

## Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite [http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen\\_experimentalvortrag.html](http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html) eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite [www.chids.de](http://www.chids.de) weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

620

Philipps-Universität-Marburg

Fachbereich Erziehungswissenschaften

Übungen zum Experimentalvortrag

im SS 1998

Leitung: Prof. Dr. Perst,

Dr. Butenuth, Dr. Gerstner



*Schriftliche Ausarbeitung des  
Experimentalvortrages zum Thema*

„Energie“

vorgelegt von Thorsten Damm

Marburg, im November 1998

Seite 1

# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS.....</b>	<b>2</b>
<b>GLIEDERUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>1. ALLGEMEINES .....</b>	<b>4</b>
1.1. EINLEITUNG.....	4
1.2. DEFINITION NACH RÖMPP: ENERGIE.....	5
<b>2. HERLEITUNG DER GIBBS-HELMHOLTZ-GLEICHUNG .....</b>	<b>7</b>
2.1. EINFÜHRUNG DER GRUNDBEGRIFFE ENTHALPIE, DRUCK-VOLUMEN-ARBEIT UND INNERE ENERGIE .....	8
<i>Versuch 1 Reaktion von Zink mit Kupfer-Ionen - Bestimmung der Reaktionsenthalpie .....</i>	<i>10</i>
<i>Versuch 2 Bestimmung der elektrischen Arbeit für das Element Zn/Cu.....</i>	<i>13</i>
<i>Versuch 3 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie der Reaktion von Silber Ionen mit Kupfer (wurde im Vortrag nur vorgestellt und nicht durchgeführt).....</i>	<i>18</i>
<i>Versuch 4 Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von Distickstofftetraoxid in Stickstoffdioxid.....</i>	<i>23</i>
<b>3. VORSTELLUNG DER ENTROPIE NACH KECKI.....</b>	<b>24</b>
<b>4. MÖGLICHKEITEN DER ENERGIEDARSTELLUNG UND -UMWANDLUNG .....</b>	<b>28</b>
<i>Versuch 5 Modellversuch zur Darstellung und Umwandlung von Energie .....</i>	<i>28</i>
<i>Versuch 6 Energiegehalt von Süßigkeiten: .....</i>	<i>30</i>
<b>LITERATURLISTE:.....</b>	<b>31</b>

## Gliederung

1. Allgemeines
2. Herleitung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  
 $V_1, V_2, V_3, V_4$
3. Vorstellung der Entropie nach Kecki
4. Möglichkeiten der Energiedarstellung und  
-umwandlung  
 $V_5, V_6$

# I. Allgemeines

## *I.1. Einleitung*

Energie ist einer der Begriffe, der umgangssprachlich recht vieldeutig, letztendlich sogar mit einer anderen Bedeutung, als seiner urtümlich naturwissenschaftlichen gebraucht wird.

Die Schüler/innen kommen mit recht weit entwickelten Vorstellungen des Energiebegriffs in den Unterricht. Diese rühren von der alltäglich in den Medien geführten Diskussion um Aspekte der Energieversorgung. Sie sind also in erster Linie davon geprägt, wie der Begriff „Energie“ im Alltag benutzt wird.

Untersuchungen zum Energiebegriff der Schüler/innen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Energie ist für Schüler eine Art universeller Treibstoff, der die vielen Maschinen in unserer von Technik geprägten Welt antreibt. Der universelle Treibstoff Energie kann in vielen Bereichen genutzt werden, es überwiegt allerdings die Nutzung im technischen Bereich. Dieser Treibstoff kann aus bestimmten Quellen (wie Öl, Kohle, Wind und fließendem Wasser) gewonnen werden. Auch der elektrische Strom zählt zu den Energielieferanten. Nicht selten werden Energie und Strom fast gleichgesetzt. Energie hat aber auch mit Phänomenen zu tun, insbesondere mit Licht, Wärme und Bewegung. Energie entsteht einerseits aus diesen Phänomenen und kann sie andererseits aus sich hervorbringen. Energie wird als Industrieprodukt angesehen, das erzeugt werden kann, beim Gebrauch verschlissen wird und dessen Verbleib nach dem Gebrauch nicht mehr interessiert. Die Dominanz des technischen Bereichs zeigt sich auch darin, daß Energie als eine Art Luxusartikel gesehen wird: Energie braucht man für das, was unser Leben angenehmer macht. Für ein Leben in der Steinzeit brauchte man, so die Meinung vieler Schüler, keine Energie.

Man kommt also relativ schnell zu der Erkenntnis, daß eine allgemeingültige, umfassende und „griffige“ Definition nicht auszumachen ist.

Der Gebrauch des Begriffs Energie bereitet allerdings nicht nur den Schülern Schwierigkeiten, sondern auch die Erwachsenen tun sich oftmals schwer im Umgang mit diesem Begriff.

Es wird von „Energiegewinn“ oder „Energieverlust“ gesprochen, man „bezahlt eine Stromrechnung“, obwohl man in Wirklichkeit nicht den Strom, sondern die mit der fließenden elektrischen Ladung transportierte Energie bezahlt.

Selbst der 1. Hauptsatz der Thermodynamik besagt doch, daß Energie weder erzeugt werden, noch verloren gehen kann.

Denn keine chemische Reaktion - egal ob in der belebten oder unbelebten Natur - kann stattfinden, ohne daß eine Energiewechsel eintritt.

Grundsätzlich zum Verständnis ist zu berücksichtigen, daß Energie in chemischen Reaktionen freigesetzt und/oder umgewandelt, nicht aber erzeugt oder vernichtet wird.

## 1.2. Definition nach Römpp: Energie



Abbildung 1

James Prescott Joule

(1818-1889)

(von griech.: *energeia* = Tatkraft). In den Naturwissenschaften versteht man unter Energie die Fähigkeit eines Stoffes oder Systems, Arbeit zu leisten, wobei man formal Energie als aus Exergie (technisch nutzbarer Anteil) und Anergie (nicht nutzbarer Anteil, Verlust) zusammengesetzt betrachten kann.

Die Einheiten der Energie sind im SI: Joule, Wattsekunde, Elektronenvolt und Newtonmeter. Im mikrophysikalischen, d.h. atomaren und molaren Bereich spricht man z.B. von freier oder innerer Energie (Enthalpie), die über die Hauptsätze der Thermodynamik miteinander verknüpfbar sind.

Im makrophysikalischen und technischen Bereich unterscheidet man u.a. folgende, meist ebenfalls in Einzelstichwörtern behandelte Energieformen: Potentielle u. kinetische Energie.

In meinem Vortrag habe ich mich dazu entschlossen, meine Ausführungen an das historische Vorgehen des *Hermann von Helmholtz* anzulehnen, anhand dessen er zu der fundamentalen Gleichung der Thermodynamik gelangte.

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

Gleichung 1

*HERMANN Ludwig Ferdinand* (seit 1883) von *HELMHOLTZ* (1821 Potsdam bis 1894 Berlin)

Seine privat und wissenschaftlich entscheidendste Zeit verbrachte er in Heidelberg (1858-1871).

#### Der Mensch:

Als Sohn eines Gymnasiallehrers studierte er Medizin an der Militärarztschule in Berlin u.a. bei so berühmten Lehrern wie dem Anatom und Physiologen Johannes Müller und dem Physiker Gustav Magnus. Mit 21 Jahren war er Chirurgus an der Charité in Berlin. Aufgrund eigener Tüchtigkeit und der Hilfestellung einflußreicher Leute (z.B. Alexander von Humboldt, Kaiser Wilhelm I.) brachte es Helmholtz vom einfachen Militärarzt bis zum Ordinarius für Physik.



Abbildung 2

Hermann von Helmholtz

(1821 - 1894)

#### Der Wissenschaftler:

Vom Mediziner und physikalischen Physiologen entwickelte sich Helmholtz folgerichtig über die Mathematik zum Physiker. Zu seinen bedeutendsten Leistungen gehört die exakte Formulierung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie (1847), die Leitgeschwindigkeit von Nervenreizen (1849/50), das Handbuch der physiologischen Optik (3 Bde.: 1856, 1860, 1867), die Lehre von den Tonempfindungen (1863), die Gesetze der Wirbelbewegung (1858), die Theorie der Elektrodynamik (1870-1875), die galvanische Polarisation (1873-1884), die Thermodynamik chemischer Vorgänge (1882-1883) und die monozyklischen Bewegungssysteme (1884). Helmholtz war einfallreich im Erfinden neuer Instrumente: Augenspiegel (Ophthalmoskop), Ophthalmometer, Myographion, Resonatoren, Telestereoskop, Farbenmischapparat, Vibrationsmikroskop, Doppelgiren, Helmholtz-Pendel, elektrodynamische Waage.

Neben seinen wissenschaftlichen Leistungen gibt es noch weitere Gründe, Helmholtz zu gedenken: seine Bemühungen um die Internalisierung der Wissenschaft, die Förderung populärwissenschaftlicher Vorträge, sowie seine Verdienste als Wissenschaftsmanager (Friedrichsbau in Heidelberg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin). Überdies war der Paradewissenschaftler Helmholtz sowohl eine Integrationsfigur als auch ein Kulturträger von kaum zu überschätzender Bedeutung im Wilhelminischen Deutschland.

## 2. Herleitung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Seinem Vorgehen liegen folgende zentralen Inhalte zugrunde:

In seiner Abhandlung: „Über die Erhaltung der Kraft“ aus dem Jahre 1847, in der er das Prinzip der Energieerhaltung auf die Elektrizitätserzeugung in galvanischen Zellen anwandte, gingen seine Überlegungen dahin, zu zeigen, daß die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Wärmeenergie, der bei elektrochemischer Durchführung der gleichen Reaktion freigesetzten elektrischen Energie entspreche.

*„Da während eines gewissen Zeitraumes der Wirkung einer solchen Kette nichts in ihr geändert wird als die chemischen Verhältnisse und die Wärmemenge, so würde das Gesetz von der Erhaltung der Kraft fordern, dass die durch die vorangegangenen chemischen Prozesse zu gewinnende Wärme gleich sei der wirklich gewonnen (elektrischen Arbeit).“*

Diese Theorie, die aus heutiger Sicht nicht mehr haltbar ist, war vor dem Theoriengebäude von 1847 durchaus nachvollziehbar, da von Helmholtz die erst 1854 von Clausius eingeführte energetische Größe „Entropie“ noch nicht kannte und von keiner weiteren Energieform ausgehen konnte.

Aus der Temperaturabhängigkeit der freigesetzten elektrischen Energie bei elektrochemischer Reaktionsführung kann dann die Gibbs-Helmholtz-Gleichung, als eine Gleichung, die die Größen Enthalpie, Freie Enthalpie, Temperatur und Entropie miteinander verknüpft, abgeleitet werden.

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

Gleichung 2

In dieser Form ist die Größe Entropie  $\Delta S$  erst nur als Proportionalitätsfaktor, der später noch eingehender beleuchtet wird, anzusehen.

Zu vergleichbaren Ergebnissen gelangte in den Jahren 1875 - 1878 der amerikanische Physikochemiker *Josiah Willard Gibbs* (1839 - 1903) doch wurden seine Ergebnisse nur in einer amerikanischen Universitätszeitschrift veröffentlicht.

Um den Leistungen beider Wissenschaftler, die unabhängig voneinander zu den gleichen Resultaten gelangten, Rechnung zu tragen, spricht man heute von der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und formuliert sie mit den von von Helmholtz eingeführten Symbolen.

## 2.1. Einführung der Grundbegriffe Enthalpie, Druck-Volumen-Arbeit und Innere Energie

Als Ausgangspunkt für die Behandlung kann die Reaktionsenthalpie dienen, die dem Schüler aus der Unterrichtspraxis bekannt ist. Zur Ableitung der Reaktionsenthalpie ist es in diesem Zusammenhang sinnvoll, zunächst folgende zentralen Begriffe der Energetik einzuführen:

**Innere Energie:** Innere Energie kann sich verändern und dabei werden verschiedene Energieformen freigesetzt (z.B. Wärme, Arbeit, Elektrizität und Licht).

Es wird in diesem Zusammenhang aber nicht der absolute Wert  $U$  der inneren Energie betrachtet, sondern die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$ , sprich die Differenz der Inneren Energie vor und nach der Reaktion.

**System und Umgebung:**



Allgemein sind Systeme in naturwissenschaftlichem Sinne Ausschnitte aus der materiellen Welt.

Hier handelt es sich um ein System, in dem kein Austausch zwischen dem System und seiner Umgebung stattfinden kann. Man spricht dann von einem isolierten System.

Abbildung 3

abgeschlossenes System

Dieses System kann allerdings wieder Teil eines weiteren Systems sein. Ein System ist somit immer in Bezug zu seiner Umgebung zu betrachten.

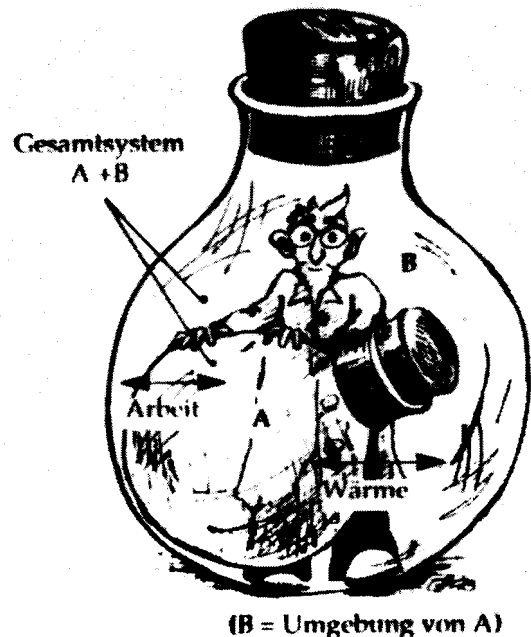


Abbildung 4

System in Bezug zu seiner Umgebung

**Enthalpie:** Bei chemischen Reaktionen wird häufig Wärmeenergie freigesetzt. Bei konstantem Druck entspricht dieser Energiebetrag der Enthalpie  $\Delta H$ .

**Druck-Volumen-Arbeit:** Man spricht von Druck-Volumen-Arbeit, wenn durch gasförmige Produkte der Stempel eines Kolbenprobers herausgedrückt wird. Sie entspricht dem Produkt aus Druck und Volumenänderung.

$$W_{Vol} = p \cdot \Delta V$$

Gleichung 3

Wird gleichzeitig Wärme und Druck-Volumen-Arbeit abgegeben bzw. aufgenommen, so setzt sich die Änderung der inneren Energie aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der Druck-Volumen-Arbeit zusammen:

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V$$

Gleichung 4

Das negative Vorzeichen des hinteren Terms rührt daher, daß bei Volumenzunahme vom System Arbeit geleistet wird und somit die innere Energie des Systems abnimmt.

## Enthalpie und freie Enthalpie bei elektrochemischen Reaktionen:

Nun erfolgt die Einführung der Größe Freie Enthalpie mit dem Ziel der Vermittlung der Erkenntnis:

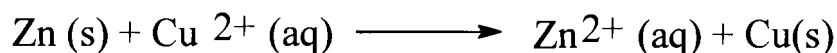
→ Die Freie Enthalpie  $\Delta G$  und nicht die Enthalpie  $\Delta H$  bestimmen den Ablauf und die Richtung einer chemischen Reaktion.

Die Freie Enthalpie kann im Gegensatz zur Enthalpie vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden.

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, die Reaktionen so zu wählen, daß sie sowohl zur Bestimmung der Enthalpie  $\Delta H$  als auch zur Bestimmung von elektrischer Arbeit  $W_{el}$ , die der Freien Enthalpie entspricht, herangezogen werden können. Hier bietet sich die in der Elektrochemie eine zentrale Rolle spielende Reaktion von Kupfer-Ionen mit Zink an.

### *Versuch 1 Reaktion von Zink mit Kupfer-Ionen - Bestimmung der Reaktionsenthalpie*

Die Reaktion wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Gleichung 5

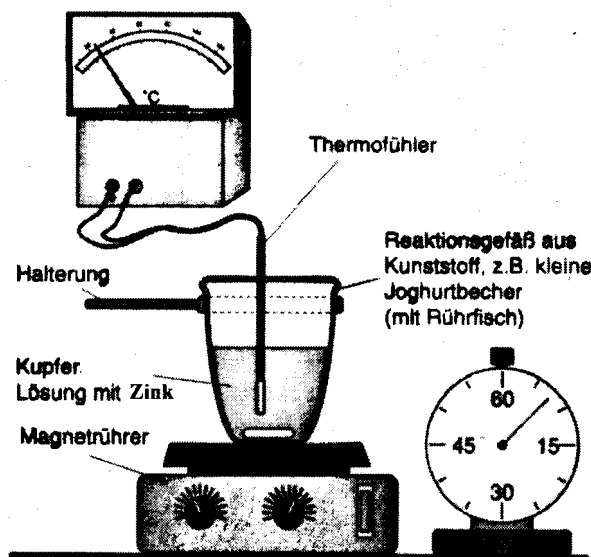


Abbildung 5

Versuchsaufbau Versuch 1

#### Versuchsdurchführung:

100 ml Kupfersulfat-Lösung,  $c = 0,5 \text{ mol/l}$ , werden in einen kleinen Plastikbecher gegeben, der zur besseren Isolierung von einem weiteren Plastikbecher umgeben ist. Ein Rührfisch wird hineingetan. Der Becher wird auf einen Magnetrührer gestellt und an einem Stativ befestigt. Der Rührer wird angestellt und die Ausgangstemperatur der Lösung bestimmt. Nun werden 15 g Zinkpulver hinzugegeben. Vom Anfang der Zugabe an wird in Abständen von 15 Sekunden die Temperatur abgelesen und notiert. Die Werte werden in ein Temperatur/Zeit-Diagramm eingetragen und durch eine Ausgleichsgerade verbunden. Durch Extrapolation dieser Geraden bis zum

Seite 10

Schnittpunkt mit der Ordinate wird die Temperatur direkt nach dem Ablauf der Reaktion ermittelt.

Ermittelte Werte:

Zeit [s]	15	30	45	60	75	90	105	120
Temperatur [°C]	44,4	44,2	43,9	43,7	43,4	43,2	43,0	42,8

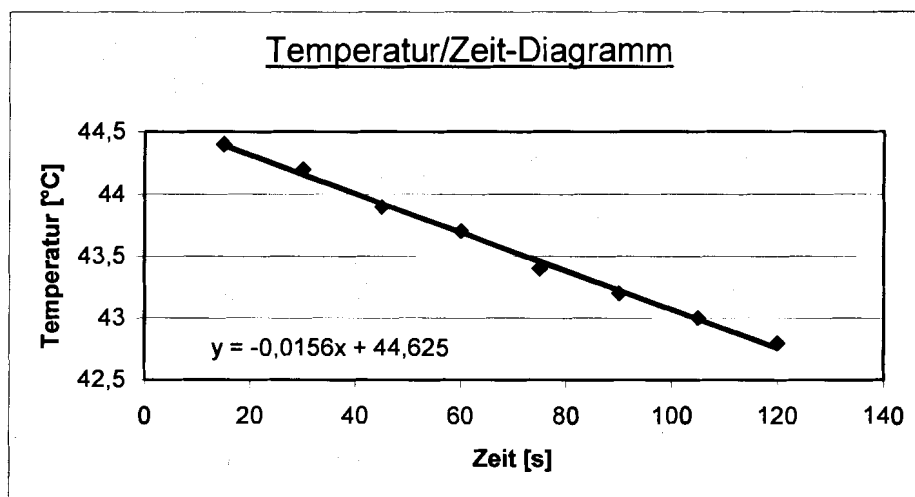


Abbildung 6

Temperatur/Zeit-Diagramm zu Versuch 1

Die Ausgangstemperatur betrug  $19,6\text{ °C}$  und durch Extrapolation der durch die ermittelten Werte erhaltenen Gerade erhalte ich einen maximalen Temperaturwert von  $44,6\text{ °C}$ .

Dadurch ergibt sich eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  von  $25\text{ °C}$ .

Aus der ermittelten Temperaturdifferenz  $\Delta T$  wird die freiwerdende Wärmemenge nach folgender Gleichung berechnet:

$$Q = -\Delta T \cdot [c_p(H_2O) \cdot m(H_2O) + c_p(Zn) \cdot m(Zn) + c_p(Cu) \cdot m(Cu)]$$

Gleichung 6

Hierbei bedeuten:

$c_p$ :	spezifische Wärmekapazität bei 20°C
$m(Cu)$ :	Masse des entstandenen Kupfers
$m(Zn)$ :	Masse des eingesetzten Zinks abzüglich des oxidierten Teils
$c_p(Cu)$ :	= 0,389 J/mol K
$c_p(Zn)$ :	= 0,385 J/mol K
$c_p(H_2O)$ :	= 4,19 J/mol K

Hier wird zur Vereinfachung angenommen, daß die Wärmekapazität der Salzlösung gleich der von Wasser ist. Dies ist zum einen zulässig, da sich die Wärmekapazitäten nicht sehr unterscheiden, und zum anderen deshalb, weil einerseits die Wärmekapazität von Wasser über der der Salzlösung liegt, andererseits aber die Dichte der Lösung größer ist.

Mit den eingesetzten Zahlenwerten erhält man dann:

$$Q = -25,0K \cdot [4,19 \cdot 100 + 0,389 \cdot 13,8 + 0,385 \cdot 3,2] J/K$$

$$= -10620,56J \quad 0,385 \cdot 11,8 + 0,389 \cdot 12$$

Gleichung 7

Für 3,2 g umgesetztes Metall errechnet sich eine Reaktionsenthalpie von -10620,56 J).

Die Umrechnung auf den molaren Formelumsatz entsprechend der Gleichung (5) führt zu folgendem Wert für die molare Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H = \frac{-10620,56J}{0,05mol} = -212,41kJ/mol$$

Gleichung 8

In der Literatur wird ein Wert für  $\Delta H$  von -216,96 kJ/mol angegeben.

Im folgenden findet eine Überprüfung der These, ob die im Daniell-Element freigesetzte elektrische Arbeit betragsmäßig der Enthalpie entspricht, mittels des nächsten Versuchs, statt.

### Versuch 2 Bestimmung der elektrischen Arbeit für das Element Zn/Cu

Diese Reaktion läßt sich ebenfalls durch Gleichung (5) beschreiben.

Versuchsdurchführung:

In ein Becherglas mit darin befindlicher Porzellanfritte wird in das innere der Fritte Zinksulfatlsg. und um die Fritte herum Kupfersulfat-Lösung, jeweils der Konzentrationen  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  gegeben und je ein Streifen des entsprechenden Metallblechs eingetaucht. Dann werden die Elektroden über ein hochohmiges Voltmeter verbunden und die Ruheklemmenspannung bestimmt. Es wird eine Spannung von etwa  $1,10 \text{ V}$  erwartet. Tatsächlich gemessen wurde eine Spannung von  $1,08 \text{ V}$ .

Auswertung:

Der Maximalbetrag der freigesetzten elektrischen Arbeit ergibt sich bei reversibler Prozeßführung, also bei verschwindend kleinem Stromfluß. Dabei werden Energieverluste wie z.B. Wärmeverluste durch Ionenwanderung im Elektrolyten minimiert. Die maximale elektrische Arbeit wird deshalb aus der Ruheklemmenspannung ermittelt. Sie ist gleich dem Produkt aus der Anzahl  $n$  der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen, der Faraday-Konstanten  $F$  und der Ruheklemmenspannung  $\Delta E$ .

$$W_{el} = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Gleichung 9

Hierbei bedeuten:

- $n$ : Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen
- $F$ : Faraday-Konstante
- $\Delta E$ : Ruheklemmenspannung

$$W_{el} = -296485 \text{ As} \cdot 1,08 \text{ V} = -208,41 \text{ kJ/mol}$$

Gleichung 10

Der expe  
 $\Delta G = -$

Faraday konstante:

Die Ladung von  
1 mol Elektronen

$$\cong 96500 \text{ C (Coulomb)}$$

$$\Rightarrow F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$$1 \text{ Joule} =$$

$$1 \text{ Watt} \cdot \text{sekunde}$$

$$1 \text{ Watt} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ A}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ J} = 1 \text{ A s} \cdot \text{V}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$$

Gegenüberstellung der ermittelten Werte der freiwerdenden Wärmeenergie und der freigesetzten elektrische Arbeit mit den Literaturwerten:

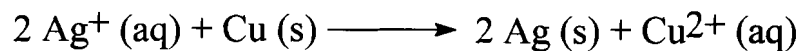
	Wärmeenergie	elektrische Arbeit
ermittelter Wert [kJ/mol]:	-212,41	-208,41
Literaturwert [kJ/mol]:	-216,96	-212,33

Vergleicht man nun den Energiebetrag, der als elektrische Arbeit freigesetzt wird, wenn die Reaktion in einer elektrochemischen Zelle durchgeführt wird, mit dem in Form von Wärmeenergie freiwerdenden Betrag, so zeigt sich, daß sich die Energien fast entsprechen. Die Schüler können diese Abweichungen auf eventuelle Meßungenauigkeiten zurückführen.

An dieser Stelle scheint es sinnvoll, die für dieses Daniell-Element zutreffende Hypothese der Gleichheit von  $\Delta H$  und  $W_{el}$  an einem anderen Beispiel zu überprüfen.

Betrachtet man hingegen die in einer Silber/Kupfer-Zelle ablaufende Reduktion der Silber-Ionen durch Kupfer, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Die Reduktion der Silber-Ionen durch Kupfer wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Gleichung 11

Die Gegenüberstellung der zu ermittelnden - und der Literaturwerte ergibt folgendes:

	Wärmeenergie	elektrische Arbeit
ermittelter Wert [kJ/mol]:	-142,1	-81,05
Literaturwert [kJ/mol]:	-147,50	-89,30

Wie hier recht deutlich zu erkennen, handelt es sich bei der Zink/Kupfer-Zelle also nur um einen Sonderfall und die Hypothese, daß die freiwerdende Wärmeenergie und die elektrische Arbeit vom Betrag her gleichgroß sein, erweist sich als falsch. Selbst dieser, wenn auch nur geringe Unterschied beruht nicht wie angenommen auf Meßungenauigkeiten, sondern es besteht in der Tat ein geringer Unterschied zwischen  $\Delta H$  und  $W_{el}$  für das Zn/Cu-Element.

Nun stellt sich allerdings die Frage nach dem Verbleib des fehlenden Energiebetrages? Nach dem Prinzip der Energieerhaltung muß diese Energiedifferenz in Form einer Erwärmung der Zelle bei der Entladung freigesetzt worden sein. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß die bei direktem Ablauf einer chemischen Reaktion freiwerdende Wärmeenergie quasi aus zwei Teilen zusammengesetzt sein muß:

Der eine Teil wird als elektrische Energie frei, wenn die Reaktion in einer galvanischen Zelle abläuft, der andere Teil wird - auch bei Ablauf in der Zelle - als Wärmeenergie frei, die zur Erwärmung der Zelle führt. Somit setzt sich die Enthalpie aus der elektrischen Arbeit und der in beiden Fällen umgesetzten Wärmemenge  $Q$  zusammen.

$$\Delta H = W_{el} + Q$$

Gleichung 12

Der Energiebetrag, der nur als Wärmeenergie frei wird und zur Erwärmung des Systems führt, wurde 1882 von *von Helmholtz* als gebundene Energie  $E_{geb}$  bezeichnet. Den anderen Teil, der in Form von elektrischer Energie freigesetzt wird und damit beliebig in jede andere Energieform umgewandelt werden kann, bezeichnete er als freie Energie  $E_{frei}$ .

Er schrieb:

*„Wenn wir nun bedenken, dass die chemischen Kräfte nicht blos Wärme, sondern auch andere Formen der Energie hervorbringen können, ..., so scheint es mir nicht fraglich, dass auch bei den chemischen Vorgängen die Scheidung zwischen dem freier Verwandlung in andere Arbeitsformen fähigen Theile ihrer Verwandtschaftskräfte und dem nur als Wärme erzeugbaren Theile vorgenommen werden muß. Ich werde mir erlauben, diese im folgenden kurzweg als die freie und die gebundene Energie zu bezeichnen.“*

Mit diesen Bezeichnungen lautet die Gleichung dann:

$$\Delta H = E_{frei} + E_{geb}$$

Gleichung 13

Ersetzt man nun die Freie Energie  $E_{frei}$  durch die Freie Enthalpie  $\Delta G$ , so ergibt sich:

$$\Delta H = \Delta G + E_{geb}$$

Gleichung 14

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß *von Helmholtz* damals anstelle der Enthalpie  $\Delta H$  die Energie  $\Delta U$  und statt der Freien Enthalpie  $\Delta G$  die Freie Energie  $\Delta F$  einführte. Doch heutzutage werden die Bezeichnungen  $\Delta H$  und  $\Delta G$  anstelle der von *von Helmholtz* eingeführten Bezeichnungen herangezogen. Der Grund dafür liegt darin, daß es in der Regel praktischer ist, Energieänderungen bei konstantem Druck als bei konstantem Volumen zu betrachten.  $\Delta G$  und  $\Delta H$  stehen in der selben Beziehung wie  $\Delta F$  und  $\Delta U$ .

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

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \quad (V \text{ const})$$

bzw.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (P \text{ const})$$

Gleichung 15

Im Jahre 1882 revidierte er allerdings seine Aussage:

*„... die beim Übergang von dem ... Anfangszustande zu dem ... Endzustande abgegebene Wärme [beträgt] Q. ... Die freie [elektrische] Arbeit ... ist davon wesentlich verschieden. ... und kann also nicht ... durch blosse Bestimmung der gesamten Wärmeentwicklung gefunden werden.“*

Bei den bislang betrachteten Reaktionen verhält es sich so, daß nur ein Teil der bei direktem Ablauf der Reaktion in Form von Wärme freiwerdenden Energie in jede andere Energieform umwandelbar ist und daß auch bei Freisetzung von elektrischer Energie ein gewisser Teil der Energie als Wärmeenergie frei wird und somit zur Erwärmung des Systems führt.

Es stellt sich nun die Frage, von welchen Parametern dieser „Verlust“ abhängig ist, um dann beispielsweise durch entsprechende Auswahl der Bedingungen die „Ausbeute“ an elektrischer Energie zu erhöhen.

Die bislang hergeleitete Formel

$$\Delta H = \Delta G + E_{\text{geb}}$$

Gleichung 16

kommt der Gibbs-Helmholtz-Gleichung schon sehr nahe. Sie muß allerdings noch dahingehend erweitert werden, daß der bislang als gebundene Energie bezeichnete Term durch das Produkt aus Entropiedifferenz und Temperatur ersetzt wird.

Damit ist dann auch die Frage, von welchen Parametern die Differenz zwischen  $\Delta G$  und  $\Delta H$  abhängig ist, beantwortet.

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann aus der Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie und damit der Ruheklemmenspannung der galvanischen Zelle abgeleitet werden.

Die Temperaturabhängigkeit hätte dann Konsequenzen auf die bislang entwickelte Gleichung:

$$\Delta H = \Delta G + E_{\text{geb}}$$

Gleichung 17

Wenn nämlich die Ruheklemmenspannung eine Funktion der Temperatur ist, dann ist es auch  $\Delta G$ . Da die Enthalpie  $\Delta H$  zumindest in weiten Bereichen temperaturunabhängig ist, kann das nur bedeuten, daß die gebundene Energie temperaturabhängig ist.

Es gilt nun zu überprüfen, ob die Ruheklemmenspannung wirklich temperaturabhängig ist, und wenn ja, welche Abhängigkeit von der Temperatur besteht.

Die Untersuchung der von *von Helmholtz* betrachteten Zelle bietet sich hier allerdings nicht an, sondern man betrachtet die Temperaturabhängigkeit der Silber/Kupfer-Zelle, insbesondere auch deshalb, da bei der hier ablaufenden Reaktion eine recht große Differenz zwischen  $\Delta G$  und  $\Delta H$  festzustellen sein wird.

*Versuch 3 Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie der Reaktion von Silber Ionen mit Kupfer (wurde im Vortrag nur vorgestellt und nicht durchgeführt)*

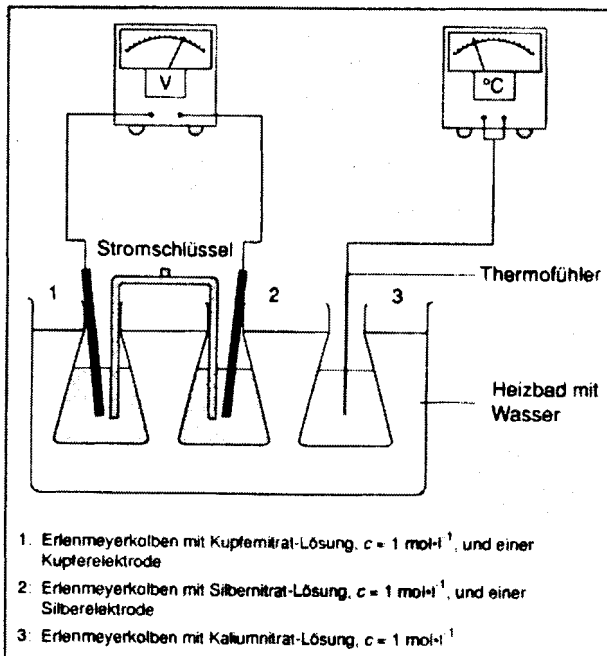


Abbildung 7

Versuchsaufbau zu Versuch 3

$R = 10 \text{ M } \Omega$ , werden die Elektroden verbunden. Nun wird die Temperatur des Heizbades kontinuierlich bis auf ca.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht. Immer, wenn sich die Spannung um  $1 \text{ mV}$  ändert, wird die Temperatur abgelesen und notiert.

Chemikalien:

Silbernitrat (ätzend, C; brandfördernd, O), Kupfernitratlösung (mindergiftig, Xn), Kaliumnitrat (brandfördernd, O), Silber- und Kupferblech.

Durchführung:

Drei kleine Erlenmeyerkolben werden in ein Heizbad gehängt. In einen Erlenmeyerkolben wird Silbernitrat-Lösung,  $c = 1 \text{ mol/l}$ , gegeben und ein Silberblech hineingestellt. In den zweiten Kolben wird etwa die gleiche Menge Kupfernitratlösung,  $c = 1 \text{ mol/l}$  gegeben und ein Kupferblech eingestellt. Mit einem mit Kaliumnitrat-Lösung der gleichen Konzentration gefüllten Stromschlüssel wird eine Elektrolytbrücke hergestellt. Über ein Voltmeter mit hohem Innenwiderstand,

Es wurden folgende in Spalte 1 und 2 dargestellte Zahlenwerte ermittelt und  $\Delta G$  daraus berechnet:

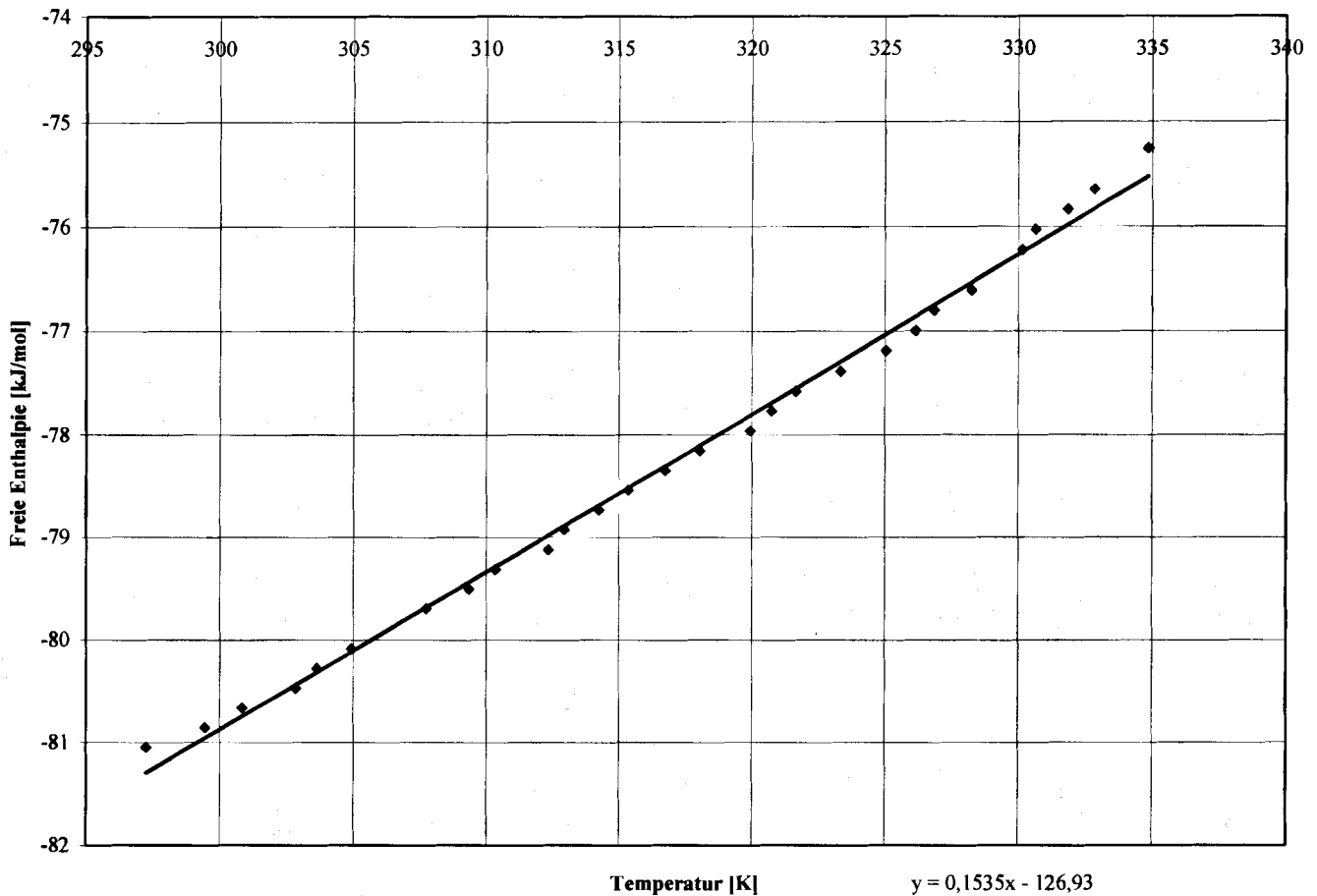
Temperatur [°C]	U [V]	Temperatur [K]	$\Delta G$ [kJ/mol]
24,1	0,420	297,250	-81,047
26,3	0,419	299,450	-80,854
27,7	0,418	300,850	-80,661
29,7	0,417	302,850	-80,468
30,5	0,416	303,650	-80,276
31,8	0,415	304,950	-80,083
34,6	0,413	307,750	-79,697
36,2	0,412	309,350	-79,504
37,2	0,411	310,350	-79,311
39,2	0,410	312,350	-79,118
39,8	0,409	312,950	-78,925
41,1	0,408	314,250	-78,732
42,2	0,407	315,350	-78,539
43,6	0,406	316,750	-78,346
44,9	0,405	318,050	-78,153
46,8	0,404	319,950	-77,960
47,6	0,403	320,750	-77,767
48,5	0,402	321,650	-77,574
50,2	0,401	323,350	-77,381
51,9	0,400	325,050	-77,188
53	0,399	326,150	-76,995
53,7	0,398	326,850	-76,802
55,1	0,397	328,250	-76,609
57	0,395	330,150	-76,223
57,5	0,394	330,650	-76,030
58,7	0,393	331,850	-75,837
59,7	0,392	332,850	-75,644
61,7	0,390	334,850	-75,258

Mit  $\Delta G = -2 \cdot 96485 \cdot U / 1000$

Tabelle 1

Meßwerte aus Versuch 3

### Freie Enthalpie/Temperatur-Diagramm



#### Auswertung:

Für die weitere Auswertung ist es sinnvoll, aus den Werten der Ruhespannung die Freie Enthalpie zu berechnen und in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Diagramm einzutragen.

Die graphische Darstellung zeigt deutlich, daß  $\Delta G$  eine Funktion der Temperatur ist und daß die Abhängigkeit linear ist. Diese lineare Abhängigkeit ist natürlich nur für begrenzte Temperaturbereiche, in denen die Entropiedifferenz als konstant betrachtet werden kann, gegeben, wie im Fall des beschriebenen Experimentes. Nähere Aufschlüsse darüber, wie die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie und der gebundenen Energie genau aussieht, sollten aufgrund der zugehörigen Geradengleichung zu finden sein.

Die Geradengleichung wird in der Regel folgendermaßen formuliert:

$$y = m \cdot x + b$$

Gleichung 18

wobei  $m$  die Steigung der Geraden und  $b$  der  $y$ -Achsenabschnitt ist. Die zu den experimentell ermittelten Wertepaaren gehörige Gleichung kann zum einen mit Hilfe der Linearen Regression, berechnet werden. Andererseits ist es aber auch möglich, die Ausgleichsgerade zeichnerisch zu finden und die Steigung dieser Geraden abzulesen. Der  $y$ -Achsenabschnitt kann dann am einfachsten dadurch ermittelt werden, daß ein Wertepaar eines Punktes auf der Geraden in die Gleichung, in die bereits die Steigung aufgenommen wurde, eingesetzt und dann der  $y$ -Achsenabschnitt berechnet wird. Die so ermittelte Geradengleichung lautet für die betrachtete Kupfer/Silber-Zelle:

$$y = 0,1535 \cdot x - 126,93$$

Gleichung 19

bezogen auf die Kupfer/Silber Zelle:

$$\Delta G = \frac{-126,93 \text{ kJ}}{\text{mol}} + T \cdot \frac{0,1535 \text{ kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Gleichung 20

Die graphische Darstellung zeigt deutlich, daß  $\Delta G$  eine Funktion der Temperatur ist und daß die Abhängigkeit linear ist (allerdings nur für bestimmte Temperaturbereiche, in denen die Entropiedifferenz als konstant betrachtet werden kann). Bei der Betrachtung dieser Geradengleichung fällt auf, daß neben der Temperatur zwei energetische Größen mit unterschiedlichen Einheiten auftreten. Die eine Größe hat die Einheit einer Energie und der ermittelte Wert entspricht tatsächlich dem experimentell bestimmten Wert der Enthalpie  $\Delta H$ , auch wenn die ermittelten Werte nicht sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen der Silber/Kupfer Zelle übereinstimmen. Man erinnere sich:

	Wärmeenergie	elektrische Arbeit
ermittelter Wert [kJ/mol]:	-142,1	-81,05
Literaturwert [kJ/mol]:	-147,50	-89,30
zeichnerischer Wert [kJ/mol]	-126,93	

Aus den experimentellen Ergebnissen kann mit der Einschränkung der experimentellen Abweichung auf die Gibbs-Helmholtz-Gleichung geschlossen werden:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot m$$

bzw. wenn  $m = -\Delta S$

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

Gleichung 21

Nun kann das Symbol  $\Delta S$  eingeführt werden. Die Entropie  $\Delta S$  ist an dieser Stelle allerdings lediglich eine neue energetische Größe, die zuerst nur einen Proportionalitätsfaktor darstellt.

Die Triebkraft chemischer Reaktionen:

Ausgehend von der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann dann die Triebkraft chemischer Reaktionen diskutiert werden. Die Freie Enthalpie, die mit  $\Delta H$  und  $\Delta S$  in Beziehung steht, kann bei einer Reaktion ohne äußere Einwirkung nicht zunehmen. Denn ein wachsender Wert der Freien Enthalpie, also ein positiver Wert für  $\Delta G$  würde bedeuten, daß Arbeit investiert werden müßte. Insofern ließe die Reaktion dann nicht freiwillig ab.

→ Reaktionen laufen nur dann spontan ab, wenn die Freie Enthalpie abnimmt, also  $\Delta G$  negativ ist; dies ist gleichbedeutend damit, daß durch die Reaktion Arbeit verrichtet werden kann.

Hierbei sollte deutlich werden, daß die Entropie wie die Enthalpie entscheidend für den Ablauf einer chemischen Reaktion ist.

Diese Überlegungen zur Triebkraft chemischer Reaktionen sind an die Überlegungen von von Helmholtz aus dem Jahre 1882 angelehnt:

*„... ohne Zutritt reversibler äußerer Arbeitsäquivalente ... [kann] ein mit der Zeit ... wachsender positiver Werth von ...[ $\Delta G$ ] nicht eintreten .... Das Beharren in dem gegebenen Zustande würde also gesichert sein, wenn für alle möglicherweise eintretenden Veränderungen der Parameter bei der zeitweiligen Temperatur: [ $\Delta G > 0$  wäre.]“*

Er legte zudem dar, daß durch Erhöhung der Temperatur Reaktionen ermöglicht werden, die bei niedrigen Temperaturen nicht möglich sind. Dies liegt daran, daß bei höheren Temperaturen der mit negativem Vorzeichen auftretende Term

$$T \cdot \Delta S$$

Gleichung 22

den positiven Wert  $\Delta H$  überwiegt.

Zu diesem Sachverhalt schrieb von Helmholtz:

„Wenn durch Steigerung der Temperatur ein Punkt erreicht werden kann, wo  $[\Delta G]$  durch Null in negative Werte überzugehen anfinge, so würde bei chemischen Verbindungen hier das Phänomen der Dissociation eintreten.“

### Versuch 4 Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von Distickstofftetraoxid in Stickstoffdioxid

Geräte: 3 Reagenzgläser, Eiswasser, siedendes Wasser, Bechergläser

Chemikalien: Kupferspäne, Salpetersäure (w = ca. 65%, C)

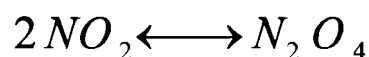
Durchführung: Stickstoffdioxid wird aus Kupferspänen und konzentrierter Salpetersäure hergestellt und in Reagenzgläser eingeschmolzen. Man läßt auf in einer Saugflasche befindliche Kupferspäne aus einem Tropftrichter Salpetersäure tropfen. Das entstandene braune Stickstoffdioxid leitet man in Reagenzgläser, in deren oberen Teil man vorher eine Verengung eingeschmolzen hat und schmilzt an der Verengung zu. Nun wird ein Reagenzglas in siedendes -, eines in Eiswasser und ein weiteres wird bei Raumtemperatur belassen.

Beobachtung: Die zuerst gleiche Braunfärbung der Gase in den Reagenzgläsern unterscheidet sich nun. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  ist eine nur sehr schwache Braunfärbung zu erkennen, während bei  $100^{\circ}\text{C}$  eine sehr intensive Braunfärbung zu erkennen ist.

$$\Delta H = 58,071 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = 5,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S = 176 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



Gleichung 23

Ergebnis: Bei Temperaturerhöhung wird zunehmend das braune Stickstoffdioxid gebildet, obwohl  $\Delta H$  für diese Reaktion positiv ist. Der Grund dafür, daß die Reaktion dennoch freiwillig abläuft,  $\Delta G$  also negativ sein muß, liegt darin, daß die Entropieänderung  $\Delta S$  für die Bildung von Stickstoffdioxid positiv ist. Bei ausreichend hoher Temperatur überwiegt dann der negative  $T \cdot \Delta S$ -Term den positiven Wert für  $\Delta H$ , so daß  $\Delta G$  insgesamt negativ ist.

### 3. Vorstellung der Entropie nach Kecki

Die Entropie ist bislang nur als Proportionalitätsfaktor bekannt. Wird diese Größe mit der Temperatur multipliziert, so ergibt sich eine Größe mit der Einheit einer Energie und dieses Produkt stellt die Differenz zwischen der Enthalpie und der Freien Enthalpie dar, eben die gebundene Energie.

Nun gilt es, noch eine Vorstellung von der Entropie zu bekommen.

Häufig wird die Entropie als Maß für die Unordnung eines Systems angesehen. Zunahme der Entropie impliziert eine Zunahme des ungeordneten Zustandes, welcher günstiger ist und somit angestrebt wird. Boltzmann brachte die Entropie mit der Wahrscheinlichkeit in Verbindung, es blieb allerdings offen, mit welcher Wahrscheinlichkeit.

In letzter Zeit findet ein Modell des polnischen Physikochemiker Kecki immer mehr Verwendung. Nach Kecki ist die Entropie das Maß für die Vielfältigkeit der Energieverteilung. Hiernach ist die Besetzung der Energieniveaus entscheidend für die Entropie. Es steht die energetische und nicht die räumliche Verteilung im Vordergrund. Entropie stellt in diesem Zusammenhang die größte Schwierigkeit beim Verstehen energetischer Größen dar. Die Interpretation von Enthalpie und Freier Enthalpie ist relativ einfach, die Enthalpie als die freigesetzte Wärme und die Freie Enthalpie als der Energiebetrag, der in andere Energieformen frei verwandelbar ist und durch den somit Arbeit verrichtet werden kann. Es stellt sich die Frage, ob die Entropie in der Schule eingehender behandelt werden sollte, oder ob man sich damit begnügen kann, daß es sich bei der Entropieänderung  $\Delta S$  um eine für die jeweilige Reaktion konstante Größe handelt. Die Entropie stellt multipliziert mit der Temperatur, die Differenz zwischen  $\Delta G$  und  $\Delta H$ , eben die gebundene Energie dar. Wird die Entropie behandelt, so ist an dieser Stelle allerdings auf die Unzulänglichkeiten des Modells, das die Entropie als Maß der Unordnung beschreibt, hinzuweisen.

Im Jahre 1974 erfolgte bereits eine grundlegende Bearbeitung des Begriffs Entropie an der Universität Tübingen. Die Autoren hatten darin die Entropie als ein Maß für die Realisierungsmöglichkeiten eines Zustandes des Systems definiert und mit den Energieniveaus der quantisierten Inneren Energie verbunden. Diese Ausführungen haben sich allerdings in Deutschland kaum durchgesetzt.

Um den Sinn der Entropie zu begreifen, muß man zuerst mit der Energie und der Frage, wo sie sich befindet beginnen.

**Außere Energie:** sie ist in der Bewegung des ganzen Systems gegenüber seiner Umgebung (kinetische Energie) und in dem Einwirken der Felder der Umgebung (elektrisches, magnetisches, Gravitationsfeld) auf das ganze System enthalten.

**Innere Energie:** sie ist für die chemischen Prozesse ausschlaggebend und ergibt sich aus der Bewegung der Mikroteilchen, d. h. der Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen, Protonen und Neutronen (kinetische Energie) und dem Einwirken der Felder (elektrisch, magnetisch) auf die Mikroteilchen.

Die Innere Energie besteht aus folgenden Energieformen der individuellen Teilchen, die das makroskopische System bilden.:

- Translationsenergie
- Rotationsenergie
- Schwingungsenergie
- Elektronenenergie
- Kernenergie

Die Bindungsenergie zählt allerdings nicht wie oft behauptet wird zu den Inneren Energien. Die (negative) Bindungsenergie ist die Energie, die das Molekül an die Umgebung abgibt, wenn eine Bindung gebildet wird, d. h. sie wird vom System abgegeben und steckt nicht im System.

Alle Arten der Inneren Energie sind quantisiert. Selbst die Translationsenergie ist quantisiert und die Abstände  $\Delta U$  zwischen den Translationsniveaus sind der Masse  $m$  der Moleküle umgekehrt proportional was nach dem quantenmechanischen Modell des Teilchens im Kasten mit der Seitenlänge  $a$  berechnet wird. Dieses  $a$  kann als Länge des freien Weges des Moleküls betrachtet werden.

$$\Delta U \sim \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot a^2}$$

Gleichung 24

Energieart	Energie [J] / Molekül]
Kernenergie	$10^{-15}$
Elektronenenergie	$10^{-18}$
Schwingungsenergie	$10^{-20}$
Rotationsenergie	$10^{-21}$
Translationsenergie	$10^{-25}$

Man muß sich aber auch über das nullte Niveau  $U_0$  Klarheit verschaffen, denn es bedeutet nicht, daß die Energie gleich Null ist. Vielmehr enthält das System noch die potentielle Energie der Schwingungen und die potentielle Elektronen- und Kern-Energie.

Die Energie des nullten Niveaus  $U_0$  bleibt so lange unverändert, wie das Molekül (Atom/Kern) existiert. Wenn eine Dissoziation des Moleküls (Atoms/Kerns) stattfindet, wird ein entsprechender Teil der nullten Energie in die Translationsenergie der Dissoziationsfragmente umgewandelt und es entstehen die neuen Schemata der Energieniveaus mit den neuen nullten Niveaus  $U_0$  der Dissoziationsprodukte.

Während der Zusammenstöße wird die Energie zwischen den Molekülen ausgetauscht und von einer zur anderen Art verändert. Auf diese Art und Weise werden die

Energieniveaus verschiedener Art von Molekülen besetzt. Über die Besetzung der Energieniveaus entscheidet die Boltzmann-Statistik.  
Im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\frac{n_{\text{höher}}}{n_{\text{niedriger}}} = e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_h}{n_n} = e^{-\frac{\Delta U'}{RT}}$$

Gleichung 25

wobei  $\Delta U$  der Abstand der gewählten Niveaus ist ( $\Delta U' = N_A \cdot \Delta U$ ,  $N_A =$  Avogadro-Zahl,

$k =$  Boltzmann-Konstante,  $R =$  Gaskonstante,  $T =$  absolute Temperatur).

Dabei ist es sehr wichtig, daß die Energieniveaus „höher“ und „niedriger“ beliebig gewählt werden können.

Bei einer Temperatur  $T = 0$  befinden sich alle Moleküle in dem niedrigsten nullten Niveau. Bei einem Anstieg der Temperatur gehen immer mehr Moleküle in höhere Energieniveaus über, bis bei einer Temperatur  $T = \infty$  alle Niveaus gleichmäßig besetzt sind.

Art der Energie	Typischer Abstand $\Delta U$ in J pro Molekül	Temperatur bei			
		77 K	300 K	$10^4$ K (Sonnenoberfläche)	$10^8$ K (Sonneninneres)
Translation	$10^{-25}$	1	1	1	1
Rotation	$10^{-21}$	0,4	0,8	1	1
Schwingung	$10^{-20}$	$10^{-4}$	0,09	0,9	1
Elektronen-	$10^{-18}$	$10^{-409}$	$10^{-105}$	$10^{-3}$	1
Kern-	$10^{-15}$	$10^{-4 \cdot 10^5}$	$10^{-10^5}$	$10^{-3 \cdot 10^5}$	0,5

Tabelle 2 Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Niveaus bei unterschiedlichen Temperaturen

Nun kann man der Frage der Verteilung der Energie auf die verschiedenen Niveaus nachgehen.

Darüber entscheidet die Entropie.

Die Entropie ist ein Maß für die Vielfältigkeit der Energieverteilung über die Niveaus. Je mehr Niveaus besetzt sind, desto größer ist die Entropie. Die Temperatur ist nicht die Triebkraft der Reaktionen sondern sie beschreibt als passiver Parameter die Besetzung der Energieniveaus und die Energieänderung betreibt die Prozesse.

Bei einer Temperatur  $T = 0 \text{ K}$  sind alle Moleküle in dem niedrigsten Energieniveau. Wenn dem System Wärmeenergie zugeführt wird, gehen die Moleküle unter Einhaltung der Boltzmann-Statistik zu höheren Niveaus über.

Die thermodynamische Zustandswahrscheinlichkeit  $\Omega$  beträgt

$$\Omega = \frac{n!}{n_i!}$$

Gleichung 26

wobei  $n$  die Zahl aller Moleküle und  $n_i$  die Anzahl der Moleküle auf dem  $i$ -ten Energieniveau ist. Nur besetzte Niveaus bestimmen den Wert von  $\Omega$ .

Nach der Boltzmann-Formel der statistischen Thermodynamik  $S = k \cdot \ln \Omega$  ist bei der Temperatur  $T = 0 \text{ K}$ , wenn sich alle Moleküle auf dem untersten Niveau befinden,  $\Omega = 1$ , und  $S = 0$ . Entropie besitzt ihre Gültigkeit eigentlich nur für sehr große Systeme mit einer Größenordnung von  $10^{20}$  Molekülen im System. In kleineren Systemen verliert sie ihren physikalischen Sinn.

Um Werte und Änderungen der Entropie voraussagen zu können, gilt es zwei einfache Regeln zu beachten:

1. Die Entropie wächst mit steigender Temperatur, d. h. mit der zunehmenden Zahl der besetzten Niveaus.
2. In zwei Systemen mit derselben Anzahl Molekülen und bei derselben Temperatur, hat das System mit den dichter gelegenen Energieniveaus die größere Entropie.

Entropie(Energie der chemischen Reaktion)

Bei einer chemischen Reaktion haben Produkte und Edukte jeweils ihre eigenen Energieniveaus. Bei Kontakt der Reaktanden werden alle Niveaus der Edukte und Produkte entsprechend der Boltzmann-Statistik bestückt.

Wie bekannt gibt es zwei Triebkräfte für die chemische Reaktion:

- Energietriebkraft, die das System zum kleinstmöglichen Energiegehalt führt
- Entropietriebkraft, die das System zur größtmöglichen Entropie verschiebt

Die erste wirkt sich bei niedrigen Temperaturen aus, die zweite bei höheren. Insgesamt bedeutet das, daß sich das thermodynamische Potential (die Freie Energie bzw. die Freie Enthalpie) im Verlaufe der Reaktion erniedrigt.

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \quad (V \text{ const})$$

bzw.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (P \text{ const})$$

Gleichung 27

Diese beiden Triebkräfte sind entgegengesetzt, weil ein Anstieg der Entropie eine Zufuhr von Energie zu dem System oder den Verbleib der Energie im System verlangt. Ein Gleichgewicht wird erreicht, wenn diese entgegengesetzten Triebkräfte gleich werden und  $\Delta F$  bzw.  $\Delta G$  den Wert Null erreichen.

## 4. Möglichkeiten der Energiedarstellung und -umwandlung

### *Versuch 5 Modellversuch zur Darstellung und Umwandlung von Energie*

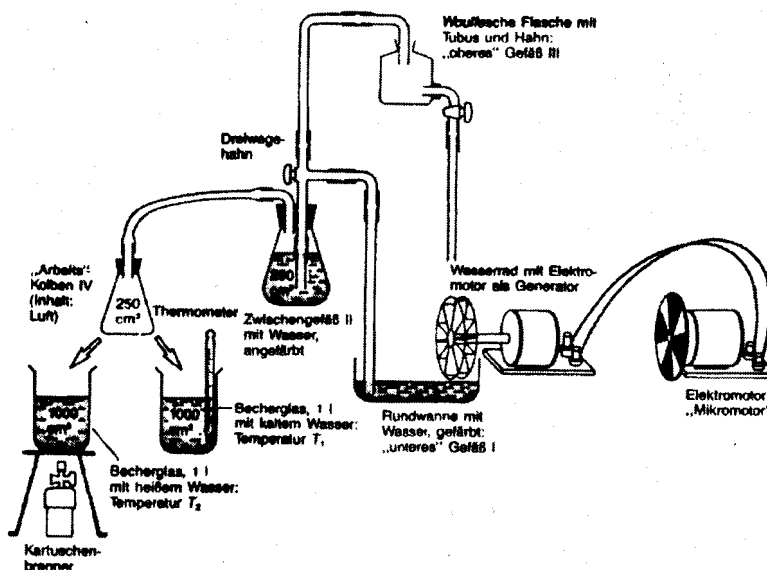


Abbildung 8

### Versuchsaufbau Versuch 5

Mit der folgenden Apparatur kann man Energiearten und ihre Umwandlungen veranschaulichen. Man kann mit ihr die Energie als Größe, die bei Prozessen/Vorgängen ausgetauscht wird, die aber auch in einem System gespeichert (chemische Energie) sein kann, aufzeigen. Der Begriff „chemische Energie kann mittels einer Abfolge von Energiearten, in die „chemische Energie“ umgewandelt werden kann, verdeutlicht werden.

Sie kann ferner dazu herangezogen werden die Freie Energie als Differenz der Energie, die zur Umwandlungsapparatur hinein und hinausfließt. Weiterhin ist sie dazu in der Lage, aufzuzeigen, daß eine Wärmekraftmaschine ohne ein Reservoir niedrigerer Temperatur, in das die Temperatur hineinfließen kann, unmöglich ist.

1. Wasser wird vom mittleren Gefäß II zum oberen Gefäß III „hochgehoben“. Dazu muß der Dreiwegehahn an Gefäß II auf Durchgang von II nach III stehen. Der Arbeitskolben IV mit einem Tropfen Ethanol wird in das heiße Wasser eingetaucht. Sowohl das verdampfende Ethanol (Phasenübergang) als auch die eingeschlossene Luft dehnen sich aus und fördern eine Wasserportion von Gefäß II nach Gefäß III (Volumenarbeit).
2. Im nächsten Schritt wird Wasser vom unteren Gefäß I in das mittlere Gefäß II „hochgehoben“. Dazu wird der Dreiwegehahn an Gefäß II so umgestellt, daß die obere Wassersäule nicht ablaufen kann. Der Arbeitskolben IV wird in das Eisbad getaucht und aufgrund der Abkühlung des Arbeitskolbens die mit einer Volumenabnahme verbunden ist wird eine Wasserportion von Gefäß I nach Gefäß II gefördert. Die Temperatur  $T$  des kalten „Reservoirs“ wird vor und nach dem Eintauchen gemessen.  
→ Das Wasser wird wärmer, da die Abwärme  $Q$  hineingeflossen ist.
3. Das Wasser aus Gefäß III kann auf ein Wasserrad fallen gelassen werden, auf dessen Achse ein Generator sitzt. Dieser Generator ist mit einem Elektromotor verbunden, den er antreibt.

Dabei geschieht im einzelnen folgendes:

- ⌘ Bei der Verbrennung des Gases mit Luftsauerstoff wird die chemische Energie der Ausgangsstoffe in Wärme umgewandelt. (Chemische Energie (Reaktionsenthalpie))
- ⌘ Verbrennungswärme, die sich bei vollständiger Verbrennung des Stoffes im Standardzustand ergibt (Wärmeenergie (kinetische Energie der Teilchen in der Flamme))
- ⌘ Wärmeübergang von der Flamme auf das Becherglas und das Wasser → Temperaturerhöhung des Wassers, wobei die Temperaturerhöhung einer Erhöhung der kinetischen Energie der gegeneinander beweglichen Wasserteilchen entspricht (Kinetische Energie der Wasserteilchen).
- ⌘ Bei Eintauchen des Arbeitskolbens Wärmeübergang auf das geschlossene System und als Folge der ansteigenden Temperatur erhöht sich das Volumen (Kinetische Energie der Gasteilchen).
- ⌘ 1. Schritt: Der erwärmte Inhalt des Arbeitskolbens hebt eine Wasserportion von Gefäß II in Gefäß III. Das System leistet Volumenarbeit gegen den äußeren Luftdruck und den hydrostatischen Druck der Wassersäule bis die Temperatur des Gases gleich der des heißen Wassers ist (Volumenarbeit des Systems).
- ⌘ Die auf dem höheren Niveau befindliche Wasserportion besitzt dann Lageenergie.
- ⌘ 2. Schritt: Um mit dem Arbeitskolben weitere Energie umwandeln zu können, muß er wieder in seinen Ausgangszustand zurückgebracht werden, was hier durch Abkühlung im Eisbad geschieht (Wärmeenergie (Kinetische Energie der Gasteilchen)).
- ⌘ Die Gasteilchen geben kinetische Energie an die Wassermoleküle ab. Die Temperatur des Arbeitskolbens sinkt, die des Kühlwassers steigt (Kinetische Energie der Wassermoleküle). Im Arbeitskolben verringert sich der Druck.
- ⌘ Der äußere Luftdruck verrichtet Volumenarbeit an dem System und hebt eine Wasserportion vom unteren Gefäß I ins mittlere Gefäß II. Das Gasvolumen im Inneren des Systems kann sich verkleinern (Volumenarbeit von außen am System).

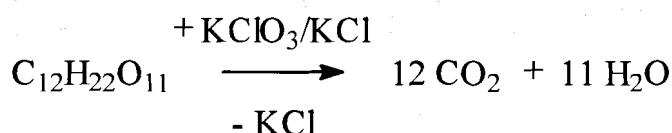
- ⌘ Durch das Heben der Wasserportion besitzt diese Lageenergie (Lageenergie).
- ⌘ Entweder wieder von vorne → Wärmekraftmaschine oder Fortsetzung der Umwandlungskette
- ⌘ Das in Gefäß III befindliche Wasser läßt man auf ein Wasserrad auffallen, auf dessen Achse ein Generator sitzt der mit einem Elektromotor verbunden ist und diesen in Bewegung setzt (Umwandlung von Lageenergie über Bewegungsenergie über Elektrische Energie in Bewegungsenergie).

### Versuch 6 Energiegehalt von Süßigkeiten:

Da bei der Betrachtung des Energiebegriffes der Aspekt der Ernährung oftmals vernachlässigt wird, möchte ich anhand eines Beispiels den Energiegehalt von Süßigkeiten veranschaulichen. Dies soll am Beispiel der allseits so beliebten Gummibärchen geschehen. Mit der Nahrung und insbesondere in Form von Süßigkeiten werden oftmals Energiemengen aufgenommen, die weit über dem eigentlichen Bedarf liegen und sich dann in den so unschönen und unvorteilhaften „Pölsterchen“ ablagern.

Zucker allein brennt nicht, da er eine extrem hohe Aktivierungsenergie besitzt. Bringt man allerdings einen Katalysator ins Spiel, so verbrennt auch das Gummibärchen, das zum größten Teil aus Zucker besteht, in einem wahrhaft flammenden Inferno unter schrecklichem Heulen.

Als Katalysator dient hier eine Kaliumchlorat/Kaliumchlorid-Schmelze im Verhältnis 1/1.



Gleichung 28

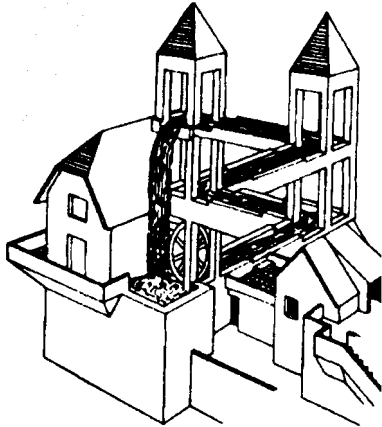
Der Energiegehalt eines gemeinen, von Thomas G. in der Werbung angepriesenen Gummibärchens beträgt 14,3 kJ/g. Das macht bei einer ungefähren Masse von ca. 3 g 43 kJ/Gummibär aus.

Um noch einen gewissen Eindruck zu erhalten, was man mit der aus einer bestimmten Anzahl an Gummibären (8) gewinnbaren Energie alles machen könnte, hier noch folgende Angaben.

Mit der aus 8 Gummibären gewinnbaren Energie kann man:

- ⌘ 6 Minuten joggen
- ⌘ 10 Minuten radfahren
- ⌘ 15 Minuten zügig gehen
- ⌘ 1,5 h schlafen
- ⌘ ein Auto 7 sec. mit einer Geschwindigkeit von 80 km/h fahren
- ⌘ eine 60 Watt Glühbirne für 1,5 h leuchten lassen





Schließen möchte ich mit einer Zeichnung von Mauritius Escher, bei deren Realisierung es keinerlei Probleme mit der Energieversorgung geben würde.

Abbildung 9

Nach Mauritius Escher

## Literaturliste:

- ∞ Brandl, H.: Ein Gummibärchen im „flammenden Inferno“, In: Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 5/44 (1995)
- ∞ CD Römpp Chemielexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995
- ∞ Duit, R.: Energievorstellungen, In: Naturwissenschaften im Unterricht - Physik/Chemie 34 (1986), S. 7-9
- ∞ Duit, R.: Sollte man Energie als quasi-materielles Etwas veranschaulichen, In: Praxis der Naturwissenschaften Physik 3/36 (1987), S. 27-29
- ∞ Duit, R.: Unterricht über Energie – Ziele Lernschwierigkeiten, Wege, In: Praxis der Naturwissenschaften Physik 3/36 (1987), S. 41-43
- ∞ Duit, R.: Zur Elementarisierung des Energiebegriffs, In: Naturwissenschaften im Unterricht – Physik 2 (1991) S. 12-19
- ∞ Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie, Energie bei chemischen Reaktionen im einführenden Unterricht, Heft 4 (1993)
- ∞ Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, Energie – Experimente und Spiele, Heft 2/43, (1994)
- ∞ Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, Energie – Konzepte und Experimente, Heft 2/42 (1993)
- ∞ Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, Heft 7/36 (1987)