

7. Begleiterscheinungen stofflicher Vorgänge

Gegenstand: Volumen- und Entropieeffekte, „Wärmeeffekte“ und Nutzarbeit bei stofflichen Veränderungen.

7.1 Vorüberlegung

Stoffliche Vorgänge

- Stoffaufnahme oder –abgabe,
- Ausbreitung oder Zusammenballung,
- Mischungs- oder Lösungsvorgänge,
- Umwandlungen oder chemische Umsetzungen...

werden von oft sehr auffälligen Nebeneffekten begleitet: Es glimmt und blitzt, zischt und kracht, blubbert und raucht. Diese Begleiterscheinungen (die die Chemie gerade so reizvoll machen) sind im Wesentlichen rückführbar auf

- Volumenänderungen
 - Entropieaustausch
 - Energieumsätze
- } während stofflicher Vorgänge.

Die quantitative Beschreibung dieser Effekte ist Ziel dieses Kapitels.

7.2 Raumanpruch

Reine Stoffe. Wir beginnen mit dem einfachsten Fall, den *Volumenänderungen* bei chemischen Umsetzungen. Jede Substanz beansprucht ja einen gewissen Raum V , bedingt durch den Raumbedarf der Atome und der Lücken dazwischen. Das besetzte Volumen ist umso größer, je mehr von diesem Stoff vorhanden ist. Um den Raumbedarf verschiedener Stoffe untereinander vergleichen zu können, ist es daher sinnvoll, die Volumenangaben auf eine einheitliche Stoffmenge, etwa 1 mol, zu beziehen. Dieses sogenannte *molare Volumen* dient als Maß für den Raumanpruch eines Stoffes:

$$\boxed{V_m = \frac{V}{n}} \quad \text{molares Volumen reiner Stoffe.}$$

V und n bezeichnen Volumen und Menge der betrachteten Stoffprobe. Anstelle des Index m können auch Name oder Formel eines Stoffes stehen, also z.B. $V_{\text{H}_2\text{O}} = 18,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Richtiger wäre es für Volumen und molares Volumen verschiedene Formelzeichen zu benutzen, weil dies Größen verschiedener Art sind (Einheit m^3 und $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Mangels einer genügenden Zahl von Buchstaben hat man sich zu dem Kompromiss mit den Indizes entschlossen. Leider ist man dadurch zu Umschreibungen gezwungen, wenn man das Volumen einer beliebigen Stoffportion bezeichnen möchte, etwa das Volumen von 100 g Wasser. Wir werden in diesem Falle Stoffnamen oder –formel in Klammern setzen, $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ oder $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ cm}^3$.

Wie unterschiedlich der Raumanpruch verschiedener reiner Substanzen sein kann, erkennen wir leicht, wenn wir zylindrische Klötze, die jeweils die Stoffmenge von 1 mol umfassen, nebeneinander stellen.

Versuch: Raumanpruch verschiedener reiner Stoffe

Der Raumanpruch eines Stoffes ist nun keineswegs konstant. So sind Stoffe mehr oder minder kompressibel oder dehnen sich beim Erwärmen aus; das molare Volumen hängt also sowohl vom Druck p als auch von der Temperatur T ab. Als Normwert gilt auch hier der Wert unter „Zimmerbedingungen“, d.h. 298 K und 101 kPa. Wie bisher fügen wir zur Kennzeichnung das Symbol $^\ominus$ oben an das Formelzeichen an, also z.B.

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 18,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{bei 298 K und 101 kPa.}$$

Die Normwerte für einige reine Stoffe sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Wie das Beispiel des Wassers zeigt, hängt auch das molare Volumen vom Aggregatzustand ab.

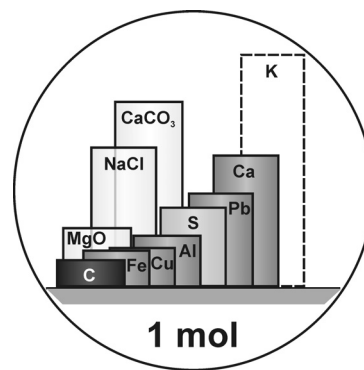
Stoff	V_m $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$	$\frac{\Delta V_m}{\Delta T}$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	$\frac{\Delta V_m}{\Delta p}$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{kbar}}$
Diamant	3,4	0,00007	-0,0004
Eisen	7,1	0,00025	-0,0041
Blei	18,3	0,00161	-0,0442
Wasser, fest	19,7		
Wasser, flüssig	18,1	0,0046	-0,836
Wasserdampf	$24,8 \cdot 10^3$		
Stickstoff	$24,8 \cdot 10^3$	82,1	$-2,4 \cdot 10^7$

Das geringste molare Volumen unter Normbedingungen zeigt der Diamant mit $3,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Gewöhnlich liegen die Werte bei Festkörpern und Flüssigkeiten in der Größenordnung von $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Gase hingegen weisen wesentlich größere molare Volumina auf, die untereinander fast gleich sind und knapp $25 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragen (Der theoretische Hintergrund wird in Abschnitt 9.2 besprochen.).

Mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $\Delta V_m / \Delta T$ bzw. des Druckkoeffizienten $\Delta V_m / \Delta p$ kann das molare Volumen ganz entsprechend zur Vorgehensweise beim chemischen Potenzial auf andere T bzw. p -Werte umgerechnet werden.

Gelöste Stoffe. Bemerkenswert ist nun, dass der Raumanpruch eines Stoffes auch noch zusätzlich davon abhängt, in welcher Art von Umgebung er sich befindet. Ein Beispiel zur Verdeutlichung: Man rühre 1 mol reines Wasser, welches bekanntlich ein Volumen von rund 18 cm^3 einnimmt, in 1 m^3 konzentrierte Schwefelsäure ein und warte, bis sich die erwärmte Mischung auf die Ausgangstemperatur abgekühlt hat. Dann wird man feststellen, dass das Gesamtvolumen nur um $8,5 \text{ cm}^3$ zugenommen hat, und nicht, wie man erwarten sollte, um 18 cm^3 . Offenbar beansprucht das Wasser, gelöst in Schwefelsäure, weniger Platz und das molare Volumen ist in dieser Umgebung kleiner:

$$V_{\text{H}_2\text{O in konz. H}_2\text{SO}_4}^\ominus = 8,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$



Verwendet man halbkonzentrierte Schwefelsäure, dann findet man $17,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Einen ähnlichen, allerdings viel kleineren Volumenschwund um etwa 4 % beobachtet man beim Mischen von gleichen Teilen Wasser und Ethanol.

Versuch: Mischen von Ethanol und Wasser

Für manche Stoffe wird der Raumananspruch in gewissen Lösemitteln sogar *negativ*, das Volumen schrumpft, wenn man den Stoff auflöst. Ein Beispiel hierfür ist die Lösung von Natriumhydroxid in Wasser:

$$V_{\text{NaOH in H}_2\text{O}}^{\ominus} = -6,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Löst man 1 mol Natriumhydroxid als Plättchen in 1 m^3 Wasser auf, dann zieht sich das Volumen der Lösung um $6,8 \text{ cm}^3$ auf $993,2 \text{ cm}^3$ zusammen, sofern man Temperatur und Druck dabei konstant hält. Verursacht wird diese Kontraktion dadurch, dass die H_2O -Moleküle, die in reinem Wasser ziemlich locker gepackt sind, zu einem erheblichen Teil in die Hydrathüllen der Na^+ - und OH^- -Ionen eingebaut werden, wo sie von starken elektrischen Anziehungskräften dicht zusammengedrängt werden.

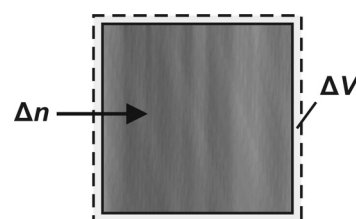
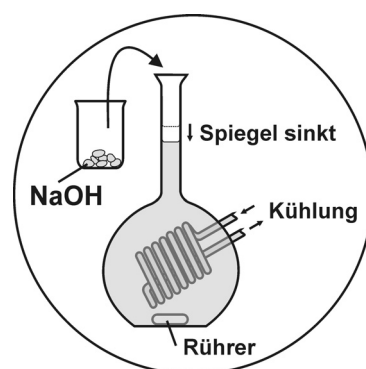
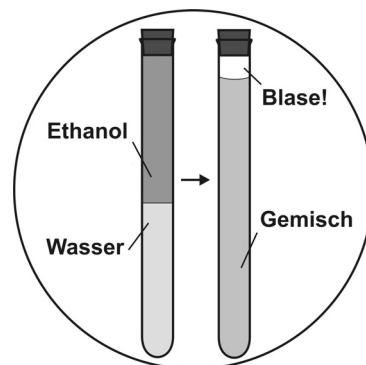
Versuch: Raumanpruch des NaOH in H_2O

Für einen reinen Stoff lässt sich das molare Volumen, wie wir gesehen haben, in einfacher Weise definieren und berechnen. Wie muss man aber vorgehen, wenn man den Raumanpruch eines Stoffes angeben will, der in irgendeiner materiellen Umgebung verteilt ist?

Lässt man eine kleine Menge eines Stoffes in einen Körper eindringen, sofern er den Stoff überhaupt aufzunehmen vermag, dann wird sich der Körper im allgemeinen etwas ausdehnen. Das Volumen wächst, weil der Stoff auch innerhalb des Körpers einen gewissen Raum beansprucht. Beispielsweise lässt der Raumanpruch von Wasser, das in einen mehr oder weniger feuchten Holzklotz eindringt, das Holz weiter quellen. Als Maß für den Raumanpruch des hinzugefügten Stoffes gilt die beobachtete kleine Volumenänderung ΔV , bezogen auf die zusätzlich zugeführte kleine Stoffmenge Δn :

$$V_{\text{m}} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n}.$$

Wenn man genau sein will, muss man den Zusatz Δn – zu der gegebenenfalls schon vorhandenen Menge n_0 des Stoffes – so klein wie möglich wählen, damit sich der Körper nicht durch die zusätzlich aufgenommene Menge zu stark verändert. So ist der Raumanpruch des Wassers in einem ganz trockenen Holzklotz anders als in einem schon feuchten. In der Praxis geht man so vor, dass man die Volumenänderung ΔV für immer kleiner werdende Zusätze Δn zu einer reinen Flüssigkeit oder zu einem Gemisch ganz bestimmter Zusammensetzung misst und die gefundenen Werte für das molare Volumen V_{m} auf einen unendlich kleinen Zusatz hochrechnet. Diesen Grenzübergang zu unendlich geringen Stoffmengen drückt man sinnbildlich dadurch aus, dass man den Differenzenquotienten durch den Differentialquotienten ersetzt.



Selbstverständlich müssen bei der ganzen Prozedur im Inneren des Körpers Druck, Temperatur und natürlich auch die Mengen aller übrigen Stoffe konstant gehalten werden, damit nicht infolge mechanischer Verdichtung, thermischer Ausdehnung oder durch Änderung der Zusammensetzung während der Stoffzugabe Fehler bei der Volumenmessung entstehen, kurz, das Umfeld muss unverändert bleiben. Dies drückt man aus, indem man die Formelzeichen dieser Größen als Index an den Differentialquotienten anfügt:

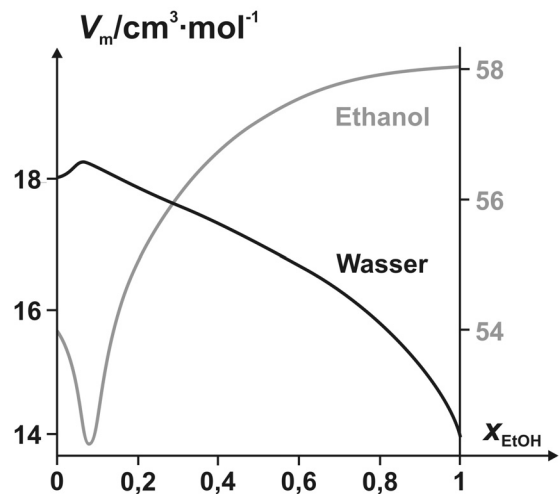
$$V_m \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p, T, n_{\text{übrige Stoffe}}}$$

(partielles) molares Volumen eines gelösten Stoffes.

Anschaulich gesprochen: Das partielle molare Volumen eines gelösten Stoffes entspricht der Volumenänderung, die eintritt, wenn man 1 mol der Komponente zu einer (unendlich) großen Probe eines Gemisches bestimmter Zusammensetzung gibt. Durch den großen Überschuss ist gewährleistet, dass sich die Zusammensetzung des Gemisches bei der Stoffzugabe, wie gefordert, praktisch nicht ändert.

Als *Grundwert* (oder Standardwert) $\overset{\circ}{V}_m$ des molaren Volumens eines gelösten Stoffes bezeichnen wir den V_m -Wert bei unendlicher Verdünnung ($c \rightarrow 0$), also den Raumanspruch des Stoffes in dem praktisch reinen Lösemittel. Den Grundwert bei Normtemperatur und Normdruck nennen wir wieder *Normwert* $V_m = \overset{\circ}{V}_m(T^\ominus, p^\ominus)$. Das molare Volumen des Wassers beispielsweise beträgt bei unendlicher Verdünnung in Ethanol nicht $18,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, sondern nur ca. $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Auch ist der Grundwert eines gelösten Stoffes von der Art des Lösemittels abhängig, was auf die verschiedene Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte und die daraus resultierende unterschiedliche Packungsdichte der Moleküle zurückzuführen ist. So sinkt das molare Volumen des Wassers in konzentrierter Schwefelsäure auf nur noch ca. $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, wie wir gesehen haben.

Das partielle molare Volumen eines Stoffes kann zwischen den beiden Extremen, dem Reinzustand und dem gelösten Zustand bei unendlicher Verdünnung, je nach der Gesamtzusammensetzung des Gemisches ganz unterschiedliche Werte annehmen. Die nebenstehende Abbildung zeigt beispielsweise die Abhängigkeit des partiellen molaren Volumens von Wasser in einem Ethanol-Wasser-Gemisch vom Stoffmengenanteil an Ethanol bei 298 K. Auch das partielle molare Volumen des Ethanols hängt von der Zusammensetzung ab, wobei das Minimum der Ethanolkurve beim gleichen Stoffmengenanteil liegt wie das Maximum der Wasserkurve.



Sind in einem Gemisch aus A und B die partiellen molaren Volumina V_A und V_B bei der betreffenden Zusammensetzung bekannt, so ergibt sich der Rauminhalt einer Portion dieses Gemisches aus den Mengen und Raumansprüchen der Bestandteile:

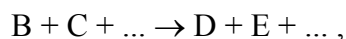
$$V = n_A V_A + n_B V_B.$$

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den partiellen molaren Volumina um Rechengrößen handelt, die eine fiktive Auftrennung des Volumens in Beiträge der

einzelnen Stoffe erlauben und sich damit bei Berechnungen als sehr nützlich erweisen. Sie dürfen aber keineswegs mit den tatsächlichen Volumina der Komponenten im Gemisch gleichgesetzt werden. Während die molaren Volumina reiner Stoffe immer positiv sein müssen, können die partiellen Größen einiger Salze in Lösung auch negative Werte annehmen, wie wir am Beispiel von NaOH in (unendlich) verdünnter wässriger Lösung gesehen haben. Natürlich muss auch das Salz in der Lösung ein positives Volumen besetzen, doch ist die Volumenkontraktion, die durch die Hydratation bewirkt wird, größer als das Eigenvolumen der zugegebenen Ionen, so dass insgesamt eine Volumenabnahme beobachtet wird.

7.3 Umsatzbedingte Volumenänderungen

Die Volumenänderungen, die man bei einer chemischen Umsetzung beobachtet, sind im wesentlichen die Folge der verschiedenen Raumansprüche von Ausgangs- und Endstoffen. Um den Effekt zu berechnen, betrachten wir eine Umsetzung zwischen reinen oder gelösten Stoffen,



bei einem beliebigen Zwischenstand ξ der Reaktion. Es mögen also sowohl Ausgangs- wie Endstoffe in mehr oder minder großen Mengen rein oder gelöst gleichzeitig vorliegen. Temperatur und Druck denken wir uns während des ganzen Ablaufs konstant gehalten, um Zusatzeffekte durch die thermische Ausdehnung und die Kompressibilität der Stoffe zu vermeiden. Ebenso verlangen wir natürlich, dass keine andere Reaktion nebenher abläuft. Dann ergibt sich bei einem kleinen zusätzlichen Umsatz $\Delta\xi$ wegen $\Delta n_B = \Delta n_C = \dots = -\Delta\xi$ bzw. $\Delta n_D = \Delta n_E = \dots = +\Delta\xi$ folgende Volumenänderung (statt $V_{m,B}$ für einen Stoff B schreibt man kürzer V_B):

$$\Delta V = V_D \cdot \Delta\xi + V_E \cdot \Delta\xi + \dots - V_B \cdot \Delta\xi - V_C \cdot \Delta\xi - \dots$$

Jeder Endstoff beansprucht ja ein zusätzliches Volumen $V_m \cdot \Delta\xi$, während jeder Ausgangsstoff ein Volumen $V_m \cdot \Delta\xi$ freigibt. V_m ist der Raumanspruch des fraglichen Stoffes unter den beim Stand ξ herrschenden Bedingungen. Damit die Raumansprüche definierte Werte haben, dürfen sich die Konzentrationen nicht merklich ändern. Das erreichen wir, indem wir nur kleine Umsätze zulassen. Diese Einschränkung entfällt, wenn alle beteiligten Stoffe in reinem Zustand vorliegen.

Da die Volumenänderung ΔV dem Umsatz $\Delta\xi$ proportional ist (jedenfalls solange $\Delta\xi$ klein ist), bezieht man Angaben dieser Art zweckmäßiger auf den Umsatz. Statt ΔV tabelliert man die Größe

$$\Delta_R V \equiv \frac{\Delta V}{\Delta\xi} = V_D + V_E + \dots - V_B - V_C - \dots$$

$$\Delta\xi \rightarrow 0; p, T, \xi_{\text{übrige Reaktionen}} \text{ konstant.}$$

$\Delta_R V(\xi)$ heißt *molares Reaktionsvolumen* und ist ein Maß für die beim Stand ξ durch die ablaufende Stoffumwandlung bewirkte Volumenänderung. Der Index R von „Reaktion“ dient dabei zur Unterscheidung des molaren Reaktionsvolumens (Einheit $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) von einer Volumendifferenz ΔV (Einheit m^3).

Mit Hilfe der Stöchiometriezahlen ν_i lässt sich der obige Ausdruck noch etwas eleganter zusammenfassen. In unserer Reaktionsformel hatten wir der Einfachheit halber $\nu_B = \nu_C = \dots = -1$

und $v_D = v_E = \dots = +1$ gewählt. Dadurch traten in obiger Gleichung nur Plus- und Minuszeichen auf. Im allgemeineren Fall erhalten wir

$$\Delta_R V = v_B V_B + v_C V_C + \dots + v_D V_D + v_E V_E + \dots = \sum v_i V_i.$$

Die Bedingung $\Delta \xi \rightarrow 0$ können wir formal auch wieder dadurch zum Ausdruck bringen, dass wir statt des Differenzenquotienten Δ das Differentialzeichen ∂ verwenden. Wenn wir nun noch, wie es üblich ist, alle konstant zu haltenden Größen als Index an den Differentialquotienten anfügen, nimmt die Gleichung folgende Gestalt an:

$$\Delta_R V \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p, T, \xi_{\text{sonst.}}} = \sum v_i V_i.$$

7.4 Entropieanspruch

Reine Stoffe. Ein Stoff, der keine Entropie enthält, ist absolut kalt. Um ihn bei gewöhnlichem Druck auf Zimmertemperatur zu bringen, beansprucht er einen bestimmten Entropiebetrag, den man im Innern erzeugen oder von außen zuführen muss. Dieser Entropiebetrag ist von Stoff zu Stoff verschieden. Da er der Stoffmenge proportional ist, benutzt man als Maß für den Entropieanspruch eines Stoffes diejenige Entropiemenge, die auf 1 mol des Stoffes entfällt. Man nennt diese Größe, die wir bereits in Kapitel 2.9 kurz kennen gelernt haben, *molare Entropie*:

$$S_m \equiv \frac{S}{n} \quad \text{molare Entropie für reine Stoffe.}$$

Auch sie hängt von Temperatur und Druck ab. Der Normwert wird wie üblich gekennzeichnet, z.B.

$$S_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 69,9 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{bei 298 K und 101 kPa.}$$

Die Entropie, die man benötigt, um eine absolut kalte und damit im Idealfall keinerlei Entropie enthaltende Stoffprobe auf eine vorgegebene Temperatur aufzuheizen, ist im Prinzip unschwer zu messen. Dazu erzeugt man Entropie in einer elektrischen Heizwicklung, welche um die nach außen gut isolierte Probe gewickelt ist. Energieverbrauch und Temperatur werden laufend gemessen, bis die Probe die gewünschte Endtemperatur erreicht hat. Die während einer kleinen Zeitspanne erzeugte Entropie ergibt sich einfach als Quotient von Energieverbrauch und mittlerer Temperatur während dieser Zeit (die Indices e und v stehen für „erzeugt“ bzw. „verheizt“ (oder auch „verloren“))

$$S_e = \frac{W_v}{T}.$$

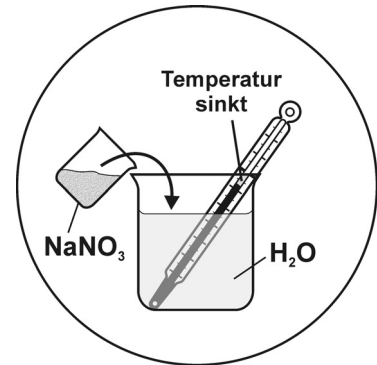
Die gesamte der Probe zugeführte Entropie erhält man, indem man alle auf diese Weise erzeugten Entropiebeträge über sämtliche Zeitspannen aufsummiert:

$$\sum S_e = \sum \frac{W_v}{T}.$$

Vor der Messung muss die in der zimmerwarmen Probe vorhandene Entropie beseitigt werden. Dazu genügt es in günstig gelagerten Fällen, die Probe in flüssiges Helium zu tauchen. Nach dem Abfließen der Entropie in das tiefkalte Bad bleibt die Probe nahezu entropie leer

zurück. Nur bei sehr genauen Messungen muss man die Probe weiter herunterkühlen, um die Restentropie noch zu vermindern. Die Entropie aus der ungeordneten Verteilung isotoper Atome kann man allerdings auf diesem Wege nicht entfernen. Dieser Betrag lässt sich aber auf andere Weise leicht ermitteln.

Gelöste Stoffe. Der Entropieanspruch eines in einem Körper verteilten Stoffes unterscheidet sich von dem im reinen Zustand. Meistens ist er erheblich größer, weil sich die atomare Unordnung vermehrt, wenn Atome oder Moleküle über einen weiteren Bereich zerstreut sind. So beansprucht NaNO_3 in einer Lösung von $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ unter Zimmerbedingungen rund die doppelte Entropiemenge wie im festen Zustand. Löst man daher NaNO_3 in Wasser auf, dann kühlt sich die Lösung stark ab, so dass das Glas beschlägt, weil das Salz dem Wasser Entropie entzieht. Um die Temperatur zu halten, muss hier Entropie aus der Umgebung aufgenommen werden. Bei diesem Vorgang entsteht übrigens insgesamt Entropie, wie praktisch bei allen Vorgängen, aber diese Menge reicht nicht aus, um den hohen Zusatzbedarf des Salzes zu decken.



Versuch: Abkühlung beim Lösen von NaNO_3

Als Maß für den Entropieanspruch eines Stoffes in einem Körper benutzt man den kleinen Entropiezuwachs ΔS , der sich ergibt, wenn man eine winzige Menge Δn des Stoffes in dem Körper verteilt, bezogen auf diese Menge:

$$S_m \approx \frac{\Delta S}{\Delta n}.$$

Genau genommen muss man wiederum zum Grenzfall unendlich kleiner Zusätze Δn übergehen und dabei Druck, Temperatur und die Mengen der übrigen Stoffe konstant halten:

$$S_m \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p, T, n_{\text{übrige Stoffe}}}$$

(partielle) molare Entropie eines gelösten Stoffes.

Die partielle molare Entropie entspricht damit der Entropieänderung, die die Zugabe von 1 mol der Komponente erfordert, um bei gegebenem Druck die Temperatur aufrechtzuerhalten.

Die partielle molare Entropie kann wie das partielle molare Volumen auch negativ sein. Das kommt vor allem bei mehrwertigen Ionen in wässriger Lösung vor, z.B. bei Ca^{2+} . Bringt man derartige Ionen in Wasser, dann *ordnen* sie Wassermoleküle, die vorher *ungeordnet* in der Flüssigkeit verteilt sind, in ihre Hydrathüllen ein. Der Effekt kann so groß sein, dass insgesamt ein stärker geordneter Zustand herauskommt, obwohl die regellose Verteilung der Ionen in der Lösung die Unordnung erhöht; die Entropie kann also abnehmen. Die geschilderte Entropieabnahme widerspricht nicht dem 2. Hauptsatz! Durch den beschriebenen Vorgang wird keine Entropie *zerstört*, sondern sie wird nur aus dem in die Hydrathüllen einzubauenden Wasser heraus in die umgebende Flüssigkeit gedrängt, die sich dadurch aufwärmt. Will man die alte Temperatur erreichen, muss man diese überschüssige Entropie abführen. Erst durch diese Abfuhr sinkt der Entropievorrat in der Lösung, weil, - wie wir sagen können -, der Entropieanspruch jetzt kleiner ist.

Mit steigender Verdünnung nimmt die molare Entropie ständig zu. Sie wächst stets um denselben Betrag ΔS_m , wenn die Konzentration mit einem festen Faktor multipliziert wird, *ganz gleich, um welchen Stoff es sich handelt und in welcher Umgebung er sich befindet*. Es ist

$$\Delta S_m = 19,14 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{für } c \rightarrow 10c.$$

Ein ähnliches Verhalten haben wir schon bei den chemischen Potenzialen kennen gelernt. Tatsächlich hängen beide Verhaltensweisen eng miteinander zusammen, was wir später zeigen werden (Abschnitt 8.3). Wir sehen daraus, dass S_m logarithmisch von c abhängen muss, und zwar gilt

$$S_m = S_{m,0} - R \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) \quad \text{für } c, c_0 \ll c^\ominus,$$

eine Gleichung, die den Massenwirkungsformeln sehr ähnelt. Wenn wir $c = 10c_0$ einsetzen, erhalten wir das oben genannte Ergebnis für ΔS_m . Den gerundeten Wert $19 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1}$ sollte man sich für Abschätzungen merken. Die obige Gleichung, die wir hier vorläufig als empirische Feststellung betrachten – wir werden sie später herleiten –, gilt bei kleinen Konzentrationen streng, während bei höheren Konzentrationen Abweichungen auftreten.

Als *Grundwerte* (oder Standardwerte) $\overset{\circ}{S}_m$ der molaren Entropie S_m kann man nicht wie beim molaren Volumen die Werte bei unendlicher Verdünnung verwenden, weil sie unendlich sind. Man behilft sich mit einem Ersatzwert bei endlicher Konzentration, und zwar dem Wert bei der Normkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$. Man benutzt aber nicht die wahren Werte $S_m(c^\ominus)$, sondern rechnet von den für kleine Konzentrationen gemessenen oder berechneten Werten auf c^\ominus hoch, und zwar nach der oben angegebenen Beziehung. Die Grundwerte der molaren Entropien sind also wie die des chemischen Potenzials fiktive Rechengrößen. Mit Hilfe der Grundwerte geschrieben, lautet die obige Gleichung:

$$S_m = \overset{\circ}{S}_m - R \ln \left(\frac{c}{c^\ominus} \right) \quad \text{für } c \ll c^\ominus.$$

Tabelliert werden in der Regel die *Normwerte*, also die Grundwerte bei Normtemperatur und Normdruck, $S_m^\ominus = \overset{\circ}{S}_m(T^\ominus, p^\ominus)$.

Der Entropieanspruch einer Portion eines Gemisches ergibt sich analog zum Rauminhalt aus den Mengen und Entropieansprüchen seiner Bestandteile, z.B. A und B:

$$S = n_A S_A + n_B S_B.$$

7.5 Umsatzbedingte Entropieänderungen bei unverändertem Umfeld

Bei stofflichen Umwandlungen entstehen aus den anfangs vorhandenen Stoffen neue mit verändertem Entropieanspruch. Uns interessiert in diesem Zusammenhang die Entropiemenge ΔS , die als Ausgleich ab- oder zugeführt wird, wenn die Reaktion unter konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft. Betrachten wir als Beispiel die Umsetzung von 0,1 mol Eisen und 0,1 mol Schwefel zu 0,1 mol Eisensulfid unter Zimmerbedingungen:



27 32 60 molare Entropie S_m^\ominus in $\text{Ct}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\underbrace{2,7 \quad 3,2}_{5,9} \quad 6,0$ Entropie einer Stoffmenge, die einem Umsatz von 0,1 mol entspricht, in Ct

Wir sehen, dass gerade $\Delta S = 0,1 \text{ Ct}$ fehlt, um bei einem Umsatz von $\Delta \xi = 0,1 \text{ mol}$ den Entropiebedarf des entstehenden FeS zu decken. Diese Entropiemenge ΔS müsste von außen nachgeführt werden, wenn das Eisensulfid am Ende der Reaktion genauso warm sein soll wie das Eisen und der Schwefel vorher. Ohne diese Entropiezufuhr müsste es kälter sein. Vervielfachen wir den Umsatz, so vervielfacht sich der Entropiebedarf entsprechend.

Für einen beliebigen Umsatz $\Delta \xi$ ergibt sich im Falle unseres Beispiels:

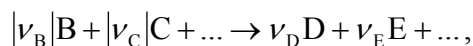
$$\Delta S = S_{\text{FeS}} \cdot \Delta \xi - S_{\text{Fe}} \cdot \Delta \xi - S_{\text{S}} \cdot \Delta \xi.$$

Der Mehrbedarf ΔS ist dem Umsatz proportional, wenn man während der Umsetzung dafür sorgt, dass Temperatur und Druck gleich bleiben und keine Nebenreaktionen ablaufen. Wegen dieser Proportionalität ist es auch hier sinnvoll, den Mehrbedarf auf den Umsatz zu beziehen:

$$\Delta_R S = \frac{\Delta S}{\Delta \xi} = S_{\text{FeS}} - S_{\text{Fe}} - S_{\text{S}} \quad \Delta \xi \rightarrow 0; p, T, \xi_{\text{übrige Reaktionen}} \text{ konstant.}$$

Diese umsatzbezogene Größe nennen wir *molare Reaktionsentropie* $\Delta_R S$. Der Zusatz $\Delta \xi \rightarrow 0$ ist im Falle unseres Beispiels entbehrlich. Sind an der Umsetzung jedoch auch gelöste Stoffe beteiligt, dann dürfen wir bei einem beliebigen Stand ξ der Reaktion nur kleine zusätzliche Umsätze $\Delta \xi$ zulassen, damit sich die Zusammensetzung der Lösungen und damit der Entropieanspruch der Stoffe darin nicht merklich ändert.

Für eine beliebige Reaktion zwischen reinen oder gelösten Stoffen,



können wir die molare Reaktionsentropie nach dem für umsatzbezogene „extensive“ (oft mengenartige) Größen immer wiederkehrenden Muster berechnen, das wir am Beispiel des molaren Reaktionsvolumens bereits kennen gelernt haben:

$$\Delta_R S = \nu_B S_B + \nu_C S_C + \dots + \nu_D S_D + \nu_E S_E + \dots = \sum \nu_i S_i.$$

Die molare Reaktionsentropie entspricht damit der Entropieänderung bei 1 mol Formelumsetzen bei konstantem T und p und ist gleich der stöchiometrischen Summe der molaren Entropien der Reaktionsteilnehmer. In unserem Eisen-Schwefel-Beispiel ist wegen $\nu_{\text{Fe}} = \nu_{\text{S}} = -1$ und $\nu_{\text{FeS}} = +1$ gerade $\Delta_R S = S_{\text{FeS}} - S_{\text{Fe}} - S_{\text{S}} = 1 \text{ Ct}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Da die Umsatzzahlen für die Ausgangsstoffe negativ, für die Endstoffe positiv sind, kann man die Summe rechts auch als Differenz der molaren Entropien der Endstoffe und der Ausgangsstoffe auffassen:

$$\Delta_R S = \sum_{\text{Endstoffe}} |\nu_i| \cdot S_i - \sum_{\text{Ausgangsstoffe}} |\nu_i| \cdot S_i.$$

Diese Lesart erklärt das Δ in den für die molaren Reaktionsgrößen üblichen Formelzeichen.

Die der obigen Gleichung angefügten Nebenbedingungen können wir wie im Falle des molaren Reaktionsvolumens dadurch ausdrücken, dass wir im Differenzenquotienten Δ durch ∂ ersetzen und die konstant zu haltenden Größen als Index anfügen:

$$\Delta_{\text{R}} S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T, \xi_{\text{sonst.}}} = \sum v_i S_i .$$

Setzt man für alle Reaktionsteilnehmer die Normwerte ihrer molaren Entropien ein, so gelangt man zur Standardreaktionsentropie $\Delta_{\text{R}} S^{\ominus}$.

Zur Abschätzung der Reaktionsentropie können dabei folgende Überlegungen dienen: Die molaren Entropien weisen für Flüssigkeiten und erst recht für Gase Werte auf, die gewöhnlich weit über denen für feste Stoffe liegen. Vorzeichen und Betrag von $\Delta_{\text{R}} S$ werden daher in erster Linie dadurch bestimmt, wie sich die Zahl der Flüssigkeits- und vor allem der Gasmoleküle bei einer Reaktion ändert: Die molare Reaktionsentropie ist um so positiver, je mehr die Zahl der Gas- bzw. Flüssigkeitsmoleküle bei einer Umsetzung zunimmt. Bei einem Nettoverbrauch von Gasen bzw. Flüssigkeiten nimmt sie hingegen ab. So tritt bei der Reaktion



eine starke Entropieabnahme von $\Delta_{\text{R}} S^{\ominus} = -327 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf, die auf die Bildung einer relativ kompakten Flüssigkeit aus zwei Gasen zurückzuführen ist.

7.6 Energieumsätze bei stofflichen Vorgängen

Wie wir bei der Einführung des chemischen Potentials besprochen haben, kostet die *Bildung* eines Stoffes – z.B. in einem Körper – gegen seinen „Umbildungstrieb“ μ die Arbeit W_{b} (wir denken uns hier, um die Überlegung zu vereinfachen, die Materie erschaffbar). Der Aufwand und damit die zugehörige Arbeit ist offenbar um so höher,

- je größer die neu gebildete Stoffmenge Δn (wir schreiben hier Δn , um auszudrücken, dass wir einen kleinen Zuwachs der Menge n_0 des im Körper schon vorhandenen Stoffes betrachten),
 - je größer die zu überwindende „Gegenkraft“ μ ist,
- d.h. zusammenfassend gilt:

$$W_{\text{b}} \sim \mu \cdot \Delta n .$$

Es liegt nun nahe, μ so zu definieren, dass

$$W_{\text{b}} = \mu \cdot \Delta n \quad \text{für kleine } \Delta n .$$

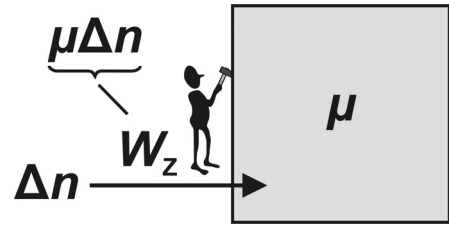
Genau dies haben wir in Abschnitt 3.9 getan, als wir μ als molare Bildungsarbeit interpretiert haben:

$$\mu = \frac{W_{\text{b}}}{\Delta n} \quad \text{für kleine } \Delta n .$$

Durch *Zufuhr* eines Stoffes zu einem Körper erhält man dasselbe Endergebnis wie durch die Erzeugung im Innern. Wegen des Energieerhaltungssatzes muss der Arbeitsaufwand in beiden Fällen derselbe sein:

$$W_z = \mu \cdot \Delta n.$$

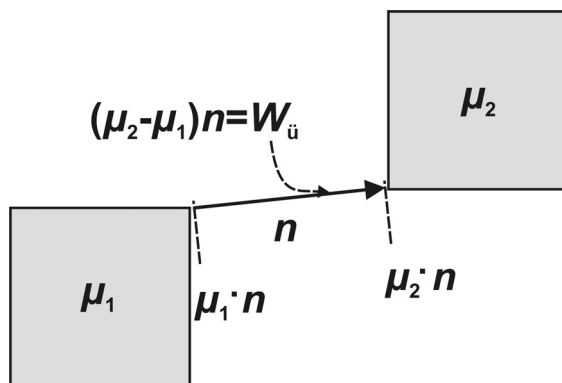
Wir könnten W_z „Zusetzarbeit“ nennen.



Auch in diesem Fall wird der Grenzübergang zu unendlich geringen Stoffmengen wieder durch die Einführung des Differentialquotienten ausgedrückt. Um nun nur den Aufwand dW für den betrachteten Stoff selbst zu erfassen, dürfen wir selbstverständlich nur ihn allein betrachten und müssen alle Nebenarbeiten vermeiden. Insbesondere dürfen nicht gleichzeitig andere Substanzen zugeführt und auch keine Entropie und ähnliches mitbefördert werden, noch darf man den Körper verformen. Dies kann man durch Konstanthalten der Mengen aller übrigen im Körper vorkommenden Substanzen, des Entropieinhaltes, des Volumens usw. erreichen:

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial n} \right)_{V, S, n_{\text{übrige Stoffe}}}.$$

Wir können also das chemische Potenzial auch als eine (partielle) molare Arbeit auffassen, die wir „chemisch“ nennen wollen, da sie den Körper stofflich verändert. Wir fassen zusammen: Das chemische Potenzial ist hier ein Maß dafür, wie schwierig 1 mol des betrachteten Stoffes einem Körper unter den genannten Randbedingungen zuzuführen ist. Die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potenzials wurde bereits ausführlich in Kapitel 5 besprochen.



Arbeit zur Stoffübertragung

Will man die Arbeit bestimmen, die zur *Übertragung* einer kleinen Menge n eines Stoffes von einem Körper 1 mit niedrigem chemischen Potenzial μ_1 zu einem Körper 2 mit hohem Potenzial μ_2 erforderlich ist, so muss von dem Aufwand $\mu_2 \cdot n$ für die Zufuhr von n Mol des Stoffes zu dem Körper 2 der Gewinn $\mu_1 \cdot n$ bei der Entnahme aus dem Körper 1 abgezogen werden:

$$W_{\text{ü}} = \Delta \mu \cdot n \quad \text{für kleine } \Delta \mu.$$

Je größer der Potenzialunterschied zwischen zwei Körpern oder allgemeiner Orten ist, desto aufwendiger ist die Übertragung.

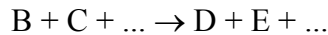
Umgekehrt ist beim Übergang eines Stoffes von einem hohen zu einem niedrigen chemischen Potenzial μ Arbeit gewinnbar. Ähnlich wie man in Wärmekraftmaschinen den Potenzialfall der Entropie nutzt, kann man auch entsprechende „*Stoffkraftmaschinen*“ bauen. Eine einfache Vorrichtung dieser Art, die der Potenzialunterschied zwischen dem flüssigen Wasser in einem Wasserglas und dem Wasserdampf in der Zimmerluft treibt, ist die als Spielzeug bekannte „trinkende Ente“, die sich hin- und hernickend langsam neigt, den Schnabel ins Wasser taucht, wieder zurückpendelt und nach einer Reihe von Schwingungen das Spiel von vorn beginnt.

Versuch: Trinkende Ente

Bei einer zwischen zwei „Speichern“ mit festen Potenzialen μ_2 und μ_1 arbeitenden, verlustfreien Maschine ist die Energie W gewinnbar (negatives Vorzeichen!), wenn die Stoffmenge n (von μ_2 nach μ_1) durchgesetzt wird:

$$W = -n(\mu_2 - \mu_1) = -n \cdot \Delta\mu.$$

Abschließend wollen wir uns mit dem Gesamtaufwand an chemischen Arbeiten bei der *Umsetzung* von Stoffen gemäß



beschäftigen. Er lässt sich nach dem bisher Besprochenen für einen kleinen zusätzlichen Umsatz $\Delta\zeta$ leicht angeben:

$$W = \mu_D \cdot \Delta\zeta + \mu_E \cdot \Delta\zeta + \dots - \mu_B \cdot \Delta\zeta - \mu_C \cdot \Delta\zeta - \dots.$$

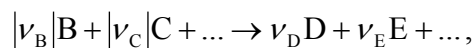
W ist also diejenige Arbeit, die aufzubringen ist, um die Stoffe der Reaktionsformel gemäß umzusetzen. In diesem Sinne wird W als *Reaktionsarbeit* oder noch etwas treffender „*Umsetzarbeit*“ W_U bezeichnet. Die Summen der chemischen Potenziale können wir zum Antrieb der Reaktion zusammenfassen:

$$W_U = (\mu_D + \mu_E + \dots - \mu_B - \mu_C - \dots) \cdot \Delta\zeta \quad \text{bzw.}$$

$$\boxed{W_U = -\mathcal{A} \cdot \Delta\zeta} \quad \text{für kleine } \Delta\zeta \quad (\text{Arbeitsgleichung}).$$

Der Energieaufwand ist also umso größer, je stärker der Antrieb der Umsetzung und je größer der Umsatz ist.

Diese Gleichung gilt auch für den allgemeineren Fall



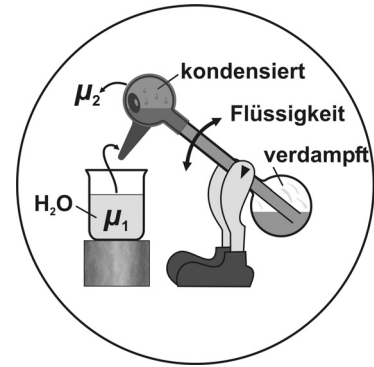
da

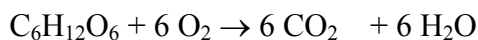
$$W_u = (\nu_D \mu_D + \nu_E \mu_E + \dots - \nu_B \mu_B - \nu_C \mu_C - \dots) \cdot \Delta\zeta = \left(\sum \nu_i \mu_i \right) \cdot \Delta\zeta = -\mathcal{A} \cdot \Delta\zeta.$$

Beim Ablauf der Reaktion ändert sich in der Regel die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und damit der Antrieb. Um die Allgemeingültigkeit der Gleichung zu bewahren, muss man daher verlangen, dass der Umsatz $\Delta\zeta$ (und folglich auch die Energie W) hinreichend klein bleiben. Diese Bedingung kann durch die Verwendung von Differentialen ausgedrückt werden:

$$dW_u = -\mathcal{A} \cdot d\zeta.$$

Bei einer Reaktion, die rückwärts getrieben wird, $\mathcal{A} < 0$, wird W_u positiv, weil es Arbeit erfordert, um den Vorgang gegen den Rücktrieb voranzubringen. Bei einem freiwillig ablaufenden Vorgang, $\mathcal{A} > 0$, wird W_u dagegen negativ, das heißt Arbeit freigesetzt. Die entbundene Arbeit wird i.a. unter Entropieerzeugung „verheizt“, was sich meist in einer Erwärmung des Reaktionsgemisches äußert (Abschnitt 7.7). Sie ist aber auch für beliebige andere Zwecke verfügbar. So nutzen Muskeln die Umsetzarbeit der Glukose-Oxidation,





$$\mu^\ominus \quad -916 \quad 6 \cdot 0 \quad 6 \cdot (-394) \quad 6 \cdot (-237) \quad \text{kJ} \Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = 2870 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow W_u = -2870 \text{ kJ bei einem Umsatz von } \Delta \xi = 1 \text{ mol,}$$

Taschenlampenbatterien hingegen die bei der Zink-Oxidation durch MnO_2 abgegebene Umsetzarbeit.

7.7 Wärmeeffekte

Latente Wärme. Kehren wir noch einmal zu unserem Beispiel, der Reaktion von Eisen mit Schwefel zurück. Damit das entstehende Eisensulfid nicht unterkühlt aus der Reaktion hervorgeht, so hatten wir uns überlegt, muss die Entropiemenge ΔS aus der Umgebung nachgeliefert werden. Das Produkt $T \cdot \Delta S$ stellt die Energie dar, die zusammen mit der Entropie dem System aus der Umgebung zufließt. Für Energiebeträge dieser Art, die bei reversiblen Vorgängen auftreten, wird seit Mitte des 19. Jahrhunderts der Name *Wärme* benutzt (wie wir in Kapitel 2.11 besprochen haben), genauer gesagt, *zugeführte Wärme* Q_z . In dem hier betrachteten Sonderfall, dass der Entropiebedarf durch die unterschiedlichen Entropieansprüche der Ausgangs- und Endstoffe bedingt ist, kann man die Größe $T \cdot \Delta S$ auch *latente Wärme* Q_l nennen. Sinngemäß erhält man die auf den Umsatz bezogene Größe $Q_{m,l}$:

$$Q_{m,l} \equiv \frac{Q_l}{\Delta \xi} = \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta \xi} = T \cdot \Delta_R S.$$

Der Begriff „latente Wärme“ stammt aus dem 18. Jahrhundert, als man noch recht diffuse Vorstellungen über die Natur der Wärme und ihre Eigenschaften hatte. Heute wird dieser Name fast nur noch als Sammelbezeichnung für die bei reversiblen Änderungen der Zustandsform auftretenden Wärmen benutzt, wie die Verdampfungs- und Schmelzwärme. Denn schon früh erkannte man, dass man, um Wasser zu verdampfen, Wärme zufügen, um den Dampf zu verflüssigen, sie hingegen wieder entfernen muss. Obwohl der entstehende Dampf ein Vielfaches an Wärme aufnimmt, als man zum Erhitzen des kalten Wassers auf 100 °C braucht, hat der Dampf doch nur 100 °C. Die Wärme „versteckt“ sich bei der Dampfbildung gleichsam, sie wird *latent*, wie man damals zu sagen pflegte. Wenn der Dampf zur Flüssigkeit kondensiert, stellte man sich vor, wird die *latente* (d. h. verborgene) Wärme wieder frei und *fühlbar*. Damals wurde dieser Begriff aber noch sehr viel allgemeiner verwendet. Man fasste darunter alle reversiblen Wärmeeffekte zusammen, bei denen eine Wärmezufuhr keine Temperaturerhöhung bewirkte, d. h. letztlich alle Wärmen, die bei isothermen Vorgängen auftreten. In diesem allgemeineren Sinne haben wir den Ausdruck übernommen. Formal wäre „latente Wärme“ damit einfach ein Name für das Glied $T \Delta S$, das wir im folgenden bevorzugt verwenden wollen. Zur besseren Unterscheidung bietet sich für ΔS die Bezeichnung latente Reaktionsentropie an. Je nach dem Vorzeichen von ΔS kann der Ausdruck $T \Delta S$ positiv, null oder auch negativ sein.

Entropieerzeugung bei chemischen Umsetzungen. Aus unserer Berechnung ergab sich, dass die im Eisen und Schwefel vorhandene Entropie nicht ausreicht, um das entstehende Eisensulfid auf Zimmertemperatur zu bringen. Ohne eine Entropienachlieferung aus der Umgebung sollte es eigentlich als unterkühlter Stoff aus der Reaktion hervorgehen, wie wir es bei der Auflösung des Natriumnitrats auch tatsächlich beobachten. Nun wissen wir aber, dass Eisensulfid als hell glühendes Produkt entsteht, das im Gegenteil sehr viel Entropie abgeben muss, um die ursprüngliche Temperatur der Ausgangsstoffe zu erreichen. Woher stammt dieser gewaltige Entropieüberschuss?

Bei der Umsetzung wird ein großer Energiebetrag W_U frei. Wir könnten diese Energie für beliebige Zwecke nutzen, wenn es uns gelingt, den Reaktionsablauf in einer galvanischen Zelle mit einem elektrischen Strom zu koppeln, der seinerseits einen Motor, eine Glühlampe, eine Elektrolysezelle usw. antreibt. Statt einer galvanischen könnte man, wenigstens hypothetisch, auch eine geeignet konstruierte mechanische Zelle verwenden. Wenn man ein Gemenge von Eisen- und Schwefelpulver dagegen offen zündet, wird die freiwerdende Energie vollständig zur Entropieerzeugung verbraucht. Sie wird, wie wir im Kapitel 2.11 bereits besprochen haben, *zerstreut* oder *dissipiert*, indem sie in die regellose Molekularbewegung übergeht. Sind uns die verfügbare Energie W_V und die Temperatur der Körper bekannt, in denen die Entropie letztlich deponiert wird, so können wir die *am Ende* entstandene Entropiemenge aus der Energiebilanz $W_V = T \cdot S_e$ berechnen:

$$S_e = \frac{W_V}{T} = -\frac{W_U}{T}$$

Der oben erwähnte gewaltige Entropieüberschuss ist also auf diese *erzeugte (Reaktions-)Entropie* S_e zurückzuführen. Welche Temperaturen dabei zwischenzeitlich durchlaufen werden und auf welche Weise die Entropie dabei im einzelnen entsteht, ist für das Endergebnis belanglos.

W_V hatten wir als Verlustarbeit bezeichnet, weil eine einmal entstandene Entropie nicht mehr zerstört werden kann und damit die dafür verbrauchte Arbeit nicht ohne weiteres rückgewinnbar ist, der Prozess ist irreversibel. Die erzeugte Entropie S_e äußert sich in einer Erwärmung genau wie eine *zugeführte* Entropie S_z . Für die Wirkung auf die beteiligten Körper und für den aufzuwendenden Energiebetrag ist es belanglos, auf welche Weise ein Entropiezuwachs bewirkt wird. Da man die Größe $Q_z = T \cdot S_z$ als *zugeführte* Wärme bezeichnet, liegt es nahe $Q_e = T \cdot S_e$ *erzeugte* Wärme zu nennen. In der Thermodynamik ist dieser Begriff zwar unüblich, kommt aber in der Mechanik z.B. als Reibungswärme und in der Elektrodynamik als JOULEsche Wärme häufig vor. In den drei Größen *Verlustarbeit* W_V , *erzeugte Wärme* Q_e und *erzeugte* S_e drücken sich nur drei unterschiedliche Aspekte derselben Erscheinung aus.

Bisher hatten wir nur den Regelfall ausführlich besprochen, dass der gesamte Energiebetrag ungenutzt bleibt, d.h. vollständig zur Entropieerzeugung verbraucht wird. Wird jedoch die Energie nicht einfach „verheizt“, sondern mit einem Wirkungsgrad η genutzt, um etwa einen Generator zu treiben, steht zur Entropieerzeugung nur noch der Betrag $(1 - \eta)W_U$ zur Verfügung, d.h. es gilt

$$S_e = -\frac{(1 - \eta) \cdot W_U}{T}.$$

Im Idealfall einer vollständigen Nutzung der Energie ($\eta = 1$) würde der Term S_e verschwinden. Dies wäre bei einem (nur im Gedankenexperiment möglichen) ausschließlich reversiblen Prozess der Fall.

Entropiebilanz. Stellen wir abschließend die Entropiebilanz auf, so muss zur Aufrechterhaltung der Temperatur im Reaktionsgemisch während einer Umsetzung nicht die gesamte Reaktionsentropie ΔS zugeführt werden, sondern nur der um die erzeugte Entropie verminderte Betrag. Für einen kleinen Umsatz $\Delta \xi$ gilt für diese *ausgetauschte (Reaktions-)Entropie* S_a :

$$S_a = \Delta S - S_e = \Delta_R S \cdot \Delta \xi + \frac{W_U}{T}.$$

Berücksichtigen wir den Zusammenhang zwischen Umsetzarbeit W_U und Antrieb \mathcal{A} , den wir im vorigen Abschnitt hergeleitet haben, so erhalten wir:

$$S_a = \Delta_R S \cdot \Delta \xi - \frac{\mathcal{A} \cdot \Delta \xi}{T}$$

bzw.

$$S_a = \left(\Delta_R S - \frac{\mathcal{A}}{T} \right) \cdot \Delta \xi .$$

Die ausgetauschte Reaktionsentropie S_a ist meist negativ, da im allgemeinen bei chemischen Reaktionen $S_e \gg |\Delta S|$ gilt, d.h.,

- dass Entropie abfließen muss, um die Temperatur zu halten oder
- dass die Temperatur steigt, falls man den Entropiefluss behindert.

Bei Umwandlungen von Stoffen aus einer Zustandsform in eine andere ist der beherrschende Wärmeeffekt jedoch auf die latente Reaktionsentropie zurückzuführen. Es gilt: $|\Delta S| \gg S_e \approx 0$. Zwar ist die latente Reaktionsentropie auch bei den eigentlichen Reaktionen immer vorhanden, tritt aber dort mehr in den Hintergrund, nicht weil sie kleiner ist, sondern weil sie durch die dort sehr viel stärkere Entropieerzeugung überspielt wird.

Wir fassen zusammen: Der bei Stoffumbildungen beobachtbare Entropieaustausch stellt die Überlagerung *zweier* Beiträge dar, die ganz verschiedene Ursachen und Abhängigkeiten haben und die man grob als latente und erzeugte Reaktionsentropie bezeichnen kann. Der erste, reversible Beitrag ΔS kann positiv, null oder negativ sein und hängt mit dem Antrieb \mathcal{A} nur mittelbar zusammen. Der zweite, irreversible Beitrag S_e ist stets positiv und dem Antrieb \mathcal{A} direkt proportional. Je nach der Effektivität der Energienutzung kann er zwischen 0 und 100 % variieren.

Die mit S_a zufließende (bzw. abfließende Energie) bezeichnen wir bei chemischen Umsetzungen als *Reaktionswärme* Q_a .

$$Q_a = T \cdot S_a .$$

Genauer müsste Q_a *ausgetauschte* (oder *gesamte*) Reaktionswärme heißen zur Unterscheidung von der *latenten* Reaktionswärme Q_l und der *erzeugten* Q_e , obwohl man diese Namen und Symbole kaum irgendwo findet, da es sich eingebürgert hat, diese Effekte durch neue thermodynamische Größen zu beschreiben. Einsetzen der ersten Gleichung ergibt:

$$Q_a = (T \cdot \Delta_R S - \mathcal{A}) \cdot \Delta \xi .$$

Bezieht man nun auf den Umsatz, so erhält man für die *molare ausgetauschte Reaktionswärme*:

$$Q_{m,a} = T \cdot \Delta_R S - \mathcal{A} .$$

Dies ist eine Spielart der berühmten GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen Reaktionswärmen und Reaktionsantrieb beschreiben. Ihren Ruhm verdanken diese Gleichungen einem Irrtum, nämlich der seinerzeit verbreiteten Annahme, dass die Reaktionswärme $Q_{m,a}$ (statt korrekterweise $Q_{m,e}$) ein brauchbares Antriebsmaß darstellt (BERTHELOTsches Prinzip, 1869). Dieser Irrtum wurde erst allmählich durch die Arbeiten von GIBBS, HELMHOLTZ und VAN'T HOFF ausgeräumt, die zeigten, dass beim Zustandekommen der Re-

aktionswärmen *zwei* unterschiedliche Effekte zusammenspielen, von denen nur der eine unmittelbar mit dem Antrieb zusammenhängt.

7.8 Kalorimetrische Antriebsmessung

Ein Problem bei der kalorimetrischen Antriebsmessung stellt die Tatsache dar, dass die Messung der interessierenden erzeugten Wärmen Q_e und damit der erzeugten Entropien S_e durch einen zweiten Wärmeeffekt gestört wird, nämlich die schon besprochenen latenten Wärmen Q_l und Entropien ΔS . Dieser zweite Effekt tritt, wie erwähnt, besonders bei Umwandlungen von Stoffen aus einer Zustandsform in eine andere hervor, ist aber auch bei den eigentlichen Reaktionen stets vorhanden.

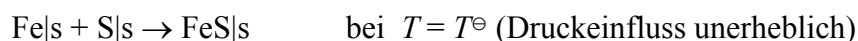
Mit dem Messwert der ausgetauschten Größen lässt sich nur dann etwas anfangen, wenn es uns gelingt, auf irgendeinem Wege zusätzlich die latenten Größen zu erfassen, so dass wir dann $S_e = \Delta S - S_a$ und daraus $\mathcal{A} = T \cdot S_e / \Delta \zeta$ berechnen könnten. Tatsächlich lässt sich die (latente) molare Reaktionsentropie $\Delta_R S$ kalorimetrisch bestimmen, indem man die molaren Entropien der beteiligten Stoffe misst und daraus die latente Größe berechnet. Wir hatten in Kapitel 7.4 schon kurz angedeutet, wie eine solche Messung aussehen könnte. Da wir dazu die Stoffproben bis in die Nähe des absoluten Temperaturnullpunktes herunterkühlen müssen, ist eine solche Entropiemessung aufwendiger als die vergleichsweise einfache Messung von ausgetauschten Entropien, die wir im folgenden besprechen wollen, und stellt die größte Hürde dieser Methode dar.

Doch wie geht man nun genau bei der Messung von ausgetauschten Entropien vor? Wir könnten einmal eines der in Abschnitt 2.7 beschriebenen „Eiskalorimeter“ benutzen und z.B. aus der Menge des gebildeten Schmelzwassers auf die Entropie rückschließen. Häufiger wird jedoch ein Kalorimetertyp eingesetzt, bei dem die ausgetauschte Entropie über die Temperaturänderung in einem Wasserbad (oder auch Metallblock) bestimmt wird. Er besteht im wesentlichen aus einem Gefäß, in dem die Reaktion stattfindet, dem schon erwähnten umgebenden Wasserbad (oder Metallblock) sowie einem geeigneten Thermometer. Gegenüber der Umgebung ist die Anordnung durch eine Dämmung wärmeisoliert. Vor der eigentlichen Messung muss das Kalorimeter jedoch kalibriert werden. Dazu wird der Messanordnung eine genau bestimmte Entropiemenge zugeführt und die zugehörige Temperaturänderung gemessen. Der bequemste Weg, an einen bestimmten Ort Entropie zu bringen, ist nun die Erzeugung durch Arbeitsverschleiß direkt an Ort und Stelle z.B. in einem elektrischen Widerstand (Heizwicklung). Die aufgewandte elektrische Arbeit W_v lässt sich aus Stromstärke I , Spannung U und Einschaltdauer t leicht gemäß

$$W_v = I \cdot U \cdot t$$

berechnen. Diese Verlustarbeit, geteilt durch die gemessene Temperatur T , ergibt dann den genau definierten Entropiezuwachs S_e' , der zum Temperaturanstieg ΔT geführt hat. Führt man nun im Behälter eine Reaktion durch, so kann aus der beobachteten Temperaturänderung ΔT rückwärts auf die ausgetauschte Entropie geschlossen werden.

Um die Vorgehensweise noch etwas zu verdeutlichen, wollen wir ein letztes Mal auf unser Beispiel der Umsetzung von Eisen und Schwefel zu Eisensulfid unter Zimmerbedingungen zurückgreifen. Eingesetzt werden sollen wieder je 0,1 mol Eisen und Schwefel:



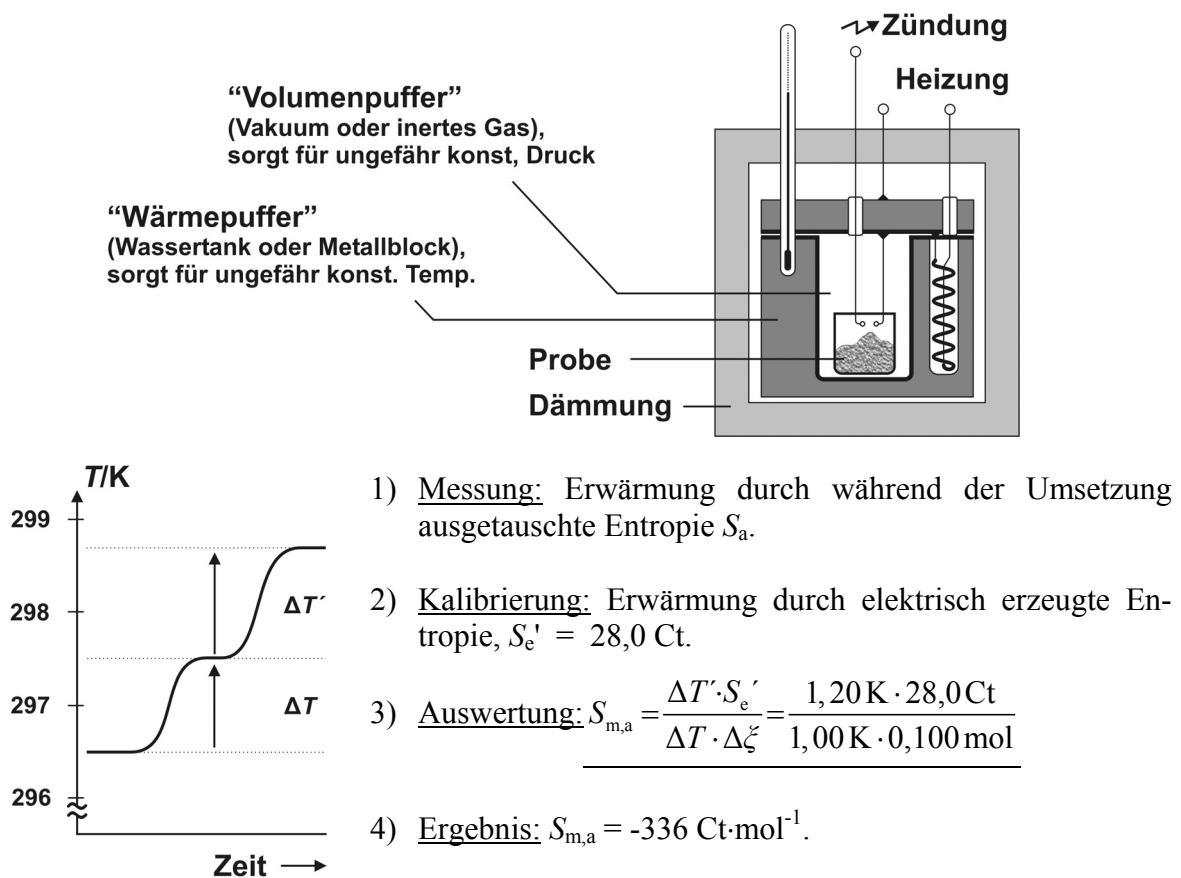
- *Bestimmung der (latenten) Reaktionsentropie $\Delta_R S$ durch Messung der Entropie der Probe im Anfangszustand (Fe + S) und Endzustand (FeS):*

$$\Delta_R S = (S_{\text{End}} - S_{\text{Anf}}) / \Delta \xi = (S_{\text{FeS}} - S_{\text{Fe}} - S_{\text{S}}) / \Delta \xi.$$

Verfahren: Abkühlung der Probe auf annähernd 0 K und Messung der zur Aufheizung bis T^\ominus nötigen Entropie S , und zwar vor und nach der Umsetzung.

Ergebnis: $\Delta_R S = (6,0 \text{ Ct} - 2,7 \text{ Ct} - 3,2 \text{ Ct}) / 0,1 \text{ mol} = 1 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- *Messung der ausgetauschten Reaktionsentropie S_a*



- *Zusammenfassung der kalorimetrischen Teilergebnisse:*
erzeugte Reaktionsentropie:

$$S_{m,e} = \Delta_R S - S_{m,z} = 337 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Antrieb:

$$\mathcal{A} = T \cdot S_{m,e} = 298 \text{ K} \cdot 337 \text{ Ct} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{100 \text{ kG}}.$$

Der Antrieb der untersuchten Reaktion ergibt sich also zu 100 kG.

Dieses rein kalorische Verfahren stellt historisch den ersten gangbaren Weg zur Antriebsbestimmung dar.