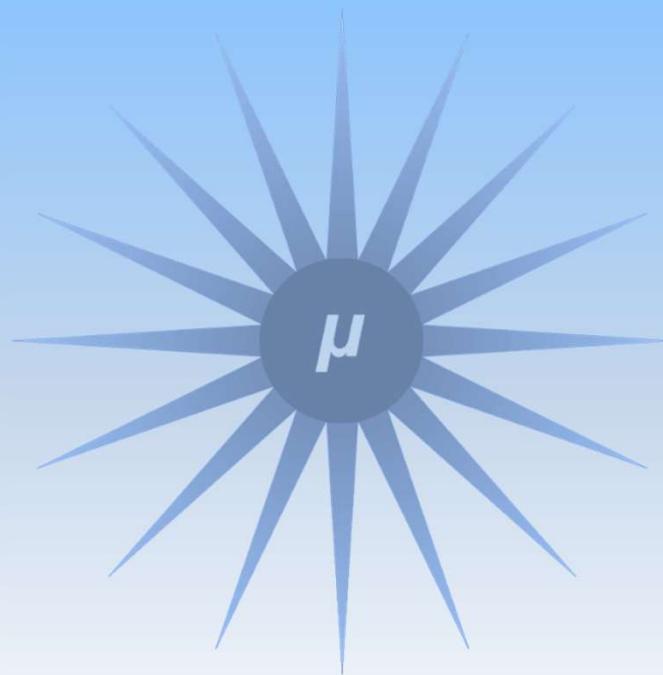


8. Begleiterscheinungen stofflicher Vorgänge



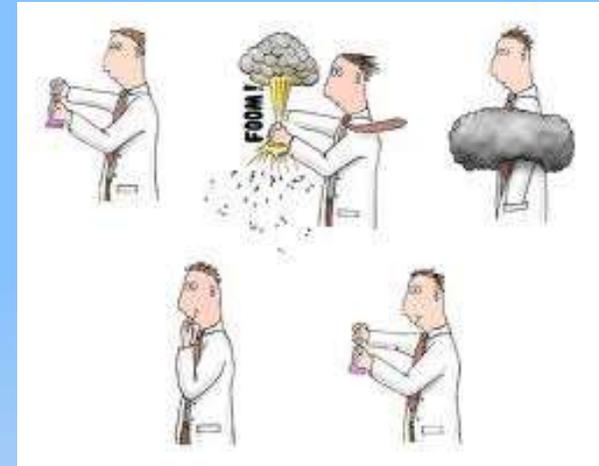
Einführung

alle stofflichen Veränderungen werden von zahlreichen Nebeneffekten begleitet, manchmal kaum wahrnehmbar, oft aber auch sehr auffällig: es glimmt und blitzt, zischt und kracht, blubbert und raucht

diese Begleiterscheinungen, denen die Chemie einen besonderen Reiz verdankt, sind im Wesentlichen zurückzuführen auf

- *Volumenänderungen*, die heftige Ex- und Implosionen verursachen können,
- *Entropieaustausch und -erzeugung*, u. a. verantwortlich für Glut- und Hitzeentwicklung,
- *Energieumsätze*, die wir z. B. in Muskeln, Motoren und Batterien nutzen

wir beginnen mit *Volumenänderungen* bei chemischen Umsetzungen



Raumanspruch reiner Stoffe

jede Substanz beansprucht einen gewissen Raum, bedingt durch den Raumbedarf der Atome und der Lücken dazwischen; besetztes Volumen ist umso größer, je mehr vom betreffenden Stoff vorhanden ist; um Raumbedarf verschiedener Stoffe vergleichen zu können, bezieht man Volumenangaben auf Stoffmengen

⇒ sog. **molares Volumen** V_m Maß für Raumanspruch eines reinen Stoffes:

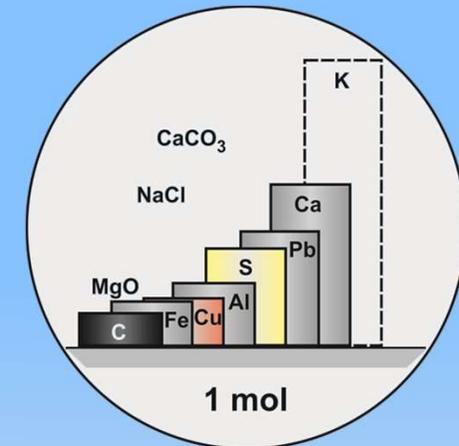
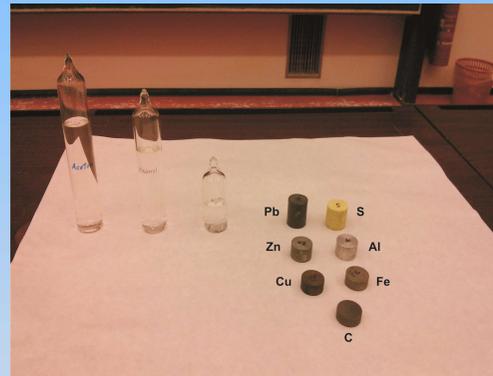
$$V_m = \frac{V}{n}$$

molares Volumen reiner Stoffe

anstelle des Index $_m$ können auch Name oder Formel eines Stoffes stehen, also z. B. $V_{\text{H}_2\text{O}} = 18,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ oder auch $V(\text{H}_2\text{O}) = 18,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für molares Volumen von (flüssigem) Wasser

Raumanspruch reiner Stoffe

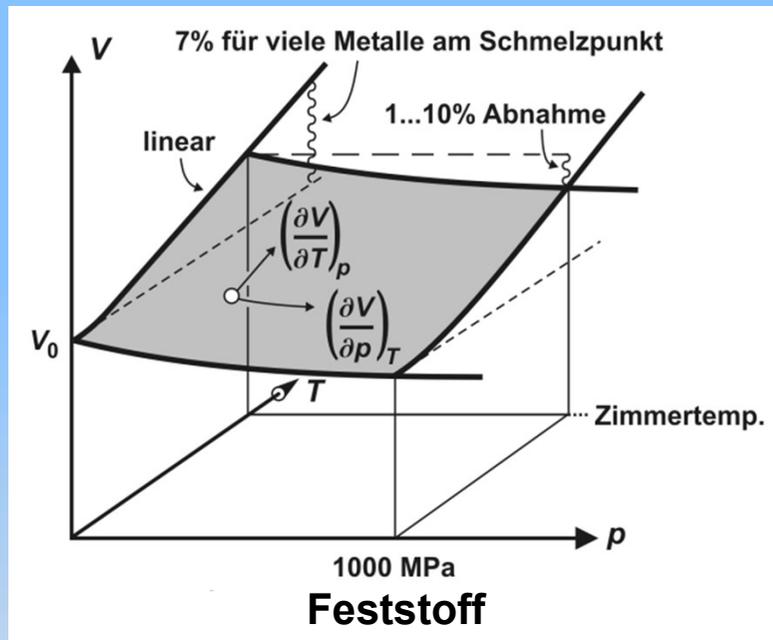
„Versuch“ 8.1 zeigt, wie unterschiedlich der Raumanspruch verschiedener reiner Substanzen sein kann anhand zylindrischer Klötze, die jeweils die Stoffmenge von 1 mol umfassen



Raumanspruch eines Stoffes ist nun keineswegs konstant, sondern wird auch durch das Umfeld bestimmt

so sind Stoffe mehr oder minder kompressibel oder dehnen sich beim Erwärmen aus; das Volumen und damit auch das molare Volumen hängt sowohl vom Druck p als auch von der Temperatur T ab

p - und T -Abhängigkeit des Volumens



V fällt allgemein in p -Richtung anfangs steiler, später flacher werdend ab; allerdings sind für merkliche Volumenänderungen bei festen Stoffen Hunderte von MPa notwendig, bei Gasen nur einige zehn kPa
in T -Richtung steigt die $V(p, T)$ -Fläche oft ungefähr geradlinig an; nach tiefen Temperaturen läuft sie mit waagerechter Tangente aus

ist Volumen an Stelle p_0, T_0 bekannt, so kann es auf andere p - bzw. T -Werte umgerechnet werden anhand der Steigungen der Fläche in Richtung der p - und T -Achse, $(\partial V/\partial p)_T$ und $(\partial V/\partial T)_p$; erster Koeffizient misst die Zusammendrückbarkeit des Stoffes (*Druckkoeffizient*), zweiter seine thermische Ausdehnung (*Temperaturkoeffizient*)

Normwert des molaren Volumens

Normwert auch im Falle des molaren Volumens: Wert unter „Zimmerbedingungen“ (298 K und 100 kPa), gekennzeichnet durch \ominus

Stoff	Formel	V_m^\ominus cm ³ mol ⁻¹	$(\partial V_m^\ominus / \partial T)_p$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	$(\partial V_m^\ominus / \partial p)_T$ cm ³ mol ⁻¹ kbar ⁻¹
Graphit	C Graphit	5,5	0,00004	-0,017
Diamant	C Diamant	3,4	0,00001	-0,001
Eisen	Fe s	7,1	0,00025	-0,004
Blei	Pb s	18,3	0,00161	-0,045
Wassereis	H ₂ O s	19,7	[0,0010]	[-0,6]
Wasser	H ₂ O l	18,1	0,0046	-0,836
Wasserdampf	H ₂ O g	24,8·10 ³	83,1	-25·10 ⁷

molares Volumen hängt vom Aggregatzustand ab; geringstes molares Volumen zeigt Diamant mit 3,4 cm³ mol⁻¹; gewöhnlich liegen Werte bei Feststoffen und Flüssigkeiten um ca. 10 cm³ mol⁻¹; Gase hingegen weisen wesentlich größere molare Volumen von knapp 25 L mol⁻¹ auf

Raumanspruch gelöster Stoffe

bemerkenswert ist nun, dass der Raumanspruch eines Stoffes auch noch zusätzlich davon abhängt, in welcher Art von chemischer Umgebung er sich befindet

Beispiel: 1 mol reines *Wasser* (Volumen von rund 18 cm³) in 1 m³ *konzentrierte Schwefelsäure* eingerührt und gewartet, bis sich erwärmte Mischung auf Ausgangstemperatur abgekühlt hat

⇒ **Gesamtvolumen hat nur um 8,5 cm³ zugenommen; offenbar beansprucht Wasser, gelöst in Schwefelsäure, weniger Platz**

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

verwendet man **halbkonzentrierte Schwefelsäure**, dann findet man **17,5 cm³ mol⁻¹**

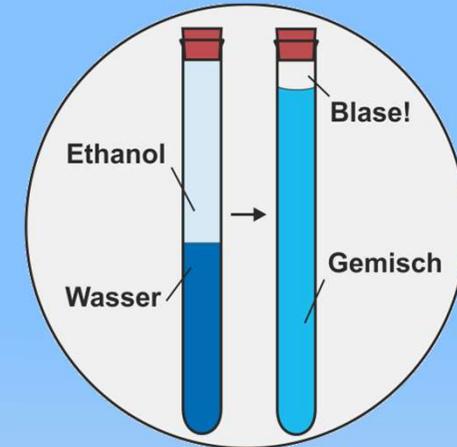
Volumenschwund

8.2



Versuchsdurchführung:

Das Reagenzglas oder der Messzylinder wird mit 50 mL gefärbtem Wasser gefüllt und dieses mit 50 mL Ethanol überschichtet. Nach dem Verschließen durch den Plastikstopfen wird umgeschüttelt.

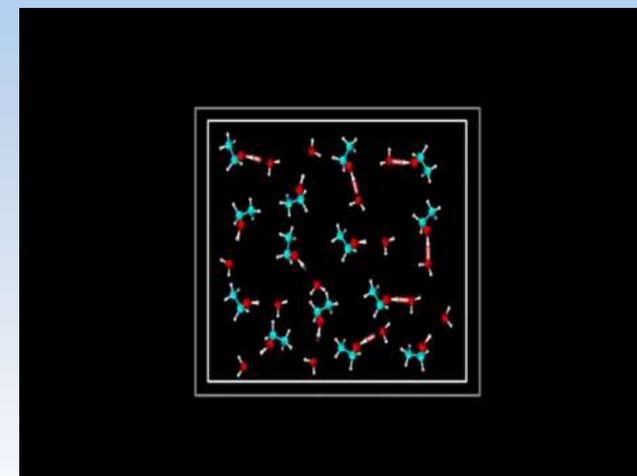


Beobachtung:

Es wird ein Volumenschwund um etwa 4 % beobachtet.

Erklärung:

Die Volumenkontraktion beim Lösen von Alkohol in Wasser beruht auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser- und den Ethanolmolekülen, wodurch die Teilchen enger zusammenrücken.



Raumanspruch gelöster Stoffe

für manche Stoffe wird Raumanspruch in gewissen Lösemitteln sogar **negativ**, d.h. das Volumen schrumpft, wenn man den Stoff auflöst

Beispiel: löst man 1 mol *Natriumhydroxid* als Plätzchen in 1 m³ *Wasser* auf, zieht sich das Volumen der Lösung um 6,8 cm³ zusammen (sofern man Temperatur und Druck konstant hält)

$$V_m^\ominus(\text{NaOH in H}_2\text{O}) = -6,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

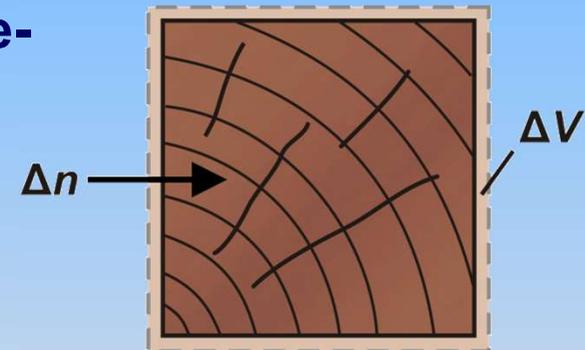
verursacht wird diese Kontraktion dadurch, dass die H₂O-Moleküle, die in reinem Wasser ziemlich locker gepackt sind, beim Einbau in die Hydrathüllen der Na⁺- und OH⁻-Ionen dichter zusammengedrängt werden

Raumanspruch gelöster Stoffe

wie gibt man den Raumanspruch eines Stoffes an, der in irgendeiner materiellen Umgebung verteilt ist?

lässt man kleine Menge eines Stoffes in einen Körper eindringen, wird sich der Körper i.A. etwas ausdehnen, da Stoff auch innerhalb des Körpers gewissen Raum beansprucht, die eingedrungenen Teilchen den Atomverband lockern

Beispiel: Raumanspruch von Wasser, das in einen mehr oder weniger feuchten Holzklötz eindringt, lässt das Holz weiter quellen



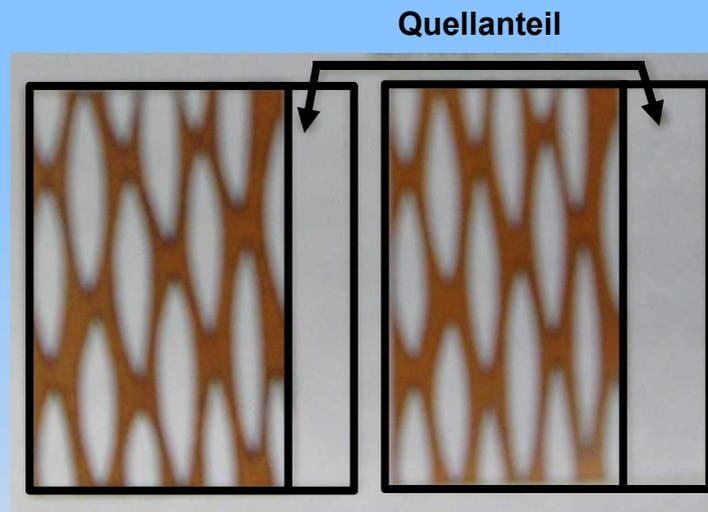
Maß für Raumanspruch des hinzugefügten Stoffes: beobachtete kleine Volumenänderung ΔV , bezogen auf zusätzlich zugeführte kleine Stoffmenge Δn :

$$V_m \approx \frac{\Delta V}{\Delta n} \quad \text{für kleine } \Delta n$$

beim gewählten Beispiel in Größenordnung von etwa $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Exkurs: Quellen von Holz

in Realität Änderung der Abmessungen bei Feuchteänderung richtungsabhängig auf Grund der Inhomogenität des Holzes (*Anisotropie*)



Trockenheitsgrad für
Möbel $u = 6 - 10 \%$

darrtrocken
 $u = 0 \%$

bei gleichmäßiger Feuchtezunahme Volumenzunahme in *Längsrichtung* (longitudinal), d. h. parallel zur Faser, sehr gering

quer zur Faser können Zellwände jedoch Dicke ändern; in *Radialrichtung* (Richtung der Holzstrahlen) behindern Holzstrahlen die Quellung \Rightarrow Veränderung 10 bis 20 mal stärker als in Längs-

Richtung; unbehinderte Maßänderung nur in *Tangentialrichtung* (längs der Jahresringe) \Rightarrow bis zu 30 mal stärker als in Längsrichtung

Ausmaß der Quellung nicht nur abhängig von *Faserrichtung*, sondern auch von *Holzart*

Quellen von Holz

wichtige Kenngrößen in Holztechnik: *Holzfeuchte* u und *Quellmaß* α

Holzfeuchte u : Verhältnis der Masse m_w des in Holzprobe enthaltenen Wassers zur Masse m_{dtr} der wasserfreien (darrtrockenen) Holzprobe (Trocknung im Wärmeofen bei 103 °C):

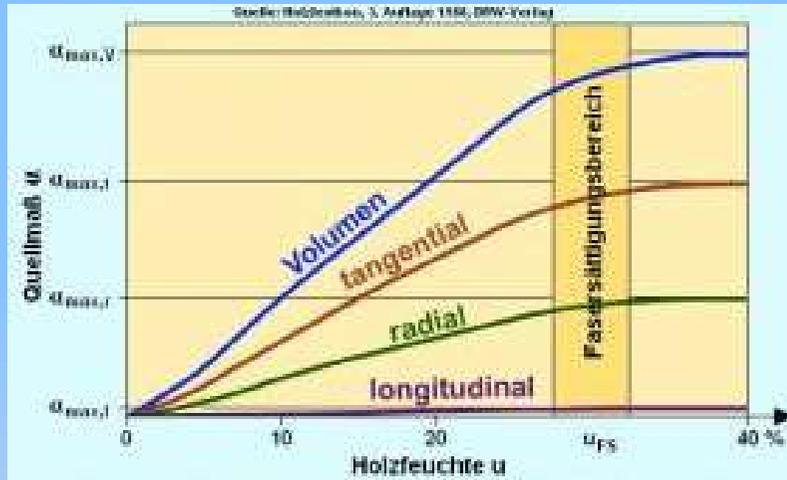
$$u = \frac{m_w}{m_{dtr}} \cdot 100 \% = \frac{m_u - m_{dtr}}{m_{dtr}} \cdot 100 \%$$

(lineares) *Quellmaß* α : Änderung der Maße l des Holzes in bestimmter holzanatomischer Richtung bei Zunahme der Holzfeuchte von u_1 auf u_2 bezogen auf darrtrockenen Zustand u_{dtr} :

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{l_{dtr}} \cdot 100 \%$$

(differentielles) Quellmaß der einheimischen Nadelhölzer beträgt im Mittel radial etwa 0,16 % je % Holzfeuchteänderung, tangential etwa 0,32 % je % Holzfeuchteänderung

Quellen von Holz



Volumenquellmaß α_v ergibt sich aus den Quellmaßen für die drei Hauptrichtungen des Holzes:

$$\alpha_v = \alpha_t + \alpha_r + \alpha_l \approx \alpha_t + \alpha_r$$

zwischen 5 und 25% Holzfeuchte annähernd Linearität zwischen Quellmaß und Holzfeuchte; sobald Zellwände gesättigt sind, kann nur noch über Einlagerung von Wasser in noch verbliebene Porenräume des Holzes weitere Zunahme der Holzfeuchte u erfolgen, ohne dass dabei dann noch eine wesentliche Volumenzunahme erfolgt, Fähigkeit der Wassereinlagerung in Zellwände endet kurz oberhalb des sog. *Fasersättigungsbereichs*, Holzfeuchte liegt dann bei europäischen Holzarten zwischen 28 und 35 %, bei Nadelholz allgemein um 30 %

Molares Volumen eines gelösten Stoffes

Zusatz Δn – zur u.U. schon vorhandenen Menge n_0 des Stoffes – sollte so klein wie möglich sein, damit sich der Körper nicht durch zusätzlich aufgenommene Menge zu stark verändert

Raumanspruch des Wassers in einem ganz trockenen Holzklötz ist z.B. anders als in einem schon feuchten

Übergang zu verschwindend geringer Stoffmenge durch Differentialquotienten ausgedrückt; auch müssen Druck p , Temperatur T und Mengen n' , n'' , ... aller übrigen Stoffe konstant gehalten werden:

$$V_m \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p, T, n', n'' \dots}$$

*(partielles) molares Volumen
eines gelösten Stoffes*

anschaulich gesprochen: (partielles) molares Volumen eines Stoffes entspricht Volumenänderung, wenn man 1 mol davon zu sehr großer Probe bestimmter Zusammensetzung gibt

Grundwert

Grundwert $\overset{\circ}{V}_m$ des molaren Volumens eines gelösten Stoffes: V_m -Wert bei unendlicher Verdünnung ($c \rightarrow 0$), d.h. Raumanspruch des Stoffes im praktisch reinen Lösemittel

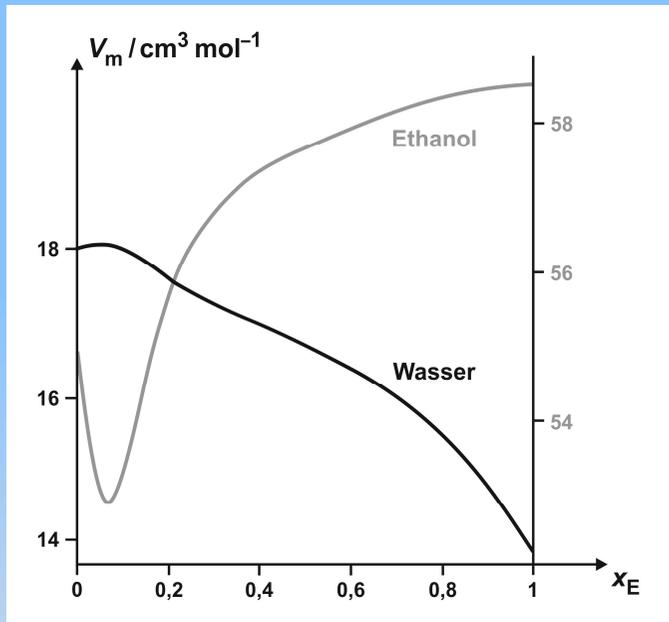
Grundwert bei Normtemperatur und Normdruck nennen wir wieder **Normwert** $V_m^\ominus [= \overset{\circ}{V}_m(T^\ominus, p^\ominus)]$

Beispiel: molares Volumen des Wassers beträgt bei sehr hoher Verdünnung in Ethanol nicht $18,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, sondern nur ca. $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Grundwert eines gelösten Stoffes auch von Art des Lösemittels abhängig, was auf unterschiedliche Packungsdichte der Moleküle zurückzuführen ist; so sinkt molares Volumen des Wassers in konzentrierter Schwefelsäure auf nur noch ca. $9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

molares Volumen eines Stoffes kann zwischen beiden Extremen, *Reinzustand* und *gelöster Zustand bei unendlicher Verdünnung*, ganz unterschiedliche Werte annehmen

Anwendungsbeispiel



Abhängigkeit des molaren Volumens von Wasser vom Stoffmengenanteil an Ethanol (E) in Ethanol-Wasser-Gemisch bei 298 K

Minimum der Ethanolkurve liegt beim gleichen Stoffmengenanteil wie Maximum der Wasserkurve

sind in einem Gemisch aus A und B die molaren Volumen $V_{m,A}$ und $V_{m,B}$, kurz V_A und V_B , bei betreffender Zusammensetzung bekannt, so ergibt sich der Rauminhalt einer Portion dieses Gemisches aus den Mengen und Raumansprüchen der Bestandteile:

$$V = n_A \cdot V_A + n_B \cdot V_B$$

Umsatzbedingte Volumenänderungen

Volumenänderungen bei chemischer Umsetzung im Wesentlichen Folge verschiedener Raumannsprüche von Ausgangs- und Endstoffen

zur Berechnung des Effektes Umsetzung zwischen reinen oder gelösten Stoffen



bei beliebigem Zwischenstand ξ der Reaktion betrachtet

Voraussetzung: Druck und Temperatur konstant gehalten sowie Ablauf keiner anderen Reaktion, d.h. ξ' , ξ'' , ... konstant

⇒ bei *kleinem zusätzlichen* Umsatz $\Delta\xi$ ergibt sich wegen $\Delta n_B = \Delta n_{B'} = \dots = -\Delta\xi$ bzw. $\Delta n_D = \Delta n_{D'} = \dots = +\Delta\xi$ folgende Volumenänderung:

$$\Delta V = V_D \cdot \Delta\xi + V_{D'} \cdot \Delta\xi + \dots - V_B \cdot \Delta\xi - V_{B'} \cdot \Delta\xi - \dots$$

jeder Endstoff beansprucht zusätzliches Volumen $V_m \cdot \Delta\xi$, während jeder Ausgangsstoff Volumen $V_m \cdot \Delta\xi$ freigibt



Molares Reaktionsvolumen

Volumenänderung ΔV dem Umsatz $\Delta \xi$ proportional
 \Rightarrow zweckmäßig, Größe auf den Umsatz zu beziehen

$$\Delta_R V \equiv \frac{\Delta V}{\Delta \xi} = V_D + V_{D'} + \dots - V_B - V_{B'} - \dots \quad \text{kleine } \Delta \xi; p, T, \xi', \xi'', \dots = \text{const}$$

$\Delta_R V(\xi)$: *molares Reaktionsvolumen*, Maß für Volumenänderung durch Stoffumbildung beim jeweiligen Stand ξ ; Einheit: $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

allgemeiner Fall:



$$\Delta_R V = \frac{\Delta V}{\Delta \xi} = v_B V_B + v_{B'} V_{B'} + \dots + v_D V_D + v_{D'} V_{D'} + \dots = \sum_i v_i V_i$$

Übergang zu verschwindend geringem Umsatz:

$$\Delta_R V \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p, T, \xi', \xi'', \dots} = \sum v_i V_i$$

Übertragung auf andere Stoffumbildungen

statt $\Delta_R V$ wäre je nach Vorgang (Modifikationswechsel, Schmelzen, Sublimieren, Lösen, ...) $\Delta_{ss} V$, $\Delta_{sl} V$, $\Delta_{sg} V$, $\Delta_{sd} V$, ... zu schreiben

Orientierungshilfe: Volumen nimmt beim Schmelzen ganz grob um etwa 3 % zu (Wassereis, dessen Volumen beim Schmelzen abnimmt, bekannte, aber seltene Ausnahme); Verdampfungsvolumen praktisch allein durch Raumannspruch des Dampfes mit 25 L mol^{-1} unter Zimmerbedingungen bestimmt

Entropieanspruch reiner Stoffe

Stoff, der keine Entropie enthält, ist absolut kalt; um ihn bei gewöhnlichem Druck auf Zimmertemperatur zu bringen, beansprucht er eine bestimmte Entropiemenge, die man im Innern erzeugen oder von außen zuführen muss; diese Menge ist von Stoff zu Stoff verschieden

da sie der Stoffmenge proportional ist, benutzt man als Maß für den Entropieanspruch eines Stoffes diejenige Entropiemenge, die auf 1 mol des Stoffes entfällt:

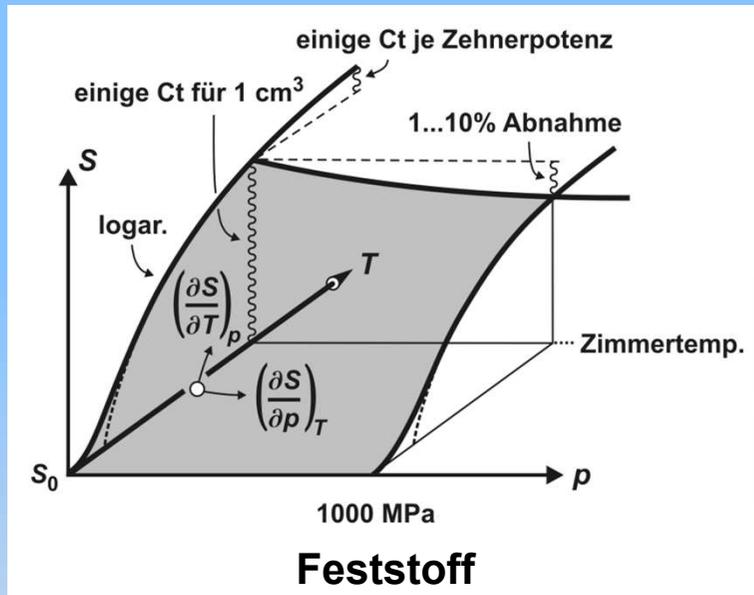
$$S_m = \frac{S}{n}$$

molare Entropie für reine Stoffe

Normwert wird wie üblich gekennzeichnet, z. B.

$$S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 69,9 \text{ Ct mol}^{-1}$$

p - und T -Abhängigkeit der Entropie



fester Körper verliert unter Druck von 1000 MPa ungefähr 1 ... 10 % seiner Entropie, beim Abkühlen auf 0 K sinkt S im Idealfall auf $S_0 = 0$ Ct

T -Abhängigkeit: S -Fläche entspringt bei idealem Feststoff mit waagerechter Tangente der p -Achse und geht in etwa logarithmisch ansteigenden „Hang“ über, hier nimmt S um einige

Ct für 1 cm³ Materie zu, wenn T um eine Zehnerpotenz steigt

p -Abhängigkeit: Entropieabnahme beim Fortschreiten parallel zur p -Achse ähnelt Volumenschwund mit steigendem p

Gase verhalten sich ähnlich, allerdings ist Entropiedichte unter Zimmerbedingungen rund tausendmal geringer als in festen und flüssigen Stoffen

p - und T -Abhängigkeit der Entropie

auch im Falle der Entropie kann man Werte an einer Stelle p_0, T_0 (etwa unter Normbedingungen) auf andere p - bzw. T -Werte umrechnen, wenn man an dieser Stelle die Steigungen der Fläche in Richtung der p - und T -Achse kennt: $(\partial S/\partial p)_T$ und $(\partial S/\partial T)_p$

erster Koeffizient beschreibt Entropieverlust des Stoffes bei Druckerhöhung

zweiter Koeffizient entspricht seiner *Entropiekapazität* \mathcal{C} , die wir bereits kennengelernt haben

Entropieanspruch gelöster Stoffe

Entropieanspruch eines in einem Körper verteilten Stoffes unterscheidet sich von dem im reinen Zustand; meistens erheblich größer, weil sich atomare Unordnung vermehrt, wenn Atome oder Moleküle über einen weiteren Bereich zerstreut sind

8.4



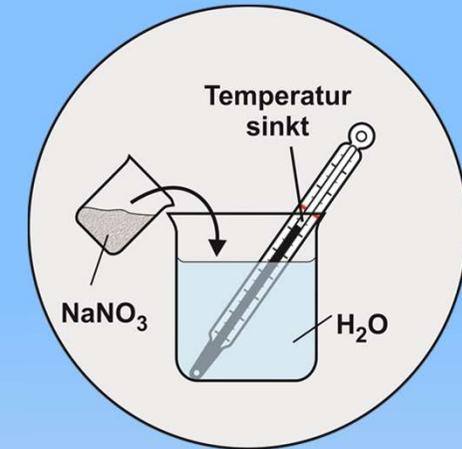
Abkühlung beim Lösen

Versuchsdurchführung:

Natriumnitrat wird in Wasser gelöst.

Beobachtung:

Das Thermometer zeigt eine deutliche Abnahme der Temperatur an.



Erklärung:

Natriumnitrat NaNO_3 in einer Lösung von 1 kmol m^{-3} beansprucht 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, weil das Salz dem Wasser Entropie entzieht. Um die Temperatur zu halten, muss hier Entropie aus der Umgebung aufgenommen werden.

Entropieanspruch gelöster Stoffe

Entropieanspruch eines in einem Körper verteilten Stoffes unterscheidet sich von dem im reinen Zustand; meistens erheblich größer, weil sich atomare Unordnung vermehrt, wenn Atome oder Moleküle über einen weiteren Bereich zerstreut sind

Maß für Entropieanspruch eines Stoffes in einem Körper: kleiner Entropiezuwachs ΔS bei Verteilung einer winzigen Menge Δn des Stoffes in dem Körper, bezogen auf diese Menge:

$$S_m \approx \frac{\Delta S}{\Delta n} \quad \text{für kleine } \Delta n$$

Übergang zu verschwindend kleinem Zusatz Δn , wobei Druck, Temperatur und Mengen der übrigen Stoffe konstant gehalten werden:

$$S_m \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p, T, n', n'' \dots}$$

*(partielle) molare Entropie
eines gelösten Stoffes*

Entropieanspruch gelöster Stoffe

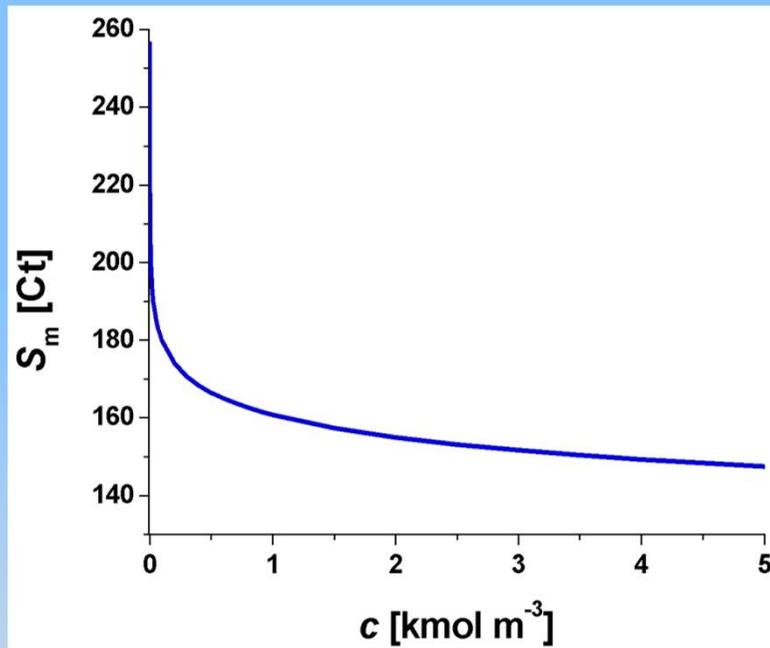
molare Entropie entspricht Entropieänderung, die die Zugabe einer kleinen Menge der Komponente erfordert, um bei gegebenem Druck die Temperatur aufrechtzuerhalten, *linear hochgerechnet auf 1 mol*



molare Entropie gelöster Stoffe kann wie molares Volumen *negativ* sein, vor allem bei mehrwertigen Ionen in wässriger Lösung, derartige Ionen *ordnen* Wassermoleküle in ihre Hydrathüllen ein, Effekt kann so groß sein, dass stärker geordneter Zustand herauskommt, obwohl regellose Verteilung der Ionen in der Lösung Unordnung erhöht

Entropieabnahme widerspricht nicht dem 2. Hauptsatz!; es wird keine Entropie *zerstört*, sondern sie wird nur aus in Hydrathüllen einzubauendem Wasser in umgebende Flüssigkeit gedrängt, die sich dadurch aufwärmt; will man alte Temperatur erreichen, muss man diese überschüssige Entropie abführen

Konz.abhängigkeit der molaren Entropie



mit steigender Verdünnung nimmt die molare Entropie ständig zu, sie wächst stets um den gleichen Betrag ΔS_m , wenn die Konzentration mit festem Faktor (< 1) multipliziert wird, *ganz gleich, um welchen Stoff es sich handelt und in welcher Umgebung er sich befindet*

umgekehrt nimmt die molare Entropie bei Konzentrationserhöhung ab: steigt die Konzentration z.B. jeweils um eine Dekade (Faktor 10), so sinkt die molare Entropie (bei 298 K) stets um den Beitrag

$$S_d \approx -19 \text{ Ct mol}^{-1}$$

für $c \rightarrow 10c$, solange $c \ll c^\ominus$

vgl. Dekapotenzial μ_d im Falle des chemischen Potentials

Konz.abhängigkeit der molaren Entropie

S_m hängt folglich logarithmisch von c ab:

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

vgl. Massenwirkungsgleichungen

Grundwerte $\overset{\circ}{S}_m$ der molaren Entropie S_m : nicht bezogen auf unendliche Verdünnung, sondern auf *Normkonzentration* $c^\ominus = 1 \text{ kmol m}^{-3}$, jedoch nicht wahre Werte $S_m(c^\ominus)$ benutzt, sondern von für kleine Konzentrationen bestimmten Werten auf c^\ominus hochgerechnet

⇒ Grundwerte der molaren Entropien also wie die der chemischen Potenziale fiktive Rechengrößen

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

Entropieanspruch gelöster Stoffe

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

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

$$S = n_A \cdot S_A + n_B \cdot S_B$$

Umsatzbedingte Entropieänderungen

bei Umsetzungen entstehen aus anfangs vorhandenen Stoffen neue mit verändertem Entropieanspruch; uns interessiert die Entropiemenge ΔS , die als Ausgleich ab- oder zugeführt wird, wenn die Reaktion unter konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft

Beispiel: Umsetzung von 0,1 mol Eisen und 0,1 mol Schwefel zu 0,1 mol Eisensulfid unter Zimmerbedingungen:

	$\text{Fe s} + \text{S s} \rightarrow \text{FeS s}$			
$S_m^\ominus / \text{Ct mol}^{-1}$	27	32	60	
S / Ct	2,7	3,2	6,0	enthalten in je 0,1 mol
	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$			
	5,9			

es fehlen gerade $\Delta S = 0,1 \text{ Ct}$, um bei Umsatz von $\Delta \xi = 0,1 \text{ mol}$ den Entropiebedarf des entstehenden FeS zu decken, ΔS müsste von außen nachgeführt werden, wenn Eisensulfid am Ende der Reaktion genauso warm sein soll wie Eisen und Schwefel vorher

Molare Reaktionsentropie

beliebiger Umsatz $\Delta\xi$:

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

S_{FeS} , S_{Fe} , S_{S} : molare Entropie des jeweiligen Stoffes

Entropieänderung ΔS dem Umsatz $\Delta\xi$ proportional

⇒ zweckmäßig, Größe auf den Umsatz zu beziehen

$$\Delta_{\text{R}} S = \frac{\Delta S}{\Delta\xi} = S_{\text{FeS}} - S_{\text{Fe}} - S_{\text{S}} \quad \text{für kleine } \Delta\xi; p, T, \xi', \xi'', \dots = \text{const}$$

$\Delta_{\text{R}} S(\xi)$: *molare Reaktionsentropie*

beliebige Reaktion zwischen reinen oder gelösten Stoffen:





$$\Delta_{\text{R}} S = v_{\text{B}} S_{\text{B}} + v_{\text{B}'} S_{\text{B}'} + \dots + v_{\text{D}} S_{\text{D}} + v_{\text{D}'} S_{\text{D}'} + \dots = \sum_i v_i S_i$$

Beispiel: $v_{\text{Fe}} = v_{\text{S}} = -1$; $v_{\text{FeS}} = +1 \Rightarrow \Delta_{\text{R}} S = S_{\text{FeS}} - S_{\text{Fe}} - S_{\text{S}} = 1 \text{ Ct mol}^{-1}$

Molare Reaktionsentropie

Übergang zu verschwindend geringem Umsatz:

$$\Delta_{\text{R}}S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T, \xi', \xi'' \dots} = \sum v_i S_i$$

Einsetzen der Normwerte der molaren Entropien aller Reaktionsteilnehmer \Rightarrow Normwert $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus}$

Abschätzung der Reaktionsentropie: molare Entropien für Flüssigkeiten und erst recht für Gase meist weit größer als für feste Stoffe

\Rightarrow molare Reaktionsentropie umso positiver, je mehr die Zahl der Gas- bzw. Flüssigkeitsmoleküle bei einer Umsetzung zunimmt, bei Nettoverbrauch von Gasen bzw. Flüssigkeiten nimmt sie hingegen ab

Beispiel: Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser:



\Rightarrow starke Entropieabnahme von $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus} = -327 \text{ Ct mol}^{-1}$

Molare Reaktionsentropie

Übertragung auf andere Arten der Stoffumbildungen wie Phasenumwandlungen, Lösevorgänge etc. leicht möglich

Richtwerte: Entropiezunahme beim Schmelzen beträgt ca. 10 Ct mol^{-1} für einatomige Stoffe (RICHARDSSche Regel), während es für alle Stoffe beim Sieden unter Normaldruck rund 100 Ct mol^{-1} sind (PICTET-TROUTONSche Regel)

Vorgänge mit positiver Umbildungsentropie, $\Delta_{\rightarrow}S > 0$, nennt man *endotrop* und solche mit negativer, $\Delta_{\rightarrow}S < 0$, *exotrop*

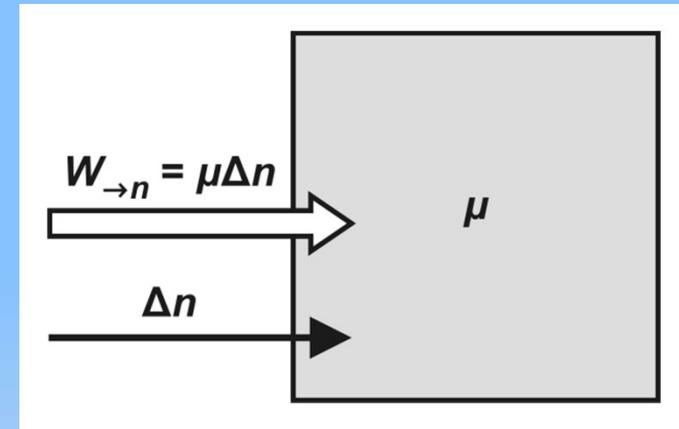
anders als im Fall des Volumens werden durch verschiedene Entropieansprüche der Stoffe bedingte Effekte dadurch überlagert, dass bei vielen Vorgängen Energie freigesetzt und damit Entropie erzeugt wird

Energieaufwand bei Stoffzufuhr

wie bei der Einführung des chemischen Potentials besprochen, kostet die Vermehrung der Menge n eines Stoffes B gegen seinen „Umbildungstrieb“ μ Energie:

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

$$\text{bzw.} \quad dW_{\rightarrow n} = \mu dn$$



um aus der Änderung dW des Energieinhaltes W des Bereiches auf den Beitrag $dW_{\rightarrow n}$ schließen zu können, dürfen nicht gleichzeitig andere Substanzen zugeführt, auch keine Entropie mitbefördert oder das Volumen verändert werden

⇒ Konstanthalten der Mengen aller übrigen im Körper vorkommenden Substanzen, des Entropieinhaltes, des Volumens usw.

$$dW_{\rightarrow n} = (dW)_{S, V, n', n'' \dots}$$

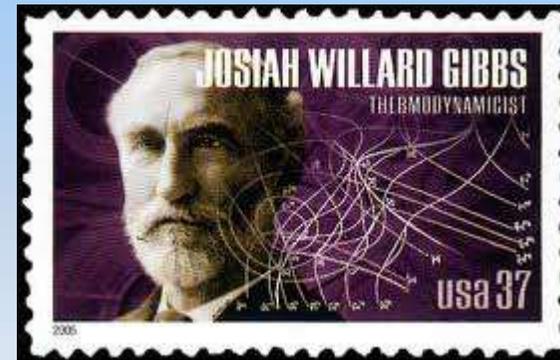
Energieaufwand und chemisches Potenzial

Energie kann über verschiedene Pfade in den Bereich hinein und hinaus gelangen (vgl. Badewanne)

Energieinhalt W des Bereiches ist eine *Zustandsgröße*, nicht aber die Energiemengen $W_{\rightarrow V}$, $W_{\rightarrow S}$, $W_{\rightarrow n}$, $W_{\rightarrow n'}$, ... , die über verschiedene Pfade mit der Umgebung ausgetauscht werden

Division von $dW_{\rightarrow n}$ durch $dn \Rightarrow$ chemisches Potenzial:

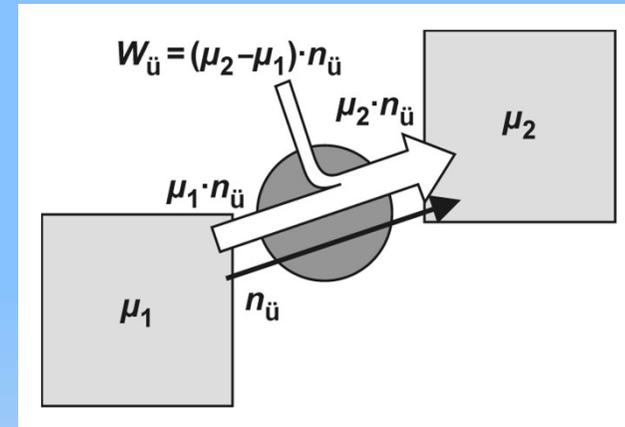
$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial n} \right)_{S, V, n', n'' \dots}$$



„Stoffpumpe“ und „Stoffkraftmaschine“

Energieaufwand $W_{\ddot{u}}$ zur *Übertragung* einer kleinen Menge $n_{\ddot{u}}$ eines Stoffes vom Körper 1 mit chemischem Potenzial μ_1 zum Körper 2 mit Potenzial μ_2 ergibt sich aus Aufwand $\mu_2 \cdot n_{\ddot{u}}$ für die Zufuhr der Menge $n_{\ddot{u}}$ zum Körper 2 abzüglich des Gewinns $\mu_1 \cdot n_{\ddot{u}}$ bei der Entnahme aus dem Körper 1:

$$W_{\ddot{u}} = (\mu_2 - \mu_1) \cdot n_{\ddot{u}} = \Delta\mu \cdot n_{\ddot{u}}$$



für kleine $n_{\ddot{u}}$

$\mu_2 > \mu_1$ (d.h. Stoff gleichsam „Potenzialberg aufwärts“ gepumpt)

⇒ $W_{\ddot{u}}$ positiv, und zwar zunehmend, je größer Potenzialhub

umgekehrt beim Übergang eines Stoffes von hohem zu niedrigem μ Energie gewinnbar, $W_{\ddot{u}}$ wird negativ

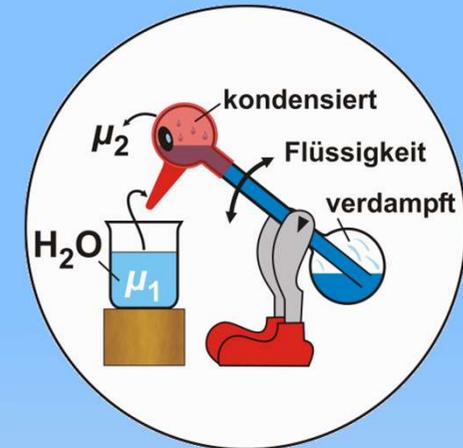
⇒ „*Stoffkraftmaschinen*“ (analog „*Wärmekraftmaschinen*“)

8.5

Trinkende Ente

Versuchsdurchführung:

Der Kopffilz der Ente wird befeuchtet.



<https://www.job-stiftung.de/index.php?trinkende-ente>

8.5



Trinkende Ente

Versuchsdurchführung:

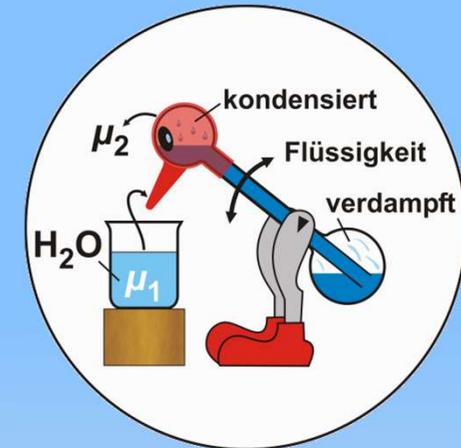
Der Kopffilz der Ente wird befeuchtet.

Beobachtung:

Die Ente beginnt in periodischen Abständen zu trinken.

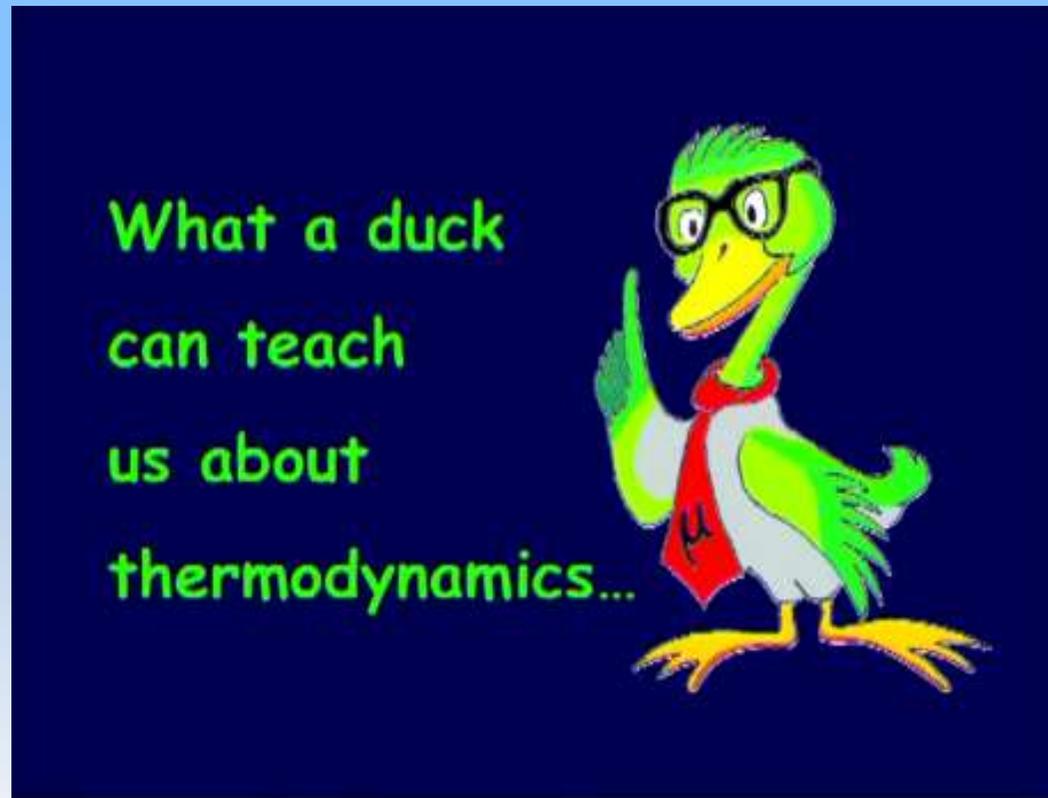
Erklärung:

Die „trinkende Ente“ ist eine *Stoffkraftmaschine*, die die chemische Potenzialdifferenz zwischen flüssigem Wasser und dem Wasserdampf in der Luft ausnutzt. Der Dampfstrom vom Filz in die Umgebungsluft ist mit einem Entropiestrom gekoppelt. Dadurch kühlt der nasse Filz aus, und ein Teil des Dampfes der sehr niedrig siedenden Füllflüssigkeit kondensiert im Kopf. Zum Ausgleich des Unterdrucks steigt Flüssigkeit durch das Steigrohr in den Kopf. Beim „Trinken“ gleicht sich der Dampfdruck wieder aus. Mit Hilfe einer entsprechenden Konstruktion ist die Ente in der Lage, ein kleines Gewicht anzuheben.



„Intermezzo“

Beitrag zum Videowettbewerb „So You Think You Can Demo“ der ChemEd Conference 2013 in Kalamazoo / USA



<https://www.youtube.com/watch?v=vPHnEOT2b4o>

Energieumsatz bei Umsetzungen

für eine Umsetzung



ergibt sich Gesamtaufwand $W_{\rightarrow\xi}$ für kleine Steigerung $\Delta\xi$ des Umsatzes einfach als Summe der positiven oder negativen Beiträge infolge der Mengenänderungen $\Delta n_B = -\Delta\xi$, $\Delta n_{B'} = -\Delta\xi$, ... der Ausgangsstoffe und $\Delta n_D = +\Delta\xi$, $\Delta n_{D'} = +\Delta\xi$, ... der Endstoffe:

$$W_{\rightarrow\xi} = \mu_B \Delta n_B + \mu_{B'} \Delta n_{B'} + \dots + \mu_D \Delta n_D + \mu_{D'} \Delta n_{D'} + \dots$$

Zusammenfassung zum Antrieb der Reaktion:

$$W_{\rightarrow\xi} = -(\mu_B + \mu_{B'} + \dots - \mu_D - \mu_{D'} - \dots) \cdot \Delta\xi = -\mathcal{A} \cdot \Delta\xi$$

allgemeiner Fall:



$$W_{\rightarrow\xi} = (v_B \mu_B + v_{B'} \mu_{B'} + v_D \mu_D + \dots) \cdot \Delta\xi = \left(\sum_i v_i \mu_i \right) \cdot \Delta\xi = -\mathcal{A} \cdot \Delta\xi$$

Energieumsatz bei Umsetzungen

einfache Endformel in beiden Fällen gleich: Energieaufwand wächst, je „negativer“ Antrieb \mathcal{A} (je größer $-\mathcal{A}$) und je größer Umsatz $\Delta\xi$:

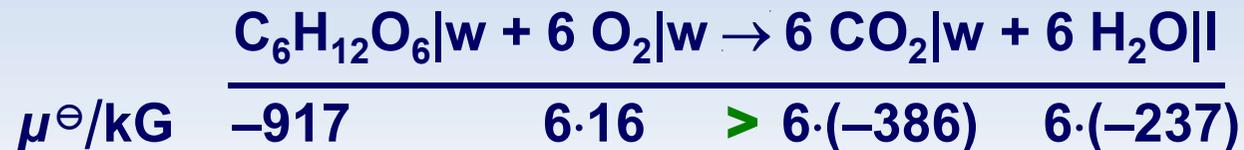
$$W_{\rightarrow\xi} = -\mathcal{A} \cdot \Delta\xi \quad \text{für kleine } \Delta\xi$$

bzw. genauer

$$dW_{\rightarrow\xi} = -\mathcal{A} \cdot d\xi$$

für freiwillig ablaufende Reaktion (Antrieb \mathcal{A} positiv) wird $W_{\rightarrow\xi} < 0$, d.h. Energie freigesetzt, entbundene Energie wird i. A. unter Entropieerzeugung „verheizt“ (Erwärmung des Reaktionsgemisches), sie ist aber auch für beliebige andere Zwecke verfügbar

Beispiel: Muskeln nutzen Energie, die bei Glucose-Oxidation frei wird:



Umsatz $\Delta\xi = 1 \text{ mol} \Rightarrow$ Gewinn $W_{\rightarrow\xi} = -\mathcal{A} \cdot \Delta\xi = -2917 \text{ kG}$ im Idealfall

Entropie und ihr „energetischer Schatten“

kalorisch nennt man Phänomene, für welche die *Menge* an Wärme das prägende Merkmal ist, solche, die durch die Temperatur maßgeblich bestimmt werden, *thermisch*

Entropie für *kalorische* Effekte, die alle Arten stofflicher Veränderungen begleiten, charakteristische mengenartige Größe, während Energie zwar immer mitspielt, aber unspezifisch ist



zu jeder Änderung der Entropie eines Systems, dS , ganz gleich, ob durch Austausch mit der Umgebung (dS_a) oder durch Erzeugung im Innern (dS_e) verursacht, gehört ein energetischer „Schatten“:

$$dS = dS_a + dS_e \quad \text{entropische Ebene}$$

$$TdS = TdS_a + TdS_e \quad \text{energetische Ebene}$$

nur solange Änderungen klein oder Temperatur T konstant, liefert der „Schatten“ getreues Abbild des Geschehens auf entropischer Ebene

Einfaches Beispielsystem

System, in dem Druck p und Temperatur T einheitlich sind und mit den Werten p^* und T^* in der Umgebung übereinstimmen, ferner läuft im Innern nur eine Reaktion ab

drei Pfade, über die sein Energieinhalt W geändert werden kann:

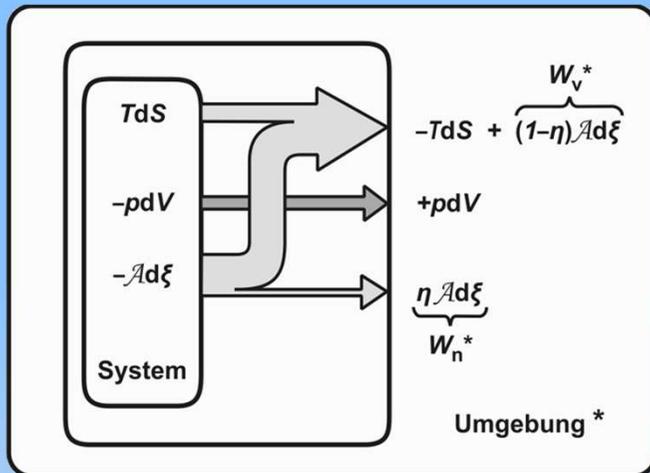
$$dW = -pdV + TdS - \mathcal{A}d\xi$$

Energie soll auf allen drei Pfaden ausgetauscht werden können; wenn Umsetzung um kleines Stück $d\xi$ fortschreitet, dann ändern sich Mengen der Stoffe und damit auch deren Raum- und Entropiebedarf:

$$dV = \Delta_R V \cdot d\xi \quad \text{und} \quad dS = \Delta_R S \cdot d\xi$$

Zuwächse dV und dS gehen zu Lasten der Umgebung, $dV = -dV^*$ und $dS = -dS^*$, verbunden mit Austausch an Energie; innen und außen gleiche Drücke und Temperaturen, $p = p^*$ und $T = T^*$, d.h., es wird keine Energie *frei*, was auf einer Seite abgegeben wird, wird auf anderer Seite verbraucht: $pdV + p^*dV^* = 0$ und $TdS + T^*dS^* = 0$

Einfaches Beispielsystem



anders für dritten Pfad: da sich aus freiwillig ablaufender Reaktion ($\mathcal{A} > 0$) stammende Energie $-dW_{\rightarrow\xi} = \mathcal{A}d\xi$ meist nicht vollständig nutzen lässt, sondern nur mit Wirkungsgrad $\eta < 1$, erhält man für die *nutzbare* Energie, welche die Umgebung (*) empfängt, $dW_n^* = \eta \mathcal{A}d\xi$

Rest $dW_v^* = (1 - \eta)\mathcal{A}d\xi$ wird unter Entropieerzeugung „verheizt“

$$dS_e = \frac{dW_v^*}{T} = \frac{(1 - \eta)\mathcal{A}d\xi}{T}$$

und zusammen mit Beitrag $-TdS$ auf thermischem Wege in Umgebung abgeschoben:

$$\begin{array}{l}
 dW = -pdV + TdS - \mathcal{A}d\xi \quad \text{System} \\
 dW^* = \underbrace{+pdV}_{-pdV^*} \underbrace{-TdS + (1 - \eta)\mathcal{A}d\xi}_{TdS^*} + \underbrace{\eta\mathcal{A}d\xi}_{dW_n^*} \quad \text{Umgebung } *
 \end{array}$$

Exotherme und endotherme Vorgänge

Vorzeichenvereinbarung (einziges System und seine Umgebung):
 Zugänge zum System positives Vorzeichen, Abgänge negatives
 Entropieinhalt S eines Systems kann sich bekanntlich auf zweierlei
 Weise ändern, durch Austausch oder Erzeugung:

$$dS = dS_a + dS_e$$

oder umgestellt:

$$dS_a = dS - dS_e$$

dS beschreibt entropischen Effekt im Innern, $dS_a = -dS^*$ kennzeichnet
 außen spürbare Wirkung

$dS_a < 0$: Vorgang *exotherm*, $dS_a > 0$: *endotherm*

für *exotrop* und *endotrop* Vorzeichen von dS ausschlaggebend:

$dS < 0$	exotrop,	$dS > 0$	endotrop,
$dS_a < 0$	exotherm,	$dS_a > 0$	endotherm.

Beiträge zu S_a

dS_a ist **keine** einfache Größe, sondern zusammengesetzt aus zwei ungleichartigen Beiträgen; beide sind Umsatz $d\xi$ proportional, stammen aber aus verschiedenartigen Quellen und hängen von ganz unterschiedlichen Parametern ab:

$$dS = \Delta_R S \cdot d\xi$$

- kann positiv oder negativ sein, liefert also einen endo- oder exothermen Beitrag,
- hat mit dem Antrieb \mathcal{A} des Vorgangs direkt nichts zu tun,
- ist unabhängig davon, ob und wie man die freiwerdende Energie vergeudet oder nutzt

$$dS_e = (1 - \eta) \mathcal{A} d\xi / T$$

- ist stets positiv und liefert somit stets einen exothermen Beitrag,
- ist dem Antrieb \mathcal{A} des Vorgangs direkt proportional,
- variiert zwischen 0 und 100% je nach Art der Energienutzung

Beiträge zu S_a

dS und dS_e dem Umsatz $d\xi$ proportional

⇒ sinnvoll, diese auf den Umsatz zu beziehen:

$$\left(\frac{dS}{d\xi} \right)_{p,T} = \Delta_R S \quad \text{und} \quad \frac{dS_e}{d\xi} = \frac{(1-\eta)\mathcal{A}}{T}$$

beim ersten Ausdruck Bedingung, dass p und T konstant zu halten sind, hinzugefügt, beim zweiten erübrigt sich das, weil er nicht von dieser Bedingung abhängt

wenn Entropie S als Funktion von p , T und ξ gegeben ist, $S = f(p, T, \xi)$, lässt sich $\Delta_R S$ berechnen, indem man f nach ξ bei konstantem p und T ableitet, ausgedrückt durch

$$\Delta_R S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

Latente Entropie

Überlegung gilt entsprechend auch für andere Arten der Stoffumbildung

bei Phasenumwandlungen wie Schmelzen, Sieden usw. verschwindet der Antrieb an den entsprechenden Umwandlungspunkten, $\mathcal{A} = 0$, ähnliches gilt für Lösevorgänge bei Sättigung und allgemein bei Umsetzungen im Gleichgewicht



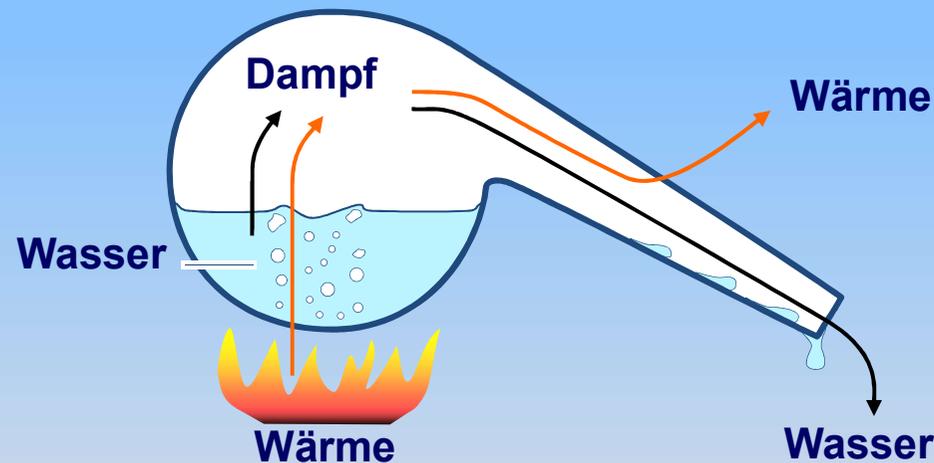
\Rightarrow zweiter Ausdruck wird null und entropische Effekte (und somit auch kalorische) in System und Umgebung werden gleich, $dS = dS_a$ (bzw. $TdS = TdS_a$)

für diesen Sonderfall hat sich seit Alters her der Name „latente Wärme“ erhalten

Grunderfahrung

um Wasser zu verdampfen, muss man Wärme zufügen, wusste man bereits im 18. Jahrhundert

um den Dampf zu verflüssigen, muss man sie wieder entfernen

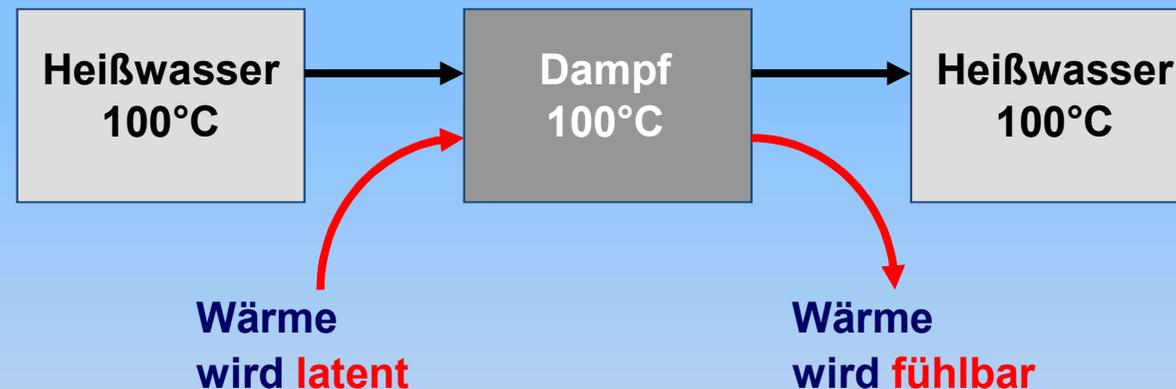


obwohl der entstehende Dampf ein Vielfaches an Wärme aufnimmt, als man zum Erhitzen des kalten Wassers auf Siedetemperatur braucht, hat der Dampf doch keine höhere Temperatur als dieses

⇒ Wärme wird *latent*, wie man damals zu sagen pflegte

Grunderfahrung

wenn der Dampf zur Flüssigkeit kondensiert, stelle man sich vor, wird die **latente** (d.h. verborgene) Wärme wieder frei und **fühlbar**



mangels einer besseren Bezeichnung übernehmen wir sinngemäß diesen Namen für die Entropie, um die Effekte, verursacht durch Unterschiede im Entropieanspruch, von denen durch Entropieerzeugung bedingten zu trennen

Entropiebilanz

außen bemerkbar macht sich wegen $dS_a = dS - dS_e$:

$$\left(\frac{dS_a}{d\xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{dS - dS_e}{d\xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{p,T} - \frac{dS_e}{d\xi} \quad \text{oder auch}$$

$$\boxed{\left(\frac{dS_a}{d\xi}\right)_{p,T} = \underbrace{\Delta_R S}_{\text{ausgetauschte}} - \underbrace{\frac{(1-\eta)\mathcal{A}}{T}}_{\text{latente}} - \underbrace{\Delta_R S_e}_{\text{erzeugte Reaktionsentropie}}}$$

ausgetauschte = latente – erzeugte Reaktionsentropie

abkürzend kann man schreiben:

$$\Delta_R S_a = \Delta_R S_\ell - \Delta_R S_e$$

nur $\Delta_R S_\ell$ ($\equiv \Delta_R S$) wird von den hier benutzten Zustandsparametern p , T , ξ allein bestimmt, während $\Delta_R S_e$ und damit auch $\Delta_R S_a$ über den Wirkungsgrad η noch von weiteren Einflussgrößen abhängt

Ausgetauschte molare Reaktionsentropie

$\Delta_R S_a$ meist negativ, da im Allgemeinen bei chemischen Reaktionen latente Entropie betragsmäßig viel kleiner als erzeugte, $|\Delta_R S| \ll \Delta_R S_e$

⇒ meisten chemischen Reaktionen exotherm, das heißt,

- dass Entropie abfließen muss, um Temperatur und Druck zu halten, oder
- dass die Temperatur steigt, falls man den Entropieabfluss behindert

Beispiel: Reaktion von Eisen mit Schwefel (Umsatz $\Delta\xi = 0,1$ mol)

bisherige Überlegung: 0,1 Ct an Entropie müssten aus Umgebung nachgeliefert werden, damit entstehendes Eisensulfid nicht unterkühlt aus der Reaktion hervorgeht

Eisensulfid entsteht allerdings als hell glühendes Produkt

Woher stammt dieser große Entropieüberschuss?



Erzeugte Reaktionsentropie

bei der Umsetzung wird Energie $\mathcal{A} \cdot \Delta\xi$ frei, Energie könnte für beliebige Zwecke genutzt werden, z.B. um mittels einer galvanischen Zelle einen Motor anzutreiben

zündet man ein Gemenge von Eisen- und Schwefelpulver dagegen offen, wird freiwerdende Energie zur Entropieerzeugung verbraucht, Temperatur T , bei der Entropie letztlich deponiert wird, mag bei rund 300 K liegen

⇒ für *am Ende* entstehende Entropiemenge S_e ergibt sich aus der Energiebilanz $\mathcal{A} \cdot \Delta\xi = T \cdot \Delta S_e$ der Wert

$$\begin{aligned} \Delta S_e &= \frac{\mathcal{A} \cdot \Delta\xi}{T} = \frac{(\mu(\text{Fe}) + \mu(\text{S}) - \mu(\text{FeS}))\Delta\xi}{T} \\ &= \frac{(0 + 0 - (-102 \cdot 10^3 \text{ G}) \cdot 0,1 \text{ mol})}{300 \text{ K}} = 34 \text{ Ct} \end{aligned}$$

⇒ großer Entropieüberschuss auf *erzeugte Entropie* S_e zurückzuführen

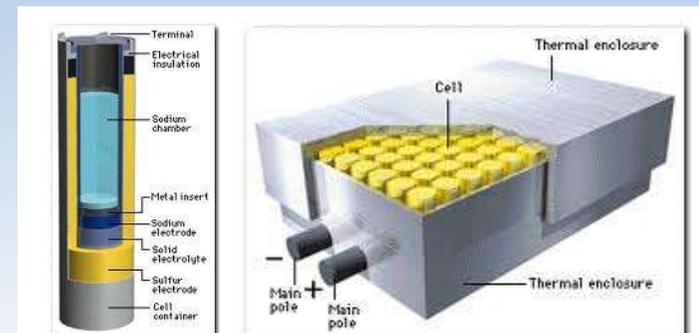
Erzeugte Reaktionsentropie

im Regelfall bleibt gesamte freigesetzte Energie ungenutzt
wird jedoch die Energie nicht einfach „verheizt“, sondern mit einem Wirkungsgrad η genutzt, z.B. zu 70 %, steht zur Entropieerzeugung nur noch der Betrag $(1 - \eta)A\Delta\xi$ zur Verfügung:

$$\Delta_R S_e = \frac{(1 - \eta)A\Delta\xi}{T} = \frac{(1 - 0,7) \cdot (102 \cdot 10^3 \text{ G}) \cdot 0,1 \text{ mol}}{300 \text{ K}} = 10 \text{ Ct}$$

im Idealfall vollständiger Nutzung der Energie ($\eta = 1$) würde der Term $\Delta_R S_e$ verschwinden und bisher exotherme Reaktion würde endotherm

galvanische Zellen, die eine solche Nutzung erlauben, wurden zwar nicht für die Reaktion von Schwefel mit Eisen entwickelt, wohl aber für die Umsetzung von Schwefel mit Natrium



Sodium-Sulfur (NaS) Batteries

Begleitender Energieaustausch

wie erwähnt wurden bis Mitte des 19. Jahrhunderts der Wärme Eigenschaften zugeschrieben, die recht genau denen der Entropie entsprechen, mit der Ausnahme, dass Wärme damals als unerzeugbar galt; als sich die Befunde mehrten, die dem widersprachen, hat dies zu völliger begrifflicher Umgestaltung des ganzen Lehrgebäudes geführt



Wärme fortan als besondere Form der Energieübertragung gedeutet, d.h. nicht S , sondern das Differenzial TdS_a oder, genauer gesagt, das Integral $\int TdS_a$ Wärme Q genannt:

$$dQ = TdS_a \quad \text{oder} \quad Q = \int_{\text{Anf}}^{\text{End}} TdS_a$$

während Schritt von S zu Q recht einfach gelingt, ist umgekehrter sehr mühselig, denn man merkt der Energie nicht mehr an, wenn sie erst im System ist, auf welchem Wege sie hineingekommen ist

formal mathematisch heißt das, dass Q (anders als S) *keine* Zustandsgröße ist, sondern eine *Prozessgröße*

Begleitender Energieaustausch

bei den Effekten, mit denen wir uns hier befassen, ist die Temperatur konstant und damit der Zusammenhang zwischen ausgetauschter Entropie ΔS_a und damit verknüpfter Energie- oder Wärmez- oder -abfuhr $Q = T\Delta S_a$ denkbar einfach, es genügt, die entsprechenden Entropien mit T zu multiplizieren

denken wir uns die Entropiebilanz mit T multipliziert, erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\underbrace{T\Delta S_a}_{Q_a} = \underbrace{T\Delta S_\ell}_{Q_\ell} - \underbrace{T\Delta S_e}_{Q_e} \quad \text{„ausgetauschte“} = \text{„latente“} - \text{„erzeugte Wärme“}$$

nach den üblichen Bezeichnungsregeln dürfte, wenn man es genau nimmt, nur das erste Glied Wärme genannt und mit Q (ohne den Index a) bezeichnet werden, obwohl die anderen Beiträge dieselben Wirkungen hervorrufen

GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichungen

am häufigsten vorkommende Variante beschreibt Zusammenhang zwischen Antrieb \mathcal{A} und Wärmeeffekt, den man beobachtet, wenn man Reaktion bei konstantem p und T *frei* ablaufen lässt

d.h. entbundene Energie $\mathcal{A} \Delta\xi$ wird ungenutzt verheizt ($\eta = 0$), sodass $\mathcal{A} \Delta\xi = T\Delta S_e = Q_e$ wird ($\Delta\xi$ sei klein)

Gleichungen verdanken ihren Ruhm dem Irrtum, dass abgegebene Wärme $-Q_a$ oder „Wärmetönung“, wie man damals sagte, ein Maß für den Antrieb \mathcal{A} einer Reaktion darstellt (*BERTHELOTSches Prinzip*, 1869)

richtig wäre $Q_e = -Q_a + Q_\ell$ gewesen, nicht $-Q_a$ allein; Fehler fiel nicht sofort auf, da latente Wärme Q_ℓ meist erheblich kleiner als beobachteter Wärmeeffekt ist

verführerisch an diesem Ansatz war, dass man Q_a kalorimetrisch leicht messen konnte

⇒ Verfahren, mit dem sich Antriebe \mathcal{A} viel einfacher bestimmen oder zumindest abschätzen ließen, als es bis dahin möglich war

GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichungen



es war also sehr nützlich, diese Wärmen zu messen und die Daten zu sammeln

Irrtum erst allmählich durch Arbeiten von GIBBS, VON HELMHOLTZ und VAN´T HOFF ausgeräumt, die zeigten, dass nicht die „Wärmetönung“ $-Q_a$ richtiges Maß für Antrieb darstellt, sondern dass ein den latenten Wärmen Q_ℓ entsprechender, positiver oder negativer Beitrag zu addieren ist, wie man ihn von Phasenumwandlungen her kannte:

$$\mathcal{A} \cdot \Delta\xi = \underbrace{-Q_a + Q_\ell}_{Q_e} \quad (\text{eine Variante der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung})$$

Kalorimetrische Antriebsmessung

Grundidee: „Verheizung“ der bei gewissem Umsatz $\Delta\xi$ bei gegebenen Werten von p und T freiwerdenden Energie $\mathcal{A} \cdot \Delta\xi$ und kalorimetrische Bestimmung der dabei erzeugten Entropie ΔS_e ; wegen $\mathcal{A} \cdot \Delta\xi = T \cdot \Delta S_e$ wäre \mathcal{A} aus Messdaten leicht berechenbar



Problem: latente Entropie, denn mit der Art der Stoffe ändern sich auch deren Entropieansprüche S_m und damit der Entropieinhalt ΔS der Probe im Reaktionsgefäß, positives ΔS macht sich als negativer Beitrag $-\Delta S$ im Kalorimeter (Index *) bemerkbar, sodass man dort nicht ΔS_e , sondern $\Delta S^* = \Delta S_e - \Delta S = -\Delta S_a$ misst

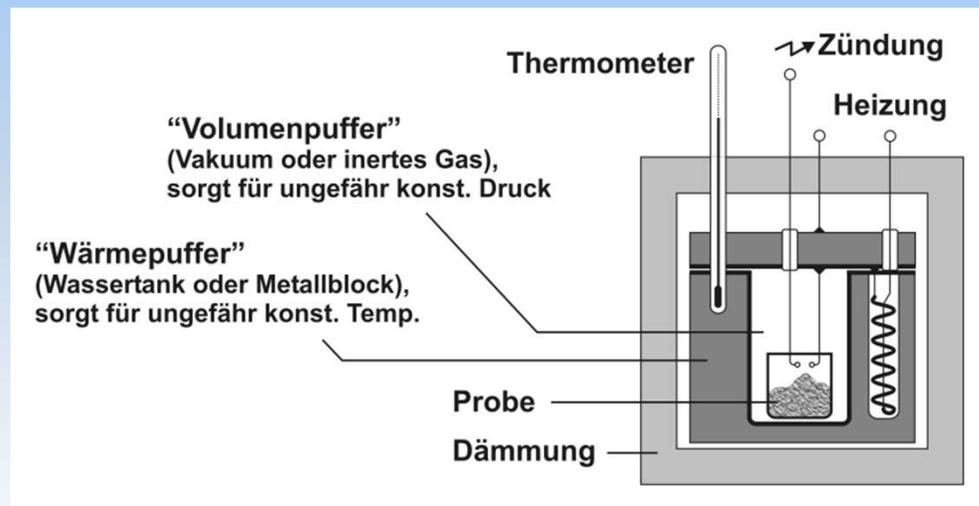


Lösung: Messung des Entropieinhalts S_1 der Probe vor der Reaktion und S_2 danach, Differenz $\Delta S = S_2 - S_1$ gesuchter Wert, Messung jedoch sehr aufwändig, fehlender Wert für ΔS normalerweise aus Tabellenwerten berechnet

Bestimmung von ΔS^*

beispielsweise „Eiskalorimeter“ einsetzbar

häufiger jedoch Kalorimetertyp benutzt, bei dem ausgetauschte Entropie über kleine Temperaturänderung in einem Wasserbad (oder auch Metallblock) bestimmt wird; er besteht aus dem Gefäß, in dem die Reaktion stattfindet, dem umgebenden Wasserbad (oder Metallblock) sowie einem empfindlichen Thermometer; gegenüber der Umgebung ist die gesamte Anordnung thermisch isoliert



<https://www.youtube.com/watch?v=ohyA9amFfsc>

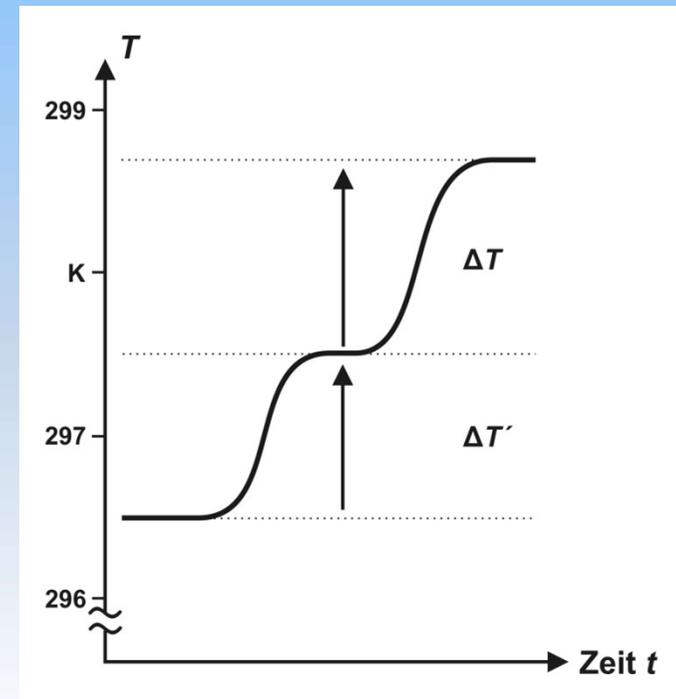
Kalibrierung

zur Kalibrierung wird Messanordnung genau bestimmte Entropiemenge zugeführt und zugehörige Temperaturänderung gemessen; bequemster Weg, Entropie einzubringen, ist Erzeugung in elektrischer Heizwicklung direkt am Ort; aufgewandte elektrische Energie W_v ergibt sich aus Stromstärke I , Spannung U und Einschaltdauer Δt zu

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

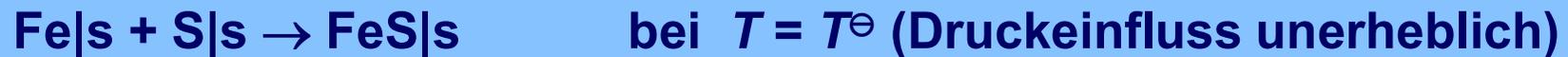
verheizte Energie, geteilt durch gemessene Temperatur T , ergibt Entropiezuwachs $\Delta S_e'$, der zum kleinen Temperaturanstieg $\Delta T'$ führt

startet man im Behälter eine Reaktion, so kann aus beobachteter Temperaturänderung ΔT rückwärts auf von der Probe abgegebene Entropie $\Delta S^* = -\Delta S_a$ geschlossen werden



Anwendungsbeispiel

Umsetzung von je 0,1 mol Eisen und Schwefel zu Eisensulfid unter Zimmerbedingungen:



- *Bestimmung der latenten Entropie ΔS durch Messung der Entropie der Probe im Anfangszustand (Fe + S) und Endzustand (FeS) alternativ Berechnung aus tabellierten Daten*

$$\Delta S = 6,0 \text{ Ct} - 2,7 \text{ Ct} - 3,2 \text{ Ct} = 0,1 \text{ Ct}$$

- *Messung der während der Reaktion von der Probe abgegebenen Entropie $-\Delta S_a$:*

Kalibrierung: Erwärmung um $\Delta T' = 1,0 \text{ K}$ durch die elektrisch erzeugte Entropie $\Delta S_e' = 28,0 \text{ Ct}$

Messung: Erwärmung um $\Delta T = 1,2 \text{ K}$ durch die während der Reaktion von der Probe abgegebene Entropie $-\Delta S_a$

Anwendungsbeispiel

Auswertung: für kleine Änderungen gilt $\Delta T/\Delta T' = \Delta S^*/\Delta S^{*'} = -\Delta S_a/\Delta S_e'$ und damit

$$\Delta S_a = -\frac{\Delta T}{\Delta T'} \Delta S_e' = -\frac{1,20 \text{ K}}{1,00 \text{ K}} 28,0 \text{ Ct} = -33,6 \text{ Ct}$$

- **Zusammenfassung der kalorimetrischen Teilergebnisse:**
während Reaktion erzeugte Entropie, berechnet aus Entropiebilanz $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_e$:

$$\Delta S_e = \Delta S - \Delta S_a = 0,1 \text{ Ct} - (-33,6 \text{ Ct}) = 33,7 \text{ Ct}$$

Antrieb, berechnet aus der Beziehung $\mathcal{A} \cdot \Delta \xi = T \cdot \Delta S_e$:

$$\mathcal{A} = \frac{T \cdot \Delta S_e}{\Delta \xi} = \frac{298 \text{ K} \cdot 33,7 \text{ Ct}}{0,1 \text{ mol}} = 100 \text{ kG}$$

rein kalorimetrisches Verfahren stellt historisch gesehen ersten gangbaren Weg zur Antriebsbestimmung dar