

Die vorliegende Arbeit wurde erstellt in der Zeit von Juli 1998 bis einschließlich Dezember 2001 im Lehrbereich Didaktik der Chemie im Fachbereich Chemie unter Betreuung von Herrn Prof.Dr.Schmidkunz.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Schmidkunz für die mir gewährte freundliche und umsichtige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

1. Gutachter: Prof. Dr .H. Schmidkunz
2. Gutachter: Prof. Dr. B. Ralle
3. Gutachter: Prof. Dr. W. Spies

**Inhaltliche und methodische Gestaltung des Themas  
„Energetik bei chemischen Umsetzungen unter besonderer  
Berücksichtigung spontaner, endothermer chemischer  
Reaktionen in der Ausbildung von Chemielaboranten im  
dualen System**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Pädagogik ( Dr. paed. )

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund vorgelegt von  
Inge Frigge-Hagemann

## Inhaltsverzeichnis

### TEIL I: Fachliche Grundlagen zur Energetik und eigene Untersuchungen

	Seite
1 Einleitung.....	2
1.1 Die Deutung der Triebkraft chemischer Reaktionen .....	2
1.2 Geschichtliche Grundlagen.....	2
2 Ziel der Arbeit.....	3
3 Bisherige Ergebnisse.....	4
4 Neue Untersuchungen.....	4
4.1 Die Untersuchungsmethode.....	4
4.1.1 • für qualitative Untersuchungen.....	4
4.1.2 • für quantitative Untersuchungen .....	6
5 Ergebnisse der Untersuchungen.....	8
5.1 Reaktionen von Na-Phenolat-Trihydrat mit verschiedenen Salzen.....	8
5.1.1 Na-Phenolat mit Na-Sulfat-Dekahydrat.....	9
5.1.2 Na-Phenolat mit Ammoniumoxalat-Hydrat.....	10
5.1.3 Na-Phenolat mit Ammoniumchlorid .....	12
5.1.4 Na-Phenolat mit Na-Carbonat-Dekahydrat.....	13
5.1.5 Na-Phenolat mit Ammoniumnitrat.....	15
5.1.6 Na-Phenolat mit Ammoniumacetat.....	16
(Mehrere Untersuchungen)	
5.2 Reaktionen von Calciumnitrat-Tetrahydrat mit verschiedenen Salzen.....	26
5.2.1 Ca-Nitrat mit Na-Sulfat-Dekahydrat.....	27
5.2.2 Berechnung von $\Delta G$ der Reaktion 5.2.1.....	29
5.3 Reaktionen von Ammoniumoxalat-Monohydrat mit verschiedenen Salzen.....	30
5.3.1 Ammoniumoxalat-Hydrat mit Eisen(III)-nitrat- Nonahydrat.....	31

5.4	Reaktion von Natriumcarbonat-Dekahydrat mit verschiedenen Carbonsäuren.....	33
5.4.1	Na-Carbonat-Dekahydrat mit Maleinsäure.....	33
5.4.2	Na-Carbonat-Dekahydrat mit Fumarsäure.....	34
5.4.3	Vergleich der Reaktionen 5.4.1 und 5.4.2.....	37
6	Bestimmung der Reaktionsenthalpien einiger ausgewählter Reaktionen.....	38
6.1	Na-Carbonat-Dekahydrat mit Ammoniumnitrat.....	38
6.1.1	Aufnehmen des Temperatur-Zeit-Diagramms.....	38
6.1.2	Bestimmung der Reaktionsenthalpie.....	39
6.2	Eisennitrat-Nonahydrat mit Ammoniumoxalat.....	40
6.2.1	Temperatur-Zeit-Diagramm.....	40
6.2.2	Bestimmung der Reaktionsenthalpie.....	41
6.3	Bestimmung von $\Delta H$ der Reaktion von Na-Sulfat-Dekahydrat mit Strontiumchlorid.....	43
6.4	Bestimmung von $\Delta H$ der Reaktion von Mn-Chlorid-Tetrahydrat mit Zinksulfat-Heptahydrat.....	45
6.5	Bestimmung von $\Delta H$ der Reaktion von Ca-Nitrat-Tetrahydrat mit Na-Sulfat-Dekahydrat.....	46
7	Reaktion von Aluminiumnitrat-Nonahydrat mit Natriumthiosulfat-Pentahydrat.....	47
8	Versuch einer Deutung des freiwilligen Ablaufs endothermer Reaktionen.....	50
8.1	Gibbs-Helmholtzsche Gleichung.....	50
8.2	$\Delta T$ und Salze.....	51
8.3	Reaktionen im festen Zustand – eine Erörterung.....	53



**TEIL II:** Energetische Aspekte bei chemischen Vorgängen unter besonderer Berücksichtigung spontaner, endothermer Reaktionen. Eine lernortübergreifende Unterrichtsgestaltung in der dualen Berufsausbildung

1	Allgemeine Betrachtungen.....	55
2	Übersicht bislang durchgeführter ‚Projekte‘.....	58
3	Betrachtung des ‚Projekts‘5.....	59
3.1	Ziele.....	59
3.2	Durchführung.....	60
3.3	Kommentar.....	62
4	Ausführliche Betrachtung des ‚Projekts‘10.....	63
4.1	Ziele.....	63
4.2	Zur Durchführung.....	63
4.3	Gesamter Ablauf des ‚Projekts‘: Energetik bei physikalischen und chemischen Reaktionen.....	65
4.4	Schematischer Überblick.....	105
4.5	Zusammenfassender Rückblick und Bewertung.....	107
4.6	Präsentation mit Mind Map.....	108
5	Didaktisch-methodische Bemerkungen.....	110
6	Zur Evaluation.....	111
7	Analyse einiger gängiger Bücher zum Thema dieser Arbeit.....	113
7.1	Betrachtete Bücher.....	113
7.2	Kurze Anmerkungen.....	115
8	Literaturverzeichnis.....	122
9	Anhang.....	124

**Inhaltliche und methodische Gestaltung des Themas  
„Energetik bei chemischen Umsetzungen unter besonderer  
Berücksichtigung spontaner, endothermer chemischer  
Reaktionen“ in der Ausbildung von Chemielaboranten im  
dualen System**

**TEIL I**

**Fachliche Grundlagen zur chemischen Energetik und eigene  
Untersuchungen.**

**TEIL II**

**Energetische Aspekte bei chemischen Vorgängen unter  
besonderer Berücksichtigung spontaner, endothermer  
chemischer Reaktionen.**

**Eine lernortübergreifende Unterrichtsgestaltung in der dualen  
Berufsausbildung.**

# Fachliche Grundlagen zur chemischen Energetik und eigene Untersuchungen

## 1 Einleitung

### 1.1 Die Deutung der Triebkraft chemischer Reaktionen

Es ist immer wieder interessant zu beobachten, wenn zwischen zwei Salzhydraten (zumindest eins der beiden Salze muß ein Salzhydrat sein), die zusammengegeben werden, eine chemische Reaktion spontan unter mehr oder weniger starker Abkühlung stattfindet – also es sich um eine freiwillig ablaufende endotherme Reaktion handelt.

Bei einem solchen Vorgang nimmt sowohl die Enthalpie des Systems ab (endotherm) als auch die Entropie zu. Letzteres läßt sich an der Bildung von wäßriger Phase und/oder Gasbildung erkennen.

Es gilt die Gleichung nach Gibbs-Helmholtz:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (1)

wobei nach Gibbs-Helmholtz die Freiwilligkeit gegeben ist, wenn  $\Delta G$  negativ wird. Das heißt, daß der Term  $T\Delta S > \Delta H$  sein muß.

### 1.2 Geschichtliche Grundlagen

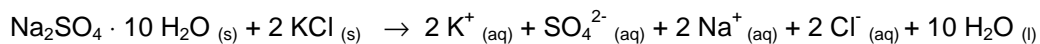
Spontane endotherme chemische Reaktionen waren noch vor ca. 100 Jahren weitgehend unbekannt.

J.Thomsen (dän.Chemiker 1826-1909) formulierte etwa Mitte des neunzehnten Jahrhunderts sein „Prinzip der maximalen Arbeit“, nach dem die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Wärmemenge ein Maß für die Triebkraft der Reaktion sei.

Eine Bestätigung erfuhr er von M.Berthelot (frz. Chemiker 1827 – 1907).

Danach wären spontane endotherme Reaktionen gar nicht möglich.

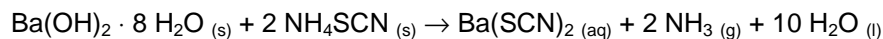
J.van't Hoff (niederl.Chemiker 1852-1911) führte 1906 in Österreich erstmals eine spontane endotherme Reaktion vor:



Die Temperatur sank dabei in wenigen Minuten um etwa 10°C.

Damit war die These von Thomsen und Berthelot widerlegt.

Lange Zeit wurden keine weiteren Erkenntnisse bekannt bis 1966 die Reaktion



vorgelegt wurde, in deren Verlauf die Temperatur um ca. 50°C fiel!

Auch der Amerikaner Gibbs (1839 – 1903) hatte erkannt, daß als „Triebkraft“ chemischer Reaktionen ein zweiter Term auftritt, der spontane endotherme Reaktionen steuert: die bei einer solchen Reaktion zunehmende Entropie.

Inzwischen sind eine Reihe spontaner endothermer Reaktionen bekannt (vgl. Teil I, S.4).

## **2 Ziel der Arbeit**

Anlaß für diese Arbeit war zum einen, spontane endotherme chemische Reaktionen

- vor allem bislang weniger bzw. gar nicht untersuchte Reaktionen – eingehender zu betrachten und neue Reaktionen zu finden.

Zum anderen ging es um eine besondere Form der didaktischen Umsetzung dieser Thematik im Berufsschulunterricht zum Verständnis der Triebkraft chemischer Reaktionen.

So zeigte besonders das spontane endotherme Verhalten von Natriumphenolat-Tri-hydrat mit verschiedenen Salzen, von Calciumnitrat-Tetra-hydrat mit verschiedenen Salzen, von Ammoniumoxalat-Mono-hydrat mit Partnern, von Malein- und Fumarsäure mit Natriumcarbonat-Deka-hydrat sowie die Disproportionierungs-Reaktion von Aluminiumnitrat-Nona-hydrat mit Natriumthiosulfat-Penta-hydrat einen interessanten Verlauf.

Die Form der didaktischen Umsetzung zielte darauf ab, den SchülerInnen möglichst handlungsorientiert und weitgehend selbstbestimmt in Teamarbeit über die recht einfach durchzuführenden Experimente ein leichteres Verständnis des eher schwieriger zugänglichen theoretischen Hintergrundes zu ermöglichen und um eine Erörterung über die Ursachen und Hintergründe der Triebkraft einer chemischen Reaktion einzuleiten.

### **3 Bisherige Ergebnisse**

Hier sei verwiesen auf Untersuchungen spontaner endothermer Reaktionen von Matthues [43], Melle [44] und Schmidkunz [1], [3], [36].

## **4 Neue Untersuchungen**

### **4.1 Die Untersuchungsmethode**

#### **4.1.1 für qualitative Untersuchungen**

Die Vorgehensweise bei der Durchführung der Experimente war immer gleich:

- Einwiegen bestimmter Stoffmengen gemäß dem stöchiometrischen Verhältnis der zu erwartenden Reaktion der Salzhydrate

- Reaktion der Salze in einem Reaktionsgefäß gem. Abb.1
- Ermitteln der Temperaturwerte vor, während und nach der Reaktion
- Aufnehmen einer Temperatur-Zeit-Kurve und Feststellen der tiefstmöglichen Temperatur durch grafische Extrapolation.

Sehr einfach durchführbar ist die qualitative Reaktion von Salzhydraten miteinander gemäß folgender Anordnung:

ein kleines 80 mL oder 100 mL Becherglas wird in ein großes 1000 mL Becherglas, das mit reichlich Isoliermaterial (z.B. geschäumtes Polystyrol → Verpackungsmaterial) gefüllt ist, eingesetzt. Die abgewogenen Edukte (0,05 mol oder weniger der jeweiligen Salzhydrate – man kommt mit Mengen von 5 – 10 g gut aus) werden in das kleine Becherglas eingebracht und mit einem z.B. digitalen Thermometer oder Temperaturfühler 5 Minuten ständig gerührt und so die Temperaturänderung ermittelt (vgl.Abb.1).

Die Reaktionen setzen zumeist sofort nach dem Zusammenbringen der beiden Reaktionspartner ein.

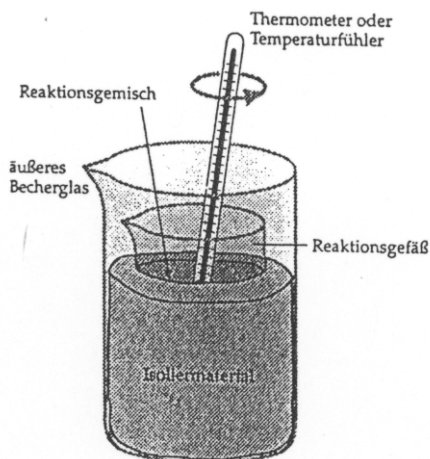


Abb. 1: Versuchsanordnung zur Ermittlung der Temperaturänderung [1]

Bei der Durchführung wurde darauf geachtet, daß frische (nicht verwitterte) Chemikalien eingesetzt wurden, die vorher nicht weiter behandelt wurden. Nur in einigen Fällen wurden sie pulverisiert. Es wurden mindestens Doppelbestimmungen durchgeführt.

#### 4.1.2 für quantitative Untersuchungen (Bestimmung der Reaktionsenthalpie)

Soll die Reaktionsenthalpie bestimmt werden, so empfiehlt sich die abgebildete Versuchsanordnung [1], wobei statt des Reagenzglases, das die Salze aufnimmt, ein kleines Becherglas (50 mL) verwendet werden kann. Wegen des breiteren Bodens kann hier zum Durchmischen der Salze ein kleiner Magnetrührer eingesetzt werden.

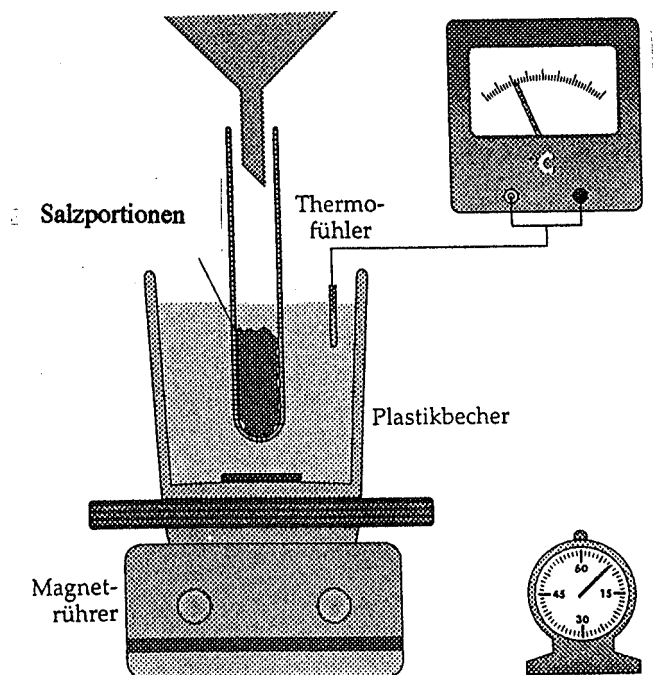


Abb. 2: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie [1]

Die Bestimmung ist sehr einfach durchführbar.

### Versuchsbeschreibung zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Ein dickwandiger Kunststoffbecher (möglich sind auch zwei ineinandergesteckte Polystyrol-Trinkbecher) wird mit einer abgemessenen Portion Wasser  $m_1$  gefüllt und dessen Temperatur  $T_A$  bestimmt. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffes (Polystyrol) und der kurzen Reaktionsdauer wird die äußere Kunststoffummantelung in die Rechnung nicht miteinbezogen.

Nun wird die Masse des eingesetzten großen Reagenzglases oder des kleinen Becherglases (50 mL)  $m_2$  bestimmt.

Die abgewogenen Portionen beider Salze (mindestens eines von beiden muß ein Salzhydrat sein)  $m_i$  werden in das, ins Wasser eingebrachte Reagenzglas bzw. Becherglas eingefüllt und mit einem kleinen Magnetrührer durchmischt.

Zwanzig Minuten wird im Minutenabstand die Temperatur des (ebenfalls mit Magnetrührer durchmischten) Wassers gemessen.

Mit den erhaltenen Temperaturwerten wird ein Temperatur-Zeit-Diagramm erstellt und mittels grafischer Extrapolation die tiefstmögliche Temperatur  $T_E$  ermittelt.

Mit  $c(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $c(\text{Glas}) = 0,84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  und  $\Delta T = T_A - T_E$  läßt sich die von dem Reaktionsgemisch aufgenommene Wärmemenge  $\Delta Q$  berechnen:

$$\Delta Q = [(m_1 \cdot c_1) + (m_2 \cdot c_2)] \cdot \Delta T \quad (2)$$

Dabei werden die Wärmekapazitäten der Salze in die Rechnung nicht mit einbezogen. Bei den relativ geringen Mengen liegen die Fehler innerhalb der Fehlergrenzen. Für schulische Zwecke erreicht man eine hinreichende Genauigkeit.

Berechnung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ :

$$\Delta H = \Delta Q \frac{M_i}{m_i} \quad (3)$$



## 5 Ergebnisse der Untersuchungen

Gegenstand der Untersuchungen waren eine Vielzahl von Salzen, die in bezug auf freiwillige endotherme Reaktionen bislang nur wenig oder keine Beachtung gefunden haben.

5.1 Es wurden zunächst Untersuchungen mit **Natriumphenolat-Trihydrat** mit verschiedenen Salzen durchgeführt:

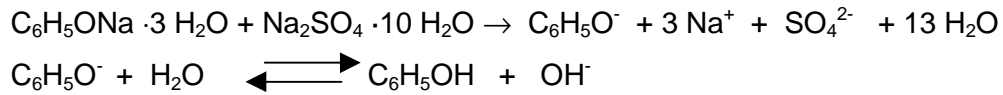
	$\Delta T$
• Ammoniumoxalat-Monohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 25,0
• Ammoniumnitrat $\text{NH}_4\text{NO}_3$	- 23,8
• Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	- 17,4
• Natriumsulfat-Dekahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	- 10,8
• Natriumcarbonat-Dekahydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	- 3,7
• Natriumacetat-Trihydrat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\pm 0$
• Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\pm 0$
• Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$\pm 0$
• Ammoniumchlorid $\text{NH}_4\text{Cl}$	+ 1,5
• Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+ 1,5
• Natriumchlorid $\text{NaCl}$	+ 1,5
• Kaliumchlorid $\text{KCl}$	+ 2,1

In den folgenden Darstellungen werden nur die endothermen Reaktionen berücksichtigt.

### 5.1.1 Reaktion von Natriumphenolat-Trihydrat mit Natriumsulfat-Dekahydrat

pH Na-Phenolatlösung: 9      pH Natriumsulfatlösung: 6

Reaktionsgleichung:



Reaktionsparameter:

0,01 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (= 3,2 g) und 0,02 mol Na-Phenolat-3  $\text{H}_2\text{O}$  (pulverisiert)  
(=3,4 g)

$T_A$ : 26,5 °C

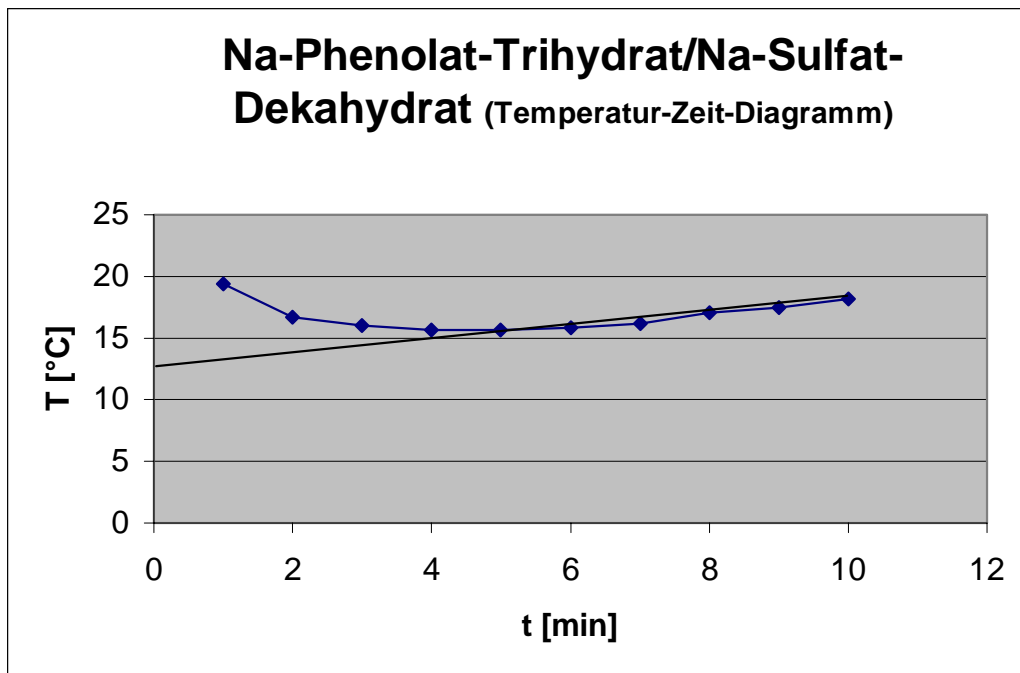
Tabelle 1: Zeitliche Änderung der Temperatur der Reaktion 5.1.1

t [min]	T [°C]
1	19.4
2	16.7
3	16.0
4	15.7
5	15.7
6	15.8
7	16.2
8	17.0
9	17.5
10	18.2

Bei Reaktionsende: pH: 11

Temperaturerniedrigung: - 10,8°C

Abb. 3: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.1



Durch die graphische Extrapolation ergibt sich ein ideal erreichbar tiefster Temperaturwert von etwa 13 °C.

### 5.1.2 Reaktion von Na-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumoxalat-Monohydrat

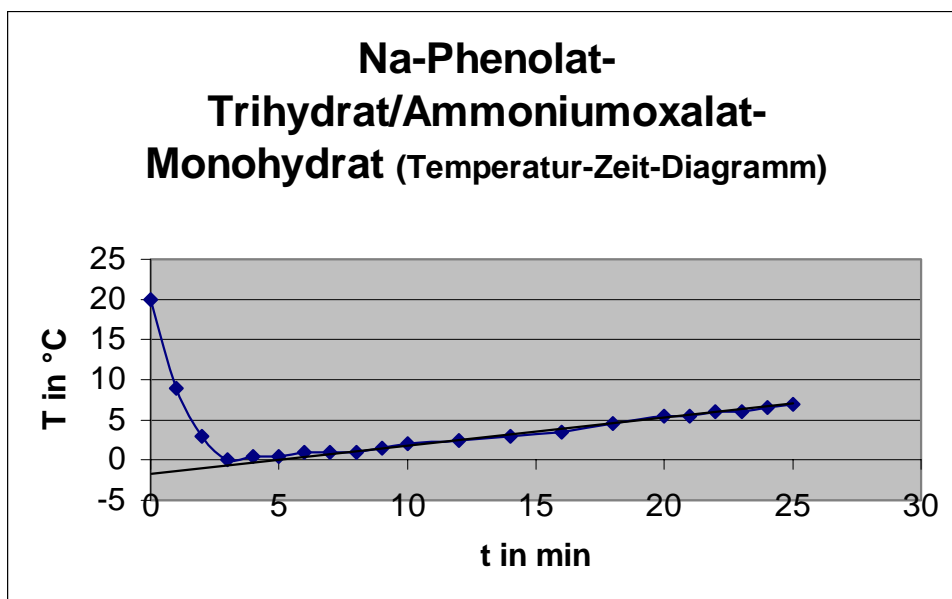
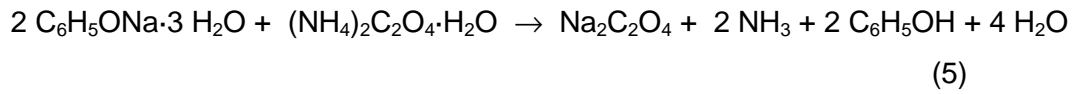


Abb.4: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.2

Reaktionsgleichung:



Reaktionsparameter:

0,03 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (= 4,3 g) und 0,06 mol Na-Phenolat·3 H<sub>2</sub>O (= 10,2 g)

T<sub>A</sub>: 20,0 °C, T<sub>E</sub>: 0,0 °C

Tabelle 2: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.2

t [min]	T [°C]
0	20
1	9
2	3
3	0
4	0,5
5	0,5
6	1
7	1
8	1
9	1,5
10	2
12	2,5
14	3
16	3,5
18	4,5
20	5,5
21	5,5
22	6
23	6
24	6,5
25	7

Tiefstmögliche Temperatur durch graphische Extrapolation bei etwa  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1.3 Reaktion von Natriumphenolat-Trihydrat mit Ammoniumchlorid

#### Reaktionsparameter:

Einsatzmengen: je  $0,03\text{ mol NH}_4\text{Cl}$  (= 1,6 g) und Na-Phenolat-Trihydrat (= 5,1 g, pulverisiert)

$T_A$ :  $19,4\text{ }^{\circ}\text{C}$

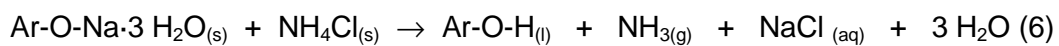
Temperaturdifferenz:  $-22,9\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabelle 3: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.3

t [min]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1	-0,3
2	-3,1
3	-2,0
4	0,3
5	3,4
6	4,0
7	4,7
8	5,6
9	6,1
10	6,7

Nach Reaktionsende pH 10;  $\text{NH}_3$ -Entwicklung; von breiig bis dünnflüssig;  
 $T_{\min} = -3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### Reaktionsgleichung:



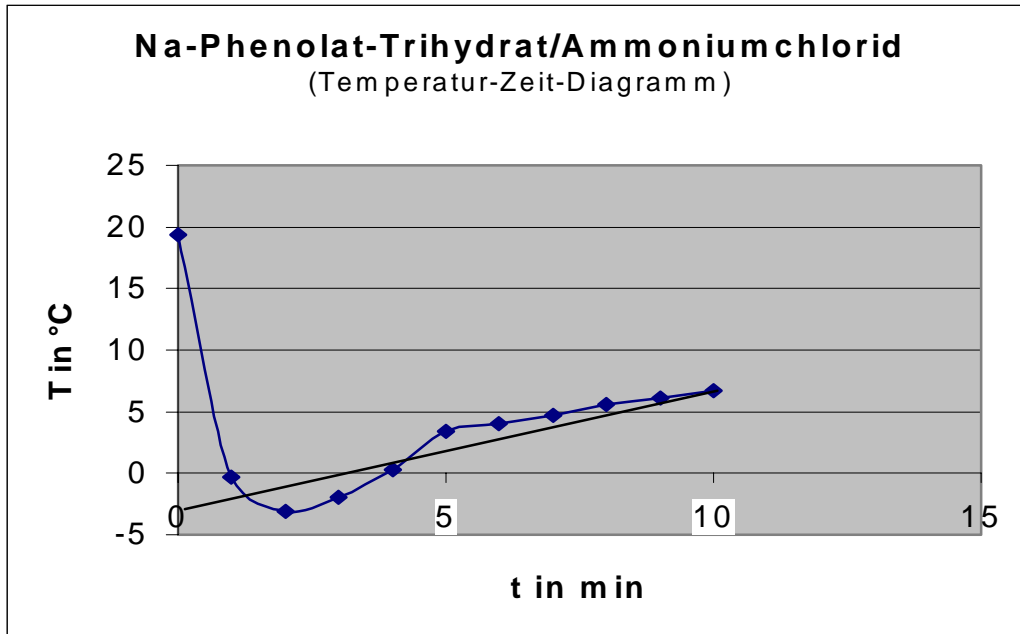


Abb. 5 : Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.3

Tiefste Temperatur durch grafische Extrapolation bei ca.  $-3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

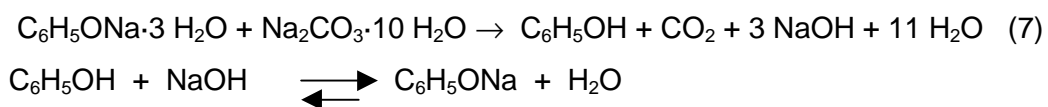
Analoge Untersuchungen mit KCl und NaCl haben keinen endothermen Verlauf gezeigt!

#### 5.1.4 Reaktion von Natriumphenolat-Trihydrat mit Kristallsoda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$

Reaktionsparameter:

Je  $0,03\text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$  (= 8,6g) und  $\text{Na-Phenolat} \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$  (= 5,1g, pulverisiert,  $T_A$ :  $20,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Reaktionsgleichung:



Reaktionsbedingungen:

Nach Reaktionsende  $\text{pH} = 11$ ;  $T_{\text{min}}$  wird spät – erst nach 15 min – erreicht!

$\Delta T = -3,7\text{ }^{\circ}\text{C}$

t [min]	T [°C]
1	20,0
2	19,7
3	19,3
4	18,5
5	17,9
6	17,6
7	17,4
8	17,3
9	17,2
10	17,1
11	17,0
12	16,8
15	16,7
18	16,8
20	16,8

Tabelle 4: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.4

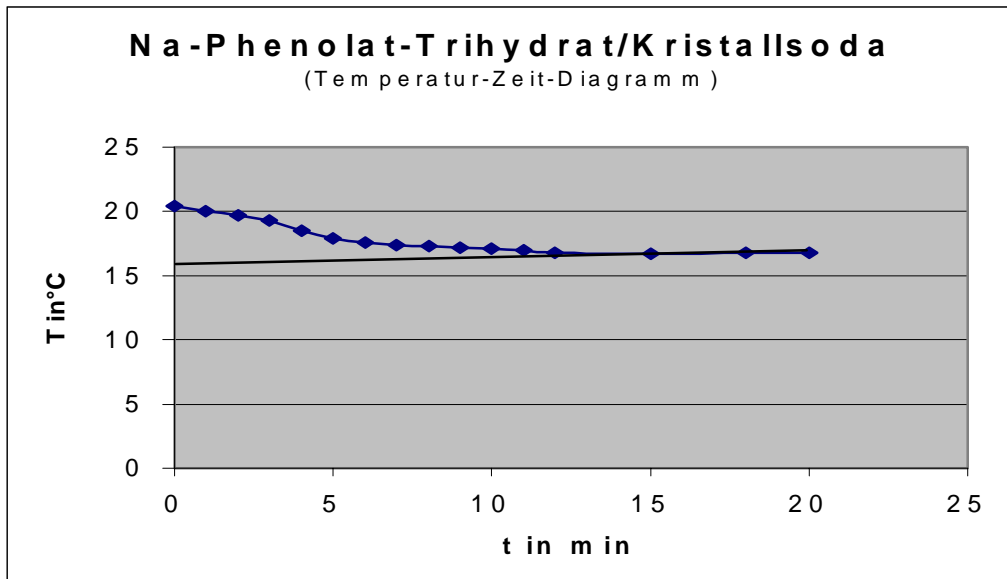


Abb. 6: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.4

Tiefste Temperatur durch grafische Extrapolation bei ca. 16 °C.

### 5.1.5 Reaktion von Natriumphenolat-Trihydrat mit Ammoniumnitrat

Je 0,03 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (= 1,9g) und Na-Phenolat · 3  $\text{H}_2\text{O}$  (= 5,1g, pulverisiert)

$T_A$ : 21,1 °C

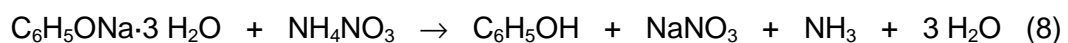
Tabelle 5: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.5

t [min]	T [°C]
1	-0,3
2	-2,2
3	-2,7
4	-0,5
5	0,1
6	0,5
8	2,9
10	5,5
12	5,8
14	7,8
16	9,0
18	9,8
20	10,4

Reaktionsparameter:

Nach Reaktionsende pH 9,5;  $\text{NH}_3$ -Entwicklung; Phenol-Nachweis positiv;  
dünnflüssig  $\Delta T = -23,8$  °C

Reaktionsgleichung:





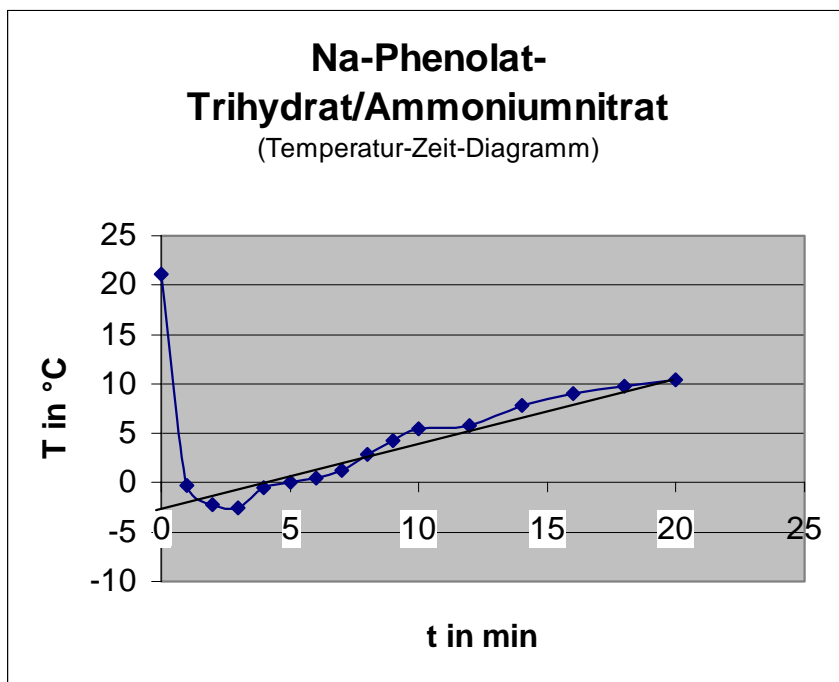


Abb. 7: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.5

Tiefste Temperatur durch grafische Extrapolation bei ca.  $-2,7\text{ °C}$ .

### 5.1.6 Reaktion von Na-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

Die Umsetzungen von Natriumphenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat lieferten zwar auch im Wiederholungsversuch endotherme Reaktionen, doch ohne sonderlich gute Übereinstimmung ganz im Gegensatz zu allen übrigen Untersuchungen.

Insgesamt wurden zehn Untersuchungen mit den jeweils gleichen Substanzen bei nahezu gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei haben sich drei in etwa ähnliche Ergebnisse herauskristallisiert. Möglicherweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang zu hoch um mit dieser Versuchsdurchführung genaue Ergebnisse zu erhalten. Es könnte sein, daß der erste Peak ‚verschluckt‘ wird; Ursache könnte die Reaktionsgeschwindigkeit sein, die durch die sich bildenden Gasblasen verlangsamt wird.

Eine rasch einsetzende Hydratation könnte eventuell den ‚Peak‘ verhindern.

Es wäre nicht uninteressant, in einer anderen Untersuchung der Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten auf den Grund zu gehen.

Das unterschiedliche Verhalten wird in den folgenden Reaktionen verdeutlicht:

#### 5.1.6.1 Reaktion von Na-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (= 2,3g) und Na-Phenolat  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (= 5,1g)

$T_A$ : 24,0 °C

Na-Phenolat-Trihydrat nicht pulverisiert (originär, frisch gelieferte Chemikalie)

Tabelle 6: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.6.1

<b>t [min]</b>	<b>T [°C]</b>
1	10
2	5
3	19
4	18
5	18

Reaktionsparameter am Ende der Reaktion:

:

$\text{NH}_3$ -Entwicklung; Phenol-Nachweis positiv; pH 11; Konsistenz: hellgelb, fest

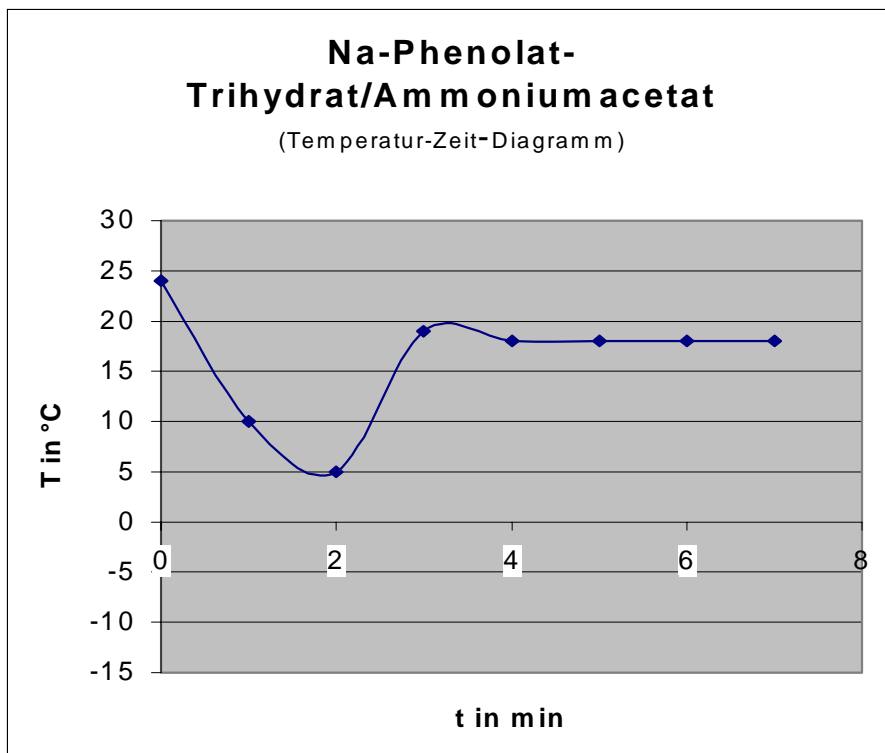
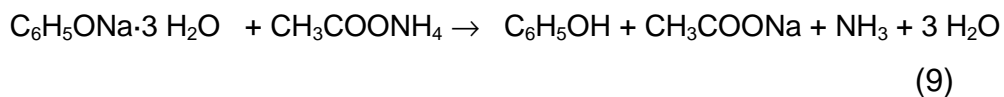


Abb. 8: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.6.1

Reaktionsgleichung:



Interessant ist das Temperaturverhalten:

Nach der 1. Minute wird bereits  $T_{\min}$  von 5 °C erreicht um in der 3. Minute bis 19°C wieder anzusteigen!

Dieses Verhalten wurde im Verlauf der zehn weiteren Untersuchungen nur weitere zwei Mal bestätigt, davon einmal mit fein pulverisiertem Phenolat:

### 5.1.6.2 Reaktion von Na-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (= 2,3g) und Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (= 5,1g neues, pulveris. Phenolat)  $T_A$ : 21,1 °C

Tabelle 7: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.6.2

t [min]	T [°C]
> 1	3,7
1	4,9
2	16,5
3	18,1
4	16,9
5	17,0
6	16,6
7	16,6
9	16,6
10	16,7

Reaktionsparameter bei Reaktionsende:

pH ~10; orangefarben; erst flüssig, bei ansteigender Temperatur wieder fester.

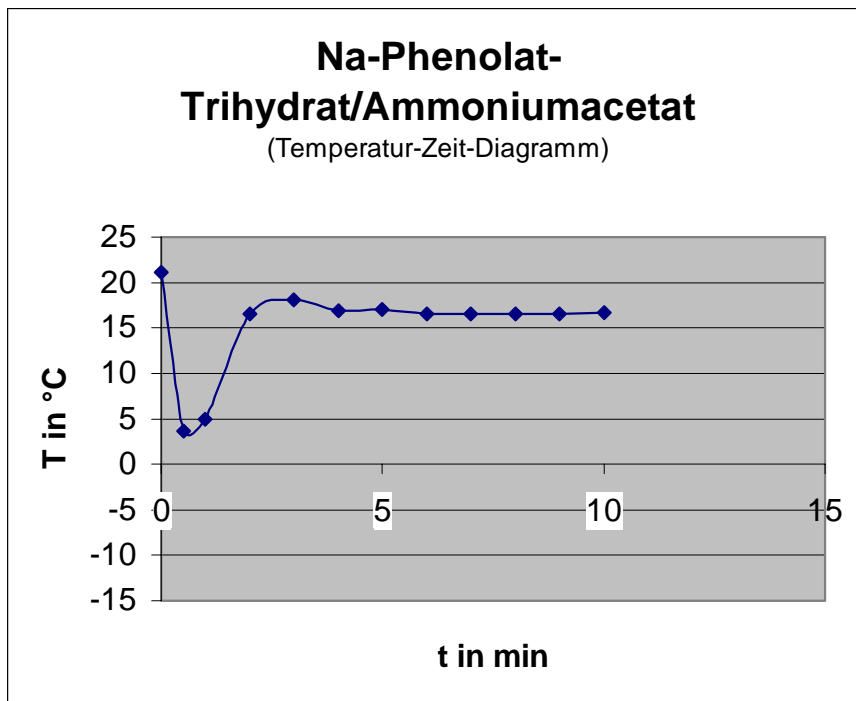


Abb. 9: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.6.2

### 5.1.6.3 Reaktion von Natrium-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (= 2,3g) und Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (= 5,1g neues, nicht pulverisiertes Phenolat)  $T_A$ : 22,2 °C

Tabelle 8: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.6.3

t [min]	T [°C]
1	17,2
2	16,6
3	15,8
4	15,6
5	15,2
6	14,9
7	15,5
8	15,5
9	15,5
10	15,8

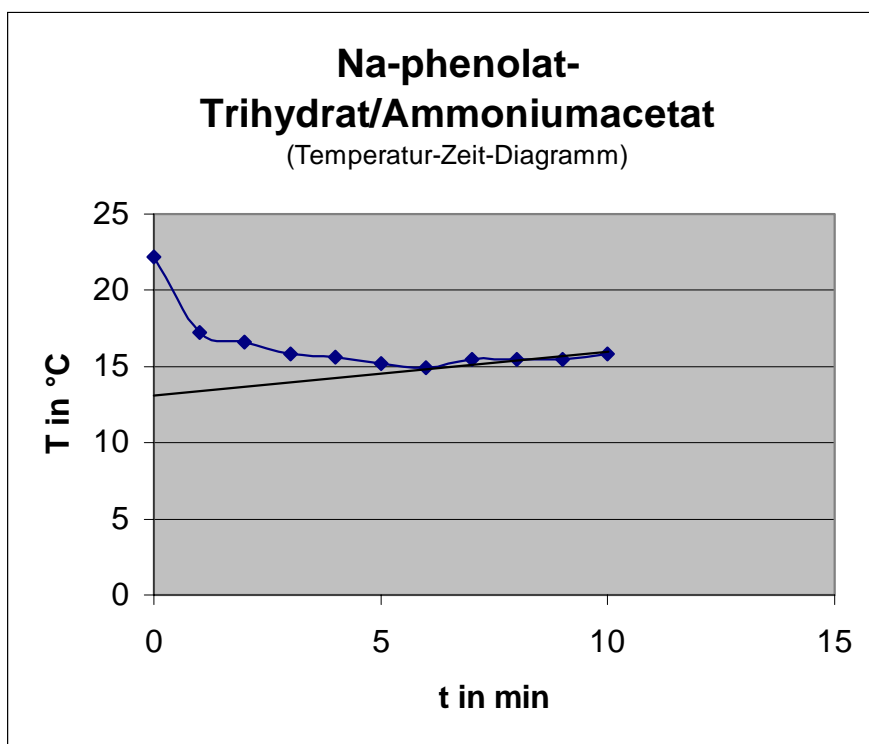


Abb. 10: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.6.3

Keine Bestätigung des außerordentlichen Verlaufs der vorhergegangenen Umsetzungen,

$\Delta T$  beträgt nur  $-7,3$  °C.

Es wurden weitere Untersuchungen von  $C_6H_5ONa \cdot 3 H_2O$  mit  $NH_4Ac$  durchgeführt, um den ungewöhnlichen Verlauf der Reaktion 5.1.6.3 zu ergründen.

5.1.6.4 Dreifach-Bestimmung der Reaktion von Natrium-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

Reihe 3 ( $T_{min} = -6,4$  °C), Reihe 2 ( $T_{min} = -2,6$  °C) und Reihe 1 ( $T_{min} = -2,1$  °C)

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol  $NH_4Ac$  (= 2,3g) und Na-Phenolat-3  $H_2O$  (= 5,1g, pulverisiert) – 3 Ansätze –

Tabelle 9: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.6.4

Ansatz	1	2	3
T [°C]	18,7	19,0	25,4
t [min]			
1	17,3	18,8	21,4
2	17,2	18,4	20,7
3	16,8	18,0	20,4
4	16,8		20,1
5	16,7		20,2
6			20,4
7			20,5
8			20,9
9			20,1
10			20,0
11			19,9
12			19,5
13			19,2
14			19,1
15			19,0

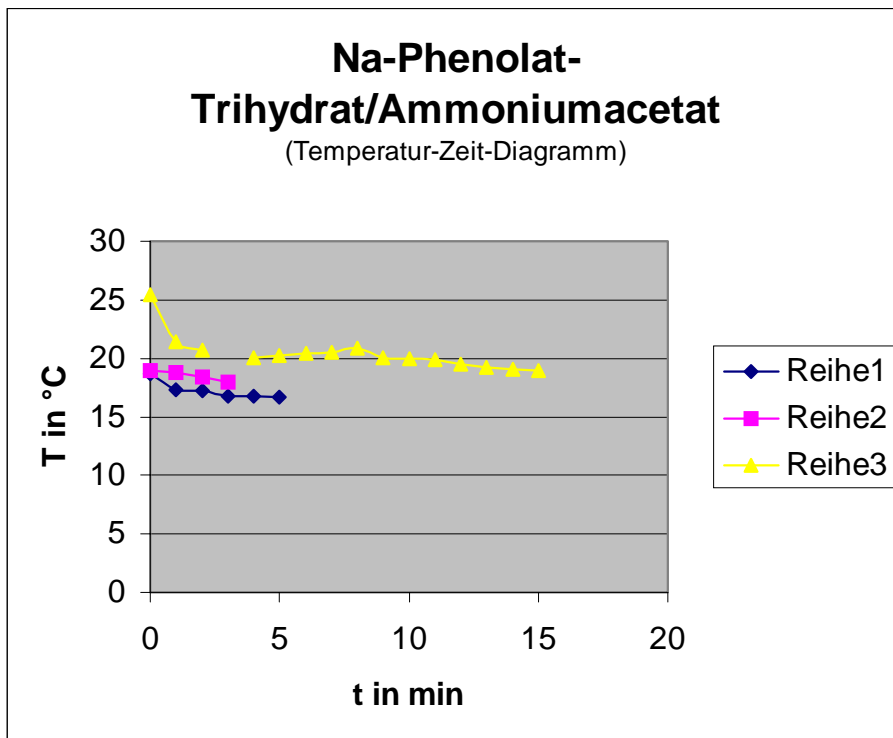


Abb. 11: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.6.4

In allen drei Fällen wurde ein pH-Wert von ~ 9 gemessen,  $\text{NH}_3$ - und Phenol-Bildung nachgewiesen und eine Konsistenzänderung des Reaktionsproduktes von bröcklig nach fest konstatiert.

Um dieses Verhalten zu erklären, wurden zwei weitere Ansätze untersucht.

#### 5.1.6.5 Doppelt-Bestimmung der Reaktion von Natrium-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

Weitere Untersuchungen mit  $T_{\min} = -3,1^\circ\text{C}$  (Reihe 1) bzw.  $-2,3^\circ\text{C}$  (Reihe 2):

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (= 2,3g) und Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (= 5,1g, pulverisiert)



Tabelle 10: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.1.6.5

Ansatz	1	2
T [°C]		
t [min]		
1	18,4	19,3
2	17,9	18,9
3	17,8	18,8
4	17,6	18,7
5	17,4	18,5
6	17,5	18,8
7	17,6	18,9
8	17,7	19,0
9	17,8	19,0
10	17,9	18,5

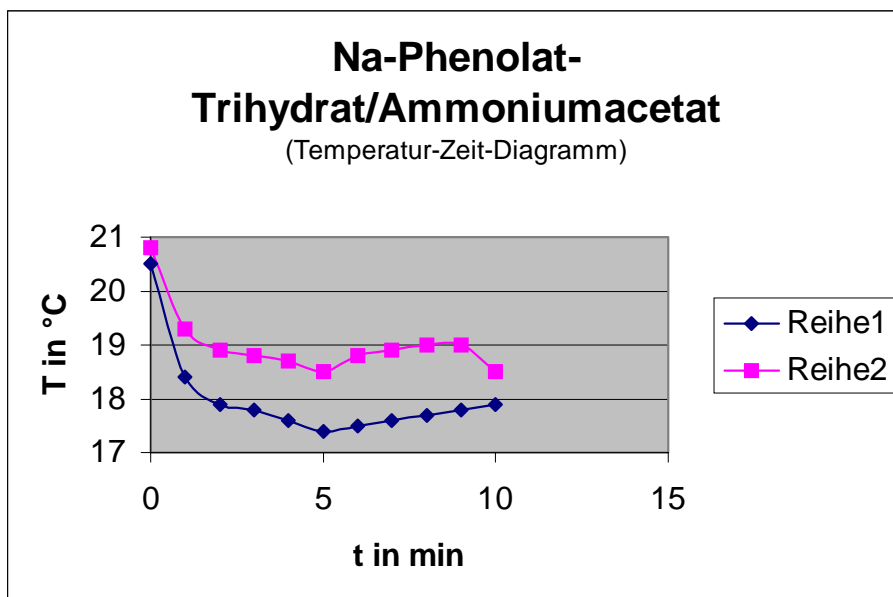


Abb. 12: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.1.6.5

Wieder keine Bestätigung des zuerst beobachteten seltsamen Verlaufs!

**5.1.6.6 Abschließend zu den Umsetzungen von Natriumphenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat eine Übersicht über die erreichten  $T_{\min}$ -Werte:**

Tabelle 11: Übersicht der Umsetzungen von Na-Phenolat-Trihydrat mit Ammoniumacetat

<u>Probe</u>	<u><math>T_{\min}</math>-Wert in °C</u>
5.1.6.1	- 19,5
5.1.6.2	- 17,4
5.1.6.3	- 7,3
5.1.6.4 (Reihe3)	- 6,4
5.1.6.4 (Reihe2)	- 2,6
5.1.6.4 (Reihe1)	- 2,1
5.1.6.5 (Reihe1)	- 3,1
5.1.6.5 (Reihe2)	- 2,3

Für alle Reaktionen gilt jedoch, daß sie spontan endotherm verlaufen und daß Ammoniak frei wird.

## 5.2 Reaktion von Calciumnitrat-Tetrahydrat mit verschiedenen Salzen

Im folgenden ist Calciumnitrat-Tetrahydrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit einer Vielzahl von Salzen umgesetzt worden. In Mehrfachbestimmungen mit sehr guter Übereinstimmung sind folgende Werte ermittelt worden:

Reaktion von 0,03 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (= 7,1g) mit der äquivalenten Menge

Substanz	Masse in g	Anfangstemperatur $\vartheta_A$ in °C	Endtemperatur $\vartheta_E$ in °C	$\Delta T$	Zeit in min
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	9,7	24,0	- 7,0	<b>- 31,0</b>	10
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,0	18,0	- 6,0	<b>- 24,0</b>	5
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8,0	18,0	2,0	<b>- 16,0</b>	5
$\text{NaAc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	8,2	18,0	2,0	<b>- 16,0</b>	12
$\text{NH}_4\text{SCN}$	4,6	18,0	7,0	<b>- 11,0</b>	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	8,7	23,5	13,0	<b>- 10,5</b>	10
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	4,8	24,0	16,0	<b>- 8,0</b>	10
$\text{KSCN}$	5,8	24,0	16,0	<b>- 8,0</b>	10
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	8,4	24,0	18,0	<b>- 6,0</b>	10
$\text{NH}_4\text{Ac}$	4,6	24,0	18,0	<b>- 6,0</b>	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	10,2	18,0	13,0	<b>- 5,0</b>	5
$\text{ZnCl}_2$	4,0	18,0	14,0	<b>- 4,0</b>	5
$\text{KI}$	10,0	23,5	19,5	<b>- 4,0</b>	5
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	8,6	18,0	14,5	<b>- 3,5</b>	5
$\text{KCl}$	4,5	23,5	20,0	<b>- 3,5</b>	5
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,3	18,0	18,0	<b>± 0</b>	5
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,4	18,0	18,0	<b>± 0</b>	3
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	7,1	18,0	18,0	<b>± 0</b>	3
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	7,5	18,0	18,0	<b>± 0</b>	3
$\text{K}_2\text{CO}_3$	4,2	18,0	20,0	<b>+ 2,0</b>	5

Tabelle 12: Reaktionen von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit verschiedenen Salzen

### 5.2.1 Reaktion von Calciumnitrat-Tetrahydrat mit Natriumsulfat-Dekahydrat

Von der ersten Umsetzung –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  - wurde eine Temperatur-Zeit-Kurve aufgenommen mit der Anfangstemperatur von  $21^\circ\text{C}$ :

Tabelle 13: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.2.1

t [min]	T [ $^\circ\text{C}$ ]
1	10
2	3
3	-1
4	-4
5	-7
6	-9
7	-9
8	-9
9	-8,5
10	-8
12	-7
14	-5,5
16	-4,5
18	-3,5
20	-2
21	-1
22	-0,5
23	0
24	0,5
25	1

Reaktionsgleichung:

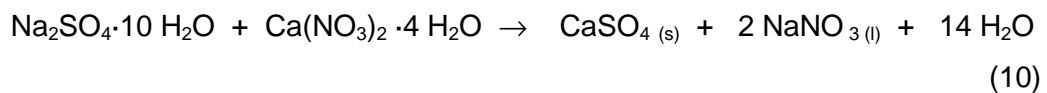
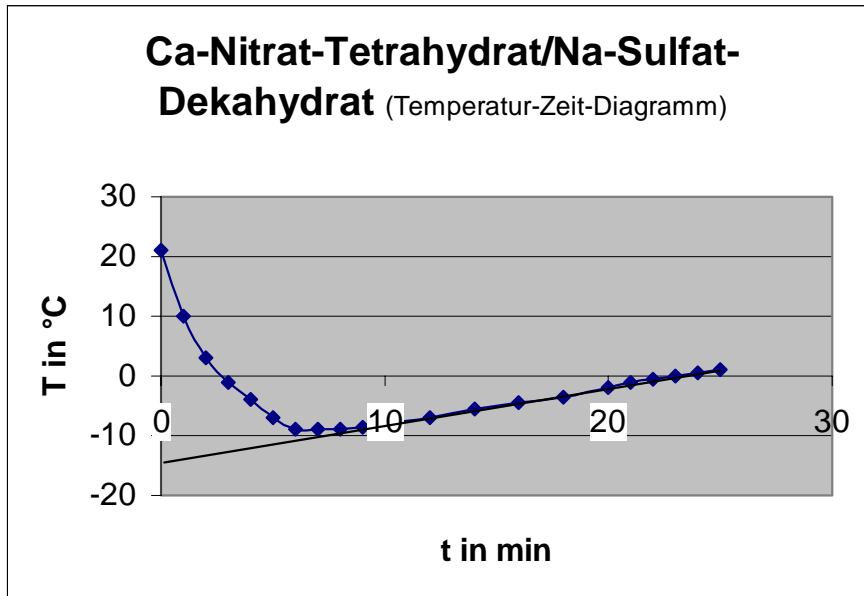


Abb.13: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.2.1

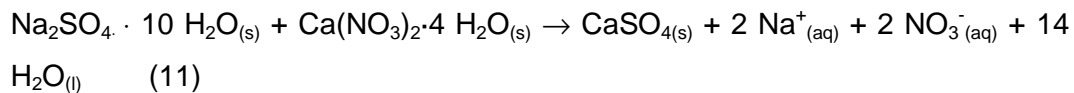


Durch Extrapolation ergibt sich eine ideale tiefste Temperatur von etwa  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Der experimentell gefundene Sachverhalt, daß die Reaktionen mit zwei kristallinen Salzen spontan ablaufen, kann auch theoretisch bewiesen werden:

### 5.2.2 Berechnung von $\Delta G$ der Reaktion 5.2.1 (anhand von Literaturdaten [2] bei 20°C):

Reaktionsgleichung:



$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{f \text{ Prod.}} - \sum \Delta H^\circ_{f \text{ Ed.}}$$

$$= -1434 + 2 \cdot (-240) + 2 \cdot (-205) + 14 \cdot (-286) - [-4320 + (-2128)] \text{ jew. kJ/mol}$$

$$= -6328 \text{ kJ/mol} + 6448 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{\Delta H^\circ_R = 120 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta S^\circ_R = \sum S^\circ_{\text{Prod.}} - \sum S^\circ_{\text{Ed.}}$$

$$= 107 + 2 \cdot 59 + 2 \cdot 146 + 14 \cdot 70 - (592 + 339) \text{ jew. J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\underline{\Delta S^\circ_R = 565 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$= 120 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 0,565 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G = -48 \text{ kJ/mol}$$

=====

Die experimentelle Bestimmung von  $\Delta H_R$  ergab: 111 kJ/mol

---

---

Im Anschluß erfolgte die Umsetzung von Ammoniumoxalat-Monohydrat  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit zahlreichen Salzen. Wiederum wurden Mehrfachbestimmungen in guter Übereinstimmung vorgenommen.

### **5.3 Reaktion von Ammoniumoxalat-Monohydrat mit verschiedenen Salzen**

Reaktionsbedingungen:

0,03 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( = 4,3g ) wurden umgesetzt mit je 0,03 mol des jeweiligen Salzes.

Zu den Ergebnissen vgl. Tabelle 14.

Substanz	Masse in g	Anfangstemperatur $\vartheta_A$ in °C	Endtemperatur $\vartheta_E$ in °C	$\Delta T$	Zeit in min
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	8,1	21	- 1	- 22	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	7,0	21	1	- 20	5
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,4	20	3	- 17	5
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8,9	21	9	- 12	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	8,6	20	10	- 10	10
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	7,7	24	17	- 7	5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	7,3	24	19	- 5	5
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	7,1	22	18	- 4	5
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,0	23	20	- 3	5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	9,7	20	20	$\pm 0$	5
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8,4	24	24	$\pm 0$	5
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	7,5	20	20	$\pm 0$	5
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	5,1	24	24	$\pm 0$	5
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	9,5	20	20	$\pm 0$	5
$\text{NH}_4\text{Ac}$	4,6	23	23	$\pm 0$	5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	8,3	21	21	$\pm 0$	5
KCl	4,5	21	21	$\pm 0$	5
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8,0	20	20	$\pm 0$	5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	6,7	24	25	+ 1	5
KBr	7,1	21	22	+ 1	5
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	4,8	21	22	+ 1	5
KSCN	5,8	21	22	+ 1	5
KI	10,0	21	23	+ 2	5
$\text{ZnCl}_2$	4,0	21	23	+ 2	5
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	6,1	22	26	+ 4	5

Tabelle 14: Reaktion von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit verschiedenen Salzen



### 5.3.1 Reaktion von Ammoniumoxalat-Monohydrat mit Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat

Einsatzmengen:

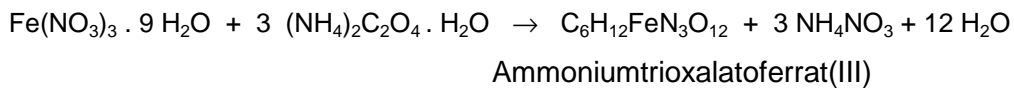
0,01 mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (=4,1g) und 0,03 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (=4,3g)

$T_A$ : 20,7 °C

Tabelle 15: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.3.1

t in min	$\vartheta$ in °C
1	0,8
2	0,9
3	1,1
4	1,4
5	2,0
6	2,7

pH bei Reaktionsende:3; gelb, flüssig; keine  $\text{NH}_3$ -Bildung



(Gemäß CD Römpp Chemielexikon 1996 [45] könnte die Reaktion so ablaufen).

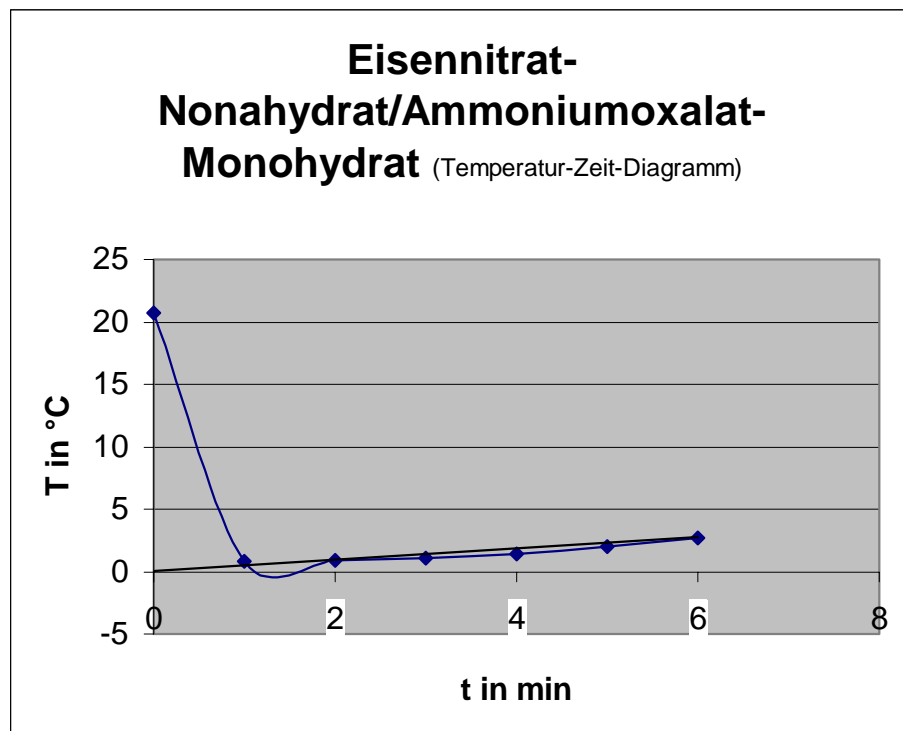


Abb.14: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.3.1

Durch grafische Extrapolation erhaltene ideale tiefste Temperatur: etwa 0,3°C.

Diese interessante Reaktion wird auf S.40 nochmals eingehender vorgestellt.

## 5.4 Reaktion von Kristallsoda mit verschiedenen Carbonsäuren

Die freiwillige endotherme Reaktion von Kristallsoda  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  mit verschiedenen Carbonsäuren ist bereits untersucht worden [1].

Bisher noch nicht untersucht: ihre Reaktion mit Malein- und Fumarsäure:

### 5.4.1 Reaktion von Kristallsoda mit Maleinsäure

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol Maleinsäure (= 3,5g) und Kristallsoda (= 8,6g) - 2 Ansätze –

$T_A$  bei Versuch 1: 19,0°C,  $T_A$  bei Versuch 2: 19,4°C

Tabelle 16: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.4.1

T [°C] \ t [min]	1	2
1	14,5	15,6
2	11,8	13,1
3	10,7	12,1
4	9,8	11,2
5	9,5	10,5
6	8,9	10,4
7	8,7	10,3
8	8,2	10,0
9	8,1	10,0
10	7,9	10,6
11	7,9	10,2
12	7,9	10,4
14	8,1	8,9
16	8,5	8,8
18	8,9	8,9
20		9,3
21	7,9	
22	8,0	9,8
23	8,1	
24	8,4	10,2
26	9,0	10,6
28	9,6	11,0
30	10,2	11,4

pH 6; Konsistenz: krümelig, voluminös, trocken – nach einigen Minuten  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (Nachweis positiv), Material backt zusammen – gegen Ende homogene, zähflüssige wässrige Phase.

Reaktionsgleichung:

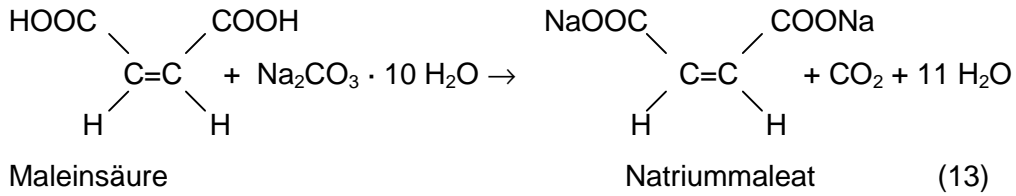
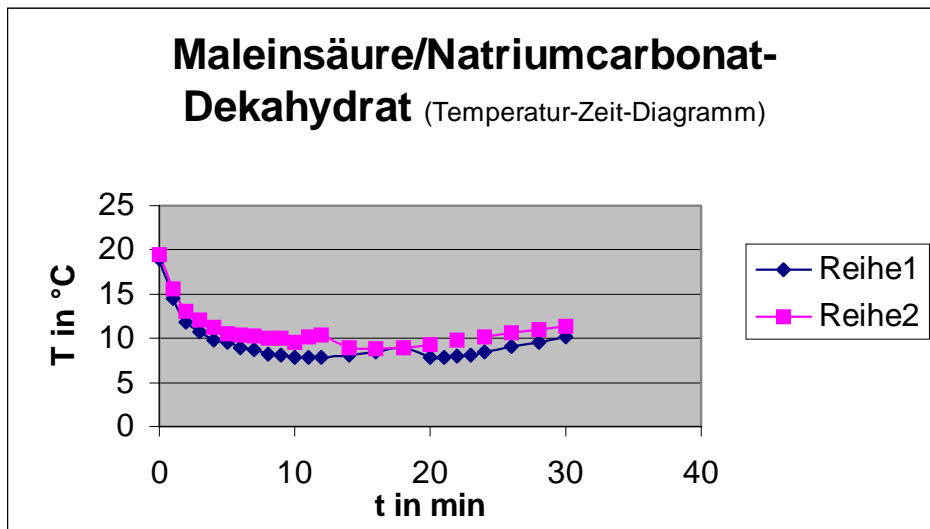


Abb. 15: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.4.1



#### 5.4.2 Reaktion von Kristallsoda mit Fumarsäure

Reaktionsbedingungen:

Je 0,03 mol Fumarsäure (= 3,5g) und Natriumcarbonat-Dekahydrat (= 8,6g)

Tabelle 17: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.4.2 a

T [°C] t [min]	1	2
0	20,6	21,0
1	9,7	10,2
2	8,1	9,6
3	8,5	9,3
4	8,7	9,4
5	8,7	9,5
6	8,2	9,6
7	8,1	9,4
8	7,9	9,3
9	8,1	9,0
10	8,0	9,4
11	7,9	9,4
12	8,1	9,7
14	8,6	10,3
16	9,4	11,0
18	10,0	11,6
20	10,5	12,3

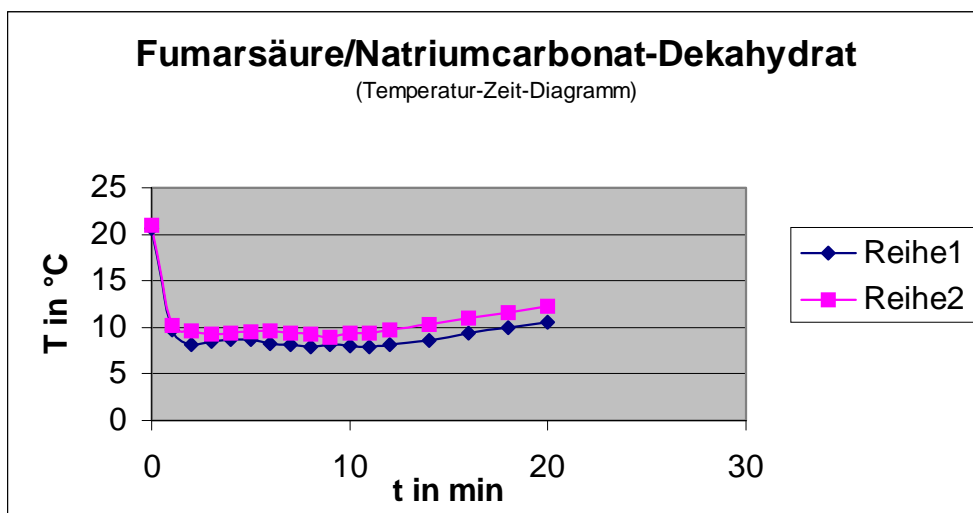
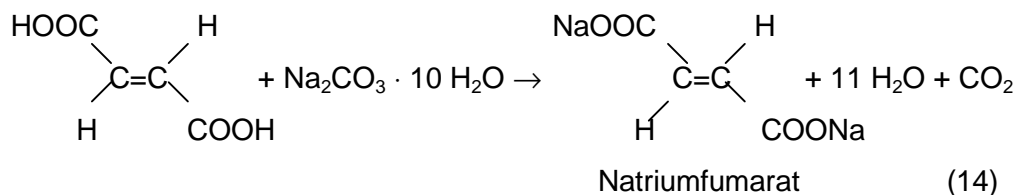


Abb.16: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 5.4.2 a

Reaktionsgleichung:



Da die Reaktion der Fumarsäure mit Kristallsoda einen interessanteren Verlauf zeigte als die Maleinsäure, wurde erneut eine Doppel-Untersuchung mit folgendem Ergebnis vorgenommen:

Je 0,03 mol Fumarsäure (= 3,5g) und Kristallsoda (= 8,6g)

Tabelle 18: Zeitliche Änderung der Reaktion 5.4.2

t [min]	T [°C]	
	1	2
	19,1	19,3
1	8,7	7,8
2	8,2	7,2
3	8,1	7,7
4	7,9	7,4
5	8,0	7,4
6	8,2	7,0
7	8,2	7,1
8	7,8	7,3
9	8,1	7,3
10	8,1	7,3
12	8,5	7,3
14	9,1	7,1
16	9,6	6,9
18	8,9	7,0
19	8,7	6,9
20	8,2	6,9
21	8,0	
22	7,8	8,2
23	7,8	
24	8,8	9,1
26	9,4	
28	10,0	10,0
30	10,5	10,6

pH 6; deutliche CO<sub>2</sub>-Entwicklung; Konsistenz erst trocken und voluminös, später zusammenbackend, letztlich zähflüssig.

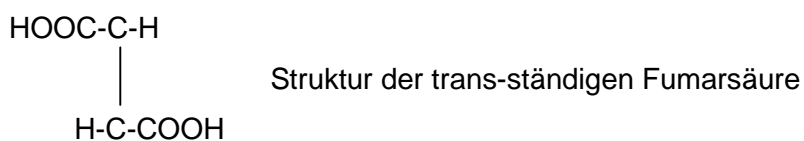
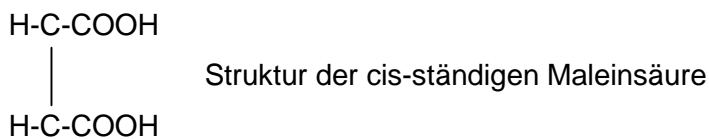
### **5.4.3 Vergleich der Reaktion von Malein- bzw. Fumarsäure mit Natriumcarbonat-Dekahydrat**

Gemeinsam ist beiden ein spontaner endothermer Verlauf und eine beobachtbare sehr ähnliche Veränderung während der Reaktion sowie ein gleicher pH-Wert am Ende der Reaktion.

Ebenfalls gemeinsam ist beiden, daß in einem Zeitraum von max. 30 Minuten zweimal ein Temperatur-Tiefpunkt erreicht wird.

Unterschiedlich ist, daß die Temperatur bei der Fumaräure zu Anfang stärker abnimmt (um etwa 10°C) als bei der Maleinsäure (Abnahme etwa 5 °C).

Die Begründung dafür kann z.Bsp. in der unterschiedlichen Struktur beider liegen:



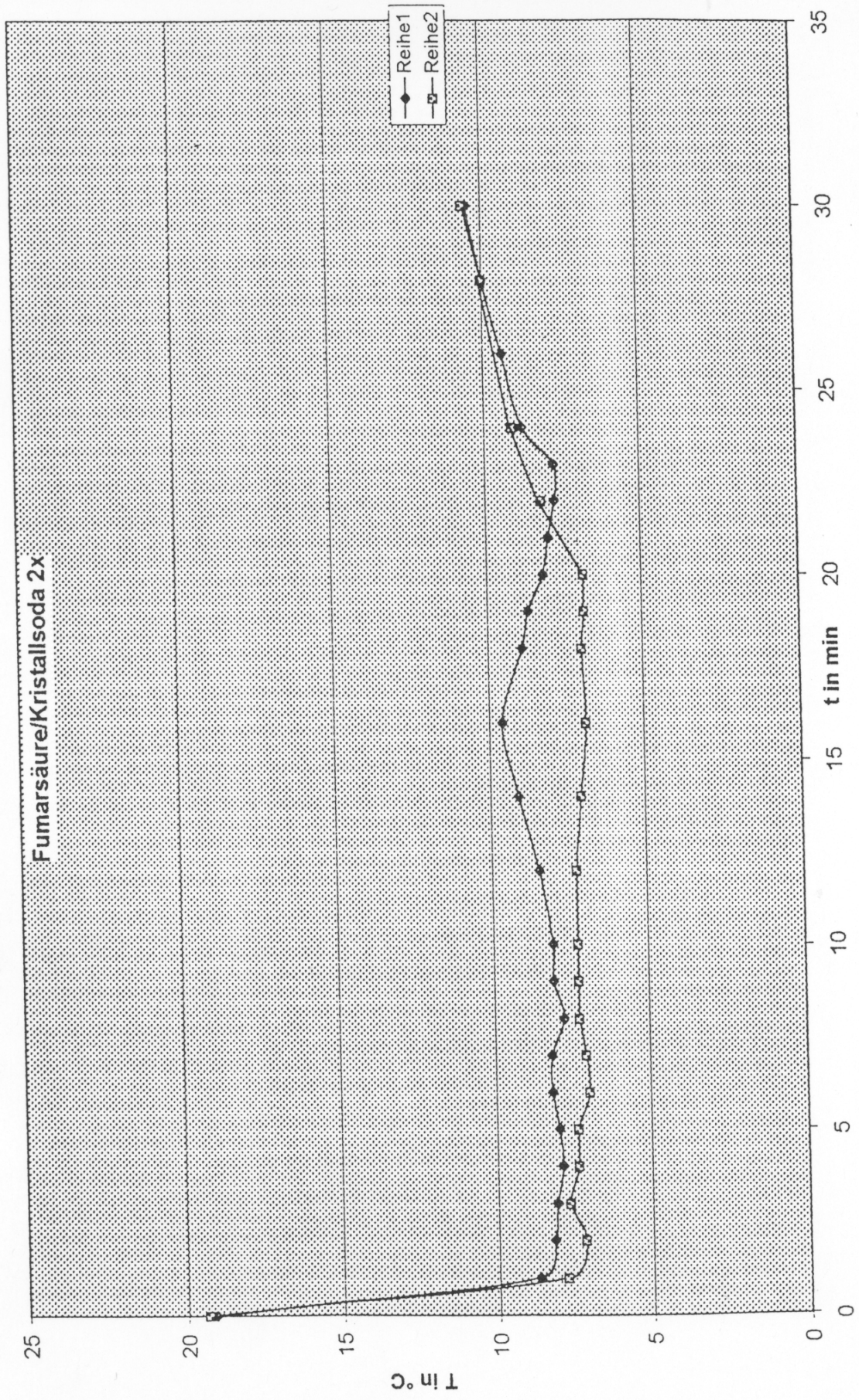
Fumarsäure ist energieärmer als Maleinsäure.

Im allgemeinen reagiert Fumarsäure rascher als Maleinsäure.

Möglich ist auch, daß die Unterschiede in der Heterogenität der Reaktionen im kristallinen Zustand liegen.

1997 sind von Prof.Dr.Schmidkunz bereits interessante Ergebnisse spontaner endothermer Reaktionen verschiedener anderer Carbonsäuren mit Kristallsoda veröffentlicht worden [1].

Abb. 17: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 2.4.2 b



## 6 Bestimmung der Reaktionsenthalpie $\Delta H$ einiger ausgewählter Reaktionen

### 6.1 Na-Carbonat-Dekahydrat mit Ammoniumnitrat

#### 6.1.1 Aufnehmen des Temperatur-Zeit-Diagramms

Versuchsbedingungen

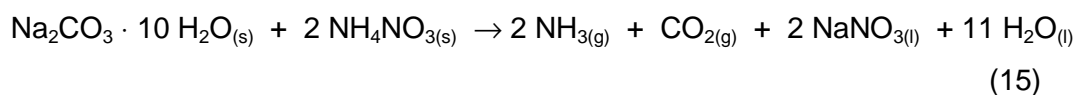
0,010 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (= 0,8g) u. 0,005 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (= 1,43g)

$T_A = 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 19: Zeitliche Änderung der Reaktion 6.1.1

t [min]	T[°C]
1	22,5
1,5	22,0
3	21,5
5	21,0
7	21,0
8	21,1
10	21,2
12	21,2
14	21,3
16	21,4
18	21,4
20	21,4

Reaktionsgleichung:





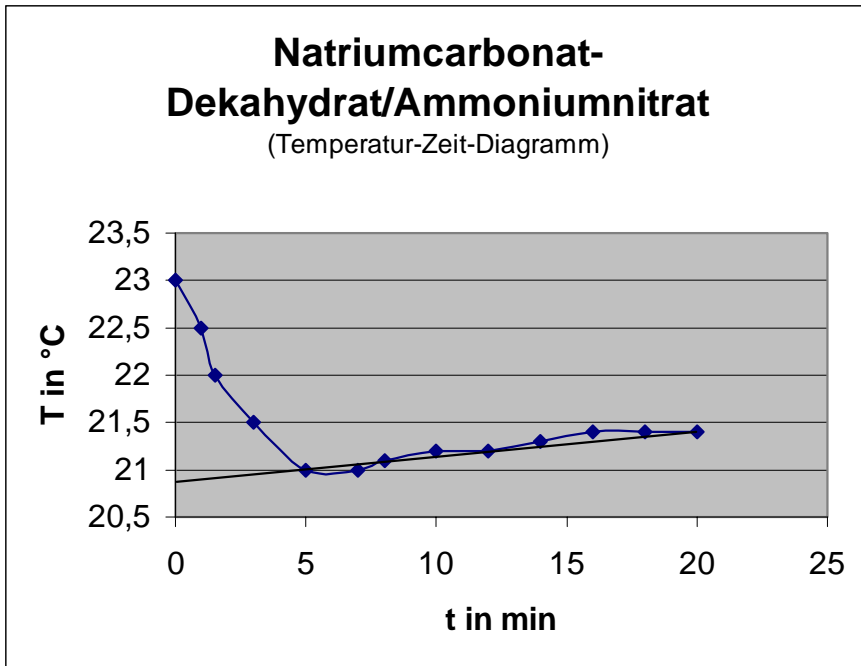


Abb.18: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 6.1.1

Durch grafische Extrapolation ergibt sich eine tiefste Temperatur von etwa 20,8°C ( $T_E$ ).

#### 6.1.2 Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Reaktion 6.1.1

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  erfolgte gemäß der auf S.7 erläuterten Versuchsbeschreibung und ergab folgendes Resultat:

$\Delta T$ : Anfangstemperatur  $T_A$  – tiefstmögliche Temperatur  $T_E$

$$\Delta T = 23,0 \text{ °C} - 20,8 \text{ °C}$$

$m_1 = 50 \text{ g}$  : Masse Wasser

$c_1$ : spezifische Wärmekapazität Wasser 4,19 J/g

$m_2 = 59,80 \text{ g}$ : Masse Reagenzglas

$c_2$ : spezifische Wärmekapazität Glas 0,84 J/

Für den Wärmefluss erhält man:  $\Delta Q = [(m_1 \cdot c_1) + (m_2 \cdot c_2)] \cdot \Delta T$

$$\Delta Q = 259,73 \text{ J} \cdot 2,2$$

$$\underline{\underline{\Delta Q = 571,41 \text{ J}}}$$

$$\Delta H = \Delta Q \cdot M_i/m_i$$

$\Delta H$  bezogen auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ :

$\Delta H$  bezogen auf  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 1,43 \text{ g}$  (0,005 mol)  
mol)

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,80 \text{ g}$  (0,010 mol)

$\Delta H = 114,33 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H = 51,97 \text{ kJ/mol}$

=====

=====

Der endotherme Charakter der Reaktion wird damit deutlich.

## 6.2 Eisennitrat-Nonahydrat mit Ammoniumoxalat-Monohydrat

Ein weiteres interessantes Ergebnis lieferte die Reaktion von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

### 6.2.1 Aufnahmen des Temperatur-Zeit-Diagramms

Reaktionsbedingungen:

0,01 mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (= 4,1g) und 0,03 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (= 4,5g)

$T_A$ : 19,6 °C

Tabelle 20: Zeitliche Änderung der Reaktion 6.2.1

t[min]	T[ °C]
1	1,0
2	0,7
3	0,9
4	1,1
5	1,9

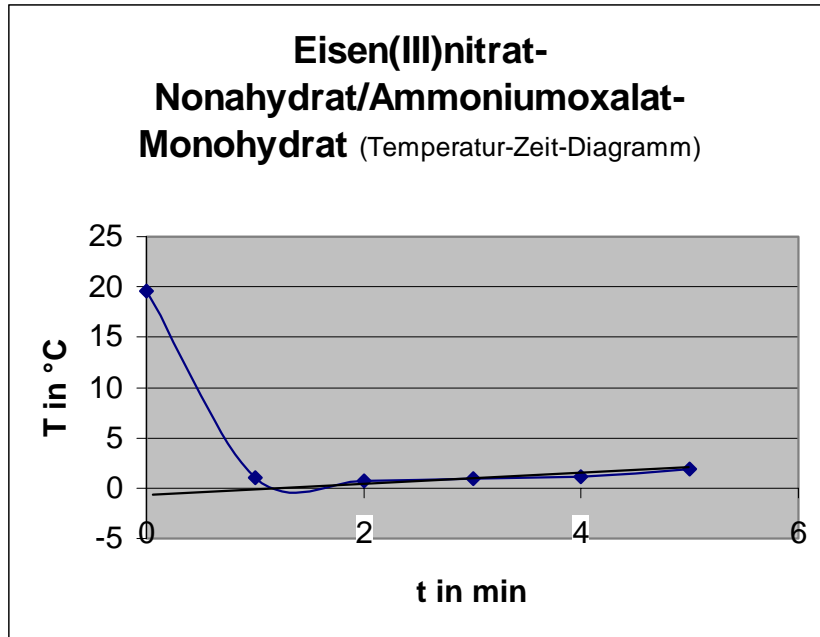


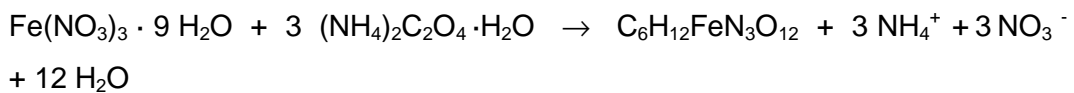
Abb. 19: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 6.2.1

Bei Reaktionsende:

pH2, gelb, flüssig, keine NH<sub>3</sub>-Bildung.

Durch grafische Extrapolation bestimmte tiefstmögliche Temperatur ca. -1 °C.

Reaktionsgleichung:



Ammoniumtrioxalatoferrat(III)

(16)

6.2.2 Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Eingesetzte Mengen: 0,025 mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O (= 10,13 g)

0,075 mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (= 10,75 g)

Tabelle 21: Zeitliche Änderung der Reaktion 6.2.2

t [min]	T [°C]
1	21,2
2	20,4
3	18,5
4	16,2
5	14,3
6	13,4
7	12,8
8	12,6
9	12,5
10	12,7
11	13,0
12	13,2
13	13,4
14	13,7
15	13,9
16	14,2
17	14,4
18	14,6
19	14,9
20	15,1

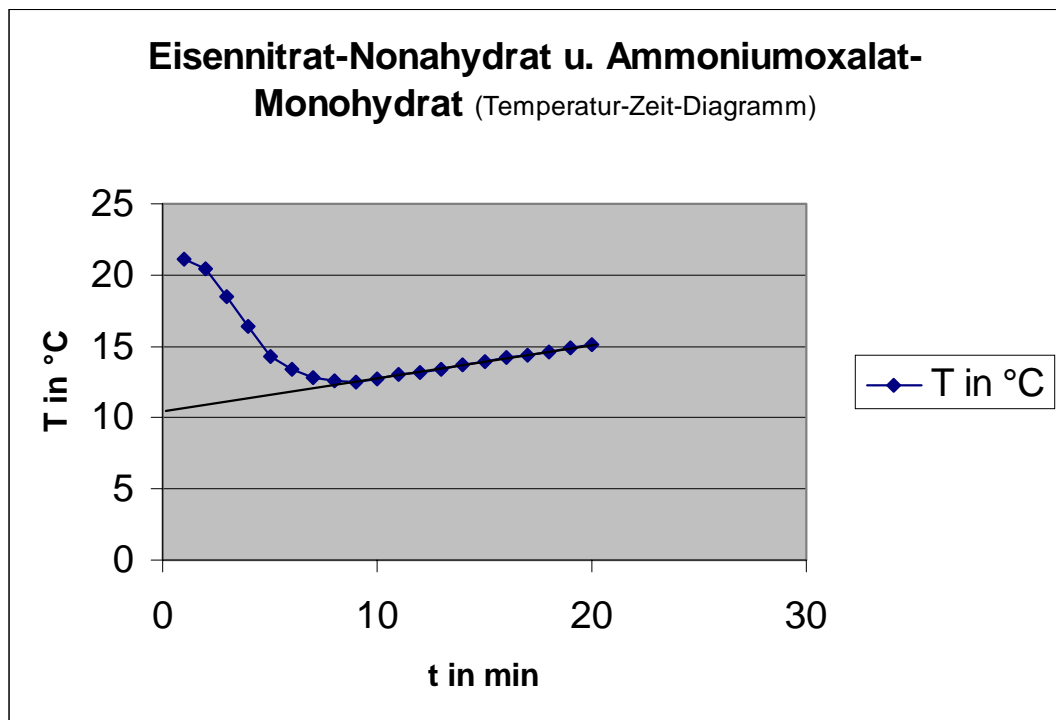


Abb. 20: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 6.2.2

$$T_A = 21,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_E = 10,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 11,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie wurden folgende Werte ermittelt:

$$\underline{\Delta Q = 2908,62 \text{ J}}$$

$$\underline{\Delta H ( \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} ) = 116,0 \text{ kJ/mol}}$$

$$\underline{\Delta H ( (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} ) = 38,45 \text{ kJ/mol}}$$

### 6.3 Reaktion von Natriumsulfat-Dekahydrat mit Strontiumchlorid-Hexahydrat zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Die Untersuchung der Reaktion von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ergab:

Reaktionsbedingungen:

Je 0,025 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (= 8,1g) mit  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (= 6,7g)  $T_A = 22,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 22: Zeitliche Änderung der Reaktion 6.3

t [min]	T [°C]
3	21,0
4,5	20,7
6	20,5
8	20,0
10	19,5
12	19,0
15	18,5
16	18,6
18	18,6
20	18,8
22	18,8
24	18,9
25	19,0
28	19,1
30	19,1

Reaktionsgleichung:

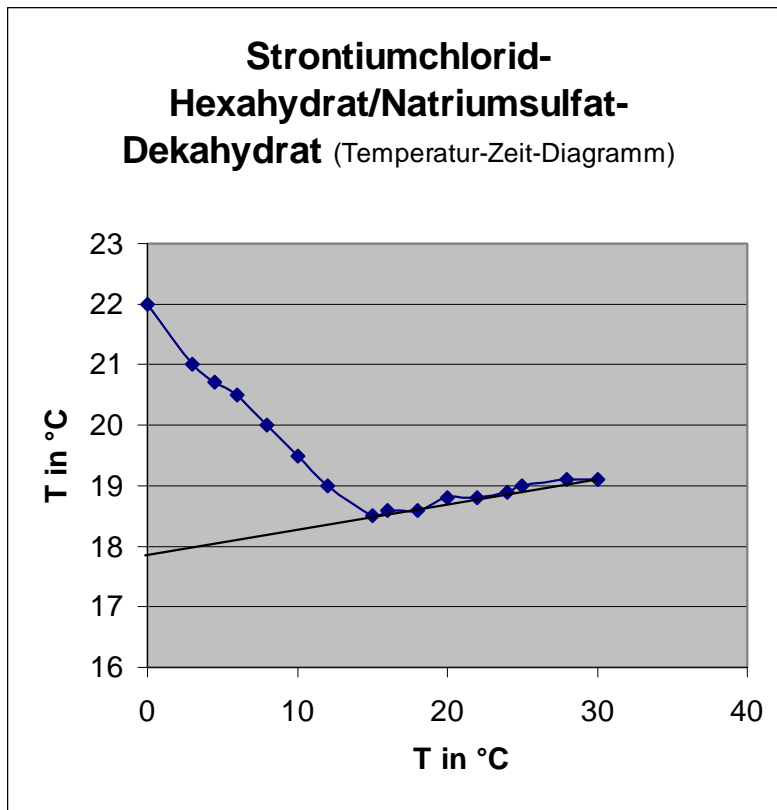
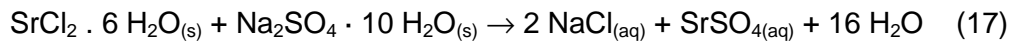


Abb.21: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 6.3

Durch grafische Extrapolation ermittelte tiefstmögliche Temperatur: etwa 17,8 °C

$T_A$ : 22,0°C

$T_E$ : 17,8°C

$\Delta T$ : 4,2 °C

Bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie wurden folgende Werte ermittelt:

$\Delta Q = 1088,77 \text{ J}$

$\Delta H \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} = 43,31 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H \text{ SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 43,33 \text{ kJ/mol}$

## 6.4 Reaktion von Manganchlorid mit Zinksulfat zur Bestimmung von $\Delta H$

Die Untersuchung der Reaktion von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zeigte folgendes Ergebnis:

Eingesetzte Salzmengen: je 0,025 mol  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (= 4,95g) und  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (= 7,19g)

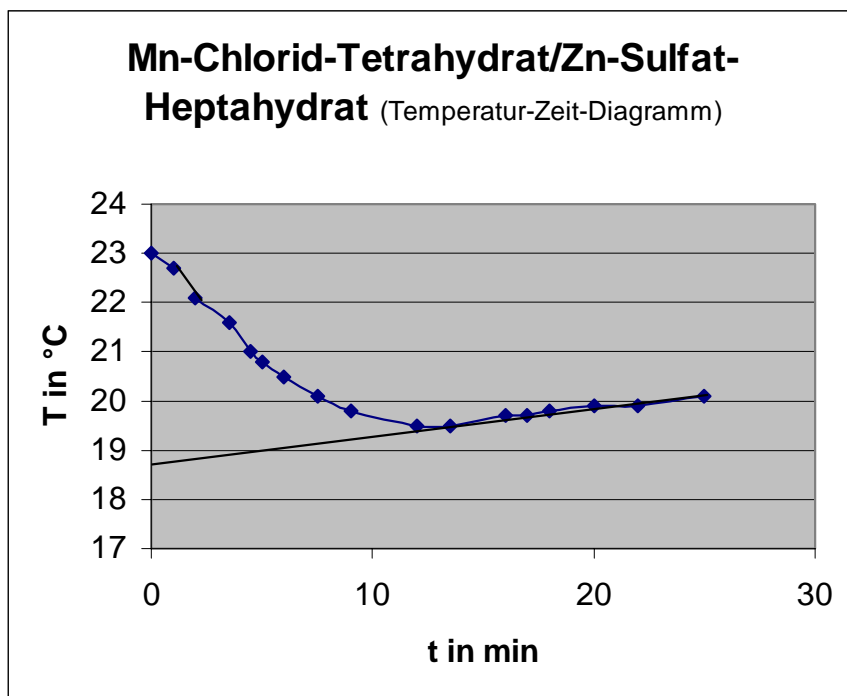
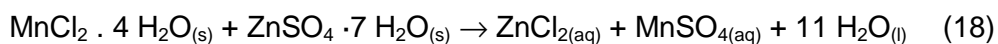


Abb.22: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 6.4

Durch grafische Extrapolation bestimmte tiefste Temperatur etwa 18,8 °C.

### Reaktionsgleichung :



### Berechnung von $\Delta H$ :

$T_A$ : 22,9 °C

$T_E$ : 18,8 °C

$\Delta T$ : 4,1 °C

$\Delta Q = 803,6 \text{ J}$

$\Delta H$  bezogen auf  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 32,14 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H$  bezogen auf  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 32,13$

### 6.5 Reaktion von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Eingesetzte Mengen: je 0,04 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (= 12,13g) und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (= 12,88g)

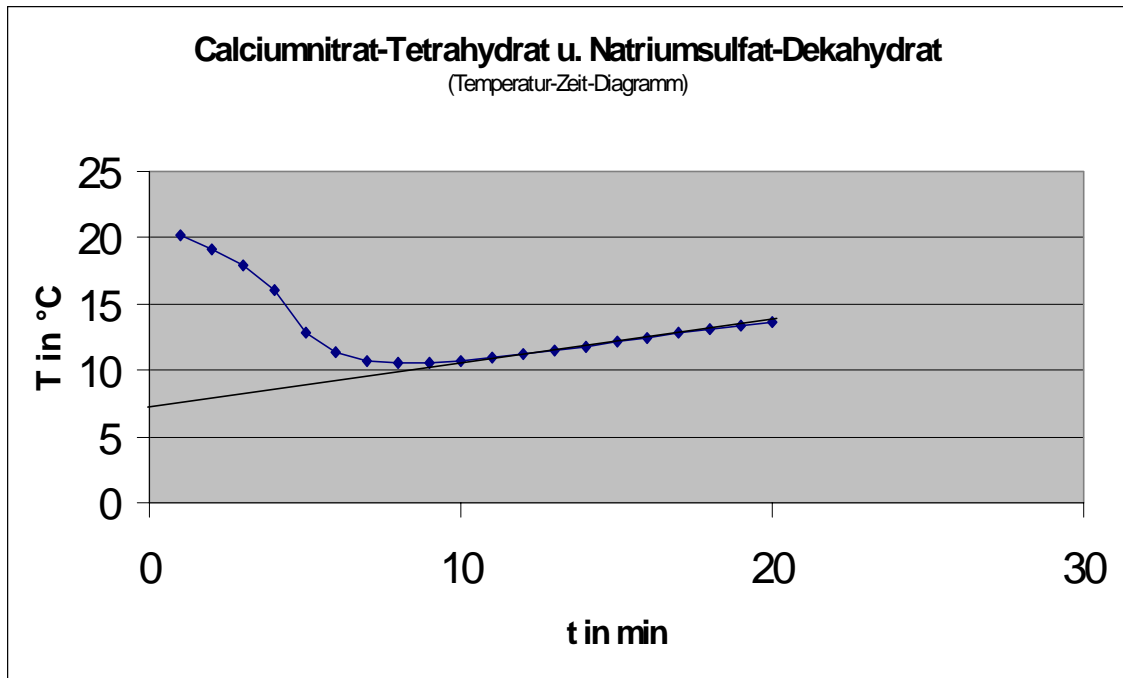


Abb. 23: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 6.5

Durch grafische Extrapolation bestimmte tiefste Temperatur etwa 7,7 °C.

$T_A$ : 20,9 °C

$T_E$ : 7,7 °C

$\Delta T$ : 13,2 °C

Bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie ermittelte Werte:

$$\underline{\Delta Q = 3093,68 \text{ J}}$$

$$\underline{\Delta H (\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}) = 60,23 \text{ kJ/mol}}$$

$$\underline{\Delta H (\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 110,75 \text{ kJ/mol}}$$

(Vgl. den qualitativen Kurvenverlauf S. 28)



Bestätigt werden konnten die Ergebnisse der Reaktion von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  mit Natriumacetat-Trihydrat (Villacher Reaktion) und mit Ammoniumoxalat-Hydrat → vgl. Schmidkuz [3].

## **7 Untersuchung der Reaktion von Aluminiumnitrat-Nonahydrat mit Natriumthiosulfat-Pentahydrat:**

So lieferte die Untersuchung dieser besonders interessanten Reaktion (Mehrfachbestimmung in guter Übereinstimmung) folgende Ergebnisse:

Einsatzmengen: 0,02 mol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (= 7,5g)

0,03 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (= 7,4g)

Ausgangstemperatur  $T_A$ : 19,3 °C

Tabelle 23: Zeitliche Änderung der Reaktion 7

t [min]	T [°C]
1	16,2
2	11,3
3	6,9
4	4,1
5	2,5
6	1,6
7	1,0
8	0,8
9	0,1
10	0,2
11	0,6
13	2,1
15	2,8

$\text{SO}_2$ -Entwicklung; zunehmende Gelbfärbung der Substanz; wird zunehmend flüssig

### Reaktionsgleichung:

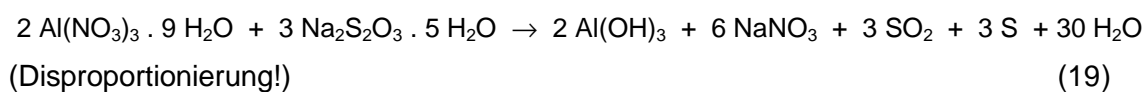
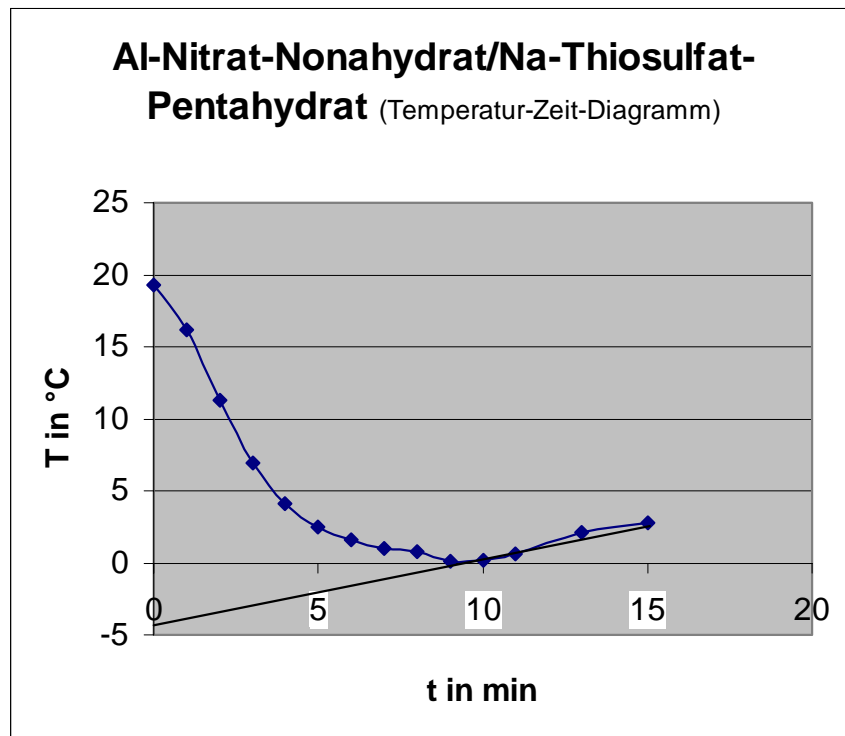


Abb. 24: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 7



Die tiefste Temperatur der Reaktion liegt nach der grafischen Extrapolation bei etwa  $-4$   $^{\circ}\text{C}$ .

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie dieser Reaktion ergab:

Eingesetzte Mengen:  $0,02$  mol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (=  $7,5\text{g}$ ) und  $0,03$  mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (=  $7,4\text{g}$ )

$T_A$ :  $21,1^{\circ}\text{C}$

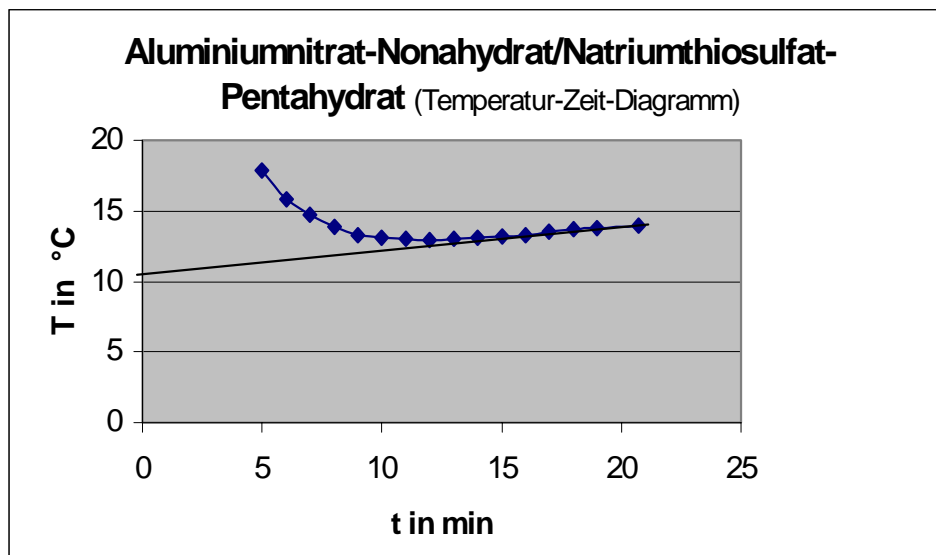
$T_E$ :  $11,0^{\circ}\text{C}$

$\Delta T$ :  $10,8^{\circ}\text{C}$

Tabelle 24: Zeitliche Änderung der Reaktion 7 zur Bestimmung von  $\Delta H$

t [min]	T [°C]
5	17,9
6	15,8
7	14,7
8	13,9
9	13,3
10	13,1
11	13
12	12,9
13	13
14	13,1
15	13,2
16	13,3
17	13,5
18	13,7
19	13,8
20,7	14

Abb.25: Temperatur-Zeit-Diagramm der Reaktion 7 zur Bestimmung von  $\Delta H$



$\Delta Q = 2371,46 \text{ J}$

$\Delta H ( \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} ) = 94,67 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H ( \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} ) = 63,29 \text{ kJ/mol}$

## 8 Versuch einer Deutung des freiwilligen Ablaufs endothermer Reaktionen bei chemischen Reaktionen von Salzen

### 8.1 Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Die folgende Darstellung wird fachlich verkürzt wiedergegeben.

Wenn eine Reaktion spontan endotherm abläuft, muß die freie Reaktionsenthalpie nach Gibbs-Helmholtz  $\Delta G < 0$  sein:

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T\Delta S^{\circ}_R$$

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{\circ}_R$  errechnet sich gemäß:

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum \nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f, \text{Prod.}} - \sum \nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{f, \text{Ed.}}$$

Bei endothermen Reaktionen ist die Enthalpie der Produkte größer als die Enthalpie der Edukte, also ist  $\Delta H^{\circ}_R > 0$ .

Der positive  $\Delta H$ -Wert muß zum spontanen endothermen Verlauf vom Term  $T\Delta S$  überkompensiert werden. Dann wird  $\Delta G$  negativ.

Der Übergang hochgeordneter Kristallsysteme der beiden miteinander reagierenden Feststoffe in den weitgehend ungeordneten flüssigen und gasförmigen Zustand der entstandenen Reaktionsprodukte hat eine erhebliche Entropie-Zunahme zur Folge.

Die Reaktionsenthalpie wird auch bestimmt durch das Kristallwasser eines Reaktionspartners, das zu Lösungswasser wird (Entstehung einer wässrigen Phase):

- bei der Reaktion bricht das Kristallgitter zusammen;
- die entstandenen freien Ionen werden hydratisiert, wobei

$$\Delta H_R = \Delta H_{\text{Gitter 1}} + \Delta H_{\text{Gitter 2}} + \Delta H_{\text{Hydratation aller Ionen}}$$

Bei endothermen Reaktionen überwiegt  $\Delta H_{\text{Gitter}}$ , d.h., es wird mehr Wärme entzogen ( $\Delta H_{\text{Gitter}}$ ) als freigesetzt ( $\Delta H_{\text{Hydratation}}$ ).

## 8.2 Die Temperaturerniedrigung bei den verwendeten Salzen – eine Übersicht

Die Betrachtung des Zusammenhangs zwischen  $\Delta T$  und den jeweiligen Ionen der Salze sowie die Betrachtung kristallwasserfreier bzw. kristallwasserhaltiger Salze ergab:

Salz	$\Delta T$ in Abhängigkeit vom jeweiligen Reaktionspartner
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	von - 3 bis - 24
$\text{K}_2\text{CO}_3$	+ 2
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	von - 10,5 bis - 35
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	von - 2,1 bis - 23,8
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	von - 10,5 bis - 33
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	von 0 bis - 22
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	- 5
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	- 7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	- 12
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	- 19,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+ 1,5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	- 3,5
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	- 6
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	- 10,8 bis - 33

Salz	$\Delta T$ in Abhängigkeit vom Reaktionspartner
$\text{AlCl}_3$	+ 2
$\text{ZnCl}_2$	+ 2 bis – 4
KCl	0 bis – 3,5
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0 bis – 4,2
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0 bis – 4
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	+ 2 bis + 4
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0 bis – 17
$\text{NH}_4\text{Cl}$	- 27,5
$\text{CaAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0 bis + 1
$\text{NH}_4\text{Ac}$	0 bis – 6
$\text{NaAc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	- 2,7 bis – 16
Na-Phenolat $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	- 3,7 bis – 27,5
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0 bis – 25
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	- 19,2

Offensichtlich gibt es keine bevorzugte Ionensorte bzw. einen bevorzugten Säurerest.

Auch kristallwasserfreie Salze reagieren spontan endotherm, wie die Beispiele KCl,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Ac}$  zeigen, allerdings muß der Reaktionspartner ein Hydrat sein.

Andererseits reagieren mitunter auch kristallwasserhaltige Salze ohne Temperaturänderung oder exotherm wie u.a.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	mit	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	„	„
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	„	„
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	„	„
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	„	„
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	„	„

Häufig bei endothermen spontanen Reaktionen anzutreffen sind  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{NO}_3^-$ -,  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen auf der Eduktseite. Die dann oft gasförmigen Produkte führen zu erheblicher Entropiezunahme. Kristallwasser wird zu Lösungswasser, was ebenfalls eine Entropiezunahme zur Folge hat.

### 8.3 Reaktionen im festen Zustand - eine Erörterung

Der Reaktionsablauf wird grundsätzlich ausschließlich durch  $\Delta G$  bestimmt, wobei  $\Delta S$  hier der bestimmende Faktor wird.

Wie kann nun das Einsetzen der Reaktion erklärt werden? Zwischen den an der Oberfläche des Salzhydrats befindlichen gebundenen Wassermolekülen mit den dispergierten oder sich lösenden Ionen des Reaktionspartnersalzes ist eine (elektrostatische) Wechselwirkung, gefördert durch Rühren, leicht möglich. Lösungseffekte an den Kristalloberflächen sind die Folge. Ohne Kristallwasser der Salze tritt die Reaktion nicht ein, d.h., hydratwasserfreie Salze reagieren nicht endotherm miteinander.

Die bei der Reaktion freiwerdende Hydratationsenthalpie ist offensichtlich gegenüber der Gitterenthalpie gering.

Die Triebkraft einer endothermen chemischen Reaktion ist vor allem auf die Entropiezunahme im System zurückzuführen.

-

Es ist interessant bei diesen hier betrachteten Reaktionen, daß das jeweils erreichte  $\Delta T$  bei endothermen Reaktionen wesentlich größer ist als bei ähnlichen exothermen Reaktionen, wie z.Bsp. aus Tab.14 Seite 31 zu ersehen ist.

Die Triebkraft der hier betrachteten chemischen Reaktionen ist vor allem auf die Entropiezunahme im System zurückzuführen, die Reaktion wird also entropiegesteuert.



# **Energetische Aspekte bei chemischen Vorgängen unter besonderer Berücksichtigung spontaner, endothermer Reaktionen. Eine lernortübergreifende Unterrichtsgestaltung in der dualen Berufsausbildung**

durchgeführt in Form von handlungsorientierten ‚Projekten‘ mit Chemielaboranten-Auszubildenden am Hans-Böckler-Berufskolleg (HBBK) in Marl.

## **1 Allgemeine Betrachtungen**

Das Berufsbild der Chemielaborantin/des Chemielaboranten ist im wesentlichen geprägt durch präparatives und analytisches Arbeiten. Notwendig sind dazu eine Vielzahl labortechnischer Fähigkeiten und Fertigkeiten. Auf dem Weg zur Erreichung dieser und weiterer Kompetenzen soll im Berufskolleg außerhalb des Lehrplans mindestens einmal jährlich fächerübergreifend und gemeinsam mit den Ausbildungsbetrieben ein lernortübergreifender Unterrichtsinhalt – nachfolgend vereinfacht ‚Projekt‘ genannt – praktiziert werden (42).

Ziel dieser Projekte ist es, Fach-, Methoden-, Individual- und Sozialkompetenz zu fördern. Dies ist in einer Arbeitswelt mit veränderten Organisationsstrukturen und betrieblichen Arbeitsabläufen sowie einer zunehmenden Intensivierung des Wettbewerbs zwingend notwendig.

Am HBBK arbeitet seit 1995 eine sog. Kooperationsgruppe ChemielaborantIn, in der Lehrer des Berufskollegs gemeinsam mit Ausbildern verschiedener Betriebe sowie Vertretern aus dem Hochschulbereich Ausbildungsinhalte ständig aktualisieren, Neuordnungen umsetzen und vor allem handlungsorientierte Projekte planen (Themen, Ort und Art der Durchführung, Medienauswahl, Präsentation etc.).

Der zeitliche Rahmen einer Projektdurchführung liegt derzeit bei maximal fünf Tagen, drei Schul- und ein bis zwei ‚Betriebstagen‘ mit je acht Stunden pro Tag.

Die Durchführung des Projekts liegt weitestgehend bei den Schülern. Sie setzen sich intensiv mit dem Projektthema auseinander, planen möglichst selbständig ihre Vorgehensweise, bilden Arbeitsgruppen, führen Literatur-/Internetrecherchen durch, machen je nach Projektthema Bestätigungs- und/oder Weiterführungsexperimente und bereiten ihre gruppenweise Präsentation vor.

Zur Präsentation stehen ihnen die verschiedensten Medien wie Stellwände, Experiment-Vorführungen, Magnettafel, Videokamera, Power-Point-Präsentation mit Beamer zur Verfügung.

Da Unterricht gemäß Stundenplan während der Projekttag nicht stattfindet, stehen die Fachlehrer für Chemie, Meßtechnik, Prozeßdatenauswertung, Informatik, Deutsch, Wirtschaft und Gesellschaftslehre/Politik entsprechend ihren Einsatzstunden für die Projektarbeit zur Verfügung. Dadurch läßt sich gut fächerübergreifend arbeiten.

Der Klassenlehrer betreut die Klasse während der gesamten Projektdauer.

Fast jedes Projektthema ermöglicht das Aufbauen vieler Querverbindungen im Alltag, in der Technik, in der Umwelt.

Eine konkrete Bewertung der Arbeit von Schülerinnen und Schülern im Projekt wurde bislang nicht durchgeführt; eine reale Bewertung gestaltet sich schon deshalb schwierig, da die einzelnen Arbeitsgruppen oft an verschiedenen Orten zu unterschiedlichen Zeiten tätig sind und verschiedene Betreuer die Gruppen begleiten. Wohl aber wird die Tätigkeit und deren Präsentation vergleichend verfolgt.

Allerdings hat bisher jede Präsentation gezeigt, daß alle Schülerinnen und Schüler hochmotiviert bei den Projekten mitgearbeitet haben.

An den Projektnachbesprechungen bei den Kooperationssitzungen nimmt grundsätzlich eine Abordnung von Schülern, die am jeweiligen Projekt beteiligt waren, teil. Diese Schüler beurteilen aus ihrer Sicht das durchgeführte Projekt.

Kritiken der Schüler werden aufgenommen und gegebenenfalls bei der Optimierung des nächsten Projekts berücksichtigt.

Interessant ist die durchgängig positive Einstellung der Schüler zu den Projekten. Einige Schülersaussagen dazu:

- das Lernen macht auf diese Art mehr Freude
- das Gelernte ist besser zu behalten
- das obligatorische Präsentieren baut persönliche Unsicherheiten ab
- das Vorbereiten einer Präsentation macht Spaß
- das Trainieren von Power-Point-Präsentationen ist hilfreich
- Kontakte mit Auszubildenden anderer Betriebe bei der Gruppenarbeit sind eine wichtige Erfahrung.

Der persönliche Einsatz der Schüler zeigt sich auch daran, daß sie sich häufig an den Projekt-Nachmittagen oder Abenden treffen und privat weiterarbeiten, in Bibliotheken weitere Literatur besorgen oder auch – in Abhängigkeit vom Thema – Informationen direkt ‚vor Ort‘ beschaffen.

Die Ausbilder der Betriebe, die von den Schülern zur Präsentation eingeladen werden, stehen aufgrund der guten Erfahrung mit bislang durchgeführten Projekten im Hinblick auf selbständiges Arbeiten im Team einer Fortführung trotz zusätzlicher „Betriebstage“ sehr positiv gegenüber.

Gemäss einem Beschluss der Kooperationsgruppe erhalten die Auszubildenden zusammen mit dem Abschlusszeugnis der Berufsschule eine Bescheinigung über Teilnahme an entsprechenden Projekten ( vgl. Anhang D und E).

Es empfiehlt sich, zur detaillierten Nachbesprechung im Unterricht die gesamte Präsentation auf CD-Rom zusammenzufassen.

## 2 Übersicht bislang durchgeführter Projekte

Seit 1996 sind folgende Projekte mit unterschiedlichen Jahrgangsstufen erfolgreich durchgeführt worden:

Lfd. Nr.	THEMA	BETEILIGTE DUALE PARTNER
1	Luft	Hüls-Infracor, Marl/ HBBK
2	Bauchemie	MC-Bauchemie,Bottrop/ HBBK
3	Fullerene	HBBK
4	Abwasser	StUA Herten /HBBK
5	Freiwill.endotherme Reaktionen I	HBBK
6	Chloralkalielektrolyse	HBBK/Degussa-Hüls, Marl
7	Kupfer im Trinkwasser	Uni Dortmund /HBBK/Degussa-Hüls
8	Nachwachsende Rohstoffe	HBBK
9	Klebstoffe	FH Recklinghausen/HBBK
10	Freiwill.endotherme Reaktionen II	HBBK
11	PVC 2000	FH Recklingh../HBBK/Degussa-Hüls

Diese Projekte lassen sich auch gut in die neue Ausbildungsordnung für Chemieberufe, die für den Ausbildungsberuf Chemielaborantin/Chemielaborant zum 01.08.00 in Kraft treten, einbinden (Lernfelder).

In nächster Zukunft stehen weitere Projektthemen an:

- Ultraschall in der Chemie (ev. HBBK/Goethe-Universität Frankfurt)
- Chemilumineszenz (ev. Fa. Dr. Lange/HBBK)
- Chemische Energiespeicherung (ev.Uni Dortmund/HBBK)
- Regenwasser (ev. StUA Herten/HBBK)
- Werkstoffe (ev. HBBK/FH Re., Abt. Materialtechnik)
- Arzneimittel (HBBK/.eon)

Das Potential an geeigneten Themen ist nahezu unerschöpflich.

Nachfolgend werden die Projekte Nr. 5 und Nr.10 eingehend betrachtet. Hier war die Schule der alleinige Austragungs- und Präsentationsort.  
Die Betreuung der Projektgruppen erfolgte durch die Autorin.

### **3 ENTWICKLUNG EINES PROJEKTS ZUM THEMA ‚SPONTANE ENDOTHERME REAKTIONEN‘ (Projekt Nr.5)**

für eine Chemielaboranten-Mittelstufe

---

Durchführung im März 1999 (Anhang A)

#### **3.1 Ziele**

Die Schülerinnen und Schüler werden über einfache, selbst durchgeführte Einführungsexperimente mit dem Thema vertraut gemacht.

Sie sollen versuchen herauszufinden, warum endotherme Reaktionen in Hinblick auf die Triebkraft einer chemischen Reaktion spontan verlaufen können.

Zur Verfügung stehende Literatur soll ihnen zur Informationsbeschaffung dienen.

Da die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsgruppen aufeinander aufbauen, müssen die Gruppen miteinander kooperieren. Die Kooperation ist auch notwendig im Hinblick auf eine sinnvolle Projektpräsentation.

Erreicht werden soll ein möglichst selbstgesteuertes Lernen, erfolgreiches Arbeiten im Team,  
die Darstellung der Arbeit in einer Präsentation und eine anschließende kritische Reflexion.

### 3.2 Zur Durchführung

Zeitraumen: 2 Schultage à 8 Stunden und ½ Schultag für die Präsentation (Pausenhalle).

Arbeitsorte: Zentrallabor HBBK, Computerräume, Pausenhalle.

28 Schülerinnen/Schüler in 10 Arbeitsgruppen (je zwei arbeitsgleich), die die Auszubildenden selbst zusammengestellt haben.

Das Projekt wurde in 5 experimentellen, aufeinander aufbauenden Abschnitten durchgeführt:

1. Experimente I – Thermische Effekte bei chemischen und physikalischen Lösevorgängen
2. Experimente II – Energieeffekte beim Vermischen je zwei fester Salze (eines von beiden oder beide Salze sind jeweils ein Salzhydrat)
3. Experimente III – Umsetzungen einer festen anorganischen Substanz  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit verschiedenen Salzen mit dem Ziel, endotherme Reaktionen zu finden
4. Experimente IV – Umsetzungen einer organischen Substanz  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit verschiedenen Salzen ebenfalls mit dem Ziel, spontane, endotherme Reaktionen zu finden
5. Experimente V - Umsatz je eines Salzpaars aus den Experimenten III und IV und Aufnahmen von jeweils einer Temperatur-Zeit-Kurve

Bei der Präsentation wurden die Resultate der 5 Gruppen in aufeinander bezogenen Ergebnisplakaten dargestellt:

## Ergebnisplakat EXPERIMENTE I

Sowohl physikalische als auch chemische Reaktionen sind meist von energetischen Veränderungen begleitet.

Diese sind sehr oft exotherm, waren aber in einigen *physikalischen* Experimenten auch freiwillig endotherm.

Überleitende Frage zur nächsten Gruppe:

Gibt es auch freiwillige endotherme Reaktionen bei *chemischen* Vorgängen?

## Ergebnisplakat EXPERIMENTE II

Die überwiegende Anzahl der vorgegebenen und eingesetzten Salze zeigte deutlich, daß eine chemische Reaktion spontan und endotherm stattgefunden hat, erkennbar entweder durch Gasentwicklung, Veränderung der Konsistenz (vom festen in den flüssigen Aggregatzustand) oder beides.

Bei nahezu allen betrachteten Reaktionen war eine kräftige Temperaturniedrigung meßbar.

Das Plakat dient wiederum als Übergang zur nächsten Gruppe, um an bestimmten Meßreihen (jeweils dasselbe Salz einmal anorganisch und einmal organisch mit unterschiedlichen ‚Reaktionssalzen‘) der Frage nachzugehen, was als Triebkraft entscheidend ist für den spontanen Ablauf solcher endothermen Reaktionen.

## Ergebnisplakate EXPERIMENTE III und IV

Erste Versuche zur Erklärung der Temperaturniedrigungen.

Zur Zerstörung der Kristallgitter der Salze ist Energie nötig, die der Umgebung entzogen wird:

Gitterenergie.

Versuchsbeobachtungen und Reaktionsgleichungen zeigen, daß jeweils von festen Phasen ausgegangen wird, auf der Produktseite entstehen mindestens teilweise flüssige bzw. gasförmige Phasen → Entropiezunahme!

Der Übergang zur letzten Gruppe besteht darin, daß aus den beiden Experimentreihen III und IV jeweils ein Salzpaar genauer untersucht wird.

Es soll jeweils eine Temperatur-Zeit-Kurve (mit graphischer Extrapolation) aufgenommen werden.

#### Ergebnisplakat Experiment V

Die Messungen bestätigen die in den vorausgegangenen Experimenten sich abzeichnende Tendenz, daß freiwillig verlaufende endotherme chemische Reaktionen mit einer Zerstörung der Kristallgitter und dem Entstehen von flüssigen und gasförmigen Phasen, also einer Entropiezunahme, einhergehen.

In einer abschließenden, allein von den Schülern vorbereiteten und durchgeführten **Präsentation** haben die Schüler an Stationen ihre Untersuchungen/Ergebnisse vorgestellt und an einem weiteren Stand auch praktische Möglichkeiten der Nutzung (Kältemischungen und medizinische Kältepackungen) aufgezeigt.

Abschluß des Projekts war ein Arbeitsblatt mit dem Thema: Energiebetrachtungen.

Es greift sowohl Beobachtungen/Ergebnisse aus den Experimenten auf, problematisiert aber auch neue, an die Thematik anknüpfende Sachverhalte und ermöglicht so einen durch eine Lernsituation vorbereiteten schülerzentrierten Lernprozeß.

#### 3.3 Kommentar

Mit Hilfe dieses Projekts läßt sich über einfache Experimente die Thematik `Spontane endotherme Reaktionen` ohne Erarbeitung des schwierigen theoretischen thermodynamischen Hintergrundes von den Schülern weitestgehend selbständig erarbeiten.

Aus diesem Projekt kann geschlossen werden, daß im Sinne eines Spiralcurriculums bereits in der Mittelstufe in einfacher Weise auf die Triebkraft chemischer Reaktionen eingegangen werden kann. Dazu eignen sich spontane endotherme Reaktionen wegen der großen Anschaulichkeit und der einfachen Versuchshandhabung besonders gut.

Da es sich bei dieser Lerngruppe um eine Chemielaboranten-Mittelstufe handelte, schien bei der Planung eine didaktische Reduktion sinnvoll.



Wichtig ist die Erkenntnis, daß auch endotherme Reaktionen spontan verlaufen können und daß solche Reaktionen stets mit einer Zunahme an Freiheitsgraden (Entropiezunahme) verbunden sind.

Ein Heranziehen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung sollte – ausgehend von diesen Erkenntnissen - erst in der Oberstufe erfolgen.

Die bei der Durchführung dieses Projektes gesammelten Erkenntnisse und Erfahrungen wurden beim zweiten Projekt gleichen Inhalts mit einer anderen Lerngruppe (Chemielaboranten-Oberstufe) eingebracht. Hier wurde auch der theoretische Hintergrund aufgearbeitet.

Das Thema wurde etwas abgeändert:

#### **4 ‚Energetik bei chemischen und physikalischen Reaktionen‘ (Projekt 10)**

##### **4.1 Ziele des ‚Projekts‘**

- Es soll eine Deutung der Triebkraft von chemischen Reaktionen vorgenommen werden
- Heranziehen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung als Erklärung für den spontanen Verlauf vieler endothermer Reaktionen
- Weg dorthin: Durchführung der vorgegebenen Experimente in Teamarbeit mit weitgehend selbstorganisierten Erklärungsversuchen
- Präsentation des Gesamtergebnisses mittels Mindmapping

##### **4.2 Zur Durchführung**

Durchgeführt wurde dieses Projekt im August 1999 mit 28 Schülerinnen und Schülern der Chemielaboranten-Oberstufe CLO am HBBK in Marl.

Der Einstieg erfolgte diesmal etwas anders: vorgegeben waren sowohl das Projektthema als auch die Unterthemen der neun Arbeitsgruppen skizziert als Grundlage für das Erarbeiten mit Mindmapping.

Die neun, spontan von den Schülerinnen und Schülern gebildeten Arbeitsgruppen beschäftigten sich zunächst mit ihrem jeweiligen Gruppenthema. Speziell dazu ist zu sagen, daß sie das selbständige Arbeiten in Gruppen gewöhnt sind; auch moderne methodische Arbeitsweisen wie z.B. ‚Lernen an Stationen‘ haben sie einige Male praktiziert.

Die Gruppen stellten zunächst eine Art Fragenkatalog auf und führten dann nach einer Besprechung mit der Lehrkraft die für die jeweiligen Gruppen vorgesehenen Experimente durch. Die Ergebnisse dieser Experimente sollte ihnen bei der Beantwortung ihrer Fragen helfen.

(Zu den Ergebnissen vgl. Anhang C2).

Zur Experimentdeutung wurden auch Hilfen bereitgehalten (vgl. Text), die – sofern einzelne Gruppen allein nicht weiterkommen sollten – unterstützend zur Verfügung gestellt werden konnten.

Ihre Arbeitsergebnisse stellten die Schülerinnen und Schüler auf Karten zusammen und hefteten sie auf einen großen, an einer Wand mit Styroporplatten vorbereiteten „Mindmap-Rohling“.

Nach Fertigstellung der Mindmap-Wand präsentierte jede Gruppe an der Wand ihre eigenen ermittelten Ergebnisse.

Für das Projekt einschließlich Präsentation standen insgesamt 32 Schulstunden zur Verfügung.

Sein Schwerpunkt lag darin, möglichst viele der theoretischen Hintergründe – von Gruppe 1 bis Gruppe 9 mit steigendem Anspruch – aufzuarbeiten, insbesondere die Gibbs-Helmholtz-Gleichung als Funktion zur Deutung der chemischen Triebkraft.

Nachfolgend wird der gesamte Ablauf im Zusammenhang dargestellt.

### 4.3 ‚Projekt‘ Chemielaboranten-Oberstufe CLO 8/99:

#### **Energetik bei chemischen und physikalischen Reaktionen**

Untersucht werden sollen energetische Erscheinungen bei chemischen und physikalischen Reaktionen. Vor allem geht es darum, für den spontanen Ablauf endothermer Reaktionen eine Erklärung zu finden. Wichtig ist, daß die Durchführung so angelegt ist, daß die Schüler dabei Arbeitsweisen praktizieren, die geeignet sind, in die Berufswirklichkeit überzuleiten.

Folgender Ablauf ist geplant:

In neun Gruppen mit je 3 SchülerInnen sollen 9 Bereiche betrachtet werden.  
Aufgabe jeder Gruppe:

- Experimente zum Teilbereich durchführen
- Beobachtungen festhalten
- Jeden Deutungsversuch auf eine Karte schreiben

#### Zum gesamten Ablauf:

1. Projektthema erläutern
2. Neun Gruppen bilden (lassen)
3. Gruppen- Aufgaben besprechen, Karte und Stifte zur Verfügung stellen
4. Experimentvorschriften ausgeben und entsprechende Chemikalien u. Geräte
5. Experimente durchführen, beobachten und deuten lassen ( Für  
Literaturrecherchen steht die schuleigene Boibliothek und das Internet zur  
Verfügung. Besuche benachbarter Bibliotheken sind ebenfalls möglich).
6. Nach „Mind map“ 9 ‚Themenäste‘ im Großformat aufstellen und Karten mit  
den Deutungsversuchen zuordnen lassen (Gruppenarbeit)
7. Im Plenum die Gesamthematik mit Hilfe der angefertigten Mind-map  
durchsprechen

8. Die fertige Mind Map digital fotografieren und allen SchülerInnen zur Verfügung stellen
9. Gegebenenfalls ein ergänzendes Arbeitspapier dazu erstellen, für alle kopieren und im Plenum erarbeiten .CD-Rom erstellen.

<u>Vorbereitende Arbeiten:</u>	- Chemikalien/Geräte/Vorschriften zusammenstellen	3-4 Std.
	- Vorbereitung im Unterricht	1 Std.
	- Durchführung d. Expe. In GA	3-4 Std.
	- Klärung der Gesamthematik	2-3 Std.
	- Vertiefung	1-2 Std.
	Summe	9 – 14 Std.

Literatur: Amann u.a. elemente Chemie II Klett-Verlag Kap.1 1994 [6]

Asselborn u.a. Chemie heute, Schroedel 1992, Kap.1 [5]

Liening u.a. Lehrbuch der Chemie SII Diesterweg Kap.  
Thermodynamik 1992 [21]

Roesky Chemische Kabinettstücke Verlag Chemie 1994 [30]

Wagner Chemie in faszinierenden Experimenten Aulis-Verlag  
1984 [31]

Zu den Experimenten:

## GRUPPE 1

---

### V 1: AUFLÖSEN EINES ELEKTROLYTEN IN WASSER

Chemikalien: 4 g NaOH-Plätzchen, 200 g Wasser

Geräte: Dewar-Gefäß, Laborthermometer

Durchführung: Wasser ins Dewar-Gefäß füllen. Temperatur messen. NaOH zugeben, durch Umschwenken Lösungsvorgang beschleunigen, Endtemperatur messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

### V 2: AUFLÖSEN EINES NICHELEKTROLYTEN IN WASSER

Chemikalien: Methanol (getrocknet mit CaO), Wasser

Geräte: Becherglas, Thermometer

Durchführung: 40 g Methanol (ca. 70 mL mit ca. 10 g CaO versetzen, 48 Stunden stehenlassen) mit Wasser vermischen. Anfangs- und Endtemperatur ermitteln.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

### V 3: LÖSEN VON ALUMINIUM, MAGNESIUM UND ZINK IN SALZSÄURE

Chemikalien: HCl<sub>aq</sub>, c = 1 mol/L, Mg-Späne, Al-Grieß, Zn-Granalien

Geräte: 3 kleine 150 mL Bechergläser, Thermometer

Durchführung: In die Becher je 25 mL der Salzsäure füllen. Temperatur messen. Jeweils 0,5 g der Metalle zugeben. Nach Reaktionsende wieder Temperatur messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

#### V 4: UMSETZUNG SÄURE/BASE

Chemikalien: 2M HCl<sub>aq</sub>, 2M HNO<sub>3</sub>, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2M NaOH

Geräte: 3 kleine 100 mL Bechergläser, Thermometer

Durchführung: In die Becher je 25 mL der Säuren geben, Temperatur messen. Jeweils 25 mL der Base zugeben. Erneut Temperatur messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

#### V 5: BILDUNG VON SILBERSULFID

Chemikalien: Schwefel, Silberblech

Geräte: Reagenzglas, Stativ, Pinzette, Brenner, Zange

Durchführung: Ein Streifen Silberblech wird mit Schwefel zur Reaktion gebracht. Dazu wird in einem schräg eingespannten, mit einigen Spatelspitzen Schwefelpulver gefüllten Reagenzglas der Schwefel bis zum Sieden erhitzt (ABZUG!).

Ein Silberblechstreifen wird erwärmt und mit der Pinzette in den rotbraunen Schwefeldampf gehalten.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

Zur Experimentdeutung:

## GRUPPE 1

---

Die nachfolgenden Fragen sollten – sofern notwendig - helfen, die Experimente auszuwerten und theoretisch zu durchdringen. Sie wurden für jede Gruppe vorsorglich formuliert.

**V1:** Ursache für das Auflösen der NaOH-Plätzchen in Wasser?

Erklärung für die Erwärmung?

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

**V2:** Unterschied Elektrolyt/Nichtelektrolyt?

Erklärung für die exotherme Reaktion?

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

**V3:** Ggf. Reaktionsgleichungen aufstellen

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

Erklärung für die exotherme Reaktion?

**V4:** Ggf. Reaktionsgleichungen aufstellen

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

Erklärung für exotherme Reaktion?

**V5:** Ggf. Reaktionsgleichung aufstellen

Worin zeigt sich die exotherme Reaktion? Erklärung?

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

Alle unter **Fazit** geschilderten Ergebnisse sind Äußerungen von Schülern und daher als Zitat zu verstehen.

### **Fazit Gruppe 1:**

**Sowohl chemische als auch physikalische Reaktionen sind meist von energetischen Veränderungen begleitet.**

Diese sind häufig exotherm.

Energiemenge, die ein System bei  $p=\text{const.}$  als Wärme abgibt: ENTHALPIE  $-\Delta H$  (J).

Spalten von Bindungen: Energieaufnahme }  
Bilden von neuen Bindungen: Energieabgabe } Reaktionsenthalpie  $\Delta H^0_R$

Definition Reaktionsenthalpie  $\Delta H^0_R$ : Die Energiemenge, die ein System bei konstantem Druck als Wärme an die Umgebung abgibt oder von ihr aufnimmt.

→ vgl. Graphik: Positive und negative Lösungswärme aus ,Chemisches Grundwissen, S.245 (Anhang B)

Zum physikalischen Lösevorgang bei Elektrolyten:

$$\Delta H_{\text{Lösung}} = \Delta H_{\text{Gitter}} + \Delta H_{\text{Hydratation}}$$

$\Delta H_{\text{Gitter}}$  muß aufgebracht werden, um das Kristallgitter eines Salzes aufzubrechen und erhält folglich ein positives Vorzeichen.

$\Delta H_{\text{Hydratation}}$  ist die bei Bildung der Hydrathülle um die einzelnen Ionen des Salzes freiwerdende Enthalpie. Sie erhält ein negatives Vorzeichen, wird dem System entzogen.



Je nachdem ob  $\Delta H_{\text{Gitter}}$  oder  $\Delta H_{\text{Hydratation}}$  überwiegt, resultiert für  $\Delta H_{\text{Lösung}}$  ein positives oder ein negatives Vorzeichen.

Ist  $\Delta H_{\text{Lösung}} > 0$ , löst sich das Salz unter Abkühlung.

Ist  $\Delta H_{\text{Lösung}} < 0$ , löst es sich unter Erwärmung.

### Gerät zur Messung von Reaktionsenthalpien: KALORIMETER

Die Reaktionsenthalpie kann man messen und auf den Umsatz von einem Mol berechnen.

Bsp.: Etwa 1,5 g Zinkpulver in 100 mL wässrige Kupfersulfatlösung,  $c = 0,2 \text{ mol/L}$  geben  $\rightarrow$  Temperaturänderung von  $22^\circ\text{C}$  auf  $31,6^\circ\text{C}$   $\rightarrow \Delta T$  etwa 10K  $\rightarrow$  exotherme Reaktion

Mit  $H = m \cdot c_{p(\text{Wasser})} \cdot \Delta T$

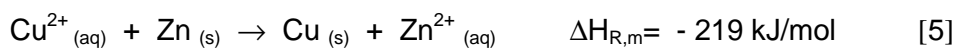
Bei 100 g Wasser und einem  $\Delta T$  von 10 K ist doch

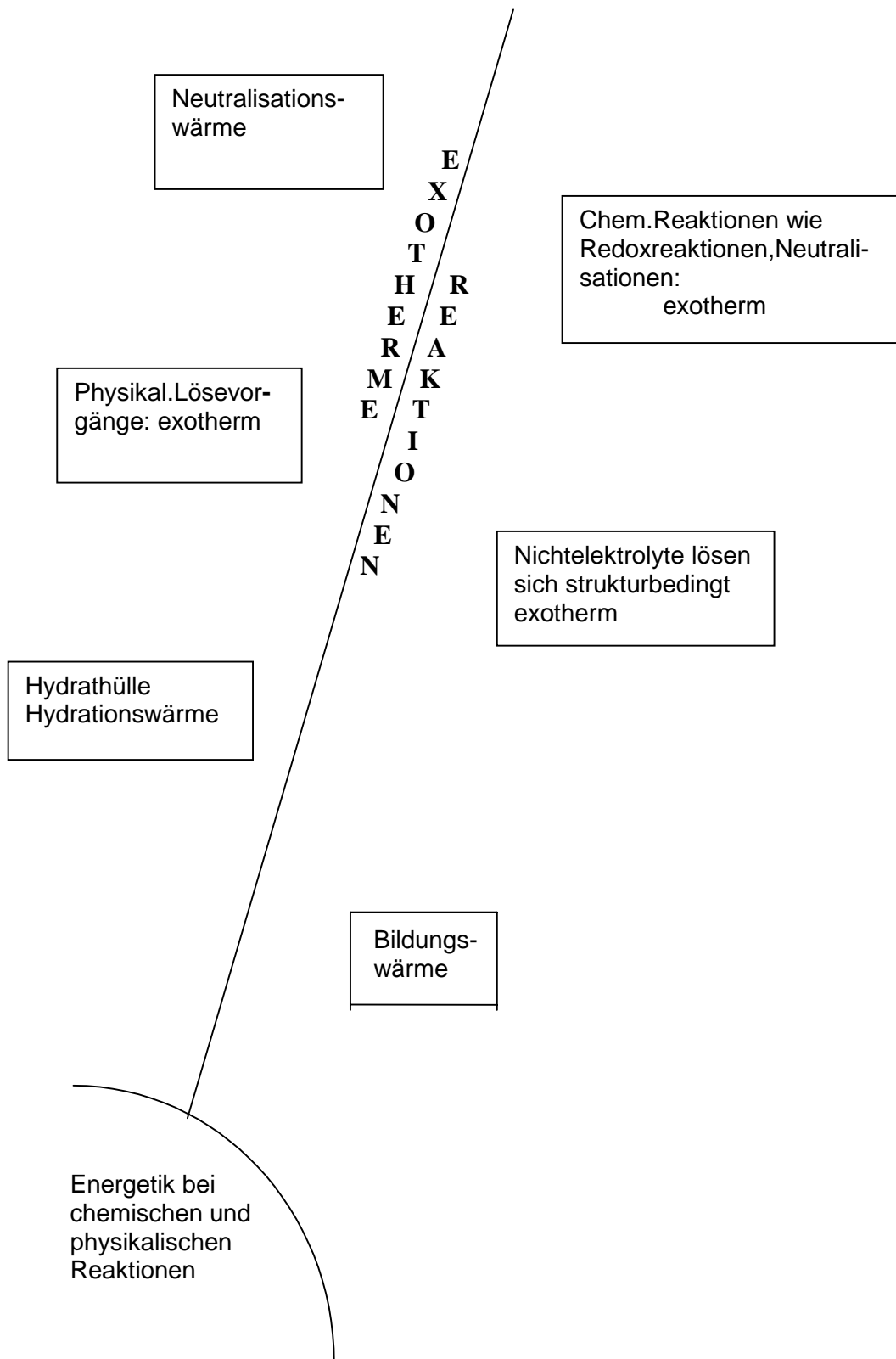
$$H = 100 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K} \cdot 10 \text{ K} = - 4,18 \text{ kJ}$$

=====

Bezieht man die reagierenden Substanzen jeweils auf 1 mol um eine Vergleichbarkeit zu erhalten, würde die abgegebene Wärmemenge um den Faktor 50 größer ausfallen, also etwa einen Wert von - 209 kJ/mol aufweisen.

Literaturwert der Reaktion:





Zu den Experimenten:

## GRUPPE 2

---

### CHEMILUMINESZENZ („Kaltes“ Licht)

**V1:** Chemikalien:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Luminol, Hämin,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , w= 0,5 %, Wasser

Geräte: Becherglas 600 mL

Durchführung: Es werden ca. 300 mL gesättigte Sodalösung hergestellt, mit einer kleinen Spatelspitze Luminol versetzt und als Katalysator etwas Hämin zugefügt.

Im Dunkeln werden ca. 20 mL 0,5 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zugefügt.

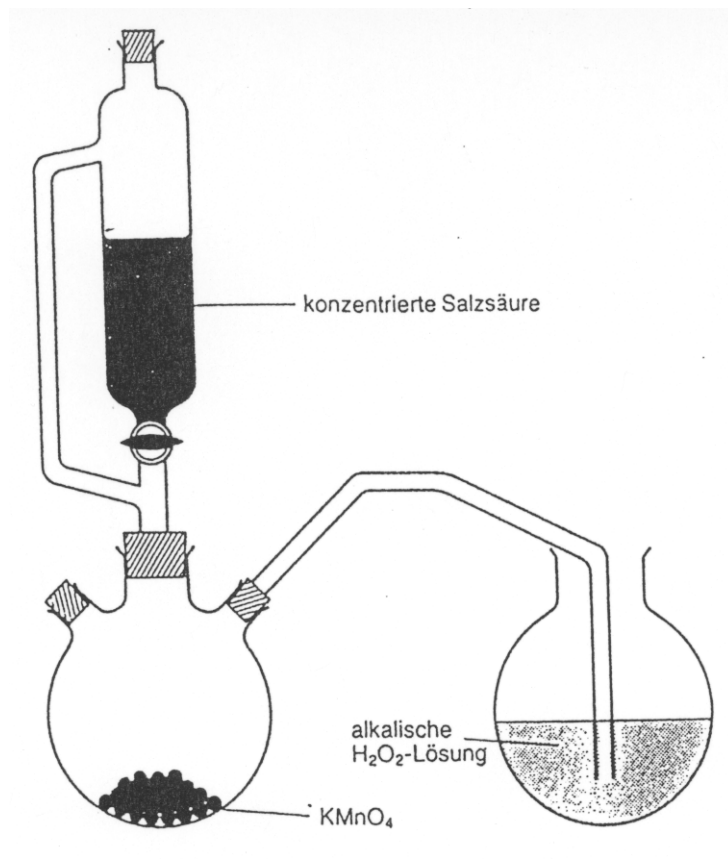
***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten.***

**V2:** Chemikalien:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HCl}_{\text{aq,konz.}}$ ,  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , w= 5 %, Wasser

Geräte: laut Abb. S.74

Durchführung: In einen Kolben mit seitlichem Ausgang füllt man etwas  $\text{KMnO}_{4(\text{s})}$ , setzt einen Tropftrichter mit  $\text{HCl}_{\text{aq,konz.}}$  auf und leitet das durch vorsichtiges Zutropfen gebildete Chlorgas in eine alkalische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung w= 5 %. Beim Verdunkeln läuft unter Lichtemission ein Redoxprozeß ab. **ABZUG!**

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***



Zur Experimentdeutung:

## GRUPPE 2

**V1:** Energetisch betrachtet – um welchen Vorgang handelt es sich?

Was genau ist ‚Chemilumineszenz‘?

**V2** Reaktionsgleichung aufstellen

Welcher Reaktionstyp liegt hier vor?

Handelt es sich hier auch um Chemilumineszenz? Begründung!

Literatur: Kaiser-Hennig: Physikalische Chemie, Gehlen 1983 [19]

Roesky: Chemische Kabinettstücke, VCH 1996 [30]

Wagner: Chemie in faszinierenden Experimenten, Aulis 1984 [31]

## **Fazit Gruppe 2:**

Das System geht von einem **energiereicheren** in einen **energieärmeren** Zustand über, Energie wird in Form von Licht abgegeben.

Chemische Energie  $\Rightarrow$  Lichtenergie

Anders ausgedrückt: die Enthalpie der Edukte ist größer als die der Produkte, also **exergonische** Reaktion.

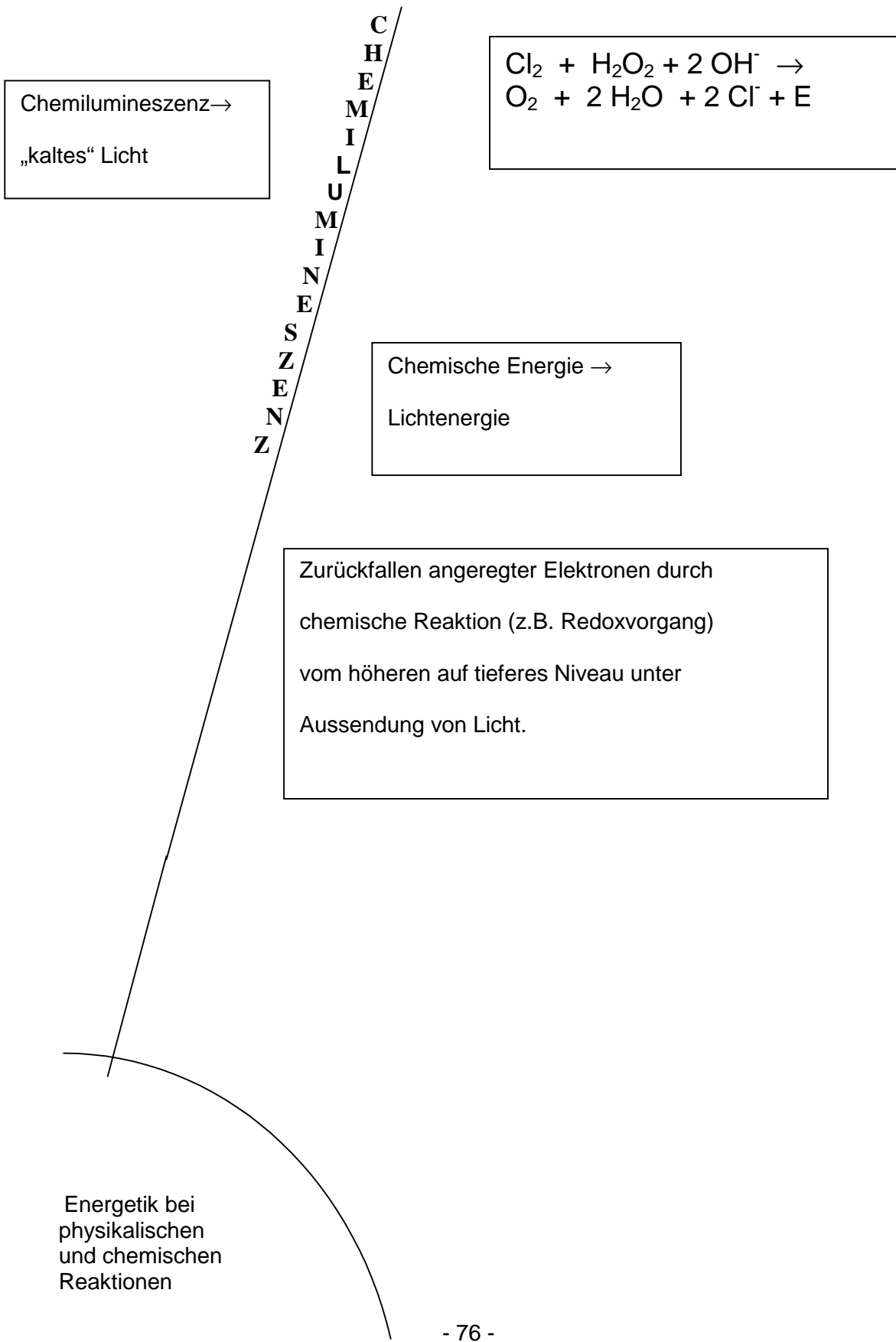
### *Zur Chemilumineszenz:*

Im Verlauf einer chemischen Reaktion kann die freiwerdende Energie in Form von Licht abgegeben werden (Elektronen fallen nach Anregung unter Lichtaussendung auf ein tieferes Niveau zurück).

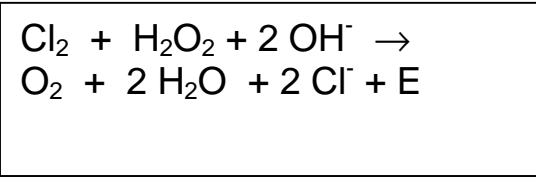
Von dieser Chemilumineszenz ist zu unterscheiden das Leuchten bei Thermolumineszenz (bei hohen Temperaturen), die Elektrolumineszenz (Leuchten von Kristallphosphoren wie ZnS, CdS, GaN unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes), die Tribolumineszenz (Zerstoßen von Kristallen) und die Biolumineszenz (Organismen).

Bei den durch Bestrahlung angeregten Lumineszenzerscheinungen (Photolumineszenz) unterscheidet man zwischen Phosphoreszenz (länger anhaltend) und Fluoreszenz (rasch abklingend).

Aus: Holleman-Wiberg, Lehrbuch AC, S. 384 unten [32].



Chemilumineszenz →  
„kaltes“ Licht



Chemische Energie →  
Lichtenergie

Zurückfallen angeregter Elektronen durch chemische Reaktion (z.B. Redoxvorgang) vom höheren auf tieferes Niveau unter Aussendung von Licht.

Energetik bei physikalischen und chemischen Reaktionen

Zu den Experimenten:

## GRUPPE 3

---

### V1: AUFLÖSEN EINES ELEKTROLYTEN IN WASSER

Chemikalien:  $\text{KNO}_3$  (s), Wasser

Geräte: Kleines Becherglas, Thermometer

Durchführung: 0,025 mol  $\text{KNO}_3$  in ca. 30 mL Wasser lösen,  $\Delta T$  ermitteln.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

### V2: AUFLÖSEN EINES NICHELEKTROLYTEN IN WASSER

Chemikalien: Harnstoff, Wasser

Geräte: Kleines Becherglas, Thermometer

Durchführung: 0,05 mol Harnstoff in Wasser bekannter Temperatur geben, rühren, Endtemperatur messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

### V3: ZERLEGUNG VON SILBERSULFID

Chemikalien:  $\text{Ag}_2\text{S}$  (s)

Geräte: Reagenzglas, Klammer, Brenner

Durchführung: Wenig Silbersulfid wird in ein waagrecht gehaltenes oder eingespanntes Reagenzglas gegeben und mit rauschender Flamme kräftig erhitzt.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

#### V4: LÖSEN VON KRIST. NATRIUMSULFAT IN WASSER

Chemikalien:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , Wasser

Geräte: Kleines Becherglas, Thermometer

Durchführung: 0,025 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in ca. 30 mL Wasser lösen,  $\Delta T$  ermitteln.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

#### V5: REAKTION VON KRISTALLSODA MIT EISEN(III)NITRAT-MONOHYDRAT

Chemikalien:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Geräte: Reagenzglas, Spatel, Thermometer

Durchführung: In ein Reagenzglas füllt man 1-2 cm hoch Kristallsoda und überschichtet die Substanz mit etwa der gleichen Menge  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Umrühren, Temperatur am Anfang und nach 5 Minuten messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***



**V1:** Ursache für das Auflösen von festem  $\text{KNO}_3$  in Wasser?

Erklärung für die Abkühlung?

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

**V2:** Unterschied Elektrolyt/Nichtelektrolyt?

Erklärung für die endotherme Reaktion?

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

**V3:** Reaktionsgleichung aufstellen

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

Erklärung für die endotherme Reaktion?

**V4:** Besonderheit des Elektrolyten?

Physikalischer oder chemischer Vorgang?

Erklärung für endotherme Reaktion?

**V5:** Ggf. Reaktionsgleichung aufstellen

Worin zeigt sich die endotherme Reaktion? Erklärung?

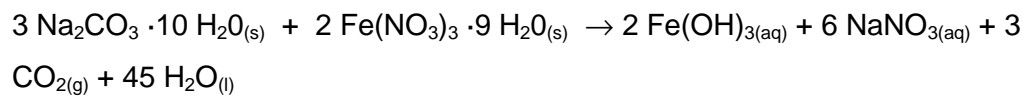
Physikalischer oder chemischer Vorgang?

### Fazit Gruppe 3:

Manche physikalische und chemische Reaktionen verlaufen auch endotherm, manche spontan und endotherm.

Bei der Bildung von Silbersulfid aus den Elementen (Gr.1, V5) wird Wärme frei  $\Delta H < 0$ ; bei der Zerlegung von Silbersulfid in die Elemente wird Wärmeenergie benötigt  $\Delta H > 0$ .

### Reaktionsgleichung V5:



Diese Reaktion verläuft endotherm.

Ev hier: Satz von Hess  $\rightarrow$  Wegunabhängigkeit der Reaktionsenthalpie mit Bsp.(PC für CTA, S.76f) [9]

Hohe Gitterenergie →  
endotherm

Physikal.Lösevor-  
gänge: endotherm

Kristallwasser  
→ endotherm

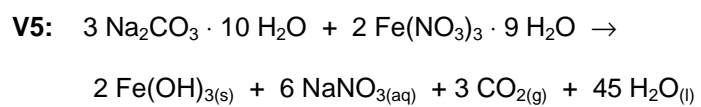
E  
N  
D  
O  
T  
H  
E  
R  
M  
I  
S  
C  
H  
E  
N  
E  
N

Verbindungen  
thermisch spalten →  
endotherm

Aggregatzustandsänderun-  
gen:

s → l und/oder g:

endotherm



Energetik bei  
physikalischen  
und chemischen  
Reaktionen

Zu den Experimenten:

## GRUPPE 4

---

### VERHALTEN KRISTALLWASSERHALTIGER UND KRISTALLWASSERFREIER SALZE BEIM LÖSEN IN WASSER

**V1:** Chemik.:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , Wasser

Geräte: 10 kleine Bechergläser, Thermometer

Durchführung: Jeweils 0,05 mol in je 50 mL Wasser lösen, Temp.änderung messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten.***

**V2:** Chemik.:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ , Wasser

Geräte: 2 kleine Bechergläser, Thermometer

Durchführung: Jeweils 0,05 mol in 25 mL Wasser lösen,  $\Delta T$  bestimmen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

**V3:** EXPERIMENT VON VAN'T HOFF

#### **Kurze geschichtliche Betrachtung**

Nach Vorstellung von J. Thomsen (dänischer Chemiker, 1826-1909) und M. Berthelot (französischer Chemiker, 1827-1907) war die Wärmetönung einer Reaktion maßgebend für ihren spontanen Ablauf.

Je größer die freiwerdende Reaktionswärme desto besser für den Ablauf der Reaktion.

Danach wären spontane endotherme Reaktionen überhaupt nicht möglich. Allerdings waren zu der Zeit auch keine bekannt. Erst 1906 führte van't Hoff (1852-1911) in Wien eine spontan verlaufende endotherme Reaktion vor mit den beiden Salzen Natriumsulfat-Dekahydrat und Kaliumchlorid. Damit wurde deutlich, daß freiwerdende Wärme allein nicht Triebkraft einer Reaktion sein kann.

Chemikalien.: 0,025 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ , 0,05 mol KCl

Geräte: 2 kleine Bechergläser, 1 großes Becherglas gefüllt mit Styropor zur Wärmeisolierung, Thermometer, pH-Messer, Stoppuhr

Durchführung:

Von den beiden Reaktionspartnern werden äquivalente Mengen (s.o.) in die kleinen Bechergläser gegeben. Eines der Gläser wird in das große wärmeisolierte Becherglas gestellt, die andere Substanz hinzugefügt und 5 min. gerührt.  $\Delta T$  feststellen und pH-Wert zu Beginn und Ende der Reaktion messen.

***Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) eintragen!***

Aufgabe: Was besagt das Prinzip von Thomsen und Berthelot und wie paßt es zum Experimentergebnis von van't Hoff?

***Überlegungen zu dieser Aufgabe auf KARTE(N) eintragen!***

- V1** Welche Salze lösen sich exotherm, welche endotherm?  
Erklärung dieses Sachverhalts?  
Systematisierung möglich?
- V2** Kein Kristallwasser – dennoch spontaner, endothermer  
Lösevorgang – Erklärung?  
Einfluß des Lösemittels?
- V3** Reaktionsgleichung aufstellen  
Nur Energieprinzip entscheidend für den Ablauf der Reaktion?  
Erklärung für die endotherme Reaktion?

**Literatur zur Lösung der Aufgabe:**

*Chemie heute, Schroedel-Verlag 1992: Kap „Chemische Reaktionen, energetisch betrachtet“ [5]*

*Elemente Chemie II, Klett-Verlag 1994: Kap. „Energetik“ [6]*

*Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter-Verlag, S.57 [32]*

*Thermodynamik, Diesterweg 1992: S.22 f. [21]*

**Weitere Hilfe:**

Neben der bei jedem Lösevorgang zum Herauslösen der Teilchen aus dem Kristall benötigten sogenannten Gitterenergie  $\Delta H_{\text{Gitter}}$  muß noch die freiwerdende Hydrationsenergie  $\Delta H_{\text{Hydratation}}$  berücksichtigt werden.

Für die Lösungsenergie bzw. –enthalpie  $\Delta H_{\text{Lösung}}$  gilt dann:

$$\Delta H_{\text{Lösung}} = \Delta H_{\text{Gitter}} + \Delta H_{\text{Hydratation}}$$

Welches Vorzeichen für  $\Delta H_{\text{Lösung}}$  muß sich also für ein exothermes bzw. endothermes Lösen ergeben?

#### **Fazit Gruppe 4:**

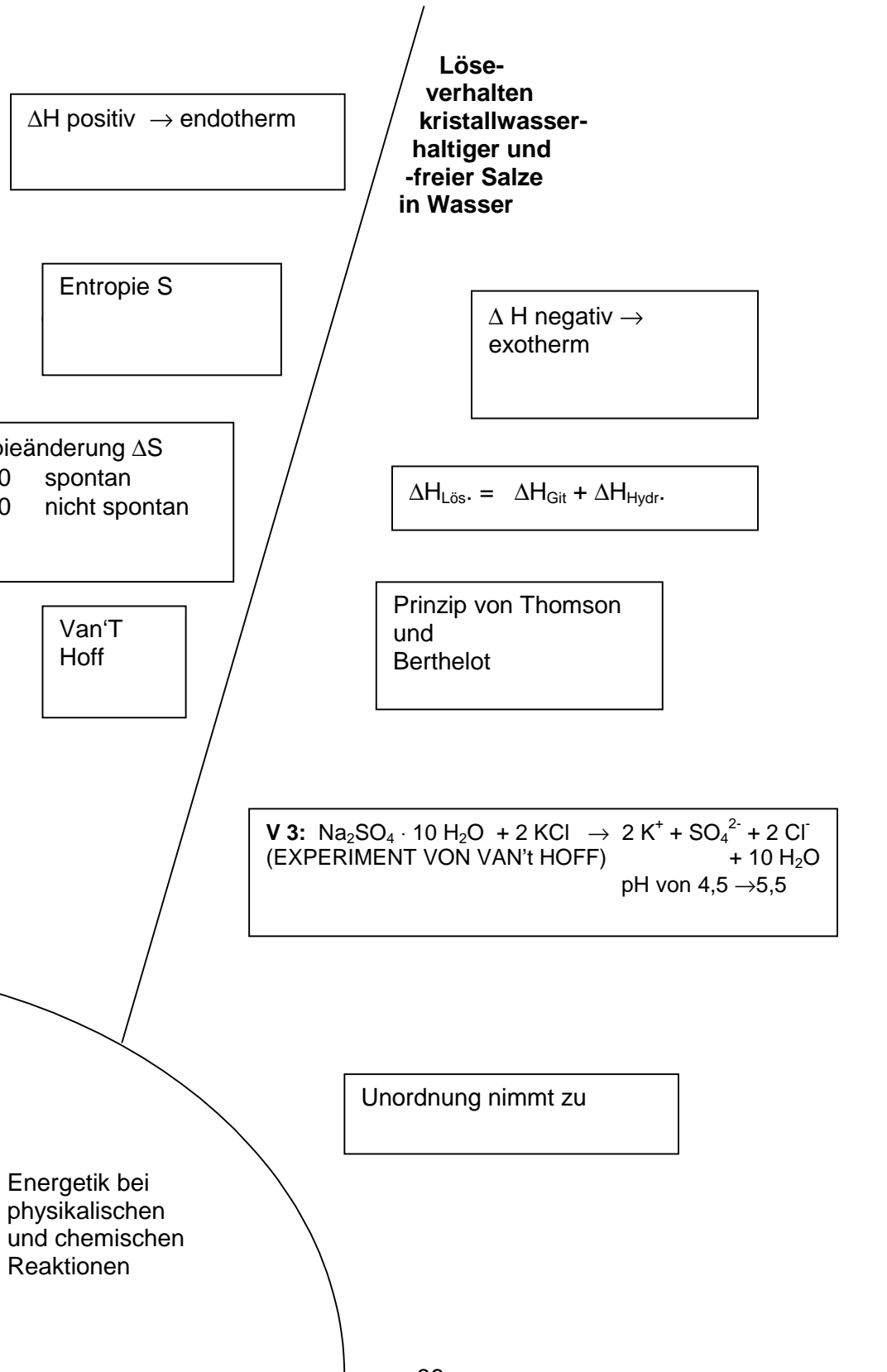
Erklären lassen sich die Lösungsvorgänge mit

$$\Delta H_{\text{Lös.}} = \Delta H_{\text{Gitter}} + \Delta H_{\text{Hydratation}}$$

Betrachtet man das Lösen von Ammoniumchlorid oder Kaliumnitrat in Wasser, so erklären Wärmeenergiebetrachtungen den spontanen (freiwilligen) Ablauf nicht allein. Hier muß die Entropie-Änderung mit einbezogen werden ( $\Delta S$ ): die Unordnung nimmt zu.

Gleiches gilt für die Deutung von Versuch 3:





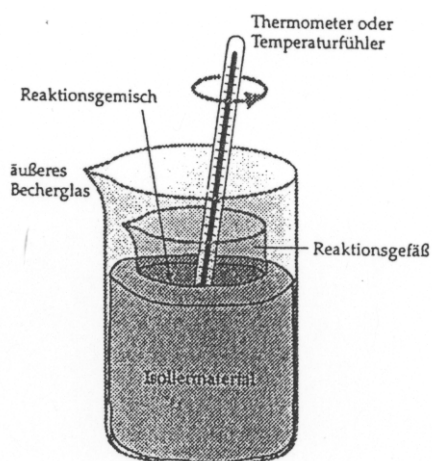


### ENERGETISCHE ASPEKTE CHEMISCHER REAKTIONEN VON SALZEN UNTEREINANDER

Bei den folgenden Experimenten werden je 0,03 mol der jeweiligen Substanzen gemäß nachstehender Reaktionsanordnung zusammengegeben und mit Thermometer oder Temperaturfühler gerührt.

Die Temperatur wird zu Beginn und am Ende der Reaktion (5 min) gemessen. Außerdem ist der pH-Wert zu Beginn und am Ende der Reaktion festzustellen.

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{NH}_4\text{Ac}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Oxalsäure
8.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Citronensäure
9.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Ascorbinsäure
10. **ABZUG!** Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11. **ABZUG!**  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$
12.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$



**Beobachten, deuten und Deutungen ( auch Reaktionsgleichungen aufstellen ) auf KARTE(N) festhalten!**

Zur Experimentdeutung:

## GRUPPE 5

---

Zu klären ist:

- Einfluß Kristallwasser?
- Aktivierungsenergie nötig oder spontane Reaktion?
- Prinzip von Berthelot?
- Erkenntnis van' Hoff?
- Optisch erkennbare Veränderungen im Reaktionsverlauf?  
Schlußfolgerung?
- Endergonische oder exergonische Reaktionen (Begriffsklärung)?
- Ergebnisse der pH-Wert-Messungen?

Und für jede Reaktion Reaktionsgleichung aufstellen!

***Gegebenenfalls notwendige Literatur vgl. Gruppe 4!***

***Weitere Hilfen um die Deutung zu erleichtern:***

Gibbs-Helmholtz:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

G: freie Enthalpie → Maß für die Triebkraft chemischer Reaktionen.

Wichtig für eine freiwillig ablaufende Reaktion ist nur, daß  $\Delta G < 0$  ist.

$\Delta G < 0$ : exergonisch; freiwill. Reaktion

$\Delta G > 0$ : endergonisch; erzwungene R.

Exotherme (spontane) Reaktion :  $\Delta H = \text{negativ}$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Da spontan, so muß  $\Delta G$  negativ sein.  $\Delta H$  wird negativ, wenn auch  $T\Delta S$  negativ ist oder  $\Delta G$  ist im Wert größer als  $T\Delta S$ , wenn  $\Delta S$  positiv ist.

Also: a)  $T\Delta S = \text{negativ}$  (Entropieabnahme)

b)  $|\Delta G| > |T\Delta S|$  wenn  $\Delta S$  positiv ist.

Endotherme (spontane) Reaktion:  $\Delta H = \text{positiv}$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Da endotherm spontan, so muß  $\Delta G$  negativ sein.  $\Delta H$  wird nur positiv, wenn  $|T\Delta S| > \Delta G$  ist (Reaktion entropiegesteuert).

Entropieabnahme:  $\Delta S < 0$ ;  $S_{\text{Ed}} > S_{\text{P}}$

Entropiezunahme:  $\Delta S > 0$ ;  $S_{\text{Ed}} < S_{\text{Prod}}$

$$\Delta H_{\text{Lösung}} = \Delta H_{\text{Gitter}} + \Delta H_{\text{Hydratation}}$$

$\Delta H_{\text{Hydr.}}$  fällt bei Salzhidraten sehr gering aus.

Zum spontanen Ablauf einer Reaktion trägt also bei, wenn die Enthalpie zu- oder abnimmt und die Entropie zunimmt, die Summe  $-\Delta H + T\Delta S$  muß kleiner als Null sein.

Spontan exotherm ist der Verlauf, wenn  $\Delta H$  negativ und  $\Delta S$  positiv ist.

Wenn  $\Delta H$  positiv ist, erfolgt bei Entropiezunahme ein spontaner endothermer Verlauf, wenn  $|T\Delta S|$  im Wert größer ist als  $|\Delta H|$ .

### **Fazit Gruppe 5:**

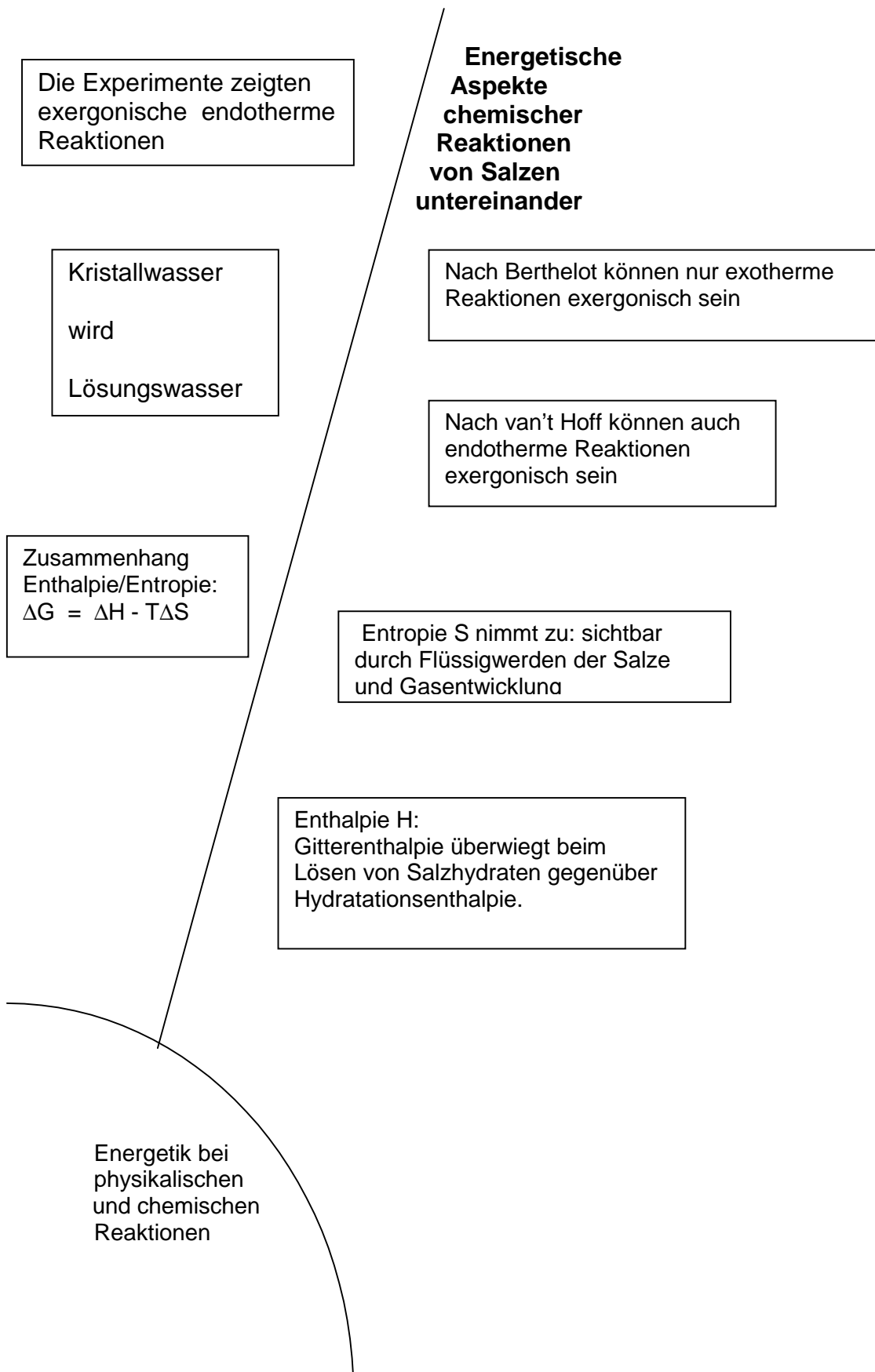
Bei Salzreaktionen untereinander wird aus dem Kristallwasser Lösungswasser in dem sich die Produkte lösen können.

#### **Entropiezunahme!**

Gasentwicklung deutet ebenfalls auf **Entropiezunahme** hin.

Nicht nur exotherme sondern auch endotherme Reaktionen können **exergonisch** sein!

Somit trifft die Aussage von Berthelot **nicht** zu.



Zu den Experimenten:

## GRUPPE 6

---

FREIWILLIGE ENDOOTHERME REAKTIONEN ANORGANISCHER  
SUBSTANZEN – REIHENEXPERIMENT UND TEMPERATUR/ZEIT-KURVE

### **VI: Reihenexperiment von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit den unten angegebenen Substanzen**

Bei den folgenden Experimenten werden je 0,03 mol der jeweiligen Substanz gemäß nachstehender Reaktionsanordnung mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  zusammengegeben und mit Thermometer oder Temperaturfühler gerührt. Die Temperatur wird zu Beginn und am Ende der Reaktion (5 min) gemessen. Außerdem ist der pH-Wert zu Beginn und am Ende der Reaktion festzustellen.

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{NH}_4\text{Ac}$
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{KCl}$
5.  $\text{Na-Phenolat} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
7.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
8.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

***Beobachten, deuten und Deutungen ( auch Reaktionsgleichungen aufstellen ) auf KARTE(N) festhalten!***

## V2: Aufnehmen einer Temperatur/Zeit-Kurve mit grafischer Extrapolation

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wird entsprechend der Versuchsanordnung von V1 mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  umgesetzt (je 0,03 mol) über einen Zeitraum von 25 Minuten.

Es soll eine Kurve aufgenommen ( $\vartheta = f(t)$ ) und mit dem PC (Excel) dargestellt werden. Die Kurve soll grafisch extrapoliert und gedeutet werden.

(Kurvenverlauf entsprechend S. 28)

**Deutungen auf KARTE(N) festhalten!**

Zur Experimentdeutung:

## GRUPPE 6

---

Zu klären ist:

- Welchem Bereich der Chemie sind die Salze zuzuordnen?
- Erklärung für die Abkühlung?
- Sinn der Extrapolation der Temperatur/Zeit-Kurve?
- Interpretation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ?
- Treibende Kraft für freiwilligen Verlauf?
- Ergebnisse der pH-Wert-Messungen?

Und: Reaktionsgleichung aufstellen!

**Gegebenenfalls notwendige Literatur vgl. Gruppe 4!**

**Weitere Hilfen, um die Deutung zu erleichtern:**

Einflußgrößen sind: Gitterenergie, Hydratationsenergie, Rührgeschwindigkeit, Oberfläche der reagierenden Verbindungen, äußere Temperatur, Wärmeabfluß bzw. Wärmeaufnahme.

Gibbs-Helmholtz:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G$ : Änderung der freien Enthalpie → Maß für die Triebkraft chemischer Reaktionen.

Wichtig für eine freiwillig ablaufende (exergonische) Reaktion ist nur, daß  $\Delta G < 0$  ist.

Zum spontanen Ablauf einer Reaktion trägt also bei, wenn die Enthalpie zu- oder abnimmt und die Entropie zunimmt; aber  $\Delta G$  muß negativ werden.

Spontan exotherm ist der Verlauf, wenn  $\Delta H$  negativ und  $\Delta S$  positiv ist bzw. wenn  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

Wenn  $\Delta H$  positiv ist, erfolgt bei Entropiezunahme ein spontaner endothermer Verlauf, wenn  $|T\Delta S|$  größer ist als  $|\Delta H|$ .

**Fazit Gruppe 6:**

Es gilt:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Da bei allen durchgeführten Reaktionen endothermer und freiwilliger ( $\Delta S > 0$ ) Ablauf vorliegt, muß  $\Delta G < 0$  sein, denn wenn  $\Delta H$  positiv ist, dann muß  $T\Delta S$  so stark positiv sein, daß  $\Delta H$  überkompensiert wird (damit  $\Delta G$  einen negativen Wert erhält).

Die Versuche weisen dieses Ergebnis für die ausgewählten anorganischen kristallwasserhaltigen Salze aus.

Der Treffpunkt einer Geraden des aufsteigenden Temperaturastes mit der Ordinate zeigt die tiefstmögliche Temperatur, die im besten Fall erreicht worden wäre, wenn keine Wärmeverluste erfolgt wären.

Kartenaussagen: **GRUPPE 6** (Teilbereich des großen ‚Mind-Mapping‘)

**Spontane endotherme Reaktionen  
anorganischer Kristallsalze:  
Beobachtungen ihrer Reaktionen  
miteinander im Reihenexperiment  
und Aufnahmen einer  
Temperatur/Zeit-Kurve**

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta H > 0$$

$$T\Delta S > \Delta H$$

$$\Delta S > 0$$

Energetik bei  
physikalischen  
und chemischen  
Reaktionen



Zu den Experimenten:

## GRUPPE 7

### FREIWILLIGE ENDOTHERME REAKTIONEN KRISTALLINER SUBSTANZEN – REIHENEXPERIMENT UND TEMPERATUR/ZEIT-KURVE

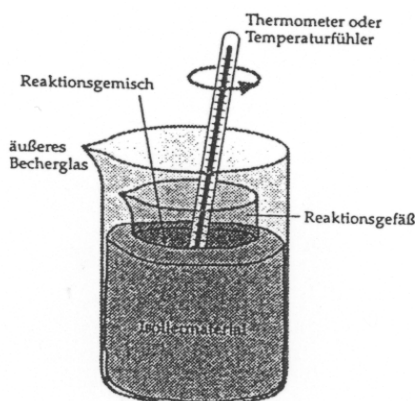
#### V1: Reihenexperiment von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit verschiedenen Salzen

Bei den folgenden Experimenten werden je 0,03 mol der jeweiligen Substanz gemäß nachstehender Reaktionsanordnung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengegeben und mit Thermometer oder Temperaturfühler gerührt.

Die Temperatur wird zu Beginn und am Ende der Reaktion (5 min) gemessen.

Außerdem ist der pH-Wert zu Beginn und am Ende der Reaktion festzustellen.

1.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
5. Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
7.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
8.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$



**Beobachten, deuten und Deutungen ( auch Reaktionsgleichungen aufstellen ) auf KARTE(N) festhalten!**

#### V2: Aufnahmen einer Temperatur/Zeit-Kurve mit grafischer Extrapolation

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird entsprechend der Versuchsanordnung von V1 mit Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  umgesetzt (je 0,03 mol) über einen Zeitraum von 25 Minuten.

Es soll eine Kurve aufgenommen (  $\vartheta = f(t)$  ) und mit dem PC (Excel) dargestellt werden.

Die Kurve soll grafisch extrapoliert und gedeutet werden.

(Kurvenverlauf entsprechend S.10)

***Deutungen auf KARTE(N) festhalten!***

Aufgabe:

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ist ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion (freiwilliger Verlauf wenn  $\Delta G < 0$ ).

Versuchen Sie die Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  zu deuten!

Zur Experimentdeutung:

## **GRUPPE 7**

---

Zu klären ist:

- Welchem Bereich der Chemie sind die Salze zuzuordnen?
- Erklärung für die Abkühlung?
- Sinn der Extrapolation der Temperatur/Zeit-Kurve?
- Interpretation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ?
- Treibende Kraft für freiwilligen Verlauf?
- Ergebnisse der pH-Wert-Messungen?

Und: Reaktionsgleichung aufstellen!

***Gegebenenfalls notwendige Literatur vgl. Gruppe 4!***

**Weitere Hilfen, um die Deutung zu erleichtern:**

Einflußgrößen sind: Gitterenergie, Hydratationsenergie, Rührgeschwindigkeit, Oberfläche der reagierenden Verbindungen, äußere Temperatur, Wärmeabfluß bzw. Wärmeaufnahme.

Gibbs-Helmholtz  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G$ : freie Enthalpie einer Reaktion – Maß für die Triebkraft chemischer Reaktionen.

Wichtig für eine freiwillig ablaufende (exergonische) Reaktion ist nur, daß  $\Delta G < 0$  ist.

Zum spontanen Ablauf einer Reaktion trägt also bei, wenn die Enthalpie zu- oder abnimmt und die Entropie zunimmt, aber  $\Delta G$  muß negativ werden.

Spontan exotherm ist der Verlauf, wenn  $\Delta H$  negativ und  $\Delta S$  positiv ist bzw. wenn  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

Wenn  $\Delta H$  positiv ist, erfolgt bei Entropieezunahme ein spontaner endothermer Verlauf, wenn  $|T\Delta S|$  größer ist als  $|\Delta H|$ .

**Fazit Gruppe 7:**

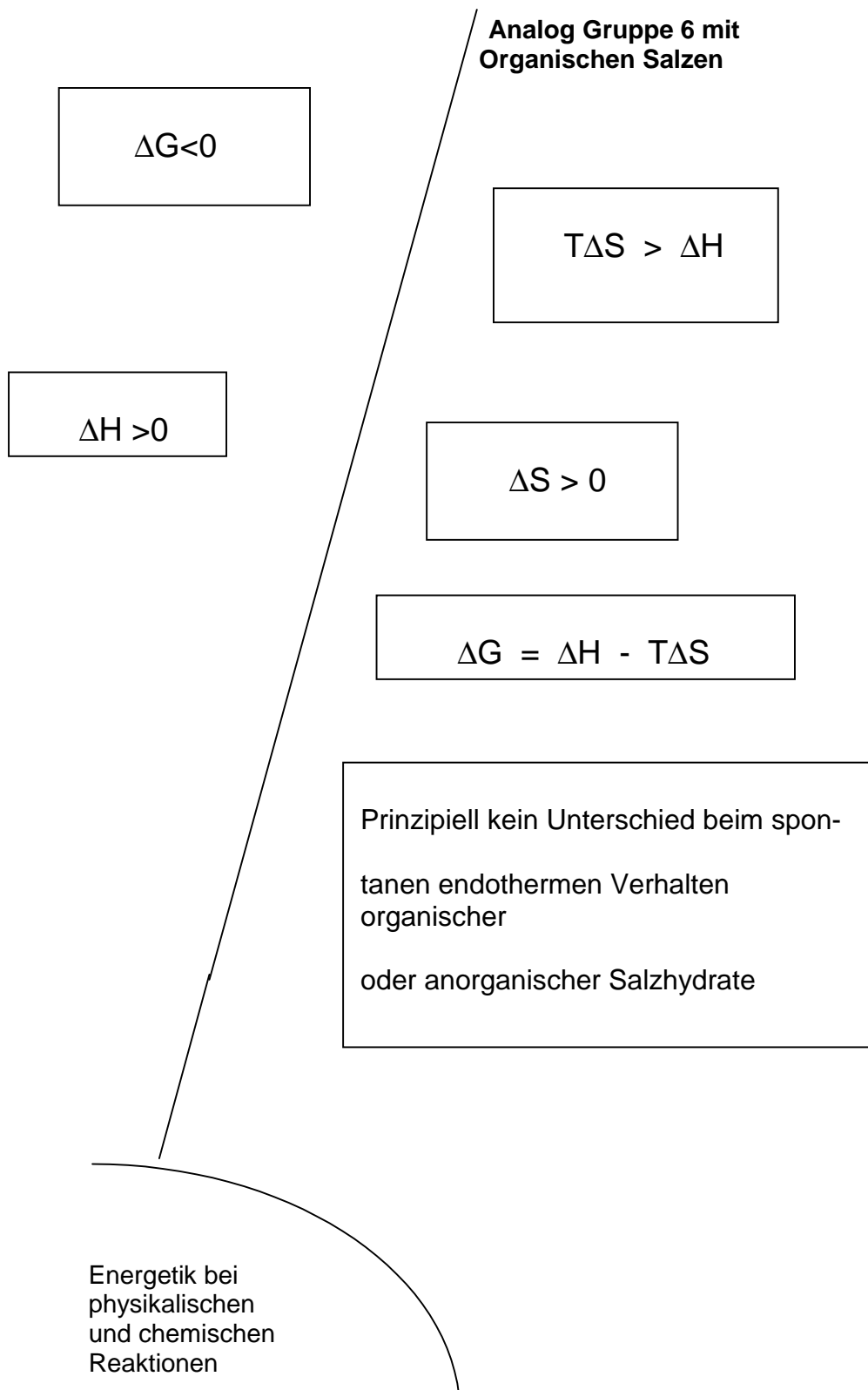
Es gilt doch:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Da bei allen Reaktionen endothermer und freiwilliger ( $\Delta S > 0$ ) Ablauf vorliegt, muß  $\Delta G < 0$  sein, denn wenn  $\Delta H$  positiv ist, dann muß  $T\Delta s$  so stark positiv sein, daß  $\Delta H$  überkompensiert wird (damit  $\Delta G$  negativ wird).

Die Versuche weisen dieses Ergebnis für organische kristallwasserhaltige Salze aus.

Die Kurve zeigt die tiefstmögliche Temperatur, die im besten Fall erreicht worden wäre, wenn keine Wärmeverluste erfolgt wären.

Kartenaussagen: **GRUPPE 7** (Teilbereich des großen ‚Mind-Mapping‘)



**Anmerkung:** Diese Gruppe hat ihre Ergebnisse nicht auf Karten zusammengefaßt sondern detaillierter zusammengestellt (vgl. Anhang C1).

Zu den Experimenten:

## GRUPPE 8

---

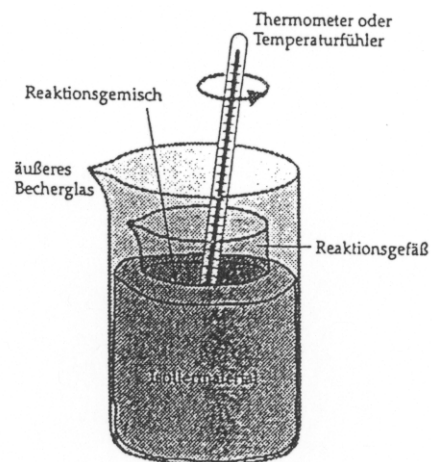
WEITERE; BISLANG NOCH NICHT DURCHGEFÜHRTE SPONTANE ENDOTHERME REAKTIONEN MIT MEHREREN SALZEN UND KRISTALLSODA

### A: 3 Versuchsreihen zusammenstellen:

- 2 Salze mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat-Dekahydrat mischen
- 3 " " " " " " " " "
- 4 " " " " " " " " "

Versuchsdurchführung mit je 0,03 mol Salz gemäß nachstehender Anordnung und nachstehender Salzauswahl.  $\Delta T$  bestimmen nach jeweils 5 min rühren.

1.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
5. Na-Phenolat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
7.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
8.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$



**Beobachten, deuten und Deutungen auf KARTE(N) festhalten!**

### B: Zur Gegenüberstellung:

Alle verwendeten Salze einzeln mit Kristallsoda mischen,  $\Delta T$  bestimmen und mit den Ergebnissen von A vergleichen

**Deutungen auf KARTE(N) festhalten!**

**Zu klären ist:**

- Erklärung für die Abkühlung?
- Interpretation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ?
- Wiederholung: Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R = \Delta H_{B,Prod.} - \Delta H_{B,Ed.}$
- Treibende Kraft für freiwilligen Verlauf?

Signifikante Unterschiede A/B erkennbar?

Lohnenswert diese Richtung weiter zu verfolgen?

**Gegebenenfalls notwendige Literatur:**

***Bergler: Physikalische Chemie für CTA, Thieme 1987 s.70f [9]***

***Amann et al: elemente Chemie II, Klett 1991 S.17f [6]***

***Asselborn et al: Chemie heute, Schroedel 1992 S.66 [5]***

***Liening et al: Chemische Thermodynamik SII, Diesterweg 1992 S.22f [21]***

***Weitere Hilfen, um die Deutung zu erleichtern:***

$\Delta H_{\text{Lösung}} = \Delta H_{\text{Gitter}}$  (positiv) +  $\Delta H_{\text{Hydratation}}$  (negativ)

Gibbs-Helmholtz:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (G: Maß für die Triebkraft chem. Reaktionen)

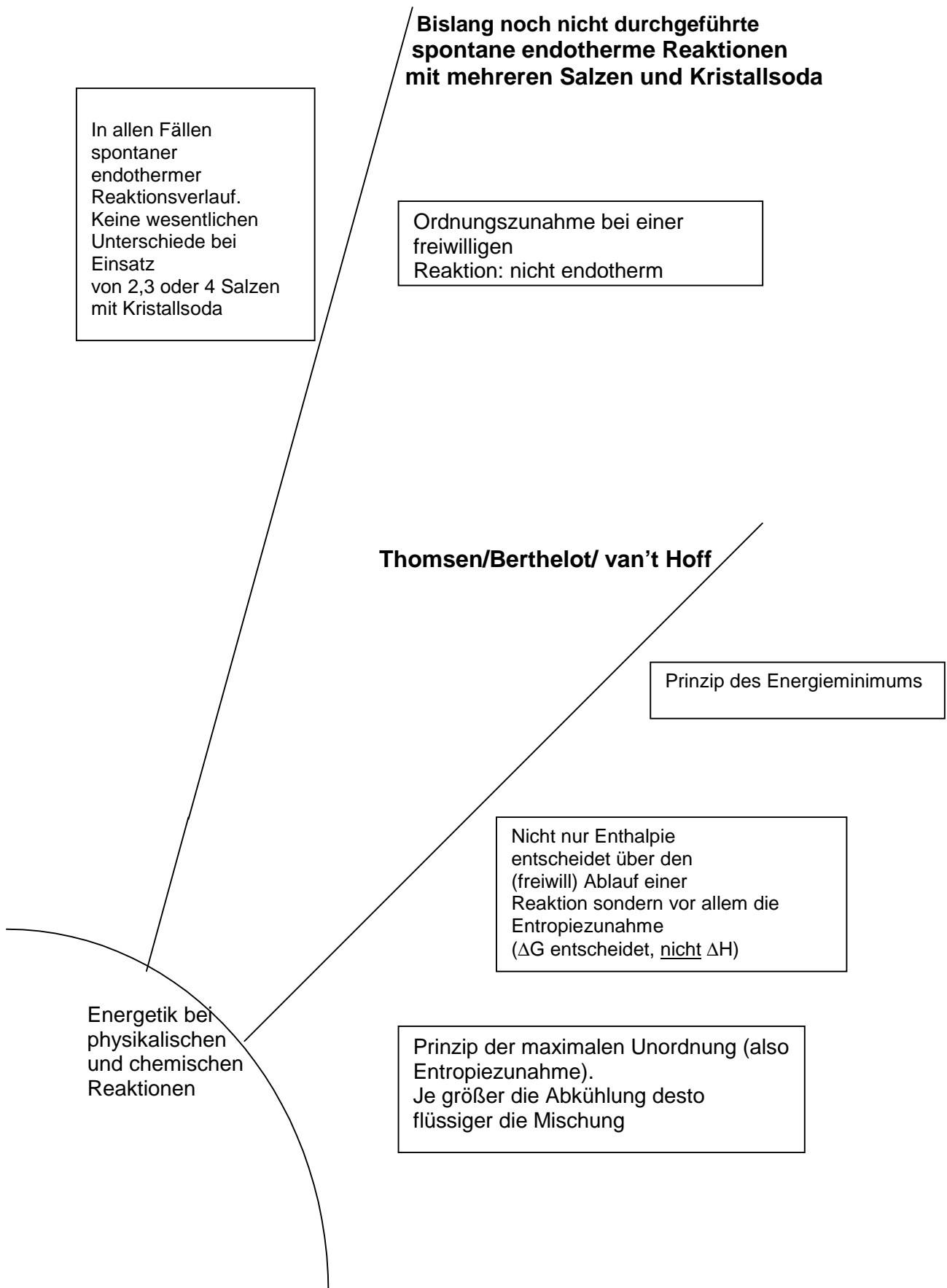
Entropieabnahme:  $\Delta S < 0$                       Entropiezunahme:  $\Delta S > 0$

Zum spontanen Ablauf einer Reaktion trägt bei, wenn die Enthalpie  $\Delta H$  positiv oder negativ ist und die Entropie deutlich zunimmt.

**Theoretische Aufgabe:**

„Warum van't Hoff der These von Thomsen und Berthelot keinen Glauben schenken konnte“.

***Auf KARTE(N) festhalten!***



Zu den Experimenten:

## GRUPPE 9

---

### UNTERSUCHUNG MÖGLICHER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT SPONTANER ENDOTHERMER REAKTIONEN VON SALZEN

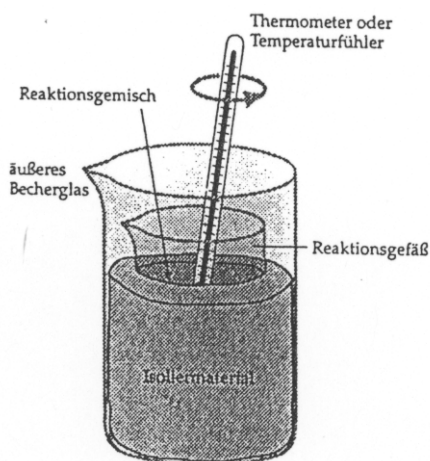
Je 0,03 mol von

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Oxalsäure
2. „ „ Citronensäure
3.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
4. „ „  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

gemäß nachstehender Versuchsanordnung miteinander umsetzen und  $\Delta T$  ermitteln. Reaktionszeit (Rühren!): 5 min.

Dabei Ausgangstemperaturen variieren:

- a) von Raumtemperatur ausgehen
- b) im Kühlschrank auf  $+6^\circ\text{C}$  abkühlen
- c) Salzportionen im Wasserbad auf  $+50^\circ\text{C}$  erwärmen



**Beobachten, deuten und Deutungen (auch Reaktionsgleichungen aufstellen) auf KARTE(N) festhalten**



**Zu klären ist:**

- Erklärung für die Abkühlung?
- Interpretation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ?
- Wdrhlg.: Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R = \Delta H_{B,Prod.} - \Delta H_{B,Ed.}$
- Treibende Kraft für freiwilligen Verlauf?
- Jeweils Reaktionsgleichung aufstellen!

Signifikante Unterschiede bedingt durch die verschiedenen Ausgangstemperaturen erkennbar?

( Bisher noch nicht untersucht). Lohnenswert diese Richtung weiter zu verfolgen?

Ev. Vorschläge für andere mögliche Einflüsse?

**Gegebenenfalls notwendige Literatur:**

Bergler: Physikalische Chemie für CTA, Thieme 1987 s.70f [9]

Amann et al: Elemente Chemie II, Klett 1991 S.17f [6]

Asselborn et al: Chemie heute, Schroedel 1992 S.66 [5]

Liening et al: Chemische Thermodynamik, Diesterweg 1992 [21]

**Weitere Hilfen, um die Deutung zu erleichtern:** analog Gruppen 6 bis 8

**Untersuchung möglicher  
Temperaturabhängigkeit  
spontaner endothermer  
Reaktionen von Salzen**

Je größer T, desto  
größer ist die  
Bedeutung von  $T\Delta S$

Je kleiner T, desto  
größer ist die  
Bedeutung von  $\Delta H$

**Gibbs-Helmholtz:**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Wenn  $\Delta G < 0$ :

spontaner Reak-  
tionsablauf

**Zusammenfassung:**

1.  $T < \text{Raumtemperatur}$   
Spontane Reaktion, aber  
 $\Delta T < \text{Raumtemperatur}$
2.  $T = \text{Raumtemperatur}$   
Optimale spontane  
Reaktion
3.  $T > \text{Raumtemperatur}$   
Schleppender Reaktions-  
verlauf,  $\Delta T < \text{Raumtemp.}$

Energetik bei  
physikalischen  
und chemischen  
Reaktionen

#### 4.4 Schematischer Überblick

Gruppennummer	Experimente/Aufgaben der Gruppe	Erkenntnisse
Gruppe 1	Auflösen eines Elektrolyten in Wasser	exotherm
	Auflösen eines Nichteлектроlyten in Wasser	exotherm
	Lösen von Metallen in Säure (Redoxreaktion)	exotherm
	Säure-Base-Reaktion	exotherm
	Salzbildung aus Metall/Nichtmetall	exotherm
Gruppe 2	Chemilumineszenz	exotherm
Gruppe 3	Auflösen eines Elektrolyten in Wasser	endotherm
	Auflösen eines Nichteлектроlyten in Wasser	endotherm
	Zerlegung eines Salzes in Metall und Nichtmetall	endotherm
	Lösen eines Salzhydrates in Wasser	endotherm
	Reaktion zweier Salzhydrate	endotherm
Gruppe 4	Vergleich kristallwasserfreier und kristallwasserhaltiger Salze beim Lösen in Wasser	Lösungsenthalpie
	Prinzip von Thomsen und Berthelot	Freiwerdende Wärme und beständige Produkte: Maß für chemische Affinität?
	Experiment von van't Hoff	Spontane endotherme Reaktionen sind durch Zunahme an Unordnung gekennzeichnet

Gruppe 5	Chemische Reaktion verschiedener Salze/Salzhydrate miteinander	Exergonische Reaktionen Reaktionsenthalpie $\Delta H > 0$ Entropie $\Delta S > 0$
Gruppe 6	a) Betrachtung von Reaktionen eines anorganischen Salzes mit wechselnden Salzpartnern b) Reaktion dieses Salzes mit einem anderen Salzhydrat und Erstellung einer Temperatur-Zeit-Kurve	Graphische Darstell. der spontanen endothermen Reaktion mit dem PC (Excel)
Gruppe 7	Analog Gruppe 6, jedoch mit einem ‚organischen‘ Salz  Was die Gibbs-Helmholtz-Gleichung besagt	Analog Gruppe 6  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Für spontanen Verlauf muß $\Delta G$ negativ sein. Hier: da $\Delta H$ positiv ist muß $ T\Delta S  >  \Delta H $ sein.
Gruppe 8	Veränderung in der Versuchsdurchführung: Anzahl der miteinander reagierenden Salze/Salzhydrate	Ergebnisse der Gruppen 8 und 9 ändern grundsätzlich nichts an der Erkenntnis, daß $\Delta G < 0$ sein muß
Gruppe 9	Veränderung in der Versuchsdurchführung: Unterschiedliche Ausgangstemperaturen	damit ein spontaner, endothermer Reaktionsverlauf stattfindet.

#### **4.5 Zusammenfassender Rückblick und Bewertung des Projekts**

Vor dem eigentlichen Beginn des Projekts wurde in einer Doppelstunde mittels Brainstorming zum Projektthema und anschließender Strukturierung durch die Schülerinnen und Schüler eine Art Fragenkatalog erstellt.

Von der Lehrkraft wurden daraufhin zum Projektbeginn anhand dieser Strukturierung geeignete Experimente für die neun Gruppen vorbereitet.

Die Ergebnisse aus den Gruppenarbeiten führten bei der anschließenden Diskussion zunächst in den Gruppen, dann im Plenum letztlich zur Klärung des Ablaufs spontaner endothermer Reaktionen.

Einzelne Gruppenergebnisse vgl. Anhang C2.

In einer abschließenden Präsentation an einer vorbereiteten Styroporwand stellten die Schülerinnen und Schüler gruppenweise ihre Ergebnisse und Schlußfolgerungen mindmapartig vor( siehe S.109 ).

Dieses Projekt wurde wie auch schon andere Projekte zuvor von den Schülerinnen und Schülern mit viel Begeisterung bearbeitet.

Selbst nach achtstündiger Beschäftigung haben sich einige Schüler noch in ihrer Freizeit mit dem Thema beschäftigt..

Die Rolle der Lehrkraft beschränkt sich während des Projekts im wesentlichen auf Organisations- und Moderationstätigkeiten. Viel Arbeit steckt in der Vorbereitung eines Projekts.

Wichtig ist auch eine anschließende Evaluation, um den Nutzen – auch im Hinblick auf die immense Vorbereitung durch die Lehrkraft – für den Chemieunterricht und gegebenenfalls auch für andere Fächer zu überprüfen.

Projektimmanent ist für diese Altersgruppe ganzheitliches berufliches Lernen: den unterschiedlichen Kompetenzen wird Rechnung getragen.

#### **4.6 Konsequenzen aus der Arbeit mit Mind Map ( und Präsentation)**

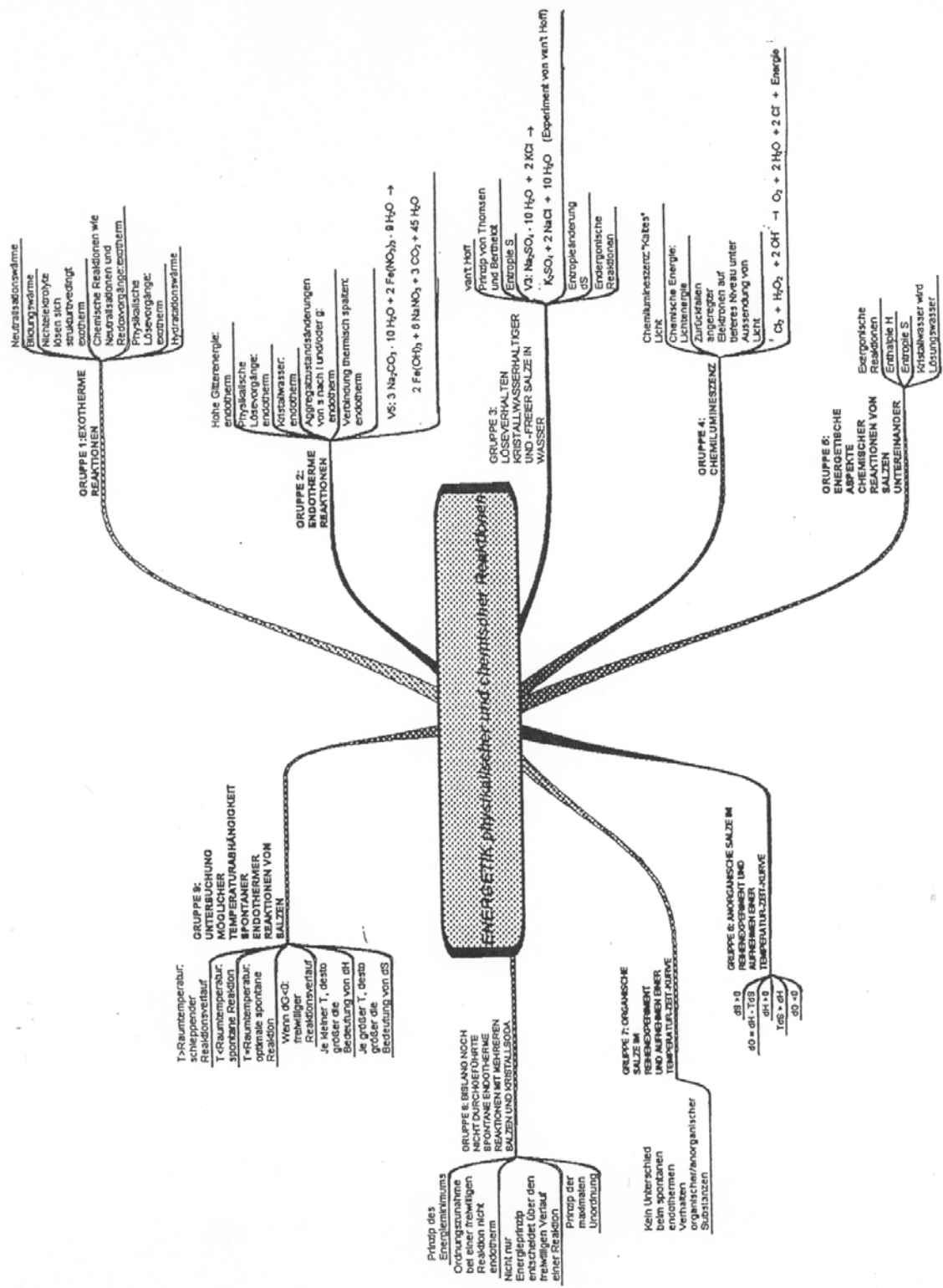
Das Arbeiten mit Mind Map bietet mit seiner differenzierten Erstellung durch die einzelnen Gruppen genügend Raum für eine gründliche Diskussion des Sachverhalts.

Auch wird bei den Schülern im Umgang mit Mind Map erreicht, daß sie sich über die Inhalte der übrigen Gruppen genau informieren müssen, da sonst eine Präsentation mit Mind Map nicht erfolgreich sein kann.

Aus anderen Untersuchungen zur Effizienz von Gruppenarbeit wird oftmals deutlich, daß die einzelnen Gruppen das von ihnen bearbeitete Thema verstanden haben, die Themen der übrigen Gruppen jedoch nicht oder nur oberflächlich.

Allgemein kann das Arbeiten mit Mind Map sehr hilfreich sein, schwierige Sachverhalte zu strukturieren (auch bei Unterrichtsvorbereitungen) und besser anschaulich zu machen.

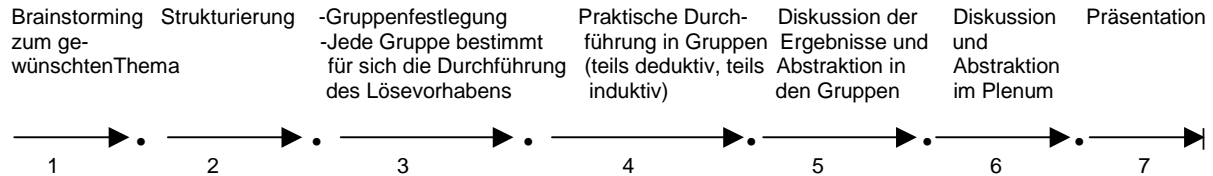
Nachfolgend die mindmapartige Darstellung aller Gruppenarbeiten bei der Präsentation (Änderungen wurden mit d statt mit  $\Delta$  angegeben):



## 5 Didaktisch-methodische Bemerkungen

---

Angelehnt an das forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren (Schmidkunz/Lindemann) läßt sich das Projekt in mehrere Denkstufen gliedern:



Allerdings steuert die Lehrkraft den Erkenntnisprozeß kaum, sondern ist im wesentlichen als Moderator, Organisator und Berater gefordert.

Den Schülern macht die Arbeit im Projekt viel Freude; sie haben in besonders hohem Maße Gelegenheit selbständig ein Problem zu lösen, auch fächerübergreifend Ergebnisse zu finden und zu formulieren und sie – mitunter auch öffentlich – zu präsentieren unter Nutzung der verschiedensten Medien.

Im vorliegenden Projekt ist es gelungen, den Schülerinnen und Schülern die Möglichkeit zu geben, mit einfachen Experimenten einen komplexen Sachverhalt weitgehend selbständig in Teamarbeit zu erschließen. Dies haben die Schülerinnen und Schüler sehr engagiert genutzt.

Das beschriebene Projekt erstreckte sich über einen Zeitraum von 32 Stunden (= vier Unterrichtstage).

Keines der im Hans-Böckler-Berufskolleg, Marl durchgeführten Projekte ist von wesentlich längerer Dauer, da die dualen Partner in der Kooperationsgruppe ‚Chemielaborant‘ diesen Zeitraum festgelegt haben.

Bislang ist es nicht gelungen, in derart kurzer Zeit aussagekräftige Bewertungen vorzunehmen, vor allem dann nicht, wenn die Gruppen an verschiedenen Lernorten arbeiten.

Stattdessen erhalten die Schülerinnen und Schüler zusammen mit dem Abschlußzeugnis eine Bescheinigung über durchgeführte Projekte (vgl.S.67 und Anhang E und F).

Nach unseren Informationen werden diese Bescheinigungen z.B. bei Bewerbungen von den Betrieben begrüßt.



## **6 Zur Evaluation**

Am Hans-Böckler-Berufskolleg, Marl wurde im Rahmen der Erstellung eines Schulprogramms eine Reihe von Zielformulierungen erarbeitet (vgl. Anhang G), die bis zum Ende des Schuljahrs 2002/2003 realisiert und evaluiert werden sollen.

Das beschriebene Projekt fand schon im August 1999 statt und strebte bereits erfolgreich an:

- Verbesserung der Teamfähigkeit bei Schülern und Lehrern
- Intensivierung der Absprache zwischen Kolleginnen und Kollegen
- Anwenden neuer Präsentationstechniken im Unterricht
- Optimierung der Abstimmung von Lerninhalten im Sinne des Kooperationsgedankens

Eine Verbesserung der Teamfähigkeit der Schüler war bei der Beobachtung der Arbeitsgruppen über den gesamten Projektzeitraum deutlich erkennbar.

Schüler mit schwächerer Fachkompetenz zeigten sowohl bei der Gruppenarbeit als auch bei den Vorbereitungen zur Präsentation Stärken bei anderen Kompetenzen wie Sozial-, Methoden- oder Individualkompetenz. Diese Kompetenzen sind bei Klassenarbeiten oder Tests nicht zu erkennen.

An der Projektbetreuung waren fünf Lehrkräfte beteiligt mit den Fachrichtungen Chemie, Physik, Mathematik, Chemietechnik, Informatik, Deutsch und Gesellschaftslehre.

Für einen erfolgreichen Projektablauf waren tägliche Zusammenkünfte, um organisatorische und inhaltliche Absprachen zu treffen, unerlässlich.

Zur Evaluation des Projekts diente auch die Nachbesprechung in der Kooperationsgruppe, die prinzipiell im Anschluß an jedes Projekt stattfindet.

Hieran nehmen neben den Ausbilderinnen und Ausbildern der beteiligten Betriebe, der fünf Lehrkräfte der Chemielaborantenausbildung auch jeweils ‚betroffene‘ Schüler teil.

Im vorliegenden Projekt war eine Abordnung von vier Schülern der CLO anwesend.

Diskutiert wurden sowohl positive wie negative Kritikpunkte, die die Schülerinnen und Schüler zusammengetragen hatten.

Beispiele von Kritikpunkten:

Positiva

- Teamarbeit
- Verknüpfung der Fächer
- Kein Notendruck
- Selbständiges Arbeiten
- Insgesamt ‚runde‘ Sache, die viel Freude gemacht hat
- so Erlerntes wird besser verstanden

Negativa

- Präsenz öffentlicher Medien (Lokalpresse)
- Mangelnde Laborkapazität in den Schullaboratorien
- Präsentationsraum unzureichend

Die Betreuer – sowohl Ausbilderinnen und Ausbilder als auch Lehrkräfte – sahen die Vorteile als dominierend an. Nachteile sollen in künftigen Projekten abgebaut werden, z.B. durch

Benutzen von Lehrlaboratorien in den Betrieben bzw. zeitlich versetztes Arbeiten der Teams in den Schullaboratorien sowie Ausweichen auf geeignete Präsentationsräume in den Betrieben.

Derzeit wird in der Kooperationsgruppe am Entwurf eines Fragebogens zur Quantifizierung der Evaluation von ‚Projekten‘ gearbeitet.

Das vorgestellte Projekt bietet mit einem Methodenmix einen guten Beitrag ganzheitliches Lernen in der beruflichen Bildung umzusetzen.

## **7 Betrachtung einiger Bücher als mögliche Literaturanalyse für ein Projekt ‚Spontane endotherme Reaktionen‘**

Die Thematik ist in hohem Maße geeignet, in der Berufsausbildung zum/zur ChemielaborantIn im Berufsschulunterricht im Fach Chemie handlungsorientiert behandelt zu werden. So lassen sich ‚Freiwillige endotherme Reaktionen‘ sehr gut projektartig als lernortübergreifende Ausbildungseinheit oder auch als ‚Lernen an Stationen‘ durchführen.

Für die erfolgreiche Durchführung benötigen die SchülerInnen entsprechende Lehrbücher, mit denen sie weitgehend auf sich gestellt erfolgreich arbeiten können.

Im Rahmen der eigenen Durchführung dieser Ausbildungseinheit im März 1999 und im August 1999 – mit einer Chemielaborantenmittelstufe und einer Chemielaborantenoberstufe – habe ich die Lehrbücher, die den Schülern zur Verfügung gestellt werden sollten, auf ihre Inhalte zum Thema ‚Freiwillige endotherme Reaktionen‘ durchgesehen.

### **7.1 Folgende Bücher wurden einer näheren Betrachtung – im Hinblick auf den Einsatz für eine lernortübergreifende Unterrichtseinheit ‚Freiwillige endotherme Reaktionen‘ – unterzogen:**

1. Asselborn et al: Chemie heute S II, Schroedel 1992, Schulbuch, Kap.1 [5]
2. Amann et al: Elemente II Chemie, Klett 1991, Schulbuch, Kap.1
3. Atkins Einführung in die physikalische Chemie, VCH 1993, Kap. 3 und 10 [7]
4. Atkins: Physikalische Chemie VCH 1990, Kap. 4,5 und 6 [8]
5. Bergler: Physikalische Chemie für Chemisch-technische Assistenten, Thieme 1987, Kap.4 [9]
6. Böhland: Chem.Schulexperimente (physikal. u.. analyt. Chemie), Harry Deutsch 1979 [10]
7. Botsch, Höfling, Mauch: Chemie in Versuch, Theorie und Übung, 1984, Sauer länder 1984, Schulbuch [11]

8. Brandes: Aufgabensammlg. zur physikalischen Chemie, VEB 1986, Kp.9 [12]
9. Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB 1985, Kap. 5 [13]
10. Brink et al: Technische Mathematik für Chemieberufe, Europa 1996, Schulbuch, Kap. 8.6 [14]
11. Dehnert et al: Allgemeine Chemie, Schroedel 1985, Schulbuch, Kap. 5 [15]
12. Flörke-Wolff: Chemie 11 – 13, Dümmler 1988, Schulbuch, Kap. 5 [16]
13. Gutbrod et al: Chemie für S II, Handwerk und Technik 1995, Schulbuch, Kap.4 [17]
14. Hennig et al: Technische Mathematik in der Chemie, Schroedel 1986, Kap.7, Schulbuch [18]
15. Kaiser-Hennig: Physikalische Chemie S II, Gehlen 1983, Schulbuch, Kap. 4 [19]
16. Katzer u. Katzer: Chemisches Grundwissen Berufsfeld CH,PH,BIO Handwerk & Technik 1998, Schulbuch, Kap.9 [20]
17. Liening et al: Lehrbuch der Chemie S II, Diesterweg 1992, Schulbuch, Kap. Chemische Thermodynamik [21]
18. Mortimer: Chemie, Thieme 1987, Kap. 5 und 19 [22]
19. Näser: Physikalisch-chemische Meßmethoden, VEB 1987, Kap.22 [23]
20. Näser: Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, VEB 1972 [24]
21. Nylén, Wigren: Einführung in die Stöchiometrie, Steinkopff 1991, Kap 4.4 [25]
22. Schmittel et al: Labortechnische Grundoperationen, VCH 1994, Kap.10 [26]

23. Shriver, Atkins: Anorganische Chemie, VCH 1997, Kap.4 [27]
24. Szargan: Physikalische Chemie, VEB 1988, Kap.2 [28]
25. Wächter: Stoffe, Teilchen, Reaktionen – Basiswissen für Chemieerberufe, Handwerk & Technik 2000 [29]

**7.2 Kurze Anmerkungen zu einigen der vorbenannten Bücher mit Hinweisen auf die gute Verwendbarkeit einiger Passagen daraus für den Einsatz bei lernortübergreifenden Unterrichtseinheiten oder auch zu Lernen an Stationen oder für Lernsituationen:**

- a) Zu Gutbrod et al (Nr. 13): Chemie S II, HuT 1995 [17]

Kap. 4 Energetik chemischer Reaktionen, S. 102 f.

- 4.1 Exotherme und endotherme Reaktionen
- 4.2 Richtung chemischer Reaktionen
- Reaktionsenthalpie
  - *Energiediagramme* für exotherme u. endotherme Reaktionen
  - Bestimmung der Reaktionsenthalpie (*Kalorimeter*)
  - Satz von Heß ( $C \rightarrow CO \rightarrow CO_2$ )
  - Standardbildungsenthalpien
  - *Erklärung zur Reaktion von  $Ba(OH)_2$  mit  $NH_4SCN$*
  - *Entropie*
  - Reaktionsentropie
  - Freie Enthalpie: *Gibbs-Helmholtz*
  - *Exergonische und endergonische Reaktionen (Bspe.)*
  - Freie Standardbildungsenthalpie
  - Grenztemperatur

- b) Zu Asselborn et al (1): Chemie heute S II, Schroedel 1992 [5]

Kap.1 Chemische Reaktionen energetisch betrachtet, S. 58 f

- Systeme (offen, geschlossen, isoliert)

- Reaktionsenthalpie
- Messen von Reaktionsenthalpien
- *Energieumsatzschema S.59*
- Molare Bildungsenthalpie
- Bestimmung von Lösungs- u. Neutralisationsenthalpien
- Satz von Heß
- Born-Haber-Kreisprozeß (weniger gut verständliches Diagramm)
- Bildungsenthalpien
- *„Warum gibt es freiwillig ablaufende endotherme Reaktionen?“*
- *Geeignete Experimente S.66*
- *„Was ist falsch an der Auffassung von Thomsen und Berthelot?“*
- Prinzip des Energieminimums und der maximalen Unordnung
- Entropie
- Boltzmann-Konstante
- Molare Standardentropie
- Gibbs: Entropie u. Enthalpie im Wechselspiel
- *Gut: 4 Bspe. dazu S.70:*
- $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
- $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
- $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
- $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- *Gute Bspe. zur Berechnung von Reaktionsenthalpien S.62*

c) Zu Dehnert et al (11): Allgemeine Chemie S II, Schroedel 1985 [15]

Kap. 5: Energetik chemischer Reaktionen S. 59 f

- *Gute Eingangsfragen:* 1. Welche Energieänderungen sind bei chemischen Reaktionen zu erwarten?
- 2. Wie vollständig reagieren Edukte zu Produkten?

3. Welche Größe ist ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion?

- Systeme
- Zustandsvariable
- Reaktionsenthalpie
- Standardbedingungen
- Molarer Formelumsatz
- Reaktionswärme bei konstantem Volumen
- Innere Energie U
- Berechnung der mechanischen Volumenarbeit
- *Enthalpieänderungen bei Phasenumwandlungen mit Übungen S. 61*
- Ursachen der Enthalpieänderungen bei chemischen Reaktionen
- Aufschlüsselung des Energieinhalts eines Systems
- Bindungsenthalpie
- Messung von Reaktionsenthalpien
- Kalorimeter, Messungen, Ermittlung von  $C_{\text{Kal}}$
- Molare Standardbildungsenthalpie
- Berechnung der Reaktionsenthalpie
- *Satz von Hess mit guten Beispielen S. 66*
- Enthalpiediagramm und algebraische Addition
- Richtung chemischer Reaktionen
- Entropie
- Boltzmann-Konstante
- Molare Reaktionsentropie
- Freie Enthalpie, freie Standardreaktionsenthalpie
- *Berechnung der freien Enthalpieänderung mit guten Übungen S. 69*
- Exergonische/endergonische Reaktionen
- $\Delta G^0_{\text{R}} < 0 \Rightarrow K > 1$
- $\Delta G^0_{\text{R}} > 0 \Rightarrow K < 1$
- $\Delta G^0_{\text{R}} = 0 \Rightarrow K = 1$
- $\Delta G_{\text{R}} = - RT \ln K$

Insgesamt erhebt das Buch einen recht hohen theoretischen Anspruch.

d) Zu Amann et al (Nr.2): elemente II, Klett 1991 [6]

Kap.1: Energetik S. 7 f

- Energie und Enthalpie
- System/Umgebung
- Innere Energie U und  $\Delta U$  ( $\Delta U = \Delta H + W$ )
- Kalorimeter
- $\Delta H^\circ_R$
- Bestimmung von  $C_K$
- Molare Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationsenthalpie
- Verbrennungswärmen
- Molare Standardbildungsenthalpie
- Reaktions- und Bildungsenthalpien
- *Hess mit gutem Diagramm*
- *Gute Übung: Standardbildungsenthalpie von Methan*
- Bindungsenthalpien, Bestimmung
- *Spontane Reaktionen*
- Entropie
- Molare Standardentropie
- Gibbs-Helmholtz-Gleichung
- Exergonische und endergonische Reaktionen

e) Zu Flörke-Wolff(Nr.12): Chemie 1 – 13, Dümmler 1988 [16]

Kap. 5: Energieumsatz bei chemischen Reaktionen S. 67 f

- *Gut dargestellt: Änderung der inneren Energie bei einer Zustandsänderung*
- *Gute Schülerübung: Bestimmung von Reaktions-, Lösungs- und Neutralisationsenthalpien in einer einfachen Apparatur S.71*
- *Einige gute Berechnungsbeispiele zum Satz von Hess*
- Triebkraft chemischer Reaktionen
- Entropie
- Gibbs-Energie
- *Herleitung von :  $\Delta G = - z.F.\Delta E$*
- *Exergonische/endergonische Vorgänge mit guter Diagrammdarstellung S.78*



- Gibbs-Helmholtz-Gleichung
- Bsp. Bei Polymerisationen: Ceiling-Temperatur u. Floor-Temperatur:

$$T_c < \Delta H/\Delta S \quad \text{und} \quad T_f > \Delta H/\Delta S$$

f) Zu Mortimer (18): *Chemie* 1987 [22]

Kap.5: Energieumsatz bei chemischen Reaktionen S. 41 f

- *Gut: Enthalpiediagramm zur Veranschaulichung des Hessschen Satzes*

Kap.19: Grundlagen der chemischen Thermodynamik

- *Brauchbar: Tabellar. Übersicht über Einfluß der Vorzeichen von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion S. 312*

g) Zu Liening et al (17): *Lehrbuch der Chemie S II, Diesterweg* 1992 [21]

Kap. ‚Chemische Thermodynamik‘ S.22 f

- Sehr positiv an diesem Buch ist, daß viele der in allen Büchern vorkommenden Begriffe besonders anschaulich dargestellt sind. Berechnungen sind äußerst transparent dargestellt.
- *Gut ist auch die graphische Darstellung spontaner Reaktionen in Abhängigkeit von Enthalpie u. Entropie S. 38.*

h) Zu Kaiser-Hennig (15): *Physikalische Chemie für S II, Gehlen* 1983 [19]

Kap.4: Energie bei chemischen Reaktionen S. 223 f

Hervorzuheben ist hier:

- *Graphische Darstellung der Reaktionsenthalpie* für endotherme und exotherme Reaktionen S. 228/229
- *Graphische Darstellung des Satzes von Hess* S. 231
- *Graphische Darstellung des Born-Haber-Kreisprozesses* S. 232

i) Zu Bergler (5): Physikalische Chemie für CTA, Thieme 1987 [9]

Kap. 4: Energiebilanz chemischer Reaktionen S. 71 f

- Exotherme und endotherme Reaktionen
- Reaktionsenergie
- Reaktionen bei  $V=\text{const.}$  und bei  $p=\text{const.}$
- Reaktionswärme bei isochor ablaufenden Prozessen
- Reaktionswärme bei isobar ablaufenden Prozessen
- *Molare Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen mit Beispiel*
- *Wegunabhängigkeit der Reaktionsenthalpie mit Beispiel*
- Molare Bildungs- und Zersetzungsenthalpie
- *Gut geeignete Anwendungen des Satzes von Hess*
- These von Thomsen und Berthelot
- Entropiebegriff

*Reaktionsentropie mit Beispiel*

- *Freie Reaktionsenthalpie mit Beispiel*
- *Freie Reaktionsenthalpie und Affinität mit Beispiel*

Der Vorteil dieses Buches ist die häufig praktizierte Veranschaulichung von Begriffen durch Rechenbeispiele.

Für die bei den geplanten lernortübergreifenden Unterrichtsinhalten, möglichem Lernen an Stationen oder Lernsituationen gemäß der beruflichen Neuordnung für Chemieberufe vom 22.03.2000 geforderten Literaturrecherchen der Auszubildenden sind Hinweise bezüglich der zur Verfügung gestellten Literatur möglicherweise hilfreich.

## **8 Literatur**

- 1 SCHMIDKUNZ, H.: Spontane endotherme Reaktionen mit Carbonsäuren. In: Naturwissenschaften im Unterricht - Chemie 8 (1997) Nr.41
- 2 CRC: Handbook of Chemistry and Physics, 58<sup>th</sup> Edition, 1978
- 3 SCHMIDKUNZ, H.: Spontane endotherme chemische Reaktionen. In: Chem.Sch. (Salzburg) 3/98
- 4 CRC: Handbook of Chemistry and Physics, 77<sup>th</sup> Edition, 1996-97
- 5 ASSELBORN et al: Chemie heute SII, Schroedel 1992
- 6 AMANN et al: Elemente II Chemie, Klett 1991
- 7 ATKINS, P.: Einführung in die physikalische Chemie, VCH 1993
- 8 ATKINS, P.: Physikalische Chemie, VCH 1990
- 9 BERGLER, F.: Physikalische Chemie für chemisch-technische Assistenten, Thieme 1987
- 10 BÖHLAND, H.: Chemische Schulexperimente, Harry Deutsch 1979
- 11 BOTSCH,W.,HÖFLING,E.,MAUCH,J.:Chemie in Versuch, Theorie und Übung, Sauerländer 1984
- 12 REGEN,O./BRANDES,G.: Aufgabensammlung zur physikalischen Chemie, VEB 1986
- 13 BRDICKA, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB 1985
- 14 BRINK et al: Technische Mathematik für Chemieerberufe, Europa 1996
- 15 DEHNERT et al: Allgemeine Chemie, Schroedel 1985
- 16 FLÖRKE-WOLFF: Chemie 11 – 13, Dümmler 1988
- 17 GUTBROD et al: Chemie für S II, Handwerk und Technik 1995
- 18 HENNIG et al: Technische Mathematik in der Chemie, Schroedel 1986
- 19 KAISER R./ HENNIG I.: Physikalische Chemie S II, Gehlen 1983
- 20 KATZER G./KATZER F.: Chemisches Grundwissen Berufsfeld Chemie, Physik, Biologie, Handwerk und Technik 1998
- 21 LIENING et al: Lehrbuch der Chemie S II, Diesterweg 1992
- 22 MORTIMER, CH.: Chemie, Thieme 1987
- 23 NÄSER, G.: Physikalisch-chemische Meßmethoden, VEB 1987
- 24 NÄSER, G.: Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, VEB 1972
- 25 NYLEN P./WIGREN N.: Einführung in die Stöchiometrie, Steinkopff 1991
- 26 SCHMITTEL et al: Labortechnische Grundoperationen, VCH 1994

- 27 SHRIVER/ATKINS et al: Anorganische Chemie, VCH 1997
- 28 SZARGAN, R.: Physikalische Chemie, VEB 1988
- 29 WÄCHTER, M.: Stoffe, Teilchen, Reaktionen, Handwerk u. Technik 2000
- 30 ROESKI, H.W.: Chemische Kabinettstücke, VCH 1994
- 31 WAGNER, G.: Chemie in faszinierenden Experimenten, Aulis-Verlag 1984
- 32 HOLLEMAN A.F./WIBERG E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter 1985
- 33 OTT, B.: Grundlagen des beruflichen Lernens und Lehrens, Cornelsen 1997
- 34 SCHMIDKUNZ H./LINDEMANN H.: Das forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren, Westarp 1995
- 35 BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG, WISSENSCHAFT, FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE: Berufsausbildung im dualen System in Deutschland 1997
- 36 SCHMIDKUNZ, H.: Spontane endotherme Reaktion fester, kristalliner Stoffe. In: NiU Chemie 1 (1990) Nr.2
- 37 HAUPTMANN et al: Aufgaben zur organischen Chemie, VEB 1989
- 38 GRAEB, G.: Reaktionen und Mechanismen. Organische Chemie in der Kollegstufe, Don Bosco-Verlag 1980
- 39 MORRISON R./BOYD R.: Lehrbuch der organischen Chemie, VCH 1986
- 40 BEYER, H.: Lehrbuch der organischen Chemie, Hirzel-Verlag 1976
- 41 RISCH-SEITZ et al: Organische Chemie, Schroedel 1981
- 42 BEHLER G./MITTELSTEIN-SCHEID J.: Vereinbarung zur Kooperation von Berufsschulen und den Industrie- und Handelskammern zugehörigen Ausbildungsbetrieben in NRW 1998
- 43 MATTHUES,G.W.J.: Demonstration of Spontaneous Endothermic Reactions. In: J. of Chem. Ed. 43, 476 (1966)
- 44 MELLE,I.: Chemische Energetik im Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe – ein neues experimentelles Konzept. Dissertation, Oldenburg 1993
- 45 RÖMPP: Chemielexikon, CD-Rom 1996

## 9 Anhang

- A Projekt CLM ‚Spontane endotherme Reaktionen I von 3/1999
- B Diagramm ‚Positive und negative Lösungswärme‘ aus Katzer/Katzer S.245
- C Ergebnisse des Projekts der CLO: Energetik bei physikalischen und chemischen Reaktionen von 8/1999 mit detaillierten Ergebnissen der Gruppe 7 (C1) und einigen Ergebnissen der anderen Gruppen C2)
- D Durchgeführte Projekte: Bescheinigung 1997
- E Durchgeführte Projekte: Bescheinigung 2000
- F Schulprogramm Hans-Böckler-Berufskolleg Marl: Zielformulierungen

PROJEKT DER CLM IM MÄRZ 1999:

FREIWILLIGE ENDOTHERME REAKTIONEN

Kurze Plenumsdiskussion:

- Was sind freiwillige endotherme Reaktionen?
- Wo finden solche Reaktionen statt?
- Wieso finden sie statt?
- Lassen sie sich nutzen?

Versuch einer Klärung (strukturierte Gruppenarbeit)

- \* EXPERIMENTE I:           Energieumsetzungen bei physikalischen und chemischen Reaktionen

Experimentdurchführung, Auswertung, Zusammenfassung. Übertragung auf Reaktionen von Salzen miteinander.

- \* EXPERIMENTE II:        Energetische Aspekte chemischer Reaktionen von Salzen untereinander

Experimentdurchführung, Auswertung. Herausgreifen je eines anorganischen und eines eher organischen Salzes für Reihenuntersuchungen.

- \* EXPERIMENTE III:       Reihenexperimente mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und verschiedenen Salzen.

- \* EXPERIMENTE IV:       Reihenexperimente mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und verschiedenen Salzen.

Experimentdurchführung, Auswertung.  
Aufnehmen einer Temperatur/Zeit-Kurve.

- \* EXPERIMENTE V:        Aufnehmen einer Temperatur/Zeit-Kurve mit Extrapolation von
  - a)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und
  - b)  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Na-Phenolat-Trihydrat

Aufnehmen der Kurven, Darstellen mit PC (Excel), extrapolieren und deuten.

Theor.Hintergrund für das Stattfinden all dieser Reaktionen herausarbeiten (Gibbs-Helmholtz-Gleichung).

Möglichkeiten der Nutzung aufzeigen (z.B. Kältemischungen, medizin. Kältepackungen).

Erstellung und Durchführung einer Präsentation (Pausenhalle HBBK).

---

Zeitlicher Rahmen: ca. 11 Zeitstunden , also 2 Schultage und ½ Tag für die Präsentation.

Termine: Mittwoch 10.03. und Donnerstag, 11.03.99 (II.Block)  
Mittwoch 17.03.99 (I.Block; Präs.)

LITERATUR, die zur Verfügung steht:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. W.Amann et al Elemente II CH (Kap.1)                          | Klett 1991       |
| 2. W.Asselborn et al Chemie heute SII (Kap.1)                    | Schroedel 1992   |
| 3. P.Atkins Einführung in die physikalische Chemie (Kap.3 u. 10) | VCH 1993         |
| 4. P.Atkins Physikalische Chemie (Kap.4,5,6)                     | VCH 1990         |
| 5. F.Bergler Physikalische Chemie für CTA (Kap.4)                | Thieme 1987      |
| 6. H.Böhland Chem. Schulexperimente zur physik.Chemie            | Deutsch 1979     |
| 7. Botsch,Höfling,Mauch Chemie in Versuch, Theorie und<br>Übung  | Sauerländer 1984 |
| 8. R.Brđička Grundlagen der physikalischen Chemie                | VEB 1985         |
| 9. K.Dehnert et al Allgemeine Chemie (Kap.5)                     | Schroedel 1985   |
| 10. Flörke-Wolff Chemie 11-13 (Kap.5)                            | Dümmler 1988     |
| 11. Gutbrod et al Chemie SII (Kap.4)                             | HuT 1995         |
| 12. Kaiser-Hennig PC für SII (Kap.4)                             | Gehlen 1983      |
| 13. Liening et al Lehrbuch der Chemie SII (Thermodynamik)        | Diesterweg 1992  |
| 14. Ch.Mortimer Chemie (Kap.5 u. 19)                             | Thieme 1987      |
| 15. Näser Physik.-chem. Meßmethoden (Kap.22)                     | VEB 1987         |
| 16. E.Schmittel et al Labortechnische Grundoperationen           | VCH 1994         |
| 17. Shriver,Atkins,Langford Anorganische Chemie (Kap.4)          | VCH 1997         |
| 18 R.Szargan Physikalische Chemie (Kap.2)                        | VEB 1988         |



# Einladung

**Hiermit möchte die Chemielaboranten - Mittelstufe  
alle Lehrer und Lehrerinnen zu unserer Präsentation  
„Endotherme Reaktionen“ einladen. Sie findet am  
17.03.1999 um 12.30 Uhr in der Pausenhalle  
unserer Kollegschule statt.**

**Wir würden uns über Ihr Erscheinen herzlich freuen!**

Mit freundlichen Grüßen

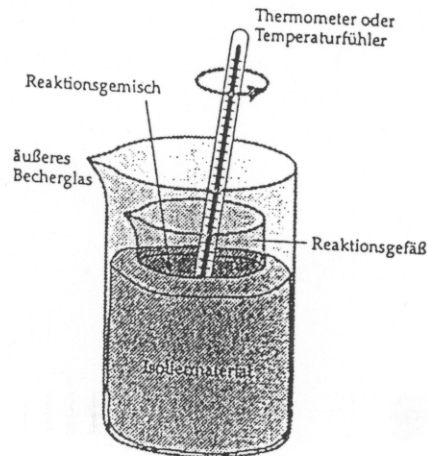
C-CLM

Energieumsetzungen bei chemischen und physikalischen Reaktionen

1. Thermometer, 3 kleine 150 mL Bechergläser,  $\text{HCl}_{\text{aq}} c = 1 \text{ mol/L}$ , Mg-Späne, Al-Grieß, Zn-Granalien  
In die 3 Becher werden je 30 mL der Salzsäure gefüllt. Temperatur messen. Jeweils 0,5 g Zn/Al/Mg zugeben. Nach Reaktionsende wieder Temperatur messen. **ABZUG!**
2. Thermometer, 3 kl. Bechergläser 100 mL, 2M HCl, 2M  $\text{HNO}_3$ , 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2M NaOH  
In die Becher je 25 mL der Säuren geben, Temperatur messen. Jeweils 25 mL der Base zugeben, erneut Temperatur messen.
3. Thermometer, Harnstoff, Wasser, 1 kl. Becherglas 100 mL  
In 20 mL Wasser bekannter Temperatur 3 g Harnstoff zugeben u. die Temperatur messen (rühren).
4. 10 kleine Bechergläser, Thermometer,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$  wasserfrei,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ , Wasser  
Je 0,025 mol der Substanzen in je 30 mL Wasser lösen und die Temperaturänderung bestimmen.
5. Thermosgefäß (250 mL), 2 Bechergläser (150 mL), Thermometer,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ , 1M NaOH, Glasstab  
In einem Becher werden 0,1 mol  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  in 100 mL Wasser gelöst.  
In den zweiten Becher werden 100 mL NaOH eingefüllt und beide Becher auf gleiche Temperatur gebracht.  
 $\text{MgSO}_4$ -Lsg. ins Thermosgefäß füllen, Thermometer eintauchen, unter Rühren NaOH-Lsg. Als Fällungsmittel zugeben.  
Nach Fällen des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird die Endtemperatur ermittelt.
6. 500 mL Becherglas,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Luminol, Hämin,  $\text{H}_2\text{O}_2$  w= 0,5 %, Wasser  
Es werden ca. 300 mL gesättigte Sodalösung hergestellt, mit einer kleinen Spatelspitze Luminol versetzt und als Katalysator etwas Hämin zugefügt.  
Im Dunkeln werden ca. 20 mL 0,5 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugefügt.
7. Thermosgefäß (500 mL), 2 Bechergläser (250 mL), Thermometer,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ , Wasser  
In dem einen Becher werden 24,4 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  in 200 mL Wasser, in dem anderen Becher 32,2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  in 200 mL Wasser gelöst. Beide Lösungen sind auf die gleiche Anfangstemperatur zu bringen.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. zugeben und Temperatur messen und molare Reaktionsenthalpie für die Fällung von Bariumsulfat bestimmen.

Chemische Reaktionen von Salzen untereinander

Bei den folgenden Versuchen werden je 0,03 mol der jeweiligen Substanzen gemäß nebenstehender Reaktionsanordnung zusammengegeben und mit Thermometer oder Temperaturfühler gerührt. Die Temperatur wird zu Beginn und am Ende der Reaktion (5 min) gemessen.

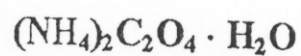
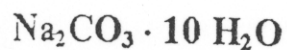
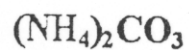
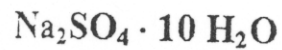
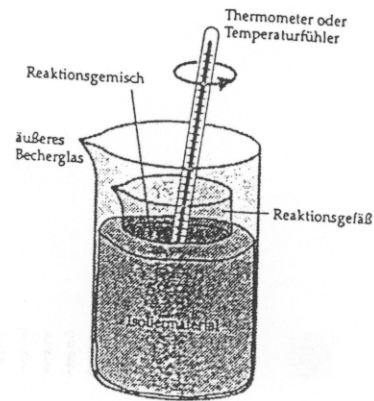


1.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{NH}_4\text{Ac}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Oxalsäure
8.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Citronensäure
9.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und Ascorbinsäure
10. ABZUG !!  $\text{Na-Phenolat} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11. ABZUG !!  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$
12.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Reihenexperimente von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit: (REIHE D)

Bei den folgenden Versuchen werden je 0,03 mol der jeweiligen Substanzen gemäß nebenstehender Reaktionsanordnung zusammengegeben und mit Thermometer oder Temperaturfühler gerührt.

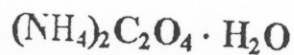
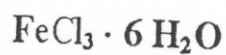
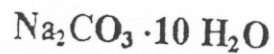
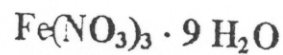
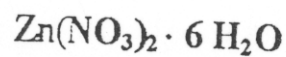
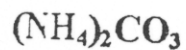
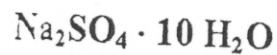
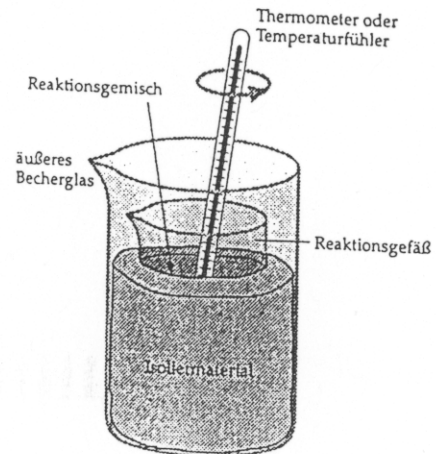
Die Temperatur wird zu Beginn und am Ende der Reaktion (5 min) gemessen.



Reihenexperimente von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit: (REIHE II)

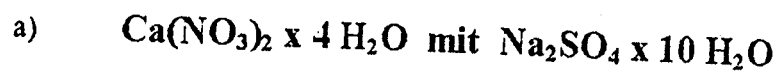
Bei den folgenden Versuchen werden je 0,03 mol der jeweiligen Substanzen gemäß nebenstehender Reaktionsanordnung zusammengegeben und mit Thermometer oder Temperaturfühler gerührt.

Die Temperatur wird zu Beginn und am Ende der Reaktion (5 min) gemessen.

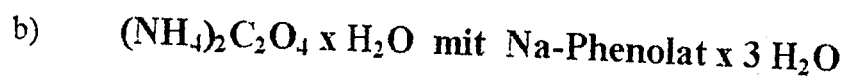


Aufnehmen einer Temperatur-Zeit-Kurve mit Extrapolation

der Reaktion von

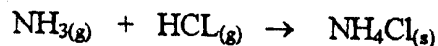


und



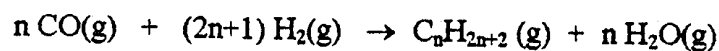
über einen Zeitraum von jeweils 25 Minuten mit 0,03 mol jeder Substanz.

1. Warum ist es besonders gefährlich, im Winter hinter einem Streufahrzeug, das Salz streut, herzufahren?
2. Wie funktionieren eigentlich ‚lightsticks‘?
3. Ein Schiff auf dem Ozean wird durch eine Maschine angetrieben, die dem Wasser Wärmeenergie entzieht und in Arbeit umwandelt. Gelingt das?
4. Ist die Entropieänderung bei der Reaktion



für die Bildung des Reaktionsproduktes günstig?

5. Für die Reaktion  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  ist  $\Delta_{\text{R}}G^\circ = 4,77 \text{ kJ/mol}$ . Interpretieren Sie das Ergebnis!
6. Was ist am Prinzip von Thomson und Berthelot falsch, wonach exotherme Reaktionen stets freiwillig ablaufen?  
In welchen Fällen ist das Prinzip näherungsweise richtig?
7. Warum ist es schwierig vorherzusagen, ob ein Salz wasserlöslich ist?
8. Läuft die Reaktion  $\text{NaOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$  freiwillig ab? Begründung!
9. Bei der Verdunstung von Ethanol auf der Haut empfindet man eine Abkühlung. Offenbar ist dieser Vorgang endotherm. Wieso läuft er trotzdem ab?
10. Untersuchen Sie an der Bildung von a) Methan und b) Octan, ob die Bildung dieser Alkane nach der Reaktionsgleichung



bei Standardbedingungen exergonisch oder endergonisch verläuft!

11. Streut man auf feuchtes ~~Salz~~ Kochsalz, so beobachtet man, daß das Eis schmilzt. Welche Aussagen über diesen Vorgang sind richtig?
  - a) Es ist ein exothermer Vorgang. Durch das Auflösen wird das Gemisch wärmer und das Eis schmilzt.
  - b) Der Schmelzpunkt des Eises wird durch das Kochsalz herabgesetzt. Dadurch ist Eis als feste Phase instabil geworden und schmilzt.
  - c) Das Gemisch kühlt sich ab, da zum Schmelzen des Eises Schmelzwärme benötigt wird.
  - d) Das Gemisch erwärmt sich, da bei Schmelzen des Eises Schmelzwärme frei wird.
  - e) Das Auflösen von Kochsalz ist ein endothermer Vorgang. Daher kühlt sich das Gemisch ab.

# Freiwillige endotherme Reaktion

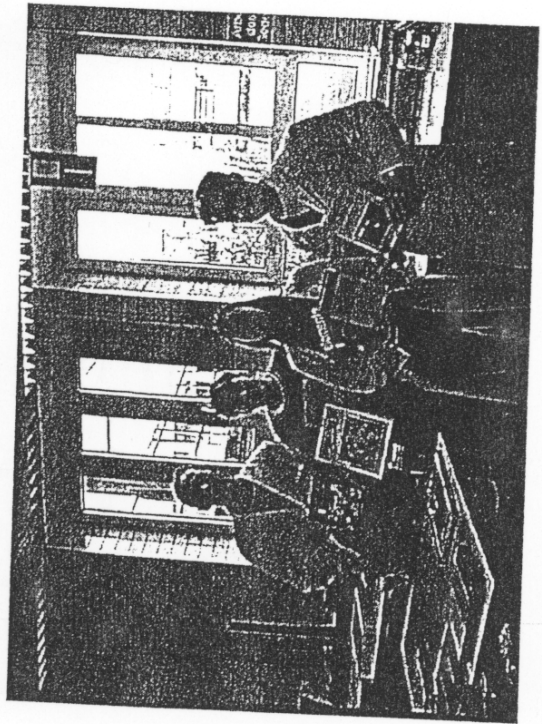
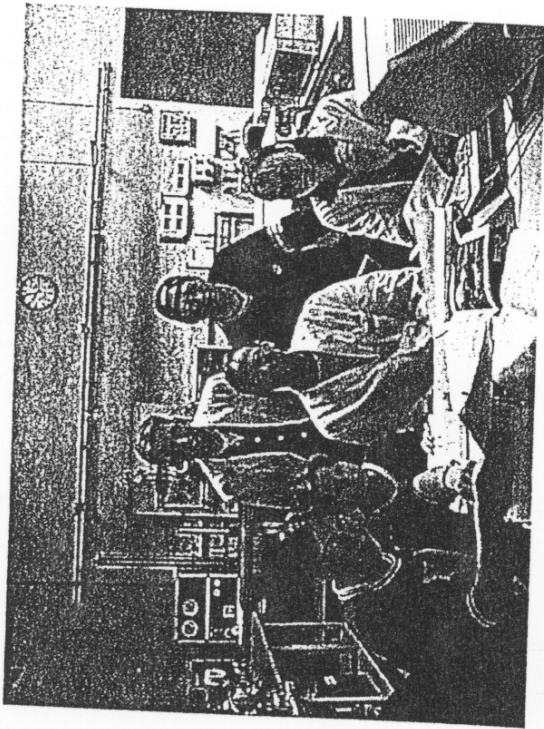
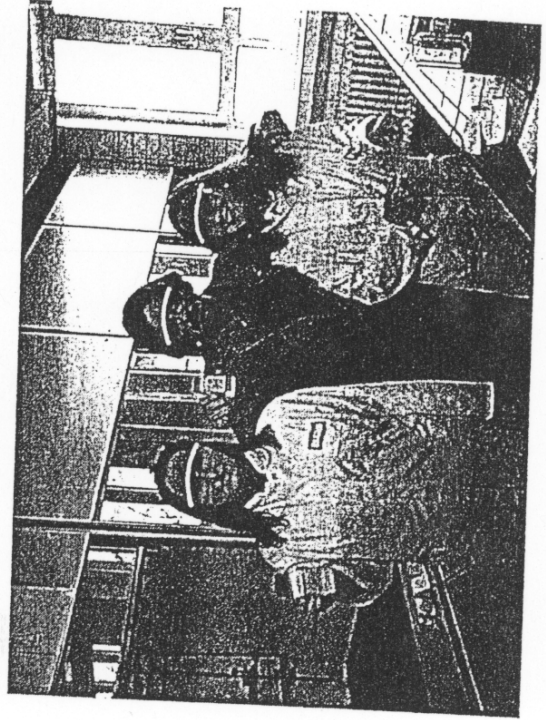
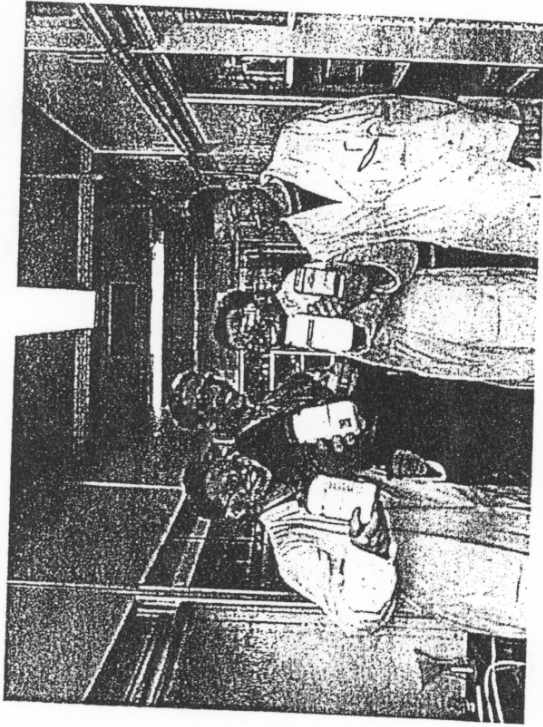
Was sind freiwillige endotherme  
Reaktionen?

Wo finden solche Reaktionen statt?

Wieso finden sie statt?

Lassen sie sich nutzen?





# Theoretische Grundlagen

**Enthalpie:** Sie ist eine Größe, die die Energiebilanz einer chemischen Reaktion beschreibt. Reaktionen bei denen Wärme frei wird, besitzen eine negative Enthalpie, da sich der Energiegehalt des Systems verringert. Alle Stoffe streben nach einen Zustand möglichst geringer innerer Energie.

**Entropie:** Sie ist eine Größe, mit der die Unordnung eines Systems oder eines Zustandes erfasst wird! Alle freiwilligen endothermen Reaktionen besitzen folgende Gemeinsamkeiten:  
Sie führen zu Zuständen, die (meist wegen einer größeren Anzahl frei beweglicher Teilchen) einen höheren Grad an molekularer Unordnung aufweisen, als vor der Reaktion.  
Man kann davon ausgehen, das Zustände geringer Ordnung wahrscheinlicher sind, als Zustände von hohem Ordnungsgrad.

**freie Enthalpie:** Sie gibt an, wieviel Energie bei einer Reaktion freigegeben bzw. aufgenommen wird und ist eine Kombination aus der Enthalpie und der Entropie.  
Eine Reaktion läuft freiwillig ab, wenn  $G < 0$  ist und läuft nicht freiwillig ab wenn  $G > 0$  ist. Im zweiten Fall kann sie nur durch Energiezufuhr erzwungen werden.  
Sie wird beschrieben durch die Gibbs-Helmholtz Gleichung:

$$G = H - T * S$$

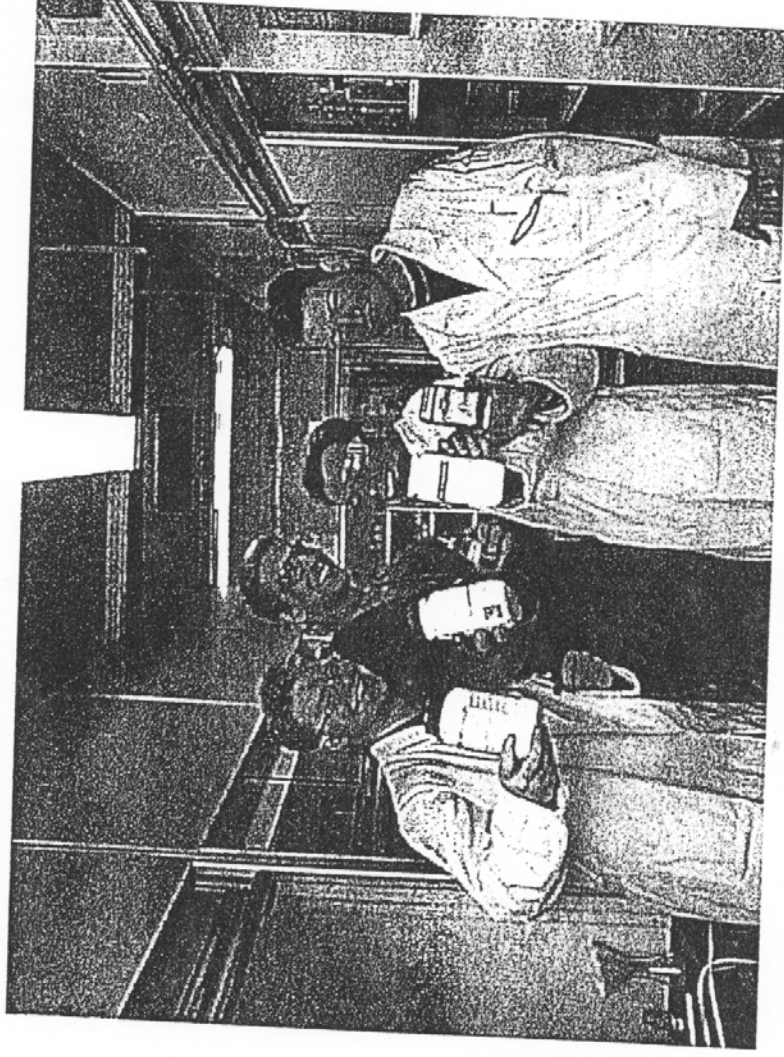
# Wo finden freiwillige endotherme Reaktionen statt?

Diese Reaktionen finden oft beim Mischen kristallwasserhaltiger und kristallwasserfreier Salze statt. Hierzu haben die einzelnen Gruppen verschiedene Experimente durchgeführt:

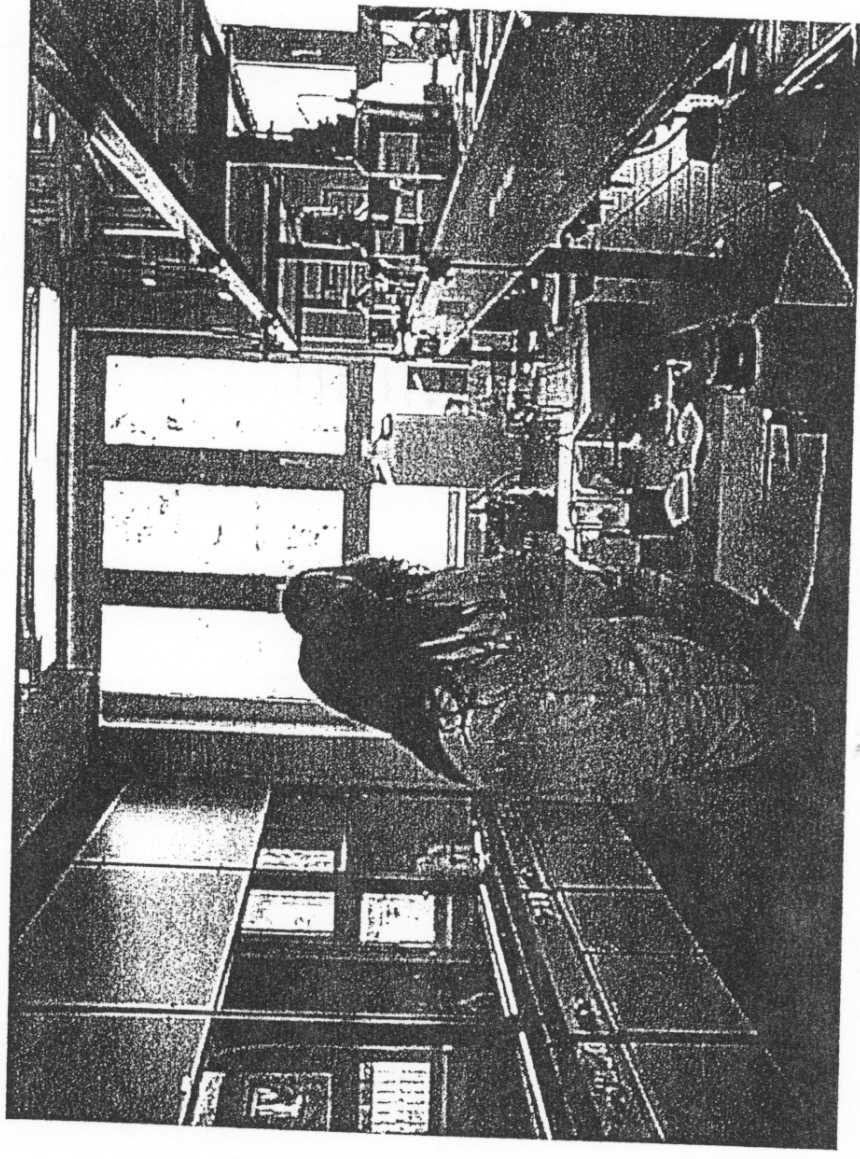
## Struktur der Experimente

- Energieumsetzungen bei chemischen und physikalischen Reaktionen
- Chemische Reaktionen von Salzen untereinander
- Reihenexperimente von Calciumnitrat \* Wasser mit verschiedenen Salzen
- Reihenexperimente von Ammoniumoxalat \* Wasser mit verschiedenen Salzen
- Aufnahme einer Temperatur - Zeit - Kurve mit Extrapolation
- Praktische Anwendungsmöglichkeiten

Allgemeine Versuchsdurchführung freiwillig ablaufender exothermer (Abgabe von Energie in Form von Wärme und/oder Licht) und endotherme Reaktionen mit Flüssigkeiten und Feststoffen, sowie bei Neutralisationsreaktionen.



Spezielle Versuchsdurchführung freiwillig ablaufender  
endothemer Reaktionen ausschließlich mit organischen und  
anorganischen Salzen





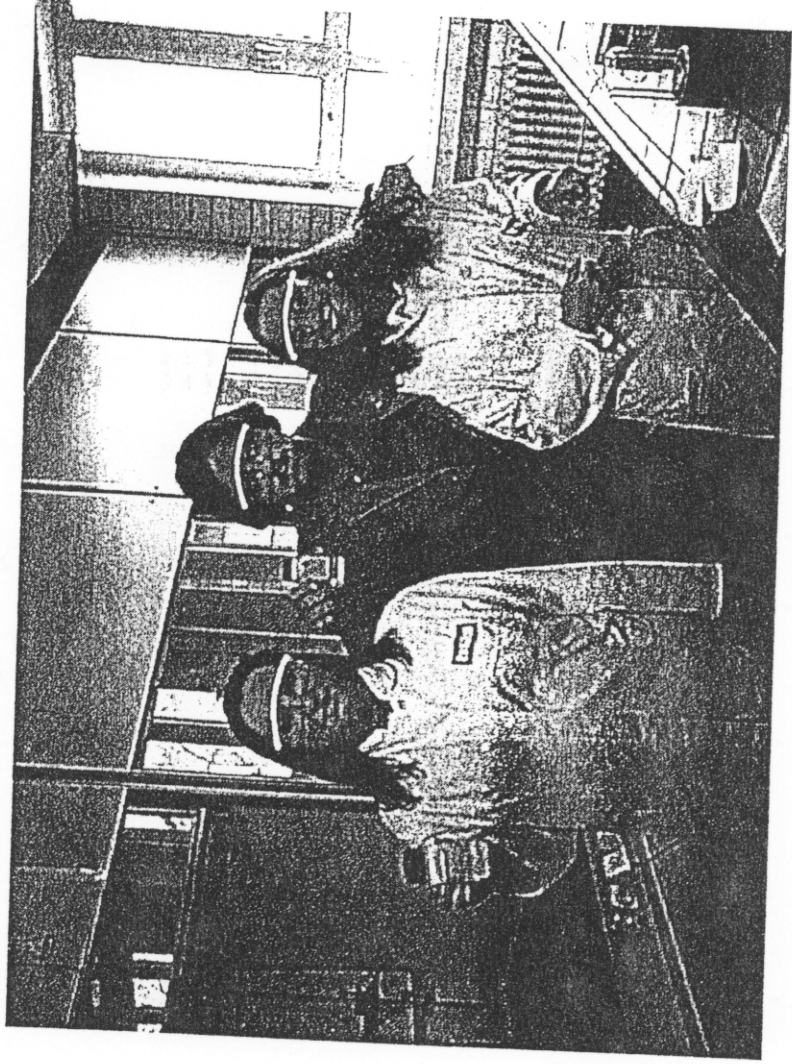
Mischen von Calciumnitrat \* Wasser mit organischen und anorganischen Salzen, die ausschließlich zu endothermen Reaktionen führen



Mischen von Ammoniumoxalat \* Wasser mit organischen  
und anorganischen Salzen, die ausschließlich zu endothermen  
Reaktionen führen

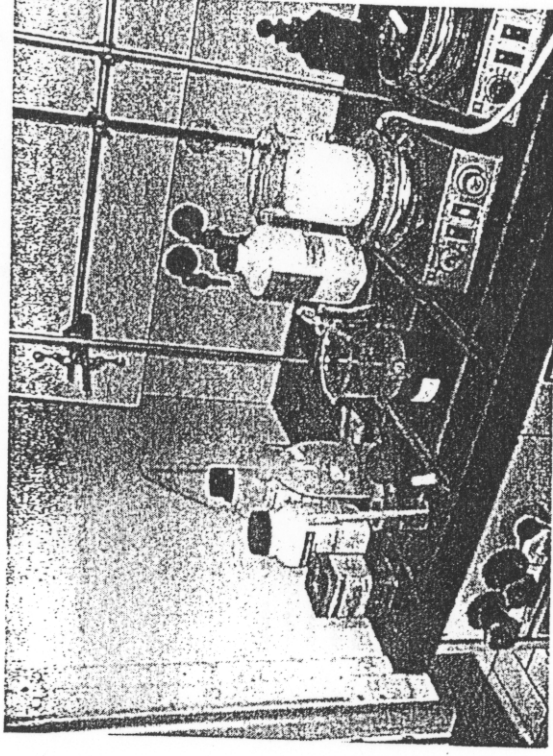


Vergleich zwischen einem anorganischen und organischen  
Salzgemisch über einen längeren Zeitraum mit  
anschließender Extrapolation einer Temperatur - Zeit - Kurve





# Praktische Anwendung



# Betrachtung endothermer Reaktionen unter ausgewählten praktischen Gesichtspunkten

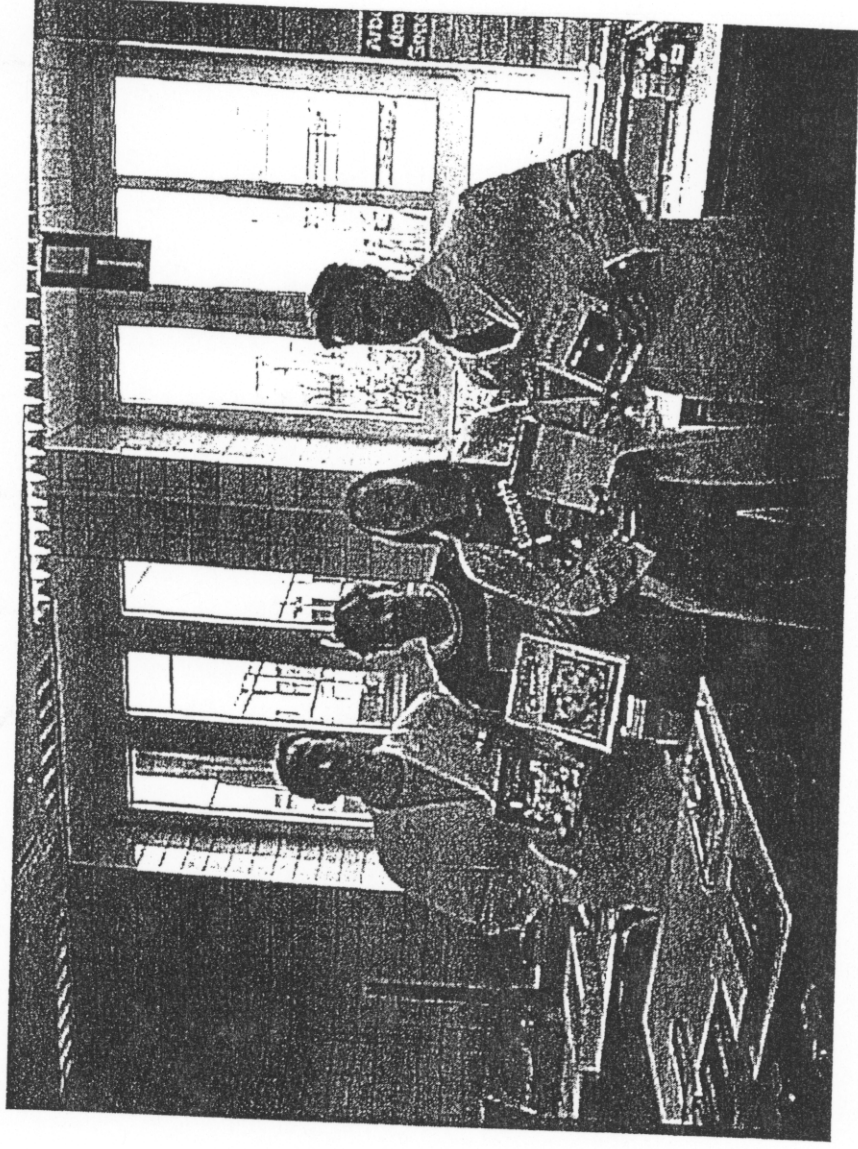
Wenn im Winter auf den gefrorenen Straßen Salz gestreut wird, so schmilzt das Eis, obwohl sich die Temperatur des Wassers noch erniedrigt. Deshalb ist es auch gefährlich, direkt hinter einem Streufahrzeug herzufahren, da die oberste Eisschicht sofort schmilzt und das noch darunterliegende Eis noch glatter macht.

Eine weitere Anwendung sind die sog. Lightsticks, bei Anglern auch als Knicklichter bekannt. Der enthaltene Oxalsäureester reagiert und erzeugt dabei ein gelb-grünes Leuchten. Dieses hält mehrere Stunden an. Der Reaktionsmechanismus ist jedoch noch nicht geklärt.

Ein endothermer Effekt, den man sehr häufig beobachtet, ist die Verdunstungskälte. Wenn man im wärmsten Sommer ein nasses Handtuch über einen Getränkekasten legt, so kühlt sich dieser ab. Dieser Effekt funktioniert am schnellsten in der prallen Sonne. Er erklärt sich dadurch, daß die Verdunstung mit einer Entropiezunahme verbunden ist, wodurch  $G$  negativ wird, besonders bei hohen Temperaturen. Die für die Verdunstung benötigte Energie der endothermen Reaktion wird der Umgebung entnommen, wodurch sich diese abkühlt.

Freiwillige endotherme Reaktionen finden im alltäglichen Leben vielfache, oft unbewußte Anwendung. Trotz ihrer Wichtigkeit sind sie noch kaum erforscht.

Versuchsergebnisse der einzelnen Gruppen  
werden in den Anlagen präsentiert.



## Energiebetrachtung bei Lösungsvorgängen

Vesuch : Gegenüberstellung des Lösungsverhaltens von wasserfreien und wasserhaltigen Salzen.  
Beispiel : Kupfersulfat wasserfrei, Kupfersulfat-Pentahydrat  
Je 0,025 mol der beiden Salze wurden in je 30ml Wasser gegeben und die Temperatur ständig abgelesen.  
Während beim wasserfreien Kupfersulfat eine Zunahme der Temperatur von 5,2°C zu beobachten war, sank die Temperatur beim kristallwasserhaltigen Kupfersulfat um 3,4°C.  
Dieser Vorgang war bei allen Gegenüberstellungen von Salzen und deren gleichen, kristallwasserhaltigen Salzen zu beobachten.

Auswertung : Dieses Phänomen läßt sich dadurch erklären, daß sich beim Lösen eines wasserfreien Salzes in Wasser zuerst Wassermoleküle in die vorhandenen Kristallgitter einlagern. Dadurch werden die Wassermoleküle durch die zwischenmolekularen Kräfte in das Kristallgitter eingebunden, und es wird Energie abgegeben. Diese Energie nennt man auch Hydratationsenergie.  
Haben wir nun ein kristallwasserhaltiges Salz vorliegen, das keine Wassermoleküle mehr aufnehmen kann, so löst sich das Kristallgitter des Salzes auf; für den Phasenübergang von fest nach flüssig wird Energie benötigt, die der Umgebung entzogen wird, und die Salzlösung kühlt sich ab.  
Die der Umgebung entzogene Energie ist die Gitterenergie des jeweiligen Salzes und ist von Salz zu Salz unterschiedlich.

Wenn man nun die Löslichkeit eines wasserfreien Salzes in Wasser in ihrer Gesamtheit betrachtet, so erhält man durch das Zusammenfassen von Gitterenergie und Hydratationsenergie eine Lösungsenergie des Salzes:

$$\Delta H(\text{Lösung}) = \Delta H(\text{Gitter}) + \Delta H(\text{Hydratation}) .$$

Da die Summe dieser beiden Energien aber auch ein positives Ergebnis haben kann, was nichts anderes bedeutet als einen endothermen Reaktionsablauf, spielt auch die Entropiezunahme des gelösten Salzes eine Rolle.  
Da die Entropiezunahme so viel Energie freisetzt, wie für das Lösen eines Salzes notwendig ist, laufen auch endotherm reagierende Salzlösungen freiwillig, d.h. **exergonisch** ab.

## Chemolumineszenz

Allgemein:

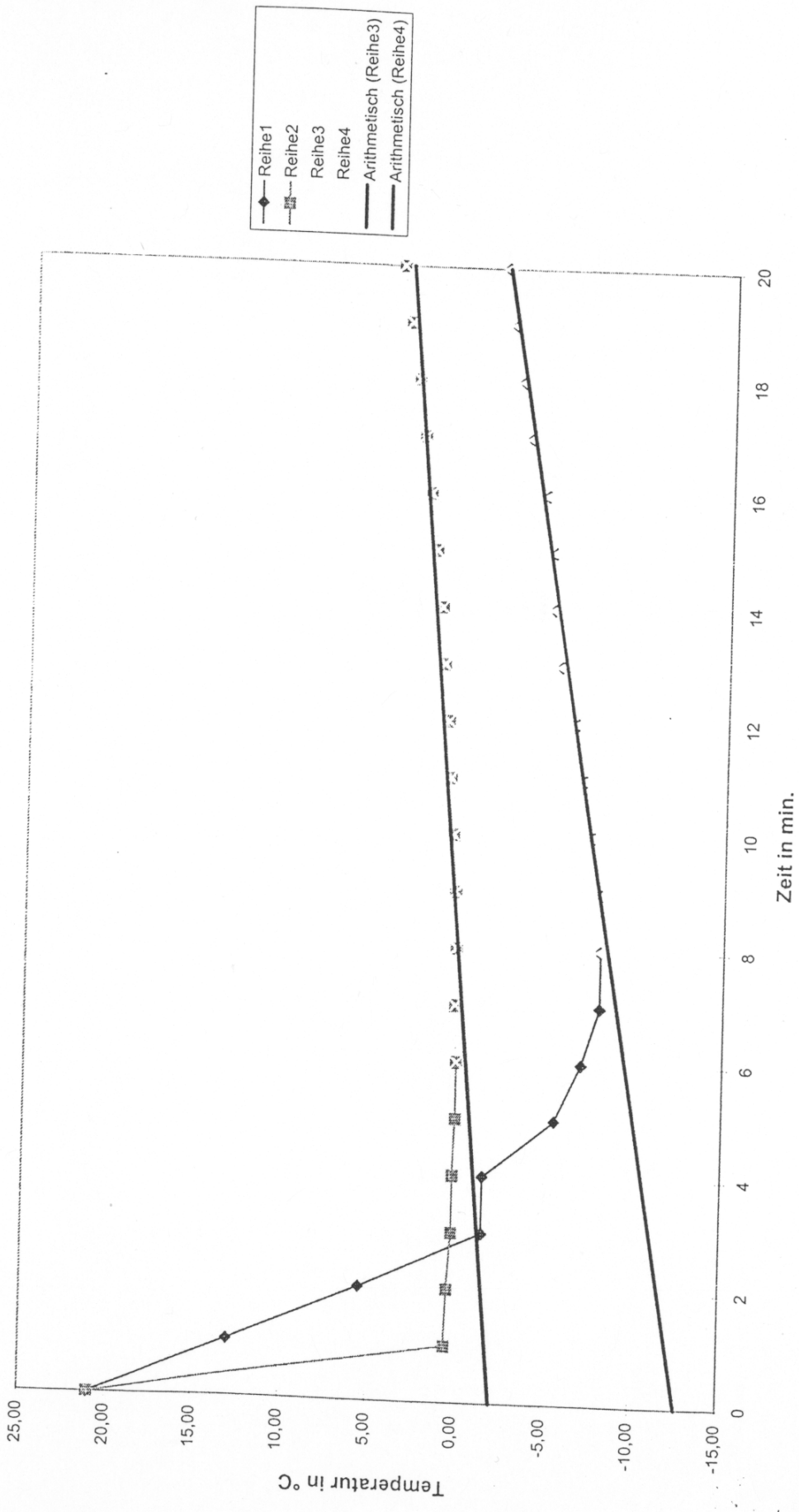
Chemolumineszenz entsteht durch Energieabgabe in Form eines Lichtquants. Verantwortlich sind hier instabile Zerfallsprodukte wie z. B. Peroxide. Eines der beiden Bruchstücke der Zerfallsreaktionen befindet sich durch einen „Energiebesitz“ im Zustand der Anregung, aus dem es durch Abgabe eines Energiepaketes in Form eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehren kann. Bei dieser Reaktion tritt dann die sogenannte Chemolumineszenz auf.

## Reihenexperiment von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Eingesetzter Stoff	Anfangstemp. in °C	Endtemp. in °C
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	21	19
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21	22
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21	10
$\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	22	14
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	21	1

Gruppe 4

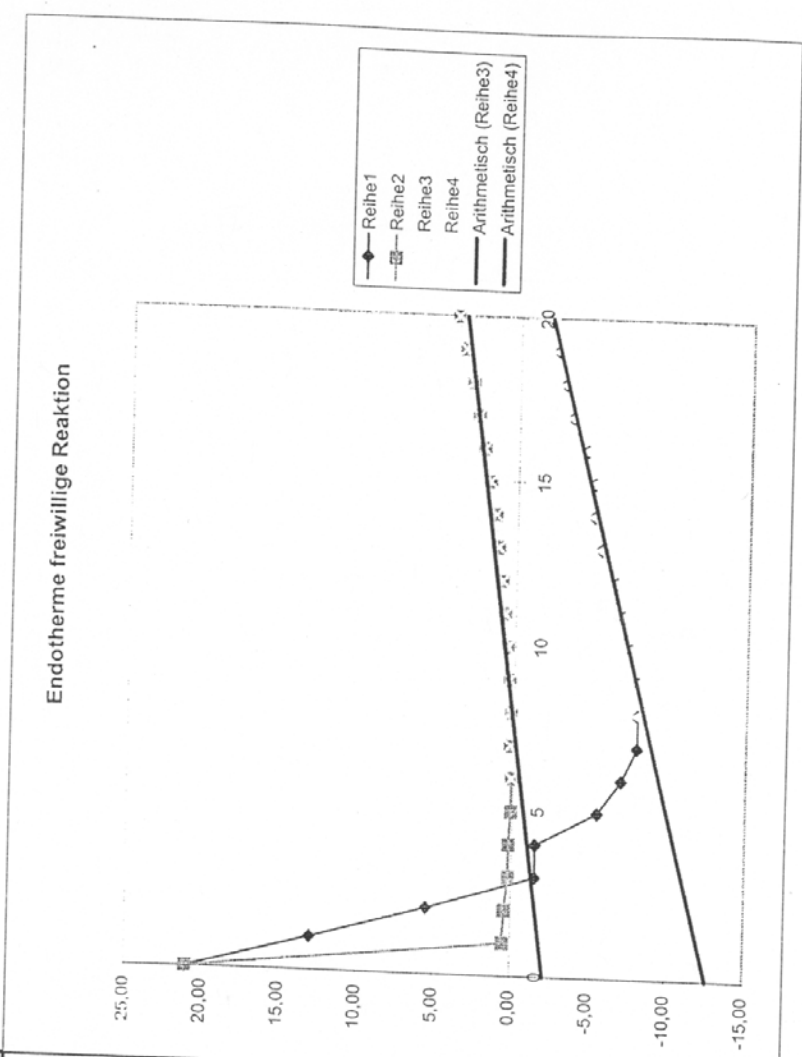
# Endotherme freiwillige Reaktion



Team 5  
 Dimitrios;Ayse;Claudia;  
 Dirk R.;Sebastian F.

# freiwillig coincidence endotherme Reaktionen

Zeit in min.	Temp. in °C von Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O & Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x 10 H <sub>2</sub> O	Temp. in °C von (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O & Na Phenolat x 3H <sub>2</sub> O
0	21,00	21,00
1	13,00	0,50
2	5,50	0,40
3	1,50	0,20
4	1,50	0,20
5	5,50	0,10
6	7,00	0,10
7	8,00	0,20
8	8,00	0,20
9	8,00	0,30
10	7,50	0,50
11	7,00	0,70
12	6,50	0,90
13	5,50	1,20
14	5,00	1,40
15	5,00	1,80
16	4,50	2,20
17	3,50	2,60
18	3,00	3,00
19	2,50	3,50
20	2,00	4,00



IIAM 5

Dimilrios; Ayse; Claudic;  
Dirk R.; Sebastian I.



# Kältepackungen

## Aufbau

Kältepackungen sind wie folgt aufgebaut:

1.) Kälte Sofort-Kompresse:

Äußerer, stabiler Plastikbeutel enthält ein Polyethylenglykol/Cellulose-Granulat, sowie einen inneren Beutel gefüllt mit Wasser.

2.) Mobillat Kältepack

Stabiler Plastikbeutel mit einer glatten und rauhen Seite. Die glatte Seite gibt eine feuchte Kälte ab, das heißt, daß Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche kondensiert.

An der rauhen Seite wird eine trockene Kälte abgegeben, da diese Seite der Luftfeuchtigkeit keine richtige Angriffsfläche bietet.

Im inneren des Beutels befindet sich Calciumammoniumnitrat und in einem weiteren Beutel Wasser.

3.) Instant Cold Pack

Aufbau wie in 1 beschrieben, aber Unterschiede im Inhalt.

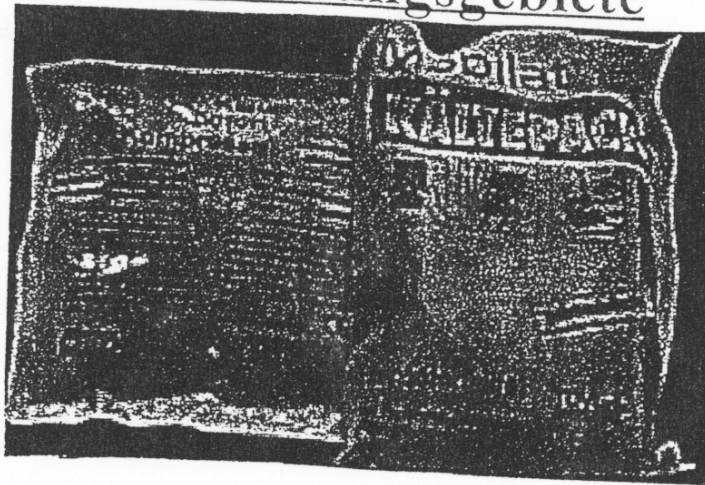
Er enthält statt dessen Ammoniumnitrat und in dem inneren Beutel Wasser.

Bemerkung:

Der Aufbau ist im Prinzip gleich, der Unterschied liegt lediglich bei den Einsatzchemikalien.

# Kältepackungen

## Anwendungsgebiete



**Anwendungsgebiete:** Kältepackungen werden hauptsächlich in der Medizin bzw. in der Sportmedizin eingesetzt. Diese Art der Kältepackungen, nämlich der chemischen Art, werden in den 1. Minuten der Verletzung eingesetzt. Diese Packungen eignen sich bestens für die 1. Hilfe, da diese nicht vorgekühlt werden müssen und so jederzeit Einsatzbereit im 1. Hilfekoffer gelagert werden können.

Die einfache Anwendung der Pakete birgt einen weiteren Vorteil. Die Kältepakete werden geknetet, so daß der innere Flüssigkeitsbeutel platzt und so eine Lösung mit dem Feststoff im Beutel entsteht.

**Mit Kältepackungen behandelbare Verletzungen sind:**

- Muskel- und Gelenkschmerzen
- rheumatische Beschwerden
- Prellungen, Verstauchungen, Zerrungen
- Rückenschmerzen
- Entzündungen
- Schwellungen, Blutergüsse
- Krämpfe

**Wirkung:** Die Wirkung beruht auf lokale Schmerzbetäubung, durch Kälte.

# **Versuchsprotokoll von verschiedenen Kältepackungen**

- 1) Kälte sofort Kompressse
- 2) Mobilat Kältepack
- 3) Instant Cold Pack

## ***Materialien zur Durchführung der Versuche:***

- Alkoholthermometer (20°C bis -60°C)
- Isoliergefäß (Styropor-Gefäß)
- Kältepackungen

## ***Durchführung der Versuche:***

Die Kältepackungen wurden intensiv durchgeknetet, so das ein innerer Beutel zum Platzen gebracht wurde ,sich diese Flüssigkeit mit den anderen Chemikalien mischte ,so das Kälte entstand. Anschließend wird über einen Zeitraum von 10 Minuten die Temperatur in einem Abstand von 30 Sekunden gemessen und notiert. Die Erfassung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines Alkoholthermometers, welches in das Isoliergefäß , mit der Kältepackung gehalten wurde.

*Ergebnisse siehe Tabelle!*

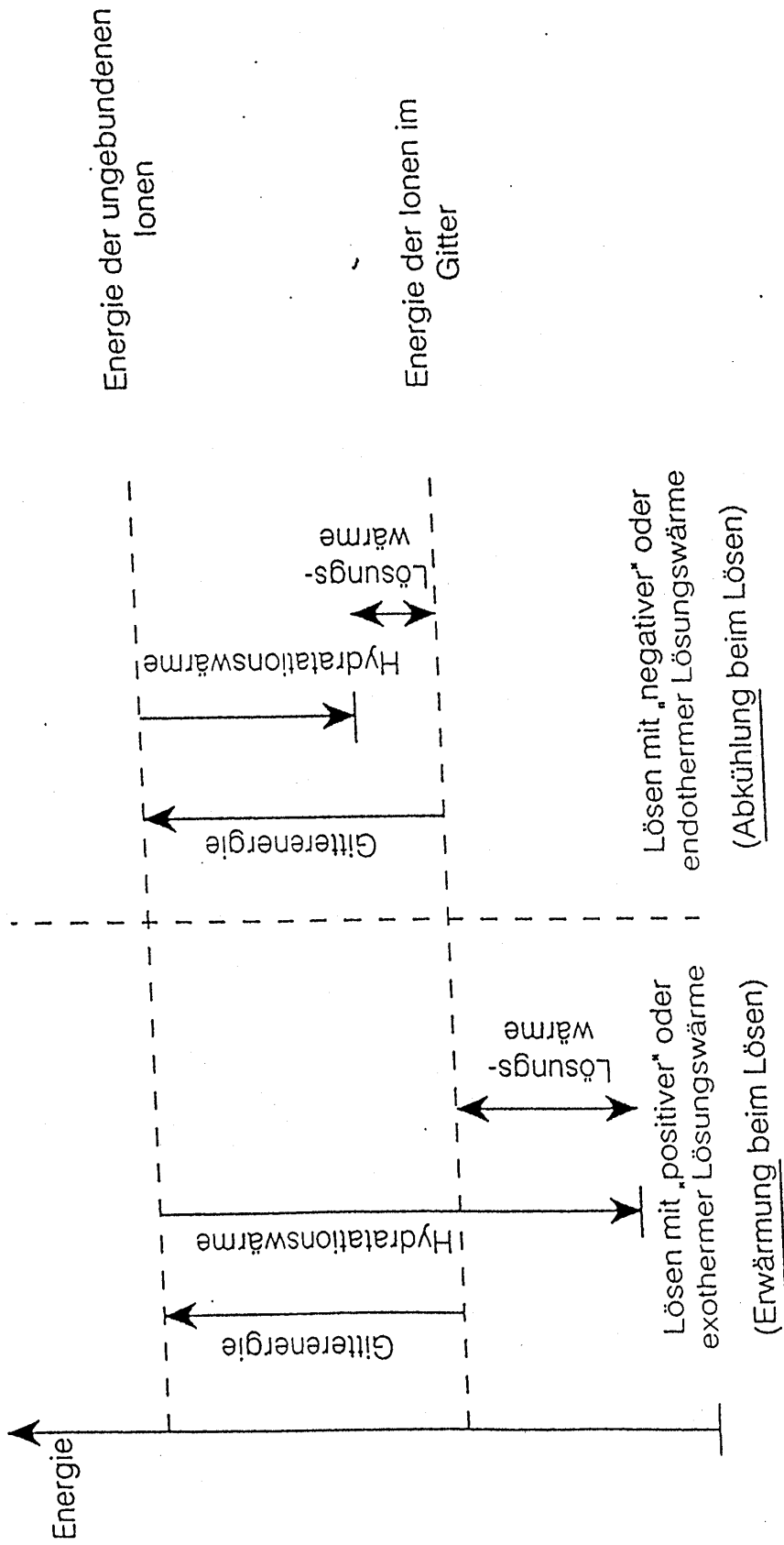


Abb. 12-10 Positive und negative Lösungswärme

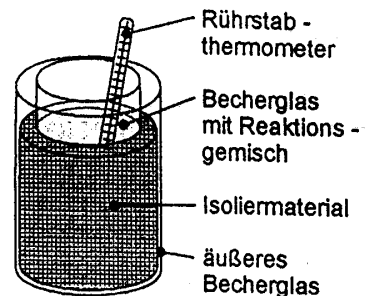
freiwillige-endothemer Reaktionen (organischer) kristalliner Substanzen

**Reihenexperimente**

Es wurden jeweils 0,03 mol der jeweiligen Substanzen 5 min gemischt.

Die Anfangs- und Endtemperatur wurde gemessen und die sich ergebende Temperaturdifferenz ermittelt.

Beobachtungen wurden notiert und der pH - Wert gemessen.



**Ergebnis allgemein:**

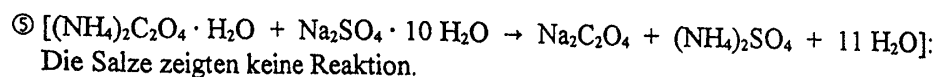
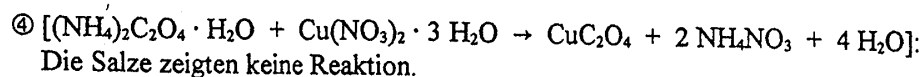
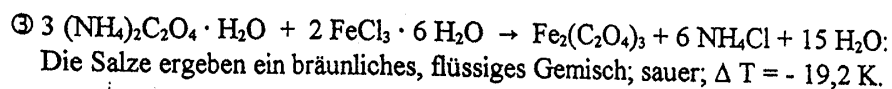
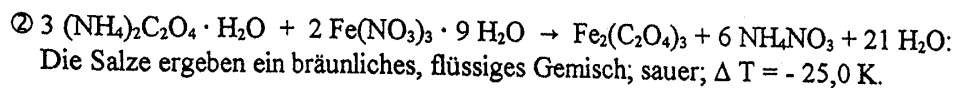
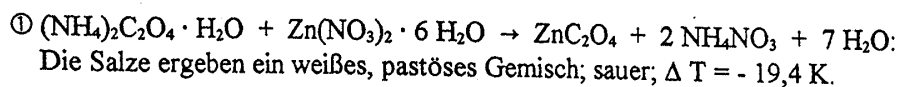
Einige Salze reagierten freiwillig und das Reaktionsgemisch wurde dabei kalt!

© 1999: Thomas Berndt / Tanja Jacobsen / Bernd Schnitter

freiwillige endotherme Reaktionen (organischer) kristalliner Substanzen

**Reihenexperimente**

**Die Ergebnisse im Einzelnen:**



© 1999: Thomas Berndt / Tanja Jacobsen / Bernd Schnitter

- Irrtümer vorbehalten -

bitte wenden

### Reihenexperimente

#### Die Deutung der Ergebnisse:

Es wurde Wärmeenergie verbraucht (der Umgebung entzogen), die Reaktion verlief endotherm, **Reaktionsenthalpie:  $\Delta H > 0$ !**

Diese Energie ist somit vom System (vom Reaktionsgemisch) aufgenommen worden. Jedes System strebt aber den Zustand geringster innerer Energie an - und trotzdem verlief die Reaktion freiwillig! *Warum?*

Es muß also einen weiteren, anderen „Motor“ für die Reaktion geben.

Die **Entropie**: Die Entropie kann man vereinfachend mit „Unordnung“ vergleichen.

Jedes System strebt den Zustand größter Unordnung, also größter Entropie an.

Nimmt die Teilchenzahl zu, so entsteht größere Unordnung.

Und tatsächlich: Läßt man das Kristallwasser außer acht, so kann man in Reaktion ① bis ④ eine Teilchenzunahme auf der Produktseite erkennen. Die Entropie hat hier zugenommen,

$\Delta S > 0$ ! Genau diese Reaktionen sind auch freiwillig verlaufen, Reaktion ④ verlief vermutlich aufgrund von Problemen während der Durchführung nicht erwartungsgemäß.

Bei Reaktion ⑤ bleibt die Teilchenzahl und die Entropie weitestgehend konstant.

Erwartungsgemäß verlief keine Reaktion, es fehlten beide „Motoren“.

© 1999: Thomas Berndt / Tanja Jacobsen / Bernd Schnitter

#### Schlußfolgerung / Verallgemeinerung:

Für den Reaktionsablauf ist es meist förderlich, wenn die Reaktion exotherm verläuft:

$$\Delta H < 0.$$

Für den Reaktionsverlauf ist es förderlich, wenn die Entropie zunimmt:

$$\Delta S > 0.$$

Die Entropie hängt aber nicht nur von der Teilchenzahl ab, sondern auch von der Temperatur und dem Aggregatzustand. Insofern ist der Vergleich mit „Unordnung“ mit

Unzulänglichkeiten behaftet. Man kann die Entropie auch mit der Anzahl möglicher Zustände eines Systems charakterisieren: Je mehr Zustände möglich sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System nicht ausgerechnet in dem einen bestimmten Zustand

verharrt und desto größer sind die Chancen zur Unordnung. Wenn man nun einer gleichbleibenden Teilchenzahl Energie zuführt, so ist die Entropie dieser Teilchenzahl größer, denn die vermehrt vorliegende Energie kann in mehrere „Portionen“ aufgeteilt werden und es ergeben sich so mehrere Möglichkeiten für die Verteilung der Energie auf die Teilchen. Die Temperatur muß also in den Entropie - Term mit einfließen:

$$T \cdot \Delta S > 0.$$

Für den freiwilligen Ablauf einer Reaktion sollte  $\Delta H$  also möglichst negativ und  $T \cdot \Delta S$  möglichst positiv sein. Damit man beide Aspekte in eine Gleichung setzen kann, muß ein Term mit (- 1) multipliziert werden: Die Entropie.

Es ergibt sich eine Gleichung, die beschreibt wie groß das Bestreben einer Reaktion ist, freiwillig abzulaufen:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Es handelt sich hier um die Gibbs - Helmholtz - Gleichung und  $\Delta G$  wurde nach Gibbs mit Gibbs'scher Energie benannt (manchmal auch als „freie Enthalpie“ bezeichnet).

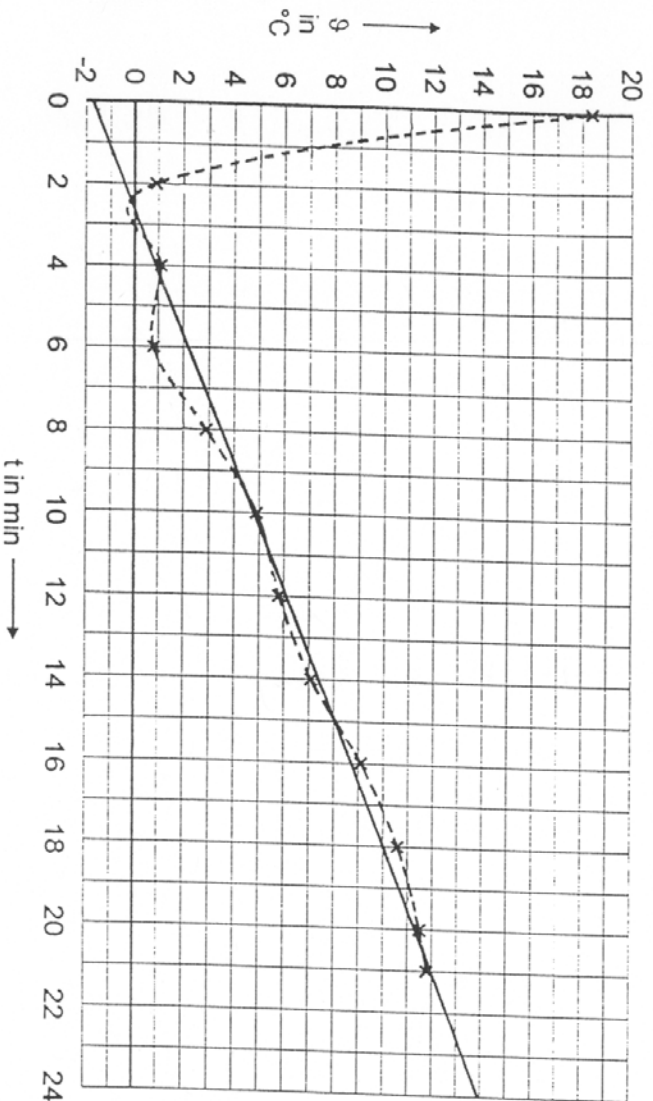
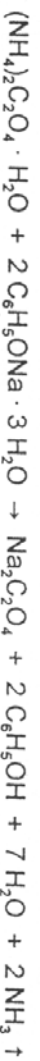
© 1999: Thomas Berndt / Tanja Jacobsen / Bernd Schnitter

- Irrtümer vorbehalten -

bitte wenden

freiwillige endotherme Reaktionen  
(organischer) kristalliner Substanzen

# Reaktion von Ammoniumoxalat - Monohydrat mit Natriumphenolat - Trihydrat t / θ - Diagramm



--- = geglättete Kurve, basierend auf allen ermittelten Meßwerten  
— = lineare Regressionsgerade, basierend auf den ermittelten Meßwerten mit Ausnahme des ersten Meßwertes

Möchte man die Experimente mit endothermen Reaktionen nicht nur ausschließlich qualitativ bewerten, muß man die Abkühlung genauer betrachten. Man kann so Rückschlüsse auf  $\Delta H$  ziehen und damit auch auf  $T \cdot \Delta S$  (wenn die Reaktion freiwillig abläuft). Um die Abkühlungsphase der Reaktionsapparatur „auszublenzen“ und die „wahre“ maximale Temperaturdifferenz zu ermitteln, muß man die entsprechenden Werte dieser Phase unberücksichtigt lassen. Für den dann vorliegenden Meßzeitraum darf man vereinfachend eine lineare Regression annehmen. Der y - Achsenabschnitt dieser Regressionsgerade stellt dann die Temperatur dar, die erreicht worden wäre, wenn die Apparatur keinerlei Abkühlung erfährt und somit nicht gestört hätte.

Man hat so auf den Zeitpunkt des Reaktionsbeginns extrapoliert.

Im hier gezeigten Beispiel läge dieser Wert bei  $-1,72^\circ\text{C}$ , was einer Abkühlung um  $20,12\text{ K}$  entspräche. Da die Reaktion freiwillig abläuft, muß die Entropiezunahme so groß sein, daß sie  $\Delta H$  kompensieren kann. Dieses ist hier leicht einzusehen, denn es entstehen sogar gasförmige Stoffe.

freiwillige endotherme Reaktionen (organischer) kristalliner Substanzen

**Reaktion von  
Ammoniumoxalat - Monohydrat mit Natriumphenolat - Trihydrat**

Meßwerte:

Zeit t in min	Temperatur $\vartheta$ in °C
0	18,4
2	0,9
4	1,1
6	0,8
8	2,9
10	4,9
12	5,8
14	7,1
16	9,1
18	10,6
20	11,5
21	11,8

Beobachtungen:

Die Salze ergeben ein beige - farbenes, pastöses bis flüssiges Gemisch, ammoniakalischer Geruch ist wahrnehmbar, das Gemisch reagiert alkalisch.

© 1999: Thomas Berndt / Tanja Jacobsen / Bernd Schnitter

- Intümer vorbehalten -



Gruppe 1  
Anhang C2

Physikalische

Lösevorgänge sind

häufig **Exotherm**

Redoxreaktionen und

Neutralisationsreaktionen

sind  
immer **Exotherm**

Die abgegebene

Wärmeenergie nennt

man **Enthalpie**

KRISTALLWASSER

Kristallwasserhaltige Substanzen lösen sich in einer ENDOOTHERMEN REAKTION, weil wie Gitterenergie benötigt wird. Calen lösemittel erzeugen wird, um das Ionengitter zu zerstören und kaum Hydratation energie gebraucht wird.

Fazit: Die KRISTALLWASSER, wenig HYDRATATIONSENERGIE, stark ENDOOTHERME REAKTION

UNFREIWILLIGE ENDOOTHERME REAKTIONEN

Bei unfreiwilligen ENDOOTHERMEN REAKTIONEN, werden Verbindungen durch Wärmeeinwirkung gespalten.

ENDOOTHERME REAKTIONEN



ENDOOTHERME REAKTIONEN

=

GITTERENERGIE

>

HYDRATATIONS ENERGIE

HOHE GITTERENERGIE

Wenn die GITTERENERGIE hoch ist, muß viel Energie aufgewendet werden, um das Ionengitter zu zerstören. Folge ist eine ENDOOTHERME REAKTION

# Versuch 1

Gruppe 3

HgCl <sub>2</sub>	$\Delta T = +3^{\circ}\text{C}$
HgCl <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O	$\Delta T = +1,5^{\circ}\text{C}$
CaCl <sub>2</sub>	$\Delta T = +12^{\circ}\text{C}$
CaCl <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O	$\Delta T = +10^{\circ}\text{C}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\Delta T = +3^{\circ}\text{C}$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> × 10H <sub>2</sub> O	$\Delta T = -11^{\circ}\text{C}$
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\Delta T = \text{---}$
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> × 6H <sub>2</sub> O	$\Delta T = -7^{\circ}\text{C}$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\Delta T = -0,5^{\circ}\text{C}$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> × 10H <sub>2</sub> O	$\Delta T = -9^{\circ}\text{C}$

## Thomson und Berthelot

Julius Thomson und Marcellin Berthelot erklärten 1878: Die freiwerdende Wärmemenge und die Dauer des exothermen Zustandes sind ein Maß für die chem. Affinität. → Daraus folgte Exotherme Reaktionen laufen freiwillig ab endotherme nicht. Van't Hoff widerlegte 1906 diese These: Eine freiwillige endotherme Reaktion ist z.B. das Phänomen das Wäsche in der Kälte trocknet.

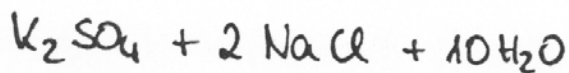
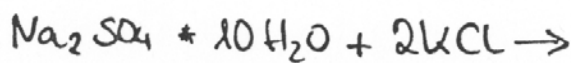
ODER:

Viele Salze lösen sich in der Kälte besser.

## Versuch 3

$$\Delta H > 0 \text{ und } \Delta S > 0$$

Endotherme Reaktionen laufen nur ab, wenn die Entropie größer wird und die Temperatur hoch genug ist.



$$\Delta \text{pH} = 1 \quad (4,5 \rightarrow 5,5)$$

Gruppe 2

$MgCl_2$ :  $\Delta T = -6^\circ C$  klar, löst sich gut  
 $KNO_3$ :  $\Delta T = -8^\circ C$  klar, löst sich gut

Lösevorgang:  
Diese beiden Salze lösen sich endotherm weil mehr Gitterenergie benötigt wird, als nachher bei der Hydratation frei gesetzt wird.  
Daher ist  $\Delta H_{Lsg} < 0$

=> Endotherme Reaktion

# Bildung einer Hydrathülle -> Entstehung von Hydrationswärme

Entropie  $\Delta S$   
Entropieänderung  $\Delta S$   
 $\Delta S > 0$  Spontan  
 $\Delta S < 0$  nicht spontan

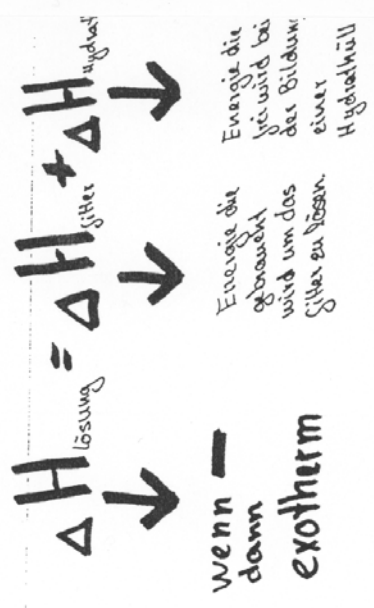
Van't Hoff

$\Delta H$  negativ -> exotherm  
 $\Delta H_{dos} = \Delta H_{Gitt} + \Delta H_{Hyd}$   
Löslichkeit in Wasser  
Löslichkeit in großer Salze  
Prinzip von Tomson u. Berthelot

Gruppe 2

Kristallwasserhaltige Salze lösen sich endothermer, da schon Wasser darin enthalten ist und daher die Hydratation wegfällt =>  $\Delta H_{Hyd} = 0$   
=>  $\Delta H_{Lsg} > 0$   
=> Endotherm

Kristallwasserfreie Salze lösen sich exothermer, da  $\Delta H_{Lsg} < 0$  ist.



Erläutern lassen sich die Lösevorgänge mit  $\Delta H_{Lsg} = \Delta H_{Gitt} + \Delta H_{Hyd}$ . Betrachtet man das Lösen von Ammoniumchlorid oder Kaliumnitrat in Wasser, so erfahren wärmeenergiebeachtungen den Spontanen Charakter.  $\Delta H > 0$  => Endotherm  
 $\Delta H < 0$  => Exotherm

# Chemilumineszenz

(kaltes Licht)

## KALTES LICHT

- Elektronen werden auf höheres Niveau gehoben
- unter Aussenden von Licht fallen sie zurück

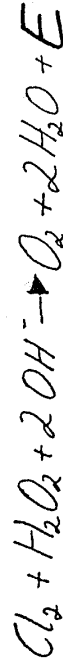
## Anregungsprozesse:

- Chemilumineszenz: - Anregungsenergie von chem. Reaktionen, meist Oxidation (z.B. Phosphor)
- " des Luminals: - luminal in alkalische  $H_2O_2$ -Lsg., schwache aber langanhaltende Chemilumineszenz (blaues Licht)
- fast intensivste Chemilumineszenz umfassend untersucht

## verschiedene Lumineszenzen:

- Thermolumineszenz (hohe Temperaturen)
- Elektrolumineszenz (elektr. Gasentladungen)
- Tribolumineszenz (Druckeinwirkung)
- Biolumineszenz (Organismen)
- Photolumineszenz (durch Bestrahlung angeregt)
  - a) Fluoreszenz (rasch abklingend)
  - b) Phosphoreszenz (länger anhaltend)

## Reaktionsbeispiele:



$E$  (chemische Energie)  $\Rightarrow$  Lichtenergie

Gruppe 5

## Berthelot

Nur exotherme Reaktionen können exergonisch sein!

## vau't Hoff

Auch endotherme Reaktionen können exergonisch sein!

Laut unserer Versuche ist die Aussage von Berthelot falsch, da auch endotherme Reaktionen freiwillig ablaufen können!

# Entropie (S)

Sprüden und Verflüssigung  
weisen auf Entropiezunahme  
hin (Gasentwicklung, Lösung  
des Salzes in Kristallwasser)

## Gruppe 5

### spontane endotherme Reaktionen von Salzen untereinander

## Einfluß Kristallwasser

Kristallwasser wird Lösungswasser. Je mehr Kristallwasser vorhanden ist, desto heftiger ist die Reaktion, weil die Entropie in Lösung höher ist!

Gruppe 6

Zum spontanen Ablauf einer Reaktion trägt es bei, wenn die Enthalpie  $H$  abnimmt oder die Entropie  $S$  zunimmt

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta G < 0$ : exergonisch,  
freiwill. Reaktion

Endotherm:

$$\Delta H_R > 0 : \sum \Delta H_{\text{Ed.}} > \sum \Delta H_{\text{R.}}$$

(Gruppe 6)

Freiwillige endotherme Reaktionen anorganischer Substanzen

Alle Reaktionen laufen exergonisch ab und waren endotherm. Daraus paßt sich schließen, daß bei dieser Art von Reaktionen die Entropiezunahme größer ist als die Enthalpiezunahme

Gruppe 6

Versuch I

	Anfang	Ende	einzelne End pH
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \times 10 \text{H}_2\text{O}$	22 °C	22 °C	6,0 5,5
KCl	24 °C	21 °C	6,5 5,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{H}_2\text{O}$	24 °C	19,5 °C	1,2 6,0
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	23 °C	17 °C	6,0 5,5
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	21 °C	14 °C	6,0 6,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	21 °C	2 °C	8,5 7,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$	24 °C	-7 °C	6,5 5,5

mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$

Gruppe 8

Thomson / Berthelot:  
Chemische Reaktionen laufen nur freiwillig ab,  
wenn Energie frei wird.

Van't Hoff:  
Bei freiwilligen Reaktionen ist die Entropie  
maßgebend.

Je größer die Abkühlung  
desto flüssiger  
die Mischung

(Prinzip der maximalen Unordnung)

Aus der Umgebung wird Wärme  
aufgenommen, um aus relativ  
enthalpiearmen Edukten enthalpie-  
reiche Produkte zu gewinnen.

Gruppe 8

Voraussetzung :

$$\Delta G < 0$$

freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Enthalpie      Entropie

Kein Zusammenhang  
zwischen Kristallwassermenge  
und Stärke der  
Abkühlung



Gruppe 9

je kleiner  $T$ , desto größer ist die Bedeutung von  $\Delta H$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung  
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$\Delta G < 0$  Reaktion läuft freiwillig ab

je größer  $T$ , desto größer ist die Bedeutung von  $-T \Delta S$

Zusammenfassung  
Temperaturerniedrigung

bei  $T < RT$  gut  
 $T = RT$  sehr gut  
 $T > RT$  schlecht

$\Delta T = 25\text{ K}$  bei Reaktion:  $\text{Al}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + (\text{COOH})_2 \text{OHC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Al}_2(\text{COO})_3 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\Delta T = 33\text{ K}$   
 $\Delta T = 7,5\text{ K}$

Gruppe 9

$T > RT$   
weniger Energie nötig  
→ weniger Abkühlung bei hohen Temperaturen möglich

(Die Energiezustände liegen dicht beieinander)

$T = RT$

Es gilt:  $\Delta S > \Delta H$

damit eine freiwillige Reaktion stattfinden kann

$T$  ist unwichtig

$0 < T < RT$

mehr Energiebenötigt  
→ geringere Abkühlung

(Die Energiezustände liegen weiter auseinander → mehr Energie zur Überwindung nötig)



Hans-Böckler-Kollegschule  
Schule der Sekundarstufe II des Kreises Recklinghausen

## Bescheinigung

Vorname Name geboren am in

hat im Rahmen der Berufsausbildung zum/zur Chemielaborant/in an der Hans-Böckler-Kollegschule Marl in Zusammenarbeit mit den ausbildenden Betrieben an folgenden lernortübergreifenden Ausbildungseinheiten teilgenommen:

1. **Ausbildungseinheit LUFT (Mai/Juni/Juli 1996)**
  - Zusammensetzung der Luft unter Berücksichtigung anthropogener Spurengase
  - Luft als Rohstoff in biologischen und technischen Systemen
  - Messung und technische Maßnahmen zur Minimierung anthropogener Spurengase
  - Technische Verwendung von Luft
  - Präsentation vor regionaler Presse und interessierter Öffentlichkeit

Beteiligter Betrieb: HÜLS - Infracor, Marl

2. **Ausbildungseinheit BAUCHEMIE (Oktober 1997)**
  - Beschichtung von Tanktassen
  - Präparieren von Kläranlagen
  - Einsatzmöglichkeiten von Bitumen
  - Bausanierung durch Injektionssysteme
  - Präsentation vor regionaler Presse und interessierter Öffentlichkeit

Beteiligter Betrieb: MC-Bauchemie, Bottrop

Für HÜLS-Infracor, Marl: \_\_\_\_\_

Für MC-Bauchemie, Bottrop: \_\_\_\_\_

Marl, den \_\_\_\_\_

Leiterin der Kooperationsgruppe  
Chemielaborant/in für  
Zusammenarbeit Schule/Betrieb

*H. Carstensen*

Siegel

Schulleiter



Schule der Sekundarstufe II des Kreises Recklinghausen

## Bescheinigung

xxxxxxxxx      xxxxxxxxxxx  
 Vorname      Name      geboren am      in

hat im Rahmen der Berufsausbildung zum/zur Chemielaborant/in am Hans-Böckler-Berufskolleg Marl in Zusammenarbeit mit den ausbildenden Betrieben an folgenden lernortübergreifenden Ausbildungseinheiten teilgenommen:

1. **Ausbildungseinheit Wasseranalytik (Mai 1998)**
  - Probenahme von Wasser an der Kläranlage Emschemündung
  - Analyse der Abwasserproben pH, Leitfähigkeit, O<sub>2</sub> Gehalt Chloridbestimmung, CSB, Trockenrückstand, photometr. Bestimmung PO<sub>4</sub>, Mikroskop. Untersuchung der Wasserproben / Belebtschlamm

Präsentation im Staatlichen Umweltamt, Herten  
 Verantwortlich für die Durchführung:  
**Staatliches Umweltamt, Herten**  
 Frau Berger
  
2. **Freiwillige endotherme REAKTIONEN II ( August 1999)**
  - Charakterisierung
  - Planung
  - Durchführung der Laborarbeit
  - Ergebnispräsentation

Verantwortlich für die Durchführung:  
**Hans-Böckler Berufskolleg, Marl**  
 Frau Frigge - Hagemann
  
3. **Ausbildungseinheit PVC 2000 (Juni 2000)**
  - Spektroskopie und Molekulargewichtsbestimmung (NMR, IR, Membranosmometrie, Rheologie)
  - Mechanische Eigenschaften (Zug-, Dehnungsverhalten, Schlagzähigkeit, Durchbiegung, Härte)
  - Thermomechanische Eigenschaften (DSC, DMA)

Verantwortlich für die Durchführung:  
**Fachhochschule Gelsenkirchen**  
**Abteilung Recklinghausen, FB Chemie und Materialtechnik**  
 Prof. Dr. Klaus-Uwe Koch

Staatliches Umweltamt, Herten: \_\_\_\_\_

Fachhochschule Gelsenkirchen: \_\_\_\_\_

Hans-Böckler Berufskolleg, Marl \_\_\_\_\_

Klassenlehrer \_\_\_\_\_

Siegel

Schulleiter \_\_\_\_\_

## Zielformulierungen für den Fachbereich Chemie

### Realisierung und Evaluation bis zum Ende des Schuljahres 2002/2003

- Verbesserung der Teamfähigkeit bei Schülern/Schülerinnen und Lehrern/Lehrerinnen
- Intensivierung der Absprachen zwischen den Kolleginnen und Kollegen
- Ausweitung der Beratungsfunktion
  
- Ausweitung des Förder- und Stützangebots
- Erweiterung des Angebots für Zusatzqualifikationen
- Ausdehnung der Projektarbeit
- Erweiterung des fächerübergreifenden Unterrichts
- Schaffung immer neuer Lernsituationen, angepaßt an der sich ständig verändernden beruflichen Ausbildung und Arbeitswelt
- Schaffung einer bildungsgangübergreifenden Sport AG
  
- Einbeziehen neuer Medien in den Unterricht
- Anwenden neuer Präsentationstechniken im Unterricht
  
- Einrichtung eines Schülerzentrums als Pausenraum, Kommunikationsstätte und mit einem Präsentationsraum
- Erweiterung des Internetcafeangebots
- Ansprechende Gestaltung des Schulhofs
  
- Anschaffung weiterer fest installierter Medien für die Klassenräume (PC, Video,...)
- Anschaffung abschließbarer Schaukästen für Informationen aller Art
- Befestigung der Abfallkörbe
- Neuanstrich der Wände und Erneuerung der Fenstervorhänge
- Anstellung einer Laborfachkraft
  
- Ausrichtung des Unterrichts auf die berufliche Neuordnung (lernortübergreifend,...)
- Optimierung der Abstimmung von Lerninhalten im Sinne des Kooperationsgedanken
- Planung gemeinsamer Fortbildungen von Lehrern und Ausbildern
- Gemeinsam mit den Ausbildungsbetrieben entwickelter Eignungstest (Überprüfung des aktuellen Leistungsstands > frühzeitig unterstützende Maßnahmen)
- Ausweitung der Zusammenarbeit mit Fachschulen und Universitäten
  
- Ausweitung der internationalen Kontakte im Rahmen der Europäisierung
- Ausweitung des Schüleraustausches mit Rotterdam
  
- Intensivierung der internen und externen Lehrerfortbildung
  
- Sponsorsuche - zum Beispiel für Projekte