger/Luminol-Lösung (OxiMol-Lösung)* vom Autor bevorzugt. Im Folgenden wird die Herstellung einer OxiMol-Lösung beschrieben.

### Herstellung einer OxiMol-Lösung

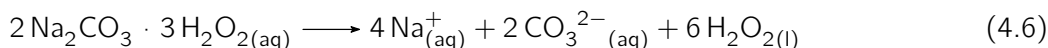
**Geräte:** 2 500-mL-Plastik-Vorratsflaschen, 150-mL-Becherglas, 500-mL-Becherglas, Waage (Genauigkeit: 0,01 g), 2 Wägeschalen, 100-mL-Messzylinder, 500-mL-Messzylinder, 2 Spatel, Magnetrührer, Rührfisch (2 cm)

**Chemikalien:** Luminol [GHS07 ], Oxi-Reiniger auf Natriumpercarbonat-Basis (z.B. Heitmanns Reine Sauerstoffbleiche) [GHS02 , GHS05 , GHS07 , destilliertes Wasser

**Entsorgung:** G1 (Flüssige organische Abfälle, halogenfrei)

**Durchführung:** Es werden 500 mg Luminol und 10 g Oxi-Reiniger abgewogen. Beide Feststoffe werden nun in das 150-mL-Becherglas gegeben und auf der Magnetrührplatte unter ständigem Rühren in 100 mL Wasser vollständig gelöst. Die entstehende Lösung bildet die Stammlösung, die in einer Vorratsflasche für eine lange Haltbarkeit im Kühlschrank gelagert werden sollte. Aus der Stammlösung werden 10 mL entnommen, in ein 500-mL-Becherglas gegeben und mit Wasser auf 400 mL aufgefüllt. Um eine möglichst gleichverteilte Lösung zu erhalten, wird das Becherglas auf die Magnetrührplatte gestellt und mindestens eine Minute unter mäßigem Rühren homogenisiert. Die entstehende Lösung bildet nun die Demolösung, die für die nachfolgenden Versuche genutzt werden kann.

**Fachlicher Hintergrund:** Aus dem Reaktionsmechanismus geht hervor, dass für die Reaktion von Luminol zum 3-Aminophthalat-Dianion ein basisches Milieu vorliegen muss und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel gebraucht wird. Beide Reaktionsbedingungen werden durch den Einsatz eines Oxi-Reinigers auf Natriumpercarbonat-Basis erfüllt: Natriumpercarbonat zerfällt nach Gl. 4.6 in wässriger Lösung zu Wasserstoffperoxid, Natrium- und Carbonat-Ionen [142, S. 83]. Letztere reagieren mit Wasser zu Hydrogencarbonat- und Hydroxid-Ionen.



Durch die Einwaage von 0,5 g Luminol wird eine Stammlösung der Konzentration von  $0,28 \text{ mol L}^{-1}$  erhalten. Die Luminol-Konzentration der Demolösung ist durch die starke Verdünnung um einige Potenzen geringer und beträgt  $7,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Wesentliche Lerninhalte:** Die Schüler lernen, dass man zur Herstellung der bekannten Blut-Test-Lösung aus TV-Serien den Farbstoff Luminol, einen Oxi-Reiniger und Wasser benötigt. Die Funktionen der einzelnen Komponenten sind an dieser Stelle nicht von Bedeutung.

Die Luminol-Reaktion ist auf den Einsatz von Katalysatoren angewiesen. Nur so wird gewährleistet, dass genügend viele Photonen pro Zeiteinheit abgegeben werden und die Lumineszenz damit sichtbar wird. Der Farbstoff Hämin des Hämoglobins kann beispielsweise katalytisch wirken. Blut kann bei Schülern jedoch schnell Ekel auslösen und kann verderben. Daher müssen Blutproben immer frisch beschafft werden. Aus diesen Gründen werden in den meisten Vorschriften zur Luminol-Reaktion *Laborchemikalien* verwendet. In der klassischen Variante wird eine Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung genutzt [124, 210]. Diese Komplexverbindung ist Schülern nicht aus dem Alltag bekannt und bedarf gesonderter Entsorgung in schwermetallhaltige Abfälle, führt jedoch zu lang anhaltender Lumineszenz. In [213] wird als *Bio-Alternative* zu Laborchemikalien daher die Meerrettichperoxidase (engl.: horseradish-peroxidase (HRP)) vorgeschlagen, die ähnlich dem Häm ein Eisen(III)-Ion als Zentralion trägt. Die HRP ist in einigen Gemüse-Sorten enthalten, weshalb neben dem Meerrettich auch Kohlrabi oder Radieschen genutzt werden können [215]. Aufgrund der variierenden Zusammensetzung biologischer Erzeugnisse ist die Chemilumineszenz mit HRP als Katalysator unterschiedlich stark ausgeprägt. Zuverlässigere Ergebnisse erhält man mit Hypochlorit-Ionen, die in DanKlorix enthalten sind. Deswegen und auch aufgrund der einfachen Handhabbarkeit im Schulunterricht wird die Verwendung von DanKlorix oder vergleichbaren Reinigern favorisiert.

### Versuch 13: OxiMol + DanKlorix = Chemilumineszenz ganz ohne Blut

Schülerexperiment nach *Brandl* [213]

**Geräte:** 2 50-mL-Bechergläser, Pipette

**Chemikalien:** DanKlorix [GHS07 ], OxiMol [GHS02 , GHS05 , GHS07 ]

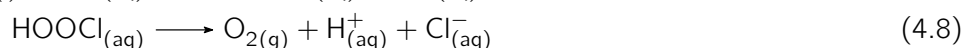
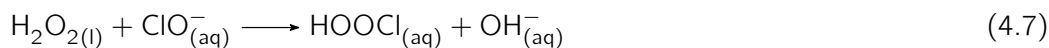
**Entsorgung:** G2 (Flüssige organische Abfälle, halogenhaltig)

**Durchführung:** In jeweils ein Becherglas werden 20 mL DanKlorix beziehungsweise 20 mL der OxiMol-Lösung gegeben. Für besonders gute Sichtbarkeit des folgenden Effekts sollte der Raum verdunkelt werden. Mit der Pipette werden nun 2-3 mL OxiMol-Lösung aufgenommen und stoßweise zum DanKlorix gegeben.

**Beobachtungen:** DanKlorix ist eine farblose, nach Chlor riechende Flüssigkeit. Jeder zugegebene Tropfen OxiMol erzeugt bei Kontakt der beiden Flüssigkeiten einen blauen Lichtblitz

in der Lösung, der nach wenigen Sekunden wieder verschwindet. Direkt nach der Lichtausendung steigen kleine, feinverteilte Gasblasen nach oben. Nach Zugabe einiger Milliliter OxiMol-Lösung färbt sich die erhaltene Lösung gelblich.

**Fachliche Auswertung:** DanKlorix ist ein Bleich- und Desinfektionsmittel, dessen Wirkstoff Natriumhypochlorit mit in einer Konzentration von 2,8 g pro 100 g Flüssigkeit enthalten ist und in Ionen dissoziiert vorliegt [216]. Die Hypochlorit-Ionen reagieren mit dem in der OxiMol-Lösung enthaltenen Wasserstoffperoxid zur peroxhypochlorigen Säure. Diese ist instabil und zerfällt unter Sauerstoffabspaltung [119, S. 511].



Der Zerfall von Wasserstoffperoxid wird durch die Reaktion mit Hypochlorit-Ionen beschleunigt, wodurch sich in kurzer Zeit eine genügend große Anzahl Sauerstoffmoleküle bildet, die mit der Enol-Form des Luminol-Anions zum instabilen cyclischen Peroxid reagiert. Die sichtbaren Blasen sind damit auf die Stickstoff-Abspaltung des cyclischen Peroxids, vor allem aber auf die Sauerstoffbildung zurückzuführen.




**Wesentliche Lerninhalte:** Neben der Reaktion von OxiMol mit Blut, soll die Reaktion von OxiMol mit DanKlorix als eine weitere chemische Reaktion verstanden werden, bei der Licht als Energie an die Umgebung abgegeben wird. Zudem entsteht bei der Reaktion Sauerstoff. Generell werden Stoffe, die nach Anregung über einen längeren Zeitraum nachleuchten als Phosphore bezeichnet, wobei heute die Bezeichnung Luminophore für chemilumineszente Stoffe bevorzugt wird [217].

Die Reaktion der OxiMol-Lösung mit DanKlorix lässt sich auch auf den bereits angesprochenen Einsatz der Luminol-Reaktion in der Forensik übertragen. Behandelt man ein weißes Bettlaken mit DanKlorix und lässt dieses eintrocknen, dann kommt es zu blauen Farbblitzen, wenn man dieses Laken mit der OxiMol-Lösung besprüht [213]. Der Leuchteffekt der Luminol-Reaktion beschränkt sich beim Einsatz von Oxi-Reiniger und DanKlorix auf Bruchteile von Sekunden. Dagegen leuchtet die Mischung aus Luminol, Natriumhydroxid beziehungsweise -carbonat und Wasserstoffperoxid einige Sekunden lang. Ein noch längeres Leuchten wird durch den Einsatz von festem Kaliumhydroxid und Dimethylsulfoxid (DMSO) erreicht, wie im folgenden Versuch beschrieben wird.

### Versuch 14: Kalte Weißglut

Lehrerdemonstrationsexperiment nach *Tausch* [218]

**Geräte:** 1-L-Rundkolben mit passendem Stopfen, 50-mL-Becherglas, Korkring, Pipette, Spatel

**Chemikalien:** Luminol [GHS07 ], Kaliumhydroxid [GHS05 , GHS07 ], Dimethylsulfoxid (DMSO)

**Entsorgung:** G2 (Flüssige organische Abfälle, halogenhaltig)

**Durchführung:** Es werden etwa 20 Plätzchen Kaliumhydroxid in den Rundkolben gegeben, die mit 2 mL DMSO benetzt werden. Anschließend gibt man eine Spatelspitze Luminol dazu und schwenkt den Kolben. Leuchtet das Kaliumhydroxid stark auf, wird der Kolben verschlossen. Dann öffnet man den Kolben wieder und schwenkt abermals.

**Beobachtungen:** Sobald das Luminol zur Mischung aus Kaliumhydroxid und DMSO gegeben und der Kolben geschwenkt wird, leuchtet das Kaliumhydroxid blau auf, sogar dann,

wenn man das Schwenken beendet. Nach wenigen Sekunden lässt die Intensität des Leuchtens nach. Schließt man den Kolben, dann erlischt das Leuchten sehr schnell. Öffnet man den Kolben und schwenkt diesen wieder, dann fängt das Kaliumhydroxid abermals an zu leuchten.

**Fachliche Auswertung:** In einer Lösung aus Kaliumhydroxid und DMSO reagiert Luminol zum Dianion, das mit Luftsauerstoff zu einem Peroxid reagiert. Unter Licht- und Stickstofffreisetzung zerfällt das Peroxid [219]. Ist der Sauerstoff im Kolben verbraucht, kommt die Reaktion zu Erliegen.

**Wesentliche Lerninhalte:** Die Luminolreaktion kann auch durch andere Stoffe als durch Oxi-Reiniger und DanKlorix ausgelöst werden, wodurch die Lichtreaktion sogar noch länger anhält.

Bisher wurden exotherme Reaktionen betrachtet, die Wärme und/oder Licht an die Umgebung abgeben. Dass chemische Reaktionen auch elektrischen Strom liefern können, kann durch das folgende Experiment gezeigt werden, bei dem aus Unterlegscheiben und Euro-Cent-Münzen eine einfache Batterie gebaut wird.

### Versuch 15: Elektrische Energie aus Unterlegscheiben und Euro-Cent-Münzen

Schülerexperiment

**Geräte:** Messmotor [220], 2 Kabel, kleine Kristallisierschale, Filterpapier, Schere, Pinzette

**Chemikalien:** Natriumchlorid-Lösung ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), 2- oder 5-Euro-Cent-Münzen, Unterlegscheiben M6 (verzinkt)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Es wird ein kleines, etwa  $2 \times 1 \text{ cm}$  großes Filterpapierstückchen zurecht geschnitten, das nun in die Kristallisierschale gelegt und so viel Natriumchlorid-Lösung hinzugegeben wird, bis das Filterpapier vollständig bedeckt ist. Wie in der Abb. 4.20 werden zwei Unterlegscheiben nebeneinander gelegt und mit dem getränkten Filterpapier bedeckt. Zur Fertigstellung der Batterie wird anschließend eine Euro-Cent-Münze auf das Filterpapier gelegt. Mit Hilfe des Messmotors kann nun getestet werden, ob zwischen den beiden Metallen ein Strom fließt. Dazu verbindet man ein Kabel des Motors durch Auflegen einer Unterlegscheibe und das andere Kabel an der Euro-Cent-Münze.

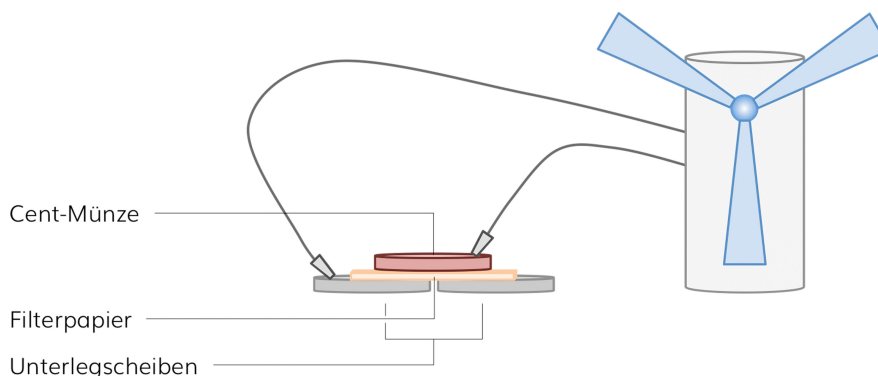
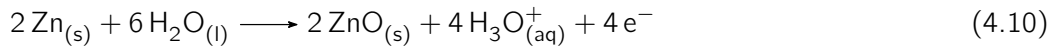
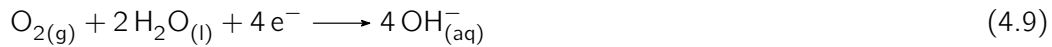


Abb. 4.20: Versuchsaufbau – Versuch 15

**Beobachtungen:** Sobald man die Kontakte des Messmotors an eine Unterlegscheibe und die Cent-Münze hält, beginnt sich dieser zu drehen.

**Fachliche Auswertung:** Die Kombination aus den Unterlegscheiben und der Cent-Münze, die von einem getränktem Filterpapier voneinander getrennt werden, bildet ein galvanisches Element beziehungsweise eine Primärzelle, die elektrischen Strom liefern kann. Dabei handelt es sich um ein Zink-Luft-Element. Prinzipiell laufen die folgenden Reaktionen ab [152]:



**Wesentliche Lerninhalte:** Legt man zwei Unterlegscheiben, ein mit Natriumchlorid-Lösung getränktes Filterpapier und eine Euro-Cent-Münze übereinander, erhält man eine kleine Batterie, die ausreichend elektrischen Strom liefert, damit sich der Messmotor dreht.

Aus Unterlegscheiben und Euro-Cent-Münzen lässt sich nach einer Idee von *Baumer* [221] auch eine einfache Batterie konstruieren. Dazu wird ein  $2 \times 3$  cm großes Stück aus der Aluminiumfolie geschnitten und anschließend schneidet man drei  $1 \times 1$  cm große Filterpapierstückchen zurecht. Letztere gibt man nun in die Kristallschale und tröpfelt so viel Natriumchlorid-Lösung hinzu, bis die Filterpapierstückchen bedeckt sind. Der Bau der Batterie ist schrittweise in Abb. 4.21 dargestellt: Als erstes legt man eine Unterlegscheibe auf die Aluminiumfolie, auf der man wiederum ein getränktes Stück Filterpapier platziert. Zur Fertigstellung der Batterie wird nun noch eine Euro-Cent-Münze auf das Filterpapier gelegt. Mit einem Multimeter wird die Spannung der Batterie gemessen, wobei das eine Kabel auf die Aluminiumfolie (Minuspol der Batterie) und das andere Kabel auf die Euro-Cent-Münze (Pluspol der Batterie) gedrückt wird. Der Messwert wird notiert. Um die Spannung der Batterie zu erhöhen, werden auf die Cent-Münze eine weitere Unterlegscheibe, ein getränktes Stück Filterpapier und eine weitere Cent-Münze gelegt. Abermals wird die Spannung gemessen und der Wert notiert. Zur weiteren Spannungserhöhung wird abschließend noch eine Batterie-Einheit aufgelegt, sodass alle bereit gelegten Bauteile der Batterie verbaut sind. Mit Hilfe einer Mini-LED kann nun getestet werden, ob die Batterie leistungsfähig ist. Dazu hält man jeweils einen Kontakt an die oberste Euro-Cent-Münze und den anderen Kontakt an die Aluminiumfolie.



**Abb. 4.21:** Selbstbau einer Batterie aus Unterlegscheiben und Euro-Cent-Münzen

**Ergebnis:** Legt man eine Unterlegscheibe, ein mit Natriumchlorid-Lösung getränktes Filterpapier und eine Euro-Cent-Münze übereinander, so lässt sich mit Hilfe des Multimeters eine Spannung etwa 1 V messen. Aus einfachen Mitteln konnte also eine Batterie zusammengebaut werden. Legt man eine weitere solche Einheit auf die Vorhandene, so beträgt die Spannung der nun zweistöckigen Batterie etwa 2 V. Die Spannungen der beiden Einheiten haben sich demnach addiert, weshalb die dreistöckige Batterie eine Spannung von etwa 3 V liefert.

### 4.3.2 Endotherme Reaktionen

Im nun folgenden Abschnitt werden verschiedene endotherme Reaktionen vorgestellt, wobei das Hauptaugenmerk auf den Energie- und nicht auf den Stoffumwandlungen liegt. Wird die

chemische Reaktion nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' am Beispiel des Verbrennens von Holz (exotherm) und dem Verkohlen von Holz unter Sauerstoffausschluss (endotherm) eingeführt, dann ist den Schülern bereits eine endotherme Reaktion bekannt, die unter kontinuierlicher Zufuhr von Energie in Form von Wärme abläuft. Die folgenden Versuche dienen dazu, um einerseits die verschiedenen Energieformen bei endothermen Reaktionen zu beleuchten und um andererseits zu zeigen, dass endotherme Reaktionen auch unter Abkühlung ablaufen können. Für diese soll eine passende Definition formuliert werden, siehe dazu Abschnitt 2.3 auf S. 42.

Analog zum Verschwelen von Holz unter Sauerstoffabschluss kann auch das Kochen eines Spiegeleis als endotherme Reaktion untersucht werden, bei der kontinuierlich Wärme zugeführt wird. Dies lässt sich im Unterricht einfach realisieren, indem beispielsweise ein Ei in einem Becherglas auf einer Heizplatte erwärmt wird. Durch das Erhitzen im Becherglas wird die gesamte Flüssigkeit fest, wobei der farblose Teil des Hühnereis weiß wird. Das Eiweiß denaturiert. Dabei öffnen sich die Proteinstrukturen und die hydrophilen Ketten liegen ungeschützt vor, wodurch die Proteine aggregieren [222, S. 114]. Weil für diesen Prozess kontinuierlich Wärme zugeführt werden muss, handelt es sich um eine endotherme chemische Reaktion.

*Um der Vorstellung zu entgehen, endotherme Reaktionen wären auf eine kontinuierliche Wärmezufuhr angewiesen, kann die Denaturierung von Eiweißen auch durch die Zufuhr rein mechanischer Energie demonstriert werden (Schlagen von Eiklar zu Eischnee).*

Eine endotherme Reaktion zeichnet sich also dadurch aus, dass die Ausgangsstoffe Energie aus der Umgebung aufnehmen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Energie in Form von Wärme oder anderen Energieformen aufgebracht wird. Wie auch bei den exothermen Reaktionen, gibt es endotherme Reaktionen, die bei Raumtemperatur freiwillig ablaufen, wobei das Reaktionsgemisch aus Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten kalt wird. Der folgende Versuch greift dazu eine den Schülern aus dem Alltag bekannte Reaktion auf.

### Versuch 16: Temperaturmessung beim Lösen von Brausetabletten

Schülerexperiment

**Geräte:** 50-mL-Becherglas, 100-mL-Becherglas, Kristallisierschale ( $\varnothing \sim 15$  cm), Thermometer

**Chemikalien:** Leitungswasser, Brausetabletten (z.B. altapharma Magnesium)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

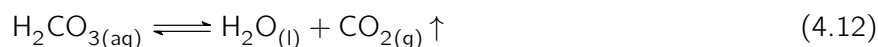
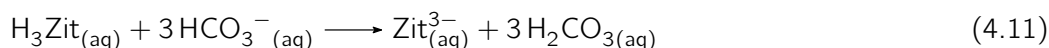
**Durchführung:** In einem ersten Durchgang werden 25 mL Wasser in das 50-mL-Becherglas gefüllt. Das Becherglas wird in die Hand genommen, mit den Fingern eng umschlossen und eine Brausetablette hinzugegeben. In einem zweiten Durchgang platziert man das 100-mL-Becherglas mittig auf der Kristallisierschale und füllt 40 mL Wasser in das Becherglas. Man misst die Temperatur des Wassers und gibt anschließend zehn Brausetabletten dazu, wobei die geringste Temperatur zu bestimmen ist.

**Beobachtungen:** Die Brausetablette ist auf den ersten Blick weiß. Schaut man allerdings genauer hin, fallen viele gelbe Punkte auf. Sobald die Tablette im Wasser ist, sprudelt das Wasser stark auf und verfärbt sich nach kurzer Zeit gelb. In der Hand spürt man eine deutliche Abkühlung. Beim Lösen von zehn Brausetabletten lässt sich eine Temperaturerniedrigung von bis zu 15 °C bestimmen.

**Fachliche Auswertung:** Die wirksamen Bestandteile von Brausepulvern beziehungsweise -tabletten sind in der Regel Natriumhydrogencarbonat und Zitronensäure. Beide Stoffe reagieren im festen Zustand nicht miteinander. In Lösung kommt es jedoch zu einer Ver-



drängungsreaktion: Die stärkere Zitronensäure verdrängt die schwächere Kohlensäure aus ihrem Salz. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität der Kohlensäure, die sich durch die Erlenmeyer-Regel begründet, zerfällt diese zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.



Aus der Temperaturerniedrigung lässt sich schließen, dass die Reaktion endotherm verläuft. Aufgrund der Bildung des Kohlenstoffdioxids, das in die Umgebung entweicht, erhöht sich die Teilchenzahl sehr stark, die Gesamtentropie nimmt damit zu, welche die enthalpischen Effekte kompensiert. Daher verläuft die Reaktion freiwillig.

**Wesentliche Lerninhalte:** Die Inhaltsstoffe einer Brausetablette reagieren im festen Zustand nicht miteinander. Löst man die Tablette allerdings in Wasser auf, so bildet sich ein Gas, welches die Blasen in der Lösung erzeugt. Die Verfärbung des Wassers entsteht durch den Lösungsvorgang von Farbstoffteilchen, die man eindeutig an der festen Tablette identifizieren kann. Während der Reaktion kühlt sich die Lösung ab. Je mehr Tabletten gleichzeitig gelöst werden, desto stärker ist der Abkühlungseffekt.

**Didaktische Anmerkungen:** Es ist an dieser Stelle nicht angedacht, auf die Details der hier ablaufenden chemischen Reaktion einzugehen. Das Phänomen der Abkühlung, also der Aufnahme von Wärmeenergie aus der Umgebung und das Verrichten mechanischer Arbeit, sollen hier im Vordergrund stehen. Die Untersuchung des entstehenden Gases und der prinzipiellen Wirkungsweise von Brausepulver findet im Konzept 'Chemie fürs Leben' im Themenbereich *Säuren, Laugen, Salze* statt, siehe dazu Versuche 27, 28 und 29 in [141].

Neben der Temperaturmessung mit einem Thermometer bietet die Thermografie die Möglichkeit, die Abkühlung des Wassers durch das Lösen einer Brausetablette ohne Berührung aufzunehmen. Diese Variante wird nun vorgestellt.

### Versuch 17: Wärmebildaufnahme beim Lösen von Brausetabletten

Demonstrationsexperiment

**Geräte:** Kristallisierschale ( $\varnothing \sim 15\text{cm}$ ), Tiegelflange oder Pinzette, schwarze Unterlage aus Filz, Kamera-Stativ, Stativhalterung für ein Smartphone, Smartphone, Wärmebildkamera Flir One™

**Chemikalien:** Leitungswasser, Brausetabletten (z.B. altapharma Magnesium)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die Kristallisierschale wird etwa 2 cm hoch mit Leitungswasser gefüllt und auf eine nicht reflektierende Unterlage aus Filz gestellt. Genau senkrecht darüber wird die Wärmebildkamera positioniert und gewartet, bis alle sichtbaren Teile die annähernd gleiche Farbe im Wärmebild zeigen. Dann wird die Videoaufnahme gestartet und mit der Tiegelflange beziehungsweise der Pinzette die Brausetablette am Rand der Kristallisierschale in das Wasser geben, ohne dass die eigene Hand in das Blickfeld der Kamera gerät. Nachdem sich die Brausetablette vollständig aufgelöst hat, wird die Videoaufnahme beendet.

**Beobachtungen:** Zu Beginn der Videoaufnahme haben das Wasser, die Kristallisierschale und die Unterlage etwa die gleiche Temperatur. Kurz nach der Zugabe der Brausetablette zum Wasser zeigt das Wärmebild, siehe Abb. 4.22, eine deutliche Abkühlung rund um die Tablette, wodurch die umgebenden Bereiche deutlich wärmer dargestellt werden. Während des Lösungsvorgangs wird die Tablette immer kleiner, während der Bereich der kalten Temperatur immer größer wird.

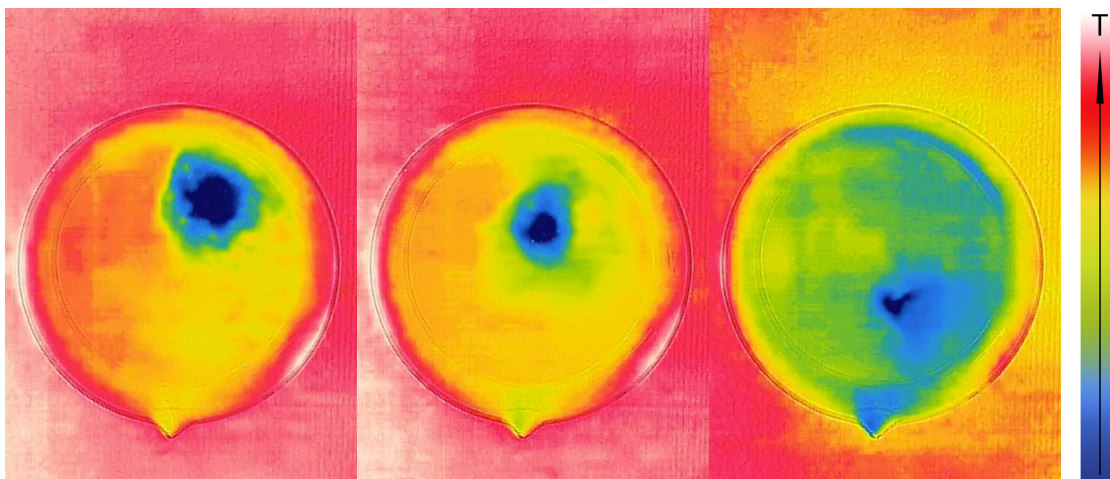


Abb. 4.22: Wärmebildaufnahmen beim Lösen einer Brausetablette in Wasser

**Wesentliche Lerninhalte:** Gibt man eine Brausetablette in Wasser, dann führt die Reaktion zu einer Abkühlung des Wassers. Aus dem Wärmebild geht eindeutig hervor, dass die Temperatur des Wassers genau dort geringer wird, wo die endotherme Brause-Reaktion stattfindet.

Die Reaktion von Brausepulver beziehungsweise Brausetabletten in Wasser lässt sich im Chemieanfängsunterricht noch weiter nutzen. Denn das bei der Reaktion zwischen Zitronensäure und Natriumhydrogencarbonat gebildete Kohlenstoffdioxid leistet Volumenarbeit an der Umgebung. Bei einem offen stehenden Glas ist das den Schülern nicht zwangsläufig bewusst. Denn wie bereits im Abschnitt zu den Schülervorstellungen beschrieben, fällt es Schülern schwer zu erkennen, dass eine chemische Reaktion mechanische Arbeit leistet, wenn sich kein sogenanntes Artefakt bewegt. Daher wurde ein Versuch konstruiert, der mit einfachen Mitteln verdeutlicht, dass bereits eine Brausetablette und 1 mL Wasser in der Lage sind, ein Gewicht mit einer Masse von 2 kg anzuheben. **Dabei gilt es jedoch zu beachten**, dass bei der Reaktion sowohl Energie in Form von Wärme aus der Umgebung aufgenommen als auch Energie in Form von mechanischer Arbeit an die Umgebung abgegeben wird. Dennoch ist die Reaktion insgesamt endotherm. Das ist für Schüler nicht leicht zu verstehen und sollte in dieser Form nur in leistungsstarken Klassen durchgeführt werden, wobei die Reaktion mit dem folgenden Enthalpiediagramm grafisch abstrahiert werden kann.

### Versuch 18: Brausetabletten können Arbeit verrichten

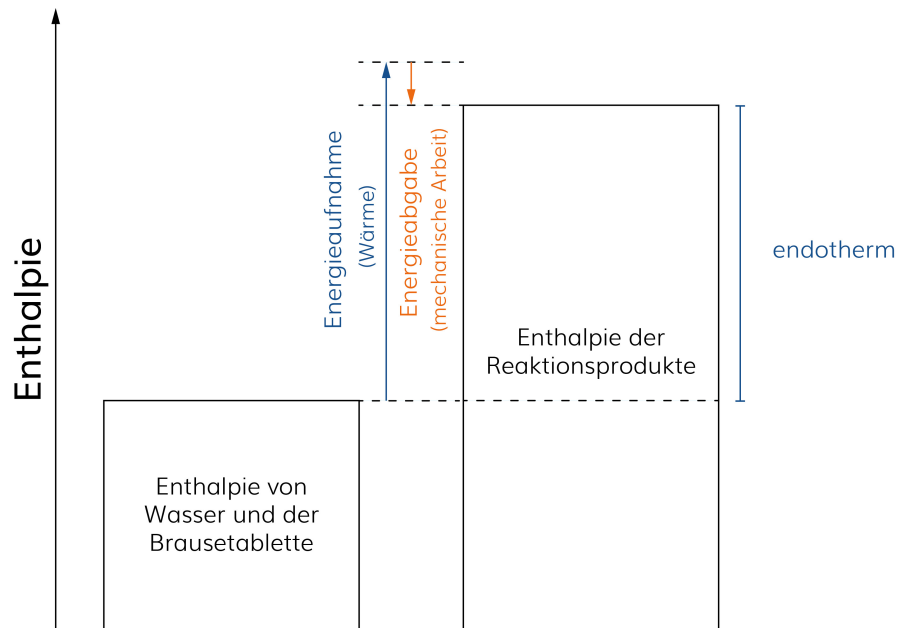
Schülerexperiment

**Geräte:** 60-mL-Spritze mit Luer Lock, 3-Wege-Hahn, 2,5-mL-Spritze, 25-mL-Becherglas, Plattfußstativ, Klemme, Muffe, Mauschlüssel (30/32), 2 1-L-PET-Flaschen (gefüllt)

**Chemikalien:** Leitungswasser, Brausetabletten (z.B. altapharma Magnesium)

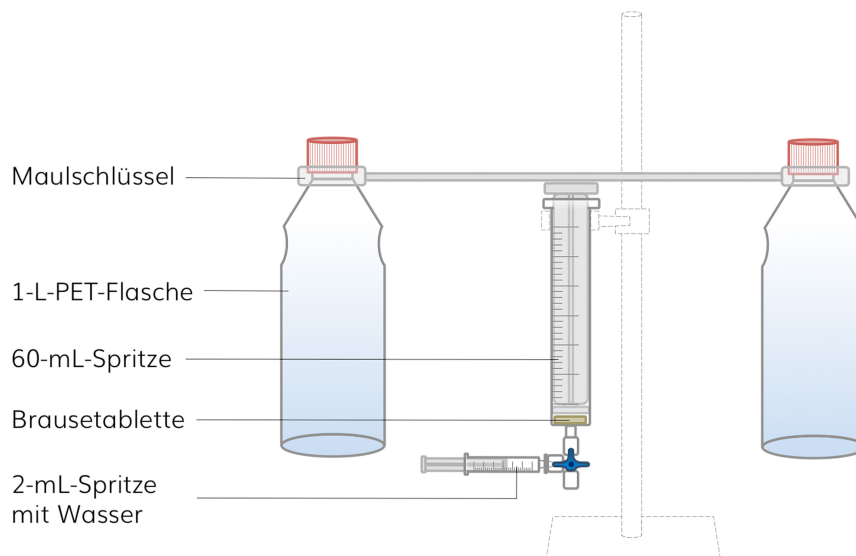
**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Wie in Abb. 4.24 gezeigt ist, wird die 60-mL-Spritze mit einem Drei-Wege-Hahn (DWH) verbunden und anschließend am Stativ fixiert. In den Spritzenkörper wird eine Brausetablette gegeben und bei geöffnetem DWH der Stempel bis zum Anschlag hineingeschoben. Anschließend wird der DWH wie in der Abb. 4.24 eingestellt. In die 2,5-mL-Spritze wird 1 mL Wasser gezogen und dann seitlich auf den DWH gedreht.



**Abb. 4.23:** Enthalpiesäulendiagramm für die Reaktion einer Brausetablette in Wasser

In die beiden Fassungen des Maulschlüssels werden nun die Flaschen gesteckt und der Maulschlüssel auf dem Spritzenstempel ausbalanciert. Der Versuch startet, indem über die 2,5-mL-Spritze 1 mL Wasser in die 60-mL-Spritze geleitet wird. Direkt nach der Zugabe des Wassers ist der DWH zu verschließen.



**Abb. 4.24:** Versuchsaufbau – Versuch 18

**Beobachtungen:** Kurz nach Zugabe des Wassers bilden sich kleine Blasen rund um die Tablette in der Spritze. Nach wenigen Sekunden bewegt sich der Stempel der Spritze nach oben, wobei die Wasserflaschen angehoben werden.

**Fachliche Auswertung:** Das sich bildende, gasförmige Kohlenstoffdioxid dehnt sich zunächst innerhalb der Spritze aus. Die beiden Flaschen erzeugen auf dem Spritzenstempel einen Gegendruck, der vom sich bildenden Kohlenstoffdioxid nach wenigen Sekunden überkompensiert wird, sodass sich der Stempel der Spritze nach oben bewegt.

**Wesentliche Lerninhalte:** Bei der Reaktion von Brausetabletten mit Wasser handelt es sich zwar einerseits um eine endotherme Reaktion, die Wärme aus der Umgebung aufnimmt. Andererseits gibt sie auch Energie in Form von mechanischer Arbeit an die Umgebung ab.

Chemische Reaktionen können im Allgemeinen also mechanische Arbeit an der Umgebung verrichten. Dies wird zwar vor allem bei exothermen Verbrennungsreaktionen ausgenutzt. Dass jedoch auch endotherme Reaktionen genutzt werden können, um beispielsweise eine Rakete anzutreiben, kann durch den folgenden Versuch demonstriert werden, der auf energetischer Ebene ebenfalls nur in leistungsstarken Klassen diskutiert werden sollte.

### Versuch 19: Ein alternativer Raketenantrieb

Schülerexperiment nach *de Vries* [223]

**Geräte:** 1-L-PET-Flasche mit passendem Stopfen, 2-L-Becherglas, Luftballon, Nähnadel, Kanüle (1,2 x 40 mm)

**Chemikalien:** Leitungswasser, Brausetabletten (z.B. altapharma Magnesium)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Hinweis:** Der Versuch sollte unter freiem Himmel durchgeführt werden.

**Durchführung:** Der leere Luftballon wird so in die 1-L-PET-Flasche gestülpt, dass dieser innerhalb der Flasche an einen Wasserhahn etwa faustgroß mit Wasser gefüllt werden kann. Dabei ist darauf zu achten, dass kein Wasser in die Flasche gelangt. Nun wird der Ballon mit einem Knoten verschlossen. Um die Nadel fest im Stopfen verankern zu können, wie es in der Abb. 4.25 dargestellt wird, muss zunächst mit der Kanüle ein kleines Loch vorgebohrt werden, um anschließend die Nähnadel etwa 1 cm tief und möglichst senkrecht in den Stopfen stecken zu können. In die Flasche werden zehn Brausetabletten gegeben, die je nach Größe der Flaschenöffnung etwas zerkleinert werden müssen. Die Flasche wird nun mit dem Stopfen fest verschlossen, kopfüber gedreht und sofort mit dem Stopfen in das Becherglas gestellt.

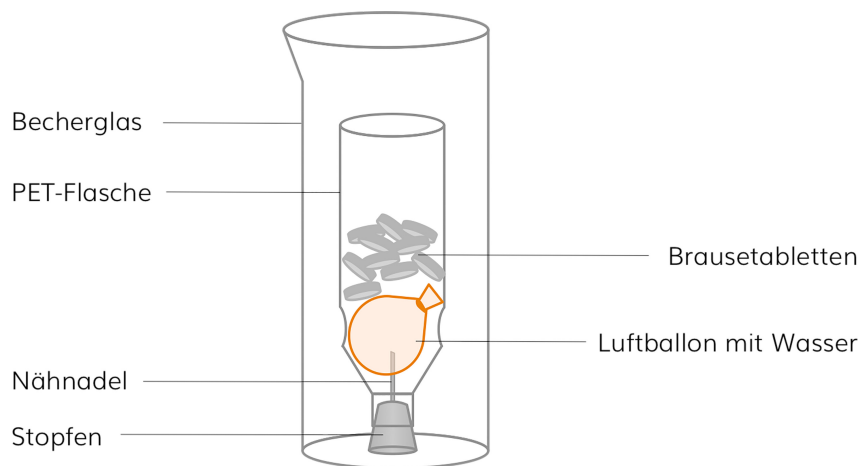


Abb. 4.25: Versuchsaufbau – Versuch 19

**Beobachtungen:** Durch das Umdrehen der Flasche rutscht der mit Wasser gefüllte Ballon auf die Nadel, sodass das Wasser austritt und mit den Brausetabletten reagiert. Nach etwa einer Minute schießt die Brause-Rakete in die Luft.

**Fachliche Auswertung:** Durch das sich entwickelnde Kohlenstoffdioxid baut sich innerhalb der Flasche ein Druck auf. Ist dieser groß genug, um das schwächste Glied der Apparatur gegen den Außendruck zu entfernen, was der Stopfen ist, entweicht schlagartig das gebildete Gas. Als Ausgleichsbewegung schießt die Flasche, geführt durch das Becherglas, nach oben.



**Wesentliche Lerninhalte:** Als nun abschließendes Beispiel dient dieser Versuchsaufbau zur Demonstration, dass chemische Reaktionen als Antrieb für Fortbewegungsmittel genutzt werden können – und dass sogar bei endothermen Reaktionen: Das bei der Reaktion entstehende Kohlenstoffdioxid baut innerhalb der Flasche einen hohen Druck auf. Ist dieser groß genug, wird der Stopfen abgesprengt und die Flasche schießt in die Luft, wobei das entstandene Gas aus der Flasche strömt.

Neben der Reaktion von Brause mit Wasser gibt es zahlreiche endotherme Feststoffreaktionen, die bei Raumtemperatur freiwillig ablaufen. *Schmidkunz* hat dazu beispielsweise in [224] eine umfangreiche Zusammenstellung erarbeitet. Für den Chemieanfangsunterricht nach dem Konzept 'Chemie fürs Leben' eignen sich besonders Stoffe, die den Schülern aus dem Alltag bekannt sind. Daher eignet sich als endotherme Feststoffreaktion die Reaktion zwischen fester Zitronensäure und wasserhaltigem Natriumcarbonat, die unter anderem von *Rentzsch* [225] und *Büttner* [226] vorgeschlagen wird. Im folgenden Versuch wird beschrieben, wie man sich wasserhaltiges Natriumcarbonat aus dem handelsüblichen wasserfreien Soda selbst herstellt.

## Versuch 20: Reaktion von Soda und Zitronensäure

Schülerexperiment

**Geräte:** 2 100-mL-Bechergläser, Einstichthermometer, Waage (Genauigkeit: 0,1 g), 2 Wägeschalen, 2 Spatel, Glasstab, Streichhölzer, Mörser, Pistill

**Chemikalien:** Natriumcarbonat-Decahydrat oder Heitmann Reine Soda [GHS07 ], Heitmann Reine Zitronensäure [GHS07 ]

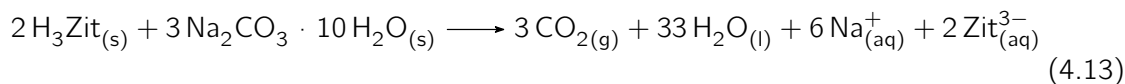
**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Natriumcarbonat-Decahydrat kann aus wasserfreiem Natriumcarbonat gewonnen werden, das beispielsweise in *Heitmann Reiner Soda* enthalten ist. Dazu vermengt man mindestens 30 g *Heitmann Reiner Soda* mit so viel Wasser, dass ein zähflüssiger, weißer Brei entsteht und gießt diesen dann auf dem Backpapier aus. Bei Raumtemperatur kristallisiert gelöstes Natriumcarbonat als Decahydrat aus. Nach vollständiger Trocknung kann die wasserhaltige Soda im Mörser pulverisiert werden.

**Durchführung:** Zunächst werden 22 g Natriumcarbonat-Decahydrat und 10 g Zitronensäure abgewogen und fein pulverisiert in je ein Becherglas gegeben. Die Temperatur des Natriumcarbonat-Decahydrats wird mit Hilfe des Thermometers bestimmt. Nun gibt man die Zitronensäure hinzu und vermischt die beiden Feststoffe mit dem Glasstab. Die niedrigste Temperatur wird notiert. Zur Prüfung des entstehenden Gases kann ein brennendes Streichholz über das Becherglas gehalten werden.

**Beobachtungen:** Beide Ausgangsstoffe liegen als weiße, kristalline Feststoffe vor. Kurz nach dem Vermischen dieser hört man ein Knistern und die Mischung wird viskos, nahezu breiartig und steigt schwallartig auf. Vermischt man das Soda mit der Zitronensäure stärker, dann fällt die Temperatur rasch bis auf -3 bis -5 °C, beim Einsatz der selbst hergestellten Soda bis auf 3 °C. Das brennende Streichholz erlischt über dem Becherglas. Lässt man die Mischung stehen, so bildet sich nach etwa einer halben Stunde eine klare Lösung.

**Fachliche Auswertung:** Natriumcarbonat-Decahydrat und Zitronensäure reagieren auch im festen Zustand miteinander. Dabei handelt es sich um eine Verdrängungsreaktion, bei der die Kohlensäure aus ihrem Salz, dem Natriumcarbonat-Decahydrat, verdrängt wird und in Wasser und Kohlenstoffdioxid zerfällt, siehe Gl. 4.13.



Damit erfährt die Reaktion einen stark entropischen Schub: Aus zwei Feststoffen bildet sich durch die Wasserbildung und -abspaltung eine Lösung, in der sich die gebildeten Ionen frei bewegen können. Zusätzlich bildet sich gasförmiges Kohlenstoffdioxid. Trotz des endothermen Charakters verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur exergon.

**Wesentliche Lerninhalte:** Die beiden kristallinen Feststoffe Soda und Zitronensäure reagieren bei direktem Kontakt miteinander. Dabei schäumt das Gemisch stark auf. Es wird also ein Gas gebildet. Während der Reaktion fällt die Temperatur des Gemisches. Es handelt sich daher um eine endotherme Reaktion, da von den Stoffen Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird.

Wurden die Enthalpiediagramme der behandelten chemischen Reaktionen bisher noch als Säulendiagramme gezeichnet, so können diese nun in Niveaudiagramme umgewandelt werden. Wie dies geschieht, wurde bereits auf S. 81 erläutert. Damit wird die grafische Abstraktion der Aktivierungsenthalpie leichter, auf die nun eingegangen wird.

### 4.3.3 Exotherme Reaktionen mit Aktivierungsenthalpie

Bisher wurden ausschließlich Reaktionen betrachtet, die bei Raumtemperatur nicht auf die Zufuhr einer Aktivierung angewiesen sind. Damit wurde das Augenmerk zunächst auf die Abgabe von Energie an die Umgebung beziehungsweise auf die Aufnahme von Energie aus der Umgebung gelegt, wobei bereits verschiedene Energieformen betrachtet wurden. Auf diese Weise war es möglich, zunächst einfache Enthalpiediagramme zu entwerfen, wobei die im Themengebiet der Aggregatzustandsänderungen eingeführten Säulendiagramme durch Niveaudiagramme ersetzt wurden. Diese sollen mit der Einführung der Aktivierungsenthalpie erweitert werden, siehe Abb. 3.7 auf S. 82. Dazu werden im Folgenden exotherme Reaktionen vorgestellt, die bei Raumtemperatur auf die Zufuhr von Energie als Aktivierung angewiesen sind. Dabei soll vor allem gezeigt werden, dass die Aktivierung nicht stets in Form von Wärme stattfinden muss. Stattdessen können exotherme Reaktionen auch durch elektrischen Strom, mechanische Arbeit oder Licht initialisiert werden, woraus die bereits in Abschnitt 2.5 hergeleitete Definition der Aktivierungsenthalpie herausgearbeitet werden soll.

Zunächst wird im folgenden Versuch ein einfaches Experiment vorgestellt, das sich auf die Aktivierung durch Wärme beschränkt.

#### Versuch 21: Entzünden von Wunderkerzen

Schülerexperiment

**Geräte:** Sicherheitsfeuerzeug

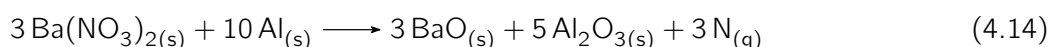
**Chemikalien:** Wunderkerzen

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Eine Wunderkerze wird mit dem Feuerzeug entzündet und der Verbrennungsprozess beobachtet.

**Beobachtungen:** Wunderkerzen sind grau. Sie brennen flammenlos und glühen dabei sehr stark, wobei intensiv weiß-gelbes Licht ausgesandt wird und Funken zu den Seiten sprühen. Nach der beendeten Reaktion ist die Wunderkerze schwarz und der Belag ist dünner geworden.

**Fachliche Auswertung:** Wunderkerzen bestehen aus einem Eisenstab, auf dem eine graue Paste aufgetragen ist. Diese setzt sich hauptsächlich aus Bariumnitrat, das als Sauerstofflieferant wirkt, den Brennstoffen Aluminium und Eisen, und einem Bindemittel wie Dextrin zusammen. Bei Entzündung reagieren Bariumnitrat und Aluminium miteinander, siehe Gl. 4.14. Dadurch steigt die Temperatur so stark an, dass das Eisen mit Luftsauerstoff nach Gl. 4.15 reagiert. Durch den sich bildenden Stickstoff platzt das brennende Eisen ab, was den Wunderkerzen-Effekt hervorruft.



**Wesentliche Lerninhalte:** Aus den Beobachtungen können die Schüler ableiten, dass sich die Verbrennung einer Wunderkerze durch starke Erwärmung aktivieren lässt. Anschließend reagiert die Wunderkerze selbstständig weiter, wobei sehr viel Wärme frei wird. Es handelt sich also um eine exotherme Reaktion, die jedoch durch die Zufuhr von Energie in Form von Wärme aktiviert werden muss.

**Didaktische Anmerkungen:** Weitere Anknüpfungspunkte im Chemieunterricht ergeben sich im Themengebiet der Redoxreaktion in der Sekundarstufe II nach *Martin* [227]. Es wird vorgeschlagen, die Zündtemperatur zu untersuchen, den Verbrennungsprozess in sauerstofffreier Atmosphäre durchzuführen und die entstehenden Gase zu identifizieren. In [228] beschreibt *Schmidkunz* die Herstellung eigener Wunderkerzen.

Nicht nur Wunderkerzen lassen sich durch Wärme entzünden, sondern auch Streichhölzer. In der Regel werden diese jedoch durch das Reiben an der dafür vorgesehenen Reibfläche entzündet, wodurch sich die Zufuhr der Aktivierungsenthalpie in Form mechanischer Arbeit thematisieren lässt.

## Versuch 22: Entzünden von Streichhölzern

Schülerexperiment

**Geräte:** Sicherheitsfeuerzeug

**Chemikalien:** Streichhölzer

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Aus der Streichholzpackung werden zwei Streichhölzer entnommen. Das erste Streichholz wird durch Reiben an der Reibfläche entzündet. Das zweite Streichholz wird mit dem Feuerzeug entzündet.

**Beobachtungen:** Streichhölzer bestehen aus Holz und einem farbigen Kopf. Reibt man das erste Streichholz schnell und stark genug an der Reibfläche, entzündet es sich. Das zweite Streichholz lässt sich durch eine bestehende Flamme am Feuerzeug entzünden.

**Fachliche Auswertung:** Streichhölzer werden meist aus Pappelholz hergestellt, das mit Ammoniumphosphat-Lösung imprägniert und mit einer Paraffin-Schicht zur Förderung der Brennbarkeit überzogen wird. Die Spitze wird aus einer speziellen Zündmasse geformt, wo-

bei Kaliumchlorat als Oxidationsmittel mit etwa 50-60 % den größten Anteil ausmacht. Als Brennstoff wird Schwefel zugesetzt, dessen Anteil zwischen 4-7 % liegt. Mit einem Anteil zwischen 15-25 % werden Reibemittel wie Kieselgur oder Kreide hinzugegeben und mit einem Bindemittel wie Dextrin, Leim oder Gelatine fixiert. Gegebenenfalls werden Kaliumchromat oder Mangandioxid als Katalysator in geringen Anteilen hinzu gemischt, um die Entzündung und den Abbrand zu kontrollieren [229]. Neben Glasmehl befindet sich auf der Reibefläche meist roter Phosphor, sodass schon durch leichtes Reiben des Streichholzes das Kaliumchlorat mit dem roten Phosphor zur Kaliumchlorid und Phosphoroxiden reagiert. Diese Reaktion ist stark exotherm, wodurch die Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff einsetzt und damit das Holz entzündet wird. Neben Reibung können Streichhölzer jedoch auch durch Wärmezufuhr entzündet werden. Dazu muss die notwendige Entzündungstemperatur des Streichholzkopfes erreicht werden, die meist mit 60 °C angegeben wird [230]. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass dies für die Reaktion des Streichholzkopfes mit dem Phosphor der Reibefläche gilt. Die Entzündungstemperatur des Streichholzkopfes liegt dagegen bei etwa 160 °C [142, S. 98].

**Wesentliche Lerninhalte:** Die Schüler erfahren, dass ein Streichholz durch Wärme, aber auch durch mechanische Energie, also durch Reibung, aktiviert werden kann. Nach erfolgreicher Aktivierung brennt das Streichholz weiter. Es handelt sich damit um eine exotherme chemische Reaktion, die einerseits durch Wärme aber auch durch mechanische Arbeit aktiviert werden kann.

Liegt Eisen nicht fein verteilt vor (wie bei pyrophorem Eisen), dann setzt die Reaktion mit Luftsauerstoff nicht von selbst ein, woraus ein Zusammenhang zwischen Verteilungsgrad und Aktivierung hergestellt werden kann. Im folgenden Versuch wird die Aktivierung der Verbrennungsreaktion von Eisen- beziehungsweise Stahlwolle durch Wärme und elektrischen Strom vorgestellt.

### Versuch 23: Entzünden von Stahlwolle

Schülerexperiment

**Geräte:** Feuerfeste Unterlage (Eisenschale oder Aluminium-Folie), Pinzette, 9-V-Batterie, Kristallisierschale ( $\varnothing \sim 15$  cm), Feuerzeug, Schere

**Chemikalien:** Stahlwolle, Spiritus [GHS02  ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Um die vor Korrosion schützende Beschichtung auf der Stahlwolle zu entfernen werden zwei etwa 10 cm lange und 5 cm breite Streifen der Stahlwolle werden mit den Händen aus dem Bündel herausgezogen. Diese werden in einer Kristallisierschale, die mit Spiritus gefüllt ist, eingelegt, wobei auf vollständige Benetzung zu achten ist. Abschließend lässt man die Stahlwolle an der Luft trocknen.

**Durchführung:** Die vorbereitete Stahlwolle wird auf die feuerfeste Unterlage gelegt. Nun entzündet man je eines der vorbereiteten Stücke mit dem Feuerzeug beziehungsweise mit der 9-V-Batterie, wie in Abb. 4.26 gezeigt ist.

**Beobachtungen:** Stahlwolle ist ein grauer, matter Feststoff. Durch das Einlegen in Spiritus sind zunächst keine Veränderungen sichtbar. Der Vergleich mit der unbehandelten Stahlwolle zeigt jedoch, dass diese nach dem Reinigen einen metallischen Glanz angenommen hat. Stahlwolle lässt sich sowohl mit dem Feuerzeug, als auch mit der 9-V-Batterie entzünden. Daraufhin beginnt die Stahlwolle zu glühen und Funken zu sprühen. Nach der abgelaufenen Reaktion ist die Stahlwolle tief schwarz.



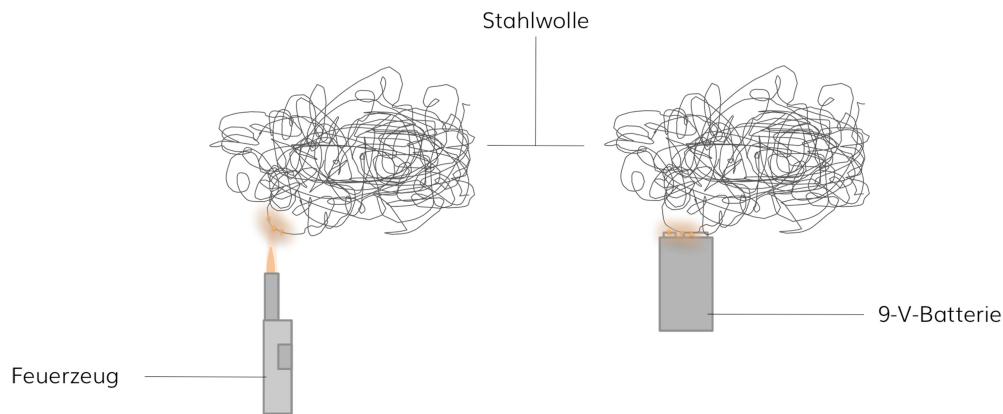


Abb. 4.26: Versuchsaufbau – Versuch 23

**Fachliche Auswertung:** Stahlwolle besteht aus hauchdünnen Fasern, die je nach gewünschtem Verwendungszweck in unterschiedlichen Feinheitsgraden produziert wird [231]. Hergestellt wird diese zunächst aus Stahlwollendraht, der mit einer scharfen, feststehenden Klinge weiter ausgedünnt wird. Um die entstehende Wolle vor Korrosion zu schützen, wird sie anschließend in eine organische Flüssigkeit gelegt, die sich als Schutzschicht auf die einzelnen Fasern legt [232]. Entzündet man Stahlwolle ohne das vorherige Lösen der Schutzschicht, verbrennen die organischen Bestandteile dieser unter starker Rußentwicklung. Dieser Effekt lenkt von der eigentlichen Oxidation des Eisens ab, weshalb die Schutzschicht entfernt werden sollte. Neben Alkohol oder Brennspritus eignen sich auch Aceton oder Nagellackentferner. Der anschließende Trockenvorgang ist nicht weniger wichtig: Haftet noch Alkohol oder Aceton an der Stahlwolle, kann bei der Entzündung der Stahlwolle mit einer Stichflamme gerechnet werden. Der damit freigelegte Stahl kann nun durch Energiezufuhr entzündet werden, wodurch sich aus Eisen und Luftsauerstoff in einer exothermen Reaktion Eisenoxid bildet. Nach [233] entsteht dabei Eisen(II)-oxid. Unter 560 °C ist dieses jedoch instabil und disproportioniert zum tief schwarzen Eisen(II,III)-oxid und Eisen, wobei letzteres wieder mit Sauerstoff reagieren kann.



Im Gegensatz zur Oxidation des pyrophoren Eisens benötigt die Stahlwolle für die Reaktion mit Sauerstoff bei Raumtemperatur Energie zur Aktivierung. Diese kann durch Wärme, beispielsweise durch eine Flamme, oder durch elektrischen Strom zugeführt werden. Dabei sollte man sich augenscheinlich nicht durch die Batterie verwirren lassen: Hält man eine 9-V-Batterie an die Stahlwolle, fließt durch diese aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit des Eisens ein starker Strom. Dadurch wird es lokal sehr heiß und die Aktivierungsenthalpie der Reaktion wird erreicht.

**Wesentliche Lerninhalte:** Die Schüler lernen bei der Reaktion von Stahlwolle mit Luftsauerstoff, dass diese nicht nur durch Wärme, sondern auch durch elektrischen Strom aktiviert werden kann. Anders als bei fein verteiltem Eisen reicht die Raumtemperatur aufgrund des geringeren Verteilungsgrades aber nicht aus, dass die Stahlwolle ohne zusätzliche Aktivierung verbrennt.

**Didaktische Anmerkungen:** Die Aktivierung der Reaktion durch elektrischen Strom kann zu Verständnisproblemen führen, wenn darauf Wert gelegt wird, dass es zu einem starken Stromfluss kommt, der wiederum zu einer Erwärmung führt. Darauf weist auch *Wagner* in [233] hin. Im Sinne einer didaktischen Reduzierung ist es daher vertretbar zu behaupten,


dass die Reaktion durch elektrischen Strom aktivieren lässt. Der Einsatz von Stahlwolle im Themengebiet der chemischen Reaktion sollte sich auf den vorgeschlagenen Lerninhalt beschränken, da sich eine genaue Betrachtung der Reaktion von Metallen mit Sauerstoff und der Bildung von Metalloxiden im Themengebiet der Redoxreaktionen anschließt, wie *Rossow* in [142] beschreibt. Dabei erfolgt die Einbeziehung der Begriffe *Verteilungsgrad* und *Entzündungstemperatur*. *Haupt* schlägt weiterhin vor, dass sich die Reaktion von Eisen mit Sauerstoff an den Beispielen des 'pyrophoren Eisens' und der 'Stahlwolle' als guter Übergang zu den Redoxreaktionen eignet [199]. *Venke* und *Busker* haben in [234] eine Unterrichtseinheit anhand der Reaktion von Eisen mit Sauerstoff entwickelt, die an den Beispielen des 'pyrophoren Eisens', der 'Stahlwolle' und des 'Rostens eines Stahlnagels' den Zusammenhang zwischen den Reaktionsbedingungen und der Energetik beleuchtet.

Bisher wurde die Aktivierungsenthalpie exothermer Reaktionen rein qualitativ betrachtet, wobei das Augenmerk auf den Energieformen Wärme, mechanischer Arbeit und elektrischem Strom lag. Bevor die Lichtenergie als mögliche Form der Aktivierungsenthalpie abschließend überprüft werden soll, bietet es sich an, eine halbquantitative Untersuchung der Aktivierungsenthalpie vorzunehmen. Dazu eignet sich die Reaktion von Knallerbsen.

#### Versuch 24: Aktivierung von Knallerbsen

Schülerexperiment

**Geräte:** Großes Gefäß (1000 mL Becherglas oder leerer Eimer), Zollstock, Vierfuß mit Ceranplatte, Brenner, Feuerzeug

**Chemikalien:** Knallerbsen [GHS01 , GHS06  ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

#### Durchführung:

##### A – Untersuchung der Edukte und Produkte

Eine Knallerbse wird mit den Händen vorsichtig aufgewickelt, sodass der Inhalt sichtbar wird. Eine weitere Knallerbse wird mit Schwung in das große Gefäß geworfen, sodass diese innerhalb des Gefäßes knallt. Die Einzelteile der explodierten Knallerbse werden nun aus dem Gefäß entnommen und mit dem Inhalt der nicht explodierten Knallerbse verglichen.

##### B – Aktivierungsenergie als Hürde

Der Zollstock wird vollständig ausgeklappt und so an eine Wand gestellt, dass man den Abstand vom Boden messen kann. Eine Knallerbse wird 10 cm über dem Boden fallen gelassen. Tritt keine Reaktion ein, wird der Versuch jeweils um weitere 10 cm weiter oben wiederholt, bis die Knallerbse knallt. Die Höhe wird notiert.

##### C – Aktivierung durch Wärme

Auf einen Vierfuß mit Ceranplatte wird eine Knallerbse gelegt. Die nicht-leuchtende Brennerflamme wird eingestellt und der Brenner so unter der Ceranplatte positioniert, dass die Knallerbse möglichst schnell erwärmt wird.

#### Beobachtungen:

##### A – Untersuchung der Edukte und Produkte

Der Inhalt einer nicht explodierten Knallerbse besteht aus festen, kleinen Kugeln mit weiß-gelber Farbe. Wirft man die zweite Knallerbse in das Gefäß, so knallt diese heftig, wobei das Papier zerreißt. In einigen Fällen ist sogar ein Funke zu erkennen. Die Kugeln haben nach dem Knall eine schwarz-graue, metallisch glänzende Farbe angenommen, siehe Abb. 4.27.



**Abb. 4.27:** Makro-Aufnahme vom Inhalt der Knallerbsen vor (links) und nach der Reaktion (rechts)

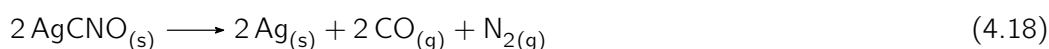
#### *B – Aktivierungsenergie als Hürde*

Lässt man eine Knallerbse aus etwa 10 cm fallen, dann passiert in der Regel nichts. Auch nach weiteren 10 cm Höhe wird eine Knallerbse noch nicht aktiviert. Erst bei einer Fallhöhe von etwa 50 cm erfolgt das Einsetzen der Reaktion.

#### *C – Aktivierung durch Wärme*

Nach wenigen Sekunden des Erhitzens der Ceranplatte, auf der die Knallerbse liegt, beginnt diese sich sprunghaft zu bewegen, bis sie plötzlich knallt.

**Fachliche Auswertung:** Knallerbsen werden nach dem Sprengstoffgesetz in die Feuerwerksklasse I (Kleinstfeuerwerk) eingeordnet. Damit sind sie das gesamte Jahr, auch unter 18 Jahren, käuflich erwerbbar. Inhaltsstoffe von Knallerbsen sind Silberfulminat und ein Friktionsmittel (meist Sand). Als maximale Menge an Silberfulminat in einer Knallerbse werden 2,5 mg vorgeschrieben. Die Lautstärke einer Knallerbse darf auf einen Meter Entfernung 120 dB nicht überschreiten [235]. Silberfulminat selbst ist ein weißes, sogar im nassen Zustand explosives Salz der Fulminsäure mit der Formel  $\text{AgCNO}$ . Der Name Fulminat beziehungsweise Fulminsäure leitet sich aus dem lateinischen Stamm *fulmen*, für *Blitz*, ab [236]. Unter Druck zersetzt sich Silberfulminat zu elementarem, amorphen Silber, Stickstoff und Kohlenmonoxid [237].



Im Detail: Nach Zuführung der notwendigen Aktivierungsenergie von  $180 \text{ J g}^{-1}$  überträgt ein Fulminat-Ion ein Elektron auf ein Silber-Ion, wodurch elementares Silber und ein Fulminyl-Radikal entsteht [238].



Die Reaktionsenthalpie für die Radikalbildung beträgt  $-1678 \text{ J g}^{-1}$ . Diese Energie reicht aus, um die notwendige Aktivierungsenthalpie von  $897 \text{ J g}^{-1}$  für den nächsten Reaktionsschritt zu überwinden, bei dem das Fulminyl-Radikal mit Silberfulminat reagiert:



Die Kristallstruktur von Silberfulminat wurde 1959 erstmals von *Singh* [239] beschrieben und von *Britton* und *Dunitz* [240] verfeinert. Es hat sich gezeigt, dass die Silber- und Fulminat-Ionen Ketten bilden, wobei die Bindungen nicht nur ionischen, sondern auch kovalenten Charakter haben. Aus diesem Grund und aus der schwachen Stickstoff-Sauerstoff-Bindung ist die Elektronenübertragung begünstigt, wodurch sich molekularer Stickstoff bilden kann, dessen Dreifachbindung sehr stark ist. Silberfulminat wurde in den 1970er Jahren

als Sprengstoff vorgeschlagen und daraufhin untersucht [241]. Es zeigte sich jedoch, dass Silberfulminat zu sensibel für den praktischen Einsatz ist. In Knallerbsen reagiert es jedoch recht zuverlässig. Das anfängliche sprunghafte Bewegen der Knallerbse auf der Ceranplatte hängt mit der zunehmenden Zitterbewegung der Sandkörner innerhalb der Knallerbse zusammen, je höher die Temperatur wird.

### **Wesentliche Lerninhalte:**

#### *A – Untersuchung der Edukte und Produkte*

Der Inhalt von Knallerbsen besteht aus kleinen, weißen Körnchen. Bei der Reaktion entsteht ein neuer Stoff mit neuen Eigenschaften, denn die Farbe der Körnchen ändert sich von weiß zu schwarz-grau. Bei der exothermen Reaktion wird zum einen Wärme, zum anderen auch mechanische Energie in Form des hörbaren Knalls an die Umgebung abgegeben. Zum Start der Reaktion muss Aktivierungsenthalpie in Form von mechanischer Energie zugeführt werden.

#### *B – Aktivierungsenergie als Hürde*

Lässt man eine Knallerbse aus einer Höhe von 10 cm fallen, dann wird kein Knall ausgelöst. Die Energie, mit der die Knallerbse aus dieser Höhe auf den Boden schlägt, reicht damit nicht aus, um die Reaktion zu aktivieren. Die Bewegungsenergie der Knallerbse nimmt jedoch mit ihrer Fallhöhe zu. Ab einer bestimmten Höhe reicht die Geschwindigkeit der Knallerbse zum Zeitpunkt des Aufpralls, um die Reaktion zu aktivieren. Die notwendige Aktivierungsenthalpie ist damit erreicht.

#### *C – Aktivierung durch Wärme*

Legt man eine Knallerbse auf eine Ceranplatte, die von einem Brenner erwärmt wird, dann wird nach einigen Sekunden die Aktivierungsenthalpie der Reaktion erreicht und sie wird gestartet. Die Reaktion kann also auch durch Wärme aktiviert werden.

**Didaktische Anmerkungen:** Silberfulminat ist ein explosiver Stoff, weshalb darauf verzichtet werden sollte, diesen selbst zu synthetisieren. So schreibt *Lancaster*:

*„Obwohl die Mengen [an Silberfulminat], wie sie in Knallerbsen [...] verwendet werden, ziemlich winzig und sicher zu handhaben sind, ist der eigentliche Herstellungsprozess furchterregend gefährlich und sollte nur von Spezialisten durchgeführt werden, die sowieso schon Probleme mit sich selbst haben.“ [242, S. 202]*

Die exotherme Reaktion von Knallerbsen kann genutzt werden, um den Schülern erstmals ein Gefühl darüber zu vermitteln, dass nicht nur die Art der Aktivierung, sondern auch die Stärke der Aktivierung (Höhe der Aktivierungsenthalpie) wichtig für eine chemische Reaktion ist. Neben den bisher betrachteten Reaktionen soll nun noch eine Reaktion vorgestellt werden, die sich durch Licht aktivieren lässt, die Chlor-Knallgasreaktion. In der fachdidaktischen Literatur gibt es eine Vielzahl an Versuchsvorschriften. So wird in [201, 243] ein Reagenzglas als Reaktionsgefäß genutzt, das aufgrund des explosiven Reaktionsverlaufs jedoch nicht zu empfehlen ist. Zum Schutz der Beobachter wird daher eine Wand aus Plexiglas empfohlen, die vor Glassplittern schützen soll. Um die Splittergefahr und den enormen Durchführungsaufwand zu umgehen, wird in [244] eine PE-Tüte als Medium vorgeschlagen, in die die beiden Gase durch eine Spritze eingedüst werden. Zwar wird dadurch die Splittergefahr umgangen, das Befüllen einer Tüte mit Gas ist mechanisch jedoch kompliziert. Eigene Versuche mit PE-Tüten haben ebenfalls gezeigt, dass zur Zündung des Knallgasgemisches eine starke Lichtquelle benötigt wird, sodass die Leistung der verwendeten Lichtquellen nicht ausreichte, denn die meisten Festkunststoffe sind lichtstreuend.

„Am Beispiel PE heißt das: Plastik ist ein inhomogener Kunststoff, das heißt, die Raumfelder in der Matrix sind nicht gleich in der Moleküldichte. [...] Das Licht wird gestreut. [...] Exponentiell mit der Dicke ist sogar mit einer Extinktion durch Lichtstreuung zu rechnen, die bei PE je nach Lichtintensität und Mizellarstruktur bei etwa 10 bis 30 mm eintritt. Dann wird auch kein Streulicht mehr erkennbar durchgelassen und der Kunststoff dunkelt ab.“ [245]












Ein sicheres und gleichzeitig funktionelles Reaktionsgefäß stellt dagegen eine Spritze aus der Medizintechnik dar, die auch von *Full* [246] und von *Obendrauf* vorgeschlagen wird [247]. Diese lässt sich sehr einfach durch Low-Cost-Apparaturen mit den beiden Gasen befüllen, lässt sich luftdicht verschließen, berstet nicht bei der Explosion und streut eintreffendes Licht nur minimal. In der einschlägigen Literatur werden weiterhin verschiedene Lichtquellen diskutiert. So wird in [210, S. 155] und in [248] der Einsatz eines Lichtblitzes mittels Magnesiumverbrennung vorgeschlagen. Dieser lenkt jedoch stark von der eigentlichen Knallgasreaktion ab und führt, ganz abgesehen vom Gefahrenpotential, zu einer Verkomplizierung der Versuchsdurchführung. In [244] wird eine Blitzlampe als Lichtquelle vorgeschlagen, die in Elektronikfachgeschäften beziehungsweise Onlineshops ab 30 € erhältlich sind. Als kompakte Alternative kann jedoch auch ein Elektronenblitz genutzt werden, der in Digitalkameras oder externen Blitzgeräten eingebaut ist. In den Vorschriften [210, 246, 247] wird jedoch weder auf die Leistung des Blitzes, noch auf die notwendigen Kamera- beziehungsweise Blitzeinstellungen eingegangen. So zeigte sich, dass die Blitzleistung eines Smartphones nicht ausreicht, um das Gemisch zu zünden. Neupreise für externe, sogenannte Systemblitze liegen jenseits der 100 €, gebrauchte Blitze lassen sich jedoch schon für etwa 30 € erwerben. Zudem lassen sich gefärbte Glasscheiben um die Blitzeinheit spannen, womit die Farbe des auf das Knallgas treffenden Lichts verändert wird [247]. Dadurch ist es möglich, die Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichtes und damit den Zusammenhang zum Energieinhalt auf die Aktivierungsenergie aufzuzeigen. Nach eigenen Versuchen eignen sich jedoch auch UV-Taschenlampen, deren Hauptanwendungsgebiet im Geocaching liegt, zur Aktivierung. Im Online-Shop von *Dütsch* ist zudem eine LED-Batterie erhältlich, die Licht sechs verschiedener Wellenlängen emittieren kann, mit der die Aktivierung der Chlorknallgas-Reaktion ebenfalls möglich ist [249]. Alle bisher beschriebenen Lichtquellen sind für eine erfolgreiche Zündung auf eine unmittelbare Nähe zum Reaktionsgefäß angewiesen. Selbst Blitze mit hoher Leistung müssen sehr nah an das Reagenzglas, die PE-Tüte oder die Spritze gehalten werden. Um die Nähe zum Knallgas-Gemisch zu vergrößern wird daher die Verwendung eines blauen Laserpointers empfohlen, der die Möglichkeit bietet, die Reaktion aus einer Entfernung von bis zu 10 m zu initialisieren.

## Versuch 25: Die Chlorknallgas-Reaktion

Lehrerdemonstrationsexperiment

**Geräte:** 2 Reagenzgläser (16 x 160 mm) mit passenden Stopfen, 3 DWH, 2 2-mL-Spritzen, 9 Kanülen (1,2 x 40 mm), 4 10-mL-Spritzen mit Luer-Lock und passenden Stopfen, 2 30-mL-Spritzen mit Luer-Lock von BD<sup>10</sup>, 3 Kombi-Stopfen, 2 Spatel, 2 kleine Trichter, Pinzette, 2 Stative, 3 Klemmen, 3 Muffen, blauer Laserpointer (Wellenlänge: 405 nm)

<sup>10</sup>Spritzen anderer Hersteller unterscheiden sich in der Wanddicke beziehungsweise in der Materialzusammensetzung. Das kann zur Folge haben, dass nicht genügend Licht in das Innere des Spritzenkörpers gelangt und damit eine Aktivierung der Reaktion ausbleibt.

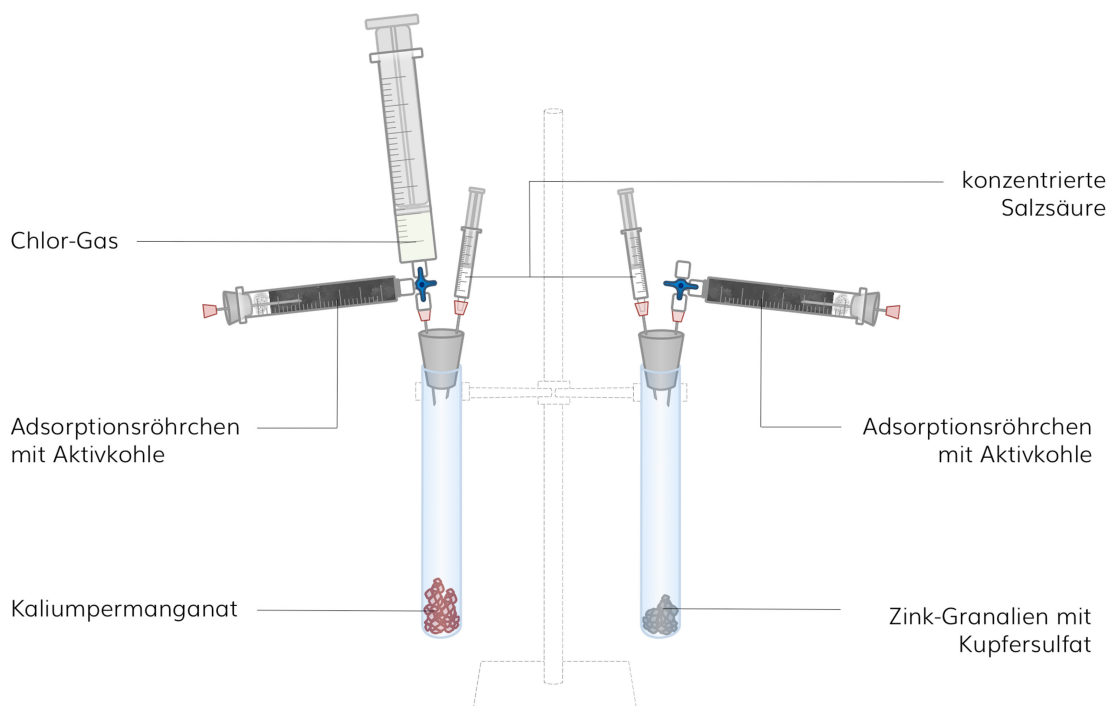
**Chemikalien:** Konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07 ], Kaliumpermanganat [GHS03 , GHS05 , GHS07 , GHS09 , Kupfersulfat-Pentahydrat [GHS05 , GHS07 , GHS09 , Zinkgranalien [GHS02 , GHS09 , Glaswolle, Aktivkohle

**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen)

**Vorbereitung:**

*A – Herstellung von Adsorptionsröhrchen*

Der Stempel einer 10-mL-Spritze wird entfernt und mit einer Pinzette wird etwas Glaswolle in die Spritze geschoben. Die Spritze wird nun mit Aktivkohle bis zur 10-mL-Marke gefüllt, mit etwas Glaswolle isoliert und mit einem Stopfen verschlossen. Abschließend durchbohrt man den Stopfen mit einer Kanüle. Auf diese Weise wird mit drei weiteren 10-mL-Spritzen verfahren. Zwei dieser Röhrchen werden als *Adsorptionsröhrchen* genutzt und bei den folgenden Schritten B und C benötigt. Die beiden anderen Röhrchen werden nach *Obendrauf* [247] als *Reduktionsröhrchen* eingesetzt und dienen dazu, Chlor, Wasserstoff oder Chlorwasserstoff zu verwerfen.



**Abb. 4.28:** Versuchsaufbau zur Vorbereitung – Versuch 25

*B – Darstellung von Chlor nach Obendrauf* [250], siehe Abb. 4.28

In ein Reagenzglas wird 2-3 cm hoch Kaliumpermanganat gegeben. Das Reagenzglas wird nun mit einem Stopfen verschlossen, durch den zwei Kanülen gebohrt wurden. Auf eine Kanüle wird ein DWH gedreht und an dessen seitlichen Ansatz ein Adsorptionsröhrchen befestigt. Der obere Ansatz bleibt noch frei. Der DWH wird so eingestellt, dass eine Verbindung zwischen Reagenzglas und dem freien Steckplatz am DWH besteht, nicht aber zum Adsorptionsröhrchen. Das Reagenzglas wird am Stativ eingespannt. Mit der 2-mL-Spritze werden 2 mL der konzentrierten Salzsäure aufgenommen und auf die zweite Kanüle gesteckt.

*C – Darstellung von Wasserstoff nach Obendrauf [250], siehe Abb. 4.28*

In ein Reagenzglas werden zehn Zinkgranalien und eine Spatelspitze Kupfersulfat gegeben. Das Reagenzglas wird nun mit einem Stopfen verschlossen, durch den zwei Kanülen gebohrt wurden. Auf eine Kanüle wird ein DWH gedreht, an dessen seitlichen Ansatz ein Adsorptionsröhrchen befestigt wird. An den oberen Anschluss wird nun eine 30-mL-Spritze gedreht. Der DWH wird so eingestellt, dass eine Verbindung zwischen Reagenzglas und der 30-mL-Spritze, nicht aber zum Adsorptionsröhrchen, besteht. Das Reagenzglas wird am Stativ eingespannt. Mit der 2-mL-Spritze werden 2 mL der konzentrierten Salzsäure aufgenommen und auf die zweite Kanüle gesteckt.

*D – Füllen des Gasraumes*

Durch langsames Hinzutropfen der Salzsäure zum Zink/Kupfersulfat wird Wasserstoff entwickelt. Nachdem 30 mL Gas aufgenommen worden sind, wird der DWH vom Reagenzglas zum Adsorptionsröhrchen geöffnet und die 30-mL-Spritze abgenommen. Das Wasserstoff-Reduktionsröhrchen wird nun auf die Spritze gesetzt und das aufgefangene Gas verworfen. Anschließend wird die 30-mL-Spritze auf den DWH zur Chlorgasherstellung gedreht und durch langsames Hinzutropfen der Salzsäure zum Kaliumpermanganat Chlorgas entwickelt. Nachdem 30 mL Gas aufgenommen wurden, wird der DWH wieder umgestellt und mit dem Chlor-Reduktionsröhrchen das aufgefangene Gas verworfen.

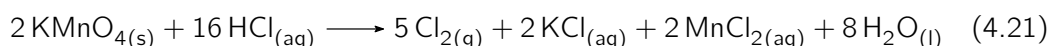
*E – Herstellung des Knallgas-Gemisches*

Die 30-mL-Spritze wird wieder auf den DWH zur Chlorgasentwicklung gedreht. Dieser wird nun so eingestellt, dass das Reagenzglas mit der 30-mL-Spritze verbunden ist und entstehendes Gas aufgefangen werden kann. Durch abermals langsames Zutropfen der Salzsäure werden 5 mL Chlor aufgenommen. Der DWH wird in Richtung des Adsorptionsröhrchens geöffnet, die Spritze abgedreht und am oberen Anschluss des DWH zur Wasserstoffherstellung angebracht. Durch langsames Hinzutropfen der Salzsäure zum Zink/Kupfersulfat werden weitere 5 mL Wasserstoff entwickelt, sodass in der Spritze ein Chlor-Wasserstoff-Gemisch im stöchiometrischen Verhältnis entsteht. Der DWH wird in Richtung des Adsorptionsröhrchens geöffnet, die Spritze abgedreht und mit einem Kombi-Stopfen verschlossen.

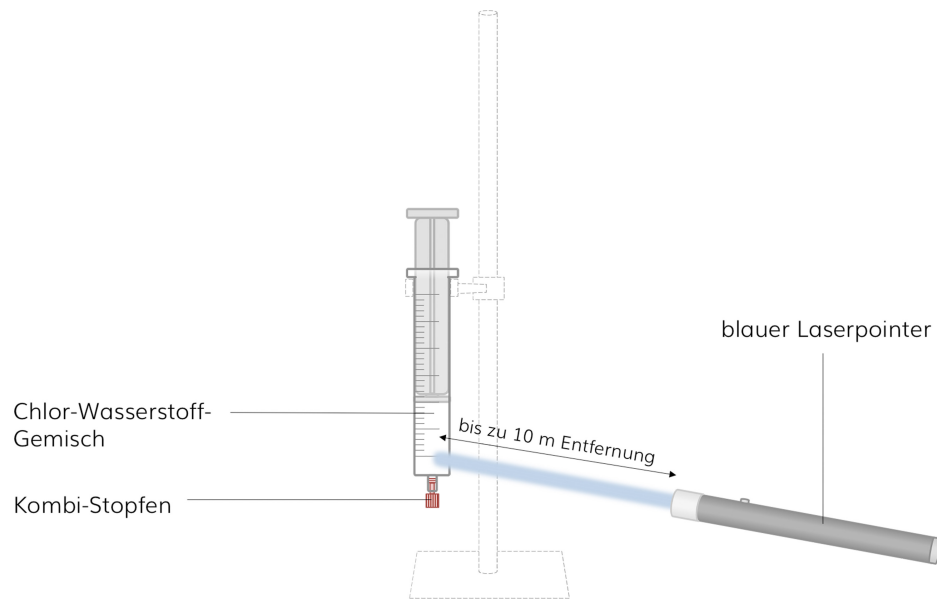
**Durchführung<sup>11</sup>:** Die mit Chlor-Wasserstoff-Gemisch gefüllte Spritze wird senkrecht, mit dem **Stempel nach oben**, in ein Stativ eingespannt und auf den Fußboden gestellt, siehe Abb. 4.29. Es ist darauf zu achten, dass der nach oben schießende Stempel nicht auf eine Lampe oder einen anderen, leicht zerstörbaren Gegenstand treffen kann. Mit dem Laserpointer kann das Gemisch nun aus einer Entfernung von bis zu 10 m durch Beleuchten des Spritzenkörpers gezündet werden. Sollte das Gemisch wider Erwarten nicht zünden, dann haben sich die beiden Gase schon umgesetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Chlor durch Licht in einen aktiven Zustand versetzt wird und sogar im Dunkeln eine langsame Reaktion einsetzt [247].

**Beobachtungen:** In dem Moment, in dem der Laser den Spritzenkörper trifft, knallt es laut und der Stempel fliegt explosionsartig nach oben. Die Spritze fühlt sich warm an und eine weiße Trübung im Spritzenkörper ist zu erkennen.

**Fachliche Auswertung:** Die Chlorknallgas-Reaktion ist zunächst auf die beiden Ausgangsstoffe angewiesen, die zuvor synthetisiert werden. Chlor wird dabei aus der Reaktion von Kaliumpermanganat mit Salzsäure dargestellt.

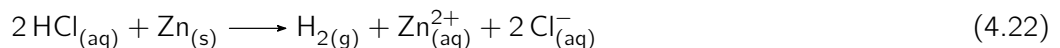


<sup>11</sup>Nicht im Abzug durchführen!



**Abb. 4.29:** Versuchsaufbau zur Zündung – Versuch 25

Wasserstoff wird ebenfalls durch eine Redoxreaktion erzeugt. Zink und Salzsäure setzen sich dabei nach folgender Reaktion um:



Aufgrund der hohen Überspannung von Wasserstoff an Zink scheidet sich dieser nur langsam und mit starker Verzögerung ab. Aus diesem Grund wird zu Beginn Kupfersulfat hinzugegeben, das sich nun löst und damit hydratisierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Lösung gebildet werden. Da Kupfer edler als Zink ist, scheidet sich elementares Kupfer an der Oberfläche des Zinks ab, wobei  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Lösung gehen. Die Überspannung von Wasserstoff an Kupfer ist sehr viel geringer als an Zink, weshalb die Bildung von Wasserstoff nun viel schneller einsetzt. Kupfer nimmt an der Gasbildung damit nur die Rolle des Elektronenüberträgers ein. Es reagieren immer noch Zink und Salzsäure miteinander.

Chlor und Wasserstoff bilden ein metastabiles System, dessen kinetische Hemmung durch die Zufuhr der notwendigen Aktivierungsenergie überwunden werden kann. Die Zündung kann prinzipiell durch Wärme, aber auch durch Licht erfolgen. Trifft nun hochenergetisches Licht auf ein Chlormolekül, so kann die kovalente Bindung zwischen den Chlor-Atomen gespalten werden. Als Folge entstehen zwei reaktive Chlor-Radikale (*Kettenstart*).



Diese können mit Wasserstoffmolekülen reagieren, wobei Chlorwasserstoff-Moleküle und Wasserstoff-Radikale entstehen. Letztere reagieren mit Chlor-Molekülen, wobei wieder Chlorwasserstoff und Chlor-Radikale gebildet werden (*Kettenfortpflanzung*).



Ein *Kettenabbruch* findet statt, wenn Radikale miteinander reagieren. Der entstehende Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, das durch die Bildung feiner Tropfen als weißer Nebel sichtbar wird.





Zur Energetik der Reaktion: Um die Chloratome des Moleküls voneinander zu trennen, muss die molare Dissoziationsenthalpie  $\Delta_D H_m$  von  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$  aufgewandt werden [116]. Aus dieser kann die Energie berechnet werden, die notwendig ist, um ein Chlormolekül zu spalten. Stellt man nun das Planck-Einstein-Gesetz, siehe Gl. 4.31, nach der Frequenz um, so lässt sich mit Hilfe dieser die notwendige Wellenlänge des Lichtes zur homolytischen Spaltung der kovalenten Bindung des Chlormoleküls berechnen [247], siehe Gl. 4.34.

$$\Delta_D H = \frac{\Delta_D H_m}{N_A} \quad (4.29)$$

$$\Delta_D H = \frac{243 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{6,0223 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = 4,0345 \cdot 10^{-22} \text{ kJ} = 4,0345 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (4.30)$$

$$E = h\nu \rightsquigarrow \nu = \frac{E}{h} \quad (4.31)$$

$$\nu = \frac{4,0345 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = 6,088 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} \quad (4.32)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \rightsquigarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (4.33)$$

$$\lambda = \frac{2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{6,088 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}} = 4,9244 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 492,44 \text{ nm} \quad (4.34)$$

Aus der Rechnung folgt, dass die Wellenlänge des zu aktivierenden Lichts 492,44 nm nicht überschreiten darf. Der blaue Laserpointer liegt mit einer Wellenlänge von 405 nm deutlich unter dieser Grenze. Die Reaktion der beiden Gase ist stark exotherm, was aus der Erwärmung des Spritzenkörpers hervorgeht. Die molare Reaktionsenthalpie beträgt  $-184 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Wesentliche Lerninhalte:** Mit der Chlorknallgas-Reaktion lernen die Schüler eine Reaktion kennen, die durch (blaues) Licht aktiviert werden kann. Dieses regt Chlor und Wasserstoff so stark an, dass sie miteinander reagieren, sich verbinden und Chlorwasserstoff bilden.

**Didaktische Anmerkungen:** Durch Eindüsen des Reaktionsproduktes in mit Indikator versetztes Wasser können Chlorwasserstoff und seine saure Eigenschaft nachgewiesen werden. *Obendrauf* schlägt vor, das Gas in der Spritze zu belassen und den Indikator aufzusaugen [247]. Dadurch wird der Spritzenkörper allerdings feucht und steht damit nicht für einen weiteren Durchgang zur Verfügung. In der Sekundarstufe II kann die Chlorknallgas-Reaktion in der Spritze genutzt werden, um eine Explosion ohne Volumenarbeit zu thematisieren, siehe dazu S. 206. Neben dem blauen Laserpointer mit einer Wellenlänge von 405 nm sind Laserpointer der Farben Grün und Rot mit einer jeweiligen Wellenlänge von 532 beziehungsweise 650 nm erhältlich. Damit kann gezeigt werden, dass Photonen unterschiedlicher Wellenlänge unterschiedliche Energien besitzen, da die Reaktion nur durch den blauen Laser aktiviert werden kann, siehe S. 187.

#### 4.3.4 Energetische Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen

Dass sich eine chemische Reaktion von einer Aggregatzustandsänderung nicht hinsichtlich der Reversibilität abgegrenzt lässt, ist zwar Schwerpunkt der Sekundarstufe II im Themengebiet des 'Chemischen Gleichgewichts'. Dennoch sollte die chemische Reaktion nicht als *one-way-reaction* eingeführt werden. Im folgenden Versuch wird ein geschlossener Versuchsaufbau vorgestellt, um die Reversibilität der Reaktion von Kupfersulfat mit Wasser zu verdeutlichen.

## Versuch 26: Die umkehrbare Reaktion des Kupfersulfats

Schülerexperiment nach einer Idee von Witt

**Geräte:** Reagenzglas (16 x 160 mm), Glasstab, Trichter, Spatel, kleiner Luftballon, Brenner, Feuerzeug, Stativ, Muffe, Klemme, Pinzette

**Chemikalien:** Kupfersulfat-Pentahydrat [GHS05 , GHS07 , GHS09 ], Watesmo-Papier

**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle)

**Vorbereitung:** Zunächst muss das Reagenzglas wie in der Abb. 4.30 gebogen werden. Dazu wird die nicht-leuchtende Brennerflamme eingestellt und das Reagenzglas mittig in die Flamme gehalten. Mit Hilfe des Glasstabes wird das Reagenzglas unter langsamen Drehen in der Brennerflamme gebogen. Anschließend lässt man das Reagenzglas erkalten.

**Durchführung:** In das Reagenzglas wird ein Spatellöffel (etwa 1 cm hoch) Kupfersulfat-Pentahydrat gegeben und anschließend wie in Abb. 4.30 eingespannt. Die Öffnung des Reagenzglases wird durch Überstülpen eines Luftballons verschlossen.

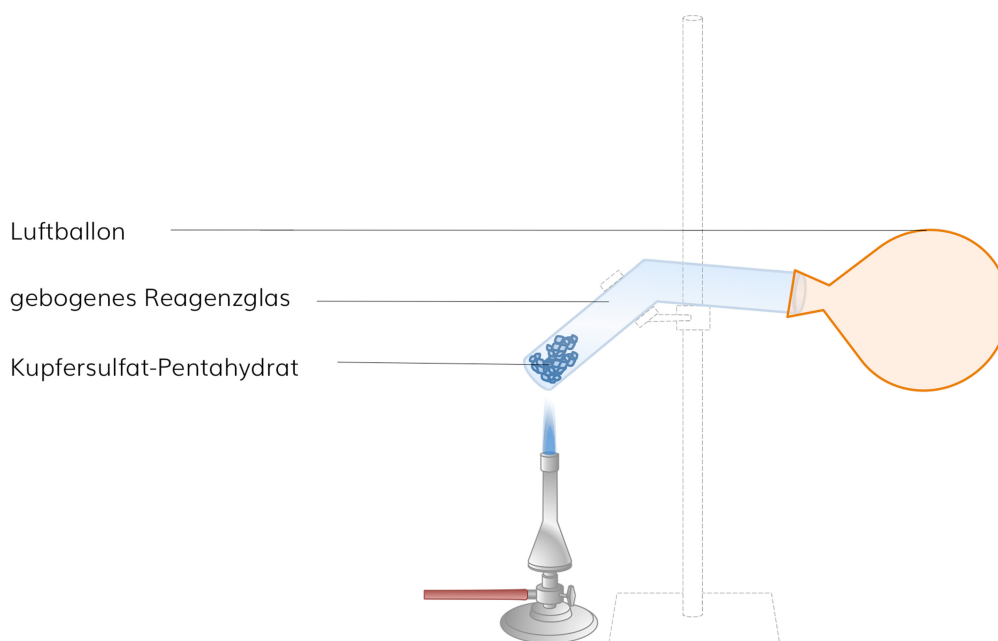
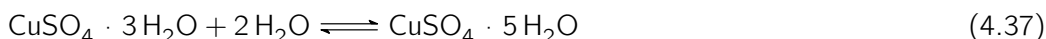
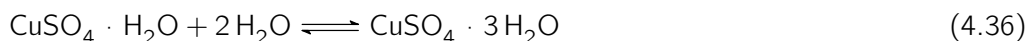


Abb. 4.30: Versuchsaufbau – Versuch 26

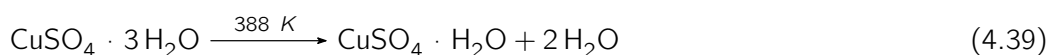
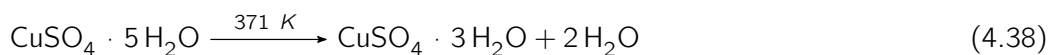
Mit der nicht-leuchtenden Brennerflamme wird das Kupfersulfat-Pentahydrat vorsichtig und gleichmäßig erhitzt, bis es seine Farbe vollständig zu Weiß geändert hat. Anschließend lässt man das Reagenzglas abkühlen. Nun folgt die Umkehrung der Reaktion: Die Klemme wird gelockert, sodass sich das Reagenzglas drehen lässt und die Flüssigkeit aus dem Luftballon zum weißen Kupfersulfat gelangen kann. Mit der Hand wird die Temperatur des Reagenzglases getestet. Abschließend wird der Luftballon von der Reagenzglasöffnung entfernt und die Flüssigkeit mit Watesmo-Papier untersucht.

**Beobachtungen:** Kupfersulfat-Pentahydrat ist ein blauer, kristalliner Feststoff. Durch das Erhitzen mit dem Brenner beschlägt das Reagenzglas und eine farblose Flüssigkeit bildet sich an der Reagenzglaswand, die in den Luftballon hinein fließt. Dabei färbt sich das Kupfersulfat weiß. Nach der Abkühlung wird das Reagenzglas so gedreht, dass die farblose Flüssigkeit zurück zum Kupfersulfat fließen kann. Sobald sich beide Stoffe berühren, bildet sich wieder blaues Kupfersulfat und das Reagenzglas wird spürbar warm. Das Watesmo-Papier färbt sich bei Berührung mit der farblosen Flüssigkeit blau.

**Fachliche Auswertung:** Wasserfreies Kupfersulfat ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der bereits mit dem Wasser der Luft schrittweise zum blauen Kupfersulfat-Pentahydrat reagiert [119, S. 214]. Diese Reaktionen stellen allesamt Gleichgewichtsreaktionen dar (siehe Gl. 4.35-4.37), wobei der jeweilige Schritt der Wasseraufnahme exotherm, der Schritt der Wasserabgabe endotherm verläuft. Durch die Energiezufuhr verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des wasserfreien Kupfersulfats, worauf das dabei freiwerdende Wasser an der Reagenzglaswand kondensiert und sich im Luftballon sammelt. Mit Watesmo-Papier kann das Kristallwasser nachgewiesen werden.



DTA-Analysen haben ergeben, dass die Wassermoleküle durch Erhitzen von Kupfersulfat-Pentahydrat ebenfalls schrittweise und erst ab bestimmten Temperaturen (siehe Gl. 4.38-4.40) aus dem Kristallgitter herausgelöst werden [5, S. 297]. Das dabei entstehende wasserfreie Kupfersulfat erscheint durch Effekte der Thermochromie bei hohen Temperaturen gelblich [156].



**Wesentliche Lerninhalte:** Es gibt chemische Reaktionen, die sich umkehren lassen. Ein wesentliches Kriterium für die Umkehrbarkeit auf Teilchenebene ist, dass alle Reaktionsprodukte aufgefangen werden, damit sie wieder zu den Ausgangsstoffen zurück reagieren können. Für die Energetik bedeutet das: Ist die Hinreaktion endotherm, dann ist die Rückreaktion exotherm. Dies kann in Form eines Enthalpiediagramms dargestellt werden, wie in Abb. 3.8 auf S. 83 gezeigt ist.




## 4.4 Säuren, Laugen und Salze

Im Themengebiet der Säuren, Laugen und Salze liegt der Fokus weniger auf Energieumwandlungen chemischer Reaktionen. Es ist trotzdem möglich und sinnvoll auch in dieser Unterrichtseinheit auf Wärmeeffekte bei Verdünnungs- oder Neutralisationsreaktionen einzugehen, weil diese auch im Alltag eine Rolle spielen können. Dazu eignet sich die Wärmebildkamera Flir One™, wie in den folgenden Versuchen beschrieben wird.

### Versuch 27: Verdünnungswärme von Säuren und Basen

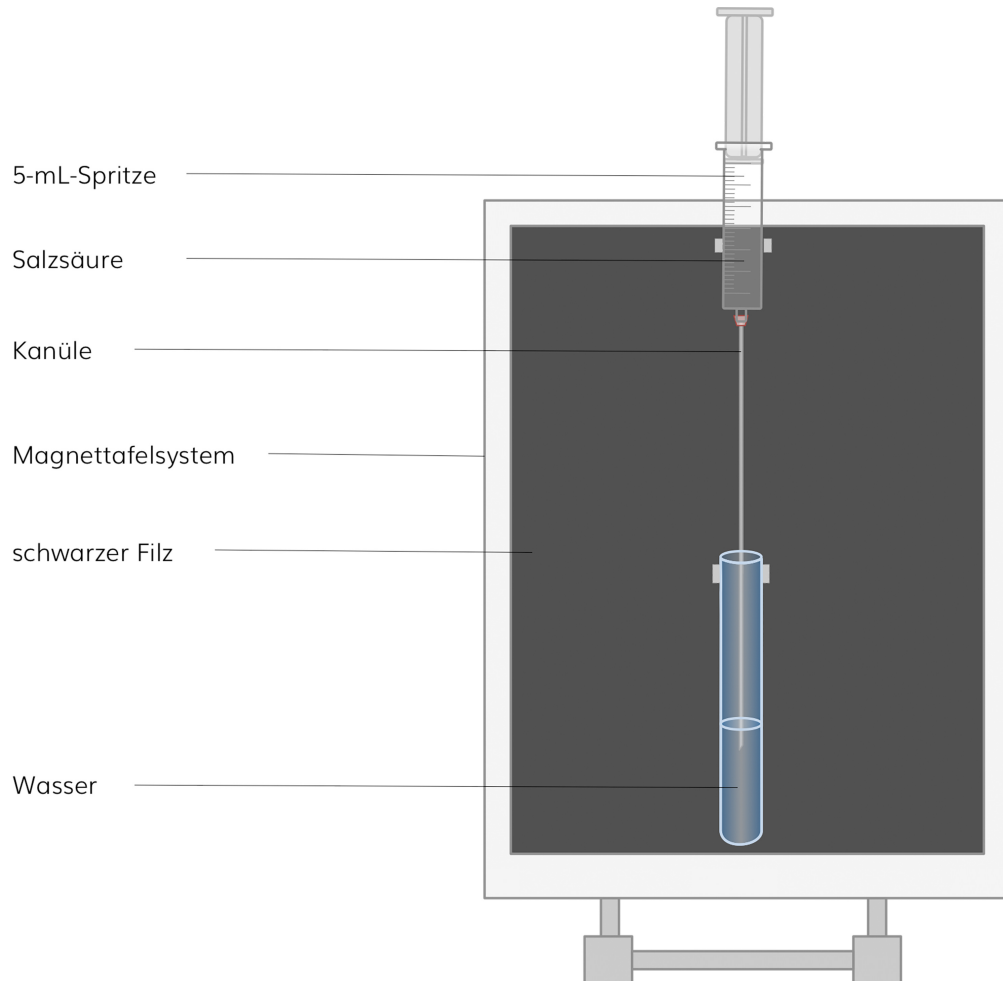
Lehrerdemonstrationsexperiment

**Geräte:** 2 Reagenzgläser (16 x 160 mm), 2 5-mL-Spritzen, 2 Kanülen (0,8 x 120 mm), Pipette, 3 100-mL-Bechergläser, Magnettafelsystem, Klemme mit Metallfassung, Klemme mit Plastikfassung, schwarzer Hintergrund, Schere, schwarzes Papier, Kamera-Stativ, Stativhalterung für ein Smartphone, Smartphone, Wärmebildkamera Flir One™

**Chemikalien:** Konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07  ], konzentrierte Natronlauge (> 30 %)[GHS05  ], Wasser

**Entsorgung:** 1. Neutralisation 2. GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Aus dem Papier wird ein Kreis ausgeschnitten, dessen Durchmesser dem Magneten der Klemme mit der Plastikfassung entspricht. Dieser wird anschließend so am Magneten festgeklemmt, dass in der Aufsicht keine metallischen Teile der Klemme mehr sichtbar sind. Das Reagenzglas wird nun wie in Abb. 4.31 mit der Plastikklemme am Hintergrund positioniert und zu einem Drittel mit Wasser gefüllt.

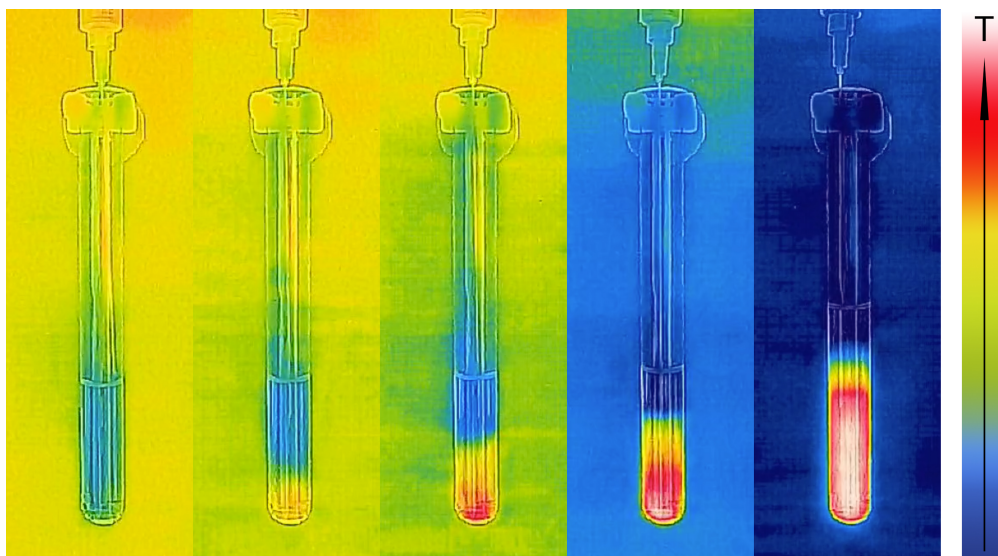


**Abb. 4.31:** Versuchsaufbau – Versuch 27

Auf die 5-mL-Spritze wird die Kanüle gedreht, mit der anschließend 4 mL konzentrierte Salzsäure aufgenommen werden. Die Spritze wird nun genau senkrecht über dem Reagenzglas eingespannt. Dabei ragt die Kanüle bis etwa **1 cm tief in das Wasser** hinein. Die Wärmebildkamera wird eingeschaltet und die Videoaufnahme gestartet. Dabei ist darauf zu achten, dass das Blickfeld der Kamera auf das Reagenzglas gerichtet und die eigene Hand am Stempel der Spritze nicht sichtbar ist. Nun wird langsam Salzsäure zum Wasser gegeben. Nachdem die gesamte Salzsäure zum Wasser hinzu gegeben wurde, wird die Videoaufnahme beendet. In einem weiteren Durchgang wird in der beschriebenen Vorgehensweise die Wärmeentwicklung bei der Verdünnung konzentrierter Natronlauge untersucht. Statt Salzsäure kommen 4 mL Natronlauge zum Einsatz.

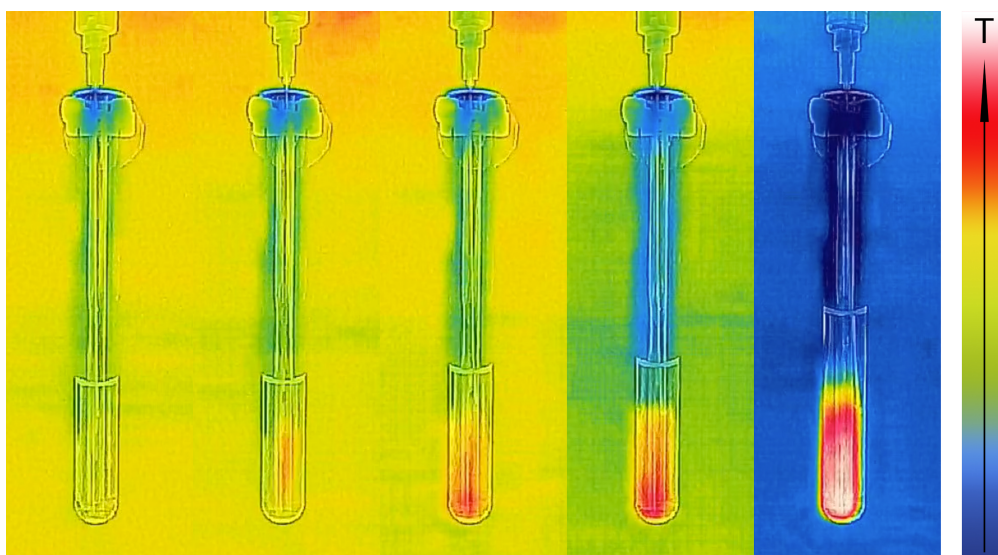
**Beobachtungen:** Beim langsamen Eindüsen der farblosen Salzsäure zum Wasser sind Schlieren im Wasser zu erkennen. Das Video der Wärmebildkamera zeigt schon nach geringsten Mengen Salzsäure im Wasser einen Temperaturanstieg. Je mehr Salzsäure hinzugegeben wird, desto größer wird der Wärmebereich, siehe Abb. 4.32. Auch beim Eindüsen der farblosen Natronlauge sind im Wasser Schlieren sichtbar.

Wie die Abb. 4.33 zeigt, ist schon nach wenigen Tropfen Natronlauge ein Temperaturanstieg im Wasser zu erkennen, der mit zunehmender Menge an Natronlauge ebenfalls immer größer wird.



**Abb. 4.32:** Wärmebildaufnahme der Verdünnungswärme konzentrierter Salzsäure

**Fachliche Auswertung:** Aus den Wärmebildaufnahmen der Abb. 4.32 und 4.33 geht hervor, dass es sich bei der Verdünnung von konzentrierte Salzsäure beziehungsweise Natronlauge um exotherme Reaktionen handelt. Schon wenige Milliliter der beiden Lösungen erzeugen in Wasser eine sichtbare Wärmetönung, die man auch als *Verdünnungsenthalpie* bezeichnet. Weil die Dichten der konzertierten Lösungen größer sind als die des Wassers, bilden sich Schlieren im Wasser, wobei die Säure beziehungsweise Base nach unten sinkt und es dann allmählich zur Verdünnung kommt.



**Abb. 4.33:** Wärmebildaufnahme der Verdünnungswärme konzentrierter Natronlauge

**Wesentliche Lerninhalte:** Bei der Verdünnung einer konzentrierten Säure beziehungsweise Base wird sehr viel Energie in Form von Wärme freigesetzt, die als *Verdünnungsenthalpie* bezeichnet wird. Die Verdünnung einer Säure, aber auch einer Base, sollte daher immer durch Vorlage des Wassers stattfinden. Im umgekehrten Fall würde die freiwerdende Wärme

das zugegebene Wasser derart schnell erhitzen, dass es lokal zu Sieden und damit zu Spritzen beginnen würde, wobei stark ätzende Säure oder Base die Haut oder die Augen treffen könnte.

### Versuch 28: Neutralisationswärme sichtbar gemacht

Demonstrationsexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 27)

**Chemikalien:** Salzsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 , GHS07  ], Natronlauge (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05  ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die Durchführung entspricht im Wesentlichen dem Versuch 27, allerdings ragt die Kanüle etwa 2 cm **über dem Flüssigkeitsstand** in das Reagenzglas hinein<sup>12</sup>.

**Beobachtungen:** Beim langsamen Hinzutropfen der farblosen Salzsäure zur farblosen Natronlauge sind keine Veränderungen sichtbar, siehe Abb. 4.34.

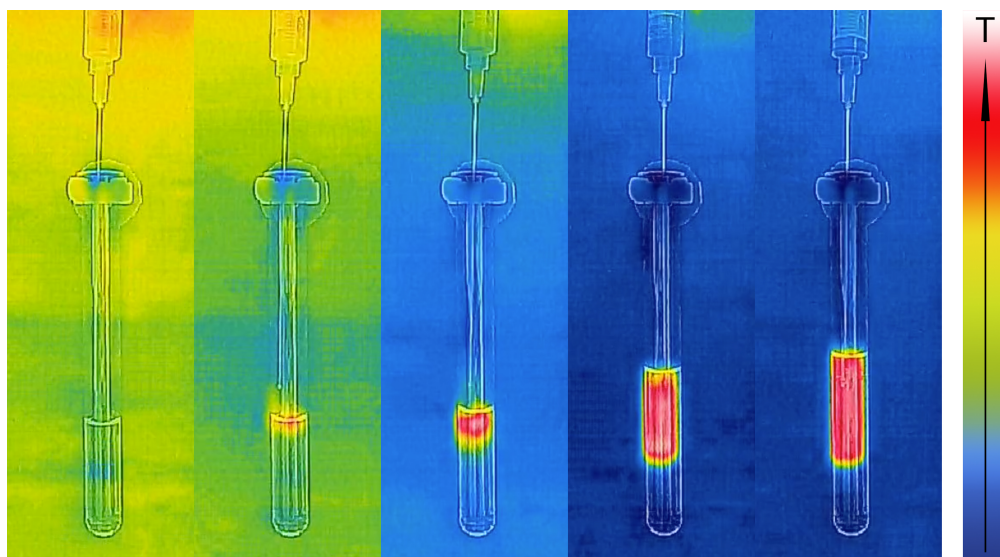


Abb. 4.34: Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure

Das Video der Wärmebildkamera zeigt jedoch schon nach wenigen Tropfen Salzsäure einen Temperaturanstieg im oberen Teil der Natronlauge. Je mehr Salzsäure hinzu getropft wird, desto größer wird der Wärmebereich.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Aus den Wärmebildaufnahmen der Reaktion von Salzsäure und Natronlauge geht hervor, dass es sich bei der Neutralisation um eine exotherme Reaktion handelt. Nach der Säure-Base-Theorie von *Brønsted* kann die Neutralisationsreaktion auf die Reaktion eines Oxidanium-Ions mit einem Hydroxid-Ion zu zwei Wassermolekülen reduziert werden, siehe Gl. 4.41.



<sup>12</sup>Bei der Durchführung ist darauf zu achten, dass sich in der Spritze stets die Salzsäure befindet. Legt man alternativ die Salzsäure vor und tropft Natronlauge hinzu, entwickelt sich aufgrund der höheren Dichte der Natronlauge die Wärme am Reagenzglasboden. Dieser zusätzliche Effekt lenkt vom eigentlichen Geschehen ab.

---

## Energetik in der Sekundarstufe II

---

In diesem Kapitel wird eine geschlossene Unterrichtseinheit zur chemischen Energetik vorgestellt, deren Grundzüge bereits in Kapitel 3 beschrieben wurden. Es wird nicht wie üblich mit der Einführung der Inneren Energie begonnen. Stattdessen wird die bereits bekannte Enthalpie durch den direkten Einstieg in die Thermochemie weiter ausdifferenziert. Zur inhaltlichen Einführung werden den nun folgenden, ausführlichen Experimentieranleitungen fachliche Grundlagen vorangestellt. Daraus werden anschließend wesentliche Lerninhalte für die Schüler abgeleitet.

Übergänge und Ergänzungen zu oder zwischen den Experimenten sind wie im vorherigen Kapitel grau hinterlegt.

### 5.1 Kalorimetrie

Nach dem Einstieg in die Unterrichtseinheit, der sich der Frage nach der Messung des Energieumsatz einer chemischen Reaktion widmet, startet inhaltlich die Kalorimetrie, die auch als *Lehre von der Messung von Wärmemengen* bezeichnet wird [251]. Der Wortstamm *calor* entspringt dem Lateinischen für Wärme [252]. Man war sogar bis zum 18. Jahrhundert davon überzeugt, dass die Wärme ein gewichtsloser Stoff sei, den man als 'Caloricum' oder auch 'Phlogiston' bezeichnete [253]. Heute wird die Wissenschaft vom Wärmetransport bei physikalischen und chemischen Prozessen als Kalorimetrie definiert, das zugehörige Messgerät nennt man Kalorimeter [84, S. 55]. Mit Letzteren können unter anderem spezifische Wärmekapazitäten, Umwandlungs-, Mischungs- oder Verbrennungswärmen experimentell bestimmt werden, wobei Kalorimeter nach dem Messprinzip, der Arbeitsweise oder der Konstruktion eingeteilt werden können. Das am häufigsten genutzte Kalorimeter ist das sogenannte adiabatische Bombenkalorimeter, bei dem das Systemvolumen konstant bleibt und daher für hohe Drücke ausgelegt ist. Die Bombe selbst wird von Wasser umgeben, dessen Temperatur über den Messzeitraum gemessen wird. Aus der Temperaturänderung des Wassers kann über die Grundgleichung der Wärmelehre, siehe Gl. 5.1, die von der Reaktion auf das Wasser übertragene Wärmemenge  $Q$  berechnet werden, wobei auch die Masse  $m$  des Wassers einbezogen wird.

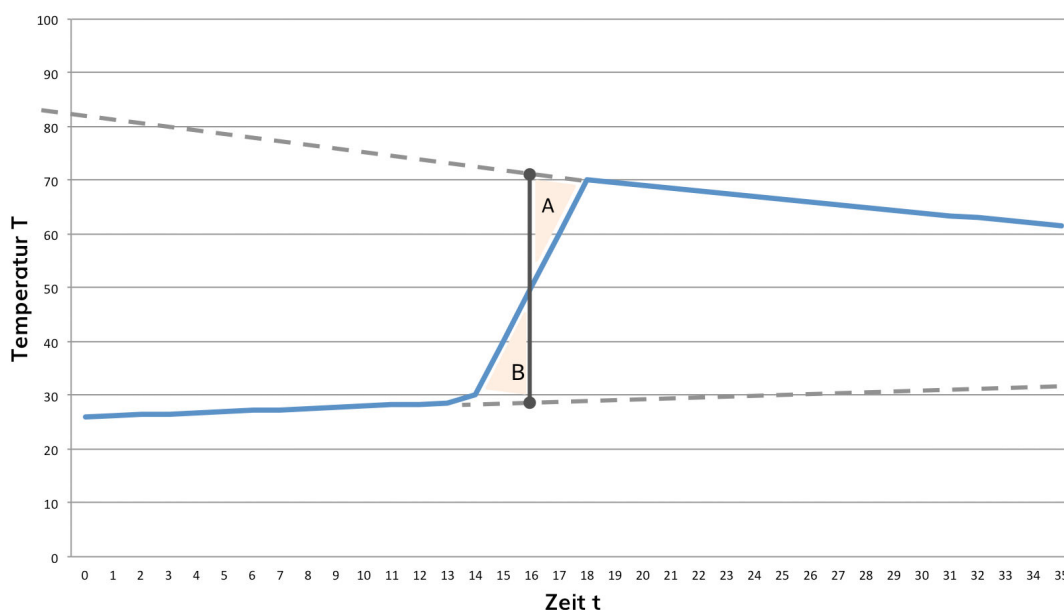
$$Q = C \cdot m \cdot \Delta T \quad (5.1)$$

Auf die beschriebene Weise ist es zwar möglich, die praktisch messbare Wärmemenge zu berechnen, die im gegebenen Messzeitraum und mit den zur Verfügung stehenden Messin-

strumenten detektiert werden kann. Im Zeitraum selbst wird jedoch auch eine unerwünschte Wärmemenge aus der Umgebung auf das Kalorimeter übertragen (oder umgekehrt) [254]. Zur Auswertung einer kalorimetrischen Messung überführt man diese daher aus dem Realexperiment in ein Gedankenexperiment und gliedert die Messung in drei Abschnitte.

1. Temperaturmessung vor der Umsetzung in einem festgelegten Intervall
2. Temperaturmessung während der Umsetzung bis das Maximum erreicht ist
3. Temperaturmessung nach der Umsetzung in einem festgelegten Intervall

Die Abschnitte sind auch in der beispielhaften Auftragung einer fiktiven kalorimetrischen Messung in Abb. 5.1 zu erkennen. Da die Wärmemenge, die während der Messung an die Umgebung abgegeben beziehungsweise von dieser aufgenommen wird, nicht bestimmt werden kann, wird im Gedankenexperiment angenommen, dass der gesamte Wärmeumsatz schlagartig passiert. Dazu verlängert man, wie in der Abbildung zu erkennen ist, die Abschnitte vor und nach dem Temperatursprung.

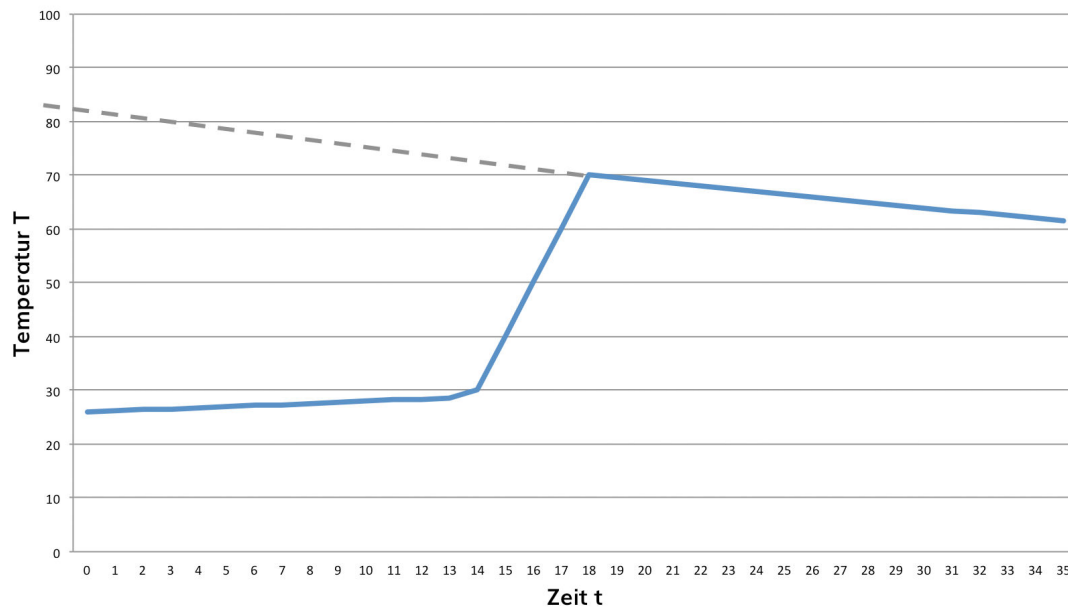


**Abb. 5.1:** Extrapolation einer kalorimetrischen Messung

Nun legt man eine vertikale Gerade an den Kurvenverlauf, die so positioniert wird, dass die beiden Flächen A und B gleich groß sind. Die Schnittpunkte mit der Messkurve beziehungsweise mit ihren Verlängerungen können nun genutzt werden, um die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  der Messung zu bestimmen. Die mathematische Begründung für dieses Verfahren kann beispielsweise in [254, S. 4] genau nachgelesen werden.

Im Chemieunterricht der Sekundarstufe II ist die beschriebene Vorgehensweise jedoch nicht oder nur schwierig umzusetzen. Denn einerseits haben Schulen selten adiabatische Bombenkalorimeter. Andererseits nimmt die mathematische Auswertung sehr viel Zeit und geistige Kraft in Anspruch. Es ist daher sinnvoll, kein adiabatisches Bombenkalorimeter zu nutzen, sondern ein isobares Kalorimeter, mit dem Enthalpieänderungen gemessen werden können. Um die Auswertung einfach zu halten, entschied sich *Melle* dafür, die Extrapolation der erhaltenen Messwerte auf die in der Abb. 5.2 gezeigte Weise zu reduzieren. Der Schnittpunkt der extrapolierten Abkühlkurve entspricht im gezeigten Beispiel der maximalen Temperatur.





**Abb. 5.2:** Extrapolation einer kalorimetrischen Messung nach *Melle* [137]

Aus Sicht des Autors ist jedoch auch diese Auswertung noch immer zu kompliziert für Schüler. Daher wurde nach einem geeigneten Gefäß für ein Schul-Kalorimeter gesucht, das einen möglichst geringen Wärmeaustausch mit der Umgebung eingeht und damit auf eine Extrapolation der Messwerte verzichtet werden kann. Der doppelwandige Trinkbecher *aladdin*<sup>®</sup>, der in Abb. 5.3 dargestellt ist, hat sich dafür als geeignet herausgestellt. Der Trinkbecher ist transparent, wodurch darin ablaufende Reaktionen von außen beobachten werden können. Um nun erste kalorimetrische Versuche in dem Becher ablaufen zu lassen, muss jedoch zunächst die spezifische Wärmekapazität des Wassers bestimmt werden.



**Abb. 5.3:** Doppelwandiger Trinkbecher *aladdin*<sup>®</sup>

### 5.1.1 Die spezifische Wärmekapazität

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck ( $C_p$ ) ergibt sich aus dem totalen Differential der Enthalpie<sup>1</sup>:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \cdot dp \quad (5.2)$$

Unter der Annahme, dass der Druck  $p$  konstant ist, folgt:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT \quad (5.3)$$

Als Wärmekapazität bei konstantem Druck wird nun die partielle Ableitung der Enthalpie zur Temperatur bei konstantem Druck bezeichnet:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.4)$$

Daraus geht hervor, dass die Wärmekapazität eines Stoffes von der Temperatur abhängt. Bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien wird jedoch zur Vereinfachung angenommen, dass diese über einen größeren Bereich konstant ist. Damit gilt:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{Q_p}{\Delta T} \quad (5.5)$$

#### Wesentliche, zu vermittelnde Inhalte

Da der Unterschied zwischen der Wärmekapazität bei konstantem Volumen und der Wärmekapazität bei konstantem Druck keine wesentliche Bedeutung in Chemieunterricht spielt, rät der Autor davon ab, diesen zu thematisieren. Ziel sollte es vielmehr sein, dass Schüler verstehen, dass zur Bestimmung von molaren Reaktionsenthalpien die Wärmekapazität des umgebenden Mediums (oder des Reaktionsgemisches selbst) bekannt sein muss, wobei die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck gemeint ist. Für diese wird vom Autor die folgende, vereinfachte Definition vorgeschlagen:

Die spezifische Wärmekapazität entspricht der Energiemenge, die 1 g eines Stoffes um 1 K erwärmt.

**Experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität:** Einem Stoff wird zunächst eine definierte Energiemenge in Form von Wärme zugeführt und anschließend die resultierende Temperaturänderung gemessen. Die praktische Umsetzung bei der Bestimmung der Wärmekapazität von Lösungen erfolgt häufig durch eine Heizwendel, durch die ein elektrischer Strom mit bekannter Spannung und Stromstärke fließt. Zur Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass die gesamte zugeführte elektrische Energie in Form von Wärme an das umgebende Medium abgegeben wird.

*Wedler: „Die von der Heizspirale abgegebene Wärmemenge hängt von der Stromstärke  $I$  (in Ampere, A), der elektrischen Spannung  $U$  der Spannungsquelle (in Volt, V) und der Zeitspanne  $t$  des Stromflusses (in Sekunden, s) ab.“ [83, S. 90]*

<sup>1</sup>Auf die gleiche Weise wird aus dem totalen Differential der Inneren Energie  $U$  die Wärmekapazität bei konstantem Volumen erhalten.

Daraus ergibt sich der folgende **Energieansatz**:

$$\text{Elektrische Energie} = \text{Wärmeenergie}$$

Durch Einsetzen der mathematischen Symbole für die elektrische Energie und die Wärmeenergie erhält man Gl. 5.6.

$$W_{el} = Q_p \quad (5.6)$$

Die in einer bestimmten Zeit durch einen Leiter fließende Energie in Form des elektrischen Stroms entspricht der elektrischen Arbeit  $W_{el}$ , die nach Gl. 5.7 dem Produkt aus Spannung, Stromstärke und Zeit entspricht.

$$W_{el} = U \cdot I \cdot t \quad (5.7)$$

Der in einem elektrischen Leiter fließende Strom 'erzeugt' nach dem Stromwärmegesetz die Wärmeenergie  $Q$ , die vom umgebenden Medium aufgenommen und nach der allgemeinen Definition der Wärmelehre nach Gl. 5.8 berechnet wird.

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (5.8)$$

Durch Einsetzen der beiden Definitionen 5.7 und 5.8 in Gl. 5.6 kann die spezifische Wärmekapazität einer Stoffportion wie folgt berechnet werden.

$$U \cdot I \cdot t = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (5.9)$$

$$c_p = \frac{U \cdot I \cdot t}{m \cdot \Delta T} \quad (5.10)$$

## Versuch 29: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Reisetachsieder *Rommelsbacher RT350*, Energiekostenzähler *ELV Energy Master Basic*, Steckdosenadapter mit Schalter, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), Schlauchklemme, Stoppuhr, Taschenrechner, laminiertes Deckel (für den Bau werden benötigt: DIN-A4-Papier, Schere, Laminier-Gerät)

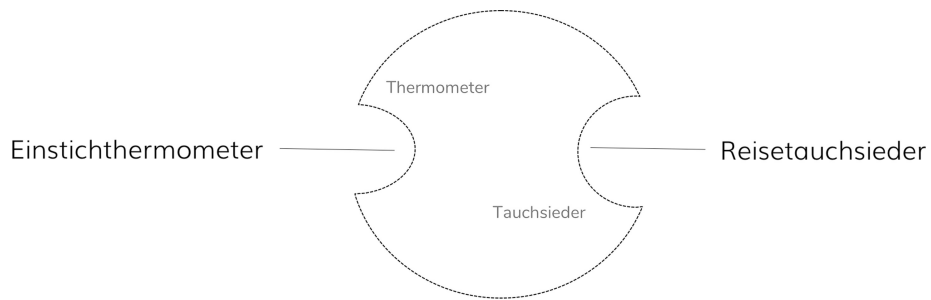
**Chemikalien:** Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Der Deckel des doppelwandigen Trinkbechers aladdin<sup>®</sup> wird abgeschraubt und beiseite gelegt, da das Thermometer und der Reisetachsieder nicht durch die Öffnung des Deckels passen. Daher wird ein Deckel aus Papier zurechtgeschnitten, der den Energieaustausch mit der Umgebung reduziert. Dieser wird schematisch in Abb. 5.4 gezeigt. Um die Haltbarkeit des Deckels zu erhöhen, sollte das Papier laminiert werden.

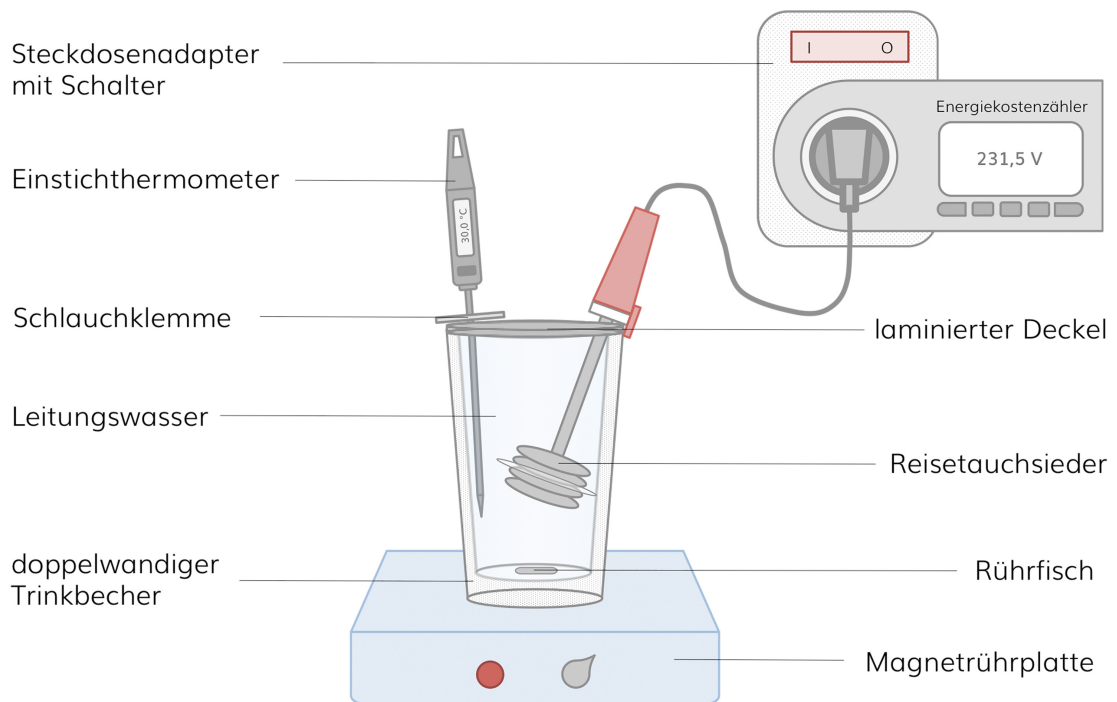
**Durchführung:** Der Trinkbecher wird auf die Waage gestellt, bis zum Gewinde mit Wasser gefüllt und die Masse des eingefüllten Wassers bestimmt. Anschließend wird die Apparatur wie in Abb. 5.5 aufgebaut. Der Magnetrührer wird eingeschaltet, sodass eine gleichmäßige Durchmischung des Wassers erfolgt<sup>2</sup>. Bleibt die Temperatur des Wassers konstant, wird die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers bestimmt und notiert. Jetzt schaltet man den Reisetachsieder, der mit dem Energiekostenzähler verbunden ist, ein, indem der Schalter am

<sup>2</sup>Der *Magneto* sollte auf voller Leistung betrieben werden.



**Abb. 5.4:** Schema eines Deckels für das Kalorimeter – Versuch 29

Steckdosenadapter umgelegt wird. Gleichzeitig startet man die Zeitmessung. Nach genau 60 s unterbricht man die Stromzufuhr, indem der Schalter des Steckdosenadapters wieder ausgeschaltet wird. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  des Wassers wird notiert und die Messung ist damit beendet. Im 60-s-Zeitfenster werden außerdem die Spannung und die Stromstärke am Energiekostenzähler gemessen. Diese schwanken im Messzeitraum leicht in der letzten Nachkommastelle, weshalb jeweils ein Mittelwert der Spannung und der Stromstärke notiert wird.



**Abb. 5.5:** Versuchsaufbau – Versuch 29

**Beobachtungen:** Sobald Strom fließt, steigt die Temperatur des Wassers. In Tab. 5.1 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 295).

m	U	I	t	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
369,4 g	230,2 V	1,422 A	60 s	25,2 °C	37,8 °C	12,6 °C	12,6 K

**Tab. 5.1:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 29

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Es wird angenommen, dass die elektrische Energie (Arbeit) des Reisetachsieders in Wärmeenergie umgewandelt und vollständig an das Wasser abgegeben wird, siehe Abschnitt 5.1.1. Durch Einsetzen der Messwerte in Gl. 5.11 kann die spezifische Wärmekapazität von Wasser berechnet werden. Der erhaltene Wert für  $C_p$  weist nur minimale Abweichungen vom Literaturwert auf.

$$C_p(H_2O) = \frac{U \cdot I \cdot t}{m \cdot \Delta T} \quad (5.11)$$

$$C_p(H_2O) = \frac{230,2 \text{ V} \cdot 1,422 \text{ A} \cdot 60 \text{ s}}{369,4 \text{ g} \cdot 12,6 \text{ K}} \quad (5.12)$$

$$C_p(H_2O) = 4,2197 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad (5.13)$$

*Literaturwert der spezifischen Wärmekapazität von Wasser*

$$C_p(H_2O) = 4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad (5.14)$$

Aus dem Wert der Wärmekapazität des Wassers geht hervor, dass einem Liter Wasser eine Energie von 4,1813 kJ zugeführt werden muss, um die Temperatur des Wassers um 1 K zu erhöhen. Wasser weist im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten damit eine sehr hohe Wärmekapazität auf. Diese hat für das Leben besonders in zwei Bereichen hohe Bedeutung. In der Natur dient Wasser als Wärmespeicher zur Aufrechterhaltung des Weltklimas durch Meeresströmungen. In der Technik wird Wasser als Wärmespeicher in Heizungen aber auch als als Kühlmittel in Kraftwerken und Motoren genutzt.

**Anmerkungen zum Einfluss des Reisetachsieders:** Bei genauer Betrachtung des Versuchsaufbaus fällt auf, dass der Reisetachsieder zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität des Wassers nach der Energiezufuhr nicht aus der Apparatur genommen wird. Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, dass der Wärmeaustausch mit dem umgebenden Wasser nicht ideal verläuft, sondern erst wenige Sekunden nach der Beendigung der Stromzufuhr die maximale Temperatur abgelesen werden kann. Damit wird sicher gestellt, dass die gesamte, durch den elektrischen Strom zugeführte Energie im System verbleibt. Denn in den ersten Sekunden wird der Reisetachsieder erwärmt, bis dieser eine höhere Temperatur aufweist als das umgebende Wasser, dessen Temperatur erst durch den daraufhin einsetzenden Wärmeaustausch steigt. Dieses Zeitfenster existiert natürlich auch am Ende der Messung. Für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität ist jedoch nicht die Zeit des Wärmeaustausches wichtig, sondern die Zeit, in der dem System Energie zugeführt wurde. Diese Zeit entspricht nach der Versuchsbeschreibung genau 60 s. Während des Versuchs erwärmt sich jedoch nicht nur das Wasser, auch der Reisetachsieder selbst wird wärmer. Ein Teil der zugeführten Energie verbleibt daher im Reisetachsieder, da auch dessen Temperatur steigt und zum Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Temperatur des Wassers eben dieser Temperatur entspricht. Die gemessene Temperaturdifferenz des Wassers ist demzufolge gleich der Temperaturdifferenz des Reisetachsieders.

**Bestimmung des Einflusses des Reisetachsieders:** Der Einfluss des Reisetachsieders auf das experimentelle Ergebnis der spezifischen Wärmekapazität von Wasser kann bestimmt werden, indem der ursprüngliche Energieansatz aus Gl. 5.9 um die Masse und die spezifische Wärmekapazität des eintauchenden Teils des Reisetachsieders erweitert wird, womit man Gl. 5.15 erhält.

$$U \cdot I \cdot t = [m(H_2O) \cdot C_p(H_2O) + m(\text{Stahl}) \cdot C_p(\text{Stahl})] \cdot \Delta T \quad (5.15)$$

Der Produktbeschreibung des Herstellers ist zu entnehmen, dass die Heizwendel aus Stahl besteht [255] und das Gesamtgewicht des Reisetachsieders 186 g beträgt [256]. Unter dieser Vorgabe kann die Gl. 5.15 nach der spezifischen Wärmekapazität des Wassers umgestellt werden, siehe Gl. 5.16.

$$C_p(H_2O) = \frac{\left[ \frac{U \cdot l \cdot t}{\Delta T} \right] - [m(\text{Stahl}) \cdot C_p(\text{Stahl})]}{m(H_2O)} \quad (5.16)$$

Die Heizwendel besteht jedoch nicht komplett aus Stahl, wie einem persönlichen Gespräch mit der Firma *Rommelsbacher* zu entnehmen ist.

*„Unsere Tauchsieder bestehen aus einem Edelstahlrohr, in welchem die Heizspirale verläuft. Der Raum zwischen der Heizspirale und dem Edelstahlrohr ist mit einem Isoliermaterial ausgefüllt, welches von der Konsistenz an Quarzsand erinnert.“*

Damit kann für die Wärmekapazität des eintauchenden Teils des Reisetachsieders nicht die spezifische Wärmekapazität von Stahl eingesetzt werden. Zudem stellt sich die Bestimmung der Masse des eintauchenden Teils als Schwierigkeit heraus: Zunächst wurde diese über Volumenverdrängung ermittelt. Ein aus mehreren Messungen erhaltener Durchschnittswert von ergab 20 mL. Mit Hilfe der Dichte von Stahl, die nach [257, S. 99] mit  $7800 \text{ g dm}^{-3}$  angegeben wird, wurde annäherungsweise die Masse des eintauchenden Tauchsieders nach den Gl. 5.17 berechnet.

$$\rho = \frac{m}{V} \rightsquigarrow m = \rho \cdot V \quad (5.17)$$

$$m = 0,02 \text{ dm}^3 \cdot 7800 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} = 156 \text{ g} \quad (5.18)$$

Die über die Dichte von Stahl berechnete Masse des eintauchenden Reisetachsieders scheint im Vergleich zum Gesamtgewicht sehr groß. Die Annahme, dass der Reisetachsieder auch im Inneren aus Stahl besteht, kann daher nicht stimmen und deckt sich mit der Aussage des Herstellers. Mehrere Messungen des eintauchenden Teils des Tauchsieders auf der Waage legen vielmehr ein Gewicht von etwa 70 g nahe. Aufgrund der Konstruktion lässt sich die Metallwendel jedoch nicht herauslösen, sodass eine genaue Massenbestimmung nur durch die Zerstörung des Reisetachsieders möglich wäre. Der Einfluss des Reisetachsieders könnte mit diesen Werten daher nur ungenau bestimmt werden und dürfte durch den geringen Stahl- und den hohen Quarz-Anteil ohnehin nur sehr gering sein. Aufgrund dessen wird auf eine quantitative Bestimmung an dieser Stelle verzichtet, die für die Unterrichtspraxis ohnehin nur von untergeordneter Rolle gewesen wäre.

Neben Wasser kann nach *Melle* auch Glycerin zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität genutzt werden, siehe [137, S. 50 ff.] und [167, S. 101 ff.]. Aufgrund der hohen Viskosität des Glycerins gelingt die Bestimmung dieser nach der in Versuch 29 beschriebenen Weise jedoch nicht, da der Rührfisch keine vollständige Durchmischung und damit keine gleichmäßige Erwärmung des Glycerins erreicht. Dies trifft ebenfalls auf Speiseöl oder langkettige Alkane wie Hexan zu. Eine Flüssigkeit, die Wasser hinsichtlich ihrer Farbe und Viskosität dagegen stark ähnelt ist Ethanol. Aufgrund des geringeren Siedepunktes von  $78 \text{ °C}$  und der damit verbundenen leichten Entflammbarkeit ist bei der Erwärmung von Ethanol Vorsicht geboten.

Bei Versuchen, die spezifische Wärmekapazität von Spiritus zu bestimmen, wurden Werte von etwa  $2,9 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ermittelt, die damit stets über dem Literaturwert von Ethanol mit  $2,4376 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  lagen. Dabei wurden schon nach wenigen Sekunden der Erwärmung deutliche Schlieren erkennbar und nach etwa 15 s stiegen Gasblasen bis zur Oberfläche auf. Die Gründe für diese Abweichung liegen damit weniger an den zugesetzten Vergällungsmitteln, wobei üblicherweise Methanol, Aceton und Butan-2-ol eingesetzt werden [258], da diese eine dem Ethanol vergleichbare Wärmekapazität aufweisen. Sie können daher nicht die Ursache dafür sein, dass eine zu geringe Temperaturerhöhung gemessen wird. Diese liegt vielmehr darin, dass der Tauchsieder nach wenigen Sekunden den umgebenden Spiritus so stark erwärmt, dass dieser zu verdampfen beginnt und kleine Gasblasen aufsteigen, die bis zum Erreichen der Flüssigkeitsoberfläche nicht wieder kondensieren. Ein Teil der durch den Tauchsieder zugeführten Energie wird daher nicht in Wärme umgewandelt, sondern für den Phasenübergang benötigt. Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Spiritus/Ethanol wird vom Autor aufgrund der starken Abweichung vom Literaturwert daher nicht für den Schulunterricht empfohlen. Ähnlich verhält sich auch Petroleum. Eine ebenfalls geringe Viskosität bei einem hohen Siedepunkt und damit geringen Dampfdruck ist Ethandiol beziehungsweise Monoethylglykol, das Hauptbestandteil in Frostschutzmitteln ist. Im Folgenden wird daher die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Klax<sup>®</sup> Kühlerfrostschutz vorgestellt.

### Versuch 30: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Kühlerfrostschutz

Schülerexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 29<sup>3</sup>)

**Chemikalien:** Kühlerflüssigkeit (z.B. Klax<sup>®</sup> Kühlerfrostschutz) [GHS07 , GHS08 ]

**Beobachtungen:** In Tab. 5.2 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 295).

m	U	I	t	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
407,4 g	230,3 V	1,420 A	60 s	22,4 °C	40,2 °C	17,8 °C	17,8 K

Tab. 5.2: Messwerte einer Messreihe – Versuch 30

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Es wird angenommen, dass die elektrische Energie (Arbeit) des Reisetachsieders in Wärmeenergie umgewandelt und vollständig an die Kühlerflüssigkeit abgegeben wird, siehe Abschnitt 5.1.1.

$$C_p(C_2H_6O_2) = \frac{U \cdot I \cdot t}{m \cdot \Delta T} \quad (5.19)$$

Durch Einsetzen der Messwerte in Gl. 5.19 kann die spezifische Wärmekapazität von Wasser berechnet werden. Der erhaltene Wert für  $C_p$  der untersuchten Kühlerflüssigkeit weist damit 8,8 % Abweichungen vom Literaturwert für Ethylglykol auf.

$$C_p(C_2H_6O_2) = \frac{230,3 \text{ V} \cdot 1,420 \text{ A} \cdot 60 \text{ s}}{407,4 \text{ g} \cdot 17,8 \text{ K}} \quad (5.20)$$

$$C_p(C_2H_6O_2) = 2,7058 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad (5.21)$$

<sup>3</sup>Zusätzlich wird ein großer Trichter benötigt. Mit diesem kann die Kühlerflüssigkeit nach dem Versuch wieder in die Flasche zurückgegeben werden.

Literaturwert der spezifischen Wärmekapazität von reinem Ethylglykol

$$C_p(C_2H_6O_2) = 2,394 \frac{J}{gK} \quad (5.22)$$

Da Kühlerfrostschutzmittel keine Reinstoffe sind und damit nicht nur aus Ethylglykol bestehen, unterscheidet sich die spezifische Wärmekapazität des untersuchten Frostschutzmittels vom Literaturwert für Ethylglykol.

Die Schüler haben nun das Rüstzeug erhalten, um die Reaktionsenthalpien verschiedener Reaktionen mit Hilfe des Kalorimeters experimentell zu bestimmen. Da die Problemfragen zum Beginn der Unterrichtseinheit auf die Energiebereitstellung in Deutschland abzielten und festgehalten wurde, dass derzeit die Kohle im Allgemeinen Hauptlieferant für Energie ist, soll nun die Verbrennungsenthalpie von Kohle bestimmt werden.

### 5.1.2 Die Verbrennungsenthalpie

Verbrennungsreaktionen sind häufig vorkommende chemische Reaktionen. Die Bestimmung des Energieumsatzes erfolgt meist in adiabatischen Bombenkalorimetern, wobei die Änderung der Inneren Energie ermittelt wird. Diese wird dann anschließend in die Reaktionsenthalpie umgerechnet. Handelt es sich um organische Ausgangsstoffe, dann muss zunächst für einen Überschuss an Sauerstoff gesorgt werden, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Dabei entsteht gasförmiges Kohlenstoffdioxid und gasförmiges Wasser. Der dabei an die Umgebung abgegebene Energiebetrag wird Brennwert  $H_o$  bezeichnet, wobei der Index 'o' für 'oberer' (Heizwert) steht. Unter Sauerstoffüberdruck liegt das Wasser dagegen flüssig vor, dann spricht man vom (unteren) Heizwert  $H_u$ , der kleiner ist als der Brennwert. Der physiologische Brennwert dagegen gibt die Energie an, die von einem Organismus als verwertbarer Energieinhalt aufgenommen werden kann. Um diesen zu berechnen, muss zunächst der physikalische Brennwert bestimmt werden und rechnet dann die folgenden zwei Aspekte ein: Zum Einen muss die *Resorptionsrate* beachtet werden. Denn die Aufnahme von Nährstoffen aus dem Darm bis in die Blutbahnen ist von Stoff zu Stoff verschieden. Allgemein geht man jedoch davon aus, dass etwa 90 % der Energie übertragen und damit aufgenommen werden kann. Zum anderen werden die Nährstoffe nicht immer vollständig oxidiert, weshalb einige metabolische Wege sogar mit energiereichen Verbindungen enden [259].

Brenn- beziehungsweise Heizwerte können sich auf die Masse oder das Volumen der zu verbrennenden Substanz beziehen. Auf Basis der Stoffmenge spricht man von der Verbrennungsenthalpie, wobei für die dazugehörige Verbrennungsgleichung gilt: Auf der linken Seite der Gleichung stehen die zu verbrennenden Substanzen mit einer Stöchiometriezahl von 1 und Sauerstoff.

#### Wesentliche, zu vermittelnde Inhalte

Die Energieumsätze von Verbrennungsreaktionen sollen anhand der Verbrennung fester und gasförmiger Energieträger experimentell ermittelt werden. Für diese soll die folgende Definition herausgearbeitet werden.

Die Verbrennungsenthalpie  $\Delta_V H_m$  gibt den Energiebetrag an, der bei der Reaktion von einem Mol eines Stoffes bei der vollständigen Verbrennung unter Sauerstoffüberschuss an die Umgebung abgegeben wird.



### Verbrennungsenthalpie fester Energieträger

Wie in Abschnitt ?? beschrieben wurde, benötigen die bisherigen Vorschläge zur Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff im Chemieunterricht der Sekundarstufe II sehr viel Zeit. Dies liegt vor allem an den eingesetzten Volumina an Wasser, wodurch eine entsprechend große Menge an Kohle eingesetzt werden muss, um eine möglichst hohe Temperaturdifferenz zu erreichen. Zudem wird der Großteil der Schüler die mathematische Auswertung (Extrapolation der Messwerte) ohne die Hilfe der Lehrkraft nicht bewerkstelligen können. Daher schlägt der Autor ein einfaches Kalorimeter vor, das im Wesentlichen aus dem doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> besteht, in dem ein mit Wasser gefüllter Einwegtrinkbecher steckt, wodurch sich die einzusetzende Wassermenge auf 0,2 L reduziert. Dadurch genügt es, nur etwa 0,1 g Kohle zur Verbrennung einzusetzen<sup>4</sup>, wobei die Temperaturdifferenz trotzdem ausreichend hoch bleibt. Aufgrund der guten Isolierung des Kalorimeters und der kurzen Versuchszeit kann außerdem auf eine Extrapolation der Messwerte verzichtet werden, sodass sich die Gesamtdauer zur experimentellen Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie von Kohle auf etwa eine Minute verkürzt. Weiterhin wurde eine Möglichkeit gefunden, während des Versuchs auf eine Sauerstoff-Vorratsflasche zu verzichten. Dazu wurde eine Low-Cost-Variante entwickelt, die im Wesentlichen aus einem Luftballon, einer 30-mL-Spritze und einer Aquariumpumpe besteht und für einen gleichmäßigen Sauerstoffstrom sorgt.

### Versuch 31: Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff

Schülerexperiment

**Geräte für den Sauerstoffspeicher:** Aquariumpumpe, PP-Luer-Verbinder (weiblich), 3 PP-Luer-Verbinder (männlich), 30-mL-Spritze, Kanüle (1,2 x 40 mm), Luftballon (10 L), Heidelberger-Verlängerung (15 cm), DWH, Stativ, 2 Muffen, 2 Klemmen, Säge, Kneifzange, Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 5$  cm), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 10$  cm)

**Weitere Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Reagenzglasständer, Reagenzglaslammer, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Mörser, Pistill, 2 Reagenzgläser (16 x 160 mm, Duran<sup>®</sup>) mit passenden Stopfen, Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Kanüle (1,2 x 40 mm), Kanüle (0,8 x 120 mm), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), Schlauchklemme, Muffe, Klemme, Brenner, Feuerzeug, Wägeschale, Pinzette, Spatellöffel, Taschenrechner, laminiertes Deckel (für den Bau werden benötigt: DIN-A4-Papier, Schere, Laminier-Gerät)

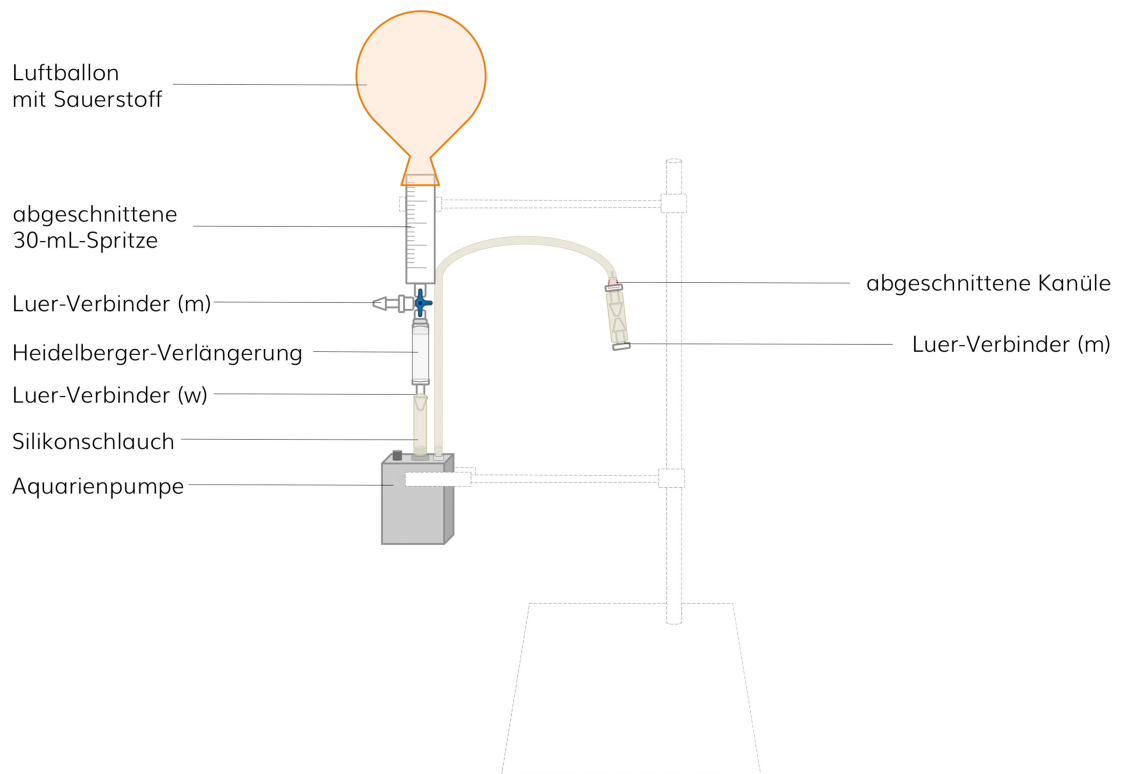
**Chemikalien:** Leitungswasser, Holzkohle, Sauerstoff [GHS03 , GHS04  ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Bauanleitung des Sauerstoffspeichers:** Der Stempel einer 30-mL-Spritze wird entfernt und der Spritzenkörper an der 20-mL-Markierung abgesägt, sodass am abgesägten Ende der Luftballon übergestülpt werden kann. Diese Kombination wird nun wie in Abb. 5.6 mit dem Luftballon nach oben an einem Stativ eingespannt. Die Spritze wird mit einem DWH verbunden, an dessen seitlichen Zugang ein männlicher Luer-Verbinder befestigt wird. Über diesen kann später Sauerstoff aus Vorratsflaschen in den Luftballon eingeleitet werden. Am verbleibenden Anschluss des DWH wird die Heidelberger-Verlängerung angebracht, die über einen weiblichen Luer-Verbinder mit dem Silikonschlauch ( $l = 10$  cm) verbunden wird. Dieser wird auf das Ansaugventil der Aquariumpumpe gesteckt. Am Auslassventil der Aquariumpumpe ist in der Regel ab Werk ein dünner Schlauch angeschlossen. Um diesen später mit dem Kalorimeter zu verbinden und den Sauerstoff in das Reagenzglas einleiten

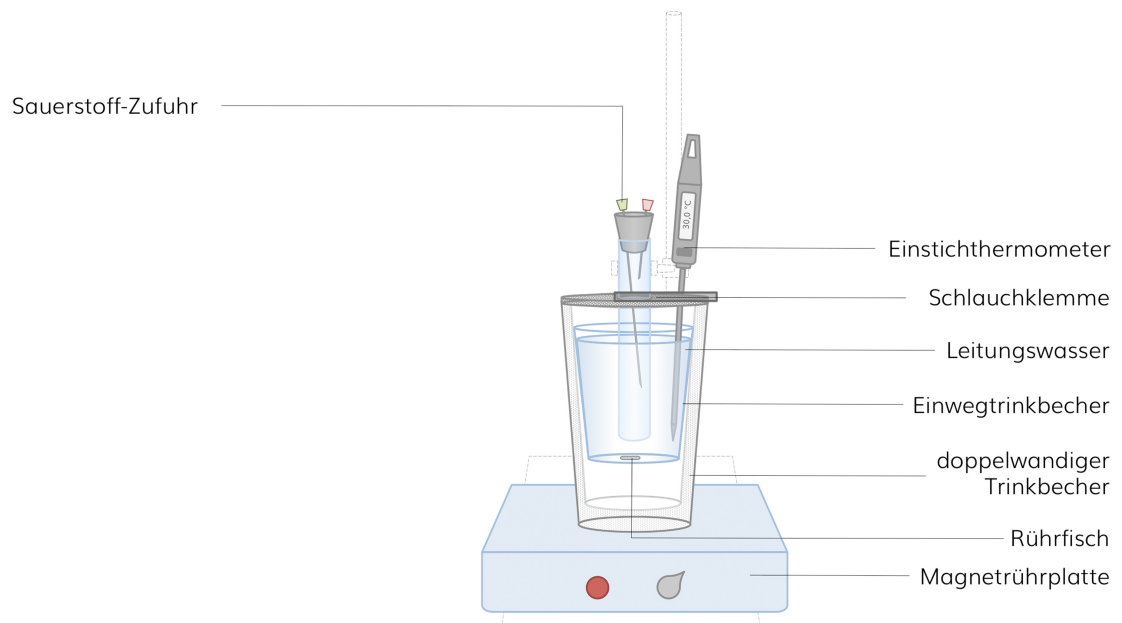
<sup>4</sup>Zum Vergleich: *Elemente Chemie II* [260, S. 11]: 0,5 g; *Melle* [261]: 0,4 g

zu können, wird mit Hilfe einer Kneifzange die Kanüle (1,2 x 40 mm) abgekniffen und in den Schlauch gesteckt. Auf diese Weise kann an der Kanüle ein männlicher Luer-Verbinder befestigt werden. Auf diesen wird das kurze Schlauchstück (l = 5 cm) geschoben, in dem am anderen Ende ebenfalls ein männlicher Luer-Verbinder steckt.



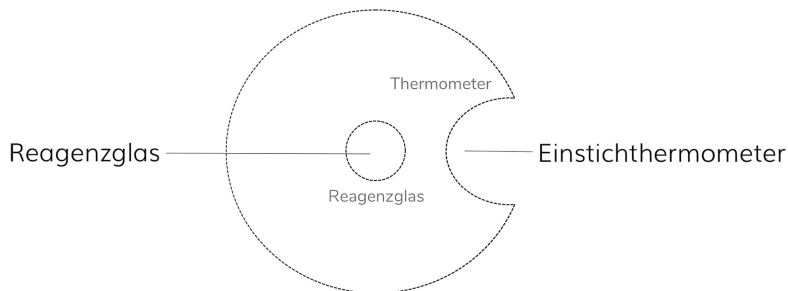
**Abb. 5.6:** Aufbau eines Sauerstoffspeichers für Demonstrationsexperimente

**Bauanleitung für das Kalorimeter:** Der Aufbau der Apparatur zur Bestimmung molaren Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff ist in Abb. 5.7 dargestellt.



**Abb. 5.7:** Aufbau des Kalorimeters zur Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie von Holzkohle

Der Deckel des doppelwandigen Trinkbechers aladdin® wird abgeschraubt und beiseite gelegt, da das Thermometer und das Reagenzglas nicht durch die Öffnung des Deckels passen. Daher wird ein Deckel aus Papier zurecht geschnitten, siehe Abb. 5.8.

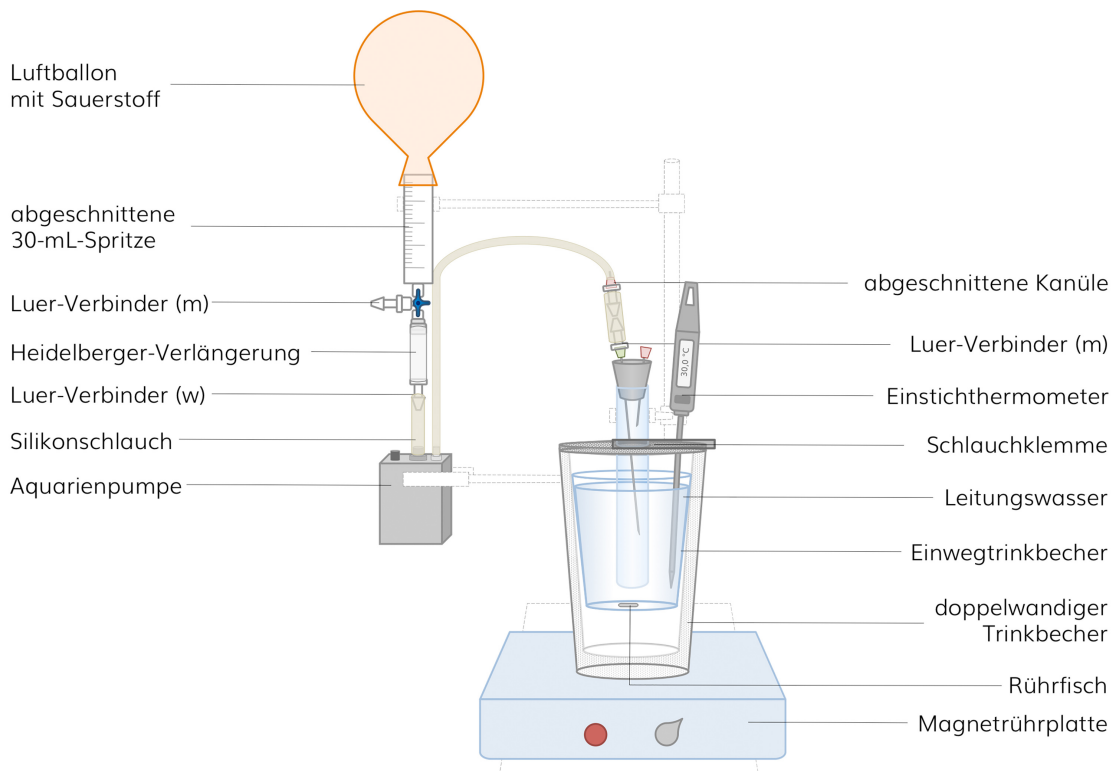


**Abb. 5.8:** Versuch 31 – Schema eines Deckels für das Kalorimeter

Dieser reduziert den Wärmeaustausch mit der Umgebung. Um die Haltbarkeit des Deckels zu erhöhen, sollte dieser laminiert werden. Die Schlauchklemme wird am Thermometer angebracht und fixiert es damit auf dem Deckel. Abschließend werden die beiden Kanülen durch den Stopfen geschoben.

**Vorbereitung:** Mehrere Kohlestücke werden im Reagenzglas erhitzt, sodass adsorbiertes und damit anhaftendes Wasser ausgetrieben wird. Steigt kein weiterer Wasserdampf mehr aus dem Reagenzglas aus, lässt man die Kohle erkalten. Über den männlichen Luer-Verbinder wird Sauerstoff aus der Vorratsflasche in den Luftballon gefüllt.

**Durchführung:** Der Einwegbecher wird auf der Waage bis zur 200 mL Marke mit Wasser gefüllt und die Masse des eingefüllten Wassers genau bestimmt. Der Becher wird wie in der Abb. 5.9 in den doppelwandigen Trinkbecher gesteckt.



**Abb. 5.9:** Versuchsaufbau – Versuch 31

Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben und der vorbereitete, laminierte Deckel auf die Apparatur gelegt. Durch das Loch in der Mitte des Deckels wird das Reagenzglas geschoben und so am Stativ fixiert, dass sich der Boden des Reagenzglases etwa 1 cm über dem Rührfisch befindet. Das Thermometer wird am rechten Rand des Trinkbeckers mit Hilfe der Schlauchklemme angebracht. Nun schaltet man den Magnetrührer so stark ein, dass das gesamte Wasser stetig durchmischt wird und misst dessen Temperatur  $\vartheta_0$ . Anschließend werden etwa 0,1 g Kohle auf drei Nachkommastellen genau abgewogen. Der Schlauch des Auslassventils der Aquariumpumpe wird mit der langen Kanüle verbunden und der Stopfen leicht auf das Reagenzglas gesetzt. Jetzt schaltet man die Pumpe ein und öffnet den DWH, sodass das Reagenzglas mit Sauerstoff gespült wird<sup>5</sup>. Mit der Pinzette wird das Kohlestück in der Brennerflamme nun zum Glühen gebracht. Der Stopfen wird dann zügig vom Reagenzglas genommen, das glühende Kohlestück hineingegeben und das Reagenzglas wieder rasch mit dem Stopfen verschlossen. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  des Wassers wird notiert.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe des glühenden Kohlestücks in das mit Sauerstoff gefüllte Reagenzglas beginnt dieses stark aufzuleuchten und die Temperatur steigt rasch an. Nach etwa einer Minute ist die Reaktion beendet und die Wassertemperatur erreicht ihren Maximalwert. Im Reagenzglas verbleiben wenige, grau-schwarze Partikel. In Tab. 5.3 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 296).

$m(H_2O)$	$m(\text{Kohle})$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
196,869 g	0,093 g	21,4 °C	25,0 °C	3,6 °C	3,6 K

Tab. 5.3: Messwerte einer Messreihe – Versuch 31

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Zur Vereinfachung wird angenommen, dass ausgeglühte Holzkohle vollständig aus Kohlenstoff besteht. Für die Verbrennung dieser liegt die folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Mit Hilfe der Messwerte kann zunächst die Reaktionswärme des eingesetzten Holzkohlestückchens berechnet werden. Aufgrund der geringen Masse des in das Wasser ragenden Reagenzglases und dessen geringer Wärmekapazität wird das Reagenzglas bei der Berechnung der übertragenen Reaktionswärme vernachlässigt.

$$Q = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (5.24)$$

$$Q = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 196,869 g \cdot 3,6 K \quad (5.25)$$

$$Q = 2963,406 J = 2,963 kJ \quad (5.26)$$

Aus der Reaktionswärme lässt sich der **Brennwert**  $H_o$  der Holzkohle berechnen. Dazu wird die Reaktionswärme durch die eingesetzte Masse an Holzkohle geteilt, siehe Gl. 5.27.

$$H_o = \frac{Q}{m(C)} = \frac{2,963 kJ}{0,093g} = \underline{\underline{31,86 \frac{kJ}{g}}} \quad (5.27)$$

<sup>5</sup>Bei starken Pumpen kann der Sauerstoffstrom mit Hilfe des DWH gedrosselt werden. Zur Überprüfung der Stärke des Sauerstoffstroms kann ein Einwegtrinkbecher mit etwas Leitungswasser gefüllt werden, um darin den Sauerstoff einzuleiten.

Literaturwert des Brennwertes von handelsüblicher Holzkohle [262]

$$H_o = 29 - 33 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad (5.28)$$

Aus der Reaktionswärme lässt sich ebenfalls die **molare Verbrennungsenthalpie**  $\Delta_V H_m$  des eingesetzten Kohlenstoffs berechnen. Dazu wird die Reaktionswärme durch die eingesetzte Masse an Holzkohle geteilt und das Ergebnis mit der molaren Masse von Kohlenstoff multipliziert.

$$\Delta_V H_m = -\frac{Q}{n_F} = -\frac{Q}{m(C)} \cdot M(C) = -\frac{2,963 \text{ kJ}}{0,093 \text{ g}} \cdot 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.29)$$

$$\Delta_V H_m = -382,69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.30)$$

Literaturwert der molaren Standardverbrennungsenthalpie [178, 5-70]

$$\Delta_V H_m^0 = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.31)$$

**Hinweise:** Der experimentelle Wert der molaren Verbrennungsenthalpie weicht um 3 % vom Literaturwert ab. Die Abweichung lässt sich damit erklären, dass Holzkohle nicht vollständig aus Kohlenstoff aufgebaut ist. Zudem wird das Kohlestück außerhalb des Kalorimeters entzündet, wodurch ein Teil der Wärme schon vor der Messung an die Umgebung abgegeben wird. Mehrere Temperaturmessungen an der zur Umgebung offenen Kanüle ergaben eine Temperaturerhöhung von etwa 1,5 °C. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der größte Teil der Wärme direkt an das Wasser im Kalorimeter übertragen wird. Weiterhin wurde getestet, ob der Verzicht des Einwegtrinkbechers genauere Ergebnisse liefert, wodurch der doppelwandige Trinkbecher vollständig mit Wasser gefüllt werden kann und das Reagenzglas nahezu vollständig im Wasser eintaucht. Dies verlangt jedoch eine größere Menge an Kohle, um die Temperaturdifferenz groß genug zu halten. Auf diese Weise verlängert sich die Versuchszeit auf etwa fünf Minuten, wodurch Wärmeaustauscheffekte mit der Umgebung nicht mehr zu vernachlässigen sind. Die Ergebnisse wichen daher teilweise sogar sehr stark vom Literaturwert ab. Dies könnte durch die Aufnahme mehrerer Messwerte und einer anschließenden Extrapolation der Messwerte einer Abkühlkurve kompensiert werden. Ziel des Autors war es jedoch, die Versuchszeit bei guten Messergebnissen kurz zu halten, weshalb auf diese Art der Durchführung verzichtet wird.

*Uschner* schlägt in [263, S. 82 ff.] die kalorimetrische Bestimmung des Brennwertes von Schokolade vor. Der Entzündungsprozess von Schokolade gestaltet sich jedoch als schwierig, weil sie zu schmelzen beginnt, bevor sie brennt. Eindrucksvoller ist aus Sicht des Autors dagegen der folgende Versuch, bei dem gezeigt wird, dass die Energie aus dem Verbrennungsprozess von nur einem Stück Schokolade ausreicht, um ein Ei zu braten.

### Versuch 32: Schokolade verbrennen und ein Ei braten

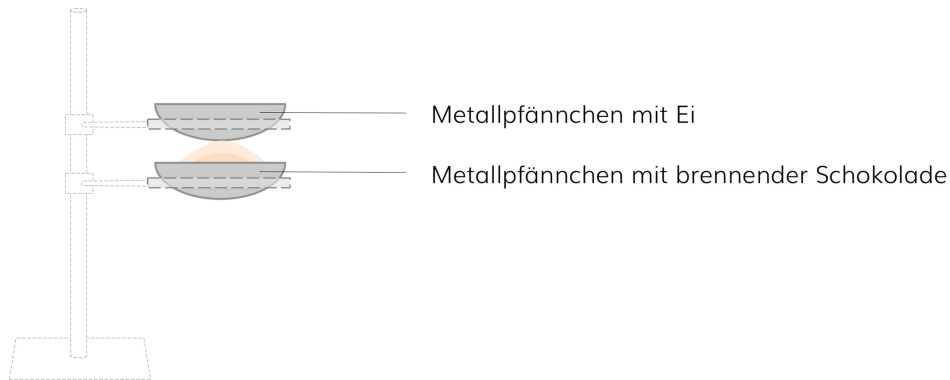
Schülerexperiment nach *Uschner* [263, S. 90 ff.]

**Geräte:** 2 Metallpfännchen, Stativ, 2 Muffen, 2 Rundklemmen, Küchenbrenner zum Flammbieren

**Chemikalien:** Ei, Zartbitterschokolade

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die Apparatur wird entsprechend der Abb. 5.10 aufgebaut. In die untere Pfanne gibt man ein Stück Schokolade und in der oberen Pfanne schlägt man ein Ei auf.



**Abb. 5.10:** Versuchsaufbau – Versuch 32

Nun entzündet man die Schokolade mit dem Küchenbrenner und stellt den Abstand der Pfännchen so ein, dass die Flamme der brennenden Schokolade die obere Pfanne berührt.

**Beobachtungen:** Die Schokolade lässt sich mit dem Küchenbrenner entzünden, die daraufhin mit einer gelben, rußenden Flamme brennt. Nach wenigen Minuten ist das gesamte Ei fest geworden.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Zartbitterschokolade ist brennbar<sup>6</sup>. Die dabei an die Umgebung abgegebene Wärmeenergie reicht aus, um ein Ei vollständig zu denaturieren.

Mit der Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Kohle haben die Schüler eine Möglichkeit kennengelernt, den Energieumsatz einer chemischen Reaktion zu messen. Speziell bei Verbrennungsreaktionen ist die Verbrennungsenthalpie ein guter Anhaltspunkt, um die freiwerdende Wärmeenergie verschiedener Energieträger miteinander zu vergleichen. In der Realität spielen jedoch auch noch andere Faktoren eine Rolle, die darüber entscheiden, ob ein Energieträger wirtschaftlich genutzt wird. Besonders wichtig sind die beiden Faktoren *Masse* und *Volumen* der Energieträger. Setzt man die Verbrennungsenthalpie zur Masse eines Brennstoffs, dann erhält man dessen *spezifische Verbrennungsenthalpie*. Aufgrund der geringen Masse von Wasserstoff hat dieser die höchste spezifische Verbrennungsenthalpie von allen Brennstoffen. Im Gegensatz zur Kohle ist Wasserstoff allerdings gasförmig, weshalb bei gleicher Masse ein sehr viel größeres Volumen transportiert werden müsste, als das bei Kohle der Fall ist. Wasserstoff hat damit eine geringe *Enthalpiedichte*. Zwar spielt die Verbrennung von Gasen zur Bruttostromerzeugung in Deutschland eine nur untergeordnete Rolle. In der Automobilindustrie sind gasförmige Brennstoffe wie Autogas oder Wasserstoff jedoch sehr wichtig. Im Folgenden soll daher auch die Verbrennungsenthalpie von Gasen untersucht werden.

### Verbrennungsenthalpie gasförmiger Energieträger

Als gasförmige Brennstoffe in Autos kommen derzeit Erdgas, Autogas und Wasserstoff in Frage. An über 900 Tankstellen ist Erdgas in Deutschland verfügbar [264]. Der Preis pro Liter Erdgas, das hauptsächlich aus Methan besteht, liegt bei 1,02 € (Stand März 2018) [265]. Autogas, das aus Propan und Butan besteht [266], ist an 7100 Tankstellen [267] verfügbar und kostet pro Liter 0,53 € [265]. Die Wasserstofftechnologie ist der-

<sup>6</sup>Diese rußt im Vergleich zu Vollmilchschokolade deutlich weniger.







zeit im Ausbau, für den sich vor allem die H<sub>2</sub> Mobility Deutschland GmbH einsetzt, die bis Ende 2019 100 Wasserstoffstationen in Deutschland unabhängig der Verkaufszahlen an Wasserstoff-betriebenen Autos errichtet haben will. Der Preis pro Kilogramm Wasserstoff wird derzeit mit 9,50 € angegeben, wobei derzeitige Wasserstoff-Autos etwa 1 kg auf 100 km verbrauchen [268].

Aus den genannten Daten lässt sich nicht genau beurteilen, welcher Energieträger der wirtschaftlichste, effizienteste oder ökologischste ist. Dennoch lohnt es sich, die Energieausbeute der Verbrennungsreaktionen zu vergleichen. Auf diese Weise ergeben sich zahlreiche Anknüpfungsmöglichkeiten, die Raum für Diskussionen zulassen. Da Autogas schwieriger zu erhalten ist als Feuerzeuggas, das in den meisten Fällen ebenfalls aus Propan, n-Butan und iso-Butan besteht [162], kann dieses für den folgenden Versuch genutzt werden.

### Versuch 33: Untersuchung der Verbrennungsenthalpie gasförmiger Energieträger

Schülerexperiment nach Grofe [269]

**Geräte:** 3 60-mL-Spritzen mit Luer-Lok, 3 DWH, 3 PP-Luer-Verbinder (männlich), 3 Kanülen (1,2 x 40 mm), 3 Reagenzgläser (16 x 145 mm), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), 3 Heidelberger-Verlängerungen (15 cm), 100-mL-Becherglas, Pipette mit Skala, Siedesteine, Feuerzeug, Magnethintergrundtafel + 3 Magnetklemmen **oder** 2 Stativ + 3 Muffen + 3 Klemmen

**Chemikalien:** Methan [GHS02 , GHS04 ], Feuerzeuggas [GHS02 , GHS04 ], Wasserstoff [GHS02 , GHS04 , Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die Apparatur wird entsprechend der Abb. 5.11 aufgebaut, wobei das Reagenzglas etwa 1 cm oberhalb der Kanülenspitze befestigt werden sollte.

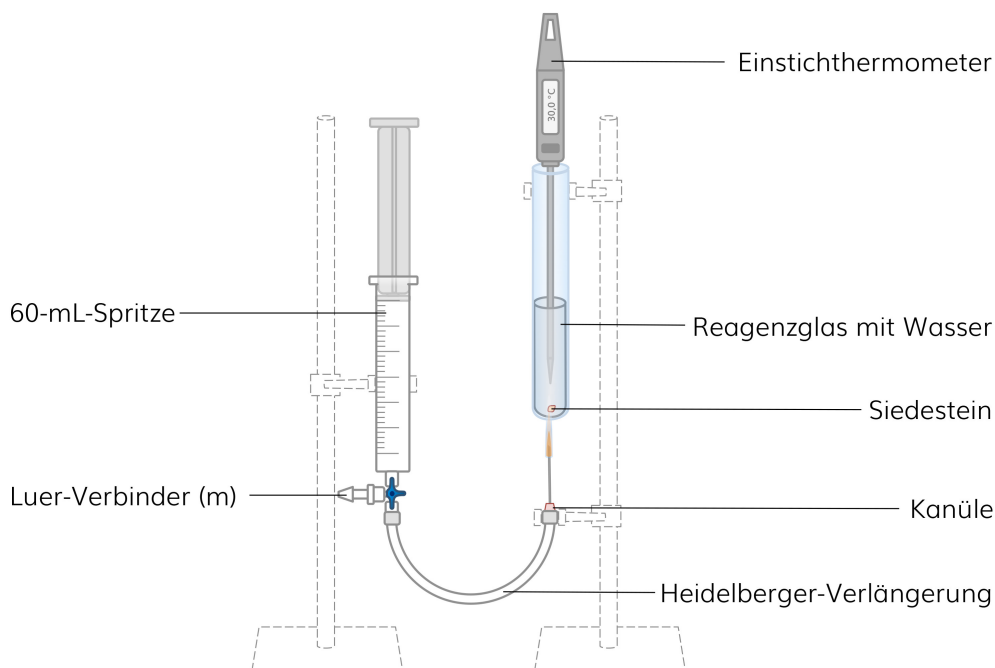


Abb. 5.11: Versuchsaufbau – Versuch 33

Das Reagenzglas wird mit 5 mL Wasser befüllt, ein Siedestein hinzugegeben und das Thermometer in das Reagenzglas gehängt, sodass die Temperatur des Wasser bestimmt werden

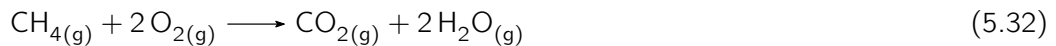
kann. Über den Luer-Verbinder wird das jeweilige Gas in die Spritze gefüllt, wobei auf die entsprechende Stellung des DWH zu achten ist. Nach einem Spülvorgang wird die Spritze bis zur 60 mL-Marke gefüllt, der DWH entsprechend der Abb. 5.11 gestellt und die Temperatur des Wasser  $\vartheta_0$  notiert. Der Versuch wird gestartet, indem das jeweilige Gas aus der Spritze gedrückt und sofort mit dem Feuerzeug an der Kanülenöffnung entzündet wird. Die maximale Temperatur des Wassers  $\vartheta_{max}$  wird notiert. Dieser Vorgang wird mit allen drei Gasen durchgeführt.

**Beobachtungen:** Stadtgas und Feuerzeuggas brennen mit orangefarbener Flamme, während die Flamme des Wasserstoffs farblos ist. Die Verbrennung von Stadtgas führt zu einer Temperaturerhöhung des Wassers um etwa 35 °C. Der Verbrennungsprozess der gleichen Menge Feuerzeuggas erhitzt das Wasser bis zum Siedepunkt, allerdings beruht die Flamme das Reagenzglas sehr stark. Die Temperaturerhöhung, die durch die Verbrennung von Wasserstoff erreicht wird, ist mit 10 °C geringer als die beiden der fossilen Brennstoffe. In Tab. 5.4 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 296).

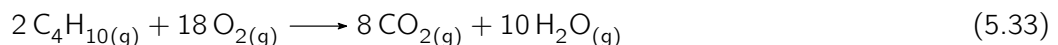
Gas	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$
Stadtgas	20,6 °C	54,8 °C	34,2 °C
Feuerzeuggas	20,7 °C	100,0 °C	79,3 °C
Wasserstoff	23,6 °C	33,6 °C	10,0 °C

Tab. 5.4: Messwerte einer Messreihe – Versuch 33

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Da von allen drei gasförmigen Brennstoffen die gleichen Volumina (60 mL) eingesetzt werden, verbrennen stets 0,0025 mol Gasmoleküle. Aus diesem Grund lassen sich die Temperaturdifferenzen gut miteinander vergleichen. Die Verbrennung von 60 mL Stadtgas (Methan) führt zu einer Temperaturerhöhung von 35 °C und lässt sich durch die folgende Reaktionsgleichung darstellen.



In Feuerzeuggas, das als Analogon zu Autogas genutzt werden kann, ist eine Mischung aus Propan/Butan enthalten. Verglichen mit der Kettenlänge des Methans sind in diesen Kohlenwasserstoffen zwei beziehungsweise drei Kohlenstoffatome mehr pro Molekül enthalten. Bei der Verbrennungsreaktion dieser mit Sauerstoff, die der folgenden Reaktionsgleichung (am Beispiel von Butan) entspricht, können damit pro Molekül mehr Kohlenstoffatome oxidiert werden.



Aus diesem Grund ist die Flamme des Feuerzeuggases sehr viel heißer als die des Stadtgases, weshalb die Temperatur des Wassers bis zum Siedepunkt ansteigt. Der Verbrennungsprozess des Feuerzeuggases verläuft jedoch nicht vollständig, weshalb das Reagenzglas schon nach wenigen Sekunden beruht wird.

Damit ist die Verbrennungsenthalpie des gleichen Volumens (beziehungsweise der gleichen Stoffmenge) an Propan/Butan größer als die von Methan. Allerdings verbrennt Methan vollständig, sodass keine Rußschicht auf dem Reagenzglas abgeschieden wird. Die Verbrennung von Wasserstoff führt mit 10 °C zu einer geringeren Temperaturerhöhung des Wassers als dies mit den beiden fossilen Brennstoffen möglich ist. Die Verbrennungsreaktion von Wasser ist der folgenden Gleichung zu entnehmen.





Die vergleichsweise geringe experimentelle Verbrennungsenthalpie des Wasserstoffs lässt sich zunächst mit Hilfe der molaren Standardverbrennungsenthalpie begründen. Diese ist betragsmäßig sehr viel kleiner als die der fossilen Brennstoffe, siehe Tab. 5.5.

Gas	Analogon	$\Delta_V H_m^0$
Stadtgas	Methan	$-890,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Feuerzeuggas	Propan	$-2219,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Feuerzeuggas	Butan	$-2877,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Wasserstoff		$-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Tab. 5.5:** Molare Standardverbrennungsenthalpien gasförmiger Energieträger [178, 5-70]

Aus den Messwerten des Versuchs und den molaren Standardreaktionsenthalpien kann die Eingangsfrage, welcher gasförmige Brennstoff denn der effizienteste und umweltfreundlichste ist, diskutiert werden: Bei gleichen Volumina und damit jeweils gleicher Teilchenanzahl wird mit Feuerzeuggas beziehungsweise Autogas die höchste Temperatur ermittelt. Die Verbrennungsreaktion von Propan/Butan setzt damit deutlich mehr Energie frei als die Verbrennung von Methan. Allerdings verläuft die Reaktion von Propan/Butan unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig, sodass sich Ruß abscheidet. Die Verbrennung von Wasserstoff dagegen verläuft rußfrei, da kein Kohlenstoff vorkommt und damit auch die Bildung des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid ausbleibt. Allerdings setzt die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff am wenigsten Energie pro Mol frei. Unter den genannten Gesichtspunkten lassen sich nun weitere Fragestellungen anschließen und beispielsweise Bezüge zum derzeitigen Automobil-Markt, aber auch zu alternativen Antrieben, herstellen.

Nach der Gegenüberstellung der Verbrennungswärmen verschiedener Gase, bietet es sich an, die molare Verbrennungsenthalpien dieser experimentell zu bestimmen. Im Vergleich zur Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff ist die Handhabung von Gasen einerseits komplizierter, andererseits müssen die Gase in einer geschlossenen Apparatur in reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt werden, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten und damit für ausreichend exakte Messwerte zu sorgen. Im Lehrmittelhandel kann dafür ein Glaskalorimeter erworben werden, dessen Preis aktuell bei 630 € liegt [270]. Analog zum Verbrennungskalorimeter fester Stoffe entwickelte auch *Melle* ein Verbrennungskalorimeter für Gase [137, S. 135]. Aufgrund des gewählten Aufbaus kommen 400 mL Methan beziehungsweise 700-900 mL Wasserstoff zum Einsatz, wobei eine Abkühlkurve aufgenommen werden muss, deren Zeitintervall 10 Minuten umfasst. Daher wurde das vom Autor in Versuch 31 vorgestellte Kalorimeter modifiziert, wodurch die molare Verbrennungsenthalpie von Methan und Wasserstoff in reiner Sauerstoffatmosphäre in wenigen Sekunden experimentell ermittelt werden kann. Dabei kommen nur etwa 30 mL Methan beziehungsweise 90 mL Wasserstoff zum Einsatz.





### Versuch 34: Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Methan

Schülerexperiment

**Geräte für den Sauerstoffspeicher:** Aquarienpumpe, 30-mL-Spritze, 3 PP-Luer-Verbinder (männlich), Kanüle (1,2 x 40 mm), Luftballon (10 L), Heidelberger-Verlängerung (15 cm), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 5$  cm), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 10$  cm), DWH, Stativ, 2 Muffen, 2 Klemmen, Säge, Kneifzange

**Weitere Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), 60-mL-Spritze, Kombi-Stopfen, Rea-

genzglas (16 x 100 mm) mit einem passenden Stopfen, Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), DWH, Kanüle (1,2 x 40 mm), 2 Kanülen (0,8 x 120 mm), Heidelberger-Verlängerung (75 cm), Heidelberger-Verlängerung (15 cm), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 0,8$  cm,  $l = 2$  cm), Schlauchklemme, Muffe, Klemme, Brenner, Feuerzeug, Holzspan, Schere, Taschenrechner, laminiertes Deckel (für den Bau werden benötigt<sup>7</sup>: DIN-A4-Papier, Laminier-Gerät)

**Chemikalien:** Leitungswasser, Methan/Stadtgas/Erdgas [GHS02 , GHS04  ], Sauerstoff [GHS03 , GHS04  ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Bauanleitung für das Kalorimeter:** Im Wesentlichen entspricht der Bau des Kalorimeters der bereits auf S. 161 vorgestellten Weise. Allerdings wird nun ein kürzeres Reagenzglas eingesetzt, durch dessen Stopfen zwei lange und eine kurze Kanüle geschoben werden. Aus der 15 cm langen Heidelberger-Verlängerung schneidet man sich ein etwa 4 cm langes Stück heraus. Alle drei Kanülen werden mit diesem zusammen fixiert, sodass die Spitzen der beiden langen Kanülen möglichst eng beieinander sind.

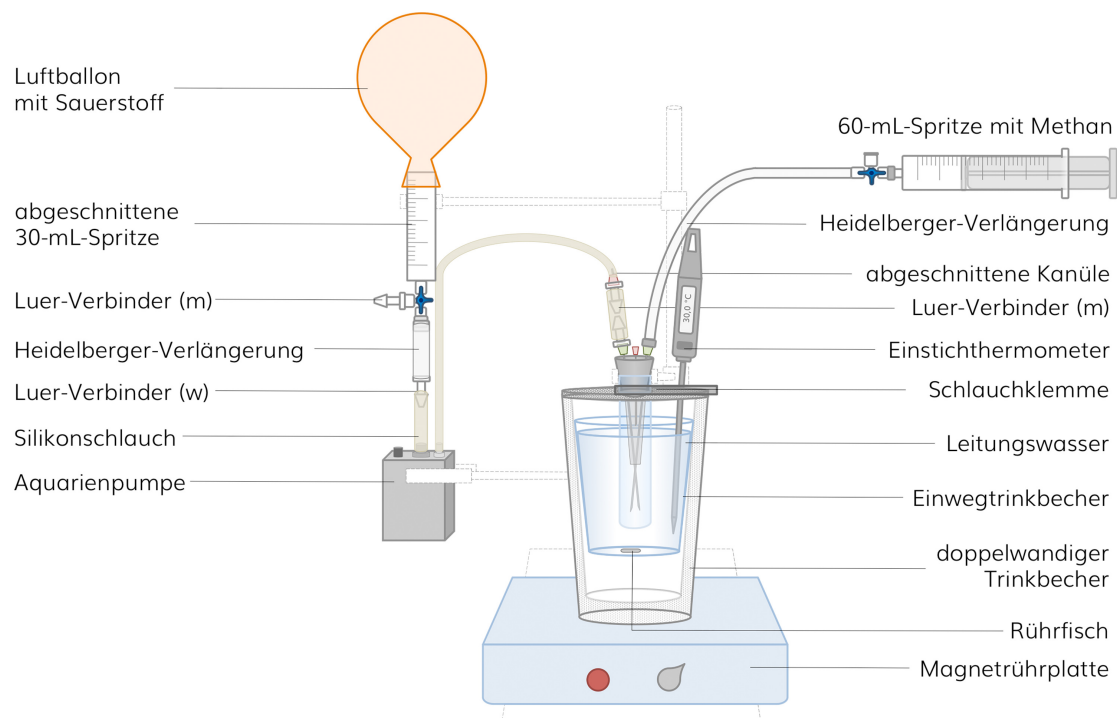


Abb. 5.12: Versuchsaufbau – Versuch 34

**Durchführung:** Der Einwegbecher wird auf der Waage bis zur 200 mL Marke mit Wasser gefüllt und die Masse des eingefüllten Wassers genau bestimmt. Der Becher wird anschließend wie in der Abb. 5.12 in den doppelwandigen Trinkbecher gesteckt. Nun gibt man einen Rührfisch in den Einwegtrinkbecher und legt den vorbereiteten, laminierten Deckel auf die Apparatur. Durch das Loch in der Mitte des Deckels wird das Reagenzglas geschoben und so am Stativ fixiert, dass sich der Boden des Reagenzglases etwa 1 cm über dem Rührfisch befindet. Das Thermometer wird am rechten Rand des Trinkbechers mit Hilfe der Schlauchklemme angebracht. Der Magnetrührer wird eingeschaltet, sodass eine gleichmäßige Durchmischung des Wassers erfolgt. Die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers wird notiert. Nun wird die 60-mL-Spritze mit Methan gespült und anschließend werden 60 mL Methan

<sup>7</sup>Siehe dazu S. 161.

aufgenommen. Die Spritze wird an den geschlossenen DWH montiert. Der Schlauch des Auslassventils der Aquarienpumpe wird mit der langen Kanüle verbunden und der Stopfen leicht auf das Reagenzglas gesetzt. Jetzt schaltet man die Pumpe ein und öffnet den DWH, sodass das Reagenzglas mit Sauerstoff gespült wird. Mit Hilfe eines glühenden Holzspans wird überprüft, ob die Apparatur ordnungsgemäß funktioniert und Sauerstoff aus der kleinen Kanüle austritt. Der Stopfen wird dann abgenommen, der DWH an der 60-mL-Spritze geöffnet und das Methan durch langsames Ausdüsen am Brenner entzündet. Dabei sollten die Kanülen senkrecht nach unten zeigen. Bei etwa 35 mL verbleibendem Methan in der Spritze wird der Stopfen fest am Reagenzglas angebracht und in diesem Moment das genaue Volumen an Methan in der Spritze abgelesen. Durch langsames Eindüsen lässt man das verbleibende Methan innerhalb des Reagenzglases verbrennen. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Spitze der Kanüle stets stark glüht und nur eine kleine Flamme sichtbar wird. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  des Wassers wird notiert.

**Beobachtungen:** Sobald man den Stopfen auf das Reagenzglas setzt, brennt das Methan mit einer helleren Flamme als außerhalb der Apparatur. Nach etwa einer Minute langsamen Eindüsens ist die Reaktion beendet und die Wassertemperatur erreicht ihren Maximalwert. Das Reagenzglas beschlägt von innen. In Tab. 5.6 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 296).

$m(H_2O)$	$V(CH_4)$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
199,399 g	30 mL	22,2 °C	23,5 °C	1,3 °C	1,3 K

Tab. 5.6: Messwerte einer Messreihe – Versuch 34

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Es wird angenommen, dass das Methan in der Apparatur vollständig zu Wasser und Kohlenstoffdioxid verbrennt. Das sich bildende Wasser kondensiert an der Reagenzglaswand. Mit Hilfe der Messwerte kann zunächst die Reaktionswärme des eingesetzten Volumens an Methan berechnet werden. Aufgrund der geringen Masse des in das Wasser ragenden Reagenzglases und dessen geringer Wärmekapazität wird das Reagenzglas bei der Berechnung der übertragenen Reaktionswärme vernachlässigt.

$$Q = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (5.35)$$

$$Q = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 199,399 g \cdot 1,3 K \quad (5.36)$$

$$Q = 1083,871 J = 1,0838 kJ \quad (5.37)$$

Aus der Reaktionswärme lässt sich nun die **molare Verbrennungsenthalpie**  $\Delta_V H_m$  berechnen. Dazu wird die Reaktionswärme durch das eingesetzte Volumen an Methan geteilt und das Ergebnis mit dem molaren Volumen von Gasen bei Standardbedingungen (25 °C) multipliziert.

$$\Delta_V H_m = -\frac{Q}{V(CH_4)} \cdot V_m = -\frac{1,0838 kJ}{0,030 L} \cdot 24,465 \frac{L}{mol} \quad (5.38)$$

$$\Delta_V H_m = -883,89 \frac{kJ}{mol} \quad (5.39)$$

Literaturwert der molaren Standardverbrennungsenthalpie [178, 5-70]

$$\Delta_V H_m^0 = -890,8 \frac{kJ}{mol} \quad (5.40)$$

**Hinweise:** Der experimentelle Wert der molaren Verbrennungsenthalpie kann bis zu 10 % vom Literaturwert abweichen. Die Abweichung ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass Stadtgas beziehungsweise auch Erdgas ein Gemisch und kein Reinstoff ist, weshalb auch andere Verbrennungsprodukte entstehen können. Um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten, ist außerdem darauf zu achten, die Spritze vor jedem Durchgang mindestens einmal mit dem zu untersuchenden Gas, in diesem Fall Methan, zu spülen. Schwankungen der Verbrennungsenthalpie können auch durch einen Wärmeverlust erreicht werden, wenn die Pumpe, die für die Zufuhr des Sauerstoffs verantwortlich ist, zu stark eingestellt ist, sodass die Verbrennungsprodukte keine genügend lange Verweilzeit im System haben. Bei der vorgeschlagenen Pumpe werden im Durchschnitt 50 mL in 13 s transportiert. Verbrannt werden etwa 35 mL Methan. Dieser Vorgang dauert nicht länger als 30 s. Pro zu verbrennendem Methan-Molekül werden zwei Sauerstoff-Moleküle benötigt. Werden also 35 mL Methan eingesetzt, dann werden 70 mL Sauerstoff für die vollständige Verbrennung benötigt. Im Zeitfenster von 30 s werden 115 mL Sauerstoff in die Apparatur eingeleitet. Der Überschuss beträgt also 45 mL. Dieser Überschuss ist notwendig, da der einfache Versuchsaufbau nicht garantiert, dass jedes Methan-Molekül sofort auf ein Sauerstoff-Molekül trifft. Um die Wahrscheinlichkeit dafür zu erhöhen, sollte ein leichter Sauerstoff-Überschuss vorliegen. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass sich die Temperatur über der kleinen Kanüle während der Verbrennung um maximal 0,2 °C erhöht. Der Sauerstoffstrom ist damit nicht zu groß und gewährleistet den Verbrennungsprodukten eine genügend lange Verweildauer, um einen möglichst optimalen Wärmeaustausch zu garantieren und den systematischen Fehler gering zu halten.

Im Folgenden wird die Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff vorgestellt. Diese verläuft analog zur Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Methan. Da formal pro zu verbrennendem Wasserstoff-Molekül jedoch nur ein Sauerstoff-Atom benötigt wird, ist der Bedarf an Sauerstoff geringer als bei der Verbrennung von Methan. Da der Druck eines vollen Luftballons ausreicht, um die Apparatur mit ausreichend Sauerstoff zu versorgen, kann auf eine Pumpe verzichtet werden.

### Versuch 35: Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff

Schülerexperiment

**Geräte für den Sauerstoffspeicher:** 30-mL-Spritze, PP-Luer-Verbinder (männlich), Luftballon (10 L), Heidelberger-Verlängerung (75 cm), DWH, Stativ, Muffen, Klemmen, Säge

**Weitere Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), 100-mL-Spritze, Kombi-Stopfen, Reagenzglas (16 x 100 mm) mit einem passenden Stopfen, PP-Luer-Verbinder (männlich), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Kanüle (1,2 x 40 mm), 2 Kanülen (0,8 x 120 mm), Heidelberger-Verlängerung (75 cm), Heidelberger-Verlängerung (15 cm), DWH, Waage (Genauigkeit: 0,001 g), Schlauchklemme, Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 0,8$  cm,  $l = 2$  cm), Muffe, Klemme, Feuerzeug, Brenner, Holzspan, Schere, Taschenrechner, laminiertes Deckel (für den Bau werden benötigt: DIN-A4-Papier, Laminier-Gerät)

**Chemikalien:** Wasserstoff [GHS02 , GHS04 , Sauerstoff [GHS03 , GHS04 , Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Bauanleitung für das Kalorimeter:** Im Wesentlichen entspricht der Bau des Kalorimeters der bereits auf S. 169 vorgestellten Weise zur Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von

Methan. Aufgrund der geringeren Verbrennungsenthalpie muss jedoch ein größeres Volumen verbrannt werden, als das bei Methan der Fall ist, um eine genügend große Temperaturdifferenz zu erreichen. Daher wird die 60-mL-Spritze durch eine 100-mL-Spritze ausgetauscht. Es ist darauf zu achten, dass sich die Spitze der Kanüle etwa 1 cm über der Spitze der Sauerstoff-Kanüle befindet<sup>8</sup>. Da für die Verbrennung von Wasserstoff weniger Sauerstoff benötigt wird als für Methan, kann auf den Einsatz einer Aquarienumpe verzichtet werden. Der Druck eines Luftballons reicht aus, um genügend Sauerstoff pro Zeiteinheit für die vollständige Verbrennung des Wasserstoffs zur Verfügung zu stellen.

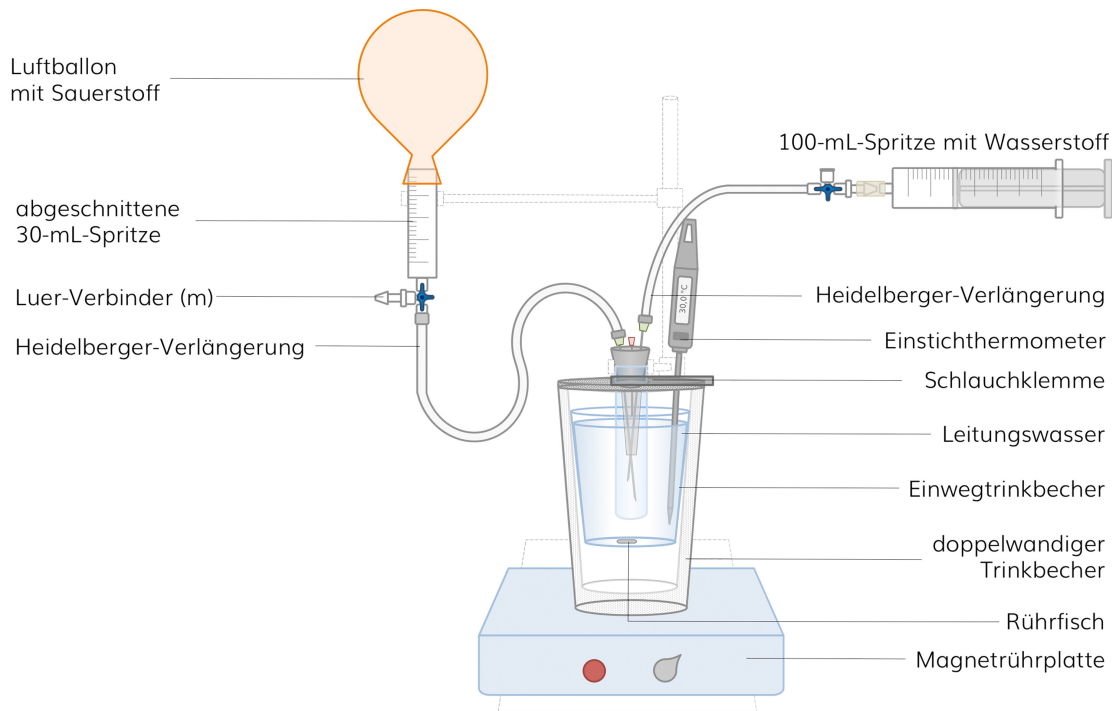


Abb. 5.13: Versuchsaufbau – Versuch 35

**Durchführung:** Im Wesentlichen entspricht die Durchführung dem Versuch 34. Statt der 60-mL-Spritze wird jedoch eine 100-mL-Spritze eingesetzt, wie in der Abb. 5.13 zu sehen ist. Wurde die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers notiert und die Spritze mit Wasserstoff gespült, kann die Messung beginnen. Dabei sollten die Kanülen senkrecht nach unten zeigen. Bei etwa 90 mL verbleibendem Wasserstoff in der Spritze wird der Stopfen fest am Reagenzglas angebracht und in diesem Moment das genaue Volumen an Wasserstoff in der Spritze abgelesen. Durch langsames Eindüsen wird der verbleibende Wasserstoff innerhalb des Reagenzglases verbrannt. Es sollte darauf geachtet werden, dass die Spitze der Kanüle stets stark glüht, nie aber eine Flamme zu sehen ist, die länger als 0,5 cm ist. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  des Wassers wird notiert.

**Beobachtungen:** Sobald man den Stopfen auf das Reagenzglas setzt, brennt der Wasserstoff ohne eine sichtbare Flamme, lediglich die Spitze der Kanüle glüht. Nach etwa einer Minute langsamen Eindüsens ist die Reaktion beendet und die Wassertemperatur erreicht ihren Maximalwert. Das Reagenzglas beschlägt von innen. In Tab. 5.7 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 296).

<sup>8</sup>Wasserstoff lässt sich wesentlich leichter durch die Kanüle in die Apparatur drücken als Methan, weshalb es schnell passieren kann, dass die Flamme innerhalb des Reagenzglases zu groß wird und direkt auf die Reagenzglaswand trifft.

$m(H_2O)$	$V(H_2)$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
200,656 g	90 mL	22,2 °C	23,4 °C	1,2 °C	1,2 K

Tab. 5.7: Messwerte einer Messreihe – Versuch 35

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Es wird angenommen, dass der Wasserstoff in der Apparatur vollständig zu Wasser verbrennt, das an der Reagenzglaswand kondensiert. Mit Hilfe der Messwerte kann zunächst die Reaktionswärme des eingesetzten Volumens an Wasserstoff berechnet werden. Aufgrund der geringen Masse des in das Wasser ragenden Reagenzglases und dessen geringer Wärmekapazität wird das Reagenzglas bei der Berechnung der übertragenen Reaktionswärme vernachlässigt.

$$Q = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (5.41)$$

$$Q = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 200,656 g \cdot 1,2 K \quad (5.42)$$

$$Q = 1006,804 J = 1,007 kJ \quad (5.43)$$

Aus der Reaktionswärme lässt sich nun die **molare Verbrennungsenthalpie**  $\Delta_V H_m$  berechnen. Dazu wird die Reaktionswärme durch das eingesetzte Volumen an Wasserstoff geteilt und das Ergebnis mit dem molaren Volumen von Gasen bei Standardbedingungen (25 °C) multipliziert.

$$\Delta_V H_m = -\frac{Q}{V(H_2)} \cdot V_m = -\frac{1,007 kJ}{0,09 L} \cdot 24,465 \frac{L}{mol} \quad (5.44)$$

$$\Delta_V H_m = \underline{\underline{-273,74 \frac{kJ}{mol}}} \quad (5.45)$$

Literaturwert der molaren Standardverbrennungsenthalpie [178, 5-70]

$$\Delta_V H_m^0 = -285,8 \frac{kJ}{mol} \quad (5.46)$$

Der experimentelle Wert der molaren Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff weicht in der Regel weniger als 7 % vom Literaturwert ab.

### 5.1.3 Einfache Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Neben den Verbrennungsreaktionen ist auch die Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpien weiterer chemischer Reaktionen im Chemieunterricht interessant, gerade auch weil je nach Reaktionstyp auch der Kalorimetraufbau variiert werden muss. Um die experimentelle Bestimmung molarer Reaktionsenthalpien für Schüler zugänglich zu machen, wurde nach einfachen und bereits bekannten Reaktionen gesucht. Dabei bestand ebenfalls der Anspruch, Reaktionen zu finden, die unter dem Einsatz geringer Mengen möglichst schnell ablaufen, um die Extrapolation der Messwerte umgehen zu können.

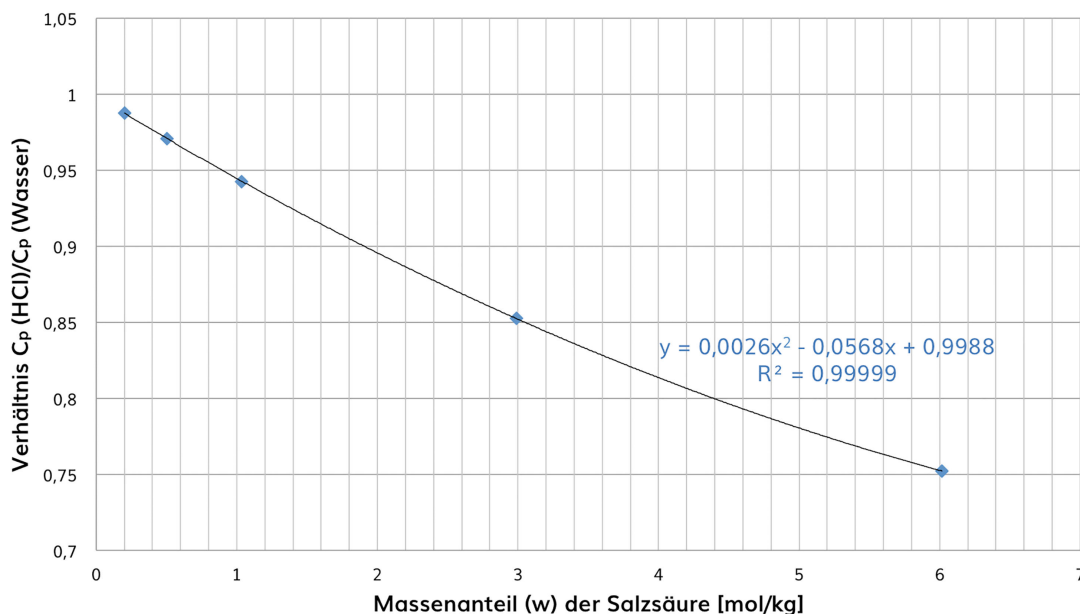
Diesen Ansprüchen werden Reaktionen unedler Metalle mit Salzsäure gerecht. Nach den aktuellen Versuchsvorschriften, wie sie beispielsweise in [137, S. 78] zu finden sind, wird für die Berechnung der jeweiligen molaren Reaktionsenthalpie die spezifische Wärmekapazität der halbkonzentrierten Salzsäure der von Wasser gleichgesetzt. Dies führte bei der Entwicklung eigener Versuche mit dem doppelwandigen Trinkbecher aladdin® als Kalorimetergefäß zu Ergebnissen, die zum Teil stark vom jeweiligen Literaturwert abwichen. Auf der Suche nach möglichen systematischen Fehlerquellen, die zunächst in der Konstruktion

des Kalorimeters gesucht wurden, endete diese darin, dass die spezifische Wärmekapazität der Salzsäure nicht der von Wasser entsprechen kann. In einem Artikel des *Journal of Chemical Thermodynamics* [271] konnten Literaturdaten zur spezifischen Wärmekapazität von Salzsäure-Lösungen im Verhältnis zur spezifischen Wärmekapazität von Wasser bei einer Temperatur von 302,14 K gefunden werden. Diese sind in Tab. 5.8 zusammengefasst.

$m \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$	$\frac{C_p(\text{HCl})}{C_p(\text{Wasser})}$
0,2013	0,9878
0,5052	0,9707
1,0350	0,9423
2,9910	0,8526
6,0170	0,7521

**Tab. 5.8:** Wärmekapazität von Salzsäure bei konstantem Druck und einer Temperatur von 302,14 K [271]

Die Literaturdaten aus Tab. 5.8 wurden in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen und linear extrapoliert, siehe Abb. 5.14. Mit Hilfe der erhaltenen Eichkurve kann die spezifische Wärmekapazität von Salzsäure berechnet werden. Da der genaue Wert halbkonzentrierter Salzsäurelösung gesucht war, wird die Berechnung dieser nun beispielhaft vorgestellt, kann jedoch auch zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Salzsäure anderer Konzentrationen herangezogen werden.



**Abb. 5.14:** Eichkurve zur Bestimmung der Wärmekapazität von Salzsäure

Halbkonzentrierte Salzsäure besteht aus einem Teil konzentrierter Salzsäure (37 %) und einem Teil destillierten Wasser. Daher wird zunächst aus dem Massenanteil der konzentrierten Salzsäure die Masse von Chlorwasserstoff in einem Kilogramm Lösung berechnet, siehe Gl. 5.47 bis 5.49.

$$w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{Gesamt})} \quad (5.47)$$

$$m(\text{HCl}) = w(\text{HCl}) \cdot m(\text{Gesamt}) \quad (5.48)$$

$$m(\text{HCl}) = 0,37 \cdot 1000 \text{ g} = 370 \text{ g} \quad (5.49)$$

Nun wird die Stoffmenge des Chlorwasserstoffs in einem Kilogramm konzentrierter Salzsäure berechnet. Dazu stellt man Gl. 5.50 nach der Stoffmenge um und berechnet diese nach Gl. 5.51.

$$M(HCl) = \frac{m(HCl)}{n_0(HCl)} \quad (5.50)$$

$$n_0(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = \frac{370 \text{ g}}{36,458 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10,14 \text{ mol} \quad (5.51)$$

Damit beträgt die Massenkonzentration an Chlorwasserstoff nach Gl. 5.52 in konzentrierter Salzsäure  $10,14 \text{ mol kg}^{-1}$ .

$$w_1(HCl) = \frac{n_0}{m_0} = \frac{10,14 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 10,14 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad (5.52)$$

Für die Massenkonzentration halbkonzentrierter Salzsäure ergibt sich folglich nach Gl. 5.53 ein Wert von  $5,07 \text{ mol kg}^{-1}$ .

$$w_2(HCl) = w_1(HCl) \cdot \frac{1}{2} = 10,14 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot \frac{1}{2} = 5,07 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad (5.53)$$

Die Gleichung für die Eichkurve aus Abb. 5.14 kann durch Austausch der an den Achsen aufgetragenen Größen erweitert werden, sodass Gl. 5.54 erhalten wird.

$$\frac{C_p(HCl)}{C_p(Wasser)} = 0,0026 \cdot w^2(HCl) - 0,0568 \cdot w(HCl) + 0,9988 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad (5.54)$$

Durch Einsetzen der Massenkonzentration von Chlorwasserstoff in halbkonzentrierter Salzsäure wird nun das Verhältnis aus der spezifischen Wärmekapazität der Salzsäure zur spezifischen Wärmekapazität von Wasser nach Gl. 5.55 berechnet.

$$\frac{C_p(HCl)}{C_p(Wasser)} = 0,0026 \cdot \left(5,07 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)^2 - 0,0568 \cdot 5,07 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} + 0,9988 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad (5.55)$$

$$\frac{C_p(HCl)}{C_p(Wasser)} = 0,777 \quad (5.56)$$

Damit kann nach Gl. 5.57 die spezifische Wärmekapazität halbkonzentrierter Salzsäure bestimmt werden.

$$C_p(HCl) = 0,777 \cdot C_p(Wasser) \quad (5.57)$$

$$C_p(HCl) = 0,777 \cdot 4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} = \underline{\underline{3,2516 \frac{\text{J}}{\text{gK}}}} \quad (5.58)$$

Mit einem Wert von  $3,2516 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$  liegt die spezifische Wärmekapazität halbkonzentrierter Salzsäure damit deutlich unter der von Wasser mit  $4,1813 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ .



Mit Hilfe des bestimmten Wertes für die spezifische Wärmekapazität halbkonzentrierter Salzsäure ist es möglich, die molare Reaktionsenthalpie der Reaktion von Magnesium beziehungsweise Zink mit Salzsäure zu bestimmen.



## Versuch 36: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), 2 50-mL-Messzylinder, 150-mL-Becherglas, 100-mL-Maßkolben, 2 Petrischalen ( $\varnothing = 10$  cm), Pipette, Schlauchklemme, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Wägeschale, Pinzette, Schere, Taschenrechner

**Chemikalien:** Magnesiumband, konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07 ], Salzsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 , GHS07 ], destilliertes Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Ein etwa 10 cm langer Streifen des Magnesiumbandes wird abgeschnitten und in eine mit Salzsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) gefüllte Petrischale gelegt. Sobald der Streifen von seiner Oxidschicht befreit ist, wird dieser mit der Pinzette in die mit destilliertem Wasser gefüllte Petrischale gelegt und anschließend gründlich mit Papier getrocknet. Mit der Schere werden etwa 0,5 cm lange Späne zurechtgeschnitten.

**Durchführung:** Zunächst werden 100 mL einer halbkonzentrierten Salzsäure hergestellt, wovon anschließend etwa 50 mL genau abgewogen und in den Einwegbecher gegeben werden, der anschließend wie in Abb. 5.15 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Der verbleibende Teil der Salzsäure kann für einen Wiederholungs- beziehungsweise Bestätigungsversuch genutzt werden, um das Ergebnis zu verifizieren. Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben und der Deckel des Trinkbechers locker aufgesetzt. Die Schlauchklemme wird am Thermometer angebracht, sodass dieses auf dem Deckel fixiert werden kann. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und die Temperatur  $\vartheta_0$  der Salzsäure notiert. Anschließend werden 0,140-0,170 g der vorbereiteten Magnesiumspäne genau abgewogen, in den Einwegbecher mit der Salzsäure gegeben und der Deckel des Trinkbechers zugeschraubt. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  wird notiert.

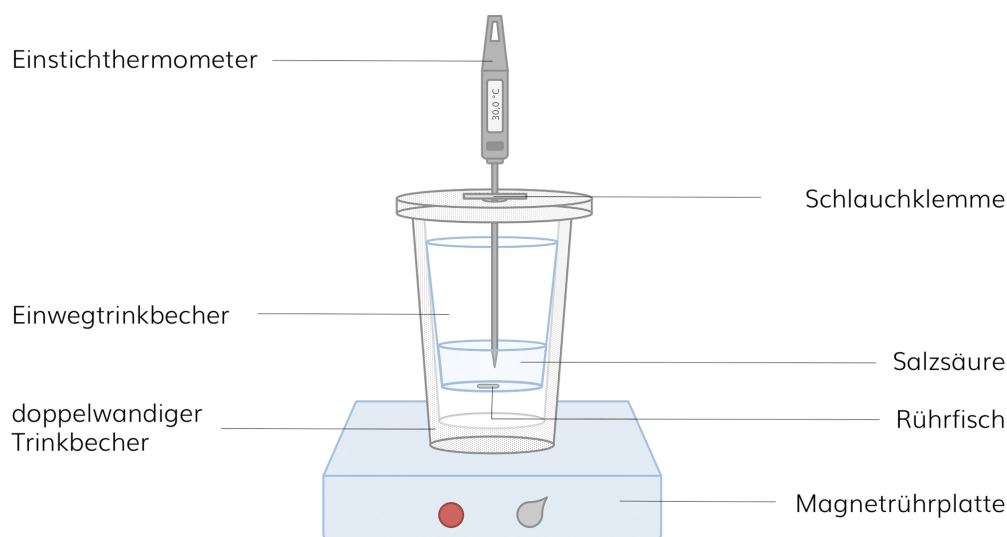


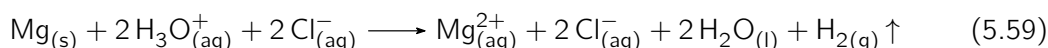
Abb. 5.15: Versuchsaufbau – Versuch 36

**Beobachtungen:** Kurz nach Zugabe der Magnesiumspäne zur Salzsäure steigt die Temperatur rasch an und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Maximalwert. Die entstehende Lösung ist farblos. In Tab. 5.9 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 297).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$	m(HCl)	m(Mg)
24,6 °C	41,8 °C	17,2 °C	17,2 K	53,380 g	0,156 g

Tab. 5.9: Messwerte einer Messreihe – Versuch 36

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Zugabe von Magnesium zu Salzsäure bewirkt, dass das Metall bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff oxidiert wird und nach Gl. 5.59 in Lösung geht.



Die Reaktion verläuft aufgrund der hohen Konzentration der Salzsäure und der großen Oberfläche der Magnesiumspäne sehr schnell. Die Maximaltemperatur kann unter 10 s gemessen werden. Aus diesem Grund ist der Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung vernachlässigbar, sodass die Aufnahme einer Abkühlkurve nicht notwendig ist. Mit Hilfe der Messwerte kann die molare Reaktionsenthalpie berechnet werden.

$$Q = C_p(\text{HCl}) \cdot m(\text{HCl}) \cdot \Delta T \quad (5.60)$$

$$Q = 3,2516 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 53,380 \text{ g} \cdot 17,2 \text{ K} \quad (5.61)$$

$$Q = 2985,41 \text{ J} = 2,98541 \text{ kJ} \quad (5.62)$$

Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R H_m = -\frac{Q}{n_F} = -\frac{Q}{m(\text{Mg})} \cdot M(\text{Mg}) \quad (5.63)$$

$$\Delta_R H_m = -\frac{2,98541 \text{ kJ}}{0,156 \text{ g}} \cdot 24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.64)$$

$$\Delta_R H_m = \underline{\underline{-465,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.65)$$





Literaturwert der molaren Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_R H_m^0 = -467,00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.66)$$

### Versuch 37: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Zink mit Salzsäure

Schülerexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 36)

**Zusätzliche Geräte:** Spatel, Filterpapier

**Chemikalien:** Zinkpulver [GHS02 , GHS09 , konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07 , destilliertes Wasser

**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen)

**Durchführung:** Es werden etwa 0,200 g Zink auf drei Nachkommastellen genau abgewogen und in ein etwa 4x4 cm großes Stück Filterpapier eingepackt. Die Reaktion wird gestartet, indem das Zink, locker von Filterpapier ummantelt, zur Salzsäurelösung hinzugegeben wird.

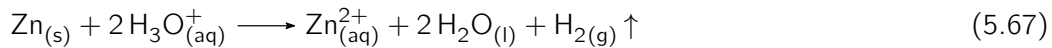
**Beobachtungen:** Kurz nach Zugabe des Zinks zur Salzsäure steigt die Temperatur rasch an und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Maximalwert. Die entstehende Lösung ist farblos.

In Tab. 5.10 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 297).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$	m(HCl)	m(Zn)
27,3 °C	30,1 °C	2,8 °C	2,8 K	52,630 g	0,207 g

Tab. 5.10: Messwerte einer Messreihe – Versuch 37

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Zugabe von Zink zu Salzsäure bewirkt, dass das Metall bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff oxidiert wird und nach Gl. 5.67 in Lösung geht.



Auch in diesem Fall kann aufgrund der kurzen Reaktionszeit auf die Extrapolation der Messwerte verzichtet werden. Mit Hilfe der Messwerte kann die molare Reaktionsenthalpie berechnet werden.

$$Q = C_p(\text{HCl}) \cdot m(\text{HCl}) \cdot \Delta T \quad (5.68)$$

$$Q = 3,2516 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 52,63 \text{ g} \cdot 2,8 \text{ K} \quad (5.69)$$

$$Q = 479,17 \text{ J} = 0,4792 \text{ kJ} \quad (5.70)$$

Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R H_m = -\frac{Q}{n_F} = -\frac{Q}{m(\text{Zn})} \cdot M(\text{Zn}) \quad (5.71)$$

$$\Delta_R H_m = -\frac{0,4792 \text{ kJ}}{0,207 \text{ g}} \cdot 65,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.72)$$

$$\Delta_R H_m = \underline{\underline{-151,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.73)$$

Literaturwert der molaren Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_R H_m^0 = -153,39 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.74)$$

**Experimentelle Anmerkungen:** In [137, S. 78 ff.] schlägt *Melle* zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Zink mit Salzsäure vor, 1,5 g Zinkpulver und 100 mL einer 20 %igen Salzsäure zu nutzen. An der Luft bildet Zink jedoch eine Schutzschicht, die hauptsächlich aus Oxiden und Carbonaten besteht [119, S. 1487]. Dies führt in Verbindung mit der großen Oberfläche des Zinkpulvers zu einer Steigerung des absoluten Anteils nicht elementaren Zinks im Zinkpulver je größer die eingesetzte Masse ist, weshalb Schwankungen der molaren Reaktionsenthalpie bei mehr als 0,3 g Zink wiederholt auftreten. Daher wird vom Autor vorgeschlagen 0,2 g Zinkpulver zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie zu verwenden. Aufgrund der geringeren Einwaage fällt die Temperaturänderung, die durch die Reaktion hervorgerufen wird, geringer aus, wodurch Messfehler schneller zu einer Abweichung vom Literaturwert führen. Daher wurde die Menge der Salzsäure auf 50 mL reduziert. Trotz des immer noch geringen Temperatursprungs von 2,8 K ist eine genaue und reproduktive Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie möglich, da die Reaktion *eben* durch die geringe Menge schnell abläuft und der Wärmeaustausch des sehr gut isolierten Kalorimeters mit der Umgebung vernachlässigt werden kann. Dadurch ist die Aufnahme einer Abkühlkurve nicht notwendig.





### 5.1.4 Extrapolation als Auswertungsmethode

Die bis zu diesem Zeitpunkt untersuchten Reaktionen verliefen schnell genug, um den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung gering zu halten, sodass auf eine Extrapolation der Messwerte verzichtet werden konnte. Es ist jedoch nicht immer möglich, den Versuchsaufbau so zu verändern, damit eine bestimmte Reaktion extrapolationsfrei ausgewertet werden kann. So ist es zwar sinnvoll die Energetik chemischer Reaktionen zunächst an einfachen Beispielen zu untersuchen. Aus wissenschaftspropedeutischer Sicht ist es jedoch ebenso sinnvoll, chemische Reaktionen zu untersuchen, die eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit haben und die Extrapolation als Auswertungsmethode kennen gelernt wird. Das sollte erst dann geschehen, wenn das Prinzip kalorimetrischer Messungen bekannt und verstanden ist. Aus Sicht des Autors ist es nach den bisherigen Beispielreaktionen jetzt angebracht, die Extrapolation einzuführen. Dabei reicht es in der Regel aus, bei exothermen Reaktionen eine einfache Extrapolation der Abkühlkurve vorzunehmen, wie dies in Abb. 5.2 auf S. 153 gezeigt wurde. Dafür eignen sich exotherme Redoxreaktionen, bei denen ein Metall in einer Metall-Lösung ausfällt.

#### Versuch 38: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink

Schülerexperiment, Versuchsaufbau analog zu Versuch 36

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), 50-mL-Messzylinder, 150-mL-Becherglas, Pipette, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Spatel, Schlauchklemme, Stoppuhr, PC, Stahlschwamm

**Chemikalien:** Kupfersulfat-Lösung (0,5 mol L<sup>-1</sup>) [GHS07 , GHS09 ], Zinkpulver [GHS02 , GHS09 ]

**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen)

**Durchführung:** Es werden 50 mL Kupfersulfat-Lösung in den Einwegtrinkbecher gegeben, der anschließend in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben und der Deckel des Trinkbechers locker aufgesetzt. Die Schlauchklemme wird am Thermometer angebracht, sodass dieses auf dem Deckel fixiert werden kann. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und die Temperatur  $\vartheta_0$  der Kupfersulfat-Lösung bestimmt. Anschließend werden 2,3 g Zinkpulver hinzugeben, die Zeitmessung gestartet und der Deckel des Trinkbechers zugeschraubt. In einem Abstand von 10 s wird die Temperatur 5 min lang notiert. Das am Temperaturfühler abgeschiedene Kupfer wird nach dem Versuch mit Hilfe des Stahlschwammes entfernt.

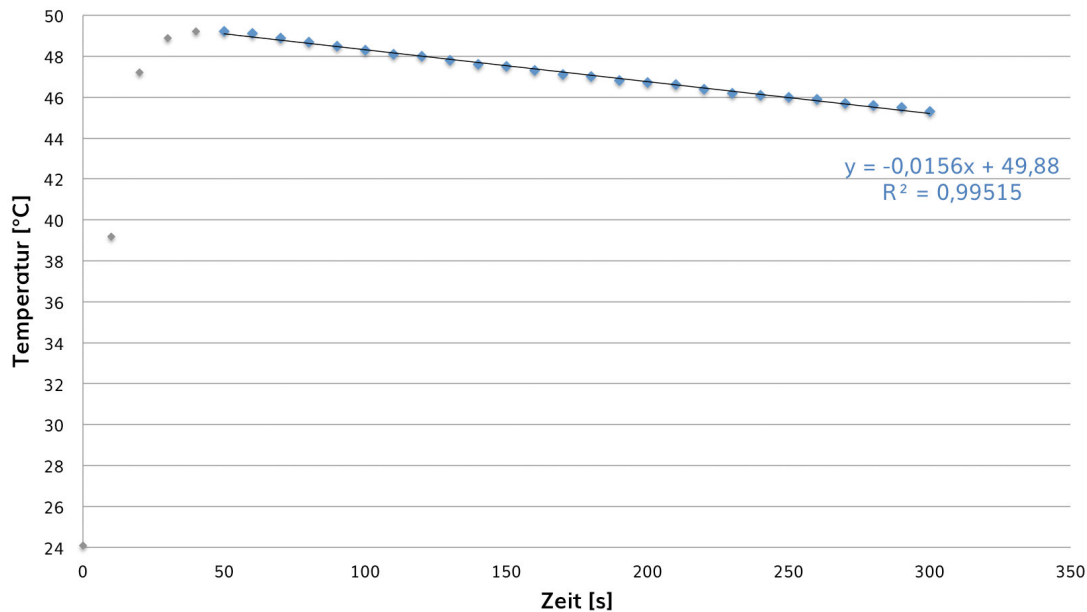
**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe des grauen Zinkpulvers zur blauen Kupfersulfat-Lösung schäumt das Gemisch auf und die Temperatur steigt rasch an. Nach Erreichen eines Maximalwertes sinkt die Temperatur langsam wieder (die Messwerte befinden sich auf S. 297 ff.). Nach der Reaktion hat sich am Boden des Bechers ein roter Feststoff gebildet. Die Lösung ist farblos.

**Auswertung:** Gibt man zu einer Lösung, die Kupfer(II)-Ionen enthält, Zink hinzu, dann fällt elementares Kupfer aus, wobei Zink(II)-Ionen gebildet werden (siehe Gl. 5.75).



Diese Reaktion verläuft exotherm, weshalb die Temperatur steigt. Sobald die Temperatur der Mischung größer ist als die der Umgebung, findet ein Wärmeaustausch mit der Umge-

bung statt, sodass die Temperatur nach Erreichen eines Maximalwertes langsam fällt. In Abb. 5.16 ist die Aufwärmung grau und die Abkühlung blau dargestellt.



**Abb. 5.16:** Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink

Die Messwerte der Abkühlkurve wurden extrapoliert. Der Schnittpunkt der dadurch gewonnenen linearen Gleichung entspricht der maximalen Temperatur (49,9 °C), die erreicht worden wäre, würde das Kalorimeter nicht im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen. Die Temperatur zum Zeitpunkt  $t = 0$  s betrug 24,1 °C, wodurch sich eine Temperaturdifferenz von 25,8 °C beziehungsweise 25,8 K ergibt. Um die molare Reaktionsenthalpie so genau wie möglich zu bestimmen, werden die Wärmekapazitäten der beiden Metalle mit in die Rechnung einbezogen. Die Masse des Kupfers beträgt 1,60 g und ergibt sich aus der eingesetzten Stoffmenge an Kupfer(II)-Ionen, die in den 50 mL der Ausgangslösung enthalten sind.

$$Q = (C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) + C_p(Cu) \cdot m(Cu) + C_p(Zn) \cdot m(Zn)) \cdot \Delta T \quad (5.76)$$

$$Q = \left( 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 50 \text{ g} + 0,384 \frac{J}{gK} \cdot 1,60 \text{ g} + 0,388 \frac{J}{gK} \cdot 2,30 \text{ g} \right) \cdot 25,8 \text{ K} \quad (5.77)$$

$$Q = 5432,75 \text{ J} = 5,43275 \text{ kJ} \quad (5.78)$$

Zur Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie aus der Reaktionswärme wird die Stoffmenge des Formelumsatzes  $n_F$  gemäß der Reaktionsgleichung 5.75 benötigt. Diese entspricht der Stoffmenge der eingesetzten Kupfer(II)-Ionen, die aus dem eingesetzten Volumen an Kupfer(II)-sulfat-Lösung und der Stoffmengenkonzentration berechnet werden kann (Ergebnis: 0,025 mol).

$$\Delta_R H_m = -\frac{Q}{n_F} \quad (5.79)$$

$$\Delta_R H_m = -\frac{5,43275 \text{ kJ}}{0,025 \text{ mol}} \quad (5.80)$$






$$\Delta_R H_m = -217,31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.81)$$

## Literaturwert der molaren Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_R H_m^0 = -218,29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.82)$$

**Versuch 39: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer**

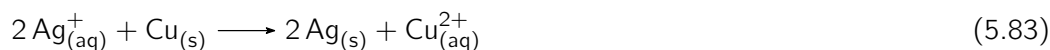
Schülerexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 38)

**Chemikalien:** Silber(I)nitrat-Lösung ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS03 , GHS05 , GHS09 , Kupferpulver [GHS02 , GHS09 , Wasser

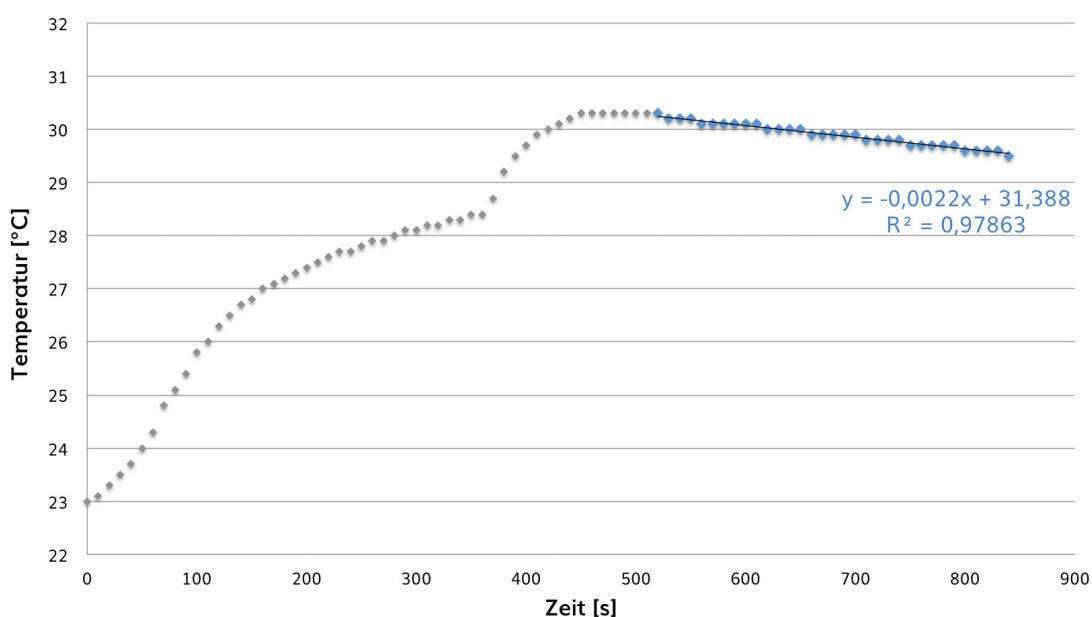
**Durchführung:** Es werden 20 mL Silber(I)nitrat-Lösung in den Messzylinder gefüllt und anschließend mit Wasser auf 40 mL aufgefüllt. Daraus resultiert eine Konzentration an Silber(I)nitrat von ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Diese Lösung wird in den Einwegtrinkbecher gegeben und dieser in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt. Nachdem die Temperatur  $\vartheta_0$  der Silber(I)nitrat-Lösung bestimmt wurde, werden etwa 5 g Kupferpulver genau abgewogen und hinzugeben. In einem Abstand von 10 s wird die Temperatur 15 min lang notiert. Der Temperaturfühler wird nach dem Versuch mit Hilfe des Stahlschwammes gesäubert.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe des Kupferpulvers zur Silber(I)nitrat-Lösung steigt die Temperatur. Nach Erreichen eines Maximalwertes sinkt die Temperatur langsam wieder (die Messwerte befinden sich auf S. 299 ff.). Nach der Reaktion hat sich am Boden des Bechers ein grauer Feststoff gebildet.

**Auswertung:** Gibt man zu einer Lösung, die Silber(I)-Ionen enthält, Kupfer hinzu, dann fällt elementares Silber aus, wobei Kupfer(II)-Ionen gebildet werden (siehe Gl. 5.83).



Auch diese Reaktion verläuft exotherm. In Abb. 5.17 ist die Aufwärmung grau und die Abkühlung blau dargestellt.



**Abb. 5.17:** Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Die Messwerte der Abkühlkurve wurden extrapoliert. Der Schnittpunkt der dadurch gewonnenen linearen Gleichung entspricht der maximalen Temperatur (31,4 °C), die erreicht worden wäre, würde das Kalorimeter nicht im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen. Die Temperatur zum Zeitpunkt  $t = 0$  s betrug 23,0 °C, wodurch sich eine Temperaturdifferenz von 8,4 °C beziehungsweise 8,4 K ergibt. Um die molare Reaktionsenthalpie so genau wie möglich zu bestimmen, werden die Wärmekapazitäten der beiden Metalle mit in die Rechnung einbezogen. Die Masse des Silbers beträgt 2,16 g und ergibt sich aus der eingesetzten Stoffmenge an Silber(I)-Ionen, die in den 20 mL der Ausgangslösung enthalten sind.

$$Q = (C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) + C_p(Ag) \cdot m(Ag) + C_p(Cu) \cdot m(Cu)) \cdot \Delta T \quad (5.84)$$

$$Q = \left( 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 40 g + 0,235 \frac{J}{gK} \cdot 2,16 g + 0,384 \frac{J}{gK} \cdot 5,01 g \right) \cdot 8,4 K \quad (5.85)$$

$$Q = 1425,34 J = 1,42534 kJ \quad (5.86)$$

Zur Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie aus der Reaktionswärme wird die Stoffmenge des Formelumsatzes  $n_F$  gemäß der Reaktionsgleichung 5.83 benötigt. Diese entspricht der Stoffmenge der eingesetzten Silber(I)-Ionen, die aus dem eingesetzten Volumen an Silber(I)nitrat-Lösung und der Stoffmengenkonzentration berechnet werden kann (Ergebnis: 0,02 mol). Zusätzlich muss der stöchiometrische Faktor 2 mit einbezogen werden, siehe Gl. 5.87.

$$\Delta_R H_m = -\frac{Q}{n_F} \cdot 2 \quad (5.87)$$

$$\Delta_R H_m = -\frac{1,42534 kJ}{0,02 mol} \cdot 2 \quad (5.88)$$

$$\Delta_R H_m = \underline{\underline{-142,53 \frac{kJ}{mol}}} \quad (5.89)$$

*Literaturwert der molaren Standardreaktionsenthalpie*

$$\Delta_R H_m^0 = -146,68 \frac{kJ}{mol} \quad (5.90)$$

### 5.1.5 Endotherme Reaktionen




Da den Schülern die experimentelle Bestimmung molarer Reaktionsenthalpien nun bekannt ist und auch die mathematische Auswertung durch eine Extrapolation der Messwerte weiter ausdifferenziert wurde, können auch endotherme Reaktionen hinsichtlich ihres Energieumsatzes untersucht werden. Weil es schwierig ist, ein Kalorimeter für den Schulunterricht zu konstruieren, bei dem endotherme Reaktionen unter ständiger Wärmezufuhr ablaufen, werden diese im Folgenden nicht betrachtet. Leichter ist es dagegen die Abkühlung einer endothermen Reaktionen zu verfolgen. Geringe Temperaturen bringen jedoch mit sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen meist sehr klein sind. Das verlängert die Versuchszeit und der Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung kann in vielen Fällen nicht vernachlässigt werden. Da den Schülern die Extrapolation als Auswertungsmethode jedoch bekannt ist, stellt das kein Problem dar. Als Reaktionen, die in vielen Fällen unbedenklich sind, können spontan endotherme Reaktionen genutzt werden. Über die Vielfalt dieser hat *Schmidkunz* beispielsweise in [224, 272, 273] berichtet. Bei vielen Reaktionen dieser Art trägt einer der Reaktionspartner Kristallwasser, das durch die Reaktion freigesetzt wird, wodurch es zu Lösungsvorgängen kommt und die Reaktionsentropie damit stark

erhöht wird. Dies soll zwar nicht im Fokus stehen. Dennoch bringt die Wasserfreisetzung mit sich, dass die gebildeten Ionen hydratisiert werden. Da der Hydratationszustand der Ionen nicht genau ermittelt werden kann, können meist keine Literaturdaten für die Reaktionsenthalpien angegeben werden. Der Vergleich von experimentellen Daten mit Literaturwerten hat für Schüler jedoch hohen motivationalen Charakter. Im Folgenden wird daher zunächst an einfachen Beispielen darauf eingegangen, dass die Temperaturerniedrigung bei verschiedenen Salzmischungen unterschiedlich stark ausfällt.

#### Versuch 40: Temperaturmessung bei der spontanen Reaktion von Salzen

Schülerexperiment

**Geräte:** 2 Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), 2 Wägeschälchen, Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Glasstab, Mörser, Pistill

**Chemikalien:** Zitronensäure [GHS07 ], Natriumsulfat-Decahydrat, Natriumcarbonat-Decahydrat [GHS07 ], Magnesiumchlorid-Tetrahydrat, Ammoniumchlorid (Lötstein) [GHS07 ], Kaliumchlorid

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die beiden Einwegtrinkbecher werden ineinander gesteckt. Nun werden jeweils zwei Salze fein gemörstert und entsprechend der Angaben in Tab. 5.11 abgewogen. Diese werden in die ineinander gestellten Einwegtrinkbecher gegeben, mit dem Glasstab vermischt und anschließend die tiefste Temperatur  $\vartheta_{min}$  bestimmt.

Salz 1	Salz 2
20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4,5 g KCl
20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4,5 g $\text{NH}_4\text{Cl}$
20 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	13 g $\text{H}_3\text{Zit}$
20 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	14 g $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tab. 5.11: Mengenangaben der Salzmischungen

**Beobachtungen:** Sobald die jeweiligen Salze gemischt werden, fällt die Temperatur und erreicht nach wenigen Minuten einen Minimalwert. In Tab. 5.12 sind die Messwerte zusammengefasst.

Salz 1	Salz 2	$\vartheta_{min}$
20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4,5 g KCl	16,0 °C
20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4,5 g $\text{NH}_4\text{Cl}$	12,3 °C
20 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	14 g $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7,7 °C
20 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	13 g $\text{H}_3\text{Zit}$	- 9,8 °C

Tab. 5.12: Messwerte einer Messreihe – Versuch 40

**Wesentliche Lerninhalte:** Wie den Messwerten aus Tab. 5.12 unterscheiden sich die Minimaltemperaturen zum Teil sehr stark voneinander. Die niedrigste Temperatur wird bei der Mischung von Soda mit Zitronensäure erzielt. Damit kann aus der Anzahl der freiwerdenden Wassermoleküle nicht auf die Minimaltemperatur geschlossen beziehungsweise vorab eine Prognose erstellt werden.





Da die Reaktion von Soda mit Zitronensäure aus Versuch 20 bekannt ist (siehe S. 133) und auch gezeigt wurde, dass verglichen mit anderen Salzmischungen eine sehr deutliche Temperaturniedrigung erreicht werden kann, bietet es sich an, eben diese Reaktion genauer zu untersuchen. Damit eignet sich diese endotherme Reaktion zur experimentellen Bestimmung ihrer Reaktionsenthalpie. Diese wird nun im Folgenden vorgestellt.

### Versuch 41: Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion von Soda mit Zitronensäure

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Reagenzglas (18 x 180 mm), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), 2 Wägeschalen, Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), 2 Spatel, Schlauchklemme, kleiner Trichter mit breiten Auslass, Holzspan, Stoppuhr, Stativ, Muffe, Klemme, PC

**Chemikalien:** Natriumcarbonat-Decahydrat oder Heitmann Reine Soda [GHS07 ], Heitmann Reine Citronensäure [GHS07 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Natriumcarbonat-Decahydrat kann aus wasserfreiem Natriumcarbonat gewonnen werden, das beispielsweise in *Heitmann Reiner Soda* enthalten ist<sup>9</sup>. Wie auch bei der Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff wird auch hier ein Deckel benötigt, um den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung über den Messzeitraum hinweg zu minimieren. Dazu kann der Deckel aus den genannten Versuchen genutzt werden, siehe dazu auch S. 163.

**Durchführung:** Es werden 100 mL Wasser in den Einwegtrinkbecher gegeben und die Masse des eingefüllten Wassers genau bestimmt. Anschließend wird der Einwegtrinkbecher wie in Abb. 5.18 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt.

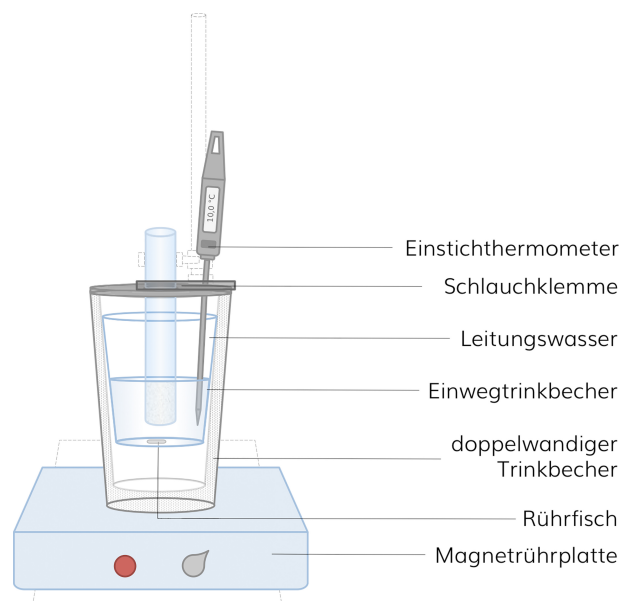


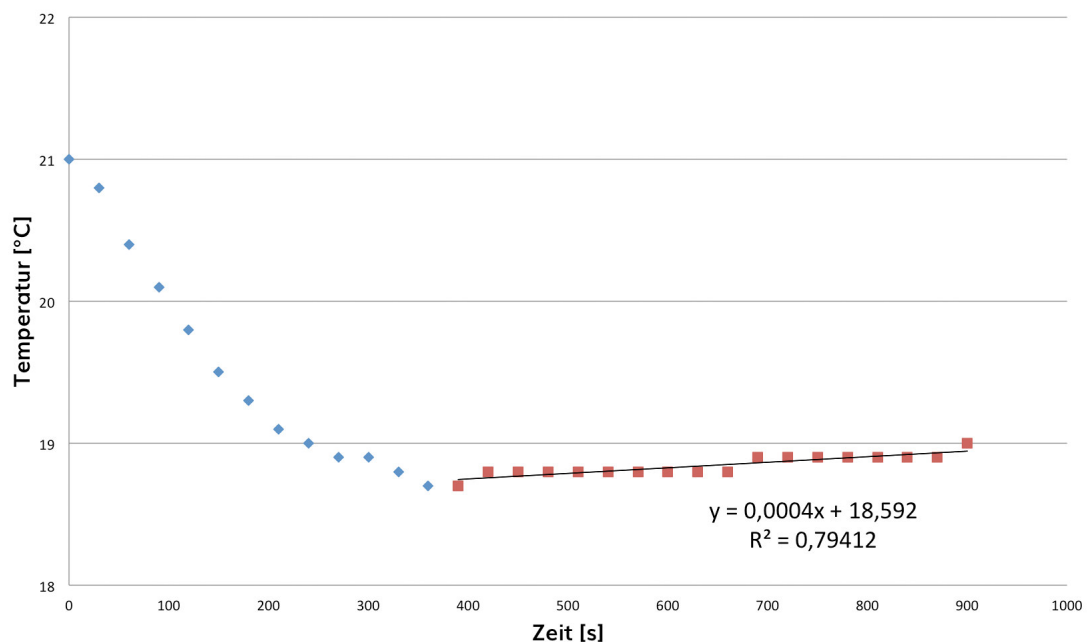
Abb. 5.18: Versuchsaufbau – Versuch 41

<sup>9</sup>Eine Anleitung dazu befindet sich auf S. 133.

Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben und der vorbereitete, laminierte Deckel auf die Apparatur gelegt. Durch das Loch in der Mitte des Deckels wird das Reagenzglas geschoben und so am Stativ fixiert, dass sich der Boden des Reagenzglases etwa 1 cm über dem Rührfisch befindet. Das Thermometer wird am rechten Rand des Trinkbechers mit Hilfe der Schlauchklemme angebracht. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und so stark eingestellt, dass das gesamte Wasser stetig durchmischt wird. Die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers wird notiert. Anschließend werden 5 g Natriumcarbonat-Decahydrat und 3,25 g feste Zitronensäure **gleichzeitig** über den Trichter in das Reagenzglas gegeben und die Zeitmessung gestartet. In einem Abstand von 30 s wird die Temperatur 15 min lang notiert. Steigt die Mischung im Reagenzglas nach oben, kann mit dem Holzspan kurz umgerührt werden.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe beider Salze in das Reagenzglas schäumt das Gemisch auf und die Temperatur des Wasser fällt langsam. Nach Erreichen eines Minimalwerts steigt die Temperatur langsam wieder (die Messwerte einer Messreihe befinden sich auf S. 300 ff.). Lässt man die Mischung stehen, so bildet sich nach etwa einer halben Stunde eine klare Lösung.

**Auswertung:** Wie bereits bei Versuch 20 beschrieben wurde, handelt es sich bei der Reaktion von Natriumcarbonat-Decahydrat mit Zitronensäure um eine endotherme Verdrängungsreaktion. Sobald die Temperatur der Mischung kleiner ist als die der Umgebung, findet ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, sodass die Temperatur nach Erreichen eines Maximalwertes langsam steigt. In Abb. 5.19 ist die Abkühlung blau und die Aufwärmung rot dargestellt.



**Abb. 5.19:** Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion von Soda mit Zitronensäure

Die Messwerte der Abkühlkurve wurden extrapoliert, deren Schnittpunkt mit der y-Achse der minimalen Temperatur (18,6 °C) entspricht, die erreicht worden wäre, würde das Kalorimeter nicht im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen. Die Temperatur zum Zeitpunkt

$t = 0$  s betrug  $21,0$  °C, woraus sich eine Temperaturdifferenz von  $2,4$  K ergibt.

$$Q = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (5.91)$$

$$Q = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 100,8 \text{ g} \cdot 2,4 \text{ K} \quad (5.92)$$

$$Q = 1011,54 \text{ J} = 1,01154 \text{ kJ} \quad (5.93)$$

Bei endothermen Reaktionen entspricht die (isobare) Reaktionswärme der Reaktionsenthalpie. Um die molare Reaktionsenthalpie der Reaktion von Soda mit Zitronensäure zu berechnen, muss diese auf eine der beiden Ausgangsstoffe bezogen werden, siehe Gl. 5.94.

$$\Delta_R H_m = \frac{Q}{n_F} = \frac{Q}{m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)} \cdot M(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) \quad (5.94)$$

$$\Delta_R H_m = \frac{1,01154 \text{ kJ}}{5 \text{ g}} \cdot 286 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.95)$$

$$\Delta_R H_m = \underline{\underline{57,86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.96)$$

**Hinweis:** Aufgrund der vergleichsweise langen Versuchsdauer von 15 Minuten wurden die Messwerte der Aufwärmkurve extrapoliert. Dadurch beträgt die Temperaturdifferenz nicht nur  $2,3$  K, sondern  $2,4$  K. Würde man nicht extrapolieren und stattdessen die geringste gemessene Temperatur einsetzen, dann würde man für die molare Reaktionsenthalpie einen Wert von  $55,44 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Da ohnehin kein Literaturwert als Referenz zur Verfügung steht, bleibt es der Lehrkraft überlassen, ob sich der Mehraufwand der Extrapolation im Unterricht lohnt und ist davon abhängig, ob die Methode weiter gefestigt werden soll.

### 5.1.6 Aktivierung quantitativ betrachtet

Bisher wurden die Energieumsätze exothermer und endothermer Reaktionen quantitativ untersucht, wobei der Aspekt der Aktivierung unbeachtet blieb. Dabei war die Aktivierung einiger exothermer Reaktionen sehr wichtig, beispielsweise bei der Reaktion von Kohle, Methan oder Wasserstoff mit Sauerstoff. Weil sie jedoch für die zu messenden Energieumsätze keine Rolle spielte, konnte sie vernachlässigt werden. Zudem ist es schwierig, aus der Entzündungstemperatur eines Stoffes auf die Aktivierungsenthalpie einer Verbrennungsreaktion zu schließen, weil die Entzündungstemperatur unter anderem vom Verteilungsgrad abhängt. Rückschlüsse auf die Höhe der Aktivierungsenthalpie chemischer Reaktionen lassen sich jedoch bei Reaktionen ziehen, die durch Licht aktiviert werden können.

Im Folgenden wird die bereits vorgestellte Chlorknallgas-Reaktion erneut aufgegriffen und um die Analyse der aufzubringenden Aktivierungsenthalpie erweitert.

#### Versuch 42: Die Zündung der Chlorknallgas-Reaktion

Lehrerdemonstrationsexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 25)

**Zusätzliche Geräte:** Grüner Laserpointer (Wellenlänge:  $532 \text{ nm}$ ), roter Laserpointer (Wellenlänge:  $650 \text{ nm}$ )

**Zusätzliche Informationen zur Durchführung:** Mit den drei Laserpointern wird versucht, das Chlor-Wasserstoff-Gemisch zu entzünden. Zuerst wird der rote Laserpointer getestet, gefolgt vom grünen und abschließend dem blauen Laserpointer.

**Beobachtungen:** Weder der rote, noch der grüne Laserpointer führen zu einer Aktivierung des Knallgasgemisches. Sobald der blaue Laserpointer jedoch auf den Spritzenkörper gerichtet ist, explodiert das Gemisch.

**Wesentliche Lerninhalte** Die Farben des sichtbaren Lichtes spalten sich energetisch im Spektrum der elektromagnetischen Wellen auf, wobei gilt: Je größer die Wellenlänge, desto geringer ist die Energie der Welle. Rotes Licht ist damit das energetisch schwächste Licht, gefolgt von grünem und blauem Licht. Mit Hilfe der Herstellerangaben zu den Wellenlängen der Laserpointer lassen sich die molaren Energien  $E_m$  der ausgestrahlten Photonen berechnen, siehe Gl. 5.98-5.105.

*Berechnung der molaren Energie  $E_m$  des vom roten Laserpointer ausgesandten Lichts*

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (5.97)$$

$$\nu = \frac{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}}{650 \cdot 10^{-9} m} = 4,596 \cdot 10^{14} \frac{1}{s} \quad (5.98)$$

$$E = h \cdot \nu \quad (5.99)$$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} Js \cdot 4,596 \cdot 10^{14} \frac{1}{s} = 3,045 \cdot 10^{-19} J \quad (5.100)$$

$$E_m = E \cdot N_A \quad (5.101)$$

$$E_m = 3,045 \cdot 10^{-19} J \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} = \underline{\underline{183,4 \frac{kJ}{mol}}} \quad (5.102)$$

*Berechnung der molaren Energie  $E_m$  des vom grünen Laserpointer ausgesandten Lichts*

$$\nu = \frac{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}}{523 \cdot 10^{-9} m} = 5,713 \cdot 10^{14} \frac{1}{s} \quad (5.103)$$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} Js \cdot 5,713 \cdot 10^{14} \frac{1}{s} = 3,786 \cdot 10^{-19} J \quad (5.104)$$

$$E_m = 3,786 \cdot 10^{-19} J \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} = \underline{\underline{228,0 \frac{kJ}{mol}}} \quad (5.105)$$

Die berechneten Energien der ausgesandten Photonen des roten beziehungsweise grünen Laserpointers zeigen, dass diese nicht ausreichen, um die kovalente Bindung der Chlormoleküle, deren Dissoziationsenergie bei  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt, zu spalten.

*Berechnung der molaren Energie  $E_m$  des vom blauen Laserpointer ausgesandten Lichts*

$$\nu = \frac{2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}}{405 \cdot 10^{-9} m} = 7,402 \cdot 10^{14} \frac{1}{s} \quad (5.106)$$

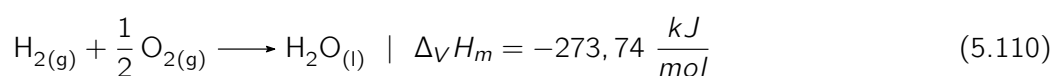
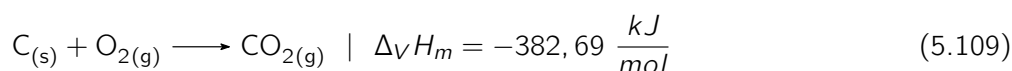
$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} Js \cdot 7,402 \cdot 10^{14} \frac{1}{s} = 4,905 \cdot 10^{-19} J \quad (5.107)$$

$$E_m = 4,905 \cdot 10^{-19} J \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} = \underline{\underline{295,4 \frac{kJ}{mol}}} \quad (5.108)$$

Die Energie der ausgesandten Photonen des blauen Laserpointers liegt bei  $295,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die bei Kontakt mit Chlormolekülen zu einer homolytischen Spaltung führen und die Kettenreaktion einsetzt. Damit eignet sich die Chlorknallgas-Reaktion, um ein Gefühl über die Höhe der Aktivierungsenthalpie einer chemischen Reaktion zu erhalten.

## 5.2 Der Satz von Heß

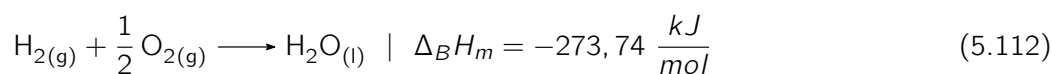
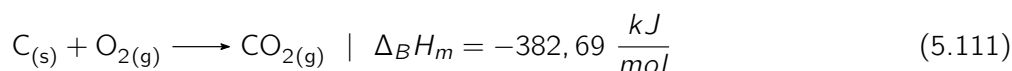
Bis zum jetzigen Zeitpunkt des Curriculums für die Sekundarstufe II wurden die molaren Reaktionsenthalpien acht verschiedener Reaktionen experimentell bestimmt. So wurden bisher die Energieumsätze dreier Verbrennungsreaktionen untersucht, ebenso die von vier weiteren exothermen und einer endothermen Reaktion. Dabei wurde beispielsweise in Versuch 31, der Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie von Kohlenstoff, Kohlenstoffdioxid aus den Elementen gebildet. Die bei dieser Reaktion an die Umgebung abgegebene Energie wurde als Verbrennungsenthalpie definiert (siehe S. 160). Dies gilt auch für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, die in Versuch 34 analysiert wurde. Die bei den folgenden Reaktionsgleichung angegebenen Verbrennungsenthalpien stammen aus den experimentell ermittelten Werten der genannten Versuche.



Stellt man die Reaktionsgleichungen der genannten Reaktionen so um, dass jeweils ein Mol des zu bildenden Stoffes entsteht, also ein Mol Kohlenstoffdioxid beziehungsweise ein Mol Wasser, dann spricht man von der sogenannten **Bildungsenthalpie**, die an dieser Stelle erstmals eingeführt wird.

Die Bildungsenthalpie  $\Delta_B H_m$  gibt den Energiebetrag an, der bei der Bildung von einem Mol eines Stoffes aus seinen Elementen umgesetzt wird.

Die Verbrennungsgleichung von Kohlenstoff entspricht auch der Bildungsgleichung von Kohlenstoffdioxid. Daher ist der Betrag der Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff gleich der Bildungsenthalpie von Kohlenstoffdioxid. Dies gilt auch für die Verbrennung von Wasserstoff und der Bildung von Wasser.



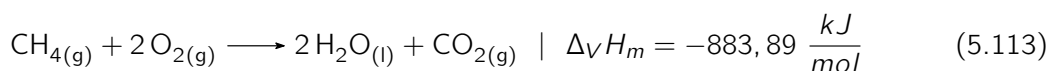
Weil die Enthalpie von der Temperatur abhängig ist, kann man diese nur miteinander vergleichen, wenn die Stoffe dieselbe Temperatur haben. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde daher ein Standardzustand definiert, der nun im Unterricht eingeführt wird.

Der Standardzustand eines Stoffes ist seine reine Form bei einem Druck von  $10^5 \text{ Pa}$  und einer bestimmten Temperatur.

Um den Energiegehalt von Stoffen anzugeben, wurde die Übereinkunft getroffen, dass Elemente eine Standardbildungsenthalpie von null haben. Die Standardbildungsenthalpie einer Verbindung ergibt sich aus der Bildung dieser aus den reinen Elementen bei Standardbedingungen und der gewählten Temperatur und wird mit  $\Delta_B H^0$  gekennzeichnet. Die Elemente bilden damit eine Art *thermodynamischen Meeresspiegel* [72, S. 144]. Wird bei der Bildung eines Stoffes aus seinen Elementen Energie an die Umgebung abgegeben, handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Die Standardbildungsenthalpie des Reaktionsproduktes ist

damit negativ. Verläuft die Bildungsreaktion unter Energieaufnahme aus der Umgebung, dann handelt es sich um eine endotherme Reaktion und die Standardbildungsenthalpie des Reaktionsproduktes ist positiv. Stoffe mit einer negativen Standardbildungsenthalpie werden daher auch als exotherme Verbindungen, jene mit positiven Werten als endotherme Verbindungen, bezeichnet.

Neben Kohlenstoff und Wasserstoff haben die Schüler in Versuch 35 Methan in reinem Sauerstoff verbrannt und für diese Reaktion die Verbrennungsenthalpie bestimmt. Dabei wurde festgehalten:



Bisher unbekannt ist jedoch die Bildungsenthalpie von Methan, das im Gegensatz zu Kohlenstoff oder Wasserstoff keine reine Elementsubstanz ist.



Die Bildungsenthalpie von Methan lässt sich nicht direkt aus der Verbrennungsenthalpie von Methan ableiten, also beispielsweise umkehren, weil die Bildungsenthalpie stets als *Bildung aus den Elementen* definiert ist. Zudem ist die Bildungsreaktion von Methan im Chemieunterricht nicht experimentell zugänglich [137, S. 134]. Wie lässt sich der Satz von *Heß* anwenden und welche Konsequenzen hat das für die Bestimmung der Bildungsenthalpie von Methan? Zunächst nimmt man die folgende Formel als eine allgemeine Reaktionsgleichung an.



Die Schüler wissen bereits aus der Sekundarstufe I, dass sich die Enthalpie der Ausgangsstoffe von der Enthalpie der Reaktionsenthalpie unterscheidet. Dies wurde besonders durch die Enthalpiediagramme hervorgehoben. Die Differenz wurde schon im Chemieanfangsunterricht als Reaktionsenthalpie bezeichnet, deren Berechnung für Schüler der Sekundarstufe II keine Herausforderung darstellt, weil lediglich der Betrag zwischen diesen beiden Zuständen ermittelt werden muss. Es muss jedoch beachtet werden, dass das Vorzeichen des Energiebetrags für die Reaktionsenthalpie zur Reaktionsart passt. Das Ergebnis endothermer Reaktionen muss hierbei positiv, das exothermer Reaktionen muss negativ sein, was genau dann eintrifft, wenn von der Enthalpie der Reaktionsprodukte die Enthalpie der Ausgangsstoffe subtrahiert wird. Als Spezialfall des Energieerhaltungssatzes kann damit der Satz von *Heß* eingeführt werden:

Die von einer chemischen Reaktion aufgenommene oder abgegebene Enthalpie ist unabhängig vom Weg der Umsetzung. Sie wird ausschließlich durch den Anfangs- und Endzustand bestimmt.

Liegt also eine nicht realisierbare oder nur schwierig experimentell zu kontrollierende Reaktion vor, dann lässt sich der Energieumsatz durch bekannte Teilreaktionen berechnen.

Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion entspricht der Summe der Reaktionsenthalpien ihrer Einzelreaktionen, in die die Gesamtreaktion zerlegt werden kann.

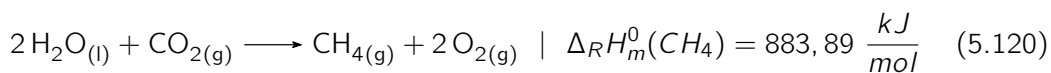
Für die Beispielreaktion aus Gl. 5.115 ergibt sich damit die molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H_m^0$  aus der Summe der molaren Standardbildungsenthalpien der Produkte C und D, von der die Summe der molaren Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe A und B subtrahiert wird.

$$\Delta_R H_m^0 = \Delta_B H_m^0(C) + \Delta_B H_m^0(D) - (\Delta_B H_m^0(A) + \Delta_B H_m^0(B)) \quad (5.116)$$

Für die Berechnung der Bildungsenthalpie von Kohlenstoffdioxid nach der Gl. 5.111 ergibt sich damit:

$$\Delta_B H_m^0 = \Delta_B H_m^0(CO_2) - (\Delta_B H_m^0(C) + \Delta_B H_m^0(O_2)) \quad (5.117)$$

In analoger Weise kann auch die Bildungsenthalpie von Wasser berechnet werden. Um nun also die Bildungsenthalpie der Bildung von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff aus Gl. 5.114 berechnen zu können, werden alle verfügbaren Teilschritte zusammengefasst.



Es fällt auf, dass die Verbrennungsreaktion von Methan umgekehrt werden muss, weil Methan als Reaktionsprodukt entstehen soll: Aus der Verbrennungsenthalpie von Methan ( $\Delta_V H_m(CH_4)$ ), die  $-883,89 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt, wird die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_m(CH_4)$  mit  $883,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert entspricht sozusagen der Bildung von Methan aus Wasser und Kohlenstoffdioxid. Weil festgelegt wurde, dass die Bildungsenthalpie von Sauerstoff null ist, hat dieser auch keinen Anteil an den  $883,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Umkehrung muss auch für die Verbrennungsreaktionen von Kohlenstoff und Wasserstoff vorgenommen werden. Denn in Gedanken sollen Kohlenstoff und Wasserstoff miteinander reagieren. Um diese in Gedanken herzustellen, müssen fiktiv Kohlenstoffdioxid und Wasser entsprechend der Gl. 5.118 und 5.119 zurück reagieren.

Wie lassen sich nun die Gl. 5.118 bis 5.120 zusammenbringen, sodass die Bildungsenthalpie von Methan nach dem Prinzip der allgemeinen Gl. 5.116 berechnet werden kann? Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass in Gl. 5.118 Kohlenstoffdioxid und in Gl. 5.119 Wasser gebildet wird, also beides Ausgangsstoffe in Gl. 5.120. Für die Bildung von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff lässt sich damit zusammenfassend die Gl. 5.121 aufstellen, in der die Bildungsenthalpie von Wasser mit dem Faktor 2 eingeht.

$$\Delta_B H_m^0(CH_4) = \Delta_R H_m^0(CH_4) - (\Delta_R H_m^0(CO_2) + 2\Delta_R H_m^0(H_2O)) \quad (5.121)$$

$$\Delta_B H_m^0(CH_4) = 883,89 \frac{kJ}{mol} - \left( 382,69 \frac{kJ}{mol} + 2 \cdot 273,74 \frac{kJ}{mol} \right) \quad (5.122)$$

$$\Delta_B H_m^0(CH_4) = \underline{\underline{-46,28 \frac{kJ}{mol}}} \quad (5.123)$$

Damit weicht der experimentelle Wert von  $-46,28 \text{ kJ mol}^{-1}$  um  $8,4 \%$  vom Literaturwert der Bildungsenthalpie von Methan ab; dieser beträgt [178, 5-20]:

$$\Delta_R H_m^0(CH_4) = -50,5 \frac{kJ}{mol} \quad (5.124)$$

Aufgrund der geringen Abweichung des experimentellen Wertes vom Literaturwert, eignet sich diese, um im Chemieunterricht der Sekundarstufe II den Satz von *Heß* einzuführen. Der Vorzug gegenüber der klassischen Variante, siehe S. ??, bei der die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff über Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid analysiert wird, liegt darin, dass die Verbrennungsreaktionen von Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff experimentell ermittelt werden können, wie in den Versuchen 31, 34 und 35 beschrieben wurde.

Mit dem Satz von *Heß* können die Schüler nun mit Hilfe von Tabellenwerten nicht nur molare Reaktionsenthalpien berechnen, sondern auch molare Reaktionsentropien und molare freie Reaktionsenthalpien.

### 5.3 Die Energetik der Neutralisationsreaktion

Eine Neutralisationsreaktion kann auf die Reaktion eines Oxidanium-Ions mit einem Hydroxid-Ion zu zwei Wassermolekülen reduziert werden, siehe Gl. 5.125.



Die molare Neutralisationsenthalpie ist damit unabhängig der eingesetzten Säure beziehungsweise Base stets gleich groß. Nach dem Satz von *Heß*, der den Schülern zu diesem Zeitpunkt bekannt ist, kann die molare Neutralisationsenthalpie wie folgt berechnet werden.

$$\Delta_R H_m^0 = 2 \cdot \Delta_B H_m^0 (\text{H}_2\text{O}) - (\Delta_B H_m^0 (\text{H}_3\text{O}^+) + \Delta_B H_m^0 (\text{OH}^-)) \quad (5.126)$$

$$\Delta_R H_m^0 = 2 \cdot \left( -285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( -285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left( -230,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right) \quad (5.127)$$


$$\Delta_R H_m^0 = \underline{\underline{-55,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.128)$$

Wie die molare Neutralisationsenthalpie schnell und reproduzierbar ermittelt werden kann, wird im folgenden Versuch beschrieben.

#### Versuch 43: Bestimmung der Neutralisationsenthalpie – Salzsäure und Natronlauge

Schülerexperiment, Versuchsaufbau identisch zu Versuch 36

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Magnet-rührplatte, Rührfisch (2 cm), 2 50-mL-Messzylinder, 2 150-mL-Bechergläser, 2 Pipetten, Schlauchklemme, Taschenrechner

**Chemikalien:** Salzsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 , GHS07 ], Natronlauge (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Es werden 50 mL Salzsäure in den Einwegtrinkbecher gegeben, der anschließend in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben und der Deckel des Trinkbeckers locker aufgesetzt. Die Schlauchklemme wird am Thermometer angebracht, sodass dieses auf dem Deckel fixiert werden kann. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und die Temperatur  $\vartheta_0$  der Salzsäure bestimmt. Anschließend werden 50 mL Natronlauge hinzugeben und der Deckel des Trinkbeckers wird sofort zugeschraubt. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{\text{max}}$  wird notiert. Abschließend wird die Gesamtmasse  $m_{\text{Ges}}$  der entstandenen Lösung bestimmt.

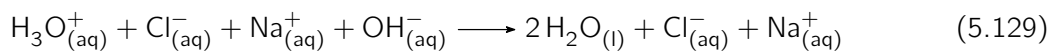


**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe der Natronlauge zur Salzsäure steigt die Temperatur rasch an und erreicht schon nach wenigen Sekunden ihren Maximalwert. In Tab. 5.13 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 301).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$	$m_{Ges}$
26,4 °C	33,0 °C	6,6 °C	6,6 K	101,4 g

**Tab. 5.13:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 43

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Aus der Temperaturerhöhung der Reaktion von Salzsäure und Natronlauge geht hervor, dass es sich bei der Neutralisation um eine exotherme Reaktion handelt. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Aus der gemessenen Temperaturdifferenz und der Gesamtmasse kann die Reaktionswärme berechnet werden.

$$Q = C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{Ges} \cdot \Delta T \quad (5.130)$$

$$Q = 4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 101,4 \text{ g} \cdot 6,6 \text{ K} \quad (5.131)$$

$$Q = 2798,29 \text{ J} = 2,79829 \text{ kJ} \quad (5.132)$$

Zur Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie aus der Reaktionswärme wird die Stoffmenge des Formelumsatzes  $n_F$  gemäß der Reaktionsgleichung 4.41 benötigt. Diese entspricht der Stoffmenge der eingesetzten Säure, die aus dem eingesetzten Volumen an Salzsäure und der Stoffmengenkonzentration berechnet werden kann (Ergebnis: 0,05 mol).

$$\Delta_R H_m = -\frac{Q}{n_F} \quad (5.133)$$

$$\Delta_R H_m = -\frac{2,79829 \text{ kJ}}{0,05 \text{ mol}} \quad (5.134)$$

$$\Delta_R H_m = \underline{\underline{-55,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.135)$$

*Literaturwert der molaren Neutralisationsenthalpie*

$$\Delta_R H_m^0 = -55,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.136)$$




**Hinweis:** Die experimentelle Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie durch die Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge liefert Ergebnisse, die reproduzierbar sehr nah am Literaturwert liegen. Dies ist vor allem darin begründet, als dass die Verdünnung der Salzsäure exotherm, die Verdünnung der Natronlauge dieser Konzentration endotherm verläuft, wobei sich beide Effekte etwa ausgleichen [274].

Die Wärmetönung von Neutralisationsreaktionen wird bei der kalorimetrischen Titration genutzt, um ohne den Einsatz eines Farbindikators beim Hinzutropfen einer Säure zu einer Base (oder umgekehrt) auf den Äquivalenzpunkt zu schließen. Im Folgenden wird eine Möglichkeit vorgestellt, wie mit Sprizentechnik und dem doppelwandigen Trinkbecher aladdin® die Konzentration von Salzsäure thermometrisch bestimmt werden kann. Auf den Deckel des Trinkbechers wird aufgrund der simultanen Temperaturmessung zur Volumenzugabe verzichtet. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung bleibt bei zügiger Titration dennoch gering, da die Konzentrationen der gewählten Säuren und Basen so gewählt wurden, dass sich die Temperatur nur mäßig erhöht.

#### Versuch 44: Titration ohne Indikator – Die thermometrische Titration von Salzsäure

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin®, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), 50-mL-Messzylinder, Pipette, 2 150-mL-Bechergläser, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Schlauchklemme, Stativ, Muffe, Klemme, **Schülerbürette:** 30-mL-Spritze, 25-mL-Messpipette, Heidelberger-Verlängerung (75 cm), PP-Luer-Verbinder (weiblich), PP-Luer-Verbinder (männlich), DWH, 2 Silikon-schläuche ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 5$  cm), Kanüle (0,8 x 50 mm), Taschenrechner

**Chemikalien:** Natronlauge ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS05 ], Salzsäure ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS05 , GHS07 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Aufbau der Bürette:** Der Aufbau der Schülerbürette entspricht der in der schematischen Abb. 5.20 dargestellten Form.

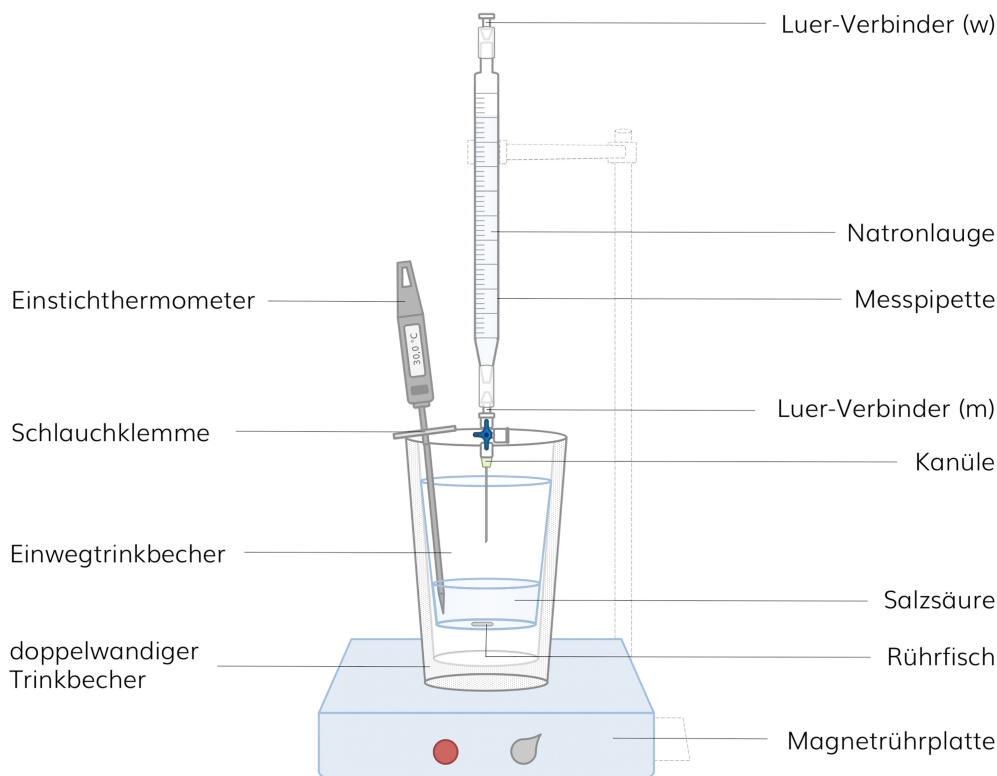


Abb. 5.20: Versuchsaufbau – Versuch 44

Je eines der beiden Silikonschlauch-Stücke wird auf den Auslass und das obere Ende geschoben. Um den Auslass mit dem DWH zu verbinden, wird ein männlicher PP-Luer-Verbinder in den Silikonschlauch geschoben. Am unteren Ausgang des DWH wird die Kanüle angebracht; der seitliche Ausgang bleibt zunächst frei. Abschließend wird in den oberen Silikonschlauch ein weiblicher PP-Luer-Verbinder gesteckt, sodass hier die 30-mL-Spritze angebracht werden kann.

**Handhabung der Bürette:** Die Schülerbürette wird wie in der Abb. 5.20 am Stativ eingespannt. Am seitlichen Ausgang des DWH wird die Heidelberger-Verlängerung angebracht, die in ein mit Natronlauge gefülltes Becherglas gehängt wird. Nun wird der DWH so eingestellt, dass eine Verbindung zwischen der Heidelberger-Verlängerung und der Messpipette besteht. Durch Ziehen am Stempel der Spritze wird die Messpipette mit 25 mL Natronlauge gefüllt. Anschließend wird der DWH geschlossen. Die Heidelberger-Verlängerung kann während des Experiments am DWH verbleiben. Die 30-mL-Spritze wird vom oberen Auslass der Messpipette entfernt.

**Durchführung:** Es werden 50 mL Salzsäure in den Einwegbecher gegeben, der anschließend wie in Abb. 5.20 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin® gesteckt wird. Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben. Die Schlauchklemme wird am Thermometer angebracht. Dadurch kann das Thermometer am Rand des Trinkbechers eingehängt werden. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und die Temperatur der Salzsäure bestimmt. Die Indikation des Äquivalenzpunktes erfolgt durch Temperaturmessung jeweils kurz nach der Zugabe von Natronlauge zur Salzsäure. Gestartet wird mit einer *Grobtitration*, wobei insgesamt 15 mL Natronlauge in 1-mL-Schritten hinzutitriert werden. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, wird anschließend eine *Feintitration* durchgeführt: Jeweils einen Milliliter vor und hinter dem vermuteten Äquivalenzpunkt wird in 0,2-mL-Schritten Natronlauge hinzugegeben.

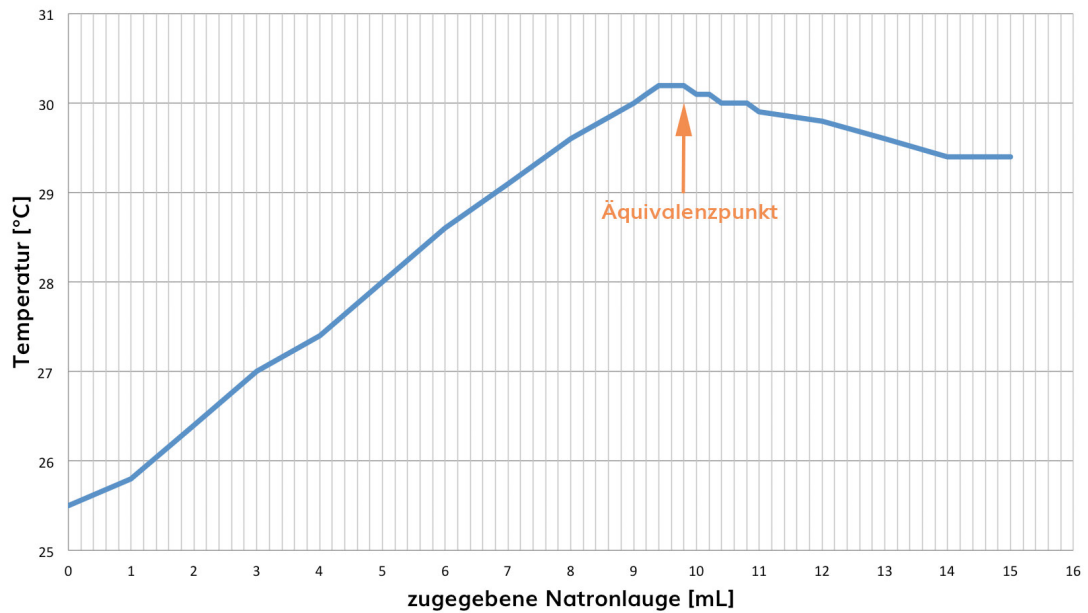
**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe der Natronlauge zur Salzsäure steigt die Temperatur. Bei etwa 10 mL hinzugegebener Natronlauge fällt die Temperatur wieder. Die Feintitration ergibt, dass die maximale Temperaturerhöhung bei 9,8 mL hinzutitrierter Natronlauge erreicht wird. In Tab. 5.14 sind die Messwerte einer Grob- und Feintitration zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 301).

V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]
0	25,5	6	28,6	9,6	30,2	10,8	30,0
1	25,8	7	29,1	<b>9,8</b>	30,2	11	29,9
2	26,4	8	29,6	10	30,1	12	29,8
3	27,0	9	30,0	10,2	30,1	13	29,6
4	27,4	9,2	30,1	10,4	30,0	14	29,5
5	28,0	9,4	30,2	10,6	30,0	15	29,4

Tab. 5.14: Messwerte einer Messreihe – Versuch 44

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Titriert man Natronlauge gegen Salzsäure, so reagieren die Hydroxid-Ionen der Lauge mit den Oxidanium-Ionen der Säure in einer exothermen Reaktion zu Wasser. Die dabei freiwerdende Neutralisationswärme führt zu einem Temperaturanstieg der Lösung. Sobald die Oxidanium-Ionen der Salzsäure neutralisiert wurden, führt die weitere Zugabe von Natronlauge zur Verringerung der Temperatur, da die Natronlauge eine niedrigere Temperatur als die neutralisierte Lösung aufweist. An diesem Punkt ist der Äquivalenzpunkt erreicht, siehe Abb. 5.21.

Da der Äquivalenzpunkt erreicht ist, sobald die Temperatur zu sinken beginnt, entspricht sie dem Punkt, an dem 9,8 mL Natronlauge hinzutitriert wurden. Die Konzentration der vorgelegten Salzsäure lässt sich mit Hilfe des verbrauchten Volumens an Natronlauge be-



**Abb. 5.21:** Temperatur-Volumen-Diagramm der thermometrischen Titration von Salzsäure

rechnen. Am Äquivalenzpunkt gelten zunächst die Formeln 5.137 und 5.138.

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) \quad (5.137)$$

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \quad (5.138)$$

Stellt man die Gl. 5.138 nach der Konzentration der Salzsäure um, kann diese schließlich nach Gl. 5.139 berechnet werden.

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} \quad (5.139)$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{2,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 9,8 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \quad (5.140)$$

$$c(\text{HCl}) = \underline{\underline{0,49 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} \quad (5.141)$$

Der Vergleich der eingesetzten Konzentration der Salzsäure von  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  mit dem experimentell bestimmten Ergebnis von  $0,49 \text{ mol L}^{-1}$  zeigt, dass die thermometrische Titration durchaus sehr genaue Ergebnisse ermöglicht. Die Genauigkeit hängt maßgeblich vom verwendeten Thermometer, der Skalierung der Bürette und der Isolierung des Reaktionsgefäßes ab.

Neben der reinen Konzentrationsbestimmung ist mit Hilfe der thermometrischen Titration auch die Bestimmung des Massenanteils von Zitronensäure in einem handelsüblichen Entkalker möglich.

### Versuch 45: Thermometrische Bestimmung des Massenanteils von Zitronensäure in Entkalker

Schülerexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 44)

**Chemikalien:** Natronlauge ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS05 ], Heitmann<sup>®</sup> Reine Zitronensäure (flüssig) [GHS07 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

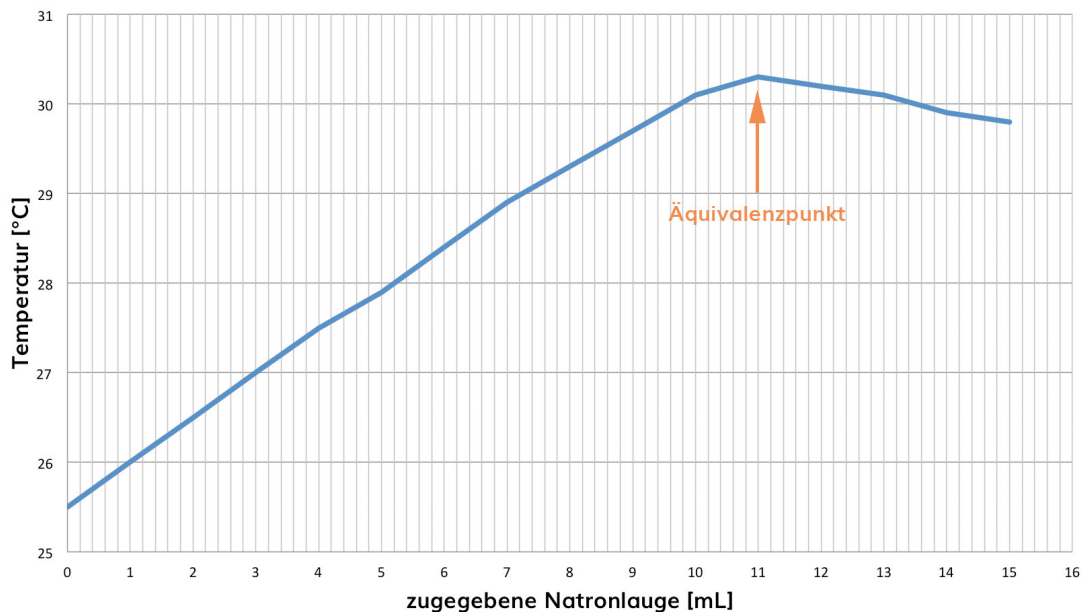
**Durchführung:** Eingesetzt werden 5 mL Heitmann<sup>®</sup> Reine Zitronensäure, die zunächst gewogen und anschließend mit destilliertem Wasser auf 50 mL verdünnt wird. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt durch Temperaturmessung jeweils kurz nach der Zugabe von Natronlauge zur Zitronensäure, wobei insgesamt 15 mL in 1-mL-Schritten hinzutitriert werden.

**Beobachtungen:** Die Masse von 5 mL Entkalker-Lösung beträgt 5,30 g. In Tab. 5.15 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 302).

V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]
0	25,5	4	27,5	8	29,3	12	30,2
1	26,0	5	27,9	9	29,7	13	30,1
2	26,5	6	28,4	10	30,1	14	29,9
3	27,0	7	28,9	11	30,3	15	29,8

**Tab. 5.15:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 45

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Trägt man die Messwertepaare in einem Diagramm gegeneinander auf (siehe Abb. 5.22), so lässt sich der Äquivalenzpunkt einfach ermitteln. Dieser ist erreicht, sobald die Temperatur zu sinken beginnt und entspricht dem Punkt, an dem 11 mL Natronlauge hinzutitriert wurden.



**Abb. 5.22:** Temperatur-Volumen-Diagramm der thermometrischen Titration von Zitronensäure

Die Konzentration der vorgelegten Zitronensäure lässt sich mit Hilfe des verbrauchten Volumens an Natronlauge berechnen. Am Äquivalenzpunkt gelten zunächst die Formeln 5.142 und 5.143.

$$3 \cdot n(\text{H}_3\text{Cit}) = n(\text{NaOH}) \quad (5.142)$$

$$3 \cdot c(\text{H}_3\text{Cit}) \cdot V(\text{H}_3\text{Cit}) = c(\text{NaOH}) \quad (5.143)$$

Stellt man die Gl. 5.143 nach der Konzentration der Zitronensäure um, kann diese schließlich nach Gl. 5.144 berechnet werden.

$$c(H_3Cit) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{3 \cdot V(H_3Cit)} \quad (5.144)$$

$$c(H_3Cit) = \frac{2,5 \frac{mol}{L} \cdot 11 mL}{3 \cdot 5 mL} = 1,83 \frac{mol}{L} \quad (5.145)$$

Nun wird zunächst die Stoffmenge an Zitronensäure berechnet, die in 5 mL des Entkalkers enthalten sind.

$$n = c \cdot V \quad (5.146)$$

$$n = 1,83 \frac{mol}{L} \cdot 0,005 L = 9,15 \cdot 10^{-3} mol \quad (5.147)$$

Über die Masse der eingesetzten Lösung kann der Massenanteil der Zitronensäure im Entkalker bestimmt werden.

$$m = M \cdot n \quad (5.148)$$

$$m = 192,12 \frac{g}{mol} \cdot 9,15 \cdot 10^{-3} mol = 1,758 g \quad (5.149)$$

*Berechnung des Massenanteils der Zitronensäure im Entkalker:*

$$w_{H_3Cit} = \frac{m_{H_3Cit}}{m_{Ges}} \quad (5.150)$$

$$w_{H_3Cit} = \frac{1,758 g}{5,30 g} \quad (5.151)$$

$$w_{H_3Cit} = \underline{0,33} \quad (5.152)$$

Der Flaschenaufdruck auf dem Entkalker gibt an, dass in Heitmann® Reine Citronensäure mehr als 30 % Zitronensäure enthalten ist. Dies kann mit der thermometrischen Titration reproduktiv nachgewiesen werden.

## 5.4 Die Volumenarbeit

Die Energie eines Systems kann sich, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, durch Austausch von Energie mit der Umgebung in Form von Wärme und/oder Arbeit verändern. Eine Form der Arbeit ist die sogenannte Volumenarbeit, die auch unter den Synonymen Druck-Volumen-Arbeit [137, S. 68], Volumenänderungsarbeit, Verschiebearbeit sowie Kompressions- und Expansionsarbeit bekannt ist.

Leistet ein Gas gegen einen konstanten äußeren Druck Arbeit, sodass sich die Systemgrenzen verschieben, dann spricht man von **isobarer Volumenarbeit**, die sich nach Gl. 5.153 berechnen lässt. Dabei ist zu beachten, dass der Druck der Umgebung, der äußere Druck  $p_{ex}$ , in die Berechnungsformel eingesetzt wird.

$$W_p = -p_{ex} \Delta V \quad (5.153)$$

Bei diesem Vorgang nimmt der Energieinhalt des Systems ab. Daher erhält die Volumenarbeit ein negatives Vorzeichen. Die isobare Volumenarbeit ist eine Art der Volumenarbeit,

die im Alltag jedoch die größte Bedeutung hat. Hierzu zwei Beispiele: 1. Hat ein Auto- oder Fahrradreifen ein Loch, dann strömt Luft aus dem Reifen gegen den äußeren Luftdruck, der als konstant angesehen wird, nach außen. Die ausströmende Luft verrichtet damit Arbeit gegen den äußeren Luftdruck an der Umgebungsluft. 2. Verbrennt Holz, beispielsweise bei einem Lagerfeuer, dann entsteht durch den Verbrennungsprozesses eine große Menge an Kohlenstoffdioxid und gasförmiges Wasser. Beide Gase verrichten Volumenarbeit gegen den äußeren Luftdruck, da sie sich in der Umgebung verteilen.

Leistet ein Gas bei konstanter Temperatur Volumenarbeit, dann spricht man von **isothermer Volumenarbeit**. Diese lässt sich mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase berechnen, die dazu nach dem Druck umgestellt und in das Integral der isobaren Volumenarbeit eingesetzt wird (die gesamten Umformungsschritte sind beispielsweise in [84, S. 53] nachzulesen). Daraus erhält man schließlich Gl. 5.154, wobei  $V_A$  dem Anfangsvolumen und  $V_E$  dem Endvolumen der Volumenänderung entspricht.

$$W_T = -nRT \cdot \ln \frac{V_E}{V_A} \quad (5.154)$$

Neben den bisher betrachteten Arten der Volumenarbeit wird in der Thermodynamik noch ein weiterer Typ unterschieden, die **adiabatische Volumenarbeit**. Bei dieser Volumenänderung sind die Systemwände so beschaffen, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist. Verrichtet ein solches System Arbeit, ohne dass diesem Wärme zugeführt werden kann, sinkt die Temperatur bei der Expansion, da sich die kinetische Energie der Teilchen verringert. Damit ist die verrichtete Arbeit proportional zur Temperaturänderung.

**Fazit:** In der Realität ist die isotherme Volumenarbeit nur dann möglich, wenn ein Prozess sehr langsam abläuft, da die auftretende Wärme sehr schnell ab- beziehungsweise zugeführt werden muss, um für Temperaturkonstanz zu sorgen. Ändert sich das Volumen dagegen sehr schnell, dann handelt es sich meist um adiabatische Prozesse. Dies ist beispielsweise der Grund für die Erwärmung einer Luftpumpe, wenn man einen Fahrradreifen sehr schnell aufpumpt. Denn die durch die Kompression resultierende Erwärmung kann nicht direkt an die Umgebung abgeführt werden. Entlässt man dagegen die Luft aus einem Fahrradreifen aus dem Ventil, dann misst man direkt über dem Ventil einen Temperaturabfall. Bei der Expansion handelt es sich einerseits um isobare Volumenarbeit, da die Luft gegen den konstanten äußeren Luftdruck arbeitet. Andererseits handelt es sich auch um eine adiabatische Expansion, da sich auch die Temperatur im Reifen selbst verringert und diese Temperaturerniedrigung nicht sofort durch einen Wärmeaustausch mit der Umgebung kompensiert wird.

Die Temperaturänderungen, die sich durch die Expansion beziehungsweise durch die Kompression eines realen Gases ergeben, sind auf den **Joule-Thomson-Effekt** zurückzuführen. In den meisten Fällen erfährt ein reales Gas bei Druckerniedrigung und der damit einhergehenden Expansion eine Temperaturerniedrigung, weil sich die Gasteilchen bei der Expansion voneinander entfernen müssen. Dazu verrichten sie Arbeit gegen die Anziehungskräfte, wobei deren kinetische in potentielle Energie umgewandelt wird. Als Folge nimmt die kinetische Energie der Teilchen ab und damit auch deren Geschwindigkeit, was durch eine Temperaturerniedrigung gemessen werden kann. Dies lässt sich jedoch ausschließlich dann beobachten, wenn die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen überwiegen. Die Abkühlung von Gasen durch Expansion wird technisch genutzt, um Gase wie Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff zu verflüssigen. Im Alltag wird die Temperaturerniedrigung der Gasexpansion beispielsweise in Kühlschränken und Kühlboxen verwendet.

### Wesentliche, zu vermittelnde Inhalte

Der mit der Expansion von Gasen verbundene Temperaturabfall kann im Unterricht genutzt werden, um auf alltägliche Produkte oder Prozesse hinzuweisen oder in das Themengebiet der Volumenarbeit in Form von Verblüffungsexperimenten einzusteigen. Aus diesen kann festgehalten werden:

Wenn ein Gas expandiert, dann verringert sich dessen Temperatur.

Bei der Expansion verrichten die Teilchen Arbeit an der Umgebung. Damit die Teilchen eines Gases Volumenarbeit an der Umgebung verrichten können, müssen sie Energie aufbringen. Diese stammt aus ihrer Eigenbewegung und damit aus ihrer kinetischen Energie und wird in potentielle Energie umgewandelt, was am zunehmenden Teilchenabstand zu erkennen ist. Die Energieumwandlung lässt sich auch mit einem aus dem Physikunterricht bekannten Modell beschreiben und eine Analogie herstellen.

*Wird ein Ball in die Höhe geworfen, dann vergrößert sich dessen Abstand zum Boden. Dabei nimmt seine Geschwindigkeit ab. Bei diesem Vorgang wird die kinetische Energie des Balls in potentielle Energie umgewandelt.*

**Fazit:** Die Energie, um an der Umgebung Volumenarbeit verrichten zu können, stammt aus der kinetischen Energie der Teilchen selbst. Mit der Verringerung der kinetischen Energie geht eine Verringerung der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen einher. Da die Teilchengeschwindigkeit mit der Temperatur korreliert, nimmt die Temperatur bei der Expansion ab. Vereinfacht heißt das: Wenn ein Gas expandiert, dann verrichten die Teilchen Volumenarbeit an der Umgebung. Dabei wird deren kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt, weshalb die Geschwindigkeit der Gasteilchen abnimmt. Bei der Kompression eines Gases nimmt dagegen dessen Temperatur zu. Dies lässt sich beispielsweise anhand einer Luftpumpe demonstrieren, die schon nach wenigen Kraftstößen deutlich wärmer wird.

Wenn ein Gas komprimiert wird, dann erhöht sich dessen Temperatur.

Durch die Kompression werden die Gasteilchen beschleunigt und treffen vermehrt gegeneinander. Die Beschleunigung bewirkt zunächst eine Zunahme der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen, woraus die Temperaturerhöhung folgt. Zusätzlich können durch die Kompression Anziehungskräfte zwischen den Teilchen ausgebildet werden. Denn mit sinkendem Abstand nimmt die potentielle Energie zwischen den Teilchen ab. Diese wird in kinetische Energie der Teilchen umgewandelt, weshalb auch durch diesen Effekt die mittlere Teilchengeschwindigkeit zunimmt.

Wenn ein Gas komprimiert wird, dann nehmen die Teilchen Energie aus der Umgebung auf. Das bewirkt eine Zunahme der kinetischen Energie, weshalb die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen zunimmt.

Die Temperaturänderungen, die ein Gas bei einer Expansion und einer Kompression erfährt, werden als **Joule-Thomson-Effekt** zusammengefasst. Eine mögliche Definition könnte lauten:

Der Joule-Thomson-Effekt besagt, dass ein Gas bei einer Expansion kälter und bei einer Kompression wärmer wird.



Im Folgenden werden die bereits angesprochenen Kontexte näher erläutert und Experimente zur Behandlung der Volumenarbeit vorgestellt. Ziel ist es, dass die Schüler erkennen, dass exotherme Gasbildungsreaktionen Energie in Form von Wärme und Arbeit an die Umgebung abgeben. Endotherme Gasbildungsreaktionen dagegen nehmen Energie in Form von Wärme aus der Umgebung auf, während sie gleichzeitig Energie in Form von Arbeit an die Umgebung abgeben.

### Versuch 46: Demonstration der Wirkungsweise von Verbrennungsmotoren

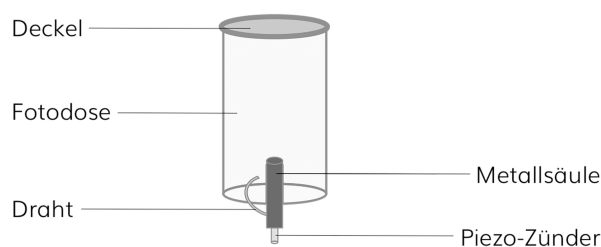
Schülerexperiment nach einer Idee von *Obendrauf* [275]

**Geräte:** Präparierte, zündfähige Fotodose

**Anmerkung:** Eine Anleitung zum Bau einer einfachen, zündfähigen Fotodose ist beispielsweise von *Rosow* und *Flint* unter [276, S. 50 ff.] zu finden.

**Chemikalien:** Feuerzeugbenzin [GHS02 , GHS08  ]

**Durchführung:** Der Deckel der präparierten Fotodose, die schematisch in Abb. 5.23 dargestellt ist, wird geöffnet und einige Tropfen Feuerzeugbenzin hinein getropft. Anschließend wird der Deckel fest verschlossen.

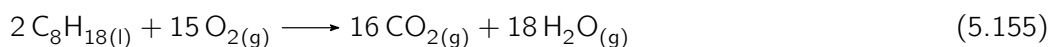


**Abb. 5.23:** Versuchsaufbau – Versuch 46, gezeichnet nach [276, S. 50]

Durch Drücken des Piezo-Zünders wird das Gemisch gezündet. Es ist dringend darauf zu achten, die Fotodose nicht auf Personen zu richten. Sollte das Gemisch auch nach mehrmaligen Auslösen nicht zünden, sollte der Deckel abgenommen und kurz in die Fotodose gepustet werden. Sofern die Fotodose keine Risse aufweist und die Kontakte sich nicht berühren, sollte sich das Gemisch nun zünden lassen.

**Beobachtungen:** Durch Drücken des Piezo-Zünders fliegt der Deckel der Fotodose mit einem lauten Knall von der Dose.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Feuerzeugbenzin ist ein Siedegrenzbenzin mit einem engen Siedebereich und besteht hauptsächlich aus Octan- und Nonan-Isomeren [277]. Der Dampfdruck des Gemisches ist so hoch, dass sich mit Luft praktisch immer ein explosionsfähiges Gemisch bildet [276, S. 51]. Durch Drücken des Zünders wird dem Gemisch die notwendige Aktivierungsenthalpie zugeführt. Die Kohlenwasserstoffe verbrennen bei diesem Vorgang zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Verbrennungsgleichung für Octan lautet stellvertretend:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung des Benzin/Luft-Gemisches ist so hoch, dass Volumenarbeit unter Stoßwellen mit Geschwindigkeiten bis zu  $1000 \text{ m s}^{-1}$  verrichtet wird. Damit handelt es sich um eine Explosion [277].

Die Zündung des Benzin/Luft-Gemisches in der Fotodose entspricht dem Verbrennungsvorgang fossiler Brennstoffe in Verbrennungsmotoren. Dabei wird neben der freigesetzten Wärme Volumenarbeit verrichtet, die einen Kolben zur Bewegung treibt. Eine durch Zahnräder und Riemen realisierte Übersetzung in eine Kreisbewegung ermöglicht dann eine gerichtete Bewegung wie beispielsweise das Fahren. Volumenarbeit wird jedoch nicht ausschließlich von exothermen Reaktionen an der Umgebung verrichtet. Am folgenden Beispiel kann einfach und unter Beibehaltung des prinzipiellen Versuchsaufbaus gezeigt werden, dass auch endotherme Reaktionen Volumenarbeit leisten können.

### Versuch 47: Die Knalldose mit Brausetabletten

Schülerexperiment

**Geräte:** Fotodose, 2-mL-Spritze, 25-mL-Becherglas

**Chemikalien:** Leitungswasser, Brausetabletten (z.B. altapharma Magnesium)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Das Becherglas, das als Vorrats- und Entnahmegefäß dient, wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Mit der Spritze wird 1 mL Wasser aufgenommen. Die Fotodose wird wie in Abb. 5.24 mit einer Brausetablette bestückt, 1 mL Wasser hinzugegeben und sofort mit dem Deckel verschlossen.

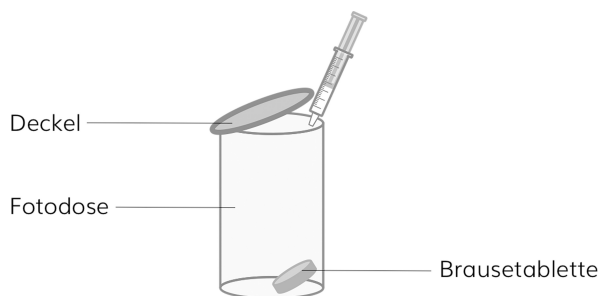


Abb. 5.24: Versuchsaufbau – Versuch 47

**Beobachtungen:** Nach kurzer Zeit fliegt der Deckel der Fotodose unter einem lautem Knall weg.





**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Wie bereits im Abschnitt 4.3 erläutert, handelt es sich beim Lösungs- und Reaktionsvorgang von Brausetabletten in Wasser um eine endotherme Reaktion, bei der Kohlenstoffdioxid entsteht und damit Volumenarbeit an der Umgebung verrichtet.

Die beiden Einführungsversuche zur Volumenarbeit haben gezeigt, dass es sowohl exotherme als auch endotherme Gasbildungsreaktion gibt. Damit ist die exotherme Verbrennungsreaktion von Feuerzeugbenzin eine Reaktion, die Energie in Form von Wärme und in Form von Volumenarbeit an die Umgebung abgibt. Die Reaktion der Brausetablette mit Wasser stellt dagegen eine Reaktion dar, die Energie in Form von Wärme aus der Umgebung aufnimmt und gleichzeitig Energie in Form von Volumenarbeit an die Umgebung abgibt. Im Folgenden wird eine Reaktion vorgestellt, die Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgibt, aber gleichzeitig Energie in Form von Volumenarbeit aus der Umgebung aufnimmt.

**Versuch 48: Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Ammoniak**

Lehrerdemonstrationsexperiment

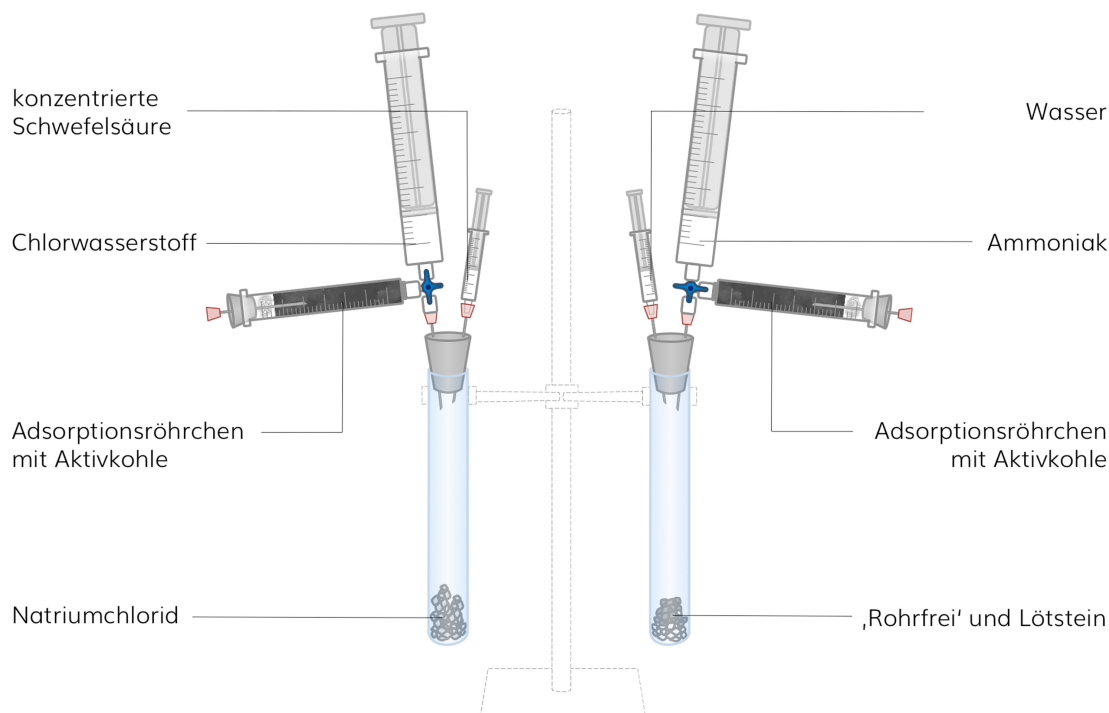
**Geräte:** 2 30-mL-Spritzen, 2 2-mL-Spritzen, 3 10-mL-Spritzen mit passenden Stopfen, Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Reagenzglas (16 x 160 mm) mit passenden, durchbohrten Stopfen, 2 Reagenzgläser (18 x 180 mm) mit passenden Stopfen, 8 Kanülen (1,2 x 40 mm), Kanüle (0,8 x 120 mm), 50-mL-Becherglas, 4 DWH, 3 Spatel, 2 kleine Trichter, Waage (Genauigkeit: 0,1 g), 2 Wägeschalen, Pinzette, 2 Stative, 3 Klemmen, 3 Muffen

**Chemikalien:** Konzentrierte Schwefelsäure [GHS05 , GHS07 ], Natriumhydroxid (Drano Rohrfrei) [GHS05 , Ammoniumchlorid (Lötstein) [GHS07 , Glaswolle, Aktivkohle, Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:***A – Herstellung von Adsorptionsröhrchen*

Die Stempel der 10-mL-Spritzen werden entfernt und mit einer Pinzette wird etwas Glaswolle in die Spritzen geschoben. Diese werden nun mit Aktivkohle bis zur 10-mL-Marke gefüllt, mit etwas Glaswolle isoliert und mit einem Stopfen verschlossen. Abschließend werden die Stopfen mit einer Kanüle (1,2 x 40 mm) durchbohrt.



**Abb. 5.25:** Versuchsaufbau – Herstellung von Chlorwasserstoff und Ammoniak

*B – Darstellung von Chlorwasserstoff, siehe Abb. 5.25*

In ein Reagenzglas wird 2 cm hoch Natriumchlorid gegeben. Das Reagenzglas wird nun mit einem Stopfen verschlossen, durch den zwei Kanülen gebohrt wurden. Auf eine Kanüle wird ein DWH gedreht und an dessen seitlichen Ansatz ein Adsorptionsröhrchen befestigt. Der obere Ansatz bleibt noch frei. Der DWH wird so eingestellt, dass eine Verbindung zwischen Reagenzglas und dem Adsorptionsröhrchen besteht. Das Reagenzglas wird am Stativ eingespannt. Mit der 2-mL-Spritze werden 2 mL der konzentrierten Schwefelsäure aufgenommen und auf die zweite Kanüle gesteckt.

C – Darstellung von Ammoniak nach Freienberg [141, S. 95], siehe Abb. 5.25

In ein weiteres Reagenzglas werden 1,5 g Lötstein und anschließend 1,5 g festes Rohrfrei (ohne Aluminium-Kügelchen) gegeben. Das Reagenzglas wird nun mit einem Stopfen verschlossen, durch den zwei Kanülen gebohrt wurden. Wie auch bei B wird auf eine Kanüle ein DWH gedreht, an dessen seitlichen Ansatz ein Adsorptionsröhrchen befestigt wird. An den oberen Anschluss wird nun eine 30-mL-Spritze gedreht. Der DWH wird so eingestellt, dass eine Verbindung zwischen Reagenzglas und dem Adsorptionsröhrchen besteht. Das Reagenzglas wird am Stativ eingespannt. Mit der 2-mL-Spritze werden 1,2 mL Wasser aufgenommen und auf die zweite Kanüle gesteckt.

**Durchführung:** In Abb. 5.26 ist der schematische Versuchsaufbau zur Reaktion der beiden Gase gezeigt. Die Apparatur besteht aus einem Reagenzglas (16 x 160 mm), das von einem durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Durch das Loch des Stopfens wird das Einstichthermometer geschoben, sodass die Temperatur im Reagenzglas gemessen werden kann. Zur linken Seite des Thermometers wird eine lange Kanüle (0,8 x 120 mm) und zur rechten Seite des Thermometers wird eine kurze Kanüle (1,2 x 40 mm) durch den Stopfen geschoben. Dabei ist darauf zu achten, dass die lange Kanüle möglichst tief und die kurze Kanüle möglichst wenig in das Reagenzglas hineinragt.

Durch langsames Hinzutropfen der konzentrierten Schwefelsäure zum Natriumchlorid wird Chlorwasserstoff gebildet. Nach wenigen Tropfen und einer sichtbar einsetzenden Reaktion wird der DWH so eingestellt, dass das Chlorwasserstoff-Gas in die 30-mL-Spritze geleitet wird. Wurden genau 30 mL aufgenommen, wird der DWH wieder so eingestellt, dass weiterhin entstehendes Gas in das angeschlossene Aktivkohleröhrchen geleitet wird. Die mit Chlorwasserstoff gefüllte Spritze wird nun an den DWH angeschlossen, wie in Schritt 1 der Abb. 5.26 gezeigt ist.

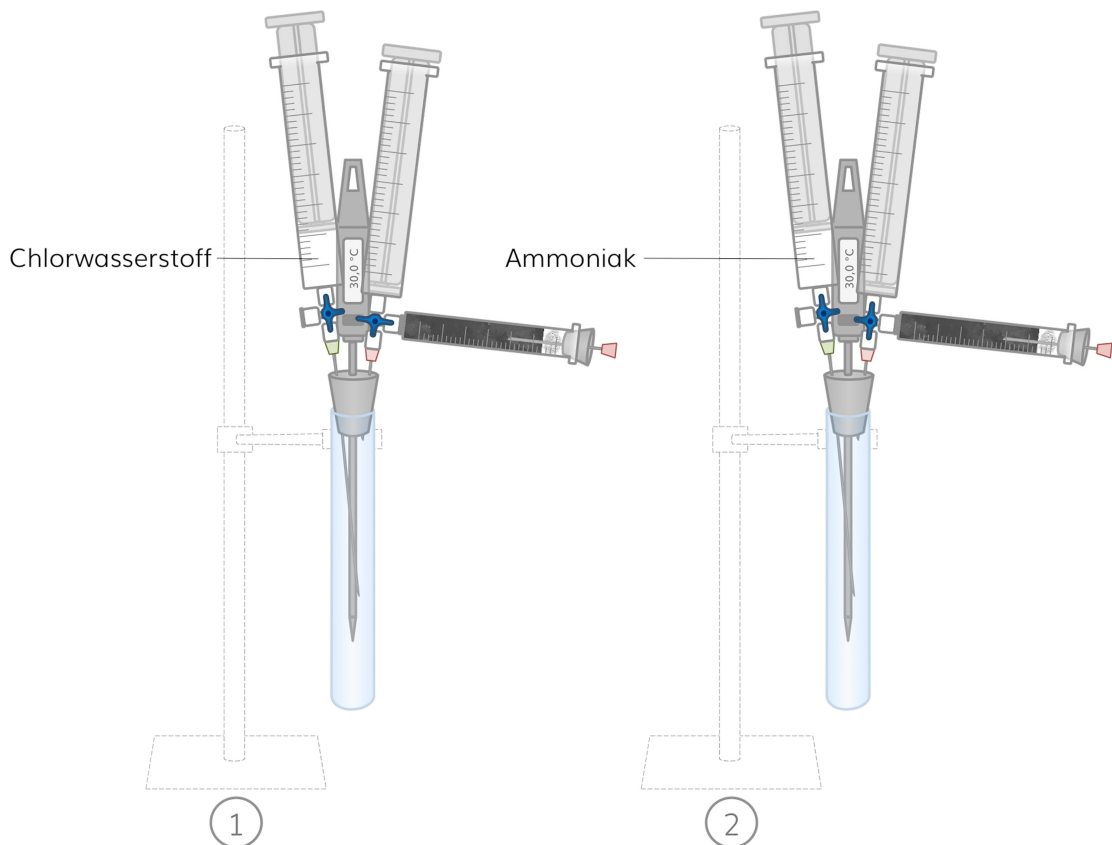


Abb. 5.26: Versuchsaufbau – Versuch 48

Langsam wird der gesamte Spritzeninhalt in das Reagenzglas eingeleitet, wodurch die darin befindliche Luft verdrängt und über das seitlich angebrachte Adsorptionsröhrchen an die Umgebung abgegeben wird. Dabei ist darauf zu achten, dass die lange Kanüle möglichst tief und die kurze Kanüle nur wenige Millimeter in das Reagenzglas hineinragt.

Zur Entwicklung des Ammoniaks werden 1,2 mL Wasser zur Mischung aus Lötstein und Rohrfrei gegeben [141, S. 95]. Etwa drei Sekunden nach dem Einsetzen der Reaktion wird der DWH zur 30-mL-Spritze geöffnet und mit Ammoniak gefüllt wird. Danach wird der DWH wieder so eingestellt, dass weiterhin entstehendes Ammoniak-Gas in das angeschlossene Aktivkohleröhrchen geleitet wird.

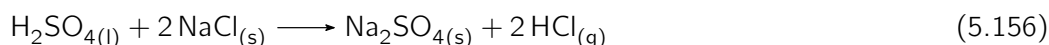
Wie in Schritt 2 der Abb. 5.26 wird nun die mit Ammoniak gefüllte Spritze an die Apparatur angeschlossen und der auf der kurzen Kanüle befestigte DWH zur leeren 30-mL-Spritze geöffnet. Die Temperatur  $\vartheta_1$  im Reagenzglas wird notiert. Abschließend wird der Ammoniak in das Reagenzglas eingeleitet und die dabei maximal messbare Temperatur  $\vartheta_{max}$  sowie das Endvolumen  $V_{res}$  an der rechten Spritze abgelesen.

**Beobachtungen:** Kurz nach dem Eindüsen der ersten Milliliter Ammoniak in das mit Chlorwasserstoff gefüllte Reagenzglas entstehen am Kanülenausgang weiße Schlieren, die sich im Reagenzglas ausbreiten und am Boden akkumulieren. Zudem steigt die Temperatur rasch an und erreicht dann ihren Maximalwert, sobald das gesamte Ammoniak-Gas in das Reagenzglas eingeleitet wurde. In Tab. 5.16 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 302).

$\vartheta_1$	$\vartheta_{max}$	$V_{res}$
23,6 °C	41,8 °C	0 mL

Tab. 5.16: Messwerte einer Messreihe – Versuch 48

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure auf Natriumchlorid bewirkt, dass die leichter flüchtige Säure Chlorwasserstoff aus ihrem Salz verdrängt und damit ausgetrieben wird. Die folgende Reaktionsgleichung gibt dies wieder.



Ammoniak wird durch die Reaktion von Ammoniumchlorid und Natriumhydroxid gebildet. Bei dieser Reaktion handelt es sich ebenfalls um eine Verdrängungsreaktion. Die stärkere Base (Hydroxid-Ionen) verdrängt die schwächere Base (Ammonium-Ionen) aus ihrem Salz. Dabei wird zunächst in Wasser gelöstes Ammoniumhydroxid gebildet, das in einer Gleichgewichtsreaktion zum Ammoniak weiter reagiert, siehe Gl. 5.157 und 5.158.



Das Reagenzglas der Apparatur aus Abb. 5.26 weist ein Volumen von etwa 30 mL auf. Spült man das Reagenzglas nun mit 30 mL Chlorwasserstoff, kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der darin befindlichen Luft verdrängt wird. Leitet man nun Ammoniak in das Reagenzglas ein, dann bildet sich festes Ammoniumchlorid, das als weißer Nebel sichtbar wird.



Bei der Bildung von Ammoniumchlorid aus den beiden Gasen Chlorwasserstoff und Ammoniak bildet sich ein festes Ionengitter. Dabei wird sehr viel Energie in Form von Wärme

an die Umgebung abgegeben. Trotz des exothermen Verlaufs nimmt die Anzahl der Gasteilchen ab und der sich bildende Feststoff nimmt ein sehr viel kleineres Volumen als die eingesetzten Gase ein. Aus diesem Grund bleibt der Stempel der rechten Spritze bei 0 mL stehen.

Aus den bisher betrachteten Reaktionen könnte vermutet werden, dass die Anzahl der Gasteilchen bei einer Expansion stets größer und bei einer Kompression stets kleiner wird. Dass dies nicht immer so ist, kann am Beispiel einer Explosionsreaktion gezeigt werden. Chemische Explosionen lassen sich zunächst in zwei grundlegende Typen unterscheiden. In den meisten Fällen nimmt die Anzahl der Gasteilchen bei einer Explosion zu. Man spricht auch von einer *Kettenverzweigungsreaktion* [72, S. 511]. Einige Explosionen verlaufen jedoch ohne eine Änderung der Anzahl der Gasteilchen. Dies ist bei exothermen Reaktionen der Fall, bei denen die freiwerdende Wärme nicht schnell genug an die Umgebung abgeführt werden kann. Infolge dessen dehnt sich das Gas schnell aus, weshalb Reaktionen dieser Art auch als *thermische Explosionen* bezeichnet werden [72, S. 512]. Eine solche Reaktion ist die bereits vorgestellte **Chlornallgas-Reaktion**, siehe S. 141. Durch eine leichte Variation des bisherigen Versuchsaufbaus lässt sich zeigen, dass sich das Gesamtvolumen bei der Bildung von Chlorwasserstoff nicht verändert.

#### Versuch 49: Volumenarbeit in Form einer thermischen Explosion

Lehrerdemonstrationsexperiment nach Full [246]

Die für diesen Versuch benötigten Geräte, Chemikalien und die Durchführung entsprechen Versuch 25, siehe S. 141.

**Zusätzliche Geräte:** Topfchwamm

**Zusätzliche Informationen zur Durchführung:** Die mit dem Chlor-Wasserstoff-Gemisch gefüllte Spritze wird senkrecht, mit dem **Stempel nach unten**, in ein Stativ eingespannt, siehe Abb. 5.27. In einem Abstand von etwa 2 cm zum Stempel wird zur Abfederung ein Topfchwamm platziert. Mit dem Laserpointer kann das Gemisch nun aus einer Entfernung von bis zu 10 m durch Beleuchten des Spritzenkörpers mit dem blauen Laserpointer gezündet werden.

**Beobachtungen:** In dem Moment, in dem der Laser den Spritzenkörper trifft, knallt es laut. Der Stempel der Spritze wird nach unten gedrückt, wobei die Wucht durch den Schwamm gemindert wird. Anschließend schnellt der Stempel wieder in die Spritze zurück und befindet sich in Ausgangsstellung (10 mL). Die Spritze fühlt sich warm an und eine weiße Trübung im Spritzenkörper ist zu erkennen.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die ablaufende Reaktion entspricht dem in Versuch 28 auf S. 141 ff. beschriebenen Schema, wobei Chlor und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 miteinander reagieren. Wie aus der Bruttoreaktionsgleichung 5.160 abgelesen werden kann, werden bei der Reaktion aus zwei Gasteilchen (Wasserstoff, Chlor) zwei andere Gasteilchen (Chlorwasserstoff) gebildet. Damit liegen vor und nach der Reaktion effektiv gleich viele Gasteilchen vor, weshalb die Reaktion keine Volumenarbeit im eigentlichen Sinne verrichtet.



Der Stempel der Spritze wird während der Reaktion nur deshalb nach außen gedrückt, weil die Reaktion stark exotherm verläuft und die Wärme nicht schnell genug an die Umgebung abgegeben werden kann. Infolge der Temperaturerhöhung vergrößert sich der Abstand der

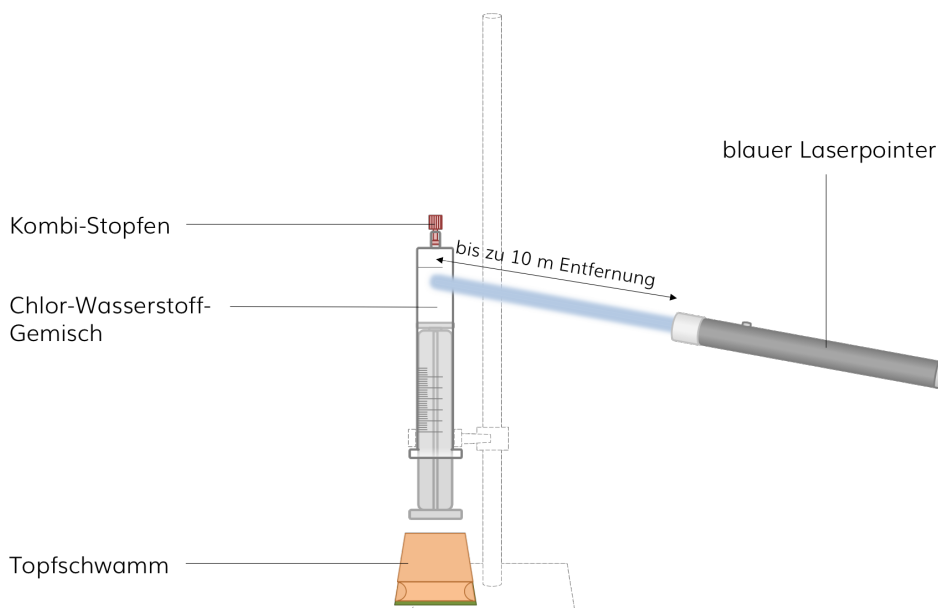


Abb. 5.27: Versuchsaufbau – Versuch 49

Gasteilchen zueinander, was durch eine Volumenzunahme sichtbar wird. Der Topfswamm bremst die Ausdehnung jedoch, sodass der Stempel nicht aus der Spritze gedrückt wird. Durch eine langsame Wärmeabgabe an die Umgebung nimmt die Temperatur innerhalb der Spritze wieder ab und der Stempel der Spritze gleitet wieder in seine Ausgangsstellung. Aus der Volumenkonstanz kann geschlossen werden, dass sich der Stempel aufgrund der freiwerdenden Wärme bewegt. Die Chlorknallgas-Reaktion ist damit eine thermische Explosion.





Verglichen mit den auftretenden Wärmeeffekten bei einer chemischen Reaktion ist die Volumenarbeit betragsmäßig sehr viel kleiner. Um den genauen Betrag der molaren Volumenarbeit einer Reaktion zu bestimmen, muss die Volumenänderung gemessen werden, die durch eine Reaktion hervorgerufen wird. Aus diesem Grund empfiehlt der Autor die molare Volumenarbeit von Reaktionen experimentell zu bestimmen, deren molare Reaktionsenthalpie bereits untersucht wurde. Reproduzierbare exakte Werte werden durch die Reaktionen von Magnesium beziehungsweise von Zink mit Salzsäure erhalten, wobei Wasserstoff entsteht. Für diese Reaktionen wurden bereits Versuche zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpien vorgeschlagen, siehe S. 177 und S. 178. Die Bestimmung der molaren Volumenarbeit wird nun ebenfalls im doppelwandigen Trinkbecher durchgeführt, wodurch der Versuchsaufbau sehr ähnlich zu den bereits bekannten Versuchen bleibt. Damit das gesamte Volumen an Wasserstoff aufgefangen werden kann, werden die Metalle zuvor in Filterpapier eingewickelt. So bleibt genug Zeit, um das Kalorimeter zu verschließen, ehe die Reaktion startet.

### Versuch 50: Bestimmung der Volumenarbeit der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> mit passenden durchbohrten Stopfen, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), 2 Petrischalen, 50-mL-Messzylinder, 150-mL-Becherglas, 100-mL-Kolbenprober, Heidelberger-Verlängerung (15 cm), PP-Luer-Verbinder (weiblich), Stativ, Muffe, Klemme, Magnetrührplatte,

Rührfisch, Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1 \text{ cm}$ ,  $l = 2 \text{ cm}$ ), Wägeschale, Pinzette, Schere, Filterpapier, Taschenrechner

**Chemikalien:** Konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07 ], Salzsäure ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS05 , GHS07 ], Magnesiumband, destilliertes Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Ein etwa 10 cm langer Streifen des Magnesiumbandes wird abgeschnitten und in eine mit verdünnter Salzsäure ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gefüllte Petrischale gelegt. Sobald der Streifen von seiner Oxidschicht befreit ist, wird dieser mit der Pinzette in die mit destillierten Wasser gefüllte Petrischale gelegt und anschließend gründlich mit Papier getrocknet. Mit der Schere werden etwa 0,5 cm lange Späne zurecht geschnitten.

**Durchführung:** Zunächst werden 100 mL einer halbkonzentrierten Salzsäure hergestellt, wovon anschließend etwa 50 mL genau abgewogen und in den Einwegbecher gegeben werden, der anschließend wie in Abb. 5.28 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Durch das Loch des Trinkbecherdeckels wird ein durchbohrter Stopfen geschoben, in den der weibliche PP-Luer-Verbinder gesteckt wird. Auf den Verbinder wird die Heidelberger-Verlängerung gedreht und mit Hilfe des Silikonschlauchs mit dem Kolbenprober verbunden. Die Apparatur wird auf ihre Dichtheit überprüft, indem der Deckel auf den Trinkbecher gedreht wird und ein leichter Unterdruck mit dem Kolbenprober erzeugt wird. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet. Anschließend werden 0,040-0,060 g der vorbereiteten Magnesiumspäne auf drei Nachkommastellen genau abgewogen und in ein etwa 4x4 cm großes Stück Filterpapier eingepackt. Die Reaktion wird gestartet, indem das Magnesium, locker von Filterpapier ummantelt, zur Salzsäurelösung hinzugegeben und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird. Die Reaktion ist beendet, sobald sich das Gasvolumen nicht mehr ändert. Der Messwert wird notiert.

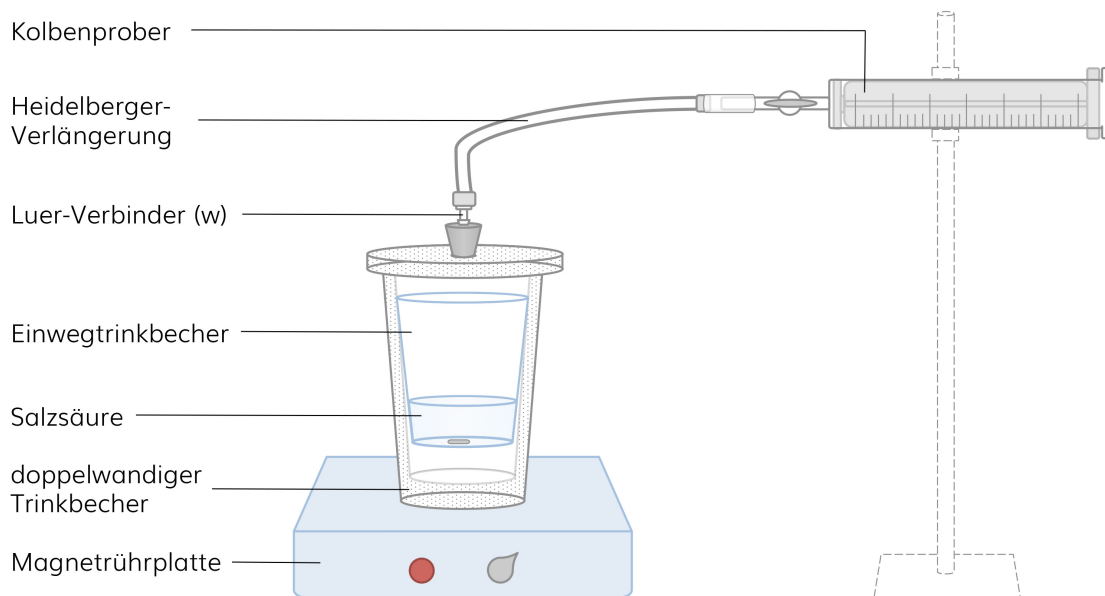


Abb. 5.28: Versuchsaufbau – Versuch 50

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe von 0,052 g Magnesium zur Salzsäure nimmt das Volumen auf 51 mL zu (die Messwerte weiterer Messreihen befinden sich auf S. 302).



**Auswertung:** Wie auch bei der Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure löst sich das Metall bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff auf. Das Stoffmengenverhältnis von Magnesium zu Wasserstoff beträgt 1 : 1. Mit Hilfe der eingesetzten Masse an Magnesium kann das zu erwartende **Volumen an Wasserstoff** berechnet werden. Im ersten Schritt wird dazu die Gleichung für die Definition der molaren Masse nach der Stoffmenge an Wasserstoff umgestellt, siehe Gl. 5.161. Anschließend setzt man den rechten Term dieser Gleichung in Gl. 5.162 ein.

$$n(\text{Mg}) = n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} \quad (5.161)$$

$$V(\text{H}_2) = V_m \cdot n(\text{H}_2) \quad (5.162)$$

Auf diese Weise wird die folgende zusammengesetzte Gleichung erhalten, mit der sich das Volumen des theoretisch zu erwartenden Wasserstoffs berechnen lässt.

$$V(\text{H}_2) = V_m \cdot \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} \quad (5.163)$$

$$V(\text{H}_2) = 24,2 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,052 \text{ g}}{24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,051 \text{ L} = 51 \text{ mL} \quad (5.164)$$

Die erwartete Volumenzunahme von 51 mL durch die Reaktion von Magnesium mit Salzsäure konnte durch den experimentellen Versuch bestätigt werden. Die Apparatur ist damit druckdicht. Nun kann mit Hilfe der Messwerte die **Volumenarbeit bei konstantem äußeren Druck** berechnet werden. Als Ausgangsgleichung für diese Berechnung dient die allgemeine Gleichung zur Berechnung isobarer Volumenarbeit, siehe Gl. 5.165.

$$W_{\text{Vol}} = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \quad (5.165)$$

$$W_{\text{Vol}} = -101,325 \text{ kPa} \cdot 0,051 \text{ L} \quad (5.166)$$

$$W_{\text{Vol}} = -5,25 \text{ J} \quad (5.167)$$

Die **molare Volumenarbeit** wird abschließend berechnet, indem man die Volumenarbeit durch die eingesetzte Masse an Magnesium teilt und mit dessen molarer Masse multipliziert, siehe Gl. 5.168. Verglichen mit der molaren Standardreaktionenthalpie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure ( $-467,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist die molare Volumenarbeit damit sehr viel kleiner.

$$W_{m,\text{Vol}} = \frac{W_{\text{Vol}}}{n} = \frac{W_{\text{Vol}}}{m(\text{mg})} \cdot M(\text{Mg}) \quad (5.168)$$





$$W_{m,\text{Vol}} = \frac{-5,25 \text{ J}}{0,052 \text{ g}} \cdot 24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.169)$$

$$W_{m,\text{Vol}} = -2454,38 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \underline{\underline{-2,454 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.170)$$

### Versuch 51: Bestimmung der Volumenarbeit der Reaktion von Zink mit Salzsäure

Schülerexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 50)

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> mit passenden durchbohrten Stopfen, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), PP-Luer-Verbinde (weiblich), 50-mL-Messzylinder, 150-mL-Becherglas, 100-mL-Kolbenprober, Heidelberger-Verlängerung (15 cm), Stativ, Muffe, Klemme, Magnetrührplatte, Rührfisch, Silikon-schlauch ( $\varnothing \sim 1 \text{ cm}$ ,  $l = 2 \text{ cm}$ ), Spatel, Schere, Filterpapier, Taschenrechner

**Chemikalien:** Konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07  ], Zinkpulver [GHS02 , GHS09  ]

**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen)

**Durchführung:** Es werden 0,180-0,220 g Zink auf drei Nachkommastellen genau abgewogen und in ein etwa 4x4 cm großes Stück Filterpapier eingepackt. Die Reaktion wird gestartet, indem das Zink, locker von Filterpapier ummantelt, zur Salzsäurelösung hinzugegeben und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe von 0,233 g Zink zur Salzsäure nimmt das Volumen auf 86 mL zu (die Messwerte weiterer Messreihen befinden sich auf S. 302). Die entstehende Lösung ist farblos.

**Auswertung:** Wie auch bei der Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Zink mit Salzsäure löst sich das Metall bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff auf. Das Stoffmengenverhältnis von Zink zu Wasserstoff beträgt 1 : 1. Mit Hilfe der eingesetzten Masse an Zink kann das zu erwartende **Volumen an Wasserstoff** berechnet werden.

$$n(\text{Zn}) = n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} \quad (5.171)$$

$$V(\text{H}_2) = V_m \cdot n(\text{H}_2) \quad (5.172)$$

$$V(\text{H}_2) = V_m \cdot \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} \quad (5.173)$$

$$V(\text{H}_2) = 24,2 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,233 \text{ g}}{65,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,086 \text{ L} = 86 \text{ mL} \quad (5.174)$$

Die erwartete Volumenzunahme von 86 mL durch die Reaktion von Zink mit Salzsäure konnte durch den experimentellen Versuch bestätigt werden. Nun kann mit Hilfe der Messwerte die **Volumenarbeit bei konstantem äußeren Druck** berechnet werden.

$$W_{\text{Vol}} = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \quad (5.175)$$

$$W_{\text{Vol}} = -101,325 \text{ kPa} \cdot 0,086 \text{ L} \quad (5.176)$$

$$W_{\text{Vol}} = -8,71 \text{ J} \quad (5.177)$$

Abschließend wird die **molare Volumenarbeit** berechnet, siehe Gl. 5.178. Verglichen mit der molaren Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Zink mit Salzsäure (Versuch 37) ist die molare Volumenarbeit sehr viel kleiner.

$$W_{m,\text{Vol}} = \frac{W_{\text{Vol}}}{n} = \frac{W_{\text{Vol}}}{m(\text{mg})} \cdot M(\text{Mg}) \quad (5.178)$$

$$W_{m,\text{Vol}} = \frac{-8,71 \text{ J}}{0,233 \text{ g}} \cdot 65,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.179)$$

$$W_{m,\text{Vol}} = -2445,52 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \underline{\underline{-2,454 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \quad (5.180)$$

Unter Jugendlichen ist es bekannt, dass man mit Hilfe eines Deos und eines Feuerzeugs einen 'Flammenwerfer' nachbauen kann. Wenigen ist jedoch bewusst, dass sich die am Ventil ausströmenden Gase schlagartig abkühlen. Dieser Effekt ist dem einen oder anderen jedoch aus dem Alltag bekannt, und zwar dann, wenn das Deo einen kurzen stechenden Schmerz in der Achselhöhle erzeugt. Wer an dieser Stelle auf eine Abkühlung schließt und nicht auf die Reaktion der Inhaltsstoffe mit der Haut, der liegt richtig, wie der folgende Artikel aus der *Ärzte Zeitung* belegt.

„Wer Deosprays benutzt, sollte einen Mindestabstand einhalten. Sonst ergeht es ihm wie einem 14-jährigen Mädchen bei einer Mutprobe. Es hatte sich Erfrierungen am Handrücken zugezogen. Aus etwa fünf Zentimetern hatte sich das Mädchen 15 Sekunden lang ein Deo auf den Handrücken gesprüht. Da es sich um eine Mutprobe handelte, war der Jugendlichen das damit verbundene Risiko offenbar bewusst.“ [278]

Auf den meisten Deo-Flaschen steht gedruckt, dass ein Mindestabstand zur Haut von 20 cm nicht unterschritten werden sollte. Wie im Artikel beschrieben, werden wenige Zentimeter vor dem Ventil derart niedrige Temperaturen erreicht, dass Erfrierungen möglich sind. Der Zeitungsartikel kann genutzt werden, um problemorientiert einzusteigen. Auf der nächsten Denkstufe, die nach *Schmidkunz* und *Lindemann* [279] als 'Überlegungen zur Problemlösung' bezeichnet wird, können die Schüler Hypothesen und Lösungsansätze entwickeln, um die Abkühlung beim Sprühvorgang nachzustellen und zu erklären. Ein möglicher Handversuch wird im Folgenden vorgestellt. Aufgrund der starken Geruchsbelästigung durch das gleichzeitige Sprühen mehrerer Deos, sollten die Fenster weit geöffnet werden, wodurch auch die Bildung eines verpuffungsfähigen Gemisches im Chemieraum verhindert wird. Alternativ zum Deo können auch Kältesprays eingesetzt werden.

### Versuch 52: Kälte aus der Flasche?

Schülerexperiment

**Geräte:** Deo-Spray, Einstichthermometer (Messbereich bis  $-50\text{ °C}$ )

**Hinweis** Von der Verwendung eines Anti-Transpirants, dessen Wirkung auf Aluminium-Salzen beruht, wird abgeraten, da sich am Thermometer schon nach wenigen Sekunden ein weißer Belag bildet und dieser nicht, wie der Belag des Deo-Sprays, nach wenigen Minuten wieder verschwindet.

**Durchführung:** Auf die Spitze des Thermometers wird wie in Abb. 5.29 für etwa 10 s in einem Abstand von 1 cm zum Düsenausgang Deo gesprüht und anschließend die Temperatur abgelesen.

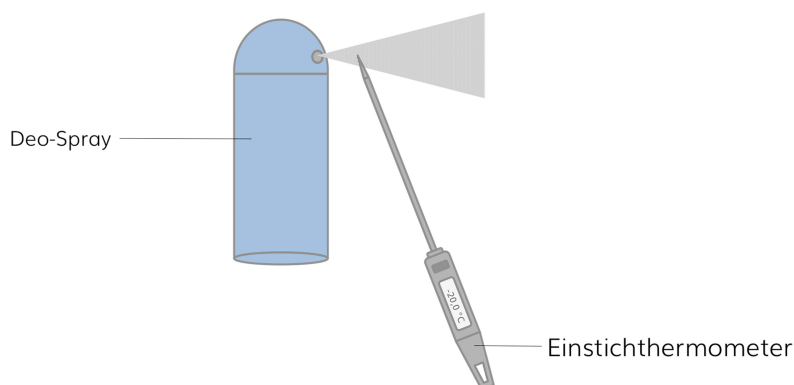


Abb. 5.29: Versuchsanordnung – Versuch 52

**Beobachtungen:** Schon nach wenigen Sekunden sinkt die Temperatur unter  $0\text{ °C}$ . Nach etwa 10 s erreicht das Deo-Spray Tiefstwerte von bis zu  $-35\text{ °C}$ . Am Thermometer bilden sich farblose Flüssigkeitstropfen.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Treibmittel und Hauptbestandteile des Deo-Sprays sind Butan, Isobutan und Propan, die in den Flaschen unter hohem Druck stehen. Durch Pressen auf den Auslass-Knopf strömen die Inhaltsstoffe unter Expansion

aus dem Ventil. Dabei verrichten die Teilchen Volumenarbeit an der Umgebung und müssen dazu Energie gegen die intermolekularen Anziehungskräfte aufbringen, um sich voneinander zu entfernen. Diese Energie stammt aus der kinetischen Energie der Teilchen, die daraufhin abnimmt; sie werden also langsamer. Dies spiegelt sich in der messbaren Temperaturniedrigung wieder, wobei Temperaturen von unter  $-30\text{ °C}$  erreicht werden.

Die drastische Abkühlung, die durch die Expansion von Gasen erzielt werden kann, ist beachtlich. Gerade aus diesem Grund hat der Versuch 52 hohen motivationalen Charakter, sich näher mit der Volumenarbeit und den damit verbundenen energetischen Erscheinungen zu beschäftigen. Gleichzeitig stellt sich die Frage, ob die Kompression von Gasen zu einer Temperaturerhöhung führt. Der folgende Versuch gibt Aufschluss darüber.

### Versuch 53: Warme Luft aus der Luftpumpe

Schülerexperiment

**Geräte:** Luftpumpe, Fahrradschlauch mit passendem Ventil

**Durchführung:** Der leere Fahrradschlauch wird mit der Luftpumpe aufgepumpt. Dabei sollte die Luftpumpe im hinteren Teil gegriffen werden. Ist der Reifen prall mit Luft gefüllt, legt man eine Hand auf den vorderen Teil der Luftpumpe.

**Beobachtungen:** Der Fahrradschlauch lässt sich zunächst ohne Widerstand aufpumpen. Je mehr Luft im Schlauch ist, desto schwieriger kann weitere Luft hineingepresst werden. Nach diesem Vorgang fühlt sich die Luftpumpe im vorderen Teil sehr warm an.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Pumpst man Luft in einen Fahrradschlauch, dann wird die Luft im Schlauch verdichtet. Man spricht auch von einer Kompression. Die für diesen Prozess notwendige Energie entstammt der Umgebung (hier: Muskelkraft). Mit jedem Luftstoß nimmt der Abstand der Teilchen im Reifen ab, sodass die von außen zugeführte Arbeit in kinetische Energie der Teilchen umgewandelt wird: Die Teilchen bewegen sich schneller und stoßen öfter aneinander, sodass sich die Luft erwärmt.

Die Expansion von Gasen, die in den meisten Fällen mit einer Temperaturerniedrigung einhergeht, konnte am Beispiel des Deo-Sprays gezeigt werden. Die Kompression und die mit ihr zusammenhängende Temperaturerhöhung lässt sich am Beispiel der Wirkungsweise einer Luftpumpe zeigen. Nun sollten die beobachteten Effekte im Detail auf Teilchenebene gedeutet werden. Dazu können die folgenden zwei Versuche helfen.

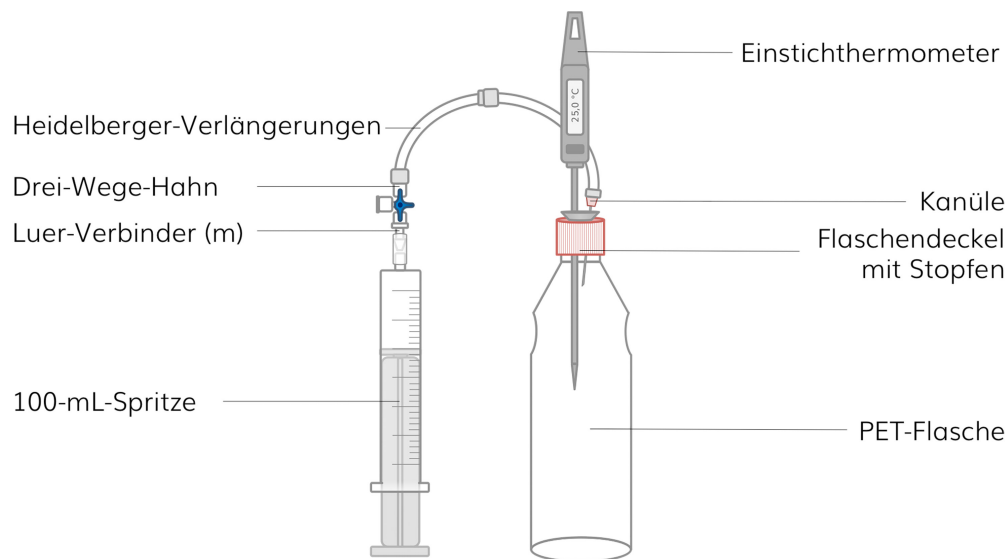
### Versuch 54: Volumenarbeit und Temperatur

Schülerexperiment nach einer Idee von Melle [137, S. 69 ff.]

**Geräte:** 1-L-PET-Mehrwegflasche, Einstichthermometer (Genauigkeit:  $0,1\text{ K}$ ), DWH, weicher Stopfen ( $\varnothing = 1,3\text{ cm}$ ), 2 Heidelberger-Verlängerungen ( $l = 75\text{ cm}$ ), PP-Luer-Verbinde (männlich), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1\text{ cm}$ ,  $l = 5\text{ cm}$ ), Kanüle ( $1,2 \times 40\text{ mm}$ ), 100-mL-Spritze, Stopfenbohrer ( $\varnothing = 1,3\text{ cm}$ ), Feuerzeug, Brenner

**Vorbereitung:** Der Aufbau der Apparatur entspricht der in der schematischen Abb. 5.30 dargestellten Form. Zunächst erhitzt man den Stopfenbohrer in der Brennerflamme und schmilzt mittig ein Loch in den Deckel der leeren PET-Flasche, sodass der Stopfen fest mit dem Deckel verbunden werden kann. Das Einstichthermometer wird durch den weichen Stopfen geschoben. Wie in Abb. 5.30 bohrt man nun seitlich die Kanüle durch den Stopfen,

sodass die zwei miteinander verbundenen Heidelberger-Verlängerungen angebracht werden können. Am Ende der zweiten Heidelberger-Verlängerung wird ein DWH befestigt, an dessen entgegengesetzten Ausgang der männliche Luer-Verbinder geschraubt wird. Diesen verbindet man abschließend mit Hilfe des Silikonschlauchs mit der 100-mL-Spritze.



**Abb. 5.30:** Versuchsaufbau – Versuch 54

**Durchführung:** Der Deckel wird wie in Abb. 5.30 auf die PET-Flasche geschraubt, das Thermometer eingeschaltet und die Temperatur  $\vartheta_1$  der Luft in der Flasche bestimmt. Nun wird mit Hilfe der 100-mL-Spritze 1 L Luft in die Flasche gepumpt. Dazu stellt man den DWH so ein, wie in Abb. 5.31 gezeigt ist, und saugt durch Ziehen des Stempels Luft aus der Umgebung in die Spritze.



**Abb. 5.31:** Stellung des DWH, um Luft in die Spritze zu saugen

Hat man 100 mL Luft aufgesogen, wird der DWH wie in Abb. 5.32 gestellt und die Luft aus der Spritze in die Flasche gepumpt. Dieser Vorgang wird zehn Mal zügig wiederholt und anschließend die Temperatur der Luft  $\vartheta_2$  notiert.



**Abb. 5.32:** Stellung des DWH, um Luft in die Flasche zu pumpen

Nun wird solange gewartet, bis die Lufttemperatur innerhalb der Flasche der Anfangstemperatur entspricht. Die Temperatur  $\vartheta_3$  wird notiert. Durch Öffnen des DWH, wie in Abb. 5.33 gezeigt ist, lässt man die zuvor in die Flasche gepumpte Luft wieder heraus strömen.



**Abb. 5.33:** Stellung des DWH, um Luft aus der Flasche strömen zu lassen

Sobald keine Strömungsgeräusche mehr wahrnehmbar sind, wird der DWH wie in Abb. 5.31 gestellt und die Temperatur  $\vartheta_4$  bestimmt.

**Beobachtungen:** Schon nach den ersten eingepumpten 100 mL Luft steigt die Temperatur in der Flasche an. Nach einem Liter zusätzlicher Luft in der Flasche kann eine Temperaturerhöhung von 2 °C beobachtet werden. Durch den anschließenden Wärmeaustausch mit der Umgebung fällt die Temperatur wieder auf ihren Ausgangswert. Wird der DWH geöffnet, dann entweicht die Luft aus der Flasche und die Temperatur fällt im Mittel um etwa 1,5 °C. In Tab. 5.17 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (die Messwerte weiterer Messreihen befinden sich auf S. 303).

$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	$\vartheta_4$
24,0 °C	26,0 °C	24,0 °C	22,7 °C

**Tab. 5.17:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 54

**Fachliche Auswertung:** Zu Beginn des Versuchs haben die Luft in der Flasche und die Luft der Umgebung die gleiche Temperatur  $\vartheta_1$  von 24,0 °C. Damit befindet sich die Flasche mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht. Pumpt man nun zügig 1 L zusätzliche Luft in die bereits mit 1 L Luft gefüllte Flasche, dann entspricht dies der Kompression von 2 L Luft auf ein Volumen von 1 L, was zu einer Temperaturerhöhung in der Flasche führt.

$$\vartheta_1 < \vartheta_2 \quad (5.181)$$

Da diese Kompression sehr zügig abläuft und die thermischen Effekte in dieser Zeit nicht durch einen Wärmeaustausch mit der Umgebung kompensiert werden können, handelt es sich thermodynamisch gesehen um eine adiabatische Kompression. Durch die Kompression der Luft verdoppelt sich der Druck in der Flasche und die Zusammenstöße der Teilchen untereinander, sowie zwischen den Teilchen und der Flaschenwand nehmen zu. Zusätzlich nehmen aufgrund der geringeren Teilchenabstände Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zu. Der Temperaturanstieg um 2 °C auf 26,0 °C lässt sich damit auf zwei Effekte zurückführen: Die Teilchen werden durch das Einpumpen in der Spritze beschleunigt und stoßen folglich andere Luftmoleküle in der Flasche an, die sich daraufhin auch schneller bewegen. Die mittlere Teilchengeschwindigkeit steigt. Zusätzlich nehmen die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zu. Damit besitzt Luft einen positiven Joule-Thomson-Koeffizienten (im betrachteten Druck- und Temperaturbereich), denn bei Druckerhöhung wird eine Temperaturerhöhung beobachtet.

Nun findet ein Wärmeaustausch zwischen der Flasche und der Umgebung statt, der wegen der dünnen Wände innerhalb weniger Minuten zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichts führt. Da das Volumen der Umgebung sehr viel größer ist als das Volumen der Flasche, verändert sich die Temperatur der Umgebung nicht messbar. Dadurch wird die Ausgangstemperatur  $\vartheta_1$  wieder erreicht.

$$\vartheta_1 = \vartheta_3 \quad (5.182)$$

Öffnet man nun den DWH, dann expandiert die Luft wieder und entweicht aus der Flasche, bis der Druck in der Flasche dem Umgebungsdruck entspricht. Schon während des Ausströmens ist ein Temperaturabfall in der Flasche zu beobachten, der wenige Sekunden nach dem erneuten Schließen des DWH auf ein Minimum fällt und im Mittel 1,5 °C beträgt.

$$\vartheta_3 > \vartheta_4 \quad (5.183)$$

Bei der Expansion verrichtet die Luft in der Flasche Volumenarbeit gegen die Umgebung und gegen die intermolekularen Anziehungskräfte der Moleküle. Die dafür notwendige Energie

stammt aus der kinetischen Energie der Teilchen selbst, die in potentielle Energie umgewandelt wird. Dadurch entfernen sich die Moleküle voneinander und vergrößern ihren Abstand. Die Energieumwandlung führt zu einer geringeren mittleren Teilchengeschwindigkeit, weshalb die Temperatur abnimmt.

**Wesentliche Lerninhalte:** Durch den ersten Schritt, der Kompression der Luft, werden die Luftmoleküle verdichtet. Dazu wird von der Umgebung Arbeit am System verrichtet, die in Wärme umgewandelt wird, weshalb die Temperatur der Luft in der Flasche steigt. Der Grund für die Temperaturerhöhung liegt in der durch die Kompression steigenden mittleren Teilchengeschwindigkeit und der höheren Dichte der Teilchen. Damit verbunden, steigt die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Teilchen untereinander und zwischen den Teilchen und der Flaschenwand. Im Gegensatz zur Kompression führt die anschließende Expansion zu einer Temperaturerniedrigung der Luft in der Flasche. Bei der Expansion verrichten die Teilchen in der Flasche Volumenarbeit gegen die Umgebungsluft. Die dafür notwendige Energie entstammt der kinetischen Energie der Teilchen selbst, die daraufhin langsamer werden.

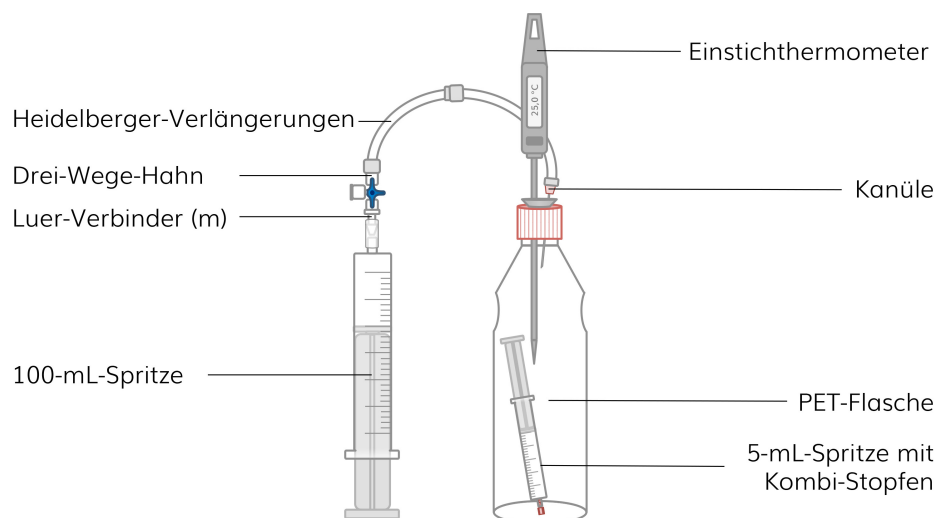
**Hinweis:** In einer Untersuchung verschiedener Verpackungsmaterialien von *Zach-Polt* wird angegeben, dass der durchschnittliche Berstdruck handelsüblicher PET-Flaschen bei etwa 9,35 bar liegt [280, S. 95]. Damit stellt die Druckverdopplung durch das Einpumpen von einem zusätzlichen Liter Luft in die Flasche keine Gefahr dar.

**Didaktische Anmerkungen:** Der Versuch kann aufgrund seines einfachen Aufbaus ebenso in der Sekundarstufe I, beispielsweise der *Einführung der chemischen Reaktion* und der möglichen Energieumwandlungen, eingesetzt werden. Hierbei sollte dann weniger der Zusammenhang zwischen der Teilchenbewegung und der Temperatur betrachtet werden, sondern vielmehr die Verknüpfung zwischen dem Verrichten von Arbeit und der Energie von Stoffen. Für den Zusammenhang zwischen der Expansion und der Temperaturerniedrigung gilt dann:

Wenn eine chemische Reaktion eine Volumenausdehnung durch die Bildung von Gasen bewirkt, dann wird ein Teil der Enthalpie der Ausgangsstoffe in Form von Volumenarbeit an die Umgebung abgegeben.

Das Verrichten von Volumenarbeit hat Auswirkungen auf die Temperaturänderung bei exothermen und endothermen Reaktionen, die von einer Gasbildung begleitet werden. Findet eine exotherme Gasbildungsreaktion, wie die Reaktion von Salzsäure mit Magnesium, in einem geschlossenen System statt, dann kann keine isobare Volumenarbeit geleistet werden. Die Energie, die die Reaktion in Form von Arbeit an die Umgebung abgeben könnte, kann damit nicht geleistet werden und verbleibt im System. Die Temperaturerhöhung ist in diesem Fall höher als in einem offenen System. Dies gilt auch bei endothermen Gasbildungsreaktionen wie dem Auflösen einer Brausetablette in Wasser. Lässt man diesen Prozess in einem geschlossenen System ablaufen, dann fällt die Temperaturerniedrigung geringer aus als in einem offenen System.

In [137, 167, 281] schlägt *Melle* eine Möglichkeit vor, den Druck im Gefäß mit Hilfe eines mit Wasser gefüllten U-Rohrs zu messen. Diese Idee aufgreifend wurde eine Möglichkeit gesucht, den Druck in der Flasche bei der Kompression und der anschließenden Expansion zu bestimmen. Nach einer Idee von *Reinke* [154] wurde daher eine ausgezogene und mit einem Kombi-Stopfen verschlossene 5-mL-Spritze, deren Stempel mit Hilfe von Silikonöl leichtgängig gemacht wurde, in die Flasche gegeben. Der Aufbau dieser Apparatur entspricht der in der Abb. 5.34 dargestellten Form.



**Abb. 5.34:** Möglicher Versuchsaufbau zur Messung des Drucks in der Flasche



Die Kompression der Luft von 2 L auf ein Volumen von 1 L entspricht einer Volumenhalbierung, was sich aufgrund der starren Flaschenwand in einer Druckverdopplung widerspiegeln sollte. Diese kann durch die 5-mL-Spritze angezeigt werden: Das Ausgangsvolumen von 5 mL wird dabei auf 2,5 mL halbiert. Ebenso kann der Druckausgleich durch die Expansion der Luft angezeigt werden, wobei das Ausgangsvolumen der Luft in der Spritze von 5 mL wieder erreicht wird. Die Spritze zeigt jedoch die geringen Druckänderungen des Temperatursausgleichs nach der Kompression beziehungsweise nach der Expansion nicht an. Daher wurde auf den Vorschlag von *Melle* zurückgegriffen, um mit Hilfe eines U-Rohrs die Druckunterschiede sichtbar zu machen. Herkömmliche U-Rohre sind in der Regel jedoch zu klein, um große Druckunterschiede sichtbar zu machen, was vor allem mit der geringen Länge der beiden Schenkel zusammen hängt. Der Autor empfiehlt daher den Selbstbau eines U-Rohres aus zwei langen Glasrohren und einem Silikonschlauch. Auf diese Weise kann die Versuchsdurchführung aus Versuch 54 beibehalten und nun zusätzlich qualitativ der Druck in der Flasche gemessen werden.

### Versuch 55: Volumenarbeit, Temperatur und Druck

Schülerexperiment nach einer Idee von *Melle* [137, S. 71 ff.]

Die benötigten Geräte entsprechen im Wesentlichen Versuch 54.

**Zusätzliche Geräte:** Heidelberger-Verlängerung ( $l = 75 \text{ cm}$ ), DWH, 2 PP-Luer-Verbinder (männlich), Pipette, 200-mL-Becherglas, 2 Silikonschläuche ( $\varnothing \sim 1 \text{ cm}$ ,  $l = 5 \text{ cm}$ ), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1 \text{ cm}$ ,  $l = 15 \text{ cm}$ ), 2 Glasrohre ( $\varnothing \sim 10 \text{ mm}$ ,  $l = 75 \text{ cm}$ ), Kombi-Stopfen, Stativ, 3 Klemmen, 3 Muffen, wasserfester Stift

**Chemikalien:** Leitungswasser, Badefarbe (z.B. SauBär-Tabletten), Nagellackentferner auf Aceton-Basis [GHS02 , GHS07 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Der Aufbau der Apparatur entspricht der in der schematischen Abb. 5.35 dargestellten Form und stellt eine Erweiterung des Aufbaus aus Versuch 54 dar. Auf die im Stopfen steckende Kanüle wird ein zusätzlicher DWH gedreht, an dessen seitlichen Ansatz eine Heidelberger-Verlängerung angebracht wird. Diese wird am anderen Ende mit einem Luer-Verbinder verbunden, der über ein etwa 5 cm langes Stück Silikonschlauch mit einem



Glasrohr vereinigt wird. Dieses wird über ein etwa 15 cm langes Stück Silikonschlauch mit dem zweiten Glasrohr verbunden, sodass ein U-Rohr entsteht. Dieses U-Rohr wird fest am Stativ eingespannt. Aus 100 mL Wasser und einer Tablette 'SauBär' wird nun eine Lösung angesetzt, die mit der Pipette in das U-Rohr gegeben werden kann, bis beide Schenkel etwa zur Hälfte gefüllt sind. Abschließend wird auf das noch offene Ende des U-Rohres ein 5 cm langes Stück Silikonschlauch geschoben, in dem ein mit einem Kombi-Stopfen versehener Luer-Verbinder steckt.

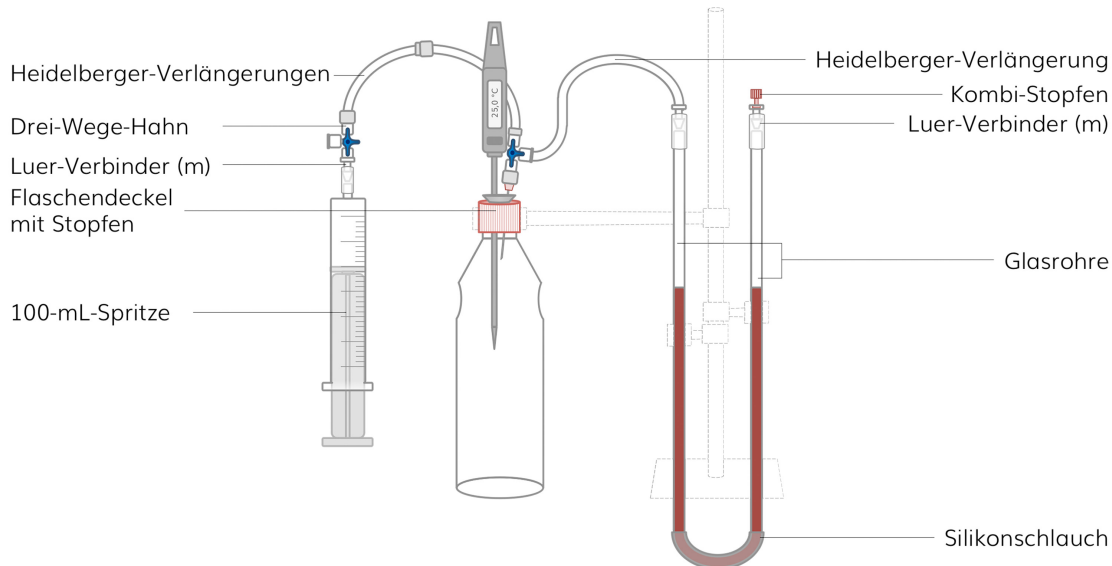


Abb. 5.35: Versuchsaufbau – Versuch 55

**Durchführung:** Die prinzipielle Durchführung entspricht der in Versuch 54 beschriebenen Weise. Zu Beginn des Versuchs ist darauf zu achten, dass der Wasserstand im U-Rohr ausgeglichen ist und der DWH auf der Kanüle in alle drei Richtungen geöffnet ist. Die Temperatur  $\vartheta_1$  der Luft in der Flasche wird notiert. Nun wird mit Hilfe der 100-mL-Spritze 1 L Luft in die Flasche gepumpt. Anschließend wird die Temperatur der Luft  $\vartheta_2$  in der Flasche notiert und der Wasserstand im U-Rohr mit einem wasserfesten Stift am rechten Glasrohr markiert. Nun wird solange gewartet, bis die Lufttemperatur innerhalb der Flasche der Anfangstemperatur entspricht. Die Temperatur  $\vartheta_3$  wird notiert und der Wasserstand im U-Rohr überprüft. Durch Öffnen des DWH an der Spritze lässt man die zuvor in die Flasche gepumpte Luft wieder heraus strömen. Sobald keine Strömungsgeräusche mehr wahrnehmbar sind und der Wasserstand im U-Rohr ausgeglichen ist, wird der DWH geschlossen, die Temperatur  $\vartheta_4$  bestimmt und der Kombi-Stopfen vom Luer-Verbinder am rechten Schenkel des U-Rohrs abgedreht. Beträgt die Temperatur innerhalb der Flasche wieder ihren Ausgangswert, ist der Wasserstand im U-Rohr abzulesen. Die Glasrohre des U-Rohrs können mit Hilfe des Nagellackentferners gereinigt werden.

**Beobachtungen:** Schon nach den ersten eingepumpten 100 mL Luft steigt die Temperatur in der Flasche an. Nach einem Liter zusätzlicher Luft in der Flasche kann eine Temperaturerhöhung von 2 °C beobachtet werden. Zudem ist eine Druckerhöhung zu beobachten, die durch eine Verschiebung des Wasserstandes im U-Rohr in Richtung des mit dem Kombi-Stopfen verschlossenen Endes angezeigt wird, siehe Abb. 5.36.

Anschließend fällt die Temperatur wieder auf ihren Ausgangswert. Dabei sinkt der Wasserstand im rechten Schenkel um wenige Zentimeter. Wird der DWH nun geöffnet, dann entweicht die Luft aus der Flasche und die Temperatur fällt im Mittel um etwa 1,5 °C, wobei sich die Wasserstände im U-Rohr ausgleichen. Anschließend steigt die Temperatur

in der Flasche wieder auf ihren Ausgangswert. Bei abgedrehtem Kombi-Stopfen steigt der Wasserstand im rechten Schenkel des U-Rohres daraufhin stark an.

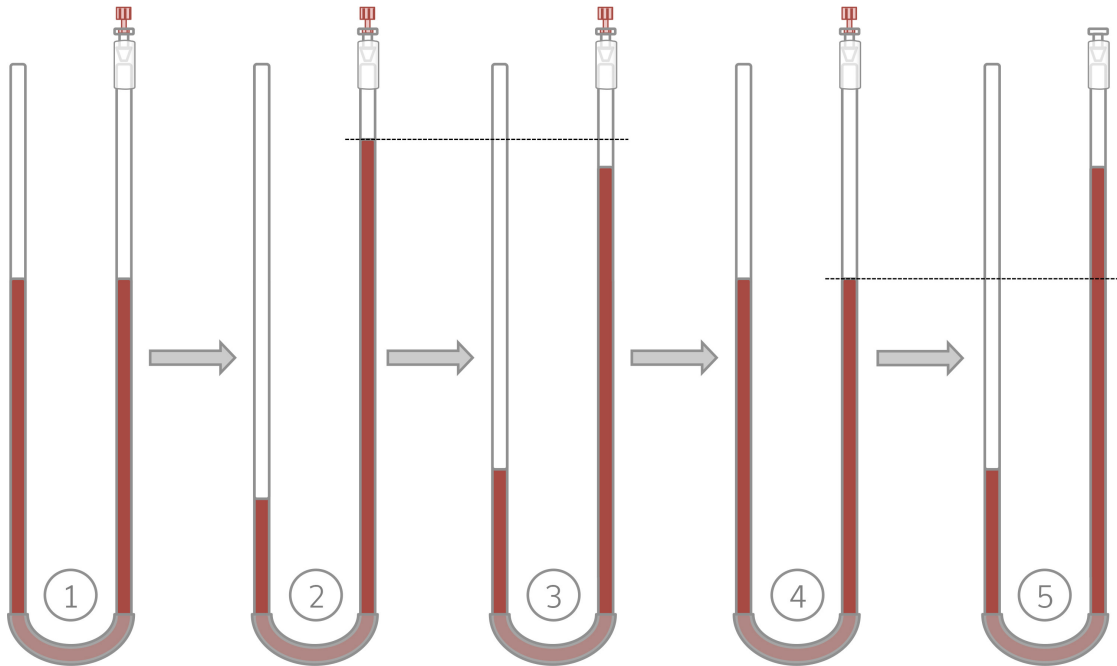


Abb. 5.36: Druckveränderungen bei Versuch 55

In Tab. 5.18 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst.

$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	$\vartheta_4$	$\vartheta_5$
20,9 °C	23,4 °C	21,0 °C	19,2 °C	21,0 °C

Tab. 5.18: Messwerte einer Messreihe – Versuch 55

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Durch den Pumpvorgang werden die Luftteilchen beschleunigt und verdichtet. Damit nehmen deren mittlere Geschwindigkeit und die Zusammenstöße untereinander sowie mit der Flaschenwand zu. Die Kraft, die die Teilchen auf die Flaschenwand ausüben, entspricht dem Gasdruck innerhalb der Flasche. Dieser nimmt durch die Kompression zu. Durch das Einpumpen der Luft steigt der Druck innerhalb der Flasche, was durch die Verschiebung des Flüssigkeitsstandes von 1 nach 2 visualisiert wird. Da die Temperatur in der Flasche größer ist als die Temperatur der Umgebung, setzt direkt nach der Kompression ein Wärmeaustausch ein. Dieser führt zu einer Verringerung der Lufttemperatur in der Flasche. Daraus folgt, dass die mittlere Geschwindigkeit der Luftteilchen in der Flasche abnimmt. Damit sinkt auch die Kraft, die die Teilchen auf die Flaschenwand ausüben können. Eine leichte Druckverminderung ist also zu beobachten, weshalb der Wasserstand im U-Rohr um wenige Zentimeter sinkt. Das Öffnen des DWH bewirkt nun das Herausströmen der zuvor eingepumpten Luft, wodurch sich der Druck wieder ausgleicht, siehe Nummer 4 in Abb. 5.36. Die Energie dafür entstammt der kinetischen Energie der Teilchen. Aus der Beobachtung könnte leicht geschlossen werden, dass die mittlere Teilchengeschwindigkeit durch die Expansion zunimmt. Tatsächlich sinkt die Temperatur während dieses Vorgangs jedoch, weshalb diese Vermutung nicht stimmen kann. Bei Druckausgleich wird der DWH geschlossen und der Kombi-Stopfen am U-Rohr entfernt. Nun findet abermals ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, wobei Energie aus der wärmeren Umgebung in die kältere Flasche übergeht. Die Temperatur in der Flasche nimmt also zu, wodurch sich die mittlere Teilchengeschwindigkeit erhöht. Das deckt sich mit dem

beobachteten Druckanstieg, siehe Nummer 5 in Abb. 5.36: Denn mit steigender Teilchengeschwindigkeit nehmen die Anzahl und die Heftigkeit der Zusammenstöße zwischen den Teilchen sowie zwischen diesen und der Flaschenwand zu.

**Hinweis:** Der auf dem rechten Schenkel des U-Rohrs befestigte Kombi-Stopfen ermöglicht eine dem Versuch 54 analoge Versuchsdurchführung. Nur so ist es möglich, zu Beginn einen zusätzlichen Liter Luft in die Flasche zu pumpen und damit eine entsprechende Druck- und Temperaturänderung zu realisieren. Dadurch kann im Folgenden eine Expansion mit einer Temperaturerniedrigung von etwa  $1,5\text{ °C}$  erreicht werden, aus der wiederum ein sichtbarer Druckanstieg infolge des Temperatenausgleiches resultiert. Im letzten Schritt wird der Kombi-Stopfen jedoch abgenommen, um die Veränderung des Wasserstandes durch die Temperaturerhöhung um etwa  $1,5\text{ °C}$  zu verstärken.

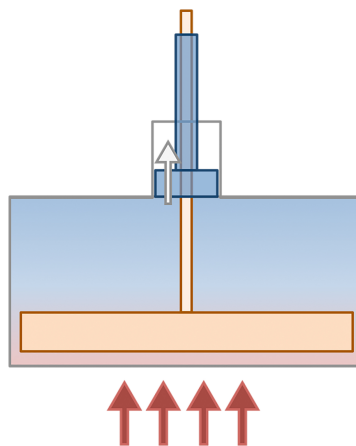
Neben den thermischen Effekten beim Luftpumpen oder Deo-Sprühen können nun noch weitere Phänomene des Alltags angesprochen werden. An dieser Stelle sei das Auffüllen von Feuerzeugen mit Feuerzeuggas erwähnt, wobei die Flasche spürbar kalt wird, sobald man das Feuerzeuggas in das Feuerzeug einleitet. Aber auch die Bildung von Trockeneis aus gasförmigen beziehungsweise flüssigen Kohlenstoffdioxid mit Hilfe von Mineralwasser-Sprudlern [154] kann in leistungsfähigen Kursen behandelt werden. Mit Hilfe der Kenntnisse aus den Versuchen 54 und 55 lässt sich nun beispielsweise die Wirkungsweise eines Kühlschranks oder von Wärmepumpen beschreiben und somit eine weitere Verknüpfung zwischen der Chemie und der Alltagswelt der Schüler schließen. Aus den bisher gewonnen Erkenntnissen zur Volumenarbeit kann auf das eingangs erwähnte Experiment zur *Wirkungsweise eines Verbrennungsmotors* angeknüpft und damit das Themengebiet der Volumenarbeit abgerundet werden. Denn trotz ihres geringen energetischen Betrags und damit dem Anteil am gesamten Energieumsatz einer Reaktion ist die Volumenarbeit häufig eine 'gewünschte' Energieform. Aus dieser Erkenntnis heraus bietet es sich an, den Anteil der gewünschten Volumenarbeit, die durch die Verbrennung von Otto- und Dieselmotoren geleistet wird, an der gesamten Verbrennungsenthalpie zu diskutieren, also letztlich ein Urteil über den Wirkungsgrad herkömmlicher Verbrennungsmotoren anzustellen.

Nach dem *Carnot*-Prozess ergibt sich für einen 4-Takt-Otto-Motor ein theoretischer Wirkungsgrad von 50 %, der jedoch nicht praktisch erreicht werden kann. In der Realität liegen die Wirkungsgrade zwischen 20 bis 30 % [126, S. 126 ff.]. Aufgrund der längeren Kettenlänge der in Dieselmotoren eingesetzten Kohlenwasserstoffe und der verzögerten Einspritzung ist eine höhere Verdichtung des Treibstoff/Luft-Gemisches möglich, wodurch höhere Temperaturen erreicht werden. Daher liegt der theoretische Wirkungsgrad von Dieselmotoren bei 62 %. Praktisch werden Werte zwischen 30 und 35 % erreicht [126, S. 126 ff.]. Die Endlichkeit natürlich vorkommenden Erdöls zur Herstellung von fossilen Treibstoffen zwingt die Wissenschaft und die Industrie, neue Energiequellen zu erforschen, die für die zukünftige Fortbewegung im Speziellen und die Bereitstellung von kontinuierlich laufenden Motoren im Allgemeinen gebraucht werden. Praktisch ohne fossile Brennstoffe lässt sich der sogenannte **Stirling-Motor** betreiben, der bereits im Jahr 1816 von *Stirling* entwickelt wurde. Motivation für die Entwicklung des Motors war es, eine Möglichkeit zur Risiko-Verminderung bei Abpumpvorgängen von Grubenwasser aus Kohlebergwerken zu schaffen. Denn zu Beginn des 19. Jahrhunderts und der einsetzenden industriellen Revolution wurden für diese Aufgabe Verbrennungsmotoren genutzt, die nicht selten explodierten und zahlreiche Todesopfer forderten. Der Motor, ein geschlossenes System, nutzt die thermischen Eigenschaften von Gasen und besteht aus zwei miteinander verbundenen Kolben.



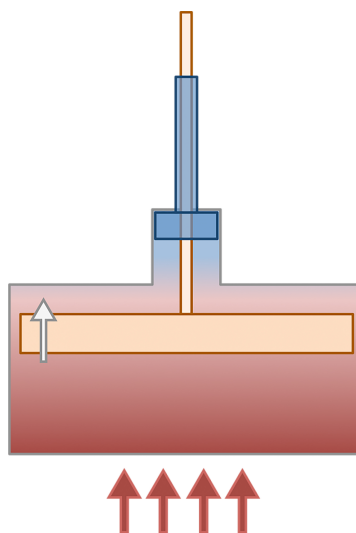
**Beobachtungen:** Sobald man das Laufrad des Motors bewegt hat, dreht es sich unaufhörlich weiter. Die Bewegung endet erst, wenn die Temperatur des Wassers der Umgebungstemperatur entspricht.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Der Stirling-Motor besteht im Wesentlichen aus einem geschlossenen Zylinder, der durch die Wärme des aufsteigenden Wasserdampfes im Glas oder der Tasse kontinuierlich von unten erhitzt wird. Dadurch dehnt sich die Luft im unteren Bereich des Zylinders aus, worauf sich der sogenannte *Arbeitskolben* nach oben bewegt. Die Bewegung und die Stellung der Kolben sind in Abb. 5.38 dargestellt.



**Abb. 5.38:** Teilschritt 1 – Erwärmung der Luft im Zylinder und Bewegung des Arbeitskolbens nach oben

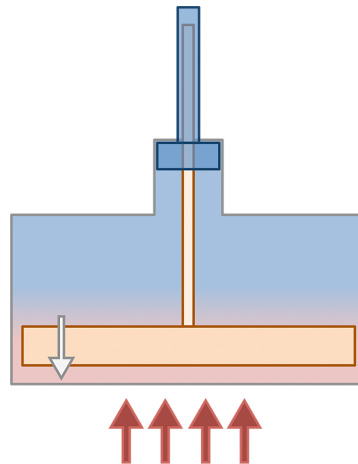
Hat der Arbeitskolben seine maximale Auslenkung erfahren, muss die aufgeheizte Luft im Zylinder abgekühlt werden, damit sich dieser wieder in den Zylinder bewegt. Die Stellung beider im Stirling-Motor befindlichen Kolben zu diesem Zeitpunkt ist in Abb. 5.39 gezeigt.



**Abb. 5.39:** Teilschritt 2 – Erwärmung der Luft im Zylinder und Bewegung des Verdrängerkolbens nach oben

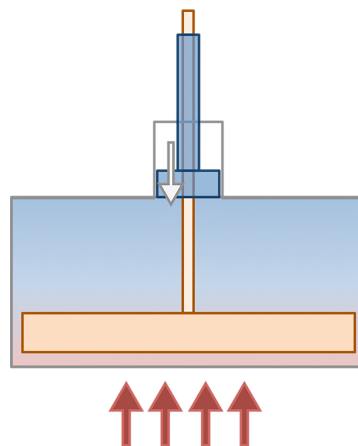
Der Wärmeaustausch mit der Umgebung geschieht üblicherweise über Kühlrippen, die möglichst weit von der Heizquelle entfernt liegen. Beim Stirling-Motor von ZJchao™ werden keine Kühlrippen benötigt. Stattdessen wird die Wärme über die große Oberfläche der oberen Platte an die Umgebung abgegeben.

Damit die warme Luft zur oberen Zylinderplatte gelangen kann, ist ein zusätzlicher Kolben in den Zylinder eingebaut, der *Verdrängerkolben*. Indem dieser nach unten bewegt wird, verdrängt er die warme Luft nach oben, siehe Abb. 5.40.



**Abb. 5.40:** Teilschritt 3 – Abkühlung der Luft im Zylinder und Bewegung des Verdrängerkolbens nach unten

Durch die Abkühlung im oberen Bereich zieht sich die Luft wieder zusammen, wodurch der Arbeitskolben nach unten bewegt wird, siehe Abb. 5.41. Gleichzeitig gibt der Verdrängerkolben die Luft unten wieder frei, indem er sich nach oben bewegt, wodurch sich die Luft wieder erwärmen und ausdehnen kann und der Arbeitskolben anschließend ebenfalls nach oben bewegt wird.



**Abb. 5.41:** Teilschritt 4 – Abkühlung der Luft im Zylinder und Bewegung des Arbeitskolbens nach unten

Um eine periodisch arbeitende Bewegung zu ermöglichen, müssen die beiden Kolben exakt aufeinander abgestimmt sein. Wie in der Abb. 5.37 sind die beiden Kolben am Laufrad daher versetzt voneinander angebracht. Auf welche Weise die Wärme zugeführt wird, ist für die Arbeitsleistung des Stirling-Motors nicht von Bedeutung. Damit eignet er sich insbesondere an den Orten beziehungsweise zu den Zeitpunkten, an denen keine fossilen Brennstoffe vorhanden sind oder andere Wärmequellen einfacher zugänglich sind. Ein Stirling-Motor, der beispielsweise an einem *Dish-Stirling-System* angebracht ist, kann die Wärme der gebündelten Sonneneinstrahlung in elektrischen Strom umwandeln, um damit eine Wasserpumpe zu betreiben.

## 5.5 Die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie

Neben der Einführung der Enthalpie sind die Zustandsgrößen **Entropie** und **Freie Enthalpie** wichtige Größen, um die Gibbs-Helmholtz-Gleichung herzuleiten, deren Interpretation einen Beitrag zur Allgemeinbildung leistet. Es ist daher von großer Wichtigkeit, dass die Schüler die Entropie und die Freie Enthalpie nicht nur als Mittel zum Zweck ansehen, sondern diese auch verstehen und mit eigenen Worten beschreiben können. Dazu ist es notwendig, dass sich die Konzepte rund um diese Größen im Chemieunterricht ergänzen und zur Konzeptualisierung der Enthalpie (als Energie, die in den Stoffen enthalten ist) passen. Um dies zu erreichen, wurde ein einfaches Experiment entwickelt, das auf den Vorkenntnissen der Schüler aufbaut. Betrachtet werden soll die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff, die bereits mehrfach in der Sekundarstufe I untersucht und deren molare Reaktionsenthalpie durch Versuch 35 bestimmt wurde, siehe S. 172. Wasserstoff direkt mit Sauerstoff zu verbrennen ist innerhalb der Wasserstofftechnologie ein mögliches Konzept. Der Literaturwert für die Verbrennungsenthalpie  $\Delta_V H_m$  der Reaktion beträgt  $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Für diese Reaktion können die Schüler ein Enthalpiediagramm aufstellen, in das die Verbrennungsenthalpie in Form von (Reaktions-)Wärme eingetragen werden kann, siehe Abb. 5.42 .

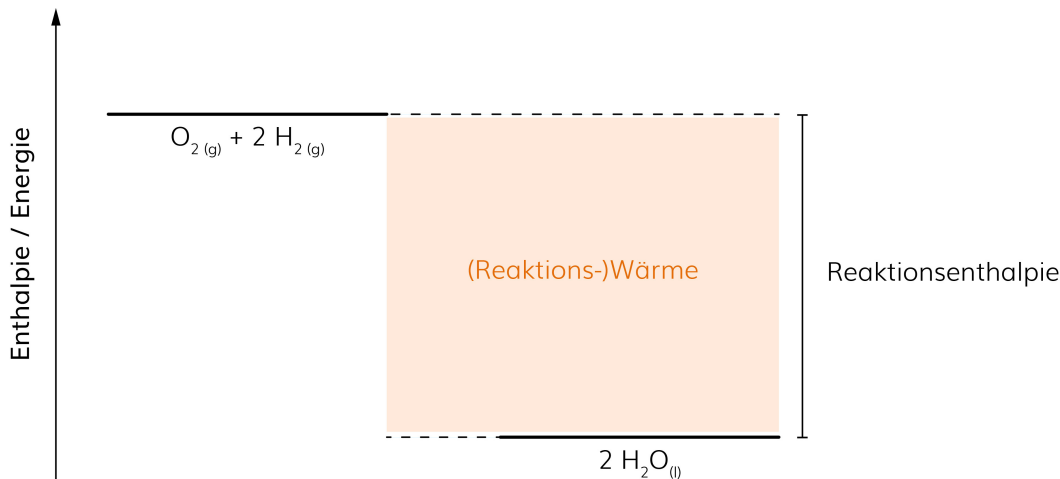


Abb. 5.42: Enthalpiediagramm (1) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Häufiger wird jedoch die Umsetzung in Brennstoffzellen diskutiert, die als mögliche Alternative auf dem Weg zu einer nachhaltigen Energieversorgung zählt. In diesen werden Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Reaktionsräumen zur Reaktion gebracht, wobei eine Spannung gemessen werden kann. Diese Reaktion und auch der Reaktionsmechanismus ist den Schülern bereits aus dem Themengebiet der Elektrochemie bekannt. Mit Hilfe der Redoxpotentiale von Wasserstoff und Sauerstoff kann der Literaturwert der von einer Brennstoffzelle zur Verfügung stehenden elektrischen Arbeit berechnet werden.

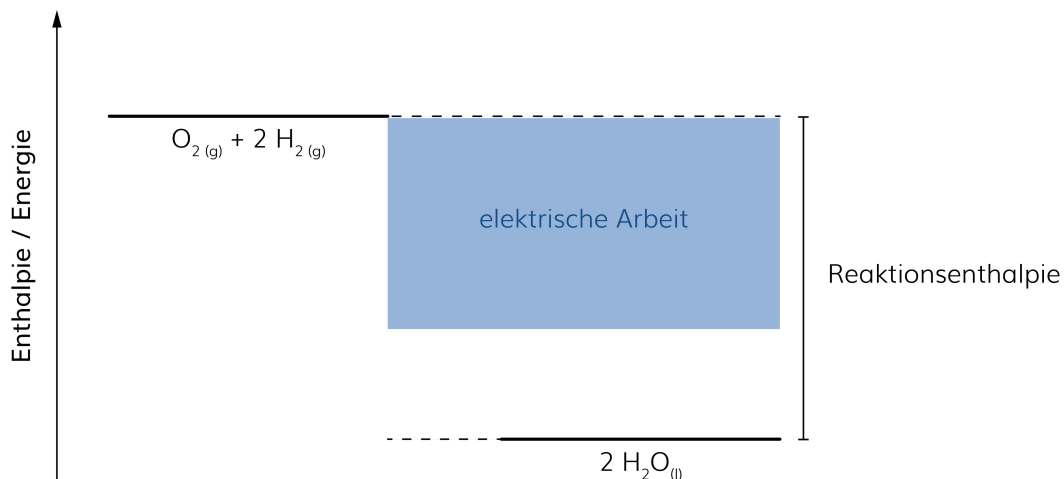
$$W_{el} = -z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot U \quad (5.184)$$

$$W_{el} = -2 \cdot 96485,332 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \cdot 1,23 \text{ V} \quad (5.185)$$

$$W_{el} = -237,354 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.186)$$

Mit  $-237,354 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist die von einer Brennstoffzelle umgesetzte Energie in Form von elektrischer Arbeit um 17 % geringer als die durch die direkte Verbrennung umgesetzte Reaktionswärme. Anscheinend wird in einer Brennstoffzelle also weniger Energie freigesetzt

als bei der Verbrennung. Trägt man den Betrag der elektrischen Arbeit in das Enthalpiediagramm der Reaktion ein, dann würde sich Abb. 5.43 ergeben. Da sich die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte unabhängig vom gewählten Weg der Reaktion nicht unterscheiden, müssen auch die Niveaus der Stoffe auf gleichen Höhen gezeichnet werden. Das können die Schüler zu diesem Zeitpunkt nun auch aus dem Satz von *Heß* ableiten.



**Abb. 5.43:** Enthalpiediagramm (2) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Da die freigesetzte elektrische Arbeit nicht die genaue Differenz zwischen den Ausgangsstoffen und den Reaktionsprodukten liefert, scheint ein Teil der Energie zu fehlen, der in eine andere Energieform umgewandelt worden sein muss. Ob das die Energieform Wärme ist, kann durch den folgenden Versuch überprüft werden.

### Versuch 57: Die Energieumwandlungen einer Brennstoffzelle

Schülerexperiment

**Geräte:** Brennstoffzelle inklusive Silikonschläuche und Imbusschlüssel, 3 Kabel, Voltmeter, 2 DWH, Temperaturmessgerät mit Temperatur-Messfühler ( $\varnothing \sim 1$  mm), 30-mL-Spritze, 60-mL-Spritze, 2 Silikonschläuche ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 5$  cm), Stativ, 2 Klemmen, 2 Muffen, 2 PP-Luer-Verbinder (männlich), 4 PP-Luer-Verbinder (weiblich), Taschenrechner

**Chemikalien:** Wasserstoff [GHS02 , GHS04  ], Sauerstoff [GHS03 , GHS04  ]

**Durchführung:** Die Brennstoffzelle wird mit Hilfe des mitgelieferten Imbusschlüssels aufgeschraubt, sodass der dünne Temperaturfühler etwa 1 cm tief zwischen die beiden Membranen geschoben werden kann. Danach wird die Brennstoffzelle vorsichtig wieder verschraubt, sodass das Thermometer fest sitzt, ohne die Membranen zu beschädigen. An die beiden oberen Zuläufe der Brennstoffzelle werden die mitgelieferten Silikonschläuche angebracht. Diese werden am anderen Ende wie in Abb. 5.44 mit einem weiblichen PP-Luer-Verbinder verknüpft, der über ein 5 cm langes Stück Silikonschlauch mit einem männlichen PP-Luer-Verbinder gekoppelt wird. Über einen DWH wird dieser jeweils am Wasserstoff-Zulauf mit einer 60-mL-Spritze und am Sauerstoff-Zulauf mit einer 30-mL-Spritze verbunden. Nun wird das Voltmeter an die Brennstoffzelle angeschlossen. Die Elektrode, an der der Wasserstoff eingeleitet wird, wird dazu mit dem Minus-Pol des Voltmeters, die Elektrode der Sauerstoff-Zufuhr mit dem Pluspol verbunden. Über die seitlichen Zugänge der DWH werden in die 60-mL-Spritze Wasserstoff und in die 30-mL-Spritze Sauerstoff eingeleitet<sup>10</sup>.

<sup>10</sup>Die Spritzen der Medizintechnik sind sehr dicht. Daher ist es möglich, die Gase schon mehrere Stunden vor der eigentlichen Durchführung in die Spritzen zu füllen.



Die Ausgangstemperatur  $\vartheta_0$  der Brennstoffzelle wird bestimmt und notiert. Der Versuch wird gestartet, indem die Gase gleichzeitig und gleichmäßig in die Brennstoffzelle geleitet werden. Zu notieren sind der höchste Spannungswert  $U_{max}$ , die mittlere Spannung  $U_{\varnothing}$ , die sich nach wenigen Sekunden einpegelt und die maximale Temperatur  $\vartheta_{max}$ .

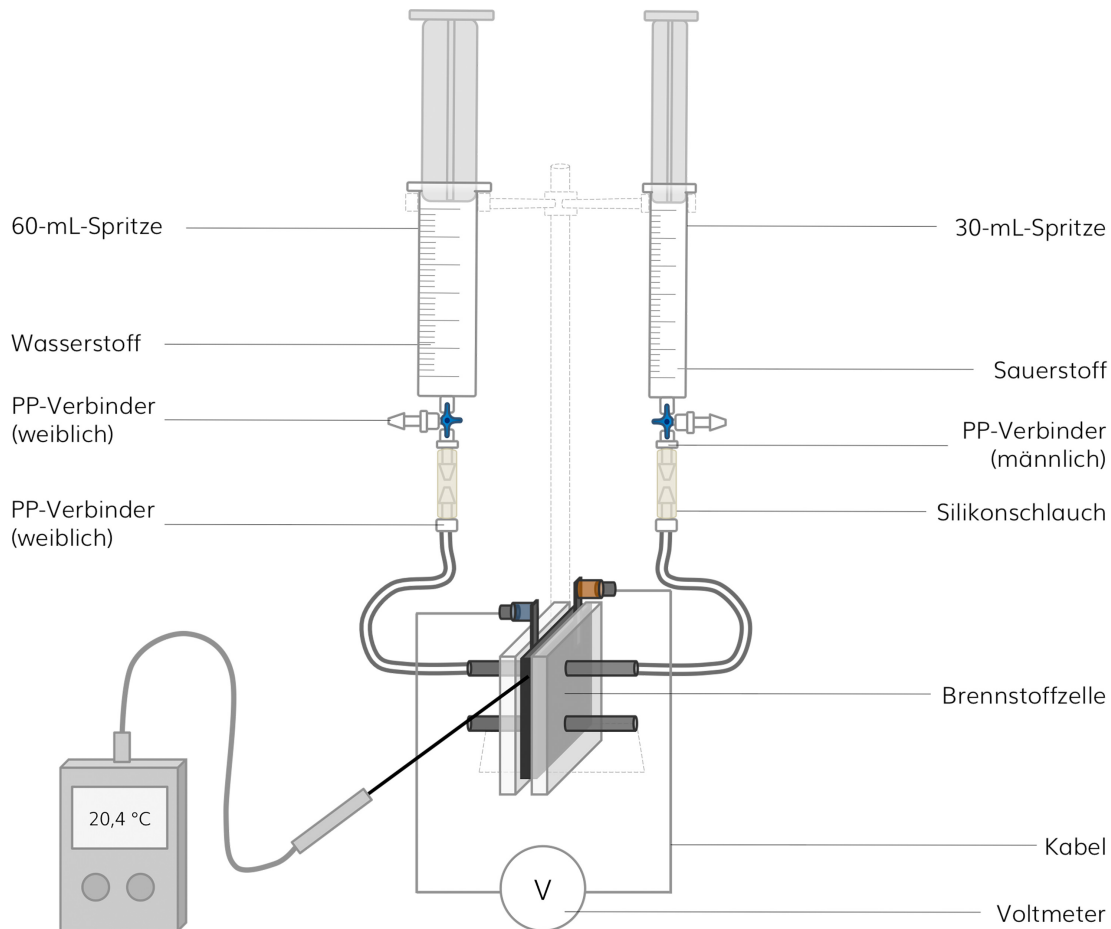


Abb. 5.44: Versuchsaufbau – Versuch 57

**Beobachtungen:** Es wird eine maximale Spannung  $U_{max}$  von 0,960 V gemessen, die allerdings schnell abfällt und schwankt, sodass als mittlere Spannung ein Wert von 0,860 V angenommen werden kann. In Tab. 5.19 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst.

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$U_{max}$	$U_{\varnothing}$
22,2 °C	24,5 °C	0,960 V	0,860 V

Tab. 5.19: Messwerte einer Messreihe – Versuch 57

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** In einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle reagieren die beiden Gase in einer sogenannten *kalten Verbrennung* miteinander. Die chemische Reaktion entspricht formal der Verbrennungsreaktion von Wasserstoff in Sauerstoff zu Wasser, siehe Gl. 5.34 auf S. 168. Brennstoffzellen sind elektrochemische Primärzellen, bei denen die Enthalpie der Ausgangsstoffe in die Enthalpie der Reaktionsprodukte, elektrischen Strom und Wärme umgewandelt wird. Die beiden Elektroden sind dazu durch eine ionenselektive, aber gasundurchlässige Membran beziehungsweise durch einen Elektrolyten miteinander verbunden [119, S. 269]. Bei der in diesem Versuch genutzten Brennstoff-

zelle handelt es sich um eine *polymer electrolyt membran fuel cell* (kurz: PEMFC). Aus der mittleren Ruheklemmspannung  $U_{\emptyset}$  der Brennstoffzelle kann die elektrische Arbeit  $W_{el}$  berechnet werden. Für die Bildung eines Wassermoleküls werden zwei Wasserstoff-Ionen benötigt. Diese werden erhalten, indem ein Wasserstoffmolekül katalytisch zersetzt wird und damit zwei Elektronen abgibt. Demnach kann die elektrische Arbeit wie folgt berechnet werden.

$$W_{el} = -z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot U \quad (5.187)$$

$$W_{el} = -2 \cdot 96485,332 \frac{As}{mol} \cdot 0,860 V \quad (5.188)$$

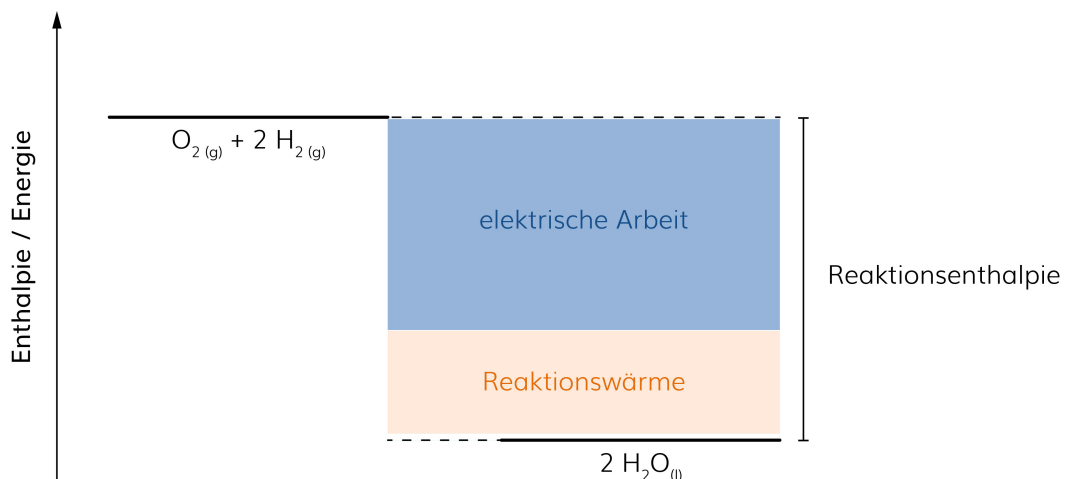
$$W_{el} = \underline{-165,955 \frac{kJ}{mol}} \quad (5.189)$$

Aus dem Vergleich der gemessenen Spannung von 0,86 V und der zu erwartenden Spannung von 1,23 V kann zunächst abgeleitet werden, dass die vorliegende Brennstoffzelle nicht in der Lage ist, die maximal erreichbare elektrische Arbeit zu liefern. Vergleicht man zudem die Werte der elektrischen Arbeit mit der experimentell bestimmten Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff, siehe S. 172 ff., dann wird schnell klar: Es ist anscheinend nicht möglich, die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit umzuwandeln. Stattdessen wird ein Teil der Reaktionsenthalpie in Wärme umgewandelt, was durch den Temperaturanstieg der Brennstoffzelle beobachtet werden kann. Zusammenfassend sind die entscheidenden Größen in Tab. 5.20 dargestellt.

$\Delta_R H_{m,Lit.}$	$\Delta_R H_{m,Exp.}$	$W_{el,Lit.}$	$W_{el,Exp.}$
$-285,5 \frac{kJ}{mol}$	$-268,9 \frac{kJ}{mol}$	$-237,354 \frac{kJ}{mol}$	$-165,955 \frac{kJ}{mol}$

**Tab. 5.20:** Überblick über die thermodynamischen Grundgrößen der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Es ist also nicht möglich, die gesamte Reaktionsenthalpie der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff vollständig in elektrische Arbeit umzuwandeln. Ein Teil der Reaktionsenthalpie wird bei dieser Reaktion stets in Wärme umgewandelt. Daher lässt sich das Enthalpiediagramm für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff in einer Brennstoffzelle um die Reaktionswärme erweitern, siehe Abb. 5.45.

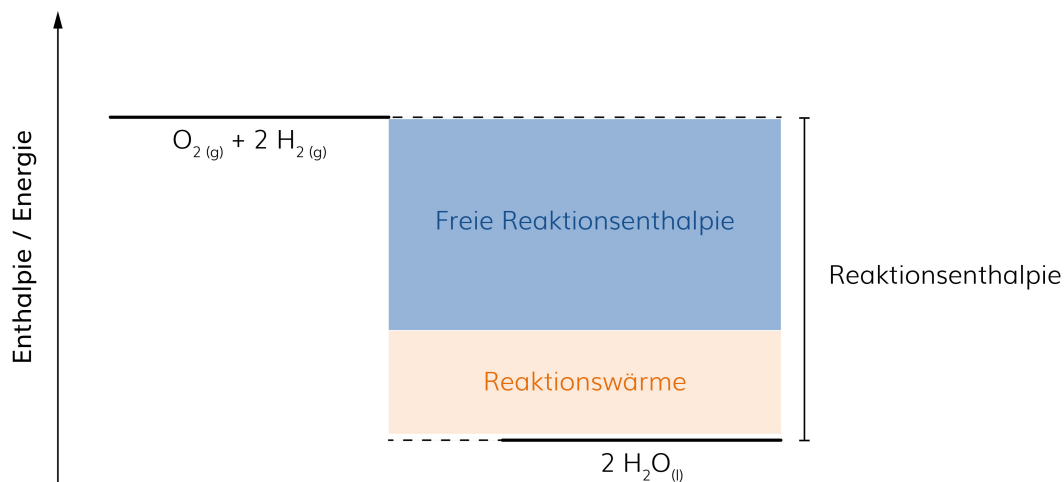


**Abb. 5.45:** Enthalpiediagramm (3) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Das in der Abb. 5.43 gezeigte Enthalpiediagramm kann nun genutzt werden, um die **Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie** herzuleiten. Dafür wird zunächst der Energiebetrag, der in elektrische Energie umwandelbar ist, verallgemeinert und **Freie Reaktionsenthalpie** genannt. Ganz allgemein kann diese wie folgt im Unterricht definiert werden.

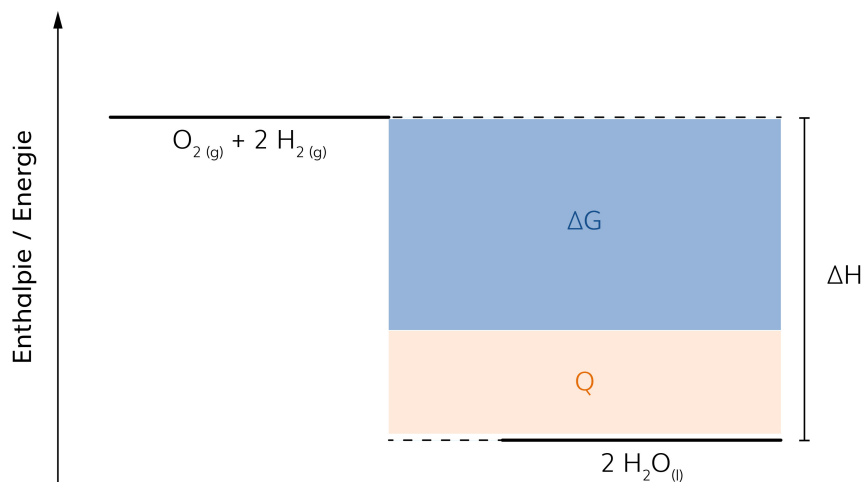
Die Freie Reaktionsenthalpie entspricht der Energie, die in Form von mechanischer Arbeit, elektrischen Strom und/oder Licht geleistet werden kann.

Analog dazu kann der Teil der Reaktionsenthalpie, der zur Erwärmung der Brennstoffzelle führt, als **Reaktionswärme** bezeichnet werden, siehe Abb. 5.46.



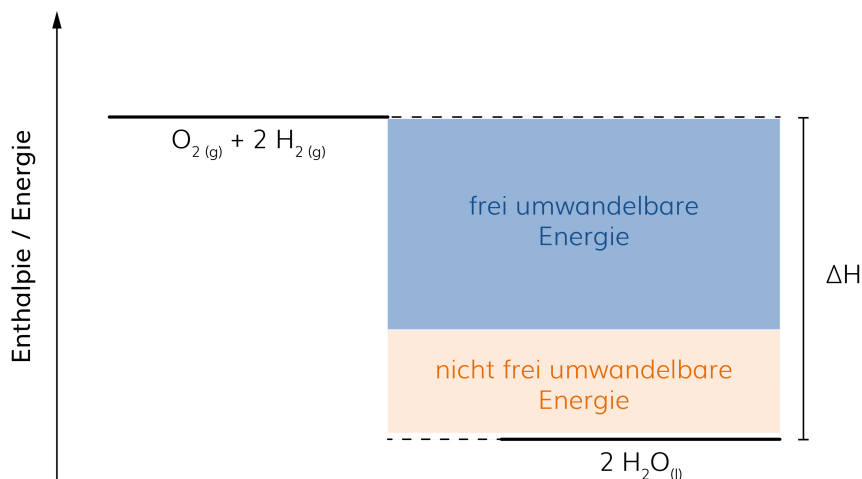
**Abb. 5.46:** Enthalpiediagramm (4) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Die thermodynamischen Größen können nun symbolisch abstrahiert werden. Schon aus dem Chemieunterricht der Sekundarstufe I und den Experimenten zur Kalorimetrie ist den Schülern bekannt, dass die Reaktionsenthalpie durch  $\Delta H$  ausgedrückt wird. Aus dem Physikunterricht dürfte den Schülern ebenso eine symbolische Abstraktion der Wärme bekannt sein (wird meist als  $Q$  oder  $W_{th}$  bezeichnet). Nun kann erstmals die Freie Reaktionsenthalpie als  $\Delta G$  bezeichnet werden. Dies lässt sich auch auf das Enthalpiediagramm übertragen, siehe Abb. 5.47.



**Abb. 5.47:** Enthalpiediagramm (5) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Auf diese Weise wurde die prinzipielle Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie hergeleitet. Man kann die in andere Energieformen umwandelbare Energie einer chemischen Reaktion auch als **frei umwandelbare Energie** bezeichnen. Der Teil der Reaktionsenthalpie, der stets in Wärme umgewandelt wird und damit nicht in Form von Licht, elektrischer oder mechanischer Arbeit erfahrbar gemacht werden kann, wird analog als **nicht frei umwandelbare Energie** bezeichnet. Daraus lässt sich das Enthalpiediagramm erweitern, siehe Abb. 5.48.










**Abb. 5.48:** Enthalpiediagramm (6) der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff

Alternativ zur Brennstoffzelle kann auf analoge Weise auch die elektrische Arbeit eines Silber/Kupfer-Elements bestimmt und diese mit der Reaktionsenthalpie verglichen werden. Der Autor empfiehlt jedoch, die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie am Beispiel der Brennstoffzelle einzuführen, da diese einen wichtigen Alltagsbezug herstellt. Anschließend sollte das Silber/Kupfer-Element noch einmal separat untersucht werden. Denn dadurch kann die Erkenntnis über die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie zunächst wiederholt werden. Andererseits bietet die Silber-Kupfer-Zelle die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie sowohl qualitativ als auch quantitativ zu untersuchen, die eine wichtige Voraussetzung für die Herleitung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung darstellt.

### Versuch 58: Die elektrische Arbeit der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Schülerexperiment nach Melle [137, S. 98]

**Geräte:** 2 20-mL-Bechergläser, Voltmeter, 2 Kabel, 2 Krokodilklemmen, 2 Prüfkabel mit Krokodklemmen, 3 Pipetten, Petrischale ( $\varnothing = 10$  cm), Filterpapier, Schere, Pinzette, Handschuhe, Stahl-Topfreiniger, Silberblech (2,5 x 3,5 cm), Kupferblech (2,5 x 3,5 cm), Taschenrechner

**Chemikalien:** Silber(I)nitrat-Lösung (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS03 , GHS05 , GHS09 , Kupfer(II)-nitrat-Lösung (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS03 , GHS07 , GHS09 , Kaliumnitrat-Lösung (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS03 

**Entsorgung:** Silber(I)nitrat-Lösung und Kupfer(II)nitrat-Lösung G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen); Kaliumnitrat-Lösung GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die beiden Bleche werden mit dem Stahl-Topfreiniger gründlich gereinigt. Ein Streifen Filterpapier (8 x 2 cm) wird zurecht geschnitten und in der Petrischale in

Kaliumnitrat-Lösung<sup>11</sup> getaucht. Anschließend werden in die beiden Bechergläser jeweils 20 mL Kupfer(II)nitrat-Lösung beziehungsweise Silber(I)nitrat-Lösung gegeben. Das Kupferblech wird in das Becherglas mit der Kupfer(II)nitrat-Lösung und das Silberblech wird entsprechend in das Becherglas mit der Silber(I)nitrat-Lösung gestellt. An die Bleche wird jeweils ein Prüfkabel angeschlossen, die an ein weiteres Kabel geklemmt werden, welche mit dem Voltmeter verbunden sind<sup>12</sup>. Mit Hilfe der Pinzette wird nun das Filterpapier wie in Abb. 5.49 als Stromschlüssel gelegt und die Ruheklemmspannung zwischen den beiden Halbzellen gemessen.

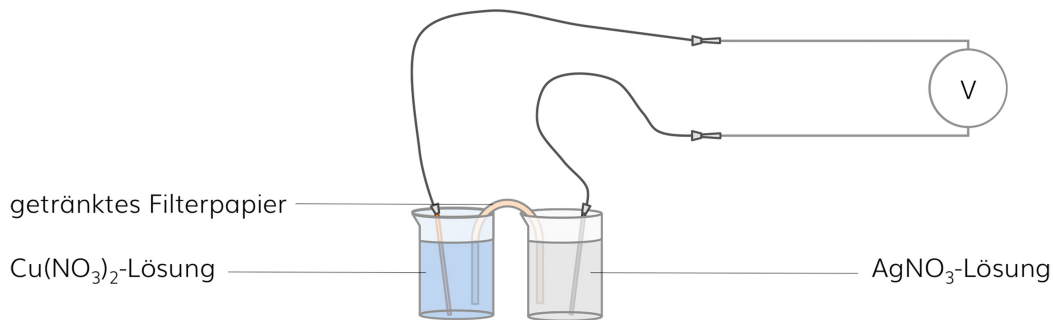


Abb. 5.49: Versuchsaufbau – Versuch 58

**Beobachtungen:** Es wird eine Ruheklemmspannung von 0,420 V gemessen.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Wie bereits in Versuch 39 gezeigt wurde, handelt es sich bei der Reaktion von Kupfer mit Silber-Ionen um eine exotherme Reaktion. Hier werden nun die Reaktionsräume getrennt, wodurch die Ausgangsstoffe nicht direkt sondern räumlich getrennt voneinander umgesetzt werden. Aus der Ruheklemmspannung  $U$  des galvanischen Elements kann die elektrische Arbeit ( $W_{el}$ ) berechnet werden. Um zwei Silber-Ionen aus der Lösung zu reduzieren, werden dem Formelumsatz nach (siehe Gl. 5.83) zwei Elektronen benötigt. Demnach kann die elektrische Arbeit wie folgt berechnet werden.

$$W_{el} = -z \cdot F \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot U \quad (5.190)$$

$$W_{el} = -2 \cdot 96485,332 \frac{As}{mol} \cdot 0,420 V \quad (5.191)$$

$$W_{el} = \underline{-81,047 \frac{kJ}{mol}} \quad (5.192)$$

*Literaturwert*

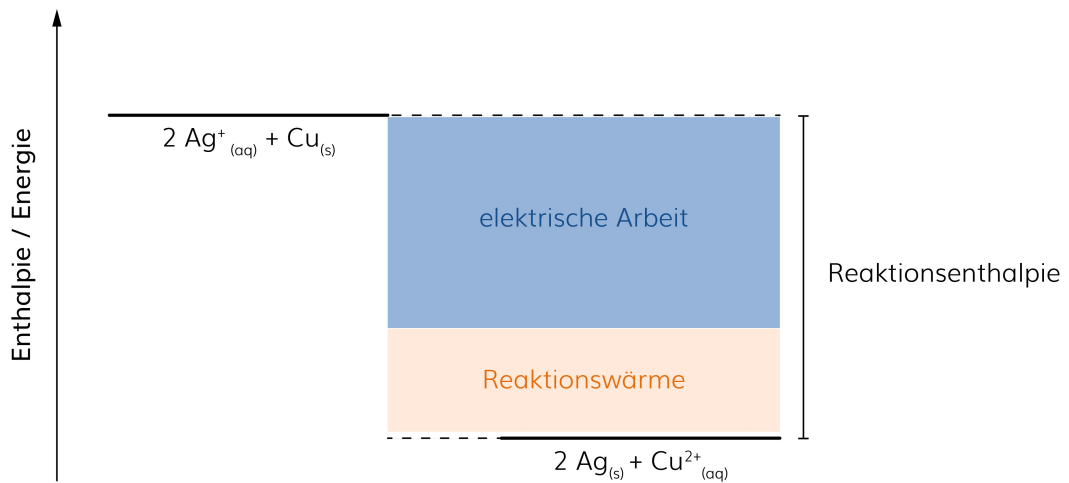
$$W_{el} = -88,323 \frac{kJ}{mol} \quad (5.193)$$

Findet kein Stromfluss statt, sondern wird lediglich die Ruheklemmspannung gemessen, dann leistet das galvanische Element eine elektrische Arbeit von  $-81,047 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Verglichen mit der molaren Reaktionsenthalpie von  $-142,53 \text{ kJ mol}^{-1}$  (experimentell) beziehungsweise  $-146,68 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Literaturwert) weicht die elektrische Arbeit um 43 %

<sup>11</sup>Anstatt der Kupfer(II)nitrat-Lösung könnte auch eine Kupfer(II)sulfat-Lösung eingesetzt werden, wodurch man Messwerte erhalten würde, die noch näher am Literaturwert liegen. Im Unterricht ist es jedoch sinnvoller Kupfer(II)nitrat-Lösung einzusetzen, da die Schüler das Phänomen dann nicht über die unterschiedlichen Ionen zu begründen versuchen [137, S. 99].

<sup>12</sup>Die Prüfkabel sind sehr leicht. Daher wird eine zusätzliche Halterung der Bechergläser nicht benötigt. Soll dagegen auf die Prüfkabel verzichtet werden, dann wird empfohlen, die Bechergläser an einem Stativ zu fixieren beziehungsweise mit doppelseitigem Klebeband an der Arbeitsplatte festzukleben.

beziehungsweise um 40 % von dieser ab. Diese Abweichung entsteht nicht aufgrund von Messungenauigkeiten, sondern dadurch, dass nicht die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit umgewandelt werden kann. Auch hier kann das Enthalpiediagramm differenziert werden, siehe Abb. 5.50.



**Abb. 5.50:** Enthalpiediagramm der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Damit geht aus beiden Versuchen 57 und 58 hervor: Die Reaktionsenthalpie lässt sich nicht vollständig in elektrische Arbeit umwandeln und wird allgemein als Freie Reaktionsenthalpie bezeichnet.

$$\text{Reaktionsenthalpie} = \text{Freie Reaktionsenthalpie} + \text{Reaktionswärme}$$

Symbolisch folgt daraus:

$$\Delta H = \Delta G + Q$$

Möchte man nun direkt berechnen, welche Freie Reaktionsenthalpie ein System leistet, kann die Gleichung entsprechend umgestellt werden, wodurch eine Vor-Form der Gibbs-Helmholtz-Gleichung erhalten wird.





$$\Delta G = \Delta H - Q$$

Aus dieser Gleichung lässt sich nun sehr leicht die Gibbs-Helmholtz-Gleichung herleiten. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie der Silber-Kupfer-Zelle untersucht, wobei gezeigt werden soll, dass der Anteil der Reaktionswärme mit steigender Temperatur zunimmt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Reaktionswärme  $Q$  durch das Produkt aus Temperatur und Reaktionsentropie zu ersetzen. Um den Versuchsaufbau so einfach wie möglich zu halten, werden drei Bechergläser genau gleich tief in einem Wasserbad platziert. Als Halterung für diese wurde ein Deckel konstruiert, der auf einer Kristallisierschale platziert werden kann und in den die Bechergläser eingehängt werden können. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Stück Pappe, die zur zusätzlichen Versteifung und dem Schutz vor Feuchtigkeit laminiert werden sollte.

**Versuch 59: Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie**

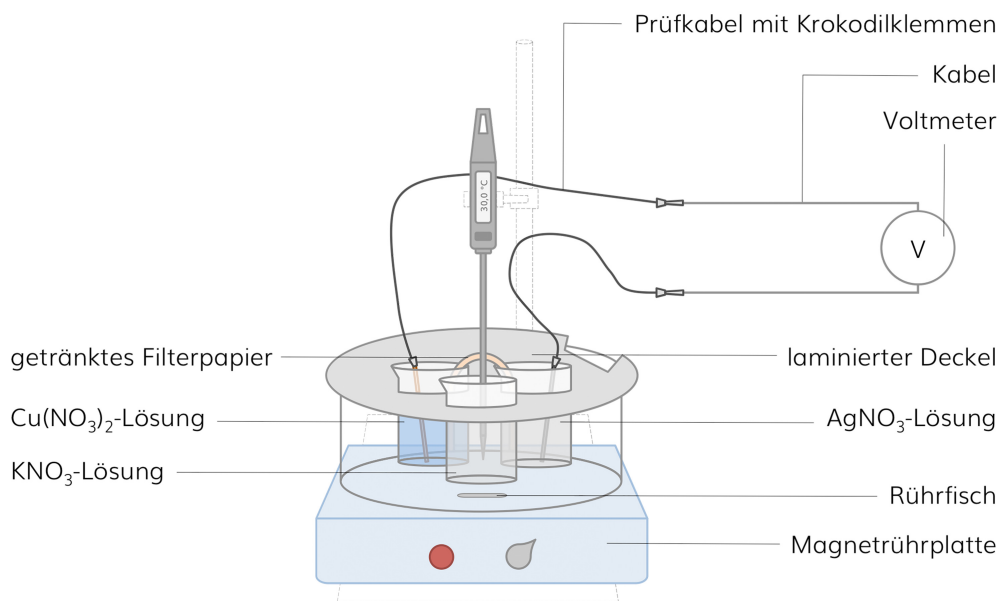
Schülerexperiment, entwickelt nach einer Idee von Melle [137, S.103]

**Geräte:** 3 20-mL-Bechergläser, Voltmeter, 2 Einstichthermometer, 2 Kabel, 2 Krokodilklemmen, 2 Prüfkabel mit Krokodilklemmen, 3 Pipetten, Magnetrührplatte, Rührfisch (3 cm), Kristallisierschale ( $\varnothing = 11$  cm,  $h = 6$  cm), Petrischale ( $\varnothing = 10$  cm), Stativ, Klemme, Muffe, Wasserkocher, 500-mL-Erlenmeyerkolben, Filterpapier, Schere, Pinzette, Handschuhe, Stahl-Topfreiniger, Taschenrechner, PC, laminiertes Deckel (für den Bau werden benötigt: DIN-A4-Papier, DIN-A4-Pappe, Schere, Kleber, Laminier-Gerät)

**Chemikalien:** Silber(I)nitrat-Lösung ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS05 , GHS09 ], Kupfer(II)nitrat-Lösung ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) [GHS07 , GHS09 ], Kaliumnitrat-Lösung ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), Silberblech ( $2,5 \times 3,5$  cm), Kupferblech ( $2,5 \times 3,5$  cm), Leitungswasser

**Entsorgung:** Silber(I)nitrat-Lösung und Kupfer(II)nitrat-Lösung G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen); Kaliumnitrat-Lösung GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Die beiden Bleche werden mit dem Stahl-Topfreiniger gründlich gereinigt und abgeschmirgelt. Ein Streifen Filterpapier ( $8 \times 2$  cm) wird zurechtgeschnitten und in der Petrischale in Kaliumnitrat-Lösung getaucht. Die drei 20-mL-Bechergläser werden durch die Löcher im Deckel bis zur Lippe geschoben und so ausgerichtet, dass diese bei gleicher Ausrichtung im Deckel sitzen. Nun kann die Apparatur entsprechend der Abb. 5.51 aufgebaut werden.



**Abb. 5.51:** Versuchsaufbau – Versuch 59

Anschließend werden in die Bechergläser jeweils 20 mL Kupfer(II)-nitrat-Lösung, Silber(I)-nitrat-Lösung beziehungsweise Kaliumnitrat-Lösung gegeben. Das Kupferblech wird in das Becherglas mit der Kupfer(II)nitrat-Lösung und das Silberblech wird entsprechend in das Becherglas mit der Silber(I)nitrat-Lösung gestellt. An die Bleche wird jeweils ein Prüfkabel angeschlossen, die an ein weiteres Kabel geklemmt werden, welche mit dem Voltmeter verbunden sind. Mit Hilfe der Pinzette wird nun das Filterpapier wie in Abb. 5.49 als Stromschlüssel gelegt und die Ruheklemspannung zwischen den beiden Halbzellen gemessen. Das Thermometer wird wie in der Abb. 5.51 so eingespannt, dass die Temperatur der Kaliumnitrat-Lösung gemessen wird, die als Referenzlösung dient. Die Magnetrührplatte

wird nun eingeschaltet und stark eingestellt<sup>13</sup>. Die Messung beginnt, indem Leitungswasser auf 40 °C erwärmt und anschließend über den seitlichen Einlass des Deckels in die Kristallisierschale eingefüllt wird, sodass der Wasserstand in der Kristallisierschale mindestens dem Flüssigkeitsstand in den Bechergläsern entspricht. Immer dann, wenn sich die Ruheklemmspannung um 0,001 V ändert, wird die Temperatur abgelesen und notiert<sup>14</sup>. Es werden 10 bis 12 Messwertpaare aufgenommen.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe des Wassers in die Kristallisierschale sinkt die Ruheklemmspannung. Gleichzeitig steigt die Temperatur der Lösungen an. In Tab. 5.21 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 303).

U	ϑ	U	ϑ
0,420 V	24,0 °C	0,414 V	30,5 °C
0,419 V	24,5 °C	0,413 V	31,3 °C
0,418 V	25,5 °C	0,412 V	32,1 °C
0,417 V	26,5 °C	0,411 V	33,0 °C
0,416 V	27,8 °C	0,410 V	33,9 °C
0,415 V	28,8 °C		

Tab. 5.21: Messwerte einer Messreihe – Versuch 59

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Temperatur der Kaliumnitrat-Lösung der Temperatur der Kupfer- beziehungsweise der Silbernitrat-Lösung entspricht. Der gewählte Aufbau ist notwendig, um die Temperaturen in den Bechergläsern der beiden Halbzellen möglichst genau zu bestimmen. Würde man den Thermofühler in eine der beiden Halbzellen tauchen, würde sich die jeweilige Zellspannung verändern, da der Thermofühler ebenso aus Metall besteht. Auch ins Wasserbad darf der Thermofühler nicht hineinragen, da die Lösungen der Halbzellen vom umgebenden Wasser abweichende Temperaturen aufweisen. Dies ist in der direkten Beheizung des Wassers und der indirekten Aufheizung der Halbzellen begründet. Den Messwerten ist zu entnehmen, dass die Ruheklemmspannung mit zunehmender Temperatur des galvanischen Elements abnimmt. Wie bereits in Versuch 58 kann die elektrische Arbeit der Kupfer-/Silber-Zelle bei der jeweiligen Temperatur berechnet werden, die der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  entspricht. Diese experimentellen Werte für  $\Delta G$  sind in Tab. 5.22 den absoluten Temperaturen gegenübergestellt.

$\Delta G$	T	$\Delta G$	T
-81,047 kJmol <sup>-1</sup>	297,15 K	-79,890 kJmol <sup>-1</sup>	303,65 K
-81,854 kJmol <sup>-1</sup>	297,65 K	-79,697 kJmol <sup>-1</sup>	304,45 K
-81,661 kJmol <sup>-1</sup>	298,65 K	-79,504 kJmol <sup>-1</sup>	305,25 K
-81,468 kJmol <sup>-1</sup>	299,65 K	-79,311 kJmol <sup>-1</sup>	306,15 K
-81,276 kJmol <sup>-1</sup>	300,95 K	-79,118 kJmol <sup>-1</sup>	307,05 K
-81,083 kJmol <sup>-1</sup>	301,95 K		

Tab. 5.22: Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie – Versuch 59

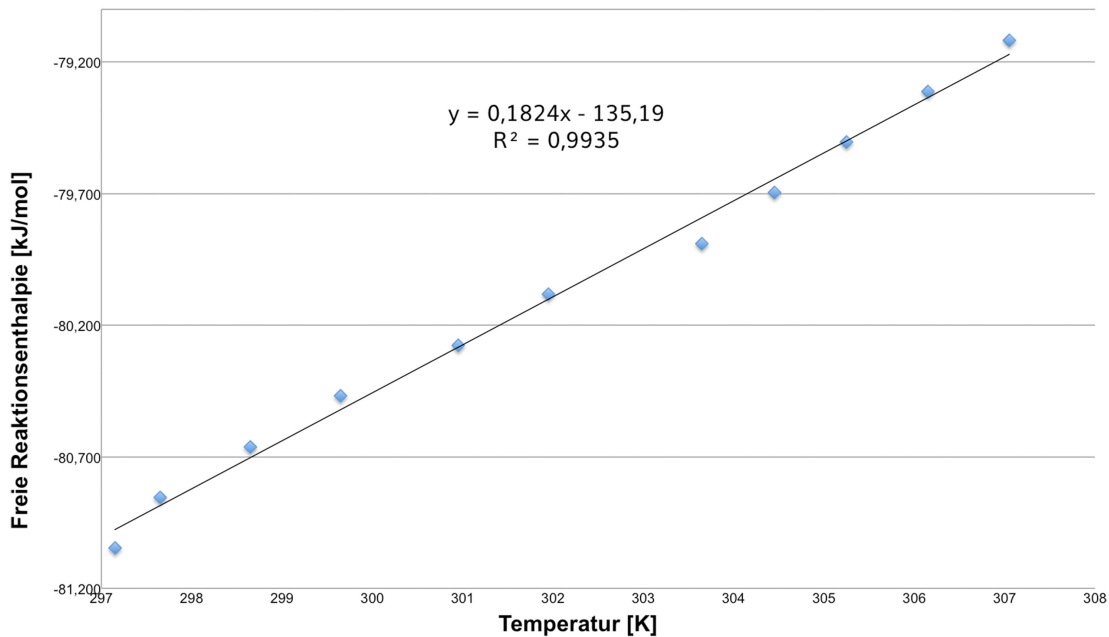
Nun trägt man die Freie Reaktionsenthalpie gegen die absolute Temperatur in einem Diagramm auf, siehe Abb. 5.52. Die experimentell bestimmten Werte können extrapoliert werden, wodurch man eine lineare **Regressionsgerade** der Form  $y = mx + n$  erhält, sie-

<sup>13</sup>Der Magneto wird auf maximaler Leistung betrieben.

<sup>14</sup>Idealer Weise beginnt die Messung bei 0,420 V. Damit sich dieses Potential einstellt, ist darauf zu achten, dass die beiden Bleche zuvor gründlich gesäubert werden.



he Abb. 5.52. Diese weist mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99 eine sehr hohe Linearität der Messdaten auf.



**Abb. 5.52:** Freie Reaktionsenthalpie-Temperatur-Diagramm der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Dabei entspricht  $y$  der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  und  $x$  der Temperatur  $T$ . Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der  $y$ -Achse entspricht der Freien Reaktionsenthalpie bei 0 K. Substituiert man  $x$  und  $y$ , dann erhält man die folgende Formel:

$$\Delta G = 135,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,1824 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \cdot T$$

Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden entspricht nicht nur der Freien Reaktionsenthalpie bei 0 K, sondern der maximalen Energiedifferenz, die vom System geleistet werden kann. **Diese entspricht der Reaktionsenthalpie.** Das heißt, bei 0 K könnte man theoretisch die gesamte Reaktionsenthalpie in Freie Reaktionsenthalpie umwandeln. Für die Gleichung ergibt sich daraus folgende Modifikation.

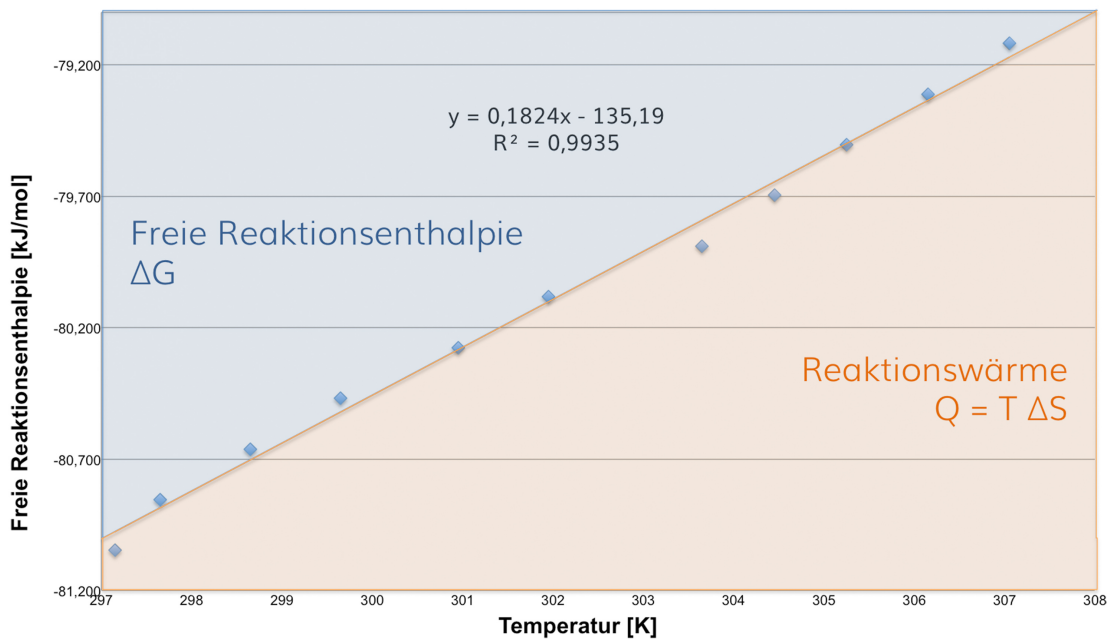
$$\Delta G = \Delta H - 0,1824 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \cdot T$$

Im nun **letzten Schritt** erfolgt die Deutung des Anstiegs der Regressionsgeraden. Diese trägt zwangsläufig die Einheit  $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , da nur so die Einheit  $\text{kJ mol}^{-1}$  für die Freie Reaktionsenthalpie erhalten wird. Die aus dem Experiment erhaltene Größe ist wie die Reaktionsenthalpie und die Freie Reaktionsenthalpie reaktionsspezifisch und kann allgemein als Reaktionsentropie bezeichnet werden, die durch das Symbol  $\Delta S$  beschrieben wird. Ersetzt man den Anstieg der Regressionsgeraden nun durch  $\Delta S$ , dann erhält man die Gibbs-Helmholtz-Gleichung in ihrer allgemeinen Form.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$$

Die Bedeutung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung lässt sich am bestehenden Diagramm verdeutlichen. So entspricht der Teil, der oberhalb der Regressionsgeraden liegt, der Freien

Reaktionsenthalpie, und der Teil der unterhalb der Geraden liegt, dem Produkt aus Temperatur und Reaktionsentropie, siehe Abb. 5.53.

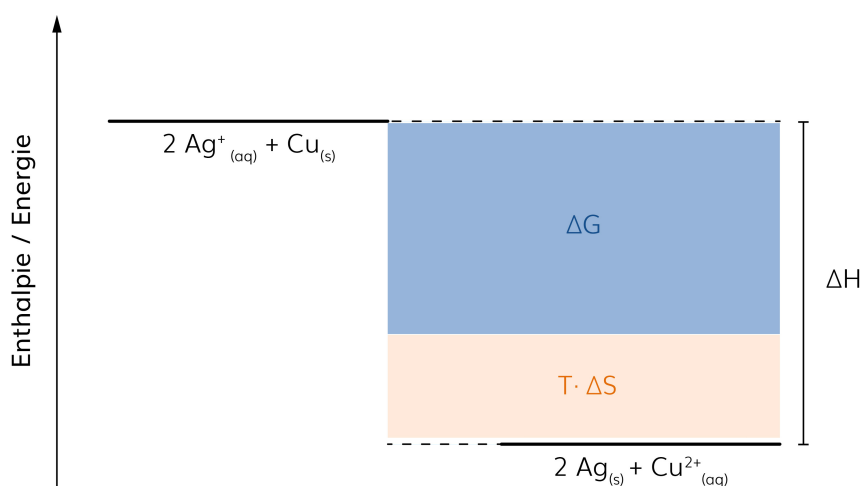


**Abb. 5.53:** Freie Reaktionsenthalpie-Temperatur-Diagramm der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Daraus lässt sich eine einfache Schülerdefinition für die Reaktionsentropie ableiten.

Die Reaktionsentropie entspricht Energie, die bei einer bestimmten Temperatur in Form von Wärme bei einer chemischen Reaktion umgesetzt wird.

Nun wird die Reaktionswärme  $Q$  durch das Produkt aus Temperatur und Reaktionsentropie substituiert, siehe Abb. 5.54.



**Abb. 5.54:** Enthalpiediagramm der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Wird bei einer chemischen Reaktion, wie der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff in einer Brennstoffzelle, sehr viel Reaktionswärme an die Umgebung abgegeben, dann ist die Freie Reaktionsenthalpie entsprechend klein.

Das hat zur Folge, dass die frei umwandelbare Energie und damit für den gewünschten Prozess nutzbare elektrische Arbeit nicht in voller Gänze zur Verfügung steht. Der **Wirkungsgrad** einer solchen Brennstoffzelle wäre dann sehr klein. Aus diesem Grund und im Sinne der Wirtschaftlichkeit werden Prozesse stets dahingehend optimiert, einen möglichst großen Wirkungsgrad  $\mu$  zu erzielen, also die Energieumwandlungsprozesse so zu steuern, dass der Anteil der gewünschten Energieform möglichst groß ist. Der Wirkungsgrad lässt sich aus der Freien Reaktionsenthalpie und der Reaktionsenthalpie nach der folgenden Gleichung berechnen.

$$\mu = \frac{\Delta_R G_m}{\Delta_R H_m} \quad (5.194)$$

Der Wirkungsgrad der in Versuch 57 eingesetzten Brennstoffzelle lässt sich damit berechnen. Dazu setzt man die durch den Versuch bestimmte elektrische Arbeit als Dividend  $\Delta_R G_m$  ein und die bei Versuch 39 bestimmte Reaktionsenthalpie als Divisor  $\Delta_R H_m$ .

$$\mu = \frac{\Delta_R G_{m,Exp.}}{\Delta_R H_{m,Exp.}} = \frac{W_{el.,Exp.}}{\Delta_R H_{m,Exp.}} \quad (5.195)$$

$$\mu = \frac{-165,955 \frac{kJ}{mol}}{-268,9 \frac{kJ}{mol}} \quad (5.196)$$

$$\mu = \underline{0,62} \quad (5.197)$$

Damit beträgt der Wirkungsgrad der eingesetzten Brennstoffzelle 62 %. Das heißt, nur etwas mehr als die Hälfte der Reaktionsenthalpie kann aus der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff in die gewünschte Energieform 'elektrische Arbeit' umgewandelt werden. Denn 38 % des Energieumsatzes werden in Wärme umgewandelt, die direkt an die Umgebung abgegeben wird. Im folgenden Versuch werden entgegen dem Gedanken, einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erzielen, zwei Batterien kurzgeschlossen, sodass es keine Möglichkeit gibt, elektrische Arbeit zu leisten und der Wirkungsgrad gegen null geht.

## Versuch 60: Direkte Umwandlung elektrischer Energie in Wärme

Schülerexperiment

**Geräte:** 2 9-V-Batterien, Schutzhandschuh aus Leder

**Entsorgung:** Batterieentsorgungsbehälter

**Durchführung:** Wie in Abb.5.55 werden zwei 9-V-Batterien miteinander mit ihren entgegengesetzten Polen verbunden und anschließend unter Vorsicht beobachtet. Mit Schutzhandschuhen werden die Batterien anschließend wieder getrennt und fachgerecht entsorgt.

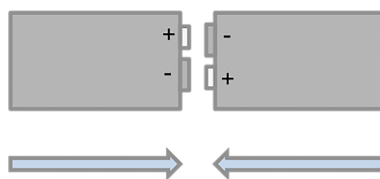


Abb. 5.55: Versuchsaufbau – Versuch 60

**Beobachtungen:** Nach wenigen Minuten zischen die Batterien, wobei sich die Gehäuse verformen und sehr heiß werden. Daher sollten die Batterien nur mit Schutzhandschuhen wieder voneinander getrennt werden.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Schließt man zwei 9-V-Batterien zusammen, fließen die Elektronen des Minuspols der einen Batterie zum Pluspol der anderen Batterie. Innerhalb der Batterien finden damit Entladungsvorgänge statt. Da es keine Möglichkeit zur Umwandlung in elektrische Arbeit gibt, wird die gesamte Reaktionsenthalpie in der jeweiligen Batterie in Reaktionswärme umgewandelt. Diese führt zu einer starken Temperaturzunahme, wodurch die Gehäuse der Batterien zu schmelzen beginnen.

Neben der Betrachtung von Energieumwandlungen, deren Ziel die Bereitstellung elektrischer Arbeit ist, ist auch die Übertragung von Wärme ein Prozess, der im Alltag eine wichtige Rolle spielt. Die folgenden zwei Versuche konzentrieren sich daher auf den Wirkungsgrad der Wärmeübertragung beim Erhitzen von Wasser.

### Versuch 61: Der Wirkungsgrad beim Erwärmen von Wasser mit einem Brenner

Schülerexperiment nach einer Idee von Barke [5, S. 314]

**Geräte:** 250-mL-Becherglas, Dreifuß mit Drahtnetz, Stoppuhr, Thermometer (Genauigkeit: 0,1 °C), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), Campingbrenner, Feuerzeug, Stativ, Muffe, Klemme

**Chemikalien:** Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** Das Becherglas wird auf der Waage bis zur 100-mL-Marke mit Wasser gefüllt und die Masse des eingefüllten Wassers genau bestimmt. Anschließend positioniert man das Becherglas mittig auf dem Drahtnetz. Nun wird der Campinggasbrenner  $m_1$  gewogen und direkt unter das Becherglas gestellt. Die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers wird notiert. Der Versuch startet, indem der Campingbrenner eingeschaltet wird. Nach genau einer Minute schließt man den Campinggasbrenner wieder und misst die maximale Temperatur des Wassers  $\vartheta_{max}$ . Nun bestimmt man die Masse  $m_2$  des Campinggasbrenners.

**Beobachtungen:** Sobald der Campinggasbrenner das Wasser erwärmt, steigt dessen Temperatur an. Nach einer Minute ist das Wasser um 22,0 °C erwärmt wurden. In Tab. 5.23 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst.

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta T$	$m_1$	$m_2$	$\Delta m$
22,0 °C	52,4 °C	20,4 °C	440,4 g	438,2 g	2,2 g

Tab. 5.23: Messwerte einer Messreihe – Versuch 61

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Messergebnisse sollen genutzt werden, um die vom Campingbrenner abgegebene Energie in Form von Wärme zu ermitteln und in das Verhältnis zur vom Wasser aufgenommenen Wärme des Wassers zu setzen. Daraus erhält man den Wirkungsgrad der Wärmeübertragung. Die Berechnung der aufgenommenen Wärme des Wassers ist den Schülern bekannt.

$$Q(H_2O) = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (5.198)$$

$$Q(H_2O) = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 100 g \cdot 20,4 K \quad (5.199)$$

$$Q(H_2O) = 8529,852 \text{ J} = 8,53 \text{ kJ} \quad (5.200)$$

Die Energie, die aus der Verbrennung des Campinggases freigesetzt wird, lässt sich mit Hilfe der Massendifferenz des Campingbrenners ermitteln. Genutzt wurde ein Gasgemisch von USBECK Campinggaz<sup>®</sup>, das zu 30 % aus Propan und zu 70 % aus Butan besteht. Die Verbrennungsenthalpie von Propan beträgt  $2219,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [178, 5-70] und von Butan  $2877,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  [178, 5-70]. Da die Massendifferenz des Campingbrenners ermittelt wurde, müssen die molaren Verbrennungsenthalpien zur weiteren Auswertung zunächst in spezifische Verbrennungsenthalpien umgerechnet werden. Dazu dient die Gl. 5.201 aus Ausgangsformel.

$$\Delta_V H_{\text{spez.}} = \frac{\Delta_V H_m^0}{M} \quad (5.201)$$

*Berechnung der spezifischen Verbrennungsenthalpie von Propan*

$$\Delta_V H_{\text{spez.}}(C_3H_8) = \frac{\Delta_V H_m^0(C_3H_8)}{M(C_3H_8)} \quad (5.202)$$

$$\Delta_V H_{\text{spez.}}(C_3H_8) = \frac{2219,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{44,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 50,32 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad (5.203)$$

*Berechnung der spezifischen Verbrennungsenthalpie von Butan*

$$\Delta_V H_{\text{spez.}}(C_4H_{10}) = \frac{\Delta_V H_m^0(C_4H_{10})}{M(C_4H_{10})} \quad (5.204)$$

$$\Delta_V H_{\text{spez.}}(C_4H_{10}) = \frac{2877,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{58,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 49,5 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad (5.205)$$

Da das Campinggas ein Gemisch aus Propan und Butan ist, kann nun die resultierende spezifische Verbrennungsenthalpie nach Gl. 5.206 berechnet werden.

$$\Delta_V H_{\text{spez.}} = 0,3 \cdot \Delta_V H_{\text{spez.}}(C_3H_8) + 0,7 \cdot \Delta_V H_{\text{spez.}}(C_4H_{10}) \quad (5.206)$$

$$\Delta_V H_{\text{spez.}} = 0,3 \cdot 50,32 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} + 0,7 \cdot 49,5 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad (5.207)$$

$$\Delta_V H_{\text{spez.}} = 49,74 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad (5.208)$$

Die vom Brenner abgegebene Wärme lässt sich durch Multiplikation der spezifischen Verbrennungsenthalpie des Gemisches mit der Massendifferenz des Campingbrenners, die der Masse des verbrannten Gases entspricht, ermitteln.

$$Q(\text{Gas}) = \Delta_V H_{\text{spez.}} \cdot \Delta m \quad (5.209)$$

$$Q(\text{Gas}) = 49,74 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot 2,2 \text{ g} \quad (5.210)$$

$$Q(\text{Gas}) = 109428 \text{ J} = 109,428 \text{ kJ} \quad (5.211)$$

Setzt man nun die beiden vom Wasser aufgenommene Energie zur vom Brenner abgegebenen Energie ins Verhältnis, erhält man den Wirkungsgrad der Energieübertragung.

$$\mu = \frac{Q(H_2O)}{Q(\text{Gas})} \quad (5.212)$$

$$\mu = \frac{8,53 \text{ kJ}}{109,428 \text{ kJ}} \quad (5.213)$$

$$\mu = \underline{0,0779} \quad (5.214)$$

Mit einem Wirkungsgrad von etwa 8 % ist die Erwärmung von Wasser durch eine Brennerflamme nicht effizient. Der größte Teil der bei der Verbrennung umgesetzten Wärmeenergie wird damit an die Umgebung abgegeben.

Die Schüler haben zu Beginn der Unterrichtseinheit zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität Wasser mit Hilfe eines Reisetachsieders erhitzt. Aus den Messergebnissen kann nun der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung berechnet werden.

### Versuch 62: Der Wirkungsgrad beim Erwärmen von Wasser mit einem Reisetachsieder

Schülerexperiment

Die benötigten Geräte, die Chemikalien, die Durchführung und die Beobachtungen entsprechen Versuch 29, siehe Seite 155.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Aus den Messwerten des Versuchs 29 kann der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung ermittelt werden. Dabei wird angenommen, dass der durch den Tauchsieder fließende Strom in Wärme umgewandelt und an das Wasser abgegeben wird. Daher wird zunächst der Energiebetrag berechnet, der in Form von Wärme vom Wasser aufgenommen wurde.

$$Q(H_2O) = C_p(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (5.215)$$

$$Q(H_2O) = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 369,4 g \cdot 12,6 K \quad (5.216)$$

$$Q(H_2O) = 19461,61 J = 19,462 kJ \quad (5.217)$$

Anschließend wird die elektrische Arbeit des Tauchsieders entsprechend der Gl. 5.218 berechnet.

$$W_{el.} = U \cdot I \cdot t \quad (5.218)$$

$$W_{el.} = 230,2 V \cdot 1,422 A \cdot 60 s \quad (5.219)$$

$$W_{el.} = 19640,66 J = 19,641 kJ \quad (5.220)$$

Um nun den Wirkungsgrad der Energieübertragung zu berechnen, setzt man die auf das Wasser übertragene Energie in Form von Wärme zur elektrischen Arbeit des Reisetachsieders ins Verhältnis.

$$\mu = \frac{Q(H_2O)}{W_{el.}} \quad (5.221)$$

$$\mu = \frac{19,462 kJ}{19,641 kJ} \quad (5.222)$$

$$\mu = \underline{0,9908} \quad (5.223)$$

Gegenüber der Erwärmung von Wasser durch den Campingbrenner ist der Wirkungsgrad der Wärmeübertragung mit Hilfe eines Tauchsieders mit 99 % sehr viel größer, effizienter und wirtschaftlicher.

**Didaktische Anmerkungen:** Aus den Ergebnissen der Versuche 61 und 62 lassen sich energetische Fragestellungen anschließen, wie beispielsweise zur Effizienz von verschiedenen Herdplatten.

Aus der Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie wurde abgeleitet, dass diese aus zwei wesentlichen Teilchen besteht, der frei umwandelbaren und der nicht frei umwandelbaren Energie. Setzt man diese ins Verhältnis zueinander, kann der Wirkungsgrad eines Prozesses nach Gl. 5.194 berechnet werden. Das ist jedoch gerade bei Vorgängen wie der Wärmeübertragung schwierig, weil zunächst die Wärme als nicht frei umwandelbare Energie bezeichnet wurde. Damit führen die Versuche 60 bis 62 zu einem tieferen Verständnis zur Berechnung und Beurteilung des Wirkungsgrades. Denn sie erkennen, dass der gewünschte Energieanteil stets durch den gesamten Energieumsatz geteilt werden muss.







## 5.6 Die Freie Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsentropie wurde über die Vorgänge und Energieumwandlungen einer Brennstoffzelle über den Begriff der Reaktionswärme eingeführt. Daraus wurde es möglich, die Freie Reaktionsenthalpie abzuleiten und auf die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zu schließen. Nun sollen weitere Begriffe eingeführt werden, wobei der Fokus auf der Größe der Freien Reaktionsenthalpie liegt und wie diese zu interpretieren ist. Dabei soll das folgende Experiment unterstützen, das aus mehreren Teilschritten besteht. Aus dem Zusammenhang zwischen der Freien Reaktionsenthalpie und der elektrischen Arbeit, die eine chemische Reaktion leisten kann, werden die Definitionen exergoner und endergoner Reaktionen abgeleitet.

### Versuch 63: Die Potentialdifferenz exergoner und endergoner Reaktionen

Schülerexperiment

**Geräte:** 3 50-mL-Bechergläser, 2 50-mL-Messzylinder, 9-V-Batterie, 2 Prüfkabel mit Krokodklemmen, Pinzette, Pipette, 5-Cent-Münze, Stahl-Topfreiniger, Zinkblech (2,5 x 3,5 cm), Kupferblech (2,5 x 3,5 cm), 2 Pipetten, Papiertücher

**Chemikalien:** Kupfersulfat-Lösung (gesättigt) [GHS07 , GHS09 ], Petrolether [GHS02 , GHS07 , GHS08 , GHS09 ]

**Entsorgung:** G4 (Anorganische Abfälle, Schwermetallsalzlösungen)

#### Durchführung:

##### Teil A

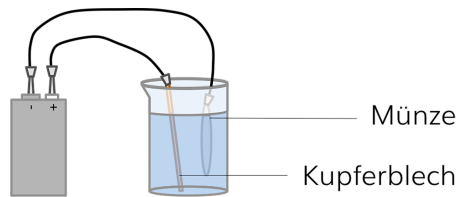
Das Zinkblech und die Münze werden mit dem Stahl-Topfreiniger gründlich gereinigt. Eventuell sollte die Münze vor dem Versuch in Petrolether getaucht und mit Papiertüchern getrocknet werden, um anhaftende Fettschichten zu entfernen. Die Bechergläser werden mit je 30 mL Kupfersulfat-Lösung gefüllt. Anschließend werden in je eine Lösung das Zinkblech beziehungsweise die Münze gegeben.

##### Teil B

Die Münze wird aus der Lösung genommen, erneut gereinigt und anschließend wie in der Abb. 5.56 an einer Krokodklemme befestigt, wobei das Kabel der Münze mit dem Minuspol der Batterie verbunden wird. Der Pluspol der Batterie wird über ein weiteres Kabel mit dem Kupferblech verbunden. Nun wird das Kupferblech in die Lösung gestellt und die Münze so tief hinein gehalten, dass die Krokodklemme nicht eintaucht.

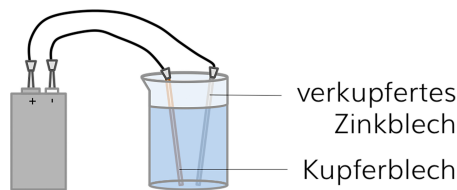
##### Teil C

Das Kupferblech aus Teil B wird aus der Lösung genommen, getrocknet und über das Kabel mit dem Minuspol der Batterie verbunden. Wie in der Abb. 5.57 wird das Kupferblech nun in das Becherglas mit dem darin befindlichen Zinkblech gestellt. Das Kabel, welches mit



**Abb. 5.56:** Versuchsaufbau – Versuch 63, Teil B

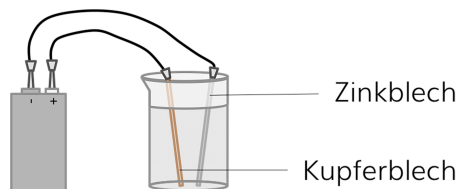
dem Pluspol der Batterie verbunden ist, wird nun mit dem Zinkblech verbunden. Nach etwa 2 Minuten, in denen sich die beiden Bleche in der Lösung nicht berühren dürfen, wird das Zinkblech aus der Lösung gezogen.



**Abb. 5.57:** Versuchsaufbau – Versuch 63, Teil C

*Teil D*

Das Zink- und das Kupferblech werden mit dem Stahl-Topfreiniger gründlich gereinigt. In ein Becherglas werden 30 mL Zinksulfat-Lösung gefüllt. Das Kupferblech wird wie in der Abb. 5.58 über das Kabel mit dem Minuspol der Batterie verbunden, das Zinkblech mit dem Pluspol der Batterie. Beide Bleche werden nun für 2 Minuten in die Lösung gestellt, wobei sich die beiden Bleche in der Lösung nicht berühren dürfen.



**Abb. 5.58:** Versuchsaufbau – Versuch 63, Teil D

**Beobachtungen:**

*Teil A*

Nach wenigen Sekunden überzieht sich das graue Zinkblech in der Kupfersulfat-Lösung mit einem schwarzen, dann roten Belag. Die Münze zeigt in der Kupfersulfat-Lösung keine Veränderungen.

*Teil B*

Die Münze überzieht sich mit einem roten Belag.

*Teil C*

Nach etwa 2 Minuten hat sich der größte Teil des sich bei Teil A gebildeten Belages wieder vom Zinkblech gelöst und das graue Zinkblech ist wieder sichtbar.

*Teil D*

Das Kupferblech überzieht sich mit einem grau-schwarzen Belag.



**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:***Teil A*

Gibt man zur Kupfersulfat-Lösung das Zinkblech, dann fällt elementares Kupfer aus, das sich direkt auf dem Zink abscheidet, wobei Zink(II)-Ionen gebildet werden, siehe Gl. 5.224.



Die Reaktion setzt ein, weil das Redoxpaar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  mit einem Standardelektrodenpotential von  $-0,76 \text{ V}$  unedler gegenüber dem Redoxpaar  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  mit  $+0,35 \text{ V}$  ist. Der Anteil der Reaktionsenthalpie, der sich frei umwandeln lässt und damit der Freien Reaktionsenthalpie entspricht, lässt sich nach Gl. 5.225 berechnen.

$$\Delta_R G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (5.225)$$

Wenn eine elektrochemische Reaktion, wie die Reaktion von Zink in einer Kupfersulfat-Lösung, spontan abläuft, dann wissen die Schüler, dass zwischen Reaktionspartnern eine Potentialdifferenz besteht. Bei der Reaktion des Zinkstabes in der Kupfersulfat-Lösung handelt es sich jedoch vielmehr um eine Redoxreaktion im eigentlichen Sinne, weil die Reaktionsräume nicht getrennt werden. Dennoch lässt sich für das Redoxpaar eine Zellspannung  $U$  beziehungsweise Potentialdifferenz  $\Delta E$  aus den Redoxpotentialen berechnen. Die allgemeine Formel dazu lautet:

$$\Delta E = E(\text{Katode}) - E(\text{Anode}) \quad (5.226)$$

An der Anode findet die Oxidationsreaktion statt, an der Katode die Reduktionsreaktion. Die Potentialdifferenz zwischen dem Redoxpaar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und dem Redoxpaar  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  errechnet sich wie folgt:

$$\Delta E = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) \quad (5.227)$$

$$\Delta E = 0,35 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) \quad (5.228)$$

$$\Delta E = \underline{1,11 \text{ V}} \quad (5.229)$$

Setzt man die Potentialdifferenz von  $1,11 \text{ V}$  in die Gl. 5.225 ein, so lässt sich die Freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink berechnen.

$$\Delta_R G^0 = -2 \cdot 96485,332 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \cdot 1,11 \text{ V} \quad (5.230)$$

$$\Delta_R G^0 = \underline{-214,197 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (5.231)$$

Die Ergebnisse, die man aus Gl. 5.225 erhält, wenn die Potentialdifferenz positiv ist, sind stets negativ. Chemische Reaktionen, bei denen die Freie Reaktionsenthalpie negativ ist, werden als exergone Reaktionen bezeichnet, die wie folgt definiert werden können.

Exergone Reaktionen sind chemische Reaktionen, die freiwillig ablaufen und Energie in Form von mechanischer Arbeit, elektrischen Strom und/oder Licht an die Umgebung abgeben können.

Die Freie Reaktionsenthalpie, die sich für elektrochemische Reaktionen mit der Gl. 5.225 berechnen lässt, entspricht der maximal möglichen elektrischen Arbeit, die die Reaktion leisten kann:

$$\Delta_R G^0 = W_{el.} \quad (5.232)$$

Die Münze reagiert deshalb nicht mit den Kupfer(II)-ionen der Lösung, weil 50-Euro-Cent-Stücke hauptsächlich aus Kupfer bestehen. Hypothetisch wäre es natürlich möglich, dass sich wie in der folgenden Gleichung beim Zinkblech Kupfer aus Kupfer(II)-ionen auf der Münze abscheidet.



Für diese Reduktionsreaktion werden allerdings Elektronen benötigt, die nur von der Münzen stammen könnten und damit nach folgender Gleichung die Kupferatome (-rümpfe) oxidiert werden würden.



Die Potentialdifferenz der Redoxpaare dieser hypothetischen Reaktion beträgt 0 V und damit ergibt auch die Freie Reaktionsenthalpie  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Chemische Reaktionen, für die dies gilt, können kein Licht aussenden, mechanische oder elektrische Arbeit verrichten. Makroskopisch findet also keine Reaktion statt. Auf Teilchenebene laufen tatsächlich die beschriebenen Reaktionen ab, wobei man von einem dynamischen Gleichgewichtszustand spricht<sup>15</sup>.

#### Teil B

Verbindet man die Münze jedoch mit dem Minuspol der Batterie, mit deren Pluspol ein Kupferblech verbunden ist, werden die Kupfer(II)-ionen aus der Lösung an der Münze reduziert, wobei das Kupferblech oxidiert wird. Dabei laufen gleichzeitig die folgenden Reaktionen ab.

*Oxidation – Anode – Pluspol*



*Reduktion – Katode – Minuspol*



Um zu erreichen, dass sich wie beim Zink Kupfer auf der Münze abscheidet, muss also von außen Energie zugeführt werden. Reaktionen, die für ihren Ablauf auf die Zufuhr von Energie angewiesen sind, werden endergone Reaktionen genannt und wie folgt definiert.

Endergone Reaktionen sind chemische Reaktionen, die nur durch die Zufuhr von Energie aus der Umgebung ablaufen können.

#### Teil C

Das auf dem Zinkblech abgeschiedenen Kupfer verhält sich ähnlich der Kupfermünze: Es befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht zu den in der Lösung enthaltenen Kupfer(II)-ionen. Verbindet man das Zinkblech nun mit dem Pluspol der Batterie, dann entspricht das verkupferte Zinkblech dem Kupferblech aus Teil B, sodass hier die Reaktion der Gl. 5.235 abläuft und am Kupferblech die Reaktion der Gl. 5.236. Auch hier handelt es sich um eine endergone Reaktion.

#### Teil D

Durch Anlegen einer äußeren Spannung ist es sogar möglich, dass sich elementares Zink am Kupfer abscheidet. Dabei handelt es sich formal um die zu Teil A umgekehrten Reaktionen,

<sup>15</sup>Wurde die Unterrichtseinheit zum Chemischen Gleichgewicht bereits behandelt, dann kann das Konzept nun um die Freie Reaktionsenthalpie erweitert werden.

wobei Zink(II)-Ionen aus der Lösung am Kupfer reduziert werden und das Zinkblech oxidiert wird.



Die Potentialdifferenz zwischen den Redoxpaaren  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  errechnet sich nach:

$$\Delta E = E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) - E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) \quad (5.238)$$

$$\Delta E = -0,76 \text{ V} - 0,35 \text{ V} \quad (5.239)$$

$$\Delta E = \underline{-1,11 \text{ V}} \quad (5.240)$$

Setzt man die Potentialdifferenz von  $-1,11 \text{ V}$  in die Gl. 5.230 ein, so lässt sich die Freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink berechnen.

$$\Delta_R G^0 = -2 \cdot 96485,332 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \cdot (-1,11 \text{ V}) \quad (5.241)$$

$$\Delta_R G^0 = \underline{214,197 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (5.242)$$

Die Ergebnisse, die man aus Gl. 5.241 erhält, wenn die Potentialdifferenz negativ ist, sind stets positiv. Endergone Reaktionen sind also chemische Reaktionen, bei denen die Freie Reaktionsenthalpie positiv ist.

Mit Hilfe der Kenntnisse aus der Elektrochemie und den Versuchen zur Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie haben die Schüler die Begriffe exergon und endergon kennengelernt und den Zusammenhang zur Potentialdifferenz sowie zur Größe der Freien Reaktionsenthalpie herausgearbeitet. Damit kann festgehalten werden:

$\Delta_R G < 0$ : Die Reaktion läuft freiwillig ab. Man spricht auch von einer **exergonen** Reaktion. Das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Reaktionsprodukte.

$\Delta_R G = 0$ : Die Reaktion befindet sich im chemischen Gleichgewicht.

$\Delta_R G > 0$ : Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Man spricht auch von einer **endergonen** Reaktion. Das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe.

*Die freiwillige Reaktion zwischen Zink und Kupfer(II)-Ionen aber auch die erzwungene Reaktion zwischen Kupfer und Zink(II)-Ionen lassen sich mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle begründen. Dabei werden als Redoxpaare Metalle und ihre dazugehörigen Metallionen angegeben. Dass die Metallionen jedoch nicht zwangsläufig als gelöste Ionen vorliegen müssen, wurde bisher noch nicht betrachtet. Die vorgestellten endergonen Reaktionen basieren außerdem ausschließlich auf der Zufuhr elektrischer Energie. Dass jedoch auch andere Energieformen bei endergonen Reaktionen als Zwang genutzt werden können, ist ebenso wichtig. Dazu eignet sich beispielsweise der Versuch zur Ermittlung der Spannungsreihe der Metalle nach Rossow [142, S. 71 ff.].*



---

## Zusammenfassung und Ausblick

---

Ziel dieser Arbeit war es, ein allgemeines Energie-Konzept für den gesamten Chemieunterricht zu entwickeln, das den Energie-Begriff so beschreibt, um es auch für alle Naturwissenschaften nutzbar zu machen. Gleichzeitig sollte das Konzept im Chemieunterricht durch einfache Definitionen und leicht verständliche Abbildungen zur Verringerung von Schülerfehlvorstellungen führen und den Schülern der Sekundarstufe II einen nahtlosen Übergang in die chemische Energetik ermöglichen. Um dies zu erreichen, wurden in Kapitel 1 wesentliche Elemente der Energiebildung herausgestellt und eine Gegenüberstellung der Rahmenpläne aller Bundesländer hinsichtlich ihrer Schwerpunkte bezüglich des Energie-Konzepts erarbeitet. Daraus ging hervor, dass die chemische Reaktion das wesentliche charakteristische Merkmal des Chemieunterrichts ist und meist erst bei deren Einführung Inhalte des naturwissenschaftlichen Energie-Konzepts problematisiert werden. Die Synopse der Rahmenpläne wurde durch eine Analyse aktueller Schülerfehlvorstellungen und verschiedener Unterrichtsvorschläge aus der Fachdidaktik aber auch aus Schulbüchern erweitert. Daraus wurde in Kapitel 2 abgeleitet, dass die Naturwissenschaften im Allgemeinen und der Chemieunterricht im Speziellen auf einfache, leicht verständliche Definitionen für die Begriffe innerhalb des Energie-Konzepts angewiesen sind. Aus einer Analyse der Begriffe ging zunächst hervor, dass die Bezeichnung für die Energie der Stoffe, die meist *chemische Energie* genannt wird, für ein einheitliches Energie-Konzept nicht tragbar ist. Stattdessen wurde vorgeschlagen, den folgerichtigen Begriff der *Enthalpie* zu nutzen. Die damit verbundenen Ansätze haben Einfluss auf das gesamte Energie-Konzept, weshalb passende Definitionen für die Begriffe *exotherm* und *endotherm* formuliert wurden und ein Vorschlag zur Substitution des Begriffs der *Aktivierungsenergie*  $E_A$  durch den der *Aktivierungsenthalpie*  $\Delta_A H$  gemacht wurde. Nicht weniger von Bedeutung für den Chemieunterricht der Sekundarstufe II sind die Begriffe Entropie und Freie Enthalpie sowie die dahinter stehenden Konzepte. Daher wurden auch diese in Kapitel 2 ihrer Eignung und Verwendung hin untersucht.

Die Ergebnisse aus Kapitel 2 haben auf die Entwicklung eines durchgehenden Energie-Konzepts für die Sekundarstufe I und II maßgeblichen Einfluss gehabt, das sich durch die folgenden Punkte auszeichnet.

1. Innerhalb des Themengebietes der Stoffe und ihrer Eigenschaften wird Wert auf die Energieform Wärme gelegt.
2. Die Energie der Stoffe wird schon bei der Behandlung der Aggregatzustände eingeführt und als Enthalpie bezeichnet.
3. Das Themengebiet der chemischen Reaktion wurde insofern aufbereitet, um möglichst viele Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen für Schüler erfahrbar zu machen.

Innerhalb dieses Themengebiets werden weitere wichtige Begriffe des Energie-Konzepts erarbeitet (exotherm, endotherm, Aktivierungsenthalpie), die für den gesamten Chemieunterricht von Bedeutung sind.

4. Um die Wärmeentwicklung bei Verdünnungsreaktionen von Säuren beziehungsweise Basen mit Wasser aber auch die Neutralisationswärme zu untersuchen, wurden Experimente mit einer Wärmebildkamera entwickelt.

5. Die Unterrichtseinheit zur chemischen Energetik in der Sekundarstufe II schließt nahtlos an das Energie-Konzept der Sekundarstufe I an und beginnt aus diesem Grund nicht mit der Einführung der Inneren Energie, sondern mit der experimentellen Bestimmung von Reaktionsenthalpien.

6. In diesem Zug wurde ein einfaches Kalorimeter entwickelt, das im Wesentlichen aus einem doppelwandigen Trinkbecher besteht. Aufgrund der sehr guten Genauigkeit der Messergebnisse verglichen mit Literaturwerten kann bei nahezu allen kalorimetrischen Versuchen bei der Auswertung auf eine Extrapolation verzichtet werden, wodurch den Schülern im Unterricht mehr geistige Kraft für wesentliche chemische Zusammenhänge bleibt.

7. Es wurde ein Erkenntnisprozess entwickelt, bei dem über die Zusammensetzung der Reaktionsenthalpie ein schülernaher Zugang zur Ermittlung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung gefunden wird.

Der für die Sekundarstufe I entwickelte Vorschlag, energetische Inhalte in den roten Faden durch die Chemie zu integrieren, wurde ausführlich in Kapitel 4 dargelegt. Darin sind die entwickelten Experimente im Detail beschrieben. In Kapitel 5 wurde die entwickelte Unterrichtseinheit zur chemischen Energetik für die Sekundarstufe II erläutert. Dabei wurde besonders viel Wert darauf gelegt, die Versuchsbeschreibungen so ausführlich wie nötig und so verständlich wie möglich auszuführen, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sicherzustellen. Darüber hinaus wurde bei der Entwicklung der kalorimetrischen Experimente, die in diesem Kapitel dargelegt wurden, bis zu zehn Messreihen aufgenommen, um die Güte der jeweiligen Apparatur und des Versuchsaufbaus zu gewährleisten.

Im Rahmen der konzeptionellen und experimentellen Forschung sind zudem kalorimetrische Versuche zur Bestimmung der molaren Lösungsenthalpie verschiedener Salze als auch zur Bestimmung der Reaktionsenergie entwickelt worden. Um die Übersichtlichkeit und die Zielstellung zu wahren, befinden sich diese nicht mit in dieser Arbeit.

Die vorgestellten Unterrichtsvorschläge für die Sekundarstufe I als auch die Unterrichtskonzeption für die Sekundarstufe II wurden bereits auf Tagungen des VCÖ als auch der GDCh präsentiert. Dabei sprachen sich Lehrer für die durchdachte Definition der Energie der Stoffe aus. Ebenso fand das entwickelte Kalorimeter durch seine Einfachheit und der Möglichkeit zur Bestimmung von Verbrennungsenthalpien Anklang. Eine erste Lehrerfortbildung über das gesamte in dieser Arbeit vorgestellte Konzept wurde bereits erfolgreich durchgeführt. Die alternative Einführung der Entropie über die Energieumwandlungen in einer Brennstoffzelle wurde offen aufgekommen und begrüßt. Zudem ist im Rahmen der Winterakademie ein zweitägiger Workshop zu den entwickelten Experimenten durchgeführt worden. Hervorgehoben wurden die genauen und einfach zu erhaltenden Ergebnisse mit dem Kalorimeter. Zudem hat ein Chemiekurs in Österreich, angeleitet durch Dr. Karlheinz Kockert, die entwickelten Magnetrührplatten 'Magneto' nachgebaut und die Versuche zur Bestimmung der Wärmekapazität von Wasser mit Erfolg durchgeführt.

Die Weiterentwicklung und Ausdifferenzierung energetischer Inhalte in der Sekundarstufe I und in der Sekundarstufe II wird insofern nie abgeschlossen sein, als dass der Chemieunterricht stets aktuelle Problem- und Fragestellungen der Gesellschaft aufgreifen sollte, um sie für die Entwicklung der zukünftigen Energieversorgung vorzubereiten. Experimentell lassen sich Versuche mit der vorgestellten Wärmebildkamera noch weiter ausbauen. Zudem gibt es noch zahlreiche weitere chemische Reaktionen, die sich für kalorimetrische Messungen mit dem vorgestellten Kalorimeter optimieren lassen, um eine breite Variation im Unterricht zu ermöglichen. Denkbar wäre auch noch die Erstellung von Concept Cartoons nach dem Vorbild von *Steiniger* [285], die auf dem in dieser Arbeit dargelegten Energie-Konzept aufbauen und dazu dienen könnten, über Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen ins Gespräch zu kommen und die Schüler mit Fehlvorstellungen zu konfrontieren.

Für die Zukunft ist geplant, weiter Lehrerfortbildungen zum Thema dieser Arbeit anzubieten, um die entwickelten Experimente Lehrern zugänglich zu machen. Dazu wird es zusätzlich auf der Internetseite des Arbeitskreises eine Veröffentlichung geben, die den Lehrern kostenfrei zur Verfügung gestellt werden wird, damit sich diese ganz unabhängig von Fortbildungen selbst mit dem Konzept und den Experimenten vertraut machen können.





---

## Entropie und Freie Enthalpie als Zustandsgrößen

---

Die Entropie wird im Chemieunterricht meist mit der Unordnung gleichgesetzt. Hinzu kommt, dass aktuelle Schulbücher die Größe  $G$  meist nicht mit Worten beschreiben. Stattdessen wird der Fokus ausschließlich auf die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$  gelegt, siehe [104, S. 134], [124, S. 102].

*Chemie Oberstufe: „Die Änderung der freien Enthalpie ist die Größe, mit deren Hilfe die Richtung des freiwilligen Ablaufs eines Prozesses vorausgesagt werden kann.“ [124, S. 102]*

Aus Sicht des Autors stellt dies eine didaktische Lücke im Energie-Konzept dar, schließlich werden für die Zustandsgrößen *Enthalpie*, *Entropie* und *Innere Energie* Definitionen in den Schulbüchern vorgeschlagen. Dass ausgerechnet die 'letzte' verbleibende Grundgröße nicht entsprechend in das thermodynamische Vokabular eingepflegt wird, kann nicht gerechtfertigt werden, noch sollte sich die Betrachtung ausschließlich auf die Änderung der Freien Enthalpie beschränken. Lediglich in *Salters Chemie* konnte eine Formulierung über die Größe  $G$  gefunden werden, die jedoch stark an den Jargon der Thermodynamik auf Hochschulniveau erinnert und für Schüler nur schwer zugänglich sein sollte.

*Salters Chemie: „Der Mathematiker [...] Gibbs [...] formulierte die Zusammenhänge in einer neuen Zustandsfunktion, der freien Enthalpie  $G$ .“ [286, S. 103]*

Anschaulicher ist dagegen die folgende Definition, die die Freie Enthalpie auf Teilchenebene deutet.

*Atkins: „Die Freie Enthalpie entspricht der Energie, die in der geordneten Bewegung und Anordnung der Moleküle im System gespeichert ist.“ [72, S. 188]*

Wie diese Definition auch für Schüler zugänglich gemacht werden kann und welche Auswirkungen das auf eine mögliche Definition für die Entropie als Zustandsgröße hat, wird im Folgenden gezeigt.

Ändert sich die Enthalpie eines Systems durch einen physikalischen Vorgang oder eine chemische Reaktion, dann entspricht die mit der Umgebung reversibel und isotherm ausgetauschte Energie bei konstantem Druck der Wärme  $Q$ .

$$\Delta H = Q \tag{A.1}$$

Bei diesen Prozessen verändert sich nicht nur der Energiegehalt  $H$  des betrachteten Systems, sondern auch die Verteilung der Energie im System selbst. Ausgedrückt wird dies

durch Gl. A.2. Darin steht T für die Temperatur während des Wärmeaustausches und  $\Delta S$  für die Änderung des Energieinhaltes durch den Wärmeaustausch bei der Temperatur T.

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (\text{A.2})$$

Stellt man diese Gleichung nach der Entropieänderung  $\Delta S$  um, dann wird ersichtlich, dass  $\Delta S$  der bei einer bestimmten Temperatur ausgetauschten Wärmeenergie entspricht.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{A.3})$$

Aus Sicht des Autors kann über Gl. A.3 eine für Schüler leicht zu verstehende Definition der Entropie gefunden werden. Doch dazu muss zunächst beachtet werden, dass in Gl. A.3 nicht die Entropie S selbst, sondern ihre Änderung  $\Delta S$  auftaucht. Daher nimmt der Autor an dieser Stelle eine didaktische Reduktion im Sinne einer Vereinfachung vor. Dazu werden die folgenden Übereinkünfte getroffen:

1. Die Gesamtheit aller kinetischen Energien aller Teilchen wird als Wärmezustand  $Q_Z$  des Systems bezeichnet.
4. Substituiert man Q aus der Gl. A.3 mit  $Q_Z$ , dann erhält man eine Formel zur Berechnung der Entropie als Zustandsgröße..

$$S = \frac{Q_Z}{T} \quad (\text{A.4})$$

Auf der rechten Seite der Gl. A.4 stehen damit ausschließlich Zustandsgrößen. Dies impliziert die Umwandlung der Prozessgröße  $\Delta S$  aus der Gl. A.3 auf der linken Seite zur Zustandsgröße S. Damit lässt sich aus Gl. A.4 zunächst eine einfache Definition der Entropie für den Schulunterricht herleiten, die auf Betrachtungsansätze der statistischen Thermodynamik verzichtet.

Die Entropie S entspricht der Wärmeenergie eines Systems bei einer bestimmten Temperatur.

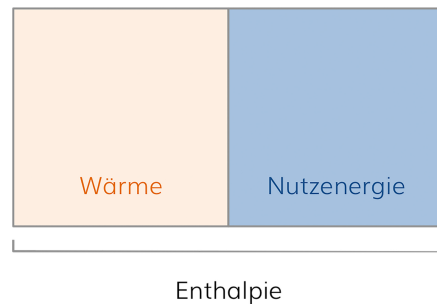
Die bloße Beschränkung auf die klassische Thermodynamik schränkt den Entropie-Begriff in seiner Verwendbarkeit jedoch stark ein. Daher empfiehlt der Autor den Wärmezustand auf Teilchenebene zu deuten. Daraus ergibt sich die folgende Definition.

Die Entropie S entspricht der Energie der ungeordneten Teilchenbewegung bei einer bestimmten Temperatur.

Da bei chemischen Reaktionen und physikalischen Vorgängen Wärmeeffekte und andere (nutzbare) Energieformen auftreten, können Schüler davon ausgehen, dass neben der Wärme auch anderen Energieformen in Stoffen gespeichert sein können, die im Folgenden als Nutzenergie bezeichnet werden sollen.

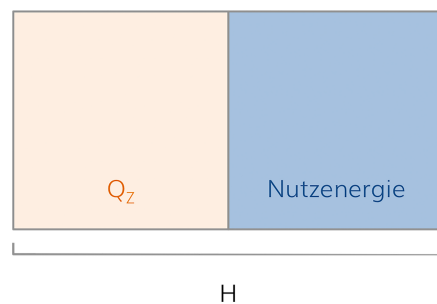
Enthalpie = Nutzenergie + Wärme (Zustand)

Dieser Zusammenhang wird in Abb. A.1 illustriert. Dabei ist die Darstellung der Anteile der Wärme und der Nutzenergie an der Enthalpie willkürlich gewählt und soll nicht dafür stehen, dass die beiden Größen stets zu gleichen Anteilen vorkommen.



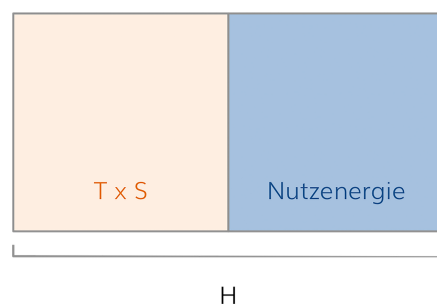
**Abb. A.1:** Zusammensetzung der Enthalpie (Variante 1)

Substituiert man nun die Enthalpie und die Wärme als bereits bekannte Größen durch ihre Symbole  $H$  beziehungsweise  $Q_z$ , dann stellt sich die Zusammensetzung der Enthalpie wie in Abb. A.2 dar.



**Abb. A.2:** Zusammensetzung der Enthalpie (Variante 2)

Nach Gl. A.4 ergibt sich daraus die Abb. A.3. Um nun alle thermodynamischen Größen in einer mathematischen Gleichung zusammenzufassen, gilt es, für die Nutzenergie ein passendes Symbol zu finden. In der Thermodynamik wird diese als **chemisches Potential**  $\mu$  beziehungsweise als **Gibbs-** oder **Freie Enthalpie**  $G$  bezeichnet.



**Abb. A.3:** Zusammensetzung der Enthalpie (Variante 3)

Die Freie Enthalpie ist damit als eine Art Gegenspieler zur Entropie anzusehen. So gibt die Freie Enthalpie die Energie an, die in der gerichteten Bewegung der Teilchen (kinetische Energie)<sup>1</sup> und ihrer Lage zueinander (potentielle Energie) gespeichert ist, während die

<sup>1</sup>Die gerichtete Bewegung von Teilchen innerhalb eines Systems tritt dann auf, wenn es innerhalb des Systems Unterschiede gibt, beispielsweise Konzentrations- oder Temperaturunterschiede.

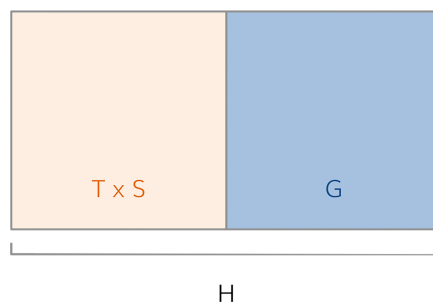
Entropie die Energie der ungerichteten Bewegung (kinetische Energie)<sup>2</sup> angibt. In der Regel werden Standardwerte der Freien Enthalpie jedoch von ruhenden Systemen angegeben, die sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden. Der Betrag der gerichteten Bewegung der Teilchen ist damit gleich null. Daraus folgt für die Freie Enthalpie des Schulunterricht der Sekundarstufe II die folgende Definition.

Die Freie Enthalpie G entspricht der Energie, die sich aus der Anordnung der Teilchen zueinander ergibt.

Um nun den Zusammenhang zum Begriff der Nutzenergie zu schließen, sollte herausgestellt werden, dass die Freie Enthalpie der Energie entspricht, die maximal in mechanische Arbeit, elektrischen Strom oder Licht umgewandelt werden kann. Eine zweite Definition lautet daher:

Die Freie Enthalpie G entspricht der Energie, die maximal in Arbeit umgewandelt werden kann.

Dies bedeutet für die grafische Abstraktion der Zusammensetzung der Enthalpie letztlich, dass sich H aus dem Produkt aus T und S sowie aus G zusammensetzt, siehe Abb. A.4.



**Abb. A.4:** Zusammensetzung der Enthalpie (Variante 4)

Als mathematische Gleichung ergibt sich daraus:

$$H = T \cdot S + G \quad (\text{A.5})$$

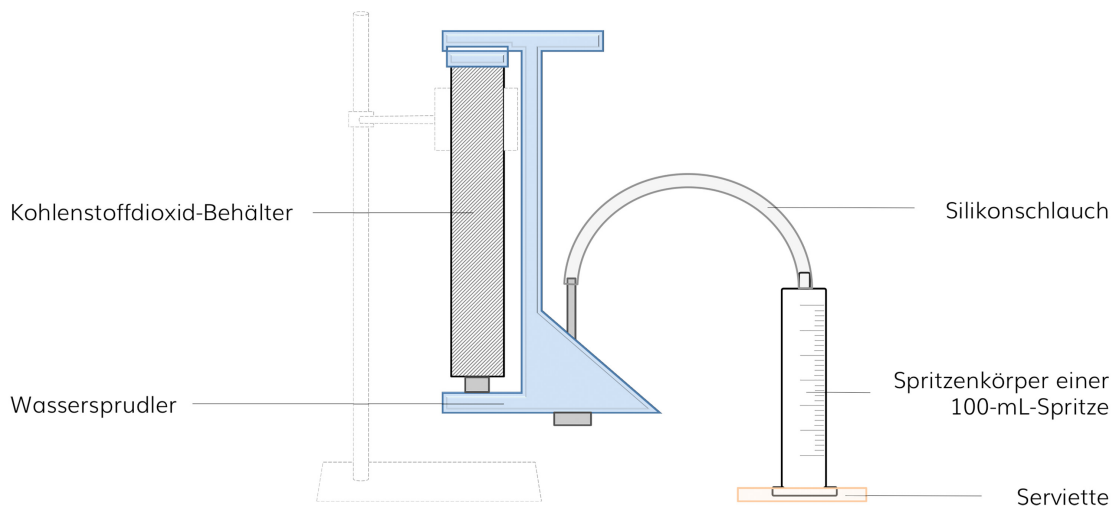
---

<sup>2</sup>Die ungerichtete Bewegung von Teilchen tritt unabhängig der gerichteten Bewegung auf und ist immer dann vorhanden, wenn ein Körper eine Temperatur von über 0 K hat. Demzufolge ist die ungerichtete Teilchenbewegung immer vorhanden.

## Darstellung von Trockeneis mit Hilfe eines Wassersprudlers

**Geräte:** Wassersprudler, 100-mL-Spritze, Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1 \text{ cm}$ ,  $l = 20 \text{ cm}$ ), Stativ, Klemme, Muffe, Spatel, Serviette

**Durchführung:** Die Rückseitenabdeckung des Wassersprudlers wird entfernt, sodass man Zugang zum Kohlenstoffdioxid-Behälter hat. An diesem lässt sich der Wassersprudler, wie in Abb. B.1 gezeigt ist, **kopfüber** am Stativ mit Hilfe der Klemme und der Muffe befestigen. Auf den Kohlenstoffdioxid-Auslass wird der Silikonschlauch geschoben. Das andere Ende des Schlauchs wird mit dem Spritzenkörper der 100-mL-Spritze verbunden. Man gewinnt nun Trockeneis, indem der Auslass des Wassersprudlers stoßweise betätigt wird. Dabei drückt man den Spritzenkörper mit der Öffnung nach unten leicht auf die Serviette drückt.



**Abb. B.1:** Darstellung von Trockeneis mit Hilfe eines Wassersprudlers

**Beobachtungen:** Schon nach wenigen Stößen sammeln sich nennenswerte Mengen Trockeneis im unteren Bereich des Spritzenkörpers. Diese können mit dem Spatel herausgelöst und entnommen werden.

**Fachlicher Hintergrund:** Wenn sich ein komprimiertes Gas ausdehnt, dann verrichtet es Arbeit. Die dafür erforderliche Energie stammt aus der kinetischen Energie der Teilchen, die sich daraufhin langsamer bewegen. Dies hat einen messbaren Temperaturabfall zur Folge, der auch als Joule-Thomson-Effekt bezeichnet wird. Das Kohlenstoffdioxid ist so stark in

den Behältern von Wassersprudlern komprimiert, dass ein Teil im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Bei standardgemäßen Betrieb strömt aus dem Ventil gasförmiges Kohlenstoffdioxid, das sich dabei leicht abkühlt. Dreht man die Apparatur jedoch über Kopf, dann befindet sich am Auslassventil flüssiges Kohlenstoffdioxid, das zunächst verdampft und dann als Gas expandiert. Dies führt zu einer starken Abkühlung, wodurch weiter ausströmendes Kohlenstoffdioxid unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird und festes Trockeneis bildet.

---



 Zusatz zur Bestimmung der Neutralisationsenthalpie
 

---

Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Versuch 43 bietet die Reaktion von Natronlauge mit Schwefelsäure eine interessante Problemstellung: Setzt die Schwefelsäure aufgrund ihrer Zweiwertigkeit bei der Neutralisation doppelt so viel Energie frei, wie die Salzsäure?

**Versuch: Bestimmung der Neutralisationsenthalpie – Schwefelsäure und Natronlauge**

Schülerexperiment, Kurzbeschreibung (analog zu Versuch 43)

**Chemikalien:** Schwefelsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 ], Natronlauge (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

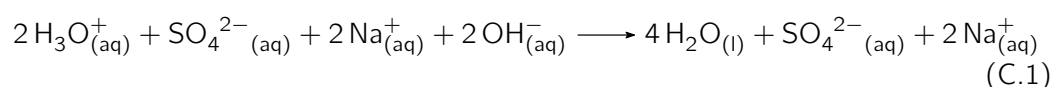
**Durchführung:** Zu 50 mL Schwefelsäure werden 50 mL Natronlauge hinzugeben.

**Beobachtungen:** In Tab. C.1 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden auf S. 301).

$\vartheta_1$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$	$m_{Ges}$
22,6 °C	30,1 °C	7,5 °C	7,5 K	102,8 g

**Tab. C.1:** Messwerte einer Messreihe

**Auswertung:** Die Reaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge verläuft wie erwartet exotherm, wobei die folgende Reaktionsgleichung zugrunde liegt:



Aus der gemessenen Temperaturdifferenz und der Gesamtmasse kann die Reaktionswärme berechnet werden.

$$Q = C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{Ges} \cdot \Delta T \quad (\text{C.2})$$

$$Q = 4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 102,8 g \cdot 7,5 K \quad (C.3)$$

$$Q = 3223,78 J = 3,22378 kJ \quad (C.4)$$

Zur Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie aus der Reaktionswärme wird die Stoffmenge des Formelumsatzes  $n_F$  gemäß der Reaktionsgleichung C.1 benötigt. Die Neutralisation von einem Mol Schwefelsäure erfordert zwei Mol Natriumhydroxid, weshalb die Stoffmenge eines Formelumsatzes der Stoffmenge der eingesetzten Lauge entspricht, die aus dem eingesetzten Volumen an Natronlauge und der Stoffmengenkonzentration berechnet werden kann (Ergebnis: 0,05 mol).

$$\Delta_R H_m = -\frac{Q}{n_F} \quad (C.5)$$

$$\Delta_R H_m = -\frac{3,22378 kJ}{0,05 mol} \quad (C.6)$$

$$\Delta_R H_m = -64,5 \frac{kJ}{mol} \quad (C.7)$$

Literaturwert der molaren Neutralisationsenthalpie

$$\Delta_R H_m^0 = -55,8 \frac{kJ}{mol} \quad (C.8)$$

**Ergebnis und Beantwortung der Problemfrage:** Bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge wird anscheinend mehr Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben, als bei der Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge. Dies liegt jedoch nicht an der Zweiwertigkeit der Schwefelsäure, sodass die eingangs gestellte Frage verneint werden kann: Grundsätzlich wird aufgrund der begrenzenden Konzentration an Hydroxid-Ionen nicht mehr Energie durch die Neutralisation in Form von Wärme frei, als bei der Neutralisation der Salzsäure. Die Abweichung ist damit zu erklären, dass ein Teil der Hydrogensulfat-Ionen nicht vollständig dissoziiert vorliegt und damit ein zusätzlicher Energiebetrag in Form von Wärme frei wird, sobald sich das Protolysegleichgewicht durch die Zugabe der Natronlauge verschiebt. Der genaue Anteil der nicht dissoziierten Hydrogensulfat-Ionen kann nach [274] bestimmt werden und damit in leistungsstarken Klassen zu einem erweiterten Verständnis der molaren Neutralisationsenthalpie führen. Die Abweichung vom Literaturwert tritt auch bei anderen Säuren und Basen auf, weshalb sich in der Praxis die durch kalorimetrische Messungen bestimmten Neutralisationsenthalpien häufig voneinander unterscheiden, siehe Tab. C.2.

Konzentration	1 mol/L	2 mol/L
Salzsäure/Natronlauge	- 57,8 kJ/mol	- 58,7 kJ/mol
Salzsäure/Kalilauge	- 58,2 kJ/mol	- 59,9 kJ/mol
Schwefelsäure/Natronlauge	- 64,5 kJ/mol	- 65,8 kJ/mol
Schwefelsäure/Kalilauge	- 65,4 kJ/mol	- 68,1 kJ/mol

**Tab. C.2:** Literaturdaten molarer Neutralisationsenthalpien (Schwefelsäure wurde jeweils mit halber Konzentration eingesetzt); nach [274]

Eine allgemeine Erklärung dafür liefert die Debye-Hückel-Theorie, aus der vereinfacht abgeleitet werden kann, dass Lösungen starker Elektrolyte Abweichungen von Verhalten ideal verdünnter Lösungen aufweisen. Die Abweichungen sind umso größer, je höher die Konzentration der gelösten Ionen sind. Bei schwachen Elektrolyten kommen außerdem zu berücksichtigende Dissoziationsenthalpien hinzu [167, S. 110]. Aus diesem Grund variieren die



---

experimentellen molaren Neutralisationsenthalpien unterschiedlich stark konzentrierter Säuren und Basen. Weitere Vorschriften zur Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie verschiedener Säuren und Basen sind in [167, S. 113 ff.] aufgeführt.

Für die experimentelle Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie im Grund- und Leistungskurs wird die Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge empfohlen.

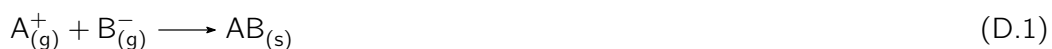


---

## Die Lösungsenthalpie

---

Gibt man ein Salz in Wasser, dann werden einzelne Ionen am Rand des Ionengitters durch starke elektrostatische Wechselwirkungen mit den Dipolen der Wassermoleküle aus dem Gitter entfernt. Für diesen Vorgang müssen die Moleküle des Wassers die **Gitterenthalpie**  $\Delta_G H$  aufbringen. Das Herauslösen einzelner Ionen aus dem Ionengitter ist damit ein endothermer Vorgang. Tabellenwerte der Gitterenthalpie werden stets negativ angegeben, da sie sich auf stets die Kristallbildungsreaktion beziehen, wobei als Ausgangsstoffe vollständig voneinander isolierte und entgegengesetzt geladene Ionen vorliegen.



Je mehr Energie bei diesem Vorgang frei wird, je negativer die Gitterenthalpie eines Salzes also ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und desto mehr Energie muss aufgebracht werden, um die einzelnen Ionen wieder voneinander zu trennen. Die Größe der Gitterenthalpie ist maßgeblich von der Ladungsdichte der Ionen abhängig. Aus diesem Grund ist  $\Delta_G H$  umso negativer, je höher die Ladung und je kleiner die Radien der Ionen sind.

Die Gitterenthalpie  $\Delta_G H$  ist die Energie, die bei der Bildung eines Ionenkristalls aus isolierten Ionen frei wird.

Die durch den Lösungsvorgang aus dem Kristall herausgelösten Ionen werden anschließend von den Wassermolekülen hydratisiert, wobei sich diese entsprechend ihrer partiellen Ladung um die Ionen lagern und damit eine Hydrathülle bilden. Dieser Vorgang verläuft exotherm. Die durch die Hydratisierung der Ionen freiwerdende Energie wird als **Hydratationsenthalpie**  $\Delta_H H$  bezeichnet. Bei der Bildung der Hydrathülle wird umso mehr Energie frei, je höher die Ladung der Ionen ist und je kleiner die Radien der Ionen sind, da sich dann mehr Wassermoleküle um ein Ion lagern können, je größer die Ladungsdichte ist. Damit ergibt sich die Lösungsenthalpie  $\Delta_L H$  für den gesamten Lösungsvorgang aus der Summe aus der Gitterenthalpie  $\Delta_G H$  und der Hydratationsenthalpie  $\Delta_H H$ , siehe Gl. D.2.

$$\Delta_L H = \Delta_G H + \Delta_H H \quad (D.2)$$

Hinsichtlich des energetischen Verlaufs eines Lösungsvorganges können zwei prinzipielle Wege unterschieden werden. Ist  $\Delta_L H$  negativ, dann überwiegt die durch die Hydratation frei

gewordene Energie und der Lösungsvorgang ist exotherm, die Lösung erwärmt sich. Der Lösungsvorgang ist dagegen endotherm, wenn die aufzuwendende Gitterenthalpie überwiegt, wobei  $\Delta_L H$  positiv ist. In diesem Fall stammt die für den Lösungsvorgang notwendige Energie aus der Hydratationsenthalpie und der Enthalpie des Lösungsmittels selbst. Da jeder Lösungsvorgang nach dem Prinzip von Le Chatelier einen Gleichgewichtsprozess darstellt, erhöht sich die Löslichkeit eines Salzes, dessen Lösungsvorgang exotherm ist, je niedriger die Temperatur ist. Bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur dagegen zu. Einige Salze liegen schon **im kristallinen Zustand hydratisiert** vor, was Auswirkungen auf deren Lösungsenthalpie hat. So führt das Auflösen von Calciumchlorid beispielsweise zu einer Temperaturerhöhung, während der Lösungsvorgang von Calciumchlorid-Hexahydrat zu einer Abkühlung führt. Dies hängt damit zusammen, dass der größte Teil der Ionen in Hydrat-Salzen schon hydratisiert vorliegt. Damit trägt die Hydratationsenthalpie nur noch einen kleinen Teil zur Lösungsenthalpie bei, sodass diese die Gitterenthalpie nicht mehr kompensieren wird. Der Lösungsprozess von Salz-Hydraten ist daher meist endotherm. Dass auch endotherme Lösungsvorgänge freiwillig ablaufen, hängt mit der **Entropieerhöhung** des Lösungsprozesses zusammen. Dabei kompensiert das Produkt aus Temperatur und Entropieänderung die Lösungsenthalpie, sodass die freie Lösungsenthalpie  $\Delta_L G$  negativ wird.

### Wesentliche, zu vermittelnde Inhalte

Das Lösen eines Salzes in Wasser setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen. Im ersten Schritt lagern sich die Wassermoleküle entsprechend ihres Dipols an den Außenseiten des Ionenkristalls an und bewirken aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mit den Ladungen der Ionen, dass diese aus dem Ionenverband herausgelöst werden. Dazu muss die sogenannte **Gitterenthalpie**  $\Delta_G H$  des Salzes überwunden werden. Diese wird vom Lösungsmittel selbst aufgebracht: Ein Teil der Enthalpie des Lösungsmittels wird also dazu verwendet, Ionen aus dem Ionenkristall zu lösen. Der Vorgang verläuft damit endotherm.

Die Gitterenthalpie  $\Delta_G H$  ist die Energie, die dem Salz zugeführt werden muss, um Ionen aus einem Ionenkristall herauszulösen.

Im zweiten Schritt werden die herausgelösten Ionen von Wassermolekülen umschlossen, sodass sich eine **Hydrathülle** bildet. Dabei ordnen sich die Wassermoleküle entsprechend ihres Dipolmoments um die Ionen. Dieser Vorgang verläuft exotherm, wobei die sogenannte **Hydratationsenthalpie**  $\Delta_H H$  frei wird.

Die Hydratationsenthalpie  $\Delta_H H$  ist die Energie, die durch die Bildung von Hydrathüllen um die Ionen frei wird.

Ob ein Lösungsvorgang insgesamt endotherm oder exotherm abläuft, ergibt sich damit aus der aufzubringenden Gitterenthalpie und der freiwerdenden Hydratationsenthalpie. Daraus folgt für die **Lösungsenthalpie**  $\Delta_L H$  der folgende Merksatz:

Die Lösungsenthalpie  $\Delta_L H$  gibt an, ob ein Lösungsvorgang endotherm oder exotherm verläuft und berechnet sich aus der Summe aus der Gitterenthalpie und der Hydratationsenthalpie.

Sind die Gitterenthalpie und die Hydratationsenthalpie eines Salzes bekannt, dann kann die Lösungsenthalpie nach Gl. D.3 berechnet werden.

$$\Delta_L H = \Delta_G H + \Delta_H H \quad (\text{D.3})$$

Damit ist ein Lösungsvorgang dann exotherm, wenn der Betrag der Hydratationsenthalpie größer ist als der Betrag der Gitterenthalpie.

$$|\Delta_G H| < |\Delta_H H| \quad (\text{D.4})$$

Dementsprechend verläuft ein Lösungsvorgang endotherm, wenn der Betrag der Hydratationsenthalpie kleiner ist als der Betrag der Gitterenthalpie.

$$|\Delta_G H| > |\Delta_H H| \quad (\text{D.5})$$

### Kontext: Das Geheimnis von Kältekompressen

Im Hobby- und Profisport werden häufig schnelle, schmerzlindernde Kühlmittel benötigt, wenn es zu geschlossenen Verletzungen, wie Prellungen oder Verstauchungen kommt. Dazu stehen Sportlern verschiedenste Produkte zur Verfügung. Neben Kältesprays gibt sogenannte Kältekompressen, die durch Schütteln und Drücken innerhalb weniger Minuten kalt werden und anschließend etwa 30 Minuten zur Kühlung von Verletzungen genutzt werden können. Der Hersteller Tiga-Med<sup>©</sup> beispielsweise vertreibt Kältekompressen zum Preis von 0,68 € [287], die sich sehr gut im Chemieunterricht nutzen lassen. Schneidet man eine Komresse auf, dann lassen sich die Bestandteile näher untersuchen. Zum einen befindet sich in den Kältekompressen ein weißer Feststoff in Form von kleinen Kügelchen, die leicht nach Ammoniak riechen. Zum anderen liegt ein Plastikbeutel bei, der mit einer farblosen Flüssigkeit gefüllt ist, siehe Abb. D.1.



**Abb. D.1:** Inhaltsstoffe von Kältekompressen als Anwendung endothermer Lösungsvorgänge im Alltag

Die Flüssigkeit kann von Schülern untersucht und zunächst in ein Becherglas gegeben werden, wobei beispielsweise mit Watesmo-Papier nachgewiesen werden kann, dass es sich um Wasser handelt. Werden die Kügelchen unter gleichzeitiger Temperaturmessung im Wasser gelöst, dann stellen die Schüler einen Temperaturabfall fest, wobei Temperaturen von bis zu 3 °C erreicht werden.

**Fazit:** Die Wirkungsweise von Kältekompressen beruht auf dem Lösungsprozess eines bisher unbekanntes Stoffes in Wasser. Am häufigsten wird von den Herstellern Ammoniumnitrat eingesetzt, der sich endotherm in Wasser löst. Da für die Schüler an dieser Stelle unklar ist, um welchen Stoff es sich handelt, kann eine Problemfrage formuliert werden, wie beispielsweise: Welcher Stoff ist in Kältekompressen enthalten, der durch das Lösen in Wasser zu einer Abkühlung führt? Nun können Überlegungen zur Problemlösung angestellt werden: Aus dem Geruch nach Ammoniak könnten die Schüler von selbst auf die Beteiligung von Ammoniak oder eines Derivats von Ammoniak schließen und so unter der Annahme, dass

es sich um ein Salz handelt, das Ammonium-Ion vorschlagen. Doch welches Ion fungiert dann als Anion? Eine kurze Internetrecherche unter den Suchwörtern *Kältekompresse* und *Salz* liefert schnell die Antwort: Es handelt sich um Ammoniumnitrat [288].

### Kontext: Selbsterwärmende Mahlzeiten und Hot Coffee to Go

Neben den endothermen Lösungsprozessen werden auch exotherme Lösungsprozesse im Alltag genutzt, um zum Beispiel Mahlzeiten oder Getränke unabhängig von anderen Wärmequellen zu erwärmen. Selbsterwärmende Mahlzeiten werden beispielsweise für Outdoor-Aktivitäten angeboten, wobei die Auswahl an verschiedenen Gerichten recht groß ist. So bietet beispielsweise der Hersteller *Dauerbrot* [289] fünf Mahlzeiten für je 6,75 € an, die wie die vorgestellten Kältekompressen im Chemieunterricht untersuchen lassen. In einer Packung befindet sich je eine in Silberfolie eingeschweißte Essensportion, ein Plastiksack, in dem sich ein mit Salzen gefüllter Beutel befindet, und ein Beutel mit 60 mL Wasser, siehe Abb. D.2.



Abb. D.2: Beutel mit Salzmischung zum Erhitzen von Mahlzeiten

Die Mahlzeit wird erwärmt, indem die eingeschweißte Essensportion in den Plastiksack gegeben und anschließend das Wasser hinzu geführt wird. Der mit dem Salz gefüllte Beutel nimmt das Wasser auf, das sich daraufhin exotherm löst. Dabei werden derart hohe Temperaturen erreicht, dass nach kurzer Zeit das restliche Wasser verdampft. Auf eine zusätzliche Temperaturmessung zur Bestimmung der Maximaltemperatur kann damit verzichtet werden, da das Wasser in kurzer Zeit bis auf die Siedetemperatur erhitzt wird. Den Angaben des Herstellers auf der Packung ist zu entnehmen, dass als Salze Calciumoxid, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid ausgenutzt werden, um durch den Lösungsprozess in Wasser Wärme freizusetzen.

**Fazit:** Die Wirkungsweise von selbsterwärmenden Mahlzeiten und Hot Coffee to Go beruht auf dem Lösungsprozess eines oder mehrerer Salze in Wasser. Als Salz im vereinfachten Sinne werden Schüler Natriumcarbonat, nicht aber zwangsläufig Calciumoxid oder Natriumhydroxid identifizieren. Dies bietet zum einen Gelegenheit, den Begriff des Salzes noch einmal zu wiederholen beziehungsweise auszuscharfen. Zum anderen kann auf diese Weise die Verbindung zu den Kältekompressen gezogen werden, bei denen der Lösungsvorgang eines Salzes zur Abkühlung führte. Demnach scheint es Salze zu geben, die sich endotherm oder exotherm lösen.




Die Lösungsvorgänge der beiden Salze Ammoniumnitrat und Natriumcarbonat (als Bestandteil der selbsterwärmenden Mahlzeiten) können nun unter der Messung der Temperatur nachgestellt werden. Zur weiteren Motivation und der Einbindung von Alltagsprodukten in den Chemieunterricht kann auch das Lösen von Lötstein in Wasser betrachtet werden.

Um den Fokus zunächst noch einmal auf das Phänomen der Energieumwandlung beim Lösen von Salzen zu richten, wurden der Versuchsaufbau und die Durchführung bewusst einfach gehalten. Aus den Erkenntnissen kann dann abgeleitet werden, wie Lösungsvorgänge ablaufen und welche Faktoren einen endothermen oder exothermen Verlauf begünstigen.

## Versuch 64: Exotherme und endotherme Lösungsvorgänge verschiedener Salze

Schülerexperiment

**Geräte:** 3 150-mL-Bechergläser, Thermometer, 3 Glasstäbe, 3 Spatellöffel

**Chemikalien:** Ammoniumnitrat [GHS07 ], Ammoniumchlorid (Lötstein) [GHS07 , Natriumcarbonat (z.B. Heitmann Reine Soda) [GHS07 , Leitungswasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** In alle drei Bechergläser werden je 50 mL Wasser gefüllt. Mit Hilfe der Thermometer werden die Ausgangstemperaturen des Wassers in den Bechergläsern bestimmt. In jedes Becherglas wird dann je ein gehäufte Spatellöffel eines Salzes gegeben und die maximale beziehungsweise minimale Temperatur gemessen.

**Beobachtungen:** Löst man einen Spatellöffel Ammoniumchlorid in 50 mL Wasser, fällt die Temperatur um etwa 4 °C, bei Ammoniumnitrat etwa um 3 °C. Beim Lösen einem Spatellöffel Natriumcarbonat steigt die Temperatur dagegen um etwa 3 °C.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Da die Temperatur beim Lösungsvorgang von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat in Wasser fällt, handelt es sich um endotherme Vorgänge. Die Enthalpiedifferenz zwischen dem ungelösten Salz und den hydratisierten Ionen wird als Lösungsenthalpie bezeichnet, wobei der folgenden Merksatz festgehalten werden kann.

Die Lösungsenthalpie  $\Delta_L H$  gibt an, ob ein Lösungsvorgang endotherm oder exotherm verläuft.

Die Lösungsenthalpie  $\Delta_L H$  der beiden Salze ist damit positiv, weshalb gilt:

$$\Delta_L H > 0 \quad (D.6)$$

Die Energie für die Lösungsprozesse stammt damit aus dem Lösungsmittel Wasser. Für die Zerstörung der Ionengitterstruktur der beiden Salze müssen die Wassermoleküle einzelne Ionen aus dem Gitter entfernen und die Gitterenthalpie  $\Delta_G H$  aufgebracht werden.

Die Gitterenthalpie  $\Delta_G H$  ist die Energie, die dem Salz zugeführt werden muss, um Ionen aus einem Ionenkristall herauszulösen.

Sind die Ionen gelöst, werden sie durch die Wassermoleküle hydratisiert. Dabei wird die sogenannte Hydratationsenthalpie frei.

Die Hydratationsenthalpie  $\Delta_H H$  ist die Energie, die durch die Bildung von Hydrathüllen um die Ionen frei wird.

**Didaktische Anmerkungen:** Es ist an dieser Stelle im Unterricht möglich, die Richtung chemischer Reaktionen und Prozesse zu thematisieren. Die geschieht in der Regel anhand

der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, siehe Gl. D.7, unter der Fragestellung: Wie ist es möglich, dass endotherme Lösungsvorgänge freiwillig ablaufen, obwohl sie doch Energie aus der Umgebung benötigen? Denn endotherme Lösungsvorgänge legen nahe, dass über die Freiwilligkeit nicht die freiwerdende Wärme entscheidet.

$$\Delta_L G = \Delta_L H - T \Delta_L S \quad (\text{D.7})$$

So benötigen die Lösungsvorgänge von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat Energie, allerdings nimmt durch das Herauslösen einzelner Ionen aus dem Ionengitter die Unordnung und damit die Verteilung der Energie zu. Damit steigt die Gesamtentropie durch den Lösungsvorgang an, die die positive Lösungsenthalpie kompensiert. Dadurch wird die Änderung der Freien Enthalpie für den Lösungsvorgang dieser Salze negativ. Sie sind damit exergonisch.

$$\Delta_L G < 0 \quad (\text{D.8})$$

Bei exothermen Lösungsvorgängen dagegen führt allein die Wärmeabgabe zu einer Erhöhung der Entropie. Für diese ist die Änderung der Freien Enthalpie stets negativ. Die Zunahme der Entropie kompensiert bei **schwerlöslichen Salzen** die enthalpischen Effekte nicht mehr, da die Bildung hydratisierter Ionen zwar einen Entropieanstieg hervorrufen würde, sich die Wassermoleküle durch den Lösungsprozess jedoch zu stark ordnen.

Neben der reinen Temperaturmessung beim Lösen verschiedener Salze lassen sich mit Hilfe eines Kalorimeters die Lösungsenthalpien verschiedener Salze recht genau bestimmen. Im folgenden Abschnitt werden die dafür benötigten Geräte und die Durchführung beschrieben, auf die sich dann in den Versuchen 69, 70 und 72 bezogen wird.

### Versuchsbeschreibung: Bestimmung der molaren Lösungsenthalpie

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup>, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), 50-mL-Messzylinder, Pipette, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Schlauchklemme, Wägeschale, Mörser, Pistill, Taschenrechner

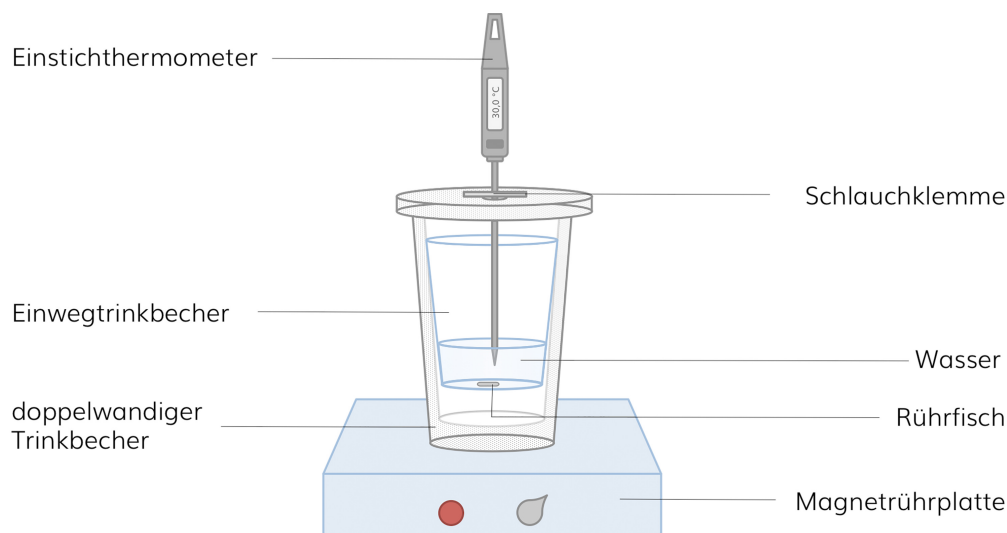
**Durchführung:** Es werden etwa 50 mL destilliertes Wasser genau abgewogen und in den Einwegbecher gegeben, der anschließend wie in Abb. D.3 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Nun wird ein Rührfisch in den Einwegtrinkbecher gegeben und der Deckel des Trinkbeckers locker aufgesetzt. Die Schlauchklemme wird am Thermometer angebracht, sodass dieses auf dem Deckel fixiert werden kann. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und die Temperatur  $\vartheta_0$  des Wassers notiert.

Anschließend werden die Salze zu feinen Pulvern gemörsert, sofern sie nicht schon als solche vorliegen, und jeweils genau abgewogen. Man gibt die entsprechende Portion in das Wasser, schraubt den Deckel des Kalorimeters zu und liest die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  beziehungsweise die geringste Temperatur  $\vartheta_{min}$  ab.

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Mit Hilfe der Messwerte kann die molare Lösungsenthalpie der Salze berechnet werden.

$$Q = C(H_2O) \cdot m(H_2O) \cdot \Delta T \quad (\text{D.9})$$





**Abb. D.3:** Versuchsaufbau zur Bestimmung der molaren Lösungsenthalpie

Die molare Lösungsenthalpie  $\Delta_L H_m$  kann nun mit Hilfe der Lösungswärme  $Q$  bestimmt werden, siehe Gl. D.10.

$$\Delta_L H_m = \frac{Q}{n} = \frac{Q}{m} \cdot M \quad (\text{D.10})$$

Setzt man Gl. D.9 in Gl. D.10 ein, dann erhält man die zusammengesetzte, einfache Gl. D.11 zur Berechnung der molaren Lösungsenthalpie  $\Delta_L H_m$ .

$$\Delta_L H_m = \frac{C(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T}{m} \cdot M \quad (\text{D.11})$$

Dabei steht  $m$  für die jeweilige Masse an eingesetzten Salz und  $M$  für die jeweilige molare Masse des Salzes. Bei den exothermen Lösungsvorgängen muss zusätzlich zur Berechnung der Lösungsenthalpie ein negatives Vorzeichen hinzugefügt werden.

## Versuch 65: Bestimmung der Lösungsenthalpien verschiedener Salze

Schülerexperiment

**Chemikalien:** Ammoniumnitrat [GHS07 ⚠], Calciumchlorid [GHS07 ⚠], Ammoniumchlorid (Lötstein) [GHS07 ⚠], Natriumcarbonat [GHS07 ⚠], Kaliumnitrat [GHS03 ⚠], destilliertes Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Ergänzung zur Durchführung:** Es werden jeweils 5 g der Salze eingesetzt (Ausnahme Kaliumnitrat: 2,5 g) und genau abgewogen.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe der jeweiligen Salze zum Wasser steigt beziehungsweise fällt die Temperatur und erreicht schon nach wenigen Sekunden ihren Maximalbeziehungsweise Minimalwert. In Tab. D.1 sind die Messwerte je einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 304).

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Das Lösen der Salze Calciumchlorid und Natriumcarbonat in Wasser verläuft unter Energieabgabe in Form von Wärme an die Umgebung. Bei diesen Salzen wird die Gitterenthalpie von der Hydratationsenthalpie kompensiert, das heißt, dass mehr Energie bei der Bildung der Hydrathüllen frei wird, als für das Aufbrechen

Salz	$m(H_2O)$	$m(\text{Salz})$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\vartheta_{min}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
$CaCl_2$	49,866 g	5,140 g	20,0 °C	34,9 °C		14,9 °C	14,9 K
$Na_2CO_3$	49,024 g	5,020 g	19,8 °C	25,2 °C		5,4 °C	5,4 K
$NH_4Cl$	48,948 g	5,045 g	20,5 °C		13,6 °C	6,9 °C	6,9 K
$NH_4NO_3$	49,533 g	5,181 g	19,6 °C		12,3 °C	7,3 °C	7,3 K
$KNO_3$	49,119 g	2,593 g	21,0 °C		17,0 °C	4,0 °C	4,0 K

Tab. D.1: Messwerte einer Messreihe – Versuch 65

des Ionengitters aufgebracht werden muss. Damit können zunächst die molaren Lösungsenthalpien der exothermen Lösungsvorgänge der Salze Calciumchlorid und Natriumcarbonat nach Gl. D.11 berechnet werden.

*molare Lösungsenthalpie von Calciumchlorid*

$$\Delta_L H_m = - \frac{4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 49,866 \text{ g} \cdot 14,9 \text{ K}}{5,140 \text{ g}} \cdot 110,98 \frac{g}{mol} \quad (\text{D.12})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{\underline{-67,08 \frac{kJ}{mol}}} \quad (\text{D.13})$$

*molare Lösungsenthalpie von Natriumcarbonat*

$$\Delta_L H_m = - \frac{4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 49,024 \text{ g} \cdot 5,4 \text{ K}}{5,020 \text{ g}} \cdot 105,9 \frac{g}{mol} \quad (\text{D.14})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{\underline{-23,35 \frac{kJ}{mol}}} \quad (\text{D.15})$$

Anschließend können die molaren Lösungsenthalpien der Salze Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat und Kaliumchlorid nach Gl. D.11 berechnet werden, bei denen die Temperatur während des Lösungsvorganges gefallen ist.

*molare Lösungsenthalpie von Ammoniumchlorid*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 48,948 \text{ g} \cdot 6,9 \text{ K}}{5,045 \text{ g}} \cdot 53,5 \frac{g}{mol} \quad (\text{D.16})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{\underline{14,98 \frac{kJ}{mol}}} \quad (\text{D.17})$$

*molare Lösungsenthalpie von Ammoniumnitrat*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 49,533 \text{ g} \cdot 7,3 \text{ K}}{5,181 \text{ g}} \cdot 80,04 \frac{g}{mol} \quad (\text{D.18})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{\underline{23,36 \frac{kJ}{mol}}} \quad (\text{D.19})$$

*molare Lösungsenthalpie von Kaliumnitrat*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{J}{gK} \cdot 49,119 \text{ g} \cdot 4,0 \text{ K}}{2,593 \text{ g}} \cdot 101,1 \frac{g}{mol} \quad (\text{D.20})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{\underline{32,03 \frac{kJ}{mol}}} \quad (\text{D.21})$$

Zum Vergleich sind in Tab. D.2 die experimentell bestimmten molaren Lösungsenthalpien den molaren Standardlösungsenthalpien (Bezugsquellen siehe S. 307) gegenübergestellt.

Salz	$\Delta_L H_m$	$\Delta_L^0 H_m$	Salz	$\Delta_L H_m$	$\Delta_L^0 H_m$
CaCl <sub>2</sub>	-67,08 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-75,26 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	NH <sub>4</sub> Cl	14,98 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	14,78 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-23,35 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-23,71 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	23,36 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	25,69 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
			KNO <sub>3</sub>	32,03 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	34,89 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Tab. D.2:** Gegenüberstellung der experimentellen molaren Lösungsenthalpien und der molaren Standardlösungsenthalpien

Der Vergleich der Messergebnisse mit den Literaturwerten zeigt, dass die Lösungsenthalpien von Calciumchlorid und Ammoniumnitrat um etwa 10 % abweichen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass selbst in wasserfreiem Calciumchlorid einige Wassermoleküle in Form von Kristallwasser eingelagert sind und daher ein Teil schon hydratisiert vorliegt. Daher wurde bei der Hydratation der dissoziierten Ionen weniger Energie frei als angenommen, weshalb die gemessene Lösungsenthalpie (betragsmäßig) kleiner ist als der Literaturwert.

Ammoniumnitrat ist stark hygroskopisch. Es ist daher davon auszugehen, dass ein Teil des Ammoniumnitrats ebenfalls schon hydratisiert vorlag. Daher musste durch den Lösungsprozess in den 50 mL Wasser weniger Energie für die Zerstörung des Ionengitters aufgebracht werden, weshalb die Abkühlung weniger stark erfolgte als angenommen.

Das Auflösen verschiedener Salze in Wasser zeigt, dass der Lösungsprozess exotherm als auch endotherm ablaufen kann, wobei sich die Energiebeträge je nach eingesetztem Salz unterscheiden. Im folgenden Versuch wird gezeigt, welchen Einfluss die Größe der beteiligten Ionen bei gleichbleibender Ladung auf die Hydratation und damit auf den energetischen Verlauf eines Lösungsvorganges hat. Dazu werden die drei Salze Lithiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid eingesetzt.

## Versuch 66: Einfluss der Bildung der Hydrathülle auf die Lösungsenthalpie

Schülerexperiment

**Chemikalien:** Lithiumchlorid [GHS07  ], Natriumchlorid, Kaliumchlorid, destilliertes Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Ergänzung zur Durchführung:** Es werden jeweils 5 g der Salze eingesetzt und genau abgewogen.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe von Lithiumchlorid zum Wasser steigt die Temperatur, während durch die Zugabe von Natriumchlorid und Kaliumchlorid ein Abfall der Temperatur zu verzeichnen ist, sodass schon nach wenigen Sekunden ein Maximal- beziehungsweise Minimalwert erreicht wird. In Tab. D.3 sind die Messwerte je einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 304).

Salz	$m(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{Salz})$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{\max}$	$\vartheta_{\min}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
LiCl	49,759 g	5,001 g	21,5 °C	40,2 °C		18,7 °C	18,5 K
NaCl	49,874 g	5,033 g	20,6 °C		19,1 °C	1,5 °C	1,5 K
KCl	49,223 g	5,033 g	20,9 °C		15,3 °C	5,6 °C	5,6 K

**Tab. D.3:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 66

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Das Lösen von Lithiumchlorid in Wasser verläuft exotherm unter Energieabgabe in Form von Wärme an die Umgebung. Dagegen verlaufen die Lösungsvorgänge von Natriumchlorid und Kaliumchlorid endotherm. Da sich die drei Salze lediglich im Kation voneinander unterscheiden, ist auch an dieser Stelle die Ursache für die unterschiedlichen energetischen Verläufe zu suchen.

Allen Salzen gemein ist zunächst, dass für das Aufbrechen der Kristallstrukturen die Gitterenthalpie  $\Delta_L H_m$  aufgebracht werden muss. Definitionsgemäß entspricht die Gitterenthalpie demjenigen Energiebetrag, der bei der Bildung des Ionenkristalls aus den Ionen frei wird. Die Literaturwerte der Gitterenthalpien der drei eingesetzten Salze sind Tab. D.4 zu entnehmen.

Salz	$\Delta_G H_m$
LiCl	$-850 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
NaCl	$-780 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
KCl	$-710 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Tab. D.4:** Literaturwerte der Gitterenthalpien der eingesetzten Salze [257, S. 137]

Umgekehrt muss zur Auflösung des Ionenkristalls die Gitterenthalpie aufgebracht werden: Damit geht aus den Werten hervor, dass für das Auflösen des Ionenkristalls bei Lithiumchlorid am meisten Energie benötigt wird. Da alle drei Salze aus dem gleichen Anion aufgebaut sind, muss die Ursache für dieses Phänomen im Aufbau der Kationen liegen. Der Ionenradius von Lithium-Ionen ist sehr viel kleiner als der Radius der Natrium-Ionen oder der Kalium-Ionen. Damit ist die Ladungsdichte des Lithium-Ions größer als die der beiden anderen Ionen, weshalb die Anziehungskräfte, die die Lithium-Ionen auf die Chlorid-Ionen im Kristall ausüben können, größer ist als in den anderen Salzen. Daraus können die Schüler eine wichtige Erkenntnis ableiten:

Die Anziehungskräfte zwischen den Ionen in einem Ionenkristall sind umso größer, je kleiner die Ionen sind oder je größer ihre Ladung ist.

Trotz dessen, dass für die Zerstörung des Lithiumchlorid-Ionenkristalls am meisten Energie aufgebracht werden muss, ist der Lösungsvorgang dieses Salzes exotherm, während die Lösungsvorgänge der anderen Salze endotherm verlaufen. Dies lässt sich mit Hilfe der Hydratationsenthalpien der einzelnen Ionen begründen, die in Tab. D.5 zusammengefasst sind.

Ion	$\Delta_H H_m$
Li <sup>+</sup>	$-510 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Na <sup>+</sup>	$-400 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
K <sup>+</sup>	$-325 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Cl <sup>-</sup>	$-380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Tab. D.5:** Literaturwerte der Gitterenthalpien der eingesetzten Salze [257, S. 137]

Aus den Werten der Hydratationsenthalpien geht hervor, dass der freiwerdende Energiebetrag bei der Bildung der Hydrathülle um ein Lithium-Ion größer ist, als bei den anderen Kationen. Die Ursache dafür liegt abermals im Aufbau der Ionen: Aufgrund des kleinen Ionen-Radius des Lithium-Ions können bei gleicher Ladung mehr Wassermoleküle angezogen werden, als dies Natrium- oder Kalium-Ionen vermögen. Damit ist die Hydratationsenthalpie umso größer ist, je kleiner ein Ion bei gleichbleibender Ladung ist, woraus der folgende Merksatz formuliert werden kann:

Die Hydratation der Ionen setzt umso mehr Energie frei, je kleiner die Ionen sind oder je größer ihre Ladung ist, da so mehr Wassermoleküle angezogen und gebunden werden können.

Da sich die eingesetzten Salze nur durch ihr Kation unterscheiden, bestimmt die Hydratationsenthalpie des jeweiligen Metall-Kations die resultierende Lösungsenthalpie. So lässt sich aus den Näherungswerten der Hydratationsenthalpie aus Tab. D.5 berechnen, dass jene des Lithiumsalzes dessen Gitterenthalpie kompensiert. Daher ist die Lösungsenthalpie von Lithiumchlorid negativ.

*Berechnung der molaren Lösungsenthalpie von Lithiumchlorid aus den Literaturwerten*

$$\Delta_L H(\text{LiCl}) = \Delta_G H(\text{LiCl}) + \Delta_H H(\text{Li}^+) + \Delta_H H(\text{Cl}^-) \quad (\text{D.22})$$

$$\Delta_L H_m(\text{LiCl}) = 850 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-510 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (\text{D.23})$$

$$\Delta_L H_m(\text{LiCl}) = \underline{-40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (\text{D.24})$$

Dabei sollte noch einmal betont werden, dass die Gitterenthalpie fachwissenschaftlich zwar negativ definiert ist, da sie der exothermen Bildungsreaktion des Ionenkristalls aus den Ionen entspricht. Das Aufbrechen des Gitters verläuft jedoch endotherm, weshalb in die Berechnung positive Werte für  $\Delta_G H$  einzusetzen sind:

Die Gitterenthalpie  $\Delta_G H$  ist die Energie, die dem Salz zugeführt werden muss, um Ionen aus einem Ionenkristall herauszulösen.

Aufgrund der zunehmenden Ionenradien nimmt die Hydratisierung der Natrium-Ionen und der Kalium-Ionen ab, weshalb der Einfluss der Gitterenthalpie im Bezug zur Lösungsenthalpie immer größer wird. Entsprechend der Gl. D.11 können nun die molaren Lösungsenthalpien der Salze aus den experimentellen Daten berechnet werden.

*molare Lösungsenthalpie von Lithiumchlorid*

$$\Delta_L H_m = -\frac{4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 49,759 \text{ g} \cdot 18,7 \text{ K}}{5,001 \text{ g}} \cdot 42,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{D.25})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{-32,98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (\text{D.26})$$

*molare Lösungsenthalpie von Natriumchlorid*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 49,874 \text{ g} \cdot 1,5 \text{ K}}{5,033 \text{ g}} \cdot 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{D.27})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{3,63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (\text{D.28})$$

*molare Lösungsenthalpie von Kaliumchlorid*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 49,223 \text{ g} \cdot 5,7 \text{ K}}{5,033 \text{ g}} \cdot 74,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{D.29})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{17,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (\text{D.30})$$

LiCl	NaCl	KCl
-37,03 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	3,88 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	17,22 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Tab. D.6: Literaturwerte der molaren Standardlösungsenthalpien

Zum Vergleich sind in Tab. D.6 die Literaturwerte der molaren Standardlösungsenthalpien aufgeführt.




Lithiumchlorid weicht als einziges der drei Salze um etwa 10 % vom Literaturwert ab. Dies liegt maßgeblich an den hygroskopischen Eigenschaften des Salzes [290], weshalb ein Teil der Ionen schon im kristallinen Zustand hydratisiert vorliegt.

Neben der Größe und der Ladung der durch den Lösungsvorgang gebildeten, frei beweglichen Ionen spielt auch der im kristallinen Zustand enthaltene Wasseranteil eines Salzes eine wesentliche Rolle beim energetischen Verlauf des Lösungsprozesses. Um darauf hin zu führen, kann der folgende Versuch genutzt werden, bei dem einmal wasserfreies und einmal wasserhaltiges Natriumcarbonat mit flüssiger Zitronensäure zu Reaktion gebracht wird.

### Versuch 67: Die Reaktion von Soda mit flüssiger Zitronensäure

Schülerexperiment

**Geräte:** 2 100-mL-Bechergläser, 2 Thermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), 50-mL-Messzylinder, 2 Spatel, 2 Wägeschalen

**Chemikalien:** Zitronensäure (z.B. Heitmann<sup>®</sup> Reine Citronensäure (flüssig)) [GHS07 ], Natriumcarbonat [GHS07 ], Natriumcarbonat-Decahydrat [GHS07 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Durchführung:** In beide Bechergläser werden je 40 mL Zitronensäure gefüllt. Mit Hilfe der Thermometer werden die Ausgangstemperaturen  $\vartheta_0$  der Zitronensäure in den Bechergläsern bestimmt. In je ein Becherglas werden dann 3 g Natriumcarbonat beziehungsweise 8 g Natriumcarbonat-Decahydrat gegeben und die maximale Temperatur  $\vartheta_{max}$  beziehungsweise die minimale Temperatur  $\vartheta_{min}$  gemessen.

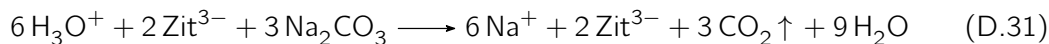
**Beobachtungen:** Kurz nach Zugabe der 3 g Natriumcarbonat zur Zitronensäure steigt die Temperatur an und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Maximalwert. Gibt man dagegen 8 g Natriumcarbonat-Decahydrat zur Zitronensäure, dann fällt die Temperatur und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Minimalwert. In Tab. D.7 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich in Anhang C auf S. ??).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}/\vartheta_{min}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 21,6 °C	24,1 °C
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O 21,6 °C	13,2 °C

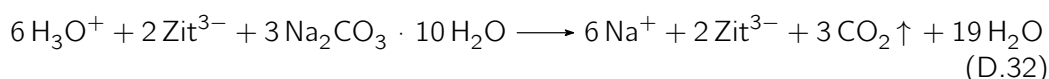
Tab. D.7: Messwerte einer Messreihe – Versuch 67

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Gibt man feste, wasserfreie Soda in flüssige Zitronensäure, dann beginnt sich das Salz zu lösen. Dazu muss die Gitterenthalpie aufgebracht

werden, die der Lösung in Form von Wärme entzogen wird. Die durch den Lösungsvorgang und die einsetzende chemische Reaktion gebildeten Ionen werden anschließend hydratisiert. Dabei wird die Hydratationsenthalpie in Form von Wärme von der Lösung aufgenommen. Insgesamt resultiert aus der Reaktion, siehe Gl. D.31, eine Temperaturerhöhung. So sind zwar sowohl das Aufbrechen des Ionengitters als auch die ablaufende Reaktion selbst endotherm. Der Gesamtprozess wird jedoch durch die Hydratisierung der Ionen kompensiert.







Bei der Reaktion von wasserhaltiger Soda mit flüssiger Zitronensäure, siehe Gl. D.32, ist der Betrag der Hydratisierungsenthalpie viel geringer, weil einige Ionen schon im Kristall hydratisiert vorliegen. Der Gesamtprozess ist daher endotherm und die Lösung kühlt sich ab.



Der Einfluss von Kristallwasser in einem Ionenkristall hat demnach so starken Einfluss auf den Lösungsprozess, dass dieser sogar die Energiebilanz chemischer Reaktionen beeinflussen kann. Im folgenden Versuch wird der Einfluss der Hydratationsenthalpie an den Beispielen Calciumchlorid/Natriumcarbonat und Calciumchlorid-Hexahydrat/Natriumcarbonat-Decahydrat genauer untersucht.

## Versuch 68: Einfluss der Hydratationsenthalpie auf die Lösungsenthalpie

Schülerexperiment

**Chemikalien:** Calciumchlorid [GHS07 ], Calciumchlorid-Hexahydrat [GHS07 ], Natriumcarbonat [GHS07 ], Natriumcarbonat-Decahydrat [GHS07 ], destilliertes Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Ergänzung zur Durchführung:** Es werden jeweils 5 g der Salze eingesetzt und genau abgewogen.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe der wasserfreien Salze zum Wasser steigt die Temperatur, während durch die Zugabe der Salzhydrate ein Abfall der Temperatur zu verzeichnen ist, sodass schon nach wenigen Sekunden ein Maximal- beziehungsweise Minimalwert erreicht wird. In Tab. D.8 sind die Messwerte je einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 304).

Salz	$m(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{Salz})$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\vartheta_{min}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
CaCl <sub>2</sub>	49,866 g	5,140 g	20,0 °C	34,9 °C		14,9 °C	14,9 K
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	49,024 g	5,020 g	19,8 °C	25,2 °C		5,4 °C	5,4 K
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	49,509 g	5,148 g	21,2 °C		19,4 °C	1,8 °C	1,8 K
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	49,702 g	5,091 g	20,1 °C		15,0 °C	5,1 °C	5,1 K

Tab. D.8: Messwerte einer Messreihe – Versuch 68

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Das Lösen der Salze Calciumchlorid und Natriumcarbonat in Wasser verläuft unter Energieabgabe in Form von Wärme an die Umgebung. Die Berechnung der molaren Lösungsenthalpien der beiden Salze kann Versuch XX entnommen werden. Für diese beiden Salze gilt:

$$|\Delta_G H| < |\Delta_H H| \quad (\text{D.33})$$

Die Lösungsvorgänge der Salzhydrate in Wasser verlaufen endotherm, weshalb die Temperaturen beim Lösen sinken. Die Gitterenthalpie der Salze kann damit durch die Hydratation nicht kompensiert werden, sodass gilt:

$$|\Delta_G H| > |\Delta_H H| \quad (\text{D.34})$$

Dies liegt daran, dass die Ionen der Salzhydrate im Kristall zum großen Teil schon hydratisiert vorliegen und sich der Lösungsprozess der beiden Salze damit auf die Zerstörung ihrer Ionengitter beschränkt, wofür die Gitterenthalpie der Salze aufgebracht werden muss. Da dieser Vorgang endotherm ist und der exotherme Hydratationsprozess entfällt, verlaufen die Lösungsvorgänge der beiden Salz-Hydrate endotherm. Damit eignet sich der Versuch, um die Bedeutung der Hydratation für den energetischen Verlauf eines Lösungsprozesses zu verdeutlichen. Es kann noch einmal herausgestellt werden:

Die Hydratationsenthalpie  $\Delta_H H$  ist die Energie, die durch die Bildung von Hydrathüllen um die Ionen frei wird.

Entsprechend der Gl. D.11 können nun die molaren Lösungsenthalpien der endothermen Lösungsvorgänge von Calcium-Hexahydrat und Natrium-Decahydrat berechnet werden.

*molare Lösungsenthalpie von Calciumchlorid-Hexahydrat*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 49,508 \text{ g} \cdot 1,8 \text{ K}}{5,148 \text{ g}} \cdot 219,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{D.35})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{15,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (\text{D.36})$$

*molare Lösungsenthalpie von Natriumcarbonat-Decahydrat*

$$\Delta_L H_m = \frac{4,1813 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 49,70 \text{ g} \cdot 5,1 \text{ K}}{5,091 \text{ g}} \cdot 285,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{D.37})$$

$$\Delta_L H_m = \underline{59,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \quad (\text{D.38})$$

Zum Vergleich sind in Tab. D.9 die experimentell bestimmten molaren Lösungsenthalpien der Hydrate den molaren Lösungsenthalpien der wasserfreien Salze aus Versuch 69 gegenübergestellt.

Salz	$\Delta_L H_m$	Salz	$\Delta_L H_m$
CaCl <sub>2</sub>	-67,08 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-23,35 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	15,85 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	59,52 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**Tab. D.9:** Gegenüberstellung der experimentellen molaren Lösungsenthalpien und der molaren Standardlösungsenthalpien



---

## Die Innere Energie

---

Neben der Enthalpie  $H$  ist auch die Innere Energie  $U$  eine wichtige thermodynamische Größe. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die Innere Energie zur Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik genutzt werden kann, auf welche Weise sich die Änderung der Inneren Energie eines Systems von der Enthalpieänderung unterscheidet und wie dieser Unterschied im Chemieunterricht experimentell zugänglich gemacht werden kann.

Die gesamte Energie eines Systems wird, wie in Abschnitt 2.2.2 ausführlich beschrieben, in der Thermodynamik durch die Innere Energie definiert. Diese kann nicht bestimmt werden, lediglich Energieumsätze durch Prozesse sind messbar. Die Innere Energie entspricht jedoch der Gesamtheit der potentiellen und kinetischen Energie aller Teilchen, siehe Gl. E.1.

$$U = E_{kin} + E_{pot} \quad (\text{E.1})$$

Eine Änderung der Inneren Energie eines Systems kann im Sinne der Thermodynamik daher nur dann stattfinden, wenn mit der Umgebung Energie in Form von Wärme und/oder Arbeit ausgetauscht wird. Dies wird durch Gl. E.2 ausgedrückt.

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{E.2})$$

Chemische Reaktionen, die von einer Gasbildung begleitet werden, verrichten an der Umgebung Volumenarbeit, die sich nach Gl. E.3 berechnen lässt. Dabei wird angenommen, dass der Umgebungsdruck  $p_{ex}$ , gegen den das System Arbeit verrichtet, konstant ist.

$$W_{Vol} = -p_{ex}\Delta V \quad (\text{E.3})$$

Die in Gl. E.2 genannte Arbeit  $W$  kann daher in die Volumenarbeit  $W_{Vol}$  und die Nicht-Volumenarbeit  $W_{\neq Vol}$  differenziert werden.

$$\Delta U = Q + W_{Vol} + W_{\neq Vol} \quad (\text{E.4})$$

$$\Delta U = Q - p_{ex}\Delta V + W_{\neq Vol} \quad (\text{E.5})$$

Unter der Prämisse, dass keine Nicht-Volumenarbeit verrichtet wird, ergibt sich die Änderung der Inneren Energie aus der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme und der verrichteten Volumenarbeit. Dies wird durch Gl. E.6 ausgedrückt.

$$\Delta U = Q - p_{ex}\Delta V \quad (\text{E.6})$$

Findet eine chemische Reaktion, die keine Nicht-Volumenarbeit verrichtet, bei konstantem Volumen statt, dann findet der gesamte Energieumsatz in Form Wärme statt, siehe Gl. E.7, da eine Verschiebung der Systemgrenzen und damit die Möglichkeit zur Volumenänderung nicht möglich ist.

$$\Delta U = Q_V \quad (\text{E.7})$$

Die Änderung der Inneren Energie entspricht damit der bei konstantem Volumen ausgetauschten Wärme  $Q_V$ . Man spricht auch von isochorer Prozessführung, wobei Systeme, die durch konstantes Volumen gekennzeichnet sind, in der Regel den Kriterien geschlossener Systeme entsprechen.

Bei offenen Systemen dagegen ist neben dem Energieaustausch mit der Umgebung auch ein Stoffaustausch möglich. Die Systemgrenzen sind damit verschiebbar, sodass Volumenarbeit verrichtet werden kann. Die Änderung der Inneren Energie entspricht daher der bei konstantem Druck ausgetauschten Wärme und/oder der an der Umgebung verrichteten Volumenarbeit, siehe Gl. E.8.

$$\Delta U = Q_p - p_{ex}\Delta V \quad (\text{E.8})$$

Stellt man diese Gl. nach der isobar ausgetauschten Wärme  $Q_p$  um, dann erhält man daraus die Enthalpieänderung, die der Änderung der Inneren Energie und der Volumenarbeit entspricht.

$$Q_p = \Delta U + p_{ex}\Delta V = \Delta H \quad (\text{E.9})$$

**Zusammenfassung:** Alltägliche Prozesse, man denke beispielsweise an das Verbrennen von Holz, laufen meist bei konstantem Druck ab. Die gesamte, in Form von Wärme mit der Umgebung ausgetauschte Energie  $Q_p$  entspricht bei diesen Prozessen der Enthalpieänderung.

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{E.10})$$

Wird dagegen das Volumen konstant gehalten, dann kann keine Volumenarbeit geleistet werden. Die gesamte, mit der Umgebung in Form von Wärme ausgetauschte Energie  $Q_V$  entspricht dann der Änderung der Inneren Energie.

$$Q_V = \Delta U \quad (\text{E.11})$$

Daraus folgt, dass bei einer chemischen Reaktion, die ohne Volumenänderung abläuft, die Änderung der Inneren Energie der Enthalpieänderung entspricht.

$$\Delta H = \Delta U \quad (\text{E.12})$$

**Wesentliche, zu vermittelnde Inhalte:** Die Innere Energie ist, neben der Enthalpie, eine fundamentale, thermodynamische Größe zur **Beschreibung des Energiegehaltes** eines Systems. Diese setzt sich aus den Energien der einzelnen Bestandteile zusammen. Vereinfacht ist sie die Summe aller kinetischen und potentiellen Energien vorhandener Teilchen. Die Energie eines Teilchen setzt sich Bewegungsenergie (kinetische Energie  $E_{kin}$ ) und der Energie in den Atomhüllen und Atomkernen (potentielle Energie  $E_{pot}$ ) zusammen.

---

Daraus kann ein einfacher Merksatz abgeleitet werden: *Die Innere Energie eines Systems setzt sich aus der Energie in den Atomhüllen und Atomkernen aller Teilchen (potentielle Energie) und ihrer Bewegungsenergie (kinetische Energie) zusammen.*

Damit kommt der Inneren Energie eine weitere wichtige Funktion zu: Als **Zustandsgröße** lässt sie sich durch Nutzung anderer Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck, Volumen und Zusammensetzung eindeutig beschreiben. Wie auch die Enthalpie lässt sich die Innere Energie eines Systems jedoch nicht messen. Die Innere Energie wird weiterhin genutzt, um zusammen mit dem Begriff des abgeschlossenen Systems, den **ersten Hauptsatz der Thermodynamik** zu formulieren. Da in einem abgeschlossenen System weder ein Energie-, noch ein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist, gilt:

Die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems bleibt stets konstant.

Daraus kann eine allgemeine Formulierung abgeleitet werden, die auf den Systembegriff verzichtet.

Energie kann weder erschaffen, noch vernichtet werden.

Ein weiterer, wesentlicher Lerninhalt, der mit dem Energieerhaltungssatz verknüpft ist, ist die Erkenntnis, dass es ein **Perpetuum mobile** nicht geben kann. Aus dem Lateinischen abgeleitet von 'das sich beständig Bewegende', hat es schon vor dem Konzept der Energieerhaltung Ideen und Entwürfe von Maschinen gegeben, die sich ständig bewegen und dabei sogar Arbeit verrichten sollten, ohne auf eine äußere Energiequelle zurückzugreifen. Derartige Maschinen sind jedoch unmöglich, was schon *DaVinci* erkannte:

*DaVinci: „Oh, Ihr Erforscher der beständigen Bewegung, wie viele eitle Hirngespinnste habt Ihr geschaffen bei dieser Suche. Gesellt Euch also lieber zu den Goldmachern.“ [291, S. 17]*

Eine Änderung der Inneren Energie eines Systems durch eine chemische Reaktion, auch **Reaktionsenergie**  $\Delta_R U$  genannt, ergibt sich aus der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme und/oder Arbeit. Sie entspricht damit der Differenz der beiden Zustände  $U_1$  und  $U_2$ .

$$\Delta_R U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (\text{E.13})$$

An dieser Stelle kann die Arbeit um die bereits bekannte isobare Volumenarbeit und die Nicht-Volumenarbeit erweitert werden.

$$\Delta U = Q - p_{\text{ex}} \Delta V + W_{\neq Vol} \quad (\text{E.14})$$

Daran schließt sich die **Differenzierung der Reaktionsenergie von der Reaktionsenthalpie** an. Ziel des Unterrichts sollte es sein, den Unterschied zwischen  $\Delta_R U$  und  $\Delta_R H$  experimentell, in Form von Schülerexperimenten, zugänglich zu machen. Dazu wurde die prinzipielle Idee von *Huber* und *Habelitz-Tkotz* [73] aufgegriffen und zunächst eine exotherme Gasbildungsreaktion gesucht, die bei konstantem Druck als auch bei konstantem Volumen in jeweils kurzer Zeit abläuft. Da die Reaktion von Magnesium mit Salzsäure bereits bekannt ist, bietet es sich aus Sicht des Autors an, diese Reaktion wieder aufzugreifen und den Versuchsaufbau von Versuch 39 für die isochore Prozessführung so zu verändern, dass der entstehende Wasserstoff nicht entweichen kann. Aufgrund des konstanten Volumens kann die Reaktion keine isobare Volumenarbeit leisten, wodurch davon ausgegangen wird, dass kein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die von der Reaktion freigesetzte Energie verbleibt damit vollständig im System, weshalb die Temperaturerhöhung

größer sein sollte, als bei Versuch 39. Es bietet sich daher an, die theoretisch zu erwartende Temperaturänderung zu berechnen und schon vorher mit der bereits bestimmten Temperaturänderung von Versuch 39 zu vergleichen. Dazu wird zunächst das Gasvolumen berechnet, das durch die Reaktion von Salzsäure mit Magnesium gebildet wird. Als Massen von Salzsäure und Magnesium werden dazu die in Versuch 39 bestimmten Werte eingesetzt, da die prinzipielle Vorgehensweise gleich bleiben soll. Der Reaktionsgleichung ist zu entnehmen, dass das Stoffmengenverhältnis des entstehenden Wasserstoffs zum eingesetzten Magnesium 1:1 beträgt.

$$n(H_2) = n(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} \quad (E.15)$$

$$n(H_2) = \frac{0,160 \text{ g}}{24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,5817 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (E.16)$$

Aus der Stoffmenge des entstehenden Wasserstoffs kann nun mit Hilfe des molaren Volumens, dessen Volumen berechnet werden.

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (E.17)$$

$$V(H_2) = V_m \cdot n(H_2) \quad (E.18)$$

$$V(H_2) = 24,2 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot 6,5817 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,1593 \text{ L} \quad (E.19)$$

Mit Hilfe von Gl. E.20 lässt sich damit die isobare Volumenarbeit berechnen, die der entstehende Wasserstoff in Versuch XX an der Umgebung verrichtet hat.

$$W_{Vol} = -p_{ex} \Delta V \quad (E.20)$$

$$W_{Vol} = -101,325 \text{ kPa} \cdot 0,1593 \text{ L} = -16,139 \text{ J} \quad (E.21)$$

Die Reaktionsenergie  $\Delta_R U$  ergibt sich nun aus der Summe aus der isobar ausgetauschten Wärmeenergie  $Q_p$  von 3076,96 J, die der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  entspricht, und der geleisteten Volumenarbeit  $W_{Vol}$ .

$$\Delta_R H = \Delta_R U + p \Delta V \quad (E.22)$$

$$\Delta_R U = \Delta_R H - p \Delta V \quad (E.23)$$

$$\Delta_R U = -3076,96 \text{ J} - 16,139 \text{ J} = -3093,079 \text{ J} \quad (E.24)$$

Da die Reaktionsenergie  $\Delta_R U$  der bei konstantem Volumen ausgetauschten Wärmemenge  $Q_V$  entspricht, kann die Grundgleichung der Wärmelehre dazu genutzt werden, die Temperaturänderung bei isochorer Prozessführung zu berechnen. Die Unterschiede zwischen der Wärmekapazität bei konstantem Druck beziehungsweise bei konstantem Volumen sind bei Flüssigkeiten vernachlässigbar [72, S.109], weshalb zur Vereinfachung angenommen wird, dass die isobare Wärmekapazität der Salzsäure ihrer isochoren Wärmekapazität entspricht.

$$Q_V = m(HCl) \cdot C_p(HCl) \cdot \Delta T \quad (E.25)$$

$$\Delta T = \frac{Q_V}{m(HCl) \cdot C_p(HCl)} \quad (E.26)$$





$$\Delta T = \frac{3093,079 \text{ J}}{53,400 \text{ g} \cdot 3,2739 \frac{\text{J}}{\text{gK}}} = 17,69 \text{ K} \quad (E.27)$$

Verglichen mit der experimentell bestimmten Temperaturänderung von 17,6 K bei der isobaren Bestimmung der Reaktionsenthalpie in Versuch 39 ist daher nicht mit einer nennenswerten Temperaturerhöhung bei konstantem Volumen zu rechnen. Die experimentelle Messung der Temperatur bei konstantem Volumen ist jedoch mit einem unerwartetem Ergebnis verbunden, wie der folgende Versuch zeigt.

## Versuch 69: Bestimmung der Reaktionsenergie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> mit passenden durchbohrten Stopfen, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Waage (Genauigkeit: 0,001 g), Kanüle (1,2 x 40 mm), DWH, 2 50-mL-Messzylinder, 150-mL-Becherglas, 100-mL-Maßkolben, 2 Petrischalen ( $\varnothing = 10$  cm), Pipette, Magnetrührplatte, Rührfisch (2 cm), Filterpapier, Wägeschale, Pinzette, Schere, Taschenrechner

**Chemikalien:** Konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07 ], Salzsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) [GHS05 , GHS07 ], Magnesiumband, destilliertes Wasser

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Ein etwa 10 cm langer Streifen des Magnesiumbandes wird abgeschnitten und in eine mit Salzsäure (1 mol L<sup>-1</sup>) gefüllte Petrischale gelegt. Sobald der Streifen von seiner Oxidschicht befreit ist, wird dieser mit der Pinzette in die mit destilliertem Wasser gefüllte Petrischale gelegt und anschließend gründlich mit Papier getrocknet. Mit der Schere werden etwa 0,5 cm lange Späne zurechtgeschnitten. Wie in Abb. E.1 wird das Einstichthermometer durch den Stopfen geschoben und dieser fest im Loch des Trinkbecher-Deckels fixiert.

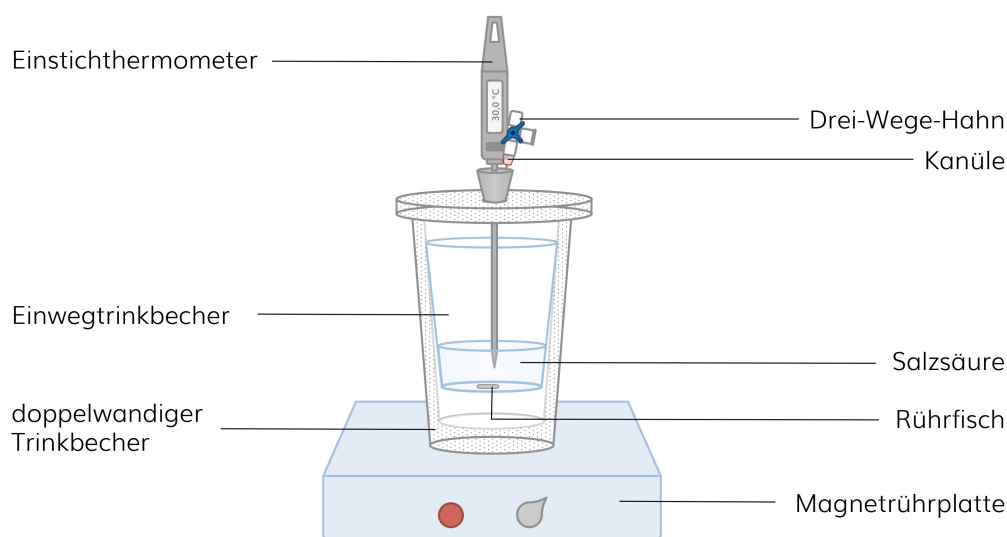


Abb. E.1: Versuchsaufbau – Versuch 69

**Durchführung:** Zunächst werden 100 mL einer halbkonzentrierten Salzsäure hergestellt, wovon anschließend etwa 50 mL genau abgewogen und in den Einwegbecher gegeben werden, der anschließend wie in Abb. E.1 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Das Thermometer wird durch den durchbohrten Stopfen geschoben. Zusätzlich wird seitlich vom Thermometer eine Kanüle durch den Stopfen gebohrt, auf die ein DWH gedreht wird, der so steht, dass alle drei Richtungen verschlossen sind. Das Loch des Trinkbecher-

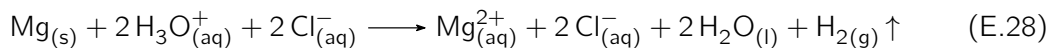
deckels wird nun durch den präparierten Stopfen verschlossen. Nun wird ein Rührfisch in den Becher gegeben und der Deckel des Trinkbechers inklusive des Thermometers locker aufgesetzt. Der Magnetrührer wird jetzt eingeschaltet und die Temperatur  $\vartheta_0$  der Salzsäure notiert. Anschließend werden 0,140-0,170 g der vorbereiteten Magnesiumspäne auf drei Nachkommastellen genau abgewogen und in ein etwa 4x4 cm großes Stück Filterpapier eingepackt. Die Reaktion wird gestartet, indem das Magnesium, locker von Filterpapier ummantelt, zur Salzsäurelösung hinzugegeben und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird. Die höchste Temperatur  $\vartheta_{max}$  wird notiert. Nach beendeter Reaktion wird der DWH so gestellt, dass alle drei Wege geöffnet sind.

**Beobachtungen:** Kurz nach Zugabe der Magnesiumspäne zur Salzsäure steigt die Temperatur rasch an und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Maximalwert, wobei sich der Einwegtrinkbecher verbiegt. Durch Öffnen des DWH entweicht das gebildete Gas, sodass der Becher wieder seine Anfangsposition einnimmt. Die entstehende Lösung ist farblos. In Tab. E.1 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 304).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$	m(HCl)	m(Mg)
21,0 °C	42,2 °C	21,2 °C	21,2 K	54,173 g	0,165 g

Tab. E.1: Messwerte einer Messreihe – Versuch 69

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Zugabe von Magnesium zu Salzsäure bewirkt, dass das Metall bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff oxidiert wird und nach Gl. E.28 in Lösung geht.



Mit Hilfe der Messwerte kann die molare Reaktionsenergie berechnet werden.

$$Q_V = C(\text{HCl}) \cdot m(\text{HCl}) \cdot \Delta T \quad (\text{E.29})$$

$$Q_V = 3,2739 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 54,173 \text{ g} \cdot 21,2 \text{ K} \quad (\text{E.30})$$

$$Q_V = 3759,97 \text{ J} = 3,7599 \text{ kJ} \quad (\text{E.31})$$

*Berechnung der molaren Änderung der Inneren Energie*

$$\Delta_R U_m = -\frac{Q_V}{n_F} = -\frac{Q_V}{m(\text{Mg})} \cdot M(\text{Mg}) \quad (\text{E.32})$$

$$\Delta_R U_m = -\frac{3,7599 \text{ kJ}}{0,165 \text{ g}} \cdot 24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{E.33})$$

$$\Delta_R U_m = -553,97 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{E.34})$$

*Literaturwert der molaren Standardreaktionsenthalpie*

$$\Delta_R H_m^0 = -467,00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{E.35})$$

Augenscheinlich ist die experimentelle Temperaturerhöhung größer als die eingangs theoretisch berechnete Temperaturerhöhung. Dieser Moment eröffnet eine Möglichkeit, die Reaktion und das Kalorimeter genauer zu untersuchen, wobei die Schüler Vermutungen über die Ursachen sammeln können. Dabei sollte sich die Überlegung heraus kristallisieren, dass die zusätzliche und unerwartete Temperaturerhöhung mit der Druckerhöhung durch den sich bildenden Wasserstoff zusammenhängt. Um dies zu überprüfen, können die Schüler, auf ihren bisherigen Vorkenntnissen aufbauend, einen eigenen Versuchsaufbau konstruieren. Ziel sollte es sein, dass das gleiche Gefäß und auch der prinzipiell gleiche Aufbau verwendet werden, um die Wasserstoffbildung nachzustellen, wobei die Temperaturerhöhung durch die Druckerhöhung gemessen werden soll. Dazu sollte das Kalorimeter wie in Versuch 73 mit 50 mL Salzsäure befüllt werden, wobei das Thermometer nicht die Temperatur dieser, sondern die des Gasraumes messen soll. Von außen wird nun genau so viel Luft in das Kalorimeter gepumpt, wie Wasserstoff durch die Reaktion von Magnesium mit Salzsäure entstanden ist, was nach der eingangs aufgezeigten Rechnung auf S. 276 etwa 160 mL entspricht.

## Versuch 70: Die isochore Temperaturänderung bei der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

Schülerexperiment

**Geräte:** Doppelwandiger Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> mit passenden durchbohrten Stopfen, Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), 2 50-mL-Messzylinder, 150-mL-Becherglas, 100-mL-Maßkolben, 100-mL-Spritze, 2 Heidelberger-Verlängerungen (75 cm), Silikonschlauch ( $\varnothing \sim 1$  cm,  $l = 5$  cm), Kanüle (1,2 x 40 mm), DWH, PP-Luer-Verbinder (männlich), Pipette

**Chemikalien:** Konzentrierte Salzsäure (37 %) [GHS05 , GHS07  ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

**Vorbereitung:** Wie in Abb. E.2 wird das Einstichthermometer durch den Stopfen geschoben und dieser fest im Loch des Trinkbecher-Deckels fixiert.

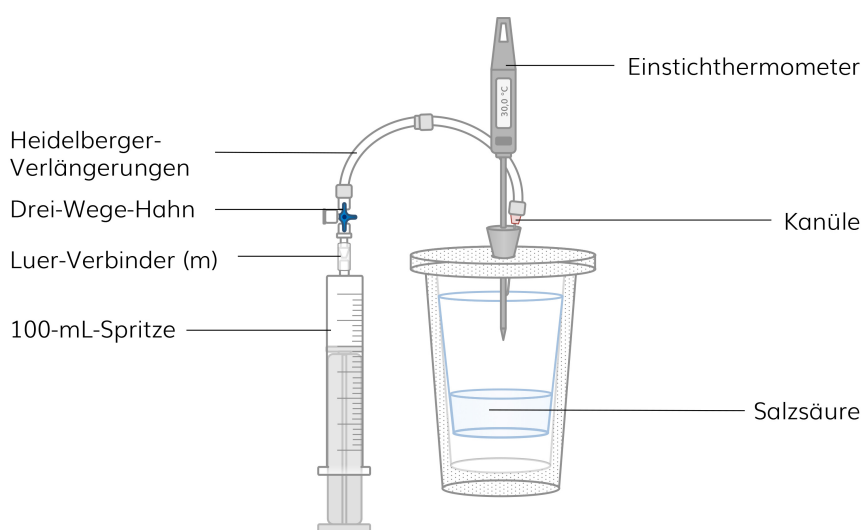


Abb. E.2: Versuchsaufbau – Versuch 70

Dabei ist darauf zu achten, dass die Spitze des Thermometers im Gasraum verbleibt und nicht später von Flüssigkeit umgeben ist. Nun bohrt man seitlich die Kanüle durch den

Stopfen, an die die Heidelberger-Verlängerungen angebracht werden können. Am Ende der zweiten Heidelberger-Verlängerung wird ein DWH befestigt, an dessen entgegengesetzten Ausgang der männliche Luer-Verbinder geschraubt wird. Diesen verbindet man abschließend mit Hilfe des Silikonschlauchs mit der 100-mL-Spritze.

**Durchführung:** Zunächst werden 100 mL einer halbkonzentrierten Salzsäure hergestellt, wovon anschließend etwa 50 mL genau abgewogen und in den Einwegbecher gegeben werden, der anschließend wie in Abb. E.2 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Der Deckel des Trinkbechers wird fest zugeschraubt und die Temperatur  $\vartheta_0$  der Luft im Trinkbecher bestimmt. Nun werden mit Hilfe der 100-mL-Spritze 160 mL Luft in den Trinkbecher gepumpt. Dazu stellt man den DWH so ein, wie in Abb. E.3 abgebildet ist, und saugt durch Ziehen des Stempels Luft aus der Umgebung in die Spritze.



**Abb. E.3:** Stellung des DWH, um Luft in die Spritze zu saugen

Hat man 100 mL Luft aufgesogen, wird der DWH wie in Abb. E.4 gestellt und die Luft aus der Spritze in den Trinkbecher gepumpt. Dieser Vorgang wird wiederholt, wobei jedoch nur noch weitere 60 mL Luft hinein gepumpt werden. Anschließend wird die Temperatur  $\vartheta_{max}$  der Luft notiert.



**Abb. E.4:** Stellung des DWH, um Luft in die Flasche zu pumpen

**Beobachtungen:** Schon nach den ersten eingepumpten 100 mL Luft steigt die Temperatur im Trinkbecher an, wodurch nach 160 mL zusätzlicher Luft im Becher eine Temperaturerhöhung von etwa 1,7 °C beobachtet werden kann. In Tab. E.2 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (die Messwerte weiterer Messreihen befinden sich auf S. 305).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$
20,7 °C	22,4 °C	1,7 °C	1,7 K

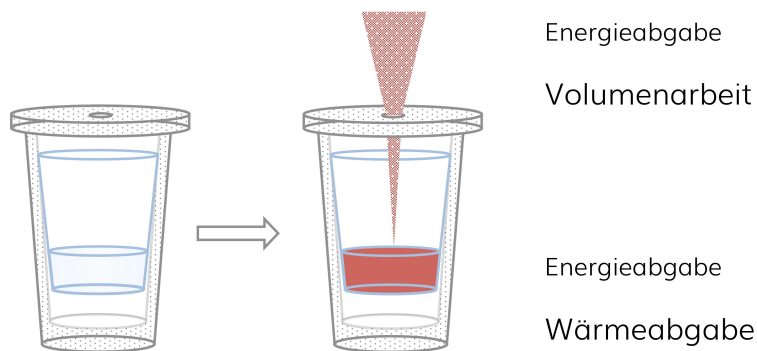
**Tab. E.2:** Messwerte einer Messreihe – Versuch 70

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Die Druckerhöhung im doppelwandigen Trinkbecher durch das zusätzliche Gasvolumen von 160 mL führt zu einem vergleichsweise hohen und überraschenden Temperaturanstieg von 1,5 °C oder mehr. Die theoretische Berechnung der Temperaturerhöhung auf S. 276 kann damit nicht bestätigt werden. Anscheinend fehlt ein Parameter bei der Berechnung der theoretischen Temperaturerhöhung, der den Schülern an dieser Stelle jedoch nicht nahegelegt werden sollte. Der Versuch soll vielmehr dazu dienen, den Unterschied zwischen der Reaktionsenergie und der Reaktionsenthalpie deutlich zu machen, wobei auch hier gilt.

Die Komprimierung von Gasen führt in der Regel zu einer Temperaturerhöhung.

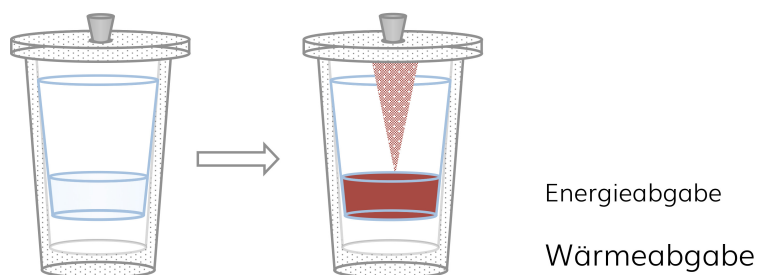
**Zusammenfassung für den Unterricht:** Die Reaktion von Magnesium mit Salzsäure ist eine exotherme Reaktion, die Energie in Form von Wärme und Volumenarbeit an die Umgebung abgibt, sofern es sich um ein offenes System handelt und dadurch der Druck konstant bleibt. Dies lässt sich durch Abb. E.5 illustrieren.





**Abb. E.5:** Energetische Betrachtung der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure bei konstantem Druck

Führt man die Reaktion unter Volumenkonstanz durch, dann verbleibt die Energie, die durch Volumenarbeit an die Umgebung abgegeben werden könnte, im System, weshalb die Temperaturerhöhung in diesem Fall größer ist, siehe Abb. E.6.



**Abb. E.6:** Energetische Betrachtung der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure bei konstantem Volumen

Im folgenden Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, weshalb die Temperaturerhöhung im Kalorimeter durch die Komprimierung der Luft, sei es durch die Bildung des Wasserstoffs in Versuch 73 oder durch das Einpumpen von Luft in das Kalorimeter in Versuch 74, überraschender Weise so groß ausfällt. Dazu wird zunächst die Annahme getroffen, dass es sich bei den Wänden des Kalorimeters um adiabatische Wände handelt und damit kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist.

Innerhalb eines Systems, dessen Wände adiabatisch sind, „hängen Druck und Volumen über eine Beziehung zusammen, die vom Verhältnis der beiden Wärmekapazitäten abhängt“ [84, S.64]. Wird nun bei konstantem Volumen Arbeit verrichtet, dann ist diese proportional zur Temperaturänderung, was aus dem totalen Differential der Inneren Energie hervor geht:

$$dU = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V dT + \left( \frac{\delta U}{\delta V} \right)_T dV \quad (\text{E.36})$$

Da das Volumen bei Versuch XX jedoch konstant bleibt, vereinfacht sich das totale Differential zu:

$$dU = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V dT \quad (\text{E.37})$$

Die Ableitung der Inneren Energie zur Temperatur bei konstantem Volumen wird als Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $C_P$  bezeichnet. Damit gilt für die Änderung der Inneren Energie:

$$dU = C_P dT \quad (\text{E.38})$$

$$\Delta U = C_P \Delta T \quad (\text{E.39})$$

Bei Versuch 73 wird die Änderung der Inneren Energie ausschließlich über die verrichtete Arbeit bestimmt, da dem Kalorimeter keine Wärme zu- oder abgeführt wird. Damit wird der Anteil der Wärmeenergie an der Änderung der Inneren Energie gleich null. Die Änderung der Inneren Energie entspricht daher der geleisteten Arbeit.

$$dU = \delta W \quad (\text{E.40})$$

$$\Delta U = W = C_P \Delta T \quad (\text{E.41})$$

Daraus schlussfolgerte *Poisson*, dass zwischen dem Druck und dem Volumen eines Gases die folgende Beziehung besteht, die auch als **Poissonsches Gesetz** bezeichnet wird.

$$pV^\kappa = \text{konst.} \quad (\text{E.42})$$

Dabei ist  $\kappa$  der **Isotropenexponent**, der dem Verhältnis zwischen der Wärmekapazität bei konstantem Druck und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen entspricht.

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} \quad (\text{E.43})$$

Es wird nun angenommen, dass die geleistete Arbeit in Versuch 73 und Versuch 74 einer adiabatischen Zustandsänderung entspricht. Zur Berechnung der Temperatur eines Gases nach einer adiabatischen Kompression/Expansion kann die folgende *Poissonsche Gleichung* herangezogen werden:

$$T_A V_A^{\kappa-1} = T_E V_E^{\kappa-1} \quad (\text{E.44})$$

Diese kann nach der Endtemperatur  $T_E$  des Gases nach der Kompression umgestellt werden:

$$T_E = \frac{T_A V_A^{\kappa-1}}{V_E^{\kappa-1}} \quad (\text{E.45})$$

Das Gesamtvolumen des doppelwandigen Trinkbechers beträgt 400 mL. Vernachlässigt man das Volumen des Einwegtrinkbechers, dann beträgt das Volumen des Gasraumes im Kalorimeter abzüglich des Volumens der Salzsäure 350 mL. Da in Versuch 74 160 mL Luft in das Kalorimeter gepumpt werden, kann von einem Anfangsvolumen  $V_A$  von 510 mL ausgegangen werden, dass auf ein Endvolumen  $V_E$  von 350 mL komprimiert wird. Der Isotropenexponent  $\kappa$  atmosphärischer Luft beträgt nach [292, S. 1052] 1,4020. Damit kann die theoretische Temperatur nach der Kompression der Luft im Kalorimeter durch die zusätzliche Luft (Versuch 74) beziehungsweise durch den zusätzlichen Wasserstoff (Versuch 73) berechnet werden. Als Ausgangstemperatur der Berechnung wird  $\vartheta_0$  von Versuch 73 in Kelvin umgerechnet und eingesetzt.

$$T_E = \frac{293,85 \text{ K} \cdot 510 \text{ mL}^{1,4020-1}}{350 \text{ mL}^{1,4020-1}} \quad (\text{E.46})$$

$$T_E = \underline{297,23 \text{ K}} \quad (\text{E.47})$$

Die durch die adiabatische Kompression resultierende Temperaturdifferenz beträgt damit 3,38 K beziehungsweise 3,38 °C. Dies erklärt zum einen die Temperaturerhöhung in Versuch 74 durch das Einpumpen der Luft. Die berechnete Temperaturdifferenz wird praktisch jedoch nicht erreicht, da das Kalorimeter zwar flüssigkeitsdicht, nicht aber druckdicht ist. Es ist daher anzunehmen, dass ein Teil der eingepumpten Luft durch undichte Stellen am Rand des Kalorimeters entweicht. Zudem wird zur Temperaturberechnung angenommen, dass es sich um eine ideal adiabatische Kompression handelt. Die Wände des Kalorimeters sind jedoch nicht als ideal anzusehen.

Das berechnete Ergebnis der Temperaturerhöhung begründet damit die Temperaturdifferenz, die sich aus dem Vergleich der isobaren und der isochoren Prozessführung ergibt.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion von Magnesium mit Salzsäure, als eine exotherme Gasbildungsreaktion, zu unterschiedlichen Temperaturanstiegen führt, je nachdem ob man die Reaktion unter konstantem Druck beziehungsweise konstantem Volumen durchführt. Im Folgenden eine endotherme Gasbildungsreaktion vorgestellt, bei der sich, je nachdem ob der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird, ebenfalls unterschiedliche Temperaturen erreichen lassen.

## Versuch 72: Auflösen von Brausetabletten bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen

Schülerexperiment

**Geräte:** 2 doppelwandige Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> mit passenden durchbohrten Stopfen, 2 Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), Pipette, DWH, 2 Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Kanüle (1,2 x 40 mm), Schlauchklemme

**Chemikalien:** Leitungswasser, Brausetabletten (z.B. altapharma Magnesium)

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

### Durchführung:

#### *A – Temperaturmessung beim Auflösen einer Brausetablette bei konstantem Druck*

Es werden 50 mL Wasser in den Einwegbecher gegeben, der anschließend wie in Abb. E.7 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Der Deckel des Trinkbechers wird locker aufgesetzt. Auf den Temperaturfühler des Thermometers wird das kurze Schlauchstück geschoben, sodass die Schlauchklemme am oberen Ende des Temperaturfühlers angebracht werden kann. Das Thermometer wird mit Hilfe der Schlauchklemme so fixiert, dass der Temperaturfühler in die Lösung ragt und damit die Temperatur des Wassers  $\vartheta_0$  abgelesen werden kann. Die Reaktion wird gestartet, indem drei Brausetabletten gleichzeitig in das Wasser gegeben werden und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird. Die niedrigste Temperatur  $\vartheta_{min}$  wird notiert.

#### *B – Temperaturmessung beim Auflösen einer Brausetablette bei konstantem Volumen*

Es werden 50 mL Wasser in den Einwegbecher gegeben, der anschließend wie in Abb. E.7 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird. Das Thermometer wird durch den durchbohrten Stopfen geschoben. Zusätzlich wird seitlich vom Thermometer eine Kanüle durch den Stopfen gebohrt, auf die ein DWH gedreht wird, der so steht, dass alle drei Richtungen verschlossen sind. Vergleiche hierzu mit der Abb. E.7. Das Loch des Trinkbecherdeckels wird nun durch den präparierten Stopfen verschlossen. Der Deckel des Trinkbechers wird zunächst locker aufgesetzt und die Temperatur des Wassers  $\vartheta_0$  abgelesen. Die Reaktion wird gestartet, indem drei Brausetabletten gleichzeitig in das Wasser

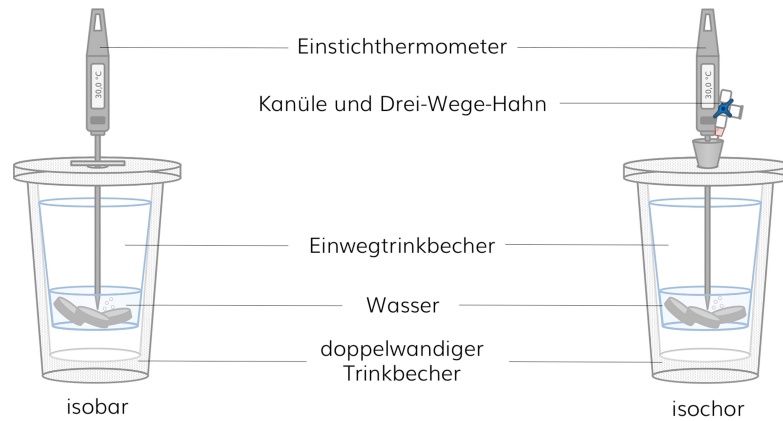


Abb. E.7: Versuchsaufbau – Versuch 72

gegeben werden und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird. Die niedrigste Temperatur  $\vartheta_{min}$  wird notiert. Nach beendeter Reaktion wird der DWH so gestellt, dass alle drei Wege geöffnet sind.

**Beobachtungen:**

*A – Temperaturmessung beim Auflösen einer Brausetablette bei konstantem Druck*

Kurz nach Zugabe der Brausetabletten zum Wasser sinkt die Temperatur und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Minimalwert. In Tab. E.3 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 305).

$\vartheta_0$	$\vartheta_{min}$	$\Delta\vartheta$
20,2 °C	15,5 °C	4,7 °C

Tab. E.3: Messwerte einer Messreihe von A – Versuch 75

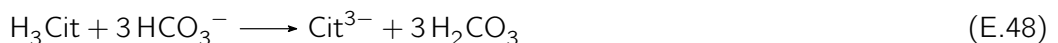
*B – Temperaturmessung beim Auflösen einer Brausetablette bei konstantem Volumen*

Kurz nach Zugabe der Brausetabletten zum Wasser sinkt die Temperatur und erreicht nach wenigen Sekunden ihren Minimalwert, wobei sich der Einwegtrinkbecher verbiegt. In Tab. E.4 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich in Anhang C auf S. 305). Durch Öffnen des DWH entweicht das gebildete Gas, sodass der Becher wieder seine Anfangsposition einnimmt.

$\vartheta_0$	$\vartheta_{min}$	$\Delta\vartheta$
20,0 °C	16,0 °C	4,0 °C

Tab. E.4: Messwerte einer Messreihe von B – Versuch 72

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 erläutert, sind die wirksamen Bestandteile von Brausepulvern beziehungsweise -tabletten in der Regel Natriumhydrogencarbonat und Zitronensäure. Gelöst in Wasser kommt es zu einer Verdrängungsreaktion, wobei die stärkere Zitronensäure die schwächere Kohlensäure aus ihrem Salz verdrängt. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität der Kohlensäure, die sich durch die Erlenmeyer-Regel begründet, zerfällt diese zu Kohlenstoffdioxid und Wasser.



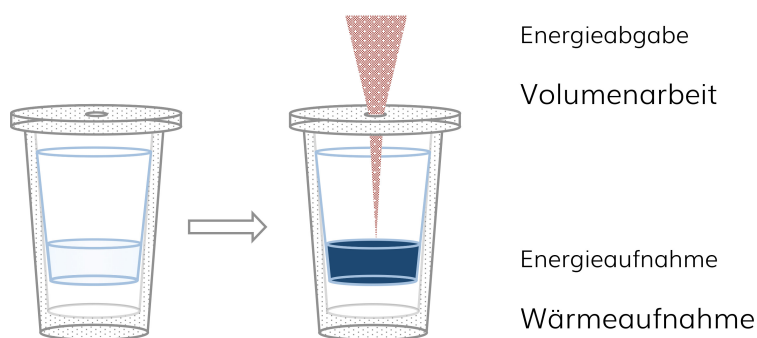
Aus der Temperaturerniedrigung lässt sich schließen, dass die Reaktion endotherm verläuft. Ein Teil des bei der Reaktion gebildeten Kohlenstoffdioxids löst sich chemisch und physikalisch im Lösungsmittel Wasser. Der größte Teil wird direkt an die Umgebung als gasförmiges Kohlenstoffdioxid abgegeben, wodurch die Reaktion Volumenarbeit an der Umgebung verrichten kann. Dies ist im **Ansatz A** möglich, da das Loch im Deckel des doppelwandigen Trinkbechers nicht verschlossen wird. Das gebildete Kohlenstoffdioxid kann damit das Kalorimeter verlassen und an der Umgebung isobare Volumenarbeit verrichten, wodurch der Druck innerhalb des Kalorimeters, trotz der Gasbildung, konstant bleibt. Die resultierende Abkühlung ist damit auf zwei Ursachen zurückzuführen, die sich aus der Gl. für die ausgetauschte Wärme bei konstantem Druck  $Q_p$  ergibt.

$$Q_p = \Delta U + p_{ex}\Delta V = \Delta H \quad (\text{E.50})$$

Da die Temperatur bei der Reaktion sinkt, verlangsamt sich die Bewegung der Teilchen. Damit wird ein Teil der kinetischen Energie der Teilchen in potentielle Energie umgewandelt. Zusätzlich führt die Gasbildung zur Abgabe von Energie an die Umgebung, die in Form von Volumenarbeit stattfindet. Im Ansatz A setzt sich der Betrag der ausgetauschten Wärme daher aus der Änderung der Inneren Energie und der Volumenarbeit zusammen. In **Ansatz B** dagegen ist es aufgrund des Stopfens im Deckel des doppelwandigen Trinkbechers nicht möglich, Energie in Form von Volumenarbeit an die Umgebung abzugeben. Die Abkühlung ist daher geringer als bei isobaren Verhältnissen. Dies geht auch aus der Gl. für die ausgetauschte Wärme bei konstantem Volumen hervor.

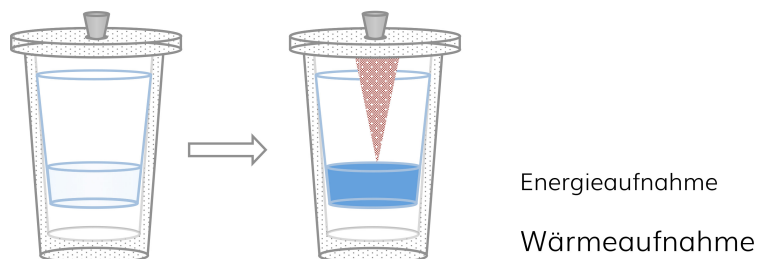
$$Q_V = \Delta U \quad (\text{E.51})$$

Aus den Kenntnissen zur Druck-Volumenarbeit und der Gegenüberstellung der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure bei konstantem Druck und konstantem Volumen können die Schüler schlussfolgern, dass auch endotherme Gasbildungsreaktionen, wie das Auflösen von Brausetabletten, unter diesen beiden Bedingungen zu unterschiedlichen Temperaturdifferenzen führen. Dabei gilt es herauszustellen, dass die Reaktion von Brausetabletten mit Wasser eine endotherme Reaktion ist, die Energie in Form von Wärme aufnimmt und Volumenarbeit an die Umgebung abgibt, sofern es sich um ein offenes System handelt und dadurch der Druck konstant bleibt. Dies lässt sich durch Abb. E.8 illustrieren.



**Abb. E.8:** Energetische Betrachtung der Reaktion von Brausetabletten mit Wasser bei konstantem Druck

Führt man die Reaktion unter Volumenkonstanz durch, dann verbleibt die Energie, die durch Volumenarbeit an die Umgebung abgegeben werden könnte, im System, weshalb die Temperaturerniedrigung in diesem Fall geringer ist, siehe Abb. E.9.





**Abb. E.9:** Energetische Betrachtung der Reaktion von Brausetabletten mit Wasser bei konstantem Volumen

Neben der endothermen Reaktion von Brausetabletten mit Wasser kann auch die endotherme Feststoffreaktion zwischen Natriumcarbonat-Decahydrat und Zitronensäure bei konstantem Druck und konstantem Volumen untersucht werden.

### Versuch 73: Endotherme Feststoffreaktion bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen

Schülerexperiment

**Geräte:** 2 doppelwandige Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> mit einem passenden durchbohrten Stopfen, 2 Plastik-Einwegtrinkbecher (0,2 L, transparent), 2 Einstichthermometer (Genauigkeit: 0,1 K), Waage (Genauigkeit: 0,1 g), Kanüle (1,2 x 40 mm), DWH, 4 Wägeschalen, 2 Spatel, Schlauchklemme

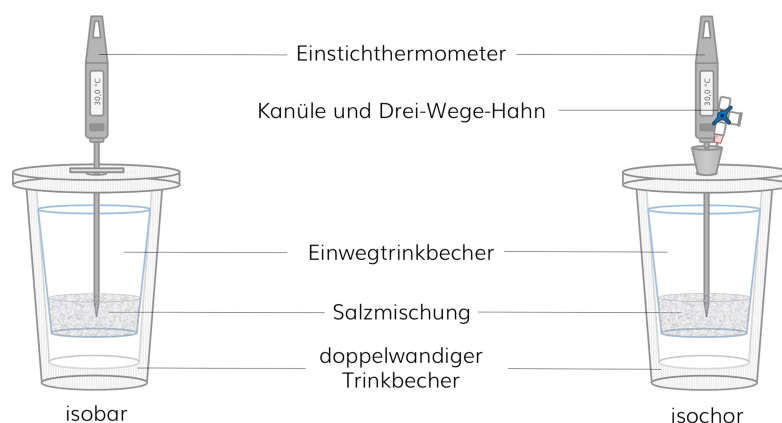
**Chemikalien:** Zitronensäure (z.B. Heitmann<sup>®</sup> Reine Citronensäure (fest)) [GHS07 ], Natriumcarbonat-Decahydrat [GHS07 ]

**Entsorgung:** GE A (Restmüll: fest oder flüssig/gelöst)

#### Durchführung:

*A – Temperaturmessung bei konstantem Druck*

In den Einwegbecher werden 20 g Natriumcarbonat-Decahydrat gegeben, der anschließend wie in Abb. E.10 in den doppelwandigen Trinkbecher aladdin<sup>®</sup> gesteckt wird.



**Abb. E.10:** Versuchsaufbau – Versuch 73

Nähere Erläuterungen zum Versuchsaufbau können dem *Ansatz A* aus Versuch 72 entnommen werden, siehe S. 283 ff. Die Reaktion wird gestartet, indem 14 g Zitronensäure hinzugegeben werden und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird. Die niedrigste Temperatur  $\vartheta_{min_1}$  wird notiert.

### B – Temperaturmessung bei konstantem Volumen

Wie auch bei *Ansatz A* werden in den Einwegbecherbecher 20 g Natriumcarbonat-Decahydrat gegeben. Nähere Erläuterungen zum Versuchsaufbau können dem *Ansatz B* aus Versuch 72 entnommen werden, siehe S. 283 ff. Die Reaktion wird gestartet, indem 14 g Zitronensäure hinzugegeben werden und der Deckel des Trinkbechers rasch verschlossen wird. Die niedrigste Temperatur  $\vartheta_{min_1}$  wird notiert. Nach beendeter Reaktion wird der DWH so gestellt, dass alle drei Wege geöffnet sind. Nach dem nun einsetzenden Temperaturabfall ist die Temperatur  $\vartheta_{min_2}$  zu notieren.

**Beobachtungen:** Kurz nach der Zugabe der Zitronensäure sinkt die Temperatur des Salzmisches und erreicht nach etwa drei Minuten ihren Minimalwert. In Tab. E.5 sind die Messwerte einer Messreihe zusammengefasst (weitere Messreihen befinden sich auf S. 305). Hält man das Volumen bei *Ansatz B* konstant, dann fällt die Temperatur langsamer und weniger stark und als bei konstantem Druck in *Ansatz A*. Öffnet man abschließend in *Ansatz B* bei gleichbleibender Temperatur  $\vartheta_{min_1}$  den DWH, dann beginnt das Gemisch wieder zu reagieren und die Temperatur sinkt auf die Temperatur  $\vartheta_{min_2}$ .

$\vartheta_0$	$\vartheta_{min_1}$	$\vartheta_{min_2}$
A – Temperaturmessung bei konstantem Druck		
20,1 °C	- 9,1 °C	
B – Temperaturmessung bei konstantem Volumen		
20,1 °C	- 3,8 °C	- 8,2 °C

Tab. E.5: Messwerte einer Messreihe – Versuch 73

**Auswertung und wesentliche Lerninhalte:** Bei der betrachteten Reaktion handelt es sich um eine spontane und endotherm verlaufende Feststoffreaktion. Dabei wird Kohlenstoffdioxid gebildet. Dieses kann isobare Volumenarbeit an der Umgebung leisten, sofern die Reaktion in einem offenen System abläuft wie in **Ansatz A**. Führt man die Reaktion dagegen wie in **Ansatz B** in einem abgeschlossenen System durch, dann kann die Reaktion keine Volumenarbeit an der Umgebung verrichten und die Energie verbleibt im System. Folglich ist die Temperaturerniedrigung kleiner als bei isobarer Prozessführung. Öffnet man nach Erreichen der Temperatur  $\vartheta_{min_1}$  den DWH, dann kann das System den Überdruck ausgleichen und verrichtet damit Volumenarbeit an der Umgebung. Zudem reagiert das Gemisch dann weiter, sodass die Temperatur  $\vartheta_{min_2}$  fast bis auf die Minimaltemperatur von **Ansatz A** fällt.

**Didaktische Anmerkungen:** Die Feststoffreaktion zwischen Natriumcarbonat-Decahydrat und Zitronensäure kann nach der beschriebenen Vorgehensweise genutzt werden, um den Einfluss des Druckes auf ein chemisches Gleichgewicht zu demonstrieren. Denn diese ist die einzige der drei vorgestellten Reaktionen in diesem Abschnitt, die im abgeschlossenen System nicht vollständig abläuft. Dies ist damit zu erklären, dass der Druck durch innerhalb des Trinkbechers mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Dadurch verschiebt sich das chemische Gleichgewicht in Richtung der Ausgangsstoffe. Durch das Öffnen des DWH kommt es zum Druckausgleich mit der Umgebung und damit zu einer Druckverringerung im Trinkbecher. Das Gleichgewicht der Reaktion reagiert auf diesen äußeren Zwang und verschiebt sich wieder auf die Seite der Reaktionsprodukte, was an dem erneuten Aufbrodeln der der Salzmischung durch aufsteigendes Kohlenstoffdioxid sichtbar wird und die Temperatur erneut sinkt.



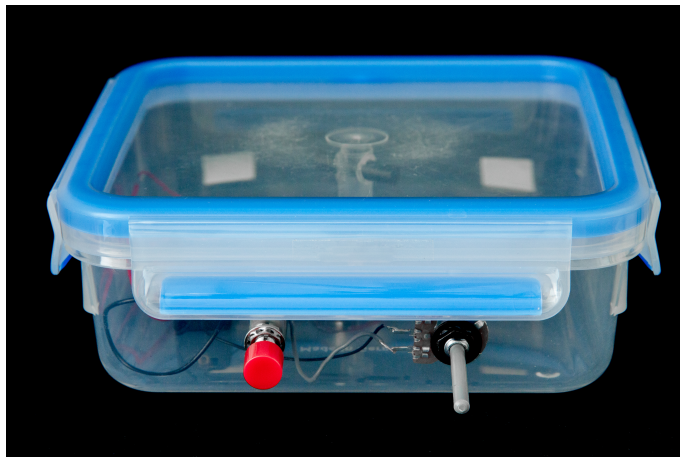


---

## Selbstbau einer Do-It-Yourself-Magnetrührplatte

---

Die Idee, günstige Magnetrührplatten für den Eigenbau zu entwickeln ist nicht neu. So finden sich auf Youtube einige Bastel-Videos zum Selbstbau von Magnetrührplatten auf Basis von PC-Lüftern oder CD-Laufwerken [293, 294]. „Fürs Hobbylabor“ stellt *Froidebi*se in [295] eine ausführliche Bauanleitung für eine Magnetrührplatte aus Holz vor. Die genannten Anleitungen sind für den ungeübten Bastler jedoch häufig schwierig nachzuvollziehen. Zudem halten diese Vorschläge einer häufigen Benutzung im Schulunterricht nicht stand, vor allem dann, wenn das Gehäuse aus Holz besteht oder Dreh- und Druckschalter nicht am Gehäuse befestigt sind. Daraus erwuchs die Motivation, eine kostengünstige und gewichtsreduzierte, aber dennoch robuste Magnetrührplatte für den Chemieunterricht zu entwickeln, die sich besonders für Schülerexperimente eignet, einfach zu bauen ist und ohne eine externe Stromversorgung auskommt. Die Abb. F.1. zeigt den fertigen *Magneto*.



**Abb. F.1:** DIY-Magnetrührplatte *Magneto*

Die für den Bau des *Magneto* benötigten Einzelteile sind in Tab. F.1 zusammengetragen. Viele Teile sind im Supermarkt, lokalen Baumärkten und Elektronik-Fachgeschäften erhältlich. Die genannten Lieferanten stellen daher lediglich Möglichkeiten für den Erwerb dar und sind nicht als besondere Empfehlung zu verstehen. Ausnahme bilden die Neodym-Magnete, sowie der Solarmotor SOL300 und die 2-mL-Spritzen von BD. Letztere haben sich als einzige Möglichkeit erwiesen, die Magnete im 90°-Winkel auf dem Motor zu fixieren, da der Konus dieser Spritzen eng genug ist, um ohne den Einsatz von Klebstoff fest am Motor zu sitzen. Für den Bau des *Magneto* werden außerdem noch eine Zange, eine Abisolierzange,

zwei Maulschlüssel (8er, 10er), ein Lötkolben, etwas Lötzinn, Schaltdraht ( $\varnothing = 1-1,2$  mm), eine Akkubohrmaschine mit verschiedenen Bohrern (3er, 5er, 6er, 8er), eine Schere, ein 20-cm-Lineal und ein wasserfester Stift benötigt.

Bezeichnung	Lieferant	Stückzahl	Preis pro Stück
EMSA Clip und Close Frischhaltedose quadratisch (0,85 L)	Amazon.de	1	6,00 €
Solarmotor SOL300 Sol Expert	Conrad.de	1	2,95 €
Batteriehalter (AA) goobay®	Conrad.de	1	1,59 €
AA-Batterie (1,5 V)	Lidl	1	1,59 € (4 St.)
Drehpotentiometer 100 $\Omega$ , 4 mm Achse	Conrad.de	1	2,79 €
Druckschalter (250 V/AC 3 A, rastend)	Conrad.de	1	3,69 €
Neodym-Stabmagnet (6 x 13 mm)	Supermagnete.de	2	0,57 €
Neodym-Quadermagnet (20 x 20 x 3 mm)	Supermagnete.de	2	1,36 €
BD DISCARDIT™ II Injekt 2 mL Einmalspritzen	Amazon.de	2	7,15 € (100 St.)
Steckdosen-Verschluss	Baby-Walz.de	1	7,99 € (20 St.)
tesa® Powerstrips Poster	Hornbach	2	4,49 € (20 St.)

Tab. F.1: Bauteile für den Selbstbau des Magneto

**Bauanleitung:** Zunächst wird ein 7 cm langes Stück Schaltdraht mit Hilfe der Schere oder der Zange abgeschnitten. Dieser soll später als Verbindung zwischen dem An/Aus-Schalter (technisch: Druckschalter) und dem Geschwindigkeitsregler (technisch: Drehpotentiometer) dienen. Die beiden Enden des Drahtes werden daher jeweils etwa 5 mm abisoliert. Der Batteriehalter sowie der Solarmotor SOL300 werden bereits mit fest verlöteten Kabeln geliefert, die an beiden Enden abisoliert sind. Entsprechend des Schaltplanes in Abb. F.2 können die einzelnen Komponenten nun miteinander an den gekennzeichneten Stellen verlötet werden.

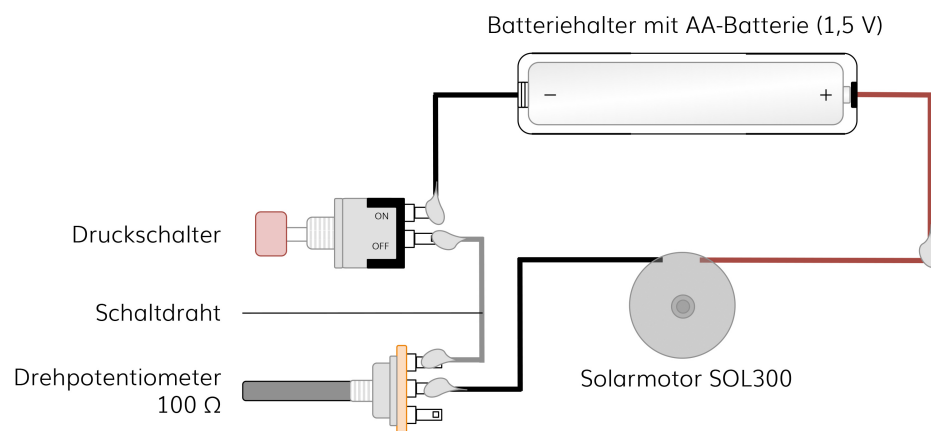


Abb. F.2: Schaltkreis des Magneto

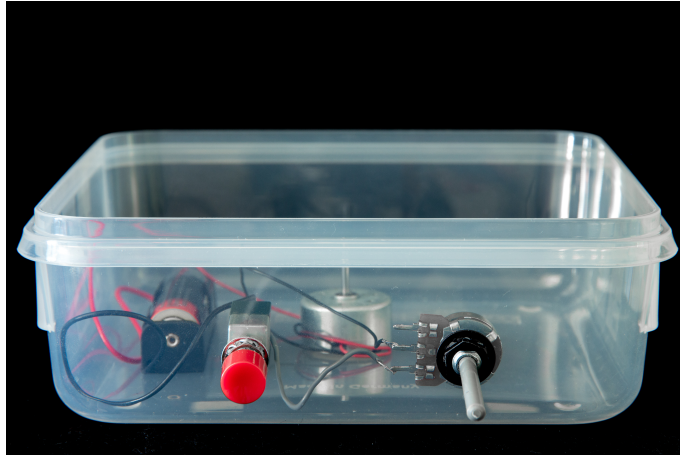
Danach wird die AA-Batterie in den Batteriehalter gesteckt und die Schaltung auf ihre Funktionstüchtigkeit überprüft:

1. Dreht sich der Motor nach dem Einlegen der AA-Batterie, dann steht der Drucktaster auf *An*. Steht dieser auf *Aus*, dann dreht sich der Motor nicht. Da von außen nicht zu erkennen ist, in welcher Stellung sich der Druckschalter befindet, wird dieser einmal gedrückt, sodass der Motor nun stoppt beziehungsweise sich zu drehen beginnt, um die Funktionalität des Drucktasters zu überprüfen.
2. Das Drehpotentiometer dient als Geschwindigkeitsregler und sollte durch Drehen der Achse im Uhrzeigersinn die Drehgeschwindigkeit des Motors erhöhen. Sollte der umgekehrte Fall eintreten, sodass die Geschwindigkeit des Motors durch Drehen des

---

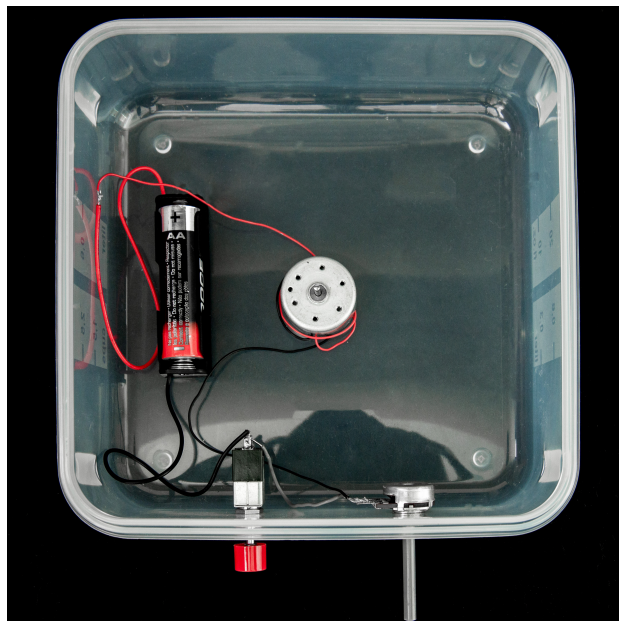
Reglers im Uhrzeigersinn abnimmt, dann wird die Lötstelle des Stahldrahtes am Drehpotentiometer gelöst und am dritten, verbleibenden Kontakt angelötet.

Das funktionsfähige Herzstück des Magneto wird jetzt in die Frischhaltedose eingebaut. Zunächst nimmt man die AA-Batterie zum Schutz der Einheit aus dem Batteriehalter. Wie in Abb. F.3 sollen der Druckschalter und das Drehpotentiometer an der Seitenwand des Gehäuse-Unterteils fixiert werden.



**Abb. F.3:** Anordnung des Druckschalters und des Potentiometers am Gehäuse-Unterteil

Dazu werden, mit dem 3er Bohrer beginnend, zwei Löcher im Abstand von 5 cm in das Gehäuse der Frischhaltedose gebohrt. Es bietet sich an, die zu bohrenden Stellen vorher mit einem wasserfesten Stift zu markieren. Anschließend wird der Bohrer gewechselt, um die Löcher auf die gewünschten Durchmesser zu erweitern, sodass die Gewinde des Druckschalters und des Drehpotentiometers durch die Löcher passen. Tipp: Je langsamer der Bohrerdurchmesser vergrößert wird, desto geringer ist die Gefahr, dass das Plastik während des Bohrens ausbricht. Mit Hilfe der Maulschlüssel können die beiden Bauteile festgeschraubt werden.



**Abb. F.4:** Anordnung der Bauteile innerhalb der Frischhaltedose

Der Batteriehalter und der Solarmotor werden wie in Abb. F.4 positioniert und jeweils mit einem Streifen des tesa® Powerstrips am Boden der Frischhaltedose festgeklebt. Die AA-Batterie wird nun wieder in den Batteriehalter eingelegt. Es hat sich im praktischen Einsatz des Magneto herausgestellt, dass je nach Versuchsaufbau mittelstarke oder starke Dauermagneten optimale Rührwirkung erzielen. Daher werden im Folgenden zwei mögliche Rührer vorgestellt.

**Kleiner, mittelstarker Rührer:** Der Stempel einer 2-mL-Spritze wird entfernt und der Spritzenkörper an der 1,5-mL-Marke mit der Schere zerschnitten. Mit dem 5er Bohrer wird wie in Abb. F.5 ein Loch in den unteren Teil des Spritzenkörpers gebohrt, sodass zwei Neodym-Stabmagneten senkrecht über dem Konus der Spritze angebracht werden können.



Abb. F.5: Kleiner, mittelstarker Rührer

**Großer, starker Rührer:** Der Stempel einer 2-mL-Spritze wird entfernt und der Spritzenkörper an der 1-mL-Marke mit der Schere zerschnitten. Wie in Abb. F.6 wird der untere Spritzenkörper mit Heißkleber mittig (!) auf den Steckdosen-Verschluss geklebt. Jeweils entgegengesetzt und im gleichen Abstand zum Mittelpunkt werden die Neodym-Quadmagnete auf dem Steckdosen-Verschluss angebracht. Wichtig: Die Quadmagnete haben den Nord- und Südpol auf den beiden großen Flächen. Bei der Anbringung auf dem Steckdosen-Verschluss ist daher darauf zu achten, dass die beiden nach oben zeigenden Flächen entgegengesetzte Pole aufweisen, wodurch sich ein Magnetfeld oberhalb der beiden Flächen aufbaut.

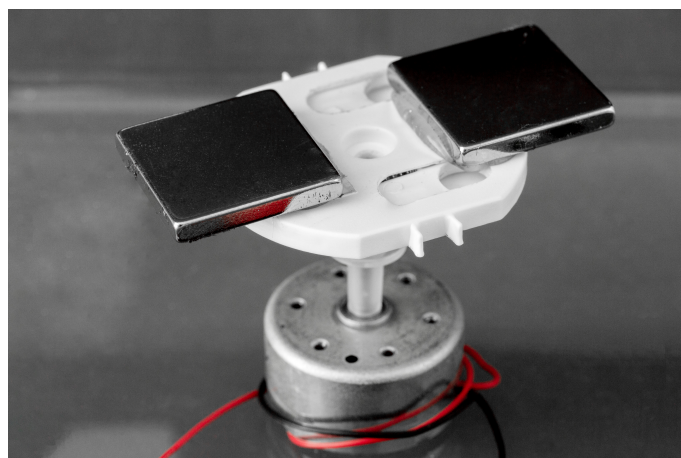


Abb. F.6: Großer, starker Rührer

---

**Einsatzmöglichkeiten:** Der kleine Rührer eignet sich besonders für Gefäße, die unmittelbar auf dem Magneto stehen, wodurch der Rührfisch nur bis zu etwa 1 cm vom Dauermagneten entfernt ist. Der große Rührer kommt dann zum Einsatz, wenn der Rührfisch bis zu 5 cm über dem Magneten bewegt werden soll, was besonders bei kalorimetrischen Versuchen wichtig ist. Die so präparierten Rühreinheiten können jeweils mit dem Konus der Spritzenkörper auf dem Solarmotor angebracht werden. Abschließend wird der Deckel auf die Frischhaltedose geklickt. Fertig ist der Magneto.

**Schlusswort:** Der Magneto stellt eine kostengünstige und gleichzeitig robuste Magnetrührplatte für den Chemieunterricht dar, die sich optimal für Schülerexperimente eignet. Der Vorteil des Magneto gegenüber günstigen Magnetrührplatten ohne Heizfunktion liegt in der Austauschbarkeit des Rührwerks, wodurch auch noch einige Zentimeter über der Platte gerührt werden kann. Das ist vor allem bei Experimenten der Energetik wichtig, da Kalorimeter häufig doppelwandig aufgebaut sind und sich dadurch der Abstand der Magnetrührplatte zum Rührfisch vergrößert.



## Messwerte und Messergebnisse

**Tab. G.1:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Wasser (Versuch 29)

Durchgang	1	2	3
$m(H_2O)$	369,4 g	365,9 g	373,1 g
U	230,2 V	230,3 V	230,6 V
I	1,422 A	1,424 A	1,424 A
t	60 s	60 s	60 s
$\vartheta_0$	25,2 °C	24,9 °C	22,1 °C
$\vartheta_{max}$	37,8 °C	37,7 °C	34,6 °C
$\Delta\vartheta$	12,6 °C	12,8 °C	12,5 °C
$\Delta T$	12,6 K	12,8 K	12,5 K
Berechnete spezifische Wärmekapazitäten			
$C_p(H_2O)$	4,2197 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	4,2013 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	4,2246 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

**Tab. G.2:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Kühlerfrostschutz (Versuch 30)

Durchgang	1	2	3
m	407,4 g	419,2 g	421,0 g
U	230,3 V	230,5 V	230,6 V
I	1,420 A	1,420 A	1,422 A
t	60 s	60 s	60 s
$\vartheta_1$	22,4 °C	19,7 °C	20,3 °C
$\vartheta_2$	40,2 °C	37,0 °C	37,7 °C
$\Delta\vartheta$	17,8 °C	17,3 °C	17,4 °C
$\Delta T$	17,8 K	17,3 K	17,4 K
Berechnete spezifische Wärmekapazitäten			
$C_p$	2,7058 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	2,7079 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	2,6858 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

**Tab. G.3:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung des Brennwertes von Holzkohle und der molaren Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff (Versuch 31)

Durchgang	1	2	3
$m(H_2O)$	196,869 g	196,626 g	196,345 g
$m(C)$	0,093 g	0,093 g	0,102 g
$\vartheta_0$	21,4 °C	21,3 °C	21,6 °C
$\vartheta_{max}$	25,0 °C	24,9 °C	25,5 °C
$\Delta\vartheta$	3,6 °C	3,6 °C	3,9 °C
$\Delta T$	3,6 K	3,6 K	3,9 K
Berechnete Größen			
Q	2,963 kJ	2,959 kJ	3,202 kJ
$H_S$	31,86 kJ/g	31,83 kJ/g	31,39 kJ/g
$\Delta_V H_m$	- 382,69 kJ/mol	- 382,22 kJ/mol	- 376,99 kJ/mol

**Tab. G.4:** Messwerte und Messergebnisse zur Betrachtung der Verbrennungsenthalpie gasförmiger Energieträger (Versuch 33)

Gas	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\Delta\vartheta$
Stadtgas	20,6 °C	54,8 °C	34,2 °C
	21,0 °C	52,7 °C	31,7 °C
	21,9 °C	60,2 °C	38,3 °C
Feuerzeuggas	20,7 °C	100,0 °C	79,3 °C
	20,5 °C	100,0 °C	79,5 °C
	21,3 °C	100,0 °C	78,7 °C
Wasserstoff	21,8 °C	35,1 °C	13,3 °C
	21,6 °C	30,1 °C	8,5 °C
	29,4 °C	40,0 °C	10,6 °C

**Tab. G.5:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung des Brennwertes von Methan (Versuch 34)

Durchgang	1	2	3
$m(H_2O)$	201,706 g	199,399 g	200,364 g
$V(CH_4)$	37 mL	30 mL	35 mL
$\vartheta_0$	22,5 °C	22,2 °C	22,0 °C
$\vartheta_{max}$	24,1 °C	23,5 °C	23,5 °C
$\Delta\vartheta$	1,6 °C	1,3 °C	1,5 °C
$\Delta T$	1,6 K	1,3 K	1,5 K
Berechnete Größen			
Q	1,349 kJ	1,084 kJ	1,257 kJ
$\Delta_V H_m$	- 891,98 kJ/mol	- 883,89 kJ/mol	- 878,64 kJ/mol

**Tab. G.6:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung des Brennwertes von Wasserstoff (Versuch 35)

Durchgang	1	2	3
$m(H_2O)$	200,656 g	199,024 g	199,716 g
$V(H_2)$	90 mL	90 mL	90 mL
$\vartheta_0$	22,2 °C	22,4 °C	22,1 °C
$\vartheta_{max}$	23,4 °C	23,6 °C	23,3 °C
$\Delta\vartheta$	1,2 °C	1,2 °C	1,2 °C
$\Delta T$	1,2 K	1,2 K	1,2 K
Berechnete Größen			
Q	1,007 kJ	0,999 kJ	1,002 kJ
$\Delta_V H_m$	- 273,74 kJ/mol	- 271,56 kJ/mol	- 272,78 kJ/mol



**Tab. G.7:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure (Versuch 36)

Durchgang	1	2	3
$\vartheta_0$	24,5 °C	24,8 °C	24,6 °C
$\vartheta_{max}$	42,1 °C	42,5 °C	41,8 °C
$\Delta\vartheta$	17,6 °C	17,7 °C	17,2 °C
$\Delta T$	17,6 K	17,7 K	17,2 K
$V(HCl)$	50 mL	50 mL	50 mL
$m(HCl)$	53,400 g	53,470 g	53,380 g
$m(Mg)$	0,160 g	0,163 g	0,156 g
Berechnete Größen			
Q	3,0559 kJ	3,0774 kJ	2,985411 kJ
$\Delta_R H_m$	- 464,32 kJ/mol	- 458,96 kJ/mol	- 465,23 kJ/mol

**Tab. G.8:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Zink mit Salzsäure (Versuch 37)

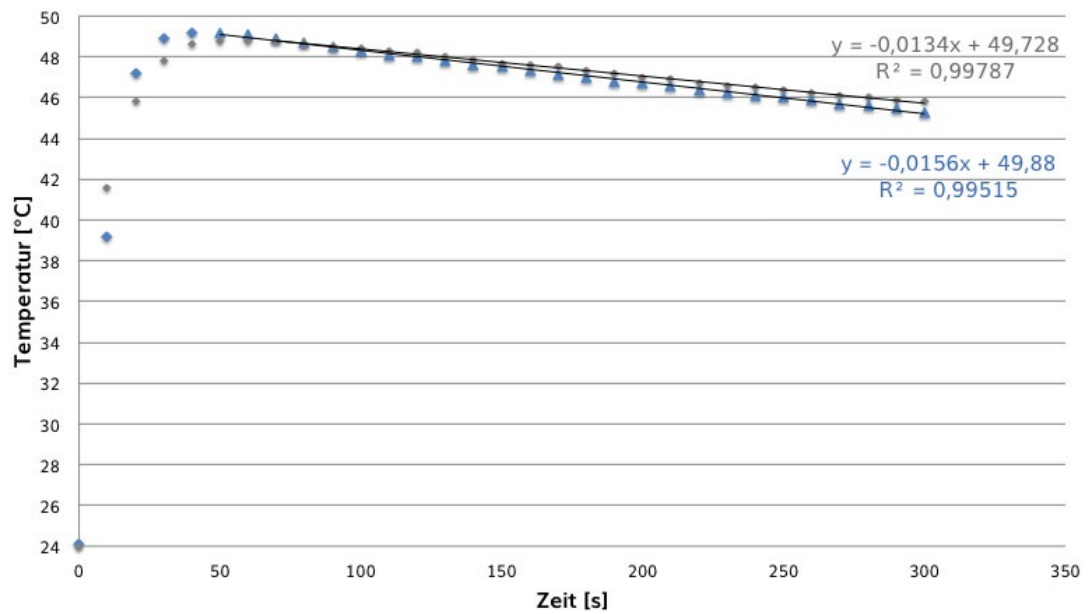
Durchgang	1	2	3
$\vartheta_0$	27,3 °C	27,3 °C	27,4 °C
$\vartheta_{max}$	30,1 °C	29,9 °C	30,1 °C
$\Delta\vartheta$	2,8 °C	2,6 °C	2,7 °C
$\Delta T$	2,8 K	2,6 K	2,7 K
$V(HCl)$	50 mL	50 mL	50 mL
$m(HCl)$	52,630 g	53,560 g	52,190 g
$m(Zn)$	0,207 g	0,200 g	0,202 g
Berechnete Größen			
Q	0, 479kJ	0,453 kJ	0,458 kJ
$\Delta_R H_m$	- 151,31 kJ/mol	- 148,04 kJ/mol	- 148,32 kJ/mol

**Tab. G.9:** Messwerte zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink (Versuch 38)

Durchgang 1									
$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]
24,1	0	48,9	70	47,6	140	46,6	210	45,7	280
39,2	10	48,7	80	47,5	150	46,4	220	45,5	290
47,2	20	48,5	90	47,3	160	46,2	230	45,3	300
48,9	30	48,3	100	47,1	170	46,1	240		
49,2	40	48,1	110	47,0	180	46,0	250		
49,2	50	48,0	120	46,8	190	45,9	260		
49,1	60	47,8	130	46,7	200	45,7	270		
Durchgang 2									
24,0	0	48,8	70	47,9	140	46,9	210	46,0	280
41,6	10	48,6	80	47,7	150	46,7	220	45,9	290
45,8	20	48,5	90	47,6	160	46,6	230	45,8	300
47,8	30	48,4	100	47,5	170	46,5	240		
48,6	40	48,3	110	47,3	180	46,4	250		
48,8	50	48,2	120	47,2	190	46,2	260		
48,8	60	48,0	130	47,0	200	46,1	270		

Die Messwerte beider Durchgänge sind in Abb. G.1 in einem Temperatur-Zeit-Diagramm aufgetragen (Durchgang 1 ist blau, Durchgang 2 ist grau dargestellt). Die jeweiligen Abkühlkurven wurden extrapoliert. Der Schnittpunkt der dadurch gewonnenen linearen Gleichungen entspricht der maximalen Temperatur, die erreicht worden wäre, würde das Kalorimeter nicht im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen.

**Abb. G.1:** Temperatur-Zeit-Diagramm zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink



**Tab. G.10:** Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Zink

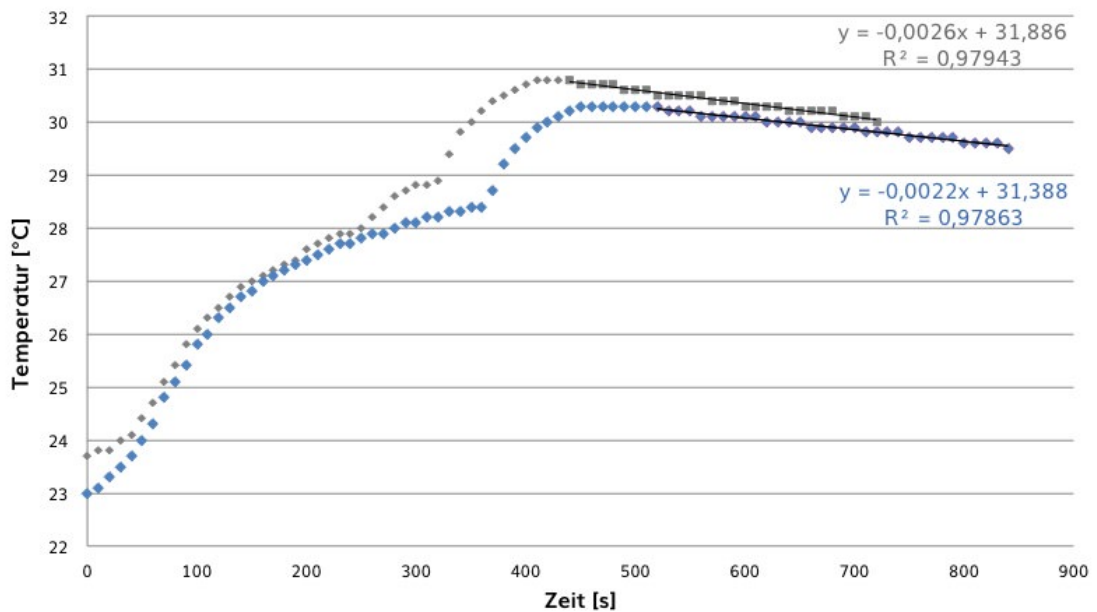
Durchgang	1	2
$\vartheta_0$	24,1 °C	24,0 °C
Berechnete Größen		
$\vartheta_{max}$	49,9 °C	49,7 °C
$\Delta\vartheta$	25,8 °C	25,7 °C
$\Delta T$	25,8 K	25,7 K
Q	5,4328 kJ	5,4118 kJ
$\Delta_R H_m$	- 217,31 kJ/mol	- 216,47 kJ/mol

**Tab. G.11:** Messergebnisse zur Bestimmung der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer (Versuch 39)

Durchgang 1							
$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]
23,0	0	27,7	220	30,3	440	29,9	660
23,1	10	27,7	230	30,3	450	29,9	670
23,2	20	27,8	240	30,3	460	29,9	680
23,3	30	27,9	250	30,3	470	29,9	690
23,5	40	27,9	260	30,3	480	29,9	700
23,7	50	28,0	270	30,3	490	29,8	710
24,0	60	28,1	280	30,3	500	29,8	720
24,3	70	28,1	290	30,3	510	29,8	730
24,8	80	28,2	300	30,3	520	29,8	740
25,1	90	28,2	310	30,2	530	29,8	750
25,8	100	28,3	320	30,2	540	29,7	760
26,0	110	28,3	330	30,2	550	29,7	770
26,3	120	28,4	340	30,1	560	29,7	780
26,5	130	28,4	350	30,1	570	29,7	790
26,7	140	28,7	360	30,1	580	29,7	800
26,8	150	29,2	370	30,1	590	29,6	810
27,0	160	29,5	380	30,1	600	29,6	820
27,1	170	29,7	390	30,1	610	29,6	830
27,2	180	29,9	400	30,0	620	29,6	840
27,3	190	30,0	410	30,0	630	29,6	850
27,4	200	30,1	420	30,0	640	29,5	860
27,5	210	30,2	430	30,0	650	29,5	870
Durchgang 2							
23,7	0	27,6	210	30,7	420	30,3	640
23,7	10	27,7	220	30,8	430	30,3	650
23,8	20	27,8	230	30,8	440	30,3	660
23,8	30	27,9	240	30,8	450	30,2	670
24,0	40	27,9	250	30,8	460	30,2	680
24,1	50	28,0	260	30,7	470	30,2	690
24,4	60	28,0	270	30,7	480	30,2	700
24,7	70	28,4	280	30,7	490	30,2	710
25,1	80	28,6	290	30,7	510	30,1	720
25,4	90	28,7	300	30,6	520	30,1	730
25,8	100	28,8	310	30,6	530	30,1	740
26,1	110	28,8	320	30,6	540	30,0	750
26,3	120	28,9	330	30,5	550		
26,5	130	29,4	340	30,5	560		
26,7	140	29,8	350	30,5	570		
26,9	150	30,0	360	30,5	580		
27,0	160	30,2	370	30,5	590		
27,1	170	30,4	380	30,4	600		
27,2	180	30,5	390	30,4	610		
27,3	190	30,6	400	30,4	620		
27,4	200	30,6	410	30,3	630		

Die Messwerte beider Durchgänge sind in Abb. G.2 in einem Temperatur-Zeit-Diagramm aufgetragen (Durchgang 1 ist blau, Durchgang 2 ist grau dargestellt). Die jeweiligen Abkühlkurven wurden extrapoliert. Der Schnittpunkt der dadurch gewonnenen linearen Gleichungen entspricht der maximalen Temperatur, die erreicht worden wäre, würde das Kalorimeter nicht im Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen.

**Abb. G.2:** Temperatur-Zeit-Diagramm zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer



**Tab. G.12:** Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Silber(I)-Ionen mit Kupfer

Durchgang	1	2
$\vartheta_0$	23,0 °C	23,7 °C
Berechnete Größen		
$\vartheta_{max}$	31,4 °C	31,9 °C
$\Delta\vartheta$	8,4 °C	25,7 °C
$\Delta T$	8,4 K	25,7 K
Q	1,4253 kJ	1,3890 kJ
$\Delta_R H_m$	- 142,53 kJ/mol	- 138,90 kJ/mol

**Tab. G.13:** Messwerte zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie der Reaktion von Soda mit Zitronensäure (Versuch 41)

$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]	$\vartheta$ [°C]	Zeit [s]
21,0	0	18,8	480
20,8	30	18,8	510
20,4	60	18,8	540
20,1	90	18,8	570
19,8	120	18,8	600
19,5	150	18,8	630
19,3	180	18,8	660
19,1	210	18,9	690
19,0	240	18,9	720
18,9	270	18,9	750
18,9	300	18,9	780
18,8	330	18,9	810
18,7	360	18,9	840
18,7	390	18,9	870
18,8	420	19,0	900
18,8	450		

**Tab. G.14:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie anhand der Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge (Versuch 43)

Durchgang	1	2	3
$\vartheta_0$	26,4 °C	26,3 °C	26,3 °C
$\vartheta_{max}$	33,0 °C	32,9 °C	33,0 °C
$\Delta\vartheta$	6,6 °C	6,6 °C	6,6 °C
$\Delta T$	6,6 K	6,6 K	6,6 K
$m_{Ges}$	101,4 g	102,1 g	101,8 g
Berechnete Größen			
Q	2,7982 kJ	2,8176 kJ	2,8093 kJ
$\Delta_R H_m$	- 55,9 kJ/mol	- 56,4 kJ/mol	- 56,2 kJ/mol

**Tab. G.15:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Neutralisationsenthalpie anhand der Reaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge

Durchgang	1	2	3
$\vartheta_0$	22,6 °C	22,7 °C	22,5 °C
$\vartheta_{max}$	30,1 °C	30,1 °C	29,9 °C
$\Delta\vartheta$	7,5 °C	7,4 °C	7,4 °C
$\Delta T$	7,5 K	7,4 K	7,4 K
$m_{Ges}$	102,8 g	102,1 g	102,0 g
Berechnete Größen			
Q	3,22378 kJ	3,15914 kJ	3,15605 kJ
$\Delta_R H_m$	- 64,5 kJ/mol	- 63,2 kJ/mol	- 63,1 kJ/mol

**Tab. G.16:** Messwerte und Messergebnisse: Titration ohne Indikator – Die thermometrische Titration von Salzsäure (Versuch 44)

Durchgang	1	2	3
V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	$\vartheta$ [°C]	$\vartheta$ [°C]
0	25,5	25,2	25,2
1	25,8	25,8	25,9
2	26,4	26,4	26,5
3	27,0	27,0	27,1
4	27,4	27,4	27,6
5	28,0	28,0	28,0
6	28,6	28,6	28,5
7	29,1	29,1	28,9
8	29,6	29,5	29,4
9	30,0	30,0	29,8
9,2	30,1	30,1	29,8
9,4	30,2	30,1	29,9
9,6	30,2	30,2	30,0
9,8	<b>30,2</b>	<b>30,3</b>	30,0
10	30,1	30,2	<b>30,1</b>
10,2	30,1	30,2	30,0
10,4	30,0	30,2	30,0
10,6	30,0	30,1	30,0
10,8	30,0	30,1	29,9
11	29,9	30,0	29,9
12	29,8	29,9	29,9
13	29,6	29,8	29,8
14	29,5	29,7	29,7
15	29,4	29,5	29,6
bestimmte und berechnete Größen			
$V(\text{NaOH})_{verbr.}$	9,8 mL	9,8 mL	10,0 mL
$c(\text{HCl})$	0,49 mol/L	0,49 mol/L	0,50 mol/L

**Tab. G.17:** Messwerte und Messergebnisse: Die Bestimmung des Massenanteils von Zitronensäure in Entkalker über die thermometrische Titration (Versuch 45)

Durchgang	1	2	3
V(NaOH) [mL]	$\vartheta$ [°C]	$\vartheta$ [°C]	$\vartheta$ [°C]
0	25,5	25,7	25,7
1	26,0	26,3	26,3
2	26,5	26,8	26,8
3	27,0	27,3	27,3
4	27,5	27,8	27,8
5	27,9	28,3	28,2
6	28,4	28,8	28,7
7	28,9	29,2	29,2
8	29,3	29,7	29,6
9	29,7	30,1	30,0
10	30,1	30,5	30,5
11	<b>30,3</b>	<b>30,6</b>	<b>30,5</b>
12	30,2	30,4	30,4
13	30,1	30,2	30,2
14	29,9	30,1	30,1
15	29,8	30,0	30,0
bestimmte und berechnete Größen			
$V(\text{NaOH})_{\text{verbr.}}$	11 mL	11 mL	11 mL
$c(\text{H}_3\text{Cit})$	1,83 mol/L	1,83 mol/L	1,83 mol/L
$m(\text{H}_3\text{Cit})$	5,30 g	5,39 g	5,38 g
$w(\text{H}_3\text{Cit})$	0,33	0,33	0,33

**Tab. G.18:** Messwerte und Messergebnisse: Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Ammoniak (Versuch 48)

Durchgang	1	2	3
$\vartheta_1$	23,6 °C	23,6 °C	23,8 °C
$\vartheta_{\text{max}}$	41,8 °C	40,6 °C	42,0 °C
$V_{\text{res}}$	0 mL	0 mL	0 mL

**Tab. G.19:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Volumenarbeit der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure (Versuch 50)

Durchgang	1	2	3
$m(\text{Mg})$	0,052 g	0,048 g	0,048 g
$\Delta V$	51 mL	49 mL	48 mL
Berechnete Größen			
$W_{\text{Vol}}$	- 5,25 J	- 4,84 J	- 4,84 J
$W_{\text{m,Vol}}$	- 2,45 kJ/mol	- 2,45 kJ/mol	- 2,45 kJ/mol

**Tab. G.20:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Volumenarbeit der Reaktion von Zink mit Salzsäure (Versuch 51)

Durchgang	1	2	3
$m(\text{Zn})$	0,233 g	0,205 g	0,182 g
$\Delta V$	86 mL	75 mL	67 mL
Berechnete Größen			
$W_{\text{Vol}}$	- 5,25 J	- 7,59 J	- 6,79 J
$W_{\text{m,Vol}}$	- 2,45 kJ/mol	- 2,42 kJ/mol	- 2,44 kJ/mol

XXXXX

**Tab. G.21:** Messwerte und Messergebnisse: Volumenarbeit und Temperatur (Versuch 54)

Durchgang	1	2	3
$\vartheta_1$	24,0 °C	24,0 °C	24,5 °C
$\vartheta_2$	26,0 °C	25,9 °C	26,8 °C
$\vartheta_3$	24,0 °C	24,1 °C	24,8 °C
$\vartheta_4$	22,7 °C	22,6 °C	23,3 °C

**Tab. G.22:** Messwerte und Messergebnisse: Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie (Versuch 59)

Durchgang	1		2		3		
U [V]	$\Delta G$ [kJ/mol]	$\vartheta$ [°C]	T [K]	$\vartheta$ [°C]	T [K]	$\vartheta$ [°C]	T [K]
0,420	- 81,047	24,0	297,15	19,9	293,05		
0,419	- 80,854	24,5	297,65	20,4	293,55		
0,418	- 80,661	25,5	298,65	21,2	294,35		
0,417	- 80,468	26,5	299,65	21,8	294,95		
0,416	- 80,276	27,8	300,95	22,2	295,35		
0,415	- 80,083	28,8	301,95	23,0	296,15	21,7	294,85
0,414	- 79,890	30,5	303,65	24,3	297,45	21,9	295,05
0,413	- 79,697	31,3	304,45	25,5	298,65	22,7	295,85
0,412	- 79,504	32,1	305,25	27,3	300,45	24,2	297,95
0,411	- 79,311	33,0	306,15	28,8	301,95	24,8	297,95
0,410	- 79,118	33,9	307,05	29,4	302,55	25,7	298,85
0,409	- 78,925					27,0	300,15
0,408	- 78,732					28,2	301,55
0,407	- 78,539					29,4	302,55
0,406	- 78,346					30,2	303,35
0,405	- 78,153					31,9	305,05
Bestimmte und berechnete Größen							
$n = \Delta H$ [kJ/mol]		- 135,19		- 135,78		- 133,98	
$m = \Delta S$ [kJ/mol K]		0,1824		0,1874		0,1833	
$R^2$		0,9935		0,9616		0,9887	

**Tab. G.23:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der molaren Lösungsenthalpien verschiedener Salze (Versuche 65, 66, 68)

Salz	$m(H_2O)$	$m(\text{Salz})$	$\vartheta_0$	$\vartheta_{max}$	$\vartheta_{min}$	$\Delta\vartheta$	$\Delta T$	$\Delta_L H_m$
LiCl	49,910 g	5,052 g	21,5 °C	39,6 °C		18,1 °C	18,1 K	-32,11 $\frac{kJ}{mol}$
	49,759 g	5,001 g	21,5 °C	40,2 °C		18,7 °C	18,7 K	-32,98 $\frac{kJ}{mol}$
	49,595 g	5,010 g	21,7 °C	40,4 °C		18,7 °C	18,7 K	-32,81 $\frac{kJ}{mol}$
NaCl	49,874 g	5,033 g	20,6 °C		19,1 °C	1,5 °C	1,5 K	3,63 $\frac{kJ}{mol}$
	50,050 g	5,112 g	20,7 °C		19,2 °C	1,5 °C	1,5 K	3,58 $\frac{kJ}{mol}$
	48,853 g	5,104 g	20,9 °C		19,4 °C	1,5 °C	1,5 K	3,51 $\frac{kJ}{mol}$
KCl	49,223 g	5,033 g	20,9 °C		15,3 °C	5,6 °C	5,6 K	17,07 $\frac{kJ}{mol}$
	49,321 g	5,139 g	20,9 °C		15,1 °C	5,8 °C	5,8 K	17,35 $\frac{kJ}{mol}$
	48,870 g	4,936 g	20,9 °C		15,3 °C	5,6 °C	5,6 K	17,28 $\frac{kJ}{mol}$
CaCl <sub>2</sub>	49,886 g	5,140 g	30,0 °C	34,9 °C		14,9 °C	14,9 K	-67,08 $\frac{kJ}{mol}$
	49,785 g	5,212 g	20,2 °C	35,0 °C		14,8 °C	14,8 K	-65,60 $\frac{kJ}{mol}$
	49,291 g	5,160 g	20,9 °C	35,8 °C		14,9 °C	14,9 K	-66,05 $\frac{kJ}{mol}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	49,479 g	5,042 g	19,7 °C	25,0 °C		5,3 °C	5,3 K	-23,03 $\frac{kJ}{mol}$
	49,024 g	5,020 g	19,8 °C	25,2 °C		5,4 °C	5,4 K	-23,34 $\frac{kJ}{mol}$
	49,758 g	5,117 g	19,9 °C	25,3 °C		5,4 °C	5,4 K	-23,25 $\frac{kJ}{mol}$
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	49,508 g	5,148 g	21,2 °C		19,4 °C	1,8 °C	1,8 K	15,85 $\frac{kJ}{mol}$
	49,269 g	5,030 g	21,1 °C		19,3 °C	1,8 °C	1,8 K	16,15 $\frac{kJ}{mol}$
	49,152 g	5,152 g	21,1 °C		19,3 °C	1,8 °C	1,8 K	15,73 $\frac{kJ}{mol}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	48,886 g	5,073 g	20,1 °C		14,9 °C	5,2 °C	5,2 K	59,90 $\frac{kJ}{mol}$
	49,882 g	5,157 g	20,1 °C		14,9 °C	5,2 °C	5,2 K	60,13 $\frac{kJ}{mol}$
	49,702 g	5,091 g	20,1 °C		15,0 °C	5,1 °C	5,1 K	59,52 $\frac{kJ}{mol}$
NH <sub>4</sub> Cl	48,948 g	5,045 g	20,5 °C		13,6 °C	6,9 °C	6,9 K	14,98 $\frac{kJ}{mol}$
	49,428 g	5,046 g	20,6 °C		13,7 °C	6,9 °C	6,9 K	15,12 $\frac{kJ}{mol}$
	49,082 g	5,080 g	20,9 °C		13,9 °C	7,0 °C	7,0 K	15,13 $\frac{kJ}{mol}$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	49,533 g	5,181 g	19,6 °C		12,3 °C	7,3 °C	7,3 K	23,56 $\frac{kJ}{mol}$
	49,806 g	5,012 g	19,6 °C		12,6 °C	7,0 °C	7,0 K	23,28 $\frac{kJ}{mol}$
	49,811 g	5,098 g	19,6 °C		12,5 °C	7,1 °C	7,1 K	23,22 $\frac{kJ}{mol}$
KNO <sub>3</sub>	49,119 g	2,593 g	21,0 °C		17,0 °C	4,0 °C	4,0 K	32,03 $\frac{kJ}{mol}$
	49,408 g	2,485 g	21,0 °C		17,1 °C	3,9 °C	3,9 K	32,78 $\frac{kJ}{mol}$
	49,630 g	2,523 g	21,0 °C		17,1 °C	3,9 °C	3,9 K	32,43 $\frac{kJ}{mol}$

**Tab. G.24:** Messwerte und Messergebnisse zur Bestimmung der Änderung der Inneren Energie der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure (Versuch 69)

Durchgang	1	2	3	4
$\vartheta_0$	21,0 °C	21,0 °C	21,0 °C	23,2 °C
$\vartheta_{max}$	42,2 °C	42,7 °C	41,6 °C	45,8 °C
$\Delta\vartheta$	21,2 °C	21,7 °C	20,6 °C	22,6 °C
$\Delta T$	21,2 K	21,7 K	20,6 K	22,6 K
$V(HCl)$	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL
$m(HCl)$	54,173 g	54,391 g	54,125 g	54,093 g
$m(Mg)$	0,165 g	0,164 g	0,162 g	0,173 g
Berechnete Größen				
Q	3,7599 kJ	3,8641 kJ	3,6503 kJ	4,0023 kJ
$\Delta_R U_m$	- 553,97 kJ/mol	- 572,79 kJ/mol	- 547,77 kJ/mol	- 562,41 kJ/mol



**Tab. G.25:** Messwerte und Messergebnisse zum Einfluss von Gasen auf die Änderung der Inneren Energie bei isochoren Prozessen am Beispiel der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure (Versuch 70)

Durchgang	1	2	3	4
$\vartheta_0$	20,7 °C	21,6 °C	21,5 °C	20,9 °C
$\vartheta_{max}$	22,4 °C	23,0 °C	23,1 °C	22,8 °C
$\Delta\vartheta$	1,7 °C	1,4 °C	1,6 °C	1,9 °C
$\Delta T$	1,7 K	1,4 K	1,6 K	1,9 K

**Tab. G.26:** Messwerte und Messergebnisse zur Temperaturmessung bei Auflösen einer Brausetablette (Versuch 72)

$\vartheta_0$	$\vartheta_{min}$	$\Delta\vartheta$
Temperaturmessung bei konstantem Druck		
20,2 °C	15,5 °C	4,7 °C
20,0 °C	15,6 °C	4,4 °C
20,1 °C	15,5 °C	4,4 °C
Temperaturmessung bei konstantem Volumen		
20,2 °C	16,0 °C	4,0 °C
20,1 °C	16,2 °C	3,9 °C
20,0 °C	15,9 °C	4,1 °C

**Tab. G.27:** Messwerte und Messergebnisse zur Temperaturmessung einer spontan endothermen Feststoffreaktion bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen (Versuch 73)

$\vartheta_0$	$\vartheta_{min_1}$	$\vartheta_{min_2}$
Temperaturmessung bei konstantem Druck		
20,1 °C	- 9,1 °C	
20,1 °C	- 7,5 °C	
20,1 °C	- 9,5 °C	
Temperaturmessung bei konstantem Volumen		
20,1 °C	- 4,5 °C	- 8,4 °C
20,1 °C	- 3,6 °C	- 7,0 °C
20,1 °C	- 3,8 °C	- 8,2 °C



# ANHANG H

## Tabellenwerte

### molare Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H_m^0$

		[kJ mol <sup>-1</sup> ]	Quelle
Ag <sup>+</sup>	aq	105,79	[296, 5-1]
CO <sub>2</sub>	g	- 393,5	[178, 5-70]
Cu <sup>2+</sup>	aq	64,9	[296, 5-3]
Mg <sup>2+</sup>	aq	-467,00	[296, 5-2]
Zn <sup>2+</sup>	aq	-153,39	[296, 5-3]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	aq	-285,8	[296, 5-13]
H <sub>2</sub> O	l	-285,8	[296, 5-2]
OH <sup>-</sup>	aq	-230,0	[296, 5-67]

### molare Standardentropien $S_m^0$

		[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Quelle
Cl <sub>2</sub>	g	223,1	[178, 5-9]
HCl	g	186,9	[178, 5-8]
H <sub>2</sub>	g	130,7	[178, 5-13]
H <sub>2</sub> O	g	188,8	[178, 5-13]
H <sub>2</sub> O	l	70,0	[178, 5-13]
O <sub>2</sub>	g	205,2	[178, 5-16]

### molare Standardlösungsenthalpien $\Delta_L H_m^0$

		[kJ mol <sup>-1</sup> ]	Quelle
CaCl	s	-75,26	berechnet nach [292, S. 1085]
CaCl · 6H <sub>2</sub> O	s	14	[116, S. 602]
KCl	s	17,22	[178, 5-86]
KNO <sub>3</sub>	s	34,89	[178, 5-86]
LiCl	s	-37,03	[178, 5-86]
NaCl	s	3,88	[178, 5-86]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	s	-23,71	berechnet nach [292, S. 1084]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	s		
NH <sub>4</sub> Cl	s	14,78	[178, 5-86]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	s	25,69	[178, 5-86]

---

Wärmekapazitäten bei konstantem Druck  $C_p$  – Flüssigkeiten

---

		[J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Quelle
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	l	2,4376	berechnet nach [296, 5-2]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	l	2,394	berechnet nach [296, 5-22]
H <sub>2</sub> O	l	4,1813	[296, 6-1]

---

Wärmekapazitäten bei konstantem Druck  $C_p$  – Feststoffe

---

		[J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Quelle
Ag	s	0,235	[296, 12-197]
Cu	s	0,384	[296, 12-196]
Fe	s	0,449	berechnet nach [296, 5-12]
Stahl	s	0,47	[257, S. 101]
Zn	s	0,388	[296, 12-197]

---

Redoxpotentiale

---

	[V]	Quelle
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,7996	[296, 8-20]
Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,3419	[296, 8-21]

---

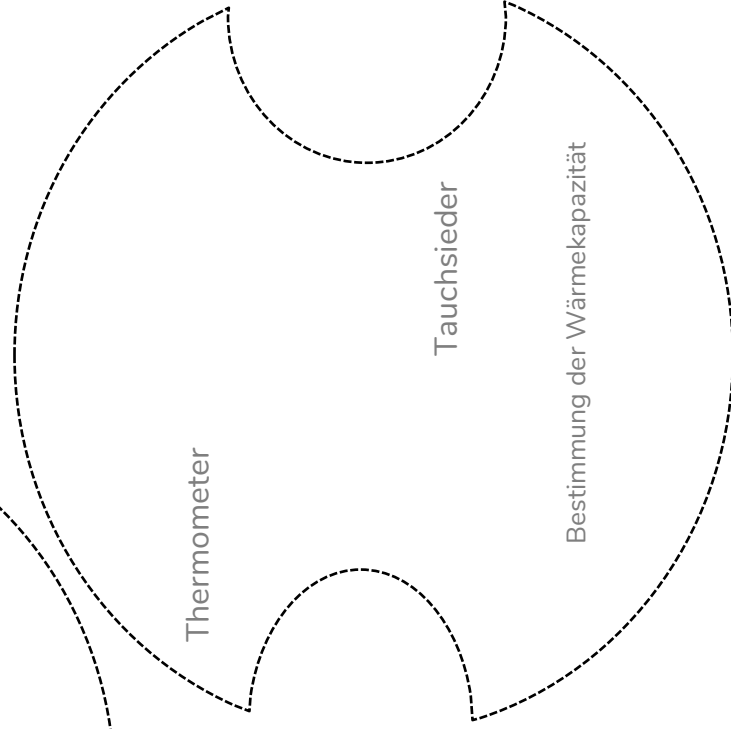
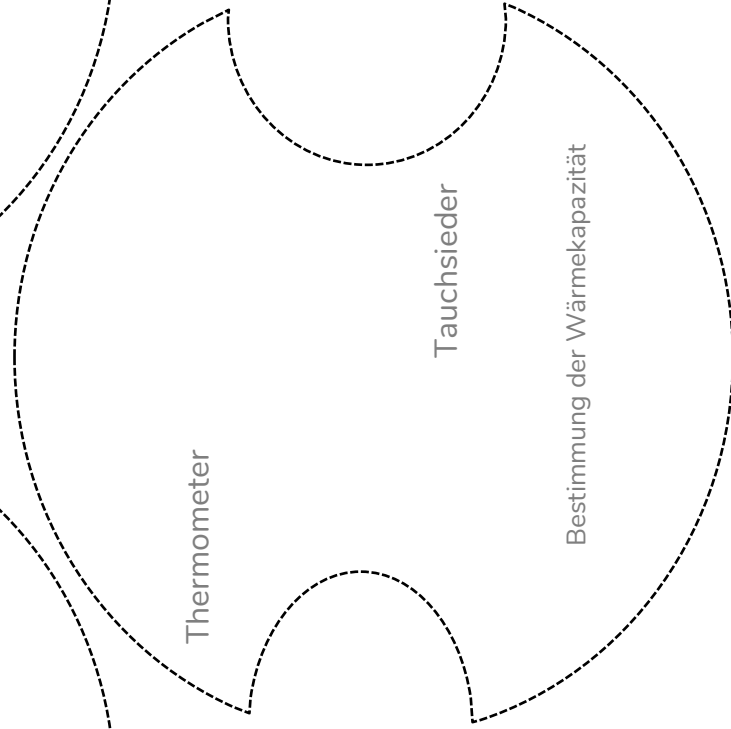
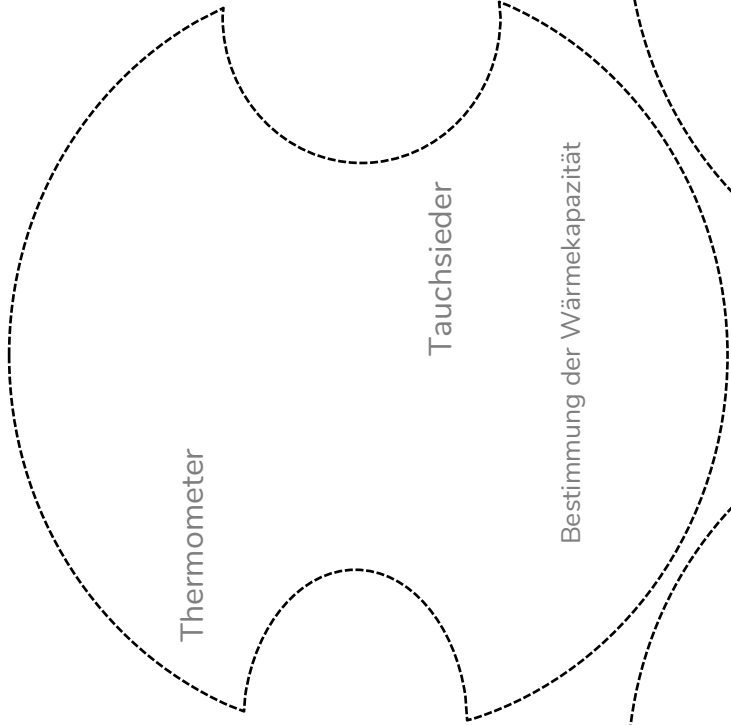
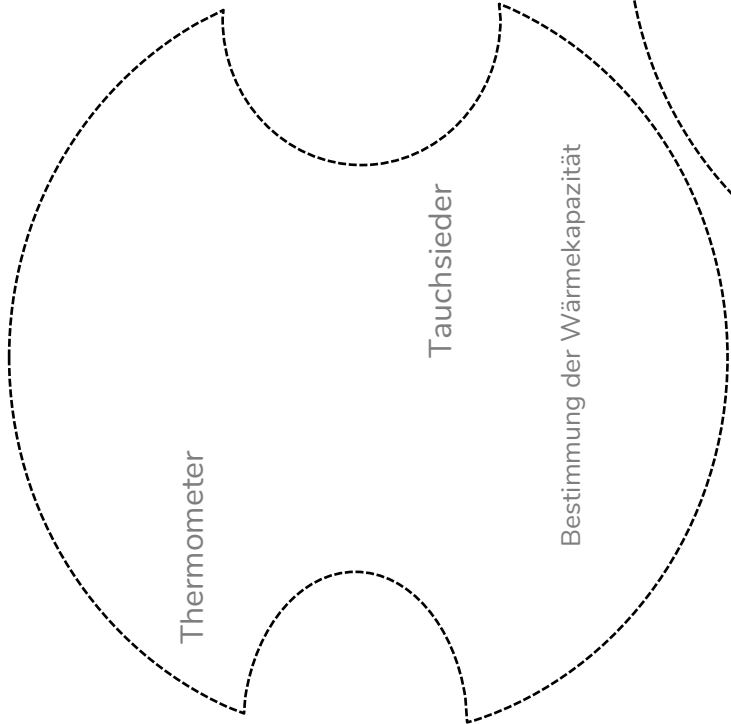
## ANHANG |

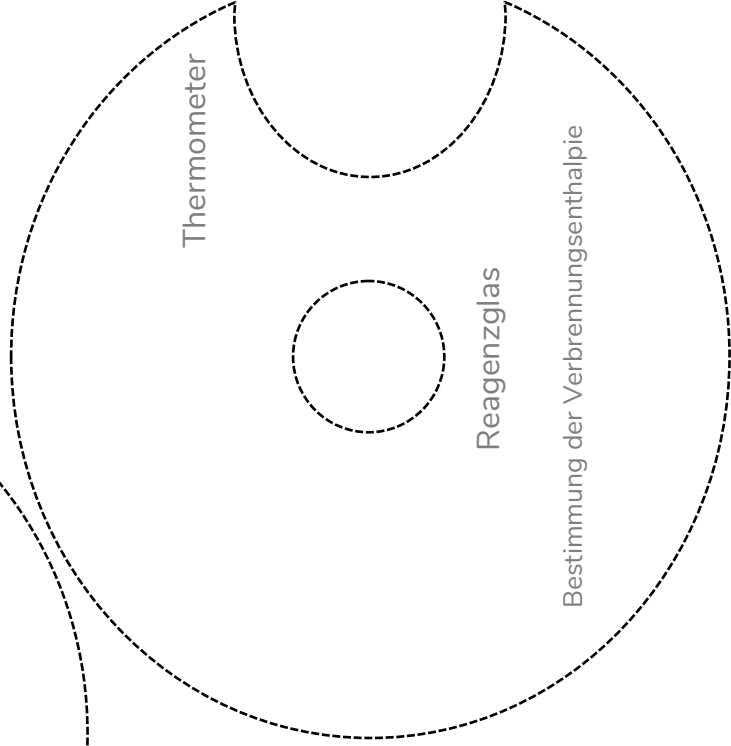
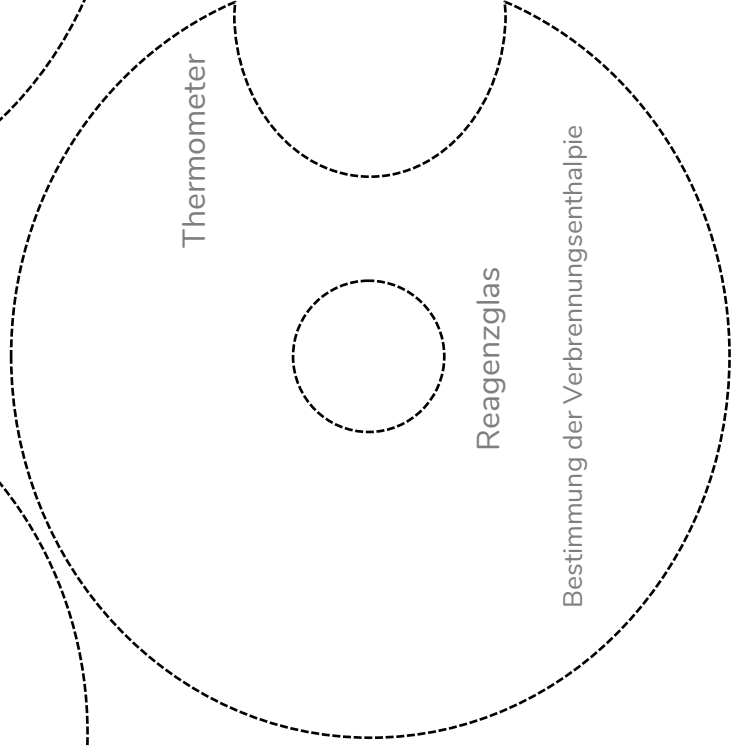
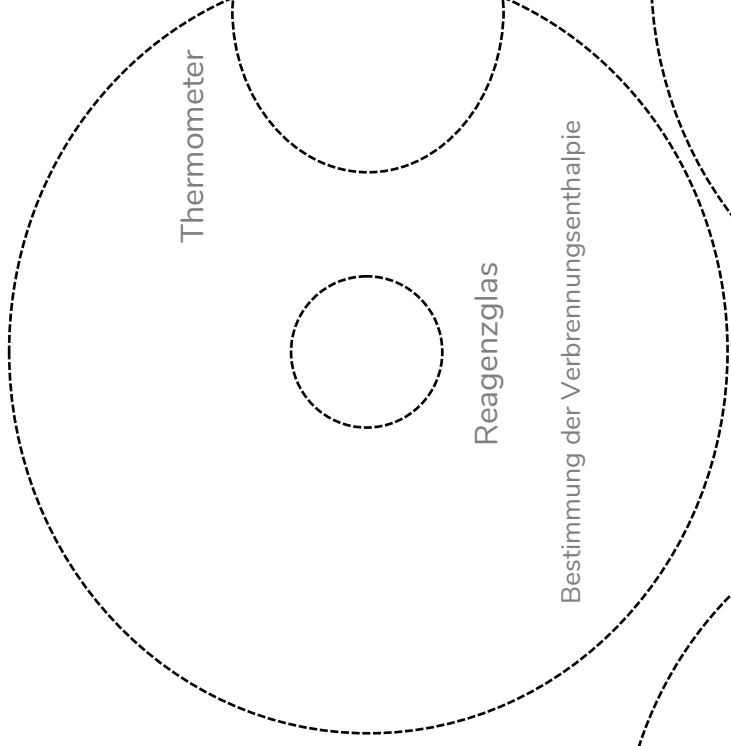
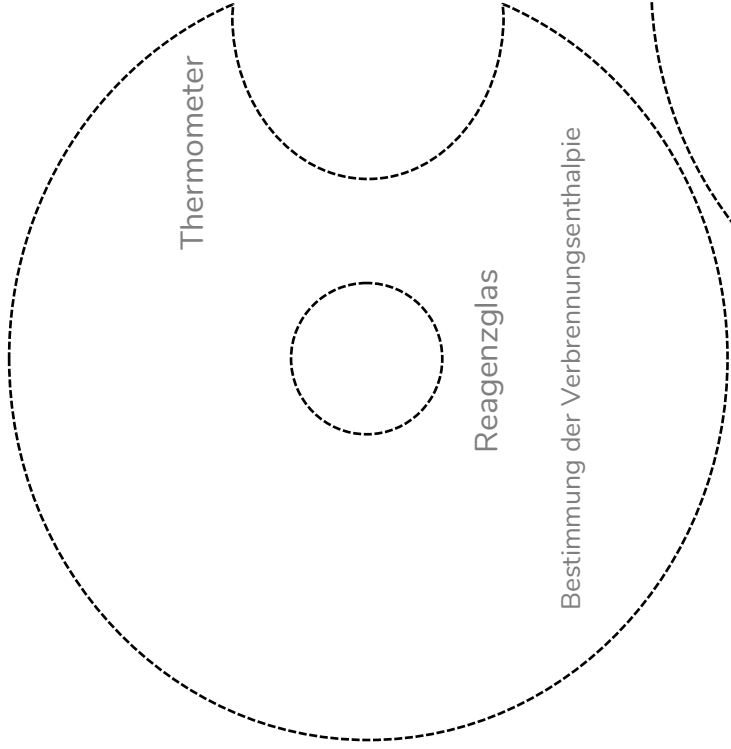
---

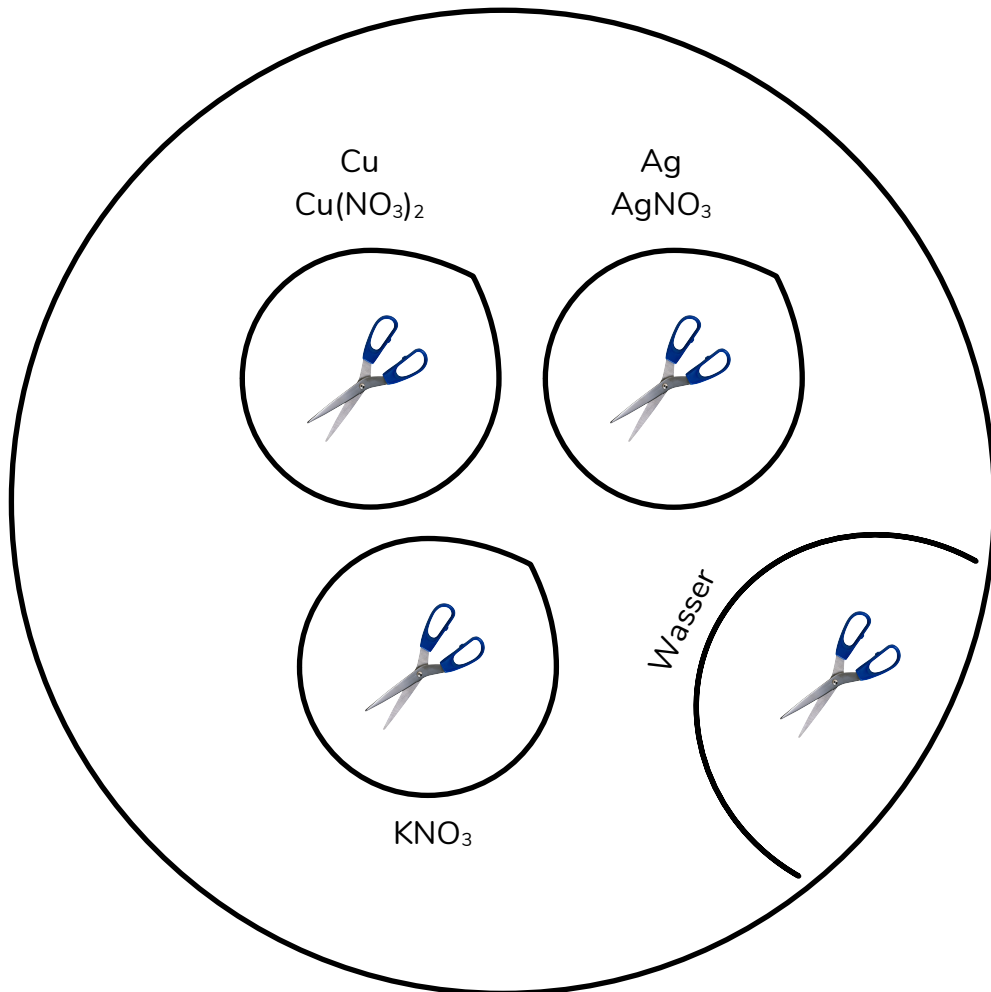
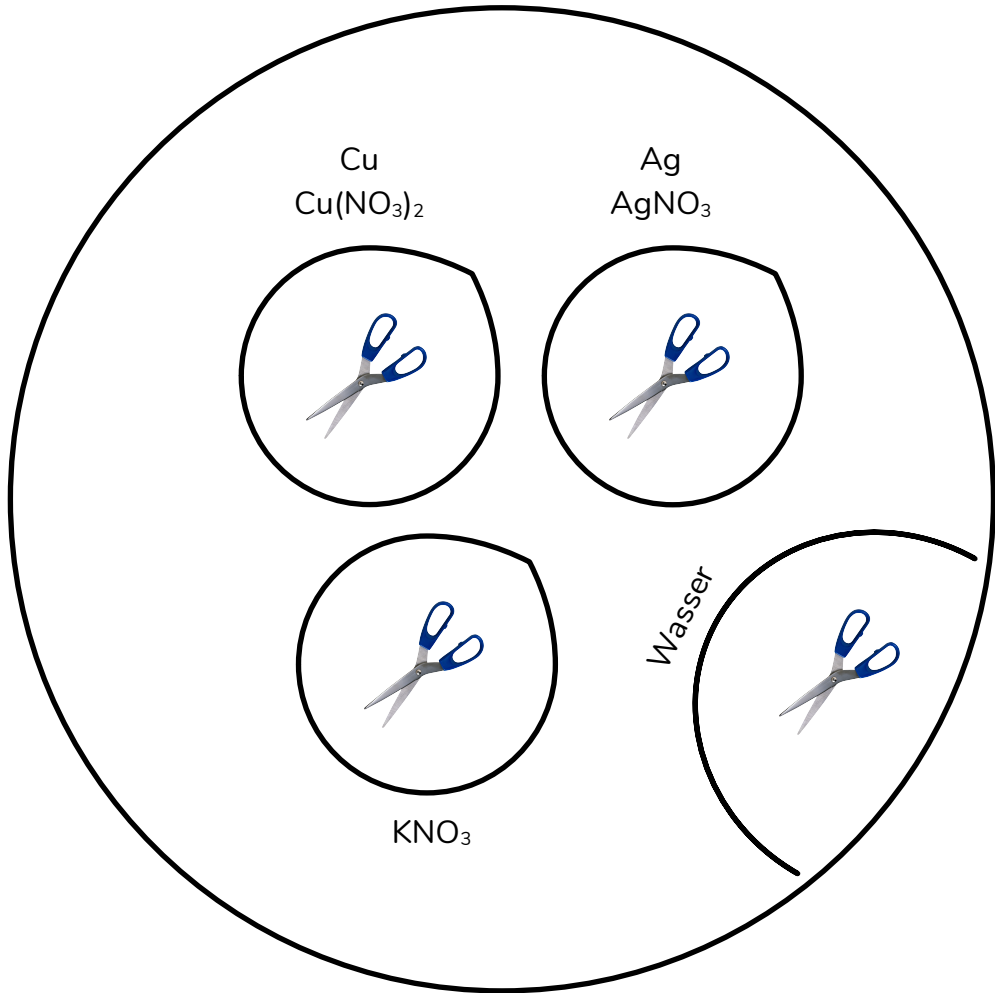
### Kopiervorlagen

---

Im Zuge dieser Arbeit wurden einige Deckel für Apparaturen entwickelt, die mit Hilfe entsprechender Kopiervorlagen selbst hergestellt werden können. Diese befinden sich auf den folgenden Seiten.









## Einkaufsliste, Stand 2018

## Geräte und Chemikalien

	Preis [€]	Bezugsquelle
Brennstoffzelle, zerlegbar	134,83	Conatex.de
Energiekostenzähler <i>ELV Energy Master</i>	32,49	Amazon.de
EMSA Frischhaltedose 0,8 L	4,86	Amazon.de
Filz für Wärmebildaufnahmen (schwarz)	4,42	Amazon.de
Kältespray von <i>KK Sports Wellness</i>	13,70	Amazon.de
Knicklichter (100 Stück)	9,59	Amazon.de
Knallerbsen Nico (500 Stück)	10,70	Amazon.de
Laserpointer (rot, grün, blau)	25,99	Ebay.de
Luminol (5 g)	28,79	Smart-physik.de
Heitmann Reine Citronensäure	2,79	Rossmann
Heitmann Reine Sauerstoffbleiche	2,79	Brauns-Heitmann-Shop.de
Magnetisches Stativsystem	54,74	Bhbrand.de
Reisetauchsieder <i>Rommelsbacher RT350</i>	22,00	Amazon.de
SauBär „Badefarbe Rot“	1,95	DM Drogerie Markt
Stahlwolle „Rakso Best“ (200 g)	8,27	Amazon.de
Stativhalterung für Smartphone „Mudder“	8,99	Amazon.de
Stirlingmotor von ZJchao™	39,99	Amazon.de
Taschenwärmer (transparent)	0,89	Werbeartikel.de
Unterlegscheiben M6 (100 Stück)	6,00	Befestigungsfuchs.de
UV-Taschenlampe	8,86	Amazon.de
Wärmebildkamera Flir One™	279,00	Amazon.de
Wärmeleitungsstäbe	14,40	Wiemann Lehrmittel
Webcam (TeckNet C016 USB)	11,99	Amazon.de



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Oetken, M.: Chemie und Energie – Die Sicht der Hochschuldidaktik. In: *Chemie und Energie in Schülerlaboren. Was gibt es? Was ist zu tun?* (2015), S. 69–70
- [2] DUDEN: *Energie*. <http://www.duden.de/rechtschreibung/Energie>
- [3] Schmidkunz, H.: Chemische Begriffe in Printmedien. In: Brechel, R. (Hrsg.): *Zur Didaktik der Physik und Chemie. Probleme und Perspektiven*. Leuchtturm-Verlag, 2000
- [4] Schmidkunz, H. ; Parchmann, I.: Basiskonzept Energie. In: *NiU Chemie* (2011), Nr. 121, S. 2–7
- [5] Barke, H.-D.: *Chemiedidaktik. Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2006
- [6] Scheler, K.: Energie als Tauschwert – ein neuer Ansatz zur Erschließung des Energiebegriffs in der Sekundarstufe I. In: *Chimica didactica* 1/2 (2004), Nr. 93/94, S. 67–87
- [7] Klafki, W.: *Neue Studien zur Bildungspolitik und Didaktik: Zeitgemäße Allgemeinbildung und kritisch-konstruktive Didaktik*. Weinheim : Beltz, 2007
- [8] Born, G.: Strukturen des Energiebegriffs. In: Wenk, K. (Hrsg.) ; Trommer, G. (Hrsg.): *Naturerscheinung Energie*. Braunschweig : Georg Westermann Verlag, 1977, S. 74–83
- [9] Dörfler, T.: *Brennstoffe und Energie: Empirische Erhebungen zu Schülervorstellungen und Unterrichtsvorschläge zu deren Korrektur*. Münster : Grin Verlag, 2004
- [10] Crossley, A. ; Staraschek, E.: Schülerassoziationen zur Energie. Ergebnisse auf Kategorieebene / Pädagogische Hochschule Ludwigsburg. 2010. – Forschungsbericht
- [11] Duit, R.: *Der Energiebegriff im Physikunterricht*. Kiel : IPN, 1986
- [12] Duit, R.: Energievorstellungen. In: *NiU Physik/Chemie* (1986), Nr. 13, S. 7–9
- [13] Goldring, H. ; Osborne, R. J.: Students' difficulties with energy and related concepts. In: *Physics Education* 29 (1994), S. 26–32
- [14] Yuenyong, C. ; Jones, A. ; Yutakom, N.: A Comparison of Thailand and New Zealand Students' Ideas about Energy related to Technological and Society Issues. In: *International Journal of Science and Mathematics Education* (2006), Nr. 6, S. 293–311

- [15] Burger, J.: *Schülervorstellungen zu 'Energie im biologischen Kontext'. Ermittlungen, Analysen und Schlussfolgerungen*. Bielefeld, Universität Bielefeld, Diss., 2001
- [16] Jung, W.: Zur Bedeutung von Schülervorstellungen für den Unterricht. In: Duit, R. (Hrsg.) ; Jung, W. (Hrsg.) ; Pfundt, H. (Hrsg.): *Alltagsvorstellungen und naturwissenschaftlicher Unterricht*. Köln : Aulis Verlag Deubner, 1981, S. 1–23
- [17] Petermann, K. ; Friedrich, J. ; Oetken, M.: Das an Schülervorstellungen orientierte Unterrichtsverfahren. Inhaltliche Useinandersetzung mit Schülervorstellungen im naturwissenschaftlichen Unterricht. In: *CHEMKON* 15 (2008), Nr. 3, S. 110–118
- [18] Duit, R.: Schülervorstellungen und Lernen von Physik / PIKO-BRIEF NR. 1. 2010. – Forschungsbericht
- [19] Ausubel, D. P.: *Educational Psychology: A Cognitive View*. New York : Holt, Rinehart and Winston Inc., 1968
- [20] Pfundt, H. ; Duit, R.: Bibliographie. Alltagsvorstellungen und naturwissenschaftlicher Unterricht / Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften an der Universität Kiel. 1994. – Forschungsbericht
- [21] Pfundt, H. ; Duit, R.: *Bibliography - STCSE: Students' and Teachers' Conceptions and Science Education*. <http://archiv.ipn.uni-kiel.de/stcse/>, Abruf: 23.03.2009
- [22] Osborne, R. J. ; Gilbert, J. K.: Investigating student understanding of basic physics concepts using an interview-about-instances technique. In: *Research in Science Education* 9 (1979), Nr. 1, S. 85–93
- [23] Watts, M. D.: Some alternative views of energy. In: *Physics Education* 18 (1983), S. 213–217
- [24] Duit, R.: Students' notions about the energy concept – before and after physics instruction. In: *Problems concerning students' representation of physics and chemistry knowledge*, IPN Kiel, 1981
- [25] Gilbert, J. K. ; Pope, M. L.: Small Group Discussions About Conceptions in Science: a case study. In: *Research in Science and Technological Education* 4 (1986), Nr. 61-76
- [26] Finegold, M. ; Trumper, R.: Categorizing Pupils' Explanatory Frameworks in Energy as a Means to the Development of a Teaching Approach. In: *Research in Science Education* 19 (1989), S. 97–110
- [27] Trumper, R.: Being constructive: an alternative approach to the teaching of the energy-concept-part one. In: *International Journal of Science Education* 12 (1990), Nr. 4, S. 343–354
- [28] Trumper, R.: Childrens' energy concepts: a cross-age study. In: *International Journal of Science Education* 15 (1993), Nr. 2, S. 139–148
- [29] Trumper, R.: A survey of conceptions of energy of Israeli pre-service high-school biology teachers. In: *International Journal of Science Education* 19 (1997), Nr. 1, S. 31–46
- [30] Trumper, R.: The need for change in elementary school teacher training: the case of the energy concept as an example. In: *Educational Researcher* 39 (1997), Nr. 2, S. 157–174

- [31] Trumper, R.: A Survey of Israeli Physics Students' Conceptions of Energy in Preservice Training for High School Teachers. In: *Research in Science and Technological Education* 14 (1998), Nr. 2, S. 311–318
- [32] Bliss, J. ; Ogborn, J.: Children's choices of uses of energy. In: *European Journal of Science Education* 7 (1985), Nr. 2, S. 195–203
- [33] Weißnigk, S.: Energie – Ein zentrales Konzept nicht nur in den Naturwissenschaften. In: *IPN Blätter* 1,2-3 (2014)
- [34] Yuenyong, C. ; Jones, A. ; Sung-Ong, S.: Student Energy Conceptions. In: Cheng, M. M. H. (Hrsg.) ; M., Winnie S. W. (Hrsg.): *Science Education in International Contexts*. Rotterdam, Boston, Taipei : Sense Publishers, 2011
- [35] Lucy, L.: Correlations between students performance on assessments and teachers' knowledge of students and energy / University of Maine. 2013. – Forschungsbericht
- [36] Freiheit, B.: *Stoffe, ihren Eigenschaften und Veränderungen auf der Spur – eine neue alltags- und schülerorientierte Konzeption zur Vermittlung physikalisch-chemischer Inhalte im Sachunterricht der jahrgangsstufen 3 und 4*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 2008
- [37] Watts, M. D. ; Gilbert, J. K.: Enigmas in School Science: student's conceptions for scientifically associated words. In: *Research in Science and Technological Education* 1 (1983), Nr. 2, S. 161–171
- [38] Berge, O. E. ; Hauke, B.: Schüler äußern sich über Energie. In: *NiU Physik/Chemie* 31 (1983), S. 352–355
- [39] Sieve, M. B.; R. B.; Rehm: Wie definieren Schüler Grundbegriffe der Chemie? In: *NiU Chemie* (2012), Nr. 128, S. 8–11
- [40] Kruger, C. ; Palacio, D. ; Summers, M.: Survey of English primary teachers. Conceptions of force, energy and materials. In: *Science Education* 76 (1992), S. 339–351
- [41] Tatar, E. ; Münir, O.: Students' Misunderstandings about the Energy Conservation Principle: A General View to Studies in Literature. In: *International Journal of Environmental and Science Education* 2 (2007), Nr. 3, S. 79–81
- [42] Solomon, J.: The growth of the child's concept of energy in the secondary school. In: *Paper presented to the Science in a Social Context Conference* (1980)
- [43] Ross, K.: There is no energy in food and fuels - but they do have fuel value. In: *School Science Review* 75 (1993), Nr. 221, S. 39–47
- [44] Barker, V.: *A longitudinal study of 16-18 year old's understanding of basic chemical ideas*, University of York, Diss., 1994
- [45] Kind, V.: *Beyond Appearances: Students' misconceptions about basic chemical ideas / School of Education Durham University*. 2004. – Forschungsbericht
- [46] Duit, R.: Energie – ein Begriff mit hohem Verwirrungspotenzial für Schüler wie Lehrer. In: Komorek, N. (Hrsg.) ; Niesel, V. (Hrsg.) ; Rebmann, K. (Hrsg.): *Energiebildung für eine gestaltbare Zukunft*. Universität Oldenburg, 2011, S. 75–83

- [47] Duit, R.: Teaching and Learning of Energy in K – 12 Education. In: Chen, F. R. (Hrsg.) ; Eisenkraft, A. (Hrsg.) ; Fortus, D. (Hrsg.) ; Krajcik, J. (Hrsg.) ; Neumann, K. (Hrsg.) ; Nordine, J. (Hrsg.) ; Scheff, A. (Hrsg.): *Teaching and Learning the Physics Energy Concept*. Springer International Publishing, 2014, S. 67–85
- [48] Duit, R.: Wärmevorstellungen. In: *NiU Physik/Chemie* 13 (1986), S. 30–33
- [49] Duit, R.: Alltagsvorstellungen und Physik lernen. In: Kircher, E. (Hrsg.) ; Girwidz, R. (Hrsg.) ; Häußler, P. (Hrsg.): *Physikdidaktik. Theorie und Praxis*. Springer-Verlag, 2007, S. 581–606
- [50] Tiberghien, A.: Modes and conditions of learning – an example: The learning of some aspects of the concept of heat. In: Archenhold, W. F. (Hrsg.) ; Driver, R. (Hrsg.) ; Orton, A. (Hrsg.) ; Wood-Robinson, C. (Hrsg.): *Cognitive development research in science and mathematics. Proceedings of an international seminar*. Leeds, 1980, S. 288–309
- [51] Duit, R.: Vorstellungen und Lernen von Physik und Chemie. Zu den Ursachen vieler Lernschwierigkeiten. In: *Plus Lucis* 2 (1995), S. 11–18
- [52] Duit, R. ; Kesidou, S.: Students' understanding of basic ideas of the second law of thermodynamics. In: *Research in Science Education* 18 (1988), S. 186–195
- [53] Chu, H.-E. ; Treagust, D. F. ; Shelley, Y. ; Zadnik, M.: Evaluation of Students' Understanding of Thermal Concepts in Everyday Contexts. In: *International Journal of Science Education* 34 (2012), Nr. 10, S. 1509–1534
- [54] Schecker, H. ; Theyßen, H.: Energie. Ein Konzept in allen Naturwissenschaften? In: *NiU Chemie* 18 (2007), Nr. 100/101, S. 82–85
- [55] Duit, R.: Energie. Ein zentraler Begriff der Naturwissenschaften und des naturwissenschaftlichen Unterrichts. In: *NiU Physik* 18 (2007), Nr. 101, S. 4–7
- [56] Kaper, W. H. ; Goedhart, M. J.: 'Forms of Energy', an intermediary language on the road to thermodynamics? Part I. In: *International Journal of Science Education* 24 (2002), Nr. 1, S. 81–95
- [57] Carson, E. M. ; Watson, J. R.: Undergraduate students' understanding of entropy and Gibbs free energy. In: *University Chemistry Education* 6 (2002), S. 4–12
- [58] Nilsson, T. ; Niedderer, H.: Undergraduate students' understandings of enthalpy change. In: *Chemistry Education Research and Practice* 15 (2014), S. 336–353
- [59] Carson, E. M.: *A Study of Undergraduate Students' Understanding of Selected Concepts in Chemical Thermodynamics*. London, University of London. School of Education, Diss., 2001
- [60] Sözbilir, M.: *A Study of Undergraduates' Understandings of Key Chemical Ideas in Thermodynamics / Department of Educational Studies*. 2001. – Forschungsbericht
- [61] Greenbowe, T. J. ; Meltzer, D. E.: Student learning of thermochemical concepts in the context of solution calorimetry. In: *International Journal of Science Education* 25 (2003), S. 779–800
- [62] Thomas, P. L. ; Schwenz, R. W.: College physical chemistry students' conceptions of equilibrium and fundamental thermodynamics. In: *Journal of Research in Science Teaching* 35 (1998), Nr. 10, S. 1151–1160

- [63] Carson, E. M. ; Watson, J. R.: Undergraduate students' understandings of enthalpy change. In: *University Chemistry Education* 3 (1999), Nr. 2, S. 46–51
- [64] Pinto, R. ; Couso, D. ; Gutierrez, R.: Using Research on Teacher's Transformations of Innovations to Inform Teacher Education. The Case of Energy Degredation. In: *Wiley InterScience* (2004)
- [65] Gabriela, M. ; Ribeiro, T. C. ; Maskill, R.: Reaction and spontaneity: The influence of meaning from everyday language on fourth year undergraduate's interpretations of some simple chemical phenoma. In: *International Journal of Science Education* 12 (1990), S. 391–401
- [66] Retelsdorf, J.: Energiebildung: Status und Perspektiven. In: *IPN Blätter* 1 (2012), Nr. 12, S. 1–3
- [67] GmbH, RWE S.: *Energiebildung in Deutschland. Eine Studie des Leibniz-Instituts für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik im Auftrag der RWE Stiftung*
- [68] Sefton, I. M.: *Understanding Energy / University of Sydney*. Sydney, 2004. – Forschungsbericht
- [69] Scheler, K.: Was ist Energie? Ein Physik und Chemie übergreifendes Basiskonzept zur Deutung der Energie in der Sekundarstufe I. In: *NiU Chemie* 23 (2012), Nr. 128, S. 33–37
- [70] Hilscher, H.: Energie, Arbeit, Wärme – Hausgemachte Probleme im Physikunterricht. In: *MNU* 48 (1995), Nr. 3, S. 138–144
- [71] Krug, H.: *Chemie. Experiment und Erkenntnis*. Stuttgart : J. B. Metzler, 1980
- [72] Atkins, P. ; Paula, J. de: *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2008
- [73] Huber, N. ; Habelitz-Tkotz, W.: Stolpersteine auf dem Weg zu einem naturwissenschaftlichen Energie-Konzept. In: *PdN Chemie in der Schule* 2 (2015), Nr. 64, S. 29–26
- [74] Viering, T. A.: *Entwicklung physikalischer Kompetenz in der Sekundarstufe I*. In: *Studien zum Physik- und Chemielernen*. Berlin : Logos Verlag, 2012
- [75] Millar, R.: *Teaching about energy / University of York*. York, 2005. – Forschungsbericht
- [76] Bundesrepublik Deutschland, Sekretariat der Ständigen Konferenz der Kultusminister der Länder in der (Hrsg.): *Beschlüsse der Kultusministerkonferenz. Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss*. München, Neuwied : Luchterhand. Wolters Kluwer, 2005
- [77] Kastner, R. ; Konopka, H.-P. ; Müller, R.: *Netzwerk Naturwissenschaften 5/6*. Braunschweig : Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, 2011
- [78] Bresler, S. ; Heepmann, B. ; Hörter, C. ; Lichtenberger, J. ; Muckenfuß, H. ; Klee-sattel, W. ; Lilienthal, M. ; Müller, S. ; Schopfer, H. ; Schüler, L. ; Seufert, H. ; Schröder, W.: *Natur und Technik. Naturwissenschaften*. Berlin : Cornelsen Verlag, 2012

- [79] Duit, R.: Der Energiebegriff im Physikunterricht der Sekundarstufe I. In: *NiU Physik/Chemie* 11 (1980), Nr. 80, S. 2–10
- [80] Hermann, F. ; Haas, K. ; Laukenmann, M. ; Mingirulli, L. ; Morawietz, P. ; Schmäzle, P.: *Der Karlsruher Physikkurs für die Sekundarstufe I. Band 1: Energie - Impuls - Entropie*
- [81] Baehr, H. D. ; Kabelac, S.: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2012
- [82] Mayer, R.: Die organische Bewegung im Zusammenhang mit dem Stoffwechsel. 1845. In: *Die universelle Anwendung des Prinzips vom Mechanischen Äquivalent der Wärme*. Bad Salzdetfurth : Franzbecker, 1980 (Band 2), S. 1–84
- [83] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2004
- [84] Atkins, P. ; Paula, J. de: *Physikalische Chemie*. 5. Auflage. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2013
- [85] RÖMPP-Autor: *Hauptsätze*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-00534>, Abruf: 03.2002
- [86] Leisen, J. ; Fries, D. ; Luggen-Hölscher, J.: *Energie und Entropie. Handreichung zum neuen Lehrplan Physik in der S II*. Bad Kreuznach: Pädagogisches Zentrum Rheinland-Pfalz, 1999
- [87] Rant, Z.: Exergie, ein neues Wort für technische Arbeitsfähigkeit. In: *Forschung im Ingenieurwesen* 22 (1956), Nr. 1, S. 36–37
- [88] Duit, R.: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik – ein Thema für alle Schulstufen! In: *NiU Physik/Chemie* (1987), Nr. 24, S. 4–10
- [89] Schlichting, H. J.: Energieentwertung – Ein qualitativer Zugang zur Irreversibilität. In: *PdN Physik in der Schule* 2 (2000), Nr. 49, S. 2–6
- [90] Parchmann, I. ; Bernholt, S.: Energieverständnis fördern, im Großen wie im Kleinen – Studien aus der Chemieabteilung. In: *IPN Blätter* 2 (2014), S. 5
- [91] Warren, J. W.: At what stage should energy be taught? In: *Physics Education* 21 (1986), Nr. 3, S. 154
- [92] Duit, R.: Zur Elementarisierung des Energiebegriffs. In: *NiU Physik* 2 (1991), Nr. 6, S. 12–19
- [93] Schlösser, K.: Gedanken zur Energetik im Chemieunterricht. In: *PdN Chemie in der Schule* 4 (1993), Nr. 18, S. 12–17
- [94] Kedves, F. J. ; Kovacs, L. ; Kövesdi, P.: Teaching energy in Hungarian schools: developing the concept over seven years. In: Wenham, E. J. (Hrsg.): *New Trends in Physics Teaching IV*. UNSESO, 1984, S. 106–115
- [95] Duit, R.: Should energy be illustrated as something quasi-material? In: *International Journal of Science Education* 9 (1987), Nr. 2, S. 139–145
- [96] Starauschek, E.: *Physikunterricht nach dem Karlsruher Physikkurs. Ergebnisse einer Evaluationsstudie*. Logos Verlag, 2001 (Berlin)



- [97] Starauschek, E.: Ergebnisse einer Evaluationsstudie zum Physikunterricht nach dem Karlsruher Physikkurs. In: *Zeitschrift für Didaktik der Naturwissenschaften* 8 (2002), S. 7–21
- [98] Warren, J. W.: The teaching of energy. In: *Physics Education* 261 (1991), Nr. 1, S. 8–9
- [99] Bräuer, A. ; Ernst, C. ; Hauschild, G. ; Kadow, B. ; Klein, A. ; Meyer, L. ; Reibis, B. ; Richter, H.-J. ; Saffian, K. ; Schmidt, G.-D. ; Simon, H. ; Wehser, A. ; Schmidt, G.-D. (Hrsg.) ; Wehser, A. (Hrsg.): *Chemie. Lehrbuch für die Klasse 8. Mecklenburg-Vorpommern. Gymnasium*. 1. Auflage. Berlin : peatec, 1999
- [100] Arndt, B. ; Arnold, K. ; Dietrich, V. ; Eberle, A. ; Franik, R. ; Hein, A. ; Kunze, S. ; Lüttgens, U. ; Malz, R. ; Neubacher, T. ; Peters, J. ; Rehm, H. ; Arnold, K. (Hrsg.) ; Dietrich, V. (Hrsg.): *Chemie plus. Sekundarstufe I. Ausgabe A*. 1. Auflage. Berlin : Cornelsen Verlag, 2010
- [101] Asselborn, W. ; Jäckel, M. ; Risch, K. T. ; Sieve, B.: *Chemie heute – Sekundarbereich I*. Braunschweig : Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, 2013
- [102] Freude, D. ; Snurr, R.: *Energie-Grundlagen*. <http://uni-leipzig.de/~energy/eg/09.html>, Abruf: 12.12.2013
- [103] Felber, W. ; Lohmann, D. ; Müller, I. F. ; Rübisch, G.: *Chemie. Physikalische Chemie. Chemie und Umwelt. Lehrbuch für Sekundarstufe II*. Berlin : Cornelsen Verlag, 1995
- [104] Asselborn, W. ; Jäckel, M. ; Risch, K. T.: *Chemie heute SII Gesamtband*. Braunschweig : Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, 2009
- [105] Ostwald, W.: *Chemische Energie*. Leipzig : Verlag von Wilhelm Engelmann, 1903
- [106] Ruderich, R.: *Thermodynamik für Dummies*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2012
- [107] Stierstadt, K.: *Thermodynamik. Von der Mikrophysik zur Makrophysik*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York : Springer Verlag, 2010
- [108] Finke, U. ; Schmidt, F. K.: Die Enthalpie im Unterricht: Eine nicht nur didaktische Fehlleistung. In: *MNU* 54 (2001), Nr. 7, S. 439–440
- [109] Nickel, U.: *Lehrbuch der Thermodynamik. Eine verständliche Einführung*. Erlangen : PhysChem Verlag, 2011
- [110] Herrmann, F. ; Job, G.: *Altlasten der Physik. Chemische Energie*. <http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/altlast/31.pdf>, Abruf: 19.02.2018
- [111] Schmidt, F. K.: Energie oder Enthalpie. In: *PdN Chemie in der Schule* 4 (2005), Nr. 54, S. 40–44
- [112] Tausch, M. ; Wachtendonk, M. von: *Chemie*. Bamberg : C.C. Buchners Verlag, 1996
- [113] Asselborn, W. ; Jäckel, M. ; Risch, K. T.: *Chemie heute. Kontextorientierter Ansatz*. Braunschweig : Bildungshaus Schulbuchverlage, 2010
- [114] Tausch, M.: Aktivierungsenergie – was ist das? In: *PdN Chemie in der Schule* 1 (1985), Nr. 34, S. 33–40

- [115] Dickerson, R. E. ; Geis, I.: *Chemie. Eine lebendige und anschauliche Einführung*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 1986
- [116] Riedel, E.: *Anorganische Chemie*. 4. Auflage. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1999
- [117] Arnold, K. ; Brandl, H. ; Dietrich, V. ; Franik, R. ; Lüdtke, N. ; Raschke, D.: *Chemie plus. Gymnasium. Klasse 7. Nordrhein-Westfalen*. Berlin : Volk und Wissen Verlag, 2000
- [118] Gietz, P. ; Jung, U. ; Knetsch, R. ; Lehmacher, W. ; Peppmeier, R. ; Schäpers, B. ; Wald-Schillings, I. ; Weizel, B. ; Zetzl, S.: *Prisma Chemie. Differenzierende Ausgabe mit CD-ROM*. Stuttgart : Ernst Klett Verlag GmbH, 2013
- [119] Holleman, A. F. ; Wiberg, E. ; Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2007
- [120] Kirks, H.-D. ; Tegen, H.: *Erlebnis Chemie*. Braunschweig : Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH, 2013
- [121] *DIN 32642. Symbolische Beschreibung chemischer Reaktionen*. Berlin : Beuth, 1992
- [122] RÖMPP-Autor: *Heßscher Satz*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-01048>, Abruf: 15.08.2014
- [123] Köhler-Krützfeld, A. ; Christmann, K.: Dem Begründer der Thermochemie Hermann Heinrich Hess zu 150. Todestag. In: *CHEMKON* (2000), Nr. 4, S. 193–197
- [124] Arnold, K. ; Dietrich, V. ; Eberle, A. ; Grimmer, A. ; Jenckel, A. ; Karohs, B. ; Lüttgens, U. ; Malz, R. ; Peters, J. ; Schäfer, S. ; Teichert, B. ; Tischendorf, K.: *Chemie Oberstufe*. Berlin : Cornelsen Verlag, 2011
- [125] RÖMPP-Autor: *Temperatur*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-20-00598>, Abruf: 09.09.2014
- [126] Engel, T. ; Reid, P.: *Physikalische Chemie*. München : Pearson Studium, 2006
- [127] Collin, C.: *Chemie fürs Leben – neue Unterrichtskonzeptionen für chemische Aspekte im Naturwissenschaftsunterricht in der Orientierungsstufe und für den Chemieanfängerunterricht*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 2008
- [128] DUDEN: *Wärme, die*. <http://www.duden.de/rechtschreibung/Waerme>, Abruf: 26.05.2014
- [129] Nowitzki-Grimm, S.: *Kalorie*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-00354>, Abruf: 26.05.2014
- [130] Nowitzki-Grimm, S.: *Joule*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-10-00168>, Abruf: 26.05.2014
- [131] Job, G. ; Rüffler, R.: *Physikalische Chemie. Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Wiesbaden : Vieweg + Teubner Verlag, 2011
- [132] Gräber, W. ; Storck, H.: Die Entwicklungspsychologie Jean Piagets als Mahnerin und Helferin des Lehrers im naturwissenschaftlichen Unterricht. In: *MNU* 37 (1984), S. 193 ff.

- [133] Hufner, J. ; Lohken, R.: Entropie in der Schule. In: *MNU* 64 (2011), Nr. 4, S. 217–223
- [134] Herrmann, F.: Zu: 'Entropie in der Schule'. In: *MNU* 64 (2011), Nr. 6, S. 371–373
- [135] Melle, I. ; Flintjer, B. ; Jansen, W.: Zur Geschichte der Triebkraft chemischer Reaktionen. In: *PdN Chemie in der Schule* 42 (1993), Nr. 2, S. 2–5
- [136] Helmholtz, H. v.: *Die Thermodynamik chemischer Vorgänge*. Leipzig : J. A. Barth, 1882 (2)
- [137] Melle, I.: *Chemische Energetik im Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe. Ein neues experimentelles Konzept*. Oldenburg, Universität Oldenburg, Diss., 1993
- [138] Melle, I. ; Flintjer, B. ; Jansen, W.: Chemische Energetik – Neues experimentelles Konzept zur Behandlung in der gymnasialen Oberstufe. In: *PdN Chemie in der Schule* 42 (1993), Nr. 2, S. 5–14
- [139] Witt, A. ; Flint, A.: *Chemie fürs Leben – Elektrochemie. 3. Konzeptbaustein: Elektron meets energy. Eine Einführung in die quantitativen Beziehungen der Elektrochemie*. [https://www.didaktik.chemie.uni-rostock.de/fileadmin/uni-rostock/Alle\\_MNF/Chemie\\_Didaktik/Forschung/Elektrochemie/Elektrochemie3.pdf](https://www.didaktik.chemie.uni-rostock.de/fileadmin/uni-rostock/Alle_MNF/Chemie_Didaktik/Forschung/Elektrochemie/Elektrochemie3.pdf), Ab-ruf: 20.03.2018
- [140] Jürgensen, F.: Ein Erklärungskonzept der Triebkraft chemischer Reaktionen. In: *CHEMKON* (1998), Nr. 3, S. 121
- [141] Freienberg, Julia: *Chemie fürs Leben – ein neuer Ansatz für den Chemieunterricht am Beispiel der Behandlung von Säuren, Laugen und Salzen in der Sekundarstufe I sowie Anknüpfungsmöglichkeiten für die Sekundarstufe II*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 2002
- [142] Rossow, M.: *Chemie fürs Leben – eine neue Unterrichtskonzeption von der Einführung der Oxidationsreaktionen bis zur Erweiterung des Redox-Begriffes und Anknüpfungspunkte für die Sekundarstufe II*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 2007
- [143] Berg, H. C.: Genetische Modelle. In: *Lehrkunstwerkstatt II. Lehrkunst und Schulvielfalt*. Neuwied : Luchterhand, 1995, S. 349–360
- [144] Schaub, H. ; Zenke, K. G.: *Wörterbuch zur Pädagogik*. München : DTV, 1995
- [145] Schmidt, S. ; Parchmann, I.: Schülervorstellungen - Lernhürde oder Lernchance? In: *PdN Chemie in der Schule* 60 (2011), Nr. 3, S. 15–19
- [146] Möller, K.: Genetisches Lernen und Conceptual Change. In: Kalhert, J. (Hrsg.): *Handbuch Didaktik des Sachunterrichts*. Bad Heilbrunn : Klinkhardt Verlag, 2007, S. 258–266
- [147] Carey, S.: *Conceptual Change in Childhood*. Cambridge : Mit Press Ltd., 1987
- [148] Posner, G. J. ; Strike, K. A. ; Hewson, P. W. ; Gertzog, W. A.: Accommodation of a scientific conception: Towards a theory of conceptual change. In: *Science Education* 66 (1982), Nr. 2, S. 211–227
- [149] Pintrich, P. R. ; Marx, R. W. ; Boyle, R. A.: Beyond cold conceptual change: The role of motivational beliefs and classroom contextual factors in the process of conceptual change. In: *Review of Educational Research* 63 (1993), Nr. 2, S. 167–199

- [150] Hewson, P. W. ; Hewson, M. G.: The status of students' conceptions. In: Duit, R. (Hrsg.) ; Goldberg, F. (Hrsg.) ; Niedderer, H. (Hrsg.): *Research in Physics Learning: Theoretical Issues and Empirical Studies : Proceedings of an International Workshop Held at the University of Bremen*. Kiel : IPN, 1991, S. 59–73
- [151] Vosniadou, S. ; Brewer, W. F.: Mental Models of the Earth: A Study of Conceptual Change in Childhood. In: *Cognitive Psychology* 24 (1992), S. 535–585
- [152] Rossow, M. ; Flint, A.: Die 'Erweiterung' des Redox-Begriffs mit Stoffen aus dem Alltag. Ein Vorschlag für einen Konzeptwechsel anhand der Untersuchung handelsüblicher Batterien. In: *CHEMKON* 16 (2009), Nr. 2, S. 83–89
- [153] Anscheit, K.: *Chemie fürs Leben – Eine neue Unterrichtskonzeption für die Behandlung der Organischen Chemie in der Sekundarstufe I*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 2013
- [154] Reinke, A.: *Von der Teilchenvorstellung zum differenzierten Atommodell*. – unveröffentlichte Dissertation
- [155] Ehlert, M.: *Vorstellungen und innere Modelle der Schüler von Stoffen und Stoffumwandlungen im Chemieanfangsunterricht*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 1990
- [156] Sommerfeld, H.: Energieumsatz im einfachen abfallfreien Experiment. In: *PdN Chemie in der Schule* 3 (2001), Nr. 50, S. 6
- [157] Schmidt, H.-J.: A label as a hidden persuader: chemists' neutralization concept. In: *International Journal of Science Education* 13 (1991), Nr. 4, S. 459–471
- [158] Venke, S.: Temperaturmessung beim Lösen von Kupfer(II)-sulfat. In: *NiU Chemie* 116 (2010), S. 49
- [159] Häusler, P. ; Rampf, H. ; Reichelt, R.: *Experimente für den Chemieunterricht*. München : Oldenburg Verlag GmbH, 1991
- [160] Frühauf, D. ; Tegen, H.: *Blickpunkt Chemie*. Hannover : Schroedel Verlag GmbH, 2002
- [161] Reinke, A. ; Flint, A.: Das 'Kugelwolken-Modell' – ein Klassiker neu belebt!? In: *CHEMKON* 23 (2016), Nr. 2, S. 59–63
- [162] Anscheit, K. ; Flint, A.: 'Schlagende Wetter' oder: Die Ad- und Desorption gasförmiger Kohlenwasserstoffe an bzw. von Aktivkohle. In: *CHEMKON* 21 (2014), Nr. 3, S. 139–142
- [163] Witt, A.: *Elektrochemie – Ein neues Konzept zur schulischen Behandlung des Themas Elektrochemie*. Rostock, Universität Rostock, Diss., 2012
- [164] STATIS, D.: *Statistisches Bundesamt. Konsumausgaben*. [https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesellschaftStaat/EinkommenKonsumLebensbedingungen/Konsumausgaben/Tabellen/PrivaterKonsum\\_D\\_LWR.html;jsessionid=3E4557E3AE97047ECC2935BDC8D0F39E.cae2](https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesellschaftStaat/EinkommenKonsumLebensbedingungen/Konsumausgaben/Tabellen/PrivaterKonsum_D_LWR.html;jsessionid=3E4557E3AE97047ECC2935BDC8D0F39E.cae2)
- [165] Ziesing, H.-J.: Energieverbrauch und Energieeinsparung. In: *Informationen zur politischen Bildung* (2013), Nr. 319, S. 8–15

- [166] STATIS, D.: *Statistisches Bundesamt. Erzeugung*. <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/Energie/Erzeugung/Tabellen/Bruttostromerzeugung.html>
- [167] Jansen, W. ; Melle, I.: *Handbuch der experimentellen Chemie. Sekundarbereich II. Band 7. Chemische Energetik*. Köln : Aulis Verlag Deubner, 2007
- [168] Meister, E.: *Grundpraktikum Physikalische Chemie: Theorie und Experimente*. Zürich : UTB GmbH, 2012 (2. Auflage)
- [169] Maier, W.F.: *Infrarot-Thermographie*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-02372>, Abruf: 02.2014
- [170] Grötzebauch, H.: *Versuche zur Thermodynamik*. Berlin: Freie Universität Berlin, 2014
- [171] Strahl, A. ; Müller, R.: *Was passiert eigentlich, wenn ich mal keinen Lüfter auf meinem Prozessor habe? – Versuche mit der Wärmebildkamera*. Braunschweig: Didaktik der Physik TU Braunschweig, 2009
- [172] Fricke, H. ; Stevens, H. ; Rottmann-Meyer, M.-L.: *Praxismappe zum 3N-Energiekoffer*. [https://www.3-n.info/media/4\\_Downloads/pdf\\_WssnSrcv\\_Srcv\\_Energiekoffer\\_PraxisMappe2.pdf](https://www.3-n.info/media/4_Downloads/pdf_WssnSrcv_Srcv_Energiekoffer_PraxisMappe2.pdf)
- [173] Urhammer: *Wärmeleitungsapparat*. <http://www.urhammer.de/waermeleitungsgeratSeite>
- [174] Urhammer: *Wärmeleitungsapparat*. <http://www.urhammer.de/waermeleitungsap-br-at>
- [175] Baulinks: *Wärmeleitzahlen*. <https://www.baulinks.de/baumaterial/lambda-werte-waermeleitzahl-waermeleitfaehigkeit-waermedaemmung.php>
- [176] Reichelt-Chemietechnik: *Polyethylen*. <https://www.rct-online.de/de/HmswGlossar/detail/id/14>
- [177] Spektrum: *Wärmeleitfähigkeit*. <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/waermeleitfaehigkeit/15386>
- [178] Lide, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90. Auflage. CRC Press, 2010
- [179] Jansen, W.: Die Erklärung der Brownschen Bewegung durch Einstein, Smoluchowski und Perrin. In: *CHEMKON* 12 (2005), Nr. 4, S. 174–179
- [180] Conatex: *Konvektionsrohr*. [https://www.conatex.com/catalog/physik\\_lehrmittel/kalorik/warmekaeqdehnung\\_kalorik/product-konvektionsrohr/sku-1102036#.WlCuYduX8nU](https://www.conatex.com/catalog/physik_lehrmittel/kalorik/warmekaeqdehnung_kalorik/product-konvektionsrohr/sku-1102036#.WlCuYduX8nU)
- [181] Martini, V.: *Brownsche Bewegung – Experimente zu Einsteins Theorie*. [http://www.schul-physik.de/downloads/Martini\\_Bonn.pdf](http://www.schul-physik.de/downloads/Martini_Bonn.pdf), Abruf: 2005
- [182] Malun: *Yawcam*. <http://www.yawcam.com>
- [183] Parchmann, I. ; Ledwig, G. ; Herzog, S.: Der Energie auf der Spur. Energetische Phänomene rund ums Wasser. In: *NiU Chemie* (2016), Nr. 153, S. 38–41

- [184] Latzel, G.: Die Erstarrungswärme oder 'Das vergessliche Salz'. In: *PdN Chemie in der Schule* 4 (2001), Nr. 50, S. 23–25
- [185] Wagner, W.: *Demonstration der Erstarrungswärme von Wasser*. [http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/chembox/t\\_erstarr/t\\_erstarr\\_h2o.htm](http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/chembox/t_erstarr/t_erstarr_h2o.htm), Abruf: 17.03.2014
- [186] Schmidt, B. ; Schmidkunz, H.: Wasser als Wärmespeicher. Anwendungsbeispiele und schulische Möglichkeiten. In: *NiU Chemie* 116 (2010), S. 16–19
- [187] Lohrie, R. ; Brand, B.-H.: Faszinierende Experimente – Teil 2: Wärme, die aus dem Kunststoffbeutel kommt. In: *PdN Chemie in der Schule* 1 (1991), Nr. 40, S. 36
- [188] Najdoski, M.: Kristallisation einer übersättigten Natriumacetat-Lösung. In: *MNU* 59 (2006), Nr. 4, S. 240–242
- [189] Kometz, A.: *Das Projekt Chemobil – (Chemie)Lernen für Lehrer und Schüler*. Oldenburg: Carl von Ossietzky Universität, 2005
- [190] Häberlein, S. ; Pfeifer, P.: Experimente zum Thema 'Taschenwärmer'. In: *NiU Chemie* 16 (2005), Nr. 85, S. 49
- [191] Schmidkunz, H.: Gitterenergie als Wärmequelle. In: *NiU Chemie* 116 (2010), S. 32–35
- [192] Schmidkunz, H.: Endotherme chemische Reaktionen. In: *NiU Chemie* 4 (1993), Nr. 118, S. 26–28
- [193] Clauss, W. ; Clauss, C.: *Humanbiologie kompakt*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2009
- [194] Flint, A.: *Chemische Schulexperimente. Skript zum Praktikum*. Rostock : Universität Rostock, 2017
- [195] Vries, T. de ; Paschmann, A.: Resublimation – die faszinierende Bildung von Raureif. In: *CHEMKON* 11 (2004), Nr. 4, S. 185–190
- [196] Kaufmann, I. ; Menzel, P.: Chemie mit Mikrowelle. Neue Möglichkeiten und Wege. In: *PdN Chemie in der Schule* 2 (2007), S. 31–34
- [197] Lühken, A.: Ordentlich eingeheizt! Von der 'Küchenchemie' des Energieeintrags durch Mikrowellenstrahlung. In: *NiU Physik/Chemie* 18 (2007), Nr. 100/101, S. 88–91
- [198] Feitknecht, W. ; Durtschi, A.: Über pyrophores Eisen. In: *Helvetica Chimica Acta* 47 (1964), S. 174–181
- [199] Haupt, P. ; Hahn, M.: Pyrophores Eisen - eine experimentelle Projektaufgabe. In: *PdN Chemie in der Schule* 10 (1993), S. 395–363
- [200] Sitzmann, H.: *Pyrophore*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-05233>
- [201] Roesky, H.W. ; Möckel, K.: *Chemische Kabinettstücke*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994
- [202] Wiehoczec, D.: *Versuch: Pyrophores Eisen*. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/auto/a-v-ko02.htm>, Abruf: 15.06.2007

- [203] Stäudel, L. ; Wöhrmann, H.: Pyrophores Eisen. In: *NiU Chemie* 18 (2008), S. 51–52
- [204] Hildebrandt, J.-P. ; Bleckmann, H. ; Homber, U.: *Penzlin – Lehrbuch der Tierphysiologie*. Berlin : Springer Spektrum, 2015
- [205] Bund-Hessen: *Ist kein Wurm und glüht auch nicht wirklich: Das Glühwürmchen*. [http://www.bund-hessen.de/themen\\_und\\_projekte/natur\\_und\\_artenschutz/natur\\_erleben/g/gluehwuermchen/](http://www.bund-hessen.de/themen_und_projekte/natur_und_artenschutz/natur_erleben/g/gluehwuermchen/)
- [206] Wagner-Klemmer, C.: *Luminol*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-01751>, Abruf: 05.2005
- [207] Jahns, M. ; Bernhard, S.: Chemie der Forensik – Blutnachweise im Schülerexperiment. In: *CHEMKON* 18 (2011), Nr. 2, S. 83–85
- [208] Sadrzadeh, S.M. ; Graf, E. ; Panter, S.S. ; Hallaway, P.E. ; Eaton, J.W.: Hemoglobin – A biologic fenton reagent. In: *Journal of Biological Chemistry* 259 (1984), S. 14354–14356
- [209] Heuser, K. ; Oehmen, M. ; Kuehner, N.: *Wirkung des Spülmittels Fit auf die Luminol-Fluoreszenz*. Sachverständigenbüro International Forensic Research and Consulting. Archiv für Kriminologie 217, 2006
- [210] Wagner, G. ; Kratz, M.: *Chemie in faszinierenden Experimenten*. Köln : Aulis Verlag Deubner, 2005
- [211] Brandl, H. ; Albrecht, S. ; Haufe, M.: Neue Experimente zur Chemilumineszenz. In: *Chemie in unserer Zeit* 6 (1990), S. 303–305
- [212] Wiechoczek, D.: *Versuch: Blutnachweis mit Luminol*. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/energie/v-blutnw.htm>, Abruf: 01.12.2015
- [213] Brandl, H. ; Weiss, D. ; Albrecht, S.: Chemolumineszenz mit Haushaltschemikalien. Percarbonate als Oxidationsmittel. In: *MNU* 64 (2011), Nr. 3, S. 160–165
- [214] Weiß, D.: *Luminol*. <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/Luminol.htm>, Abruf: 13.05.2015
- [215] Weiß, D.: *Chemilumineszenz mit Luminol*. <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/Luminol.htm>, Abruf: 08.12.2015
- [216] Rossmann: *DanKlorix Hygiene-Reiniger Original*. <http://www.rossmannversand.de/produkt/5265/dan-klorix-hygiene-reiniger-original.aspx>, Abruf: 13.04.2015
- [217] Brandl, H.: Von Leuchtsteinen und Knicklichtern - Über die Faszination des kalten Lichtes. In: *PdN Chemie in der Schule* 50 (2001), Nr. 5, S. 16–21
- [218] Tausch, M.: *Kalte Weißglut*. [http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/chemie2000/experiments/chemolumineszenz/kalte\\_weissglut/index.html](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/chemie2000/experiments/chemolumineszenz/kalte_weissglut/index.html), Abruf: 04.01.2016
- [219] Schneider, H. W.: A new, long-lasting luminol chemiluminescent cold light. In: *Journal of Chemical Education* 47 (1970), Nr. 7, S. 519–522
- [220] Grabow, H. ; Witt, A. ; Flint, A.: Der 'Messmo' – ein idealer 'Anzeiger' für kleine Stromstärken und Spannungen zum Selbstbau. In: *CHEMKON* 22 (2015), Nr. 3, S. 125–129

- [221] Bäumer, S.: *[How2] Batterie selber bauen!* <http://www.kondensatorschaden.de/2014/03/09/how2-batterie-selber-bauen/>, Abruf: 09.03.2014
- [222] Campbell, N. A. ; Reece, J. B.: *Biologie*. München : Pearson Education Deutschland, 2009
- [223] Vries, T. de: Vitamintabletten einmal anders. Fünf Varianten einer Reaktion. In: *CHEMKON* (2002), Nr. 3, S. 144–145
- [224] Schmidkunz, H.: Energie bei chemischen Reaktionen. Endotherme und exotherme Reaktionen mit kristallinen Substanzen. In: *NiU Chemie* (2011), Nr. 121, S. 29–32
- [225] Rentzsch, W.: Freihandexperimente. In: *Plus Lucis* 1 (2000), S. 37–39
- [226] Büttner, D.: Aktivierungsenergie und Reaktionswärme. In: *NiU Chemie* (2005), Nr. 85, S. 4–7
- [227] Martin, C. ; Vries, T. d.: Chemie der Wunderkerze – ein Thema nicht nur in der Weihnachtszeit. In: *CHEMKON* 1 (2004), S. 13–20
- [228] Schmidkunz, H. ; Heumann, F.: Leuchtende Sterne – Die Herstellung von Wunderkerzen. In: *NiU Chemie* 108 (2008), S. 13–15
- [229] Leiber, C.-O.: *Zündhölzer*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-26-00619>
- [230] Korn-Müller, A.: *Da stimmt die Chemie: Wissenswertes aus dem Reich der Moleküle*. Rowohlt Verlag GmbH, 2012
- [231] RÖMPP-Autor: *Stahlwolle*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-03704>
- [232] Wiechoczek, D.: *Chemie mit Stahlwolle*. [http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/07\\_03.htm](http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/07_03.htm)
- [233] Wagner, W.: *Verbrennen von Stahlwolle*. [http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/standard/0414\\_stahlwolle.htm](http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/standard/0414_stahlwolle.htm)
- [234] Venke, S. ; Busker, M.: Alles nur Eisen. Betrachtung von Reaktionsbedingungen und energetische Folgen. In: *NiU Chemie* 153 (2016), S. 42–45
- [235] Schneider, S.: *Knallerbsen*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-01293>. Version: 2006
- [236] *Silberfulminat*. <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/silberfulminat/8463>. Version: 1998
- [237] Singh, K. ; Palkar, G. D.: Solid-phase Reactions in Silver Fulminate. In: *Journal of the Chemical Society* 1 (1965), S. 1474–1478
- [238] Obendrauf, V. ; Zilles, P.: Silber aus Knallerbsen. Von einer Verbindung zum Element. In: *PdN Chemie in der Schule* 3 (2003), Nr. 52, S. 29–31
- [239] Singh, K.: Acta Crystallogr. In: *Journal of Chemical Society* (1959), S. 459–461
- [240] Britton, D. ; Dunitz, J. D.: Acta Crystallogr. In: *Journal of Chemical Society* (1965), S. 662–668



- [241] Collins, P. H. ; Holloway, K. J.: A Reappraisal of Silver Fulminate as a Detonant. In: *Propellants and Explosives* 3 (1978), S. 159–162
- [242] Lancaster, R. R.: *Fireworks. Principles and Practice*. New York : Chemical Publishing Co., 1992
- [243] Wilms, N.: Die Chlorknallgasreaktion. In: *NiU Physik/Chemie* (1997), S. 364–366
- [244] Siegen, Universität: *Chlorknallgas-Reaktion*. <http://www2.uni-siegen.de/~pci/versuche/v51-1.html>
- [245] Schweinem, J.: Kunststoffe der Brillenoptik im Wandel der Zeit. In: *DOZ* (2000)
- [246] Full, R.: Die quantitative Chlorwasserstoff-Synthese in der Einwegspritze. Eine neue und einfache Variante zur experimentellen Herleitung des Molekülbegriffs. In: *PdN Chemie in der Schule* 44 (1995), Nr. 8, S. 20–24
- [247] Obendrauf, V.: Chlorknallgas – verlässlich und sicher. Ein historischer Versuch im neuen Low-Cost-Design. In: *Chemie und Schule* 01 (2007), S. 3–17
- [248] Nick, S. ; Parchmann, I. ; Demuth, R. ; Zander, H. (Hrsg.): *Chemisches Feuerwerk – 50 effektvolle Schauversuche*. Köln : Aulis Verlag Deubner, 2001
- [249] Dütsch, H.: *Chlorknallgas Zünder*. <http://www.vsn-shop.ch/produkte/chlorknallgas-zünder/>
- [250] Obendrauf, V.: Experimente mit Gasen Chemie mit Gasen im Minimaßstab. In: *Chemie in unserer Zeit* (1996), Nr. 3, S. 118–125
- [251] DUDEN: *Kalorimetrie*. <http://www.duden.de/rechtschreibung/Kalorimetrie>
- [252] RÖMPP-Autor: *Kalorimetrie*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-00357>
- [253] Universität Bayreuth: *Kalorimetrie*. Version: 2012. <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/kalorimetrie/kalorimetrie.htm>. 2012. – Forschungsbericht
- [254] Universität Darmstadt: *Physikalisches Grundpraktikum*. Abteilung Wärmelehre. Anlage zu kalorimetrischen Versuchen. Version: 2012. [https://www.physik.tu-darmstadt.de/media/fachbereich\\_physik/phys\\_studium/phys\\_studium\\_bachelor/phys\\_studium\\_bsc\\_praktika/phys\\_studium\\_bsc\\_praktika\\_gp/phys\\_studium\\_bsc\\_praktika\\_gp\\_waermelehre/w0/w0.pdf](https://www.physik.tu-darmstadt.de/media/fachbereich_physik/phys_studium/phys_studium_bachelor/phys_studium_bsc_praktika/phys_studium_bsc_praktika_gp/phys_studium_bsc_praktika_gp_waermelehre/w0/w0.pdf). Darmstadt, 2012. – Forschungsbericht
- [255] GmbH, Rommelsbacher E.: *Reisetauchsieder Edelstahl*. [http://www.rommelsbacher.de/fileadmin/datenblaetter/deutsch/Datenblatt\\_RTG\\_351.pdf](http://www.rommelsbacher.de/fileadmin/datenblaetter/deutsch/Datenblatt_RTG_351.pdf), Abruf: 13.09.2016
- [256] GmbH, Rommelsbacher E.: *ROMMELSBACHER RT 350*. [https://www.amazon.de/dp/B000KPS6LA/ref=sr\\_ph?ie=UTF8&qid=1473766446&sr=1&keywords=rommelsbacher+tauchsieder](https://www.amazon.de/dp/B000KPS6LA/ref=sr_ph?ie=UTF8&qid=1473766446&sr=1&keywords=rommelsbacher+tauchsieder), Abruf: 13.09.2016
- [257] Erbrecht, R. ; Felsch, M. ; König, H. ; Kricke, W. ; Martin, K. ; Pfeil, W. ; Winter, R. ; Wörstenfeld, W.: *Das große Tafelwerk interaktiv. Formelsammlung für die Sekundarstufen I und II*. Berlin : Cornelsen Verlag, 2012
- [258] Behler, A.: *Vergällungsmittel*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-22-00441>

- [259] Chemgapedia: *Brennwert*. <http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/brennwert.glos.html>
- [260] Amann, W. ; Eisner, W. ; Gietz, P. ; Maier, J. ; Schierle, W. ; Stein, R.: *Elemente Chemie II. Unterrichtswerk für die Sekundarstufe II*. Stuttgart : Ernst Klett Verlag GmbH, 1989
- [261] Melle, I. ; Jansen, W.: Einfaches Kalorimeter zur Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Kohlenstoff. In: *PdN Chemie in der Schule* 2 (1993), Nr. 42, S. 20–22
- [262] Narodoslawsky, M.: *Holzkohle*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-01660>, Abruf: 20.12.2016
- [263] Uschner, J.: *Süßwaren – Überblick, wesentliche Inhaltsstoffe und Untersuchungen an ausgewählten Beispielen*. Rostock, Universität Rostock, Diplomarbeit, 2010
- [264] e.V., Zukunft E.: *Auf große Fahrt – mit Erdgas im Tank*. <https://www.erdgas.info/erdgas-mobil/erdgas-tankstellen/>
- [265] Gas-Tankstellen: *Umstieg auf Gas: Lohnt sich das?* <http://gas-tankstellen.de>
- [266] Adolf, J. ; Balzer, C. ; Joedicke, A. ; Schabla, U.: *Shell Flüssiggas-Studie*. Hamburg: Shell Deutschland, 2015
- [267] e.V., Deutscher Verband F.: *Autogas: Alternativ Tanken leicht gemacht*. <https://www.dvfg.de/fahren-mit-fluessiggas/autogas-tankstellen>
- [268] Handelsblatt: *Die Zukunft kommt aus Wuppertal*. <http://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/wasserstoff-tankstellen-der-marktfuehrer-macht-nicht-mit/13745674-3.html>
- [269] Grofe, T.: *Verbrennungsenthalpien von Ergas, Autogas und Wasserstoff..* – Lehrerfortbildung in Rostock. 2015
- [270] Lehrmittel, Leybold: *Kalorimeter für Gase*. [www.leybold-shop.de](http://www.leybold-shop.de)
- [271] Sharygin, A. V. ; Wood, R. H.: Volumes and heat capacities of aqueous solutions of hydrochloric acid at temperatures from 298,15 K to 623 K and pressures to 28 MPa. In: *Journal of Chemical Thermodynamics* (1997), Nr. 29, S. 125–148
- [272] Schmidkunz, H.: Das Streben nach Unordnung als treibende Kraft bei chemischen Reaktionen. In: *NiU Physik/Chemie* (1987), Nr. 24, S. 31–35
- [273] Schmidkunz, H.: Neue spontane endotherme Reaktionen kristalliner Substanzen. In: *CHEMKON* 9 (2002), Nr. 4, S. 175–178
- [274] Peper-Bienzeisler, R. ; Fickenfrerichs, H. ; Jansen, W.: Neutralisationsenthalpien – Warum sind sie so verschieden? In: *CHEMKON* 19 (2012), Nr. 1, S. 21–28
- [275] Obendrauf, V.: Der Lackentferner in der Filmdose – ein Explosionsgrenzen-Experiment im Low-Cost-Design. In: *Chemie in der Schule* 46 (1999), Nr. 4, S. 221–224
- [276] Rossow, M. ; Flint, A.: *Chemie fürs Leben am Beispiel von Kerzen, Oxi-Reiniger und Campinggas*. [http://www.didaktik.chemie.uni-rostock.de/fileadmin/MathNat\\_Chemie\\_Didaktik/Downloads/Kerzen\\_Oxi-Reiniger\\_und\\_Campinggas.pdf](http://www.didaktik.chemie.uni-rostock.de/fileadmin/MathNat_Chemie_Didaktik/Downloads/Kerzen_Oxi-Reiniger_und_Campinggas.pdf), Abruf: 20.01.2017

- [277] Obendrauf, V.: Feuerzeugbenzin im Arbeitstakt. Mini-Explosionen in der Filmdose. In: *Chem. Sch. (Salzbg.)* 15 (2000), Nr. 3, S. 8–12
- [278] Michael, H.: *Deospray verursacht Erfrierung 1. Grades*. <http://www.aerztezeitung.de/medizin/krankheiten/haut-krankheiten/article/627082/deospray-verursacht-erfrierung-1-grades.html>, Abruf: 13.10.2016
- [279] Schmidkunz, H. ; Lindemann, H.: *Das forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren. Problemlösen im naturwissenschaftlichen Unterricht*. Hohenwarsleben : Westarp Wissenschaften, 1992
- [280] Zach-Polt, V.: *Erhebung des Potenzials für eine Materialeinsparung am Beispiel von drei Verpackungstypen*. Wien, Universität Wien, Diplomarbeit, 2010. [http://othes.univie.ac.at/10925/1/2010-08-13\\_0306839.pdf](http://othes.univie.ac.at/10925/1/2010-08-13_0306839.pdf), Abruf: 05.12.2016
- [281] Melle, I.: Druck-Volumen-Arbeit im Schulversuch. In: *CHEMKON* (1997), Nr. 3, S. 137–138
- [282] Khammas, A.: *Parabolspiegel-Anlagen*. [http://www.buch-der-synergie.de/c\\_neu\\_html/c\\_04\\_32\\_sonne\\_hochtemperatur\\_dish.htm](http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_04_32_sonne_hochtemperatur_dish.htm), Abruf: 01.02.2018
- [283] Schulz, D. ; Schulz, K.: Energiequellen und Kraftwerke. In: *Informationen zur politischen Bildung* (2013), Nr. 3, S. 16–32
- [284] Eagle: *Motore di Stirling*. [www.stock.adobe.com](http://www.stock.adobe.com), Abruf: 01.02.2018
- [285] Steininger, R. ; Lembens, A.: Concept Cartoons zum Thema Redoxreaktionen. In: *PdN Chemie in der Schule* 3 (2011), S. 26–29
- [286] Altmayer, W. ; Dietrich, T. ; Keßler, A. ; Kirsch, W. ; Kraft, L. ; Nickel, H. ; Oswald, D. ; Reiner, M. ; Schlenger, T. ; Schlettsig, M. ; Sprau, M. ; Volz, G. ; Walory, M. ; Weber, D.: *Salter's Chemie. Chemical Ideas. Deutsche Ausgabe*. Braunschweig : Bildungshaus Schulbuchverlage, 2012
- [287] GmbH, TIGA-MED D.: *Sofort-Kälte-Kompresse*. <http://shop.tigamed.de/TIGAMED-p170h31s39-Sofort-Kaelte-Kompre.html>, Abruf: 21.11.2016
- [288] Gasteiger, J. ; Schunk, A.: *Kältekompressen*. <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/phasen/loesung5.html>, Abruf: 08.08.2017
- [289] Dauerbrot: *selbsterhitzende Mahlzeiten*. <https://www.dauerbrot.de/index.php/selbsterhitzende-mahlzeiten.html>, Abruf: 21.11.2017
- [290] Gestis-Stoffdatenbank: *Lithiumchlorid*
- [291] Stanislaw, M.: *Perpetuum mobile*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1976
- [292] D'ans, J. ; Lax, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Berlin, Göttingen, Heidelberg : Springer-Verlag, 1949
- [293] whitzer: *einfacher selbstgebauter Magnetrührer*. <https://www.youtube.com/watch?v=2Qqex2iqszl>, Abruf: 08.08.2016
- [294] mopatin: *How to Build a Magnetic Stirrer*. [https://www.youtube.com/watch?v=yaE\\_zrVMvk](https://www.youtube.com/watch?v=yaE_zrVMvk), Abruf: 08.08.2016

- [295] Froidebise, I.: *Antrieb für Rührstäbchen. DIY-Anleitung für ein Rührwerk fürs Hobby-Labor.* <https://www.supermagnete.de/Magnetanwendungen/Antrieb-fuer-Ruehrstaebchen>, Abruf: 08.08.2016
- [296] Lide, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 89. Auflage. CRC Press, 2008