

Was taugt die Thermodynamik, die wir unterrichten?

Georg Job

Auf das richtige Werkzeug kommt es an.

Man kann mit einem Stein Nägel einschlagen und mit einem Schraubenzieher eine Konservendose aufbrechen. Nur sehr elegant ist das Verfahren nicht. Es reicht, um eine Kiste zu zimmern und um an den Inhalt der Büchse heranzukommen.

Man findet sich damit ab, wenn man glaubt, dass nichts Besseres verfügbar ist. Wer nie etwas anderes kennen gelernt hat, neigt dazu, diesen Zustand für unvermeidlich zu halten.



Gewusst wie!

Das Werkzeug allein tut es nicht. Man muss auch wissen, wie es zu handhaben ist, und man muss wissen, *was* man *womit* ausrichten kann. Für ein zielstrebiges Vorgehen ist ein klares Verständnis der Zusammenhänge unumgänglich. Alles unnötige Beiwerk erschwert den Überblick.

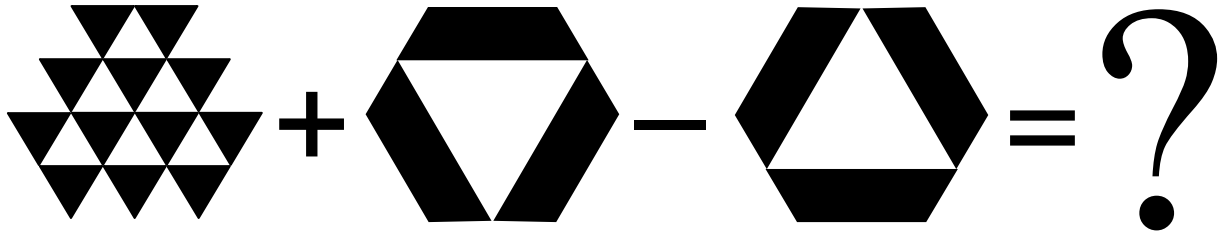
Wer den Mangel nicht empfindet, hat keinen Anlass, ihn zu beheben, wer eine Abhilfe für unmöglich hält, auch nicht.

Die nachfolgend gestellten fünf Aufgaben aus der Thermodynamik verfolgen das Ziel, sowohl auf Probleme als auch auf Auswege daraus aufmerksam zu machen

Inhalt

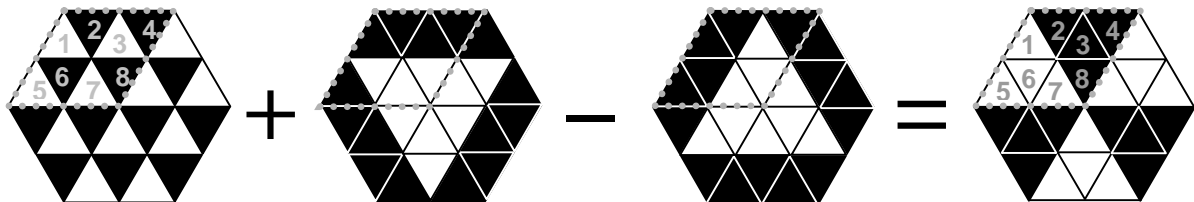
1.	Aufgabe: Wer sich verzettelt, verliert	1
	Lösung zu Aufgabe 1	1
	Bemerkungen	2
2.	Aufgabe: Dampfender Kaffee	3
	Lösung zu Aufgabe 2	3
	Bemerkungen	4
3.	Aufgabe: Irrt Le Chatelier?	5
	Lösung zu Aufgabe 3	5
	Bemerkungen	6
4.	Aufgabe: Arbeitende Ente	7
	Lösung zu Aufgabe 4	7
	Bemerkungen	8
5.	Aufgabe: Abwärme einer Brennstoffzelle	9
	Lösung zu Aufgabe 5	9
	Bemerkungen	10

1. Wer sich verzettelt, verliert! Dargestellt sind drei schwarz-weiße Figuren. Einem schwarzen Bildpunkt sei der Wert 1 zugeordnet, einem weißen der Wert 0. Addition und Subtraktion zweier Figuren bedeutet Addition und Subtraktion der Werte entsprechender Bildpunkte. Wie sieht die Endfigur aus?



Lösung zu Aufgabe 1

Man kann jede Figur in 24 gleich große Dreiecke zerlegt denken, die entweder schwarz (Wert 1) oder weiß (Wert 0) sind. Wegen der dreizähligen Symmetrie der Figuren kann man sich darüber hinaus auf die 8 Dreiecke in den gepunktet umrandeten Ausschnitten beschränken. Die 8 Dreiecke denken wir uns wie bei der Figur ganz links nummeriert. Dann liefert Addition bzw. Subtraktion der zugeordneten Werte unmittelbar das rechts dargestellte Ergebnis, z. B. für die Dreiecke: Nr.1: $0+1-1=0$, Nr.2: $1+1-1=1$, Nr.3: $0+1-0=1$ usw.



Bemerkung 1.1: Die Aufgabe ist ein grafisches Gegenstück zu dem aus der Chemie stammenden Problem, die Eigenschaften der „freien Enthalpie“ G zu erfassen. Diese Größe, die aus innerer Energie U , Volumenglied pV und Entropieglied TS zusammengesetzt wird, $U + pV - TS = G$, gilt in der Chemie als Schlüsselbegriff, wenn man verstehen will, was chemische Reaktionen antreibt.

Bemerkung 1.2: Obwohl Ausgangsfiguren und Verknüpfungsvorschrift einfach und anschaulich sind, ist es bei drei Teilbildern schon sehr mühevoll, die Endfigur ohne Zeichenhilfen allein in Gedanken zu konstruieren, und hoffnungslos, sie ohne solche konstruktiven Hilfen in den Ausgangsfiguren zu „erkennen“. Im Gegenteil, die Ausgangsfiguren *tarnen* wirksam die gesuchte Gestalt, weil sie die Aufmerksamkeit durch das Erkennen unwesentlicher Strukturen gefangen halten. Selbst wenn man die Endfigur bereits kennt, ist es schwierig, sich ohne Zeichnung davon zu überzeugen, dass die obige Konstruktionsvorschrift tatsächlich die behauptete Gestalt der Endfigur liefert.

Bemerkung 1.3: Vor ähnlichen Schwierigkeiten stehen wir, wenn wir die Eigenschaften der freien Enthalpie $U + pV - TS = G$ aus den Eigenschaften ihrer Komponenten herleiten und begreifen wollen. Dabei ist die Größe G nur eine Etappe auf einem Umweg zu einem direkt viel einfacher erreichbaren Ziel, den chemischen Potenzialen μ . Man könnte zwar leicht und besser ohne die freie Enthalpie auskommen, aber inzwischen ist sie zu einem Bestandteil jeder Darstellung der Thermodynamik aufgerückt, der so unverzichtbar ist, wie der Schlips für einen erfolgreichen Geschäftsmann. Wer daher in der Thermodynamik mitreden will, dem bleibt nichts anderes übrig, als zu lernen, wie man diesen Schlips bindet, auch wenn er einem das Atmen schwer macht.



Bemerkung 1.4: Für reine Stoffe stimmt das chem. Potenzial μ mit der molaren freien Enthalpie G_m überein:

$$\mu = G_m = H_m - TS_m.$$

Das verleitet zu der Auffassung, dass man sich die chemischen Potenziale aus den aufgeführten Komponenten zusammengesetzt zu denken hat, die man zuerst begriffen haben muss, ehe man hoffen kann, auch die Komposition daraus zu verstehen. Tatsächlich erschwert diese Art der Zerlegung das Verständnis enorm, weil sie zu Komponenten führt, die – von Ausnahmen abgesehen – zusammen komplizierter sind als die Größe, die man erklären will.

Zur Veranschaulichung mag ein Beispiel aus der statistischen Thermodynamik genügen: die Formeln zur Berechnung der Größen $\mu = G_m$, H_m und S_m für Parawasserstoff aus den quantenmechanischen Eigenschaften der H_2 -Moleküle. Dabei wollen wir uns der Kürze halber auf den Rotationsbeitrag $G_{m,r}$, $H_{m,r}$ und $S_{m,r}$ der Moleküle zu den fraglichen Größen beschränken. Das sind additive, durch die Drehbewegung der Moleküle verursachte Beiträge. Der Parameter Θ_r , der sich aus Atommasse und Bindungslänge berechnen lässt, ist die *charakteristische Rotationstemperatur*, bei der die Rotation „einzufrieren“ beginnt und schließlich ganz erlahmt, wenn $T \ll \Theta_r$ geworden ist. Es kommt nicht darauf an, die Formeln im Einzelnen zu verstehen, sondern es genügt, den bloßen Aufwand zu vergleichen, die Formeln hinzuschreiben oder zu lesen.

$$\begin{aligned} \mu_r &= -RT \ln(1 + 5e^{-6\Theta_r/T} + 9e^{-20\Theta_r/T} + \dots), \\ S_{m,r} &= R \left[\ln(1 + 5e^{-6\Theta_r/T} + 9e^{-20\Theta_r/T} + \dots) + \frac{\Theta_r}{T} \cdot \frac{30e^{-6\Theta_r/T} + 180e^{-20\Theta_r/T} + \dots}{1 + 5e^{-6\Theta_r/T} + 9e^{-20\Theta_r/T} + \dots} \right], \\ H_{m,r} &= R\Theta_r \frac{30e^{-6\Theta_r/T} + 180e^{-20\Theta_r/T} + \dots}{1 + 5e^{-6\Theta_r/T} + 9e^{-20\Theta_r/T} + \dots}. \end{aligned}$$

Offenbar ist hier die erste Formel, die für den Rotationsbeitrag zum chemischen Potenzial $\mu_r = G_{m,r}$, die einfachste. Aus ihr gewinnt man durch Ableiten nach T die Formel für die Entropie $S_{m,r} = -(\partial G_{m,r} / \partial T)_p = -d\mu_r/dT$ und dann schließlich die für die Enthalpie $H_{m,r} = G_{m,r} + TS_{m,r}$. Bei dieser Vorgehensweise erscheint die Enthalpie als die zusammengesetzte Größe, die erst über das chemische Potenzial zugänglich wird.

2.

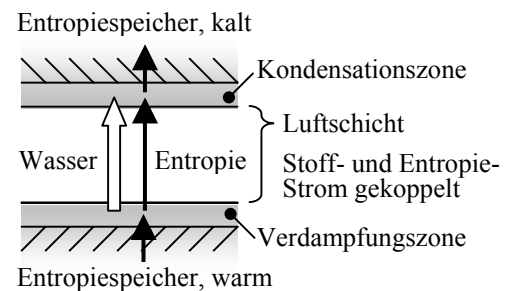


Dampfender Kaffee: An den feinen Nebelschwaden über der Tasse erkennen wir, dass der Kaffee heiß ist. Die freie Enthalpie G einer Stoffprobe sinkt, wenn deren Temperatur steigt ($(\partial G/\partial T)_p = -S < 0$). Für eine kleine Wassermenge, die aus der heißen Tasse unten in den kühleren Nebel oben übergeht, nimmt G folglich zu: $\Delta G > 0$. Die Änderung von G kann also nicht die Energiequelle für diesen Vorgang sein. Was ist es dann?

Lösung zu Aufgabe 2

Um vorauszusagen, ob ein stofflicher Vorgang freiwillig eintreten kann oder nicht, greifen Chemiker gern auf die freie Enthalpie G zurück. Sie nutzen dabei die thermodynamisch begründbare Eigenschaft, dass in einem System nur solche stofflichen Veränderungen freiwillig eintreten können, bei denen dessen freie Enthalpie abnimmt. Dabei setzt man voraus, dass das System *geschlossen* ist, also keine Stoffe mit der Umgebung austauscht, dass ferner Druck p und Temperatur T im Innern und in der Umgebung einheitlich und konstant sind und der Einfluss des Schwerfeldes vernachlässigbar ist. Bei unser Kaffeetasse sind alle diese Voraussetzungen verletzt, der Weg über die freie Enthalpie somit nicht gangbar.

Der erste Schritt, um hier weiterzukommen, ist die Ausgrenzung unwichtiger Begleitumstände. Die Verwirbelung und Wiederauflösung des aufsteigenden Dunstes in der umgebenden Luft ist ein nachgeschalteter Vorgang, der uns hier nicht interessiert. Man könnte diesen Vorgang unterdrücken, wenn man die Tasse mit einem Teller zudeckt. Das Wasser kann dann nicht entweichen, sondern wandert durch die Luftschicht oberhalb des Kaffees aufwärts und kondensiert an der Unterseite des Tellers. Das Wasser stammt aus einer dünnen Verdampfungszone an der Oberfläche des Kaffees, können wir uns denken.



Die Hauptmasse des Kaffees darunter dient lediglich als Wärme- oder, besser gesagt als Entropiespeicher. Der durch die Umgebungsluft gekühlte Teller oben bildet einen zweiten Wärme- oder Entropiespeicher mit niedrigerer Temperatur. Wenn Wasser unten verdunstet, nimmt es Entropie S aus dem ersten Speicher auf, und wenn es oben kondensiert, gibt es die Entropie an den zweiten Speicher ab. Der Vorgang entspricht einer Wärmekraftmaschine, welche die Nutzenergie $W = S \cdot \Delta T$ abzugeben vermag. Der Entropiefluss vom heißen Kaffee zur kühleren Umgebungsluft darüber ist die gesuchte Energiequelle.

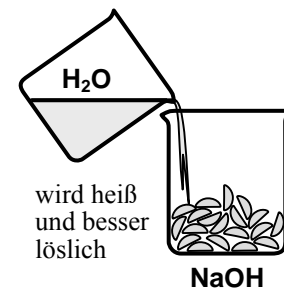
Bemerkung 2.1: Wenn die Temperaturunterschiede gering sind, kann man zwar Energiebeiträge vernachlässigen, die mit sinkendem ΔT von zweiter und höherer Ordnung klein werden, aber nicht ΔT proportionale Beiträge. Neben dem oben genannten $W = S \cdot \Delta T$, gibt es noch zwei weitere Beiträge $\sim \Delta T$, über die man sich daher Gedanken machen muss. Wenn eine kleine Wassermenge n aus einem warmen Ort in einen kalten befördert wird, dann gelangt das Wasser von einem tieferen auf ein höheres chemisches Potenzial $\mu_1 \rightarrow \mu_2$ und die im Wasser enthaltene Entropie S'' umgekehrt von einem höheren auf ein tieferes thermisches Potenzial $T_1 \rightarrow T_2$. Der erste Vorgang kostet Energie, $W' = n \cdot \Delta\mu > 0$, der zweite liefert welche, $W'' = S'' \cdot \Delta T < 0$. Da der Temperaturkoeffizient α des chemischen Potenzials mit der negativen molaren Entropie übereinstimmt, $\alpha = -S_m$, kompensieren sich jedoch beide Energiebeiträge gerade, so dass kein Unglück geschieht, wenn man sie vergisst:

$$W' + W'' = n \cdot \Delta\mu + S'' \cdot \Delta T = n \cdot \alpha \cdot \Delta T + n \cdot S_m \cdot \Delta T = 0.$$

Bemerkung 2.2: Was wird aus der Energie W' ? Nur ein verschwindend kleiner Teil davon (etwa 0,0001%) wird genutzt, um das Wasser im Schwerfeld zu heben. So gut wie der gesamte Betrag W' wird unter Entropieerzeugung „verheizt“. Auch die neu erzeugte Entropie strömt im Temperaturgefälle aufwärts und erreicht schließlich den kühleren Speicher. Im Bild oben ist dieser Entropiefluss weggelassen, da es für die Energiebilanz am Ende belanglos ist, ob die Entropie während ihres Flusses *unterwegs* oder gleich im kühleren Speicher entsteht.

Bemerkung 2.3: Dieser alltägliche, unscheinbare Vorgang hat im Wettergeschehen ein gigantisches Gegenstück. Während die Hubhöhen bei der Kaffeetasse bei einigen Zentimetern liegen, betragen sie in der Atmosphäre einige Kilometer und damit etwa das 10^5 -Fache. Die Energie wird hier weit besser genutzt, der Wirkungsgrad für den Wassertransport im Schwerfeld ist hier um Größenordnungen höher.

3. Irrt Le Chatelier? Erwärmung begünstigt endotherme Vorgänge, haben wir gelernt. Gleiche Gewichtsteile festes NaOH mit Wasser verrührt, ergibt eine rund 100°C heiße Lösung (stark exotherme Reaktion). Andererseits ist das Mengenverhältnis $n(\text{NaOH})/n(\text{H}_2\text{O})$ in einer gesättigten Lösung bei 100°C etwa 3-mal so hoch wie bei 25°C (starke Löslichkeitszunahme beim Erwärmen). Irgendetwas stimmt hier also nicht, aber was?



Lösung zu Aufgabe 3

Le Chateliers Aussage bezieht sich auf die Gleichgewichtslage ζ_0 und die mit einer kleinen Verschiebung aus dieser Lage $\Delta\zeta$ verbundenen Wärmeeffekte. Während die Bildung einer dünnen oder konzentrierten Lösung aus reinem Wasser und festem NaOH exotherm verläuft, ist die Auflösung von NaOH in einer (fast) gesättigten Natronlauge ein endothermer Vorgang. Nur dieser Wärmeeffekt ist für die Verschiebung der Gleichgewichtslage ζ_0 maßgeblich.

Hier versagt nicht das LE CHATELIERSche Prinzip, sondern es wird der falsche Wärmeeffekt zur Beurteilung herangezogen.

Bemerkung 3.1: Dass die meisten stofflichen Veränderungen exotherm also unter Wärme- oder besser Entropieabgabe verlaufen, muss nicht überraschen. Damit ein solcher Vorgang, etwa $A \rightarrow B$, überhaupt freiwillig voranschreitet, muss das chemische Potenzial der Stoffe im Ausgangszustand größer sein als das im Endzustand, $\mu_A > \mu_B$. Wenn nun eine Stoffmenge n von einem durch A in einen durch B dargestellten Zustand der Materie übergeht, wird die Energie $W_{ab} = n \cdot (\mu_A - \mu_B)$ frei und, falls sie nicht anderweitig genutzt wird, unter Entropieerzeugung „verheizt“. Wenn T die Temperatur des Bereiches ist, in dem die Entropie entsteht, ist $S_e = W_{ab}/T$ die erzeugte Menge, die abgeführt werden muss, wenn der Bereich nicht aufgeheizt werden soll. Je mehr sich der Vorgang $A \rightarrow B$ dem Gleichgewichtszustand nähert, desto stärker gleichen sich die Potentiale μ_A und μ_B einander an, so dass (bei gleicher umgesetzter Menge n) die freiwerdende Energie $W_{ab} = n \cdot (\mu_A - \mu_B)$ und damit auch die erzeugte Entropie $S_e = W_{ab}/T$ immer geringer werden und schließlich verschwinden.

Neben diesem immer exothermen Beitrag ist noch ein Begleiteffekt zu beachten, der exotherm oder endotherm sein kann. Bei derselben Temperatur können die Stoffe A und B verschiedene Entropieinhalte S_A und S_B haben. Wenn $S_A > S_B$ ist, dann muss bei der Umwandlung von A in B die überschüssige Entropie abgeführt werden, ist umgekehrt $S_A < S_B$, dann ist die fehlende Entropie $\Delta S = S_B - S_A$ nachzuliefern, wenn sich die Temperatur nicht ändern soll. Das T -Fache von ΔS heißt insbesondere bei Phasenumwandlungen *latente Wärme*, so dass sich für ΔS selbst der Name *latente Entropie* anbietet.

Wenn ein Stoff vom festen Zustand A in den gelösten B übergeht, dann erwarten wir, dass der Entropieinhalt dabei zunimmt, $S_B > S_A$, weil die Verteilung der Teilchen in der Lösung ungeordneter ist als im Kristall. Die latente Entropie ΔS sollte hier also positiv sein und ihr Beitrag damit endotherm. Bei der Auflösung in einer fast gesättigten Lösung, also in Gleichgewichtsnähe, ist der stets exotherme Beitrag durch Entropieerzeugung vernachlässigbar klein, während er fernab vom Gleichgewicht leicht so groß werden kann, dass er den Beitrag der latenten Entropie überspielt. Das ist genau das Verhalten, was wir beim NaOH vorfinden, so dass wir überhaupt keinen Grund haben, uns zu wundern.

Bemerkung 3.2 Die extreme Löslichkeitszunahme (das Verhältnis $n(\text{NaOH})/n(\text{H}_2\text{O})$ in einer gesättigten Lösung wächst zwischen 25 und 100 °C um das 3-Fache!) hat allerdings noch einen zweiten Grund. Unterhalb 64 °C tritt als Bodenkörper statt des wasserfreien NaOH das etwas weniger lösliche Hydrat $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf. Könnte man verhindern, dass dieses Hydrat entsteht, dann würde der oben genannte Löslichkeitszuwachs nicht ganz so drastisch ausfallen (Faktor 1,6 statt 3). Das ändert jedoch nichts an den obigen Überlegungen.

Bemerkung 3.3 Die VAN'T HOFFSche Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

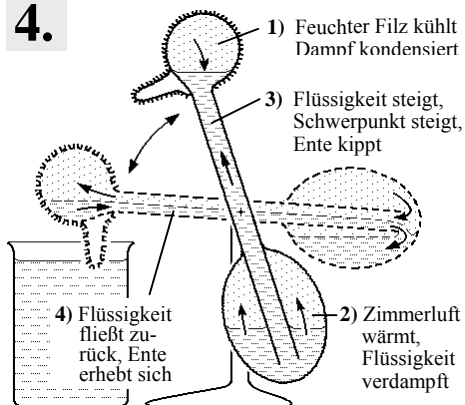
wird als Ausdruck des LE CHATELIERSchen Prinzips betrachtet. Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ beschreibt einen hypothetischen Wärmeeffekt in einer idealisierte Lösung, in der alle gelösten Stoffe die Konzentration $c = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ haben. Das sind Verhältnisse, die in der Regel weit weg vom realen Gleichgewicht liegen. Hier wird also wieder ein falscher Wärmeeffekt benutzt. Wohlwollender gesagt, es fehlt die Begründung dafür, dass $\Delta_R H^\circ$ irgendetwas mit dem für LE CHATELIERS Prinzip maßgeblichen Wärmeeffekt zu tun hat. Die Begründung ist zum Glück leicht nachzuliefern. In einer solchen idealisierten Lösung hängt $\Delta_R H$ nicht von den Konzentrationen c_i der beteiligten Stoffe ab. Wenn man für die c_i statt des Standardwertes 1 kmol m^{-3} die im Gleichgewicht erreichten Werte $c_i^{(e)}$ einsetzt, dann ändert sich die Reaktionsenthalpie nicht: $\Delta_R H^{(e)} = \Delta_R H^\circ$. Nun gilt wegen $\Delta_R G^{(e)} = \Delta_R H^{(e)} - T\Delta_R S^{(e)} = 0$ im Gleichgewicht $T\Delta_R S^{(e)} = \Delta_R H^{(e)} = \Delta_R H^\circ$, so dass $\Delta_R H^\circ$ zwar den falschen, aber immerhin einen gleich großen Wärmeeffekt beschreibt.

Bemerkung 3.4 Im Gleichgewicht ist $\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S = 0$ und damit $\Delta_R H = T\Delta_R S$, das heißt der ganze auftretende Wärmeeffekt ist der Änderung des Entropieinhaltes bei der Umwandlung der Ausgangs- in die Endstoffe zuzuschreiben. Dass der Vorgang endotherm, also $\Delta_R S > 0$ ist, entspricht dem, was man erwartet, weil man sich die Anordnung der Ionen in der Lösung ungeordneter vorstellt als im Kristallgitter. Wenn man allerdings $\Delta_R S$ aus tabellierten Entropiedaten berechnet, die im Fall gelöster Stoffe in der Regel für eine idealisierte Lösung (das heißt ohne Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen) der Konzentration $c = 1 \text{ kmol m}^{-3}$ gelten, findet man:

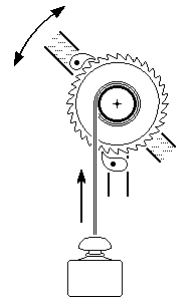
$$S_m / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}): \quad \begin{array}{ccc} \text{NaOH} & \rightarrow & \text{Na}^+ + \text{OH}^- \\ 64 & 59 & -11 \end{array} \Rightarrow \Delta_R S = -16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Das Ergebnis $\Delta_R S < 0$ ist das Gegenteil von dem, was wir erwarten. Man erklärt die Diskrepanz durch die Vorstellung, dass durch die Einbindung der freien Wassermoleküle in die Hydrathüllen der Ionen mehr Unordnung in der Lösung beseitigt als dort durch die eingebrachten Fremtteilchen geschaffen wird, folglich $\Delta_R S < 0$. Je konzentrierter die Lösung wird, desto unwirksamer wird der erste Effekt, da immer weniger freies Wasser verfügbar ist, so dass schließlich $\Delta_R S > 0$ werden kann.

4.



Arbeitende Ente: Die als Spielzeug bekannte „Trinkente“ neigt sich schwankend, taucht den Schnabel ins Wasser, pendelt zurück und beginnt das Spiel von vorn. Das Nicken lässt sich nutzen, um ein Gewicht zu heben. Wie groß wäre der Wirkungsgrad, wenn die Ente, während sie 1 mmol Wasser bei 50% Luftfeuchte verdunstet, einen Klotz von 10 g um 10 cm hebt?



Lösung zu Aufgabe 4

Die Energie für den Vorgang liefert die Wasserverdunstung, genauer gesagt der Übergang des Wassers aus dem Becherglas (chemisches Potenzial μ_1) in die relativ trockene Umgebungsluft (chemisches Potenzial μ_2). Bei einer relativen Feuchte von 100% wären beide Potenziale gleich, $\mu_2 = \mu_1$, bei einer Feuchte von 50% liegt μ_2 entsprechend niedriger:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{c_2}{c_1} = 8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln 0,5 = -1,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die bei der Verdunstung einer Wassermenge n frei werdende Energie $W = n \cdot \Delta\mu$ nutzt die Ente, um das Gewicht zu heben, allerdings tut sie das mit einer miserablen Ausbeute. Die tatsächlich genutzte Energie ergibt sich aus der Masse m des Klotzes, der Schwerefeldstärke g und der Hubhöhe h , $W' = mgh$, und damit der Wirkungsgrad zu

$$\eta = \frac{W'}{W} = \frac{mgh}{n \cdot \Delta\mu} = \frac{0,01 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m s}^{-2} \cdot 0,1 \text{ m}}{0,001 \text{ mol} \cdot 1700 \text{ J mol}^{-1}}, \quad \boxed{\eta = 0,006.}$$

Bemerkung 4.1: Die Ente ist keine Wärmekraftmaschine, da sie auch arbeitet, wenn sie in eine isotherme Umgebung gebracht wird. Zwar entstehen zwischen verschiedenen Teilen der Ente und der Umgebungsluft Temperaturunterschiede, die maßgeblich zur Funktion der Ente beitragen, die aber nur unter Energieaufwand geschaffen und aufrecht erhalten werden können.

Bemerkung 4.2: Obwohl zur Berechnung des Wirkungsgrades unnötig, sei hier die Arbeitsweise der Ente und damit das Zusammenspiel stofflicher und thermischer Vorgänge genauer erklärt.

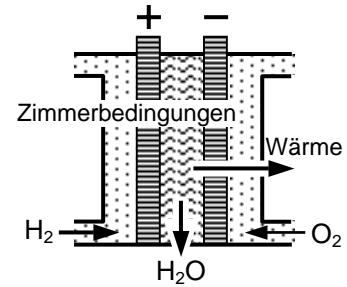
- 1) Der treibende Vorgang ist die Verdunstung des Wassers aus dem nassen Filz am Kopf der Ente. Der dem Gefälle des chemischen Potentials, $\mu_1 \rightarrow \mu_2$, folgende Dampfstrom vom Filz in die Umgebungsluft ist mit einem Entropiestrom gekoppelt. Der Dampf schleppt etwa dreimal so viel Entropie mit, wie in dem flüssigen Wasser vorher enthalten war. Dadurch kühlt der nasse Filz aus und es beginnt Entropie aus dem Innern des Kopfes nachzuströmen, so dass jetzt auch der Kopf innen kälter wird und der Dampf darin kondensiert.
- 2) Der Druck im Kopf sinkt, so dass Flüssigkeit von unten nachgesogen wird. Dadurch fällt auch unten im Bauch der Ente der Druck, was die Flüssigkeit dort veranlasst zu verdampfen und als Folge davon abzukühlen. Die aus der Umgebungsluft in den Bauch nachströmende Entropie hält die Abkühlung in Grenzen.
- 3) Die ständig weiter aufsteigende Flüssigkeit verlagert den Schwerpunkt der Ente schließlich so weit nach oben, dass sie nach vorn kippt.
- 4) Durch die Neigung gelangt das untere Ende des Steigrohres über die Flüssigkeitsoberfläche, so dass nun Dampf nach oben und zugleich Flüssigkeit abwärts strömen kann. Der Schwerpunkt kehrt in die Ausgangslage zurück, die Ente richtet sich auf und das Spiel beginnt von vorn.

Bemerkung 4.3: Bei der Dunstbildung über der Kaffeetasse wird die Kopplung zwischen Entropie- und Stoffstrom genutzt, um den Stoff einen chemischen Potenzialberg aufwärts zu befördern, während die Entropie einen thermischen Potenzialberg herabfließt. Hier dagegen wird der umgekehrte Effekt genutzt, der Stoff fließt bergab, die Entropie bergauf.

Bemerkung 4.4: Kopplungseffekte zwischen verschiedenen Strömen gibt es vielerlei. Hieher gehören zum Beispiel auch die thermoelektrischen Erscheinungen, die auf einer Kopplung von Entropie- und Ladungsstrom beruhen, oder die Thermodiffusion. Phänomene dieser Art gehören in den Bereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Die in der Gleichgewichtsthermodynamik eingebürgerten Denkmuster und Vorgehensweisen sind Aufgaben dieser Art nicht angepasst.

5. Abwärme einer Brennstoffzelle: Eine solche Zelle liefert nicht nur „Strom“, sondern es fällt auch Wärme ab. Wie viel Wärme je mol unter Zimmerbedingungen gebildetes Wasser,

- a) wenn sie mit einem Wirkungsgrad von 50% arbeitet?
 b) wenn man die Zelle kurzschließt?



Gegebene Daten: $\Delta_B H = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_B S = -163 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Lösung zu Aufgabe 5

Die sogenannte „maximale Nutzarbeit“ W_{\max} , also diejenige Energie, die eine galvanische Zelle maximal auf elektrischem Wege abzugeben vermag, lässt sich über die (molare) freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ berechnen:

$$W_{\max} = -\Delta_R G \cdot \Delta \zeta.$$

W_{\max} ist dem Umsatz $\Delta \zeta$ proportional, solange sich $\Delta_R G$ mit dem Fortschreiten der Reaktion, also wachsendem ζ nicht ändert. Da der betrachtete Vorgang gerade die Bildung von 1 mol Wasser darstellt, stimmt $\Delta_R G$ mit der (molaren) freien Bildungsenthalpie $\Delta_B G = \Delta_B H - T \cdot \Delta_B S$ überein, während $\Delta \zeta = 1 \text{ mol}$ beträgt. Das ergibt mit den oben genannten Werten:

$$\begin{aligned} W_{\max} &= -(\Delta_B H - T \cdot \Delta_B S) \cdot \Delta \zeta \\ &= -(-286 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-163 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})) \cdot 1 \text{ mol} &= 237 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

Der Übergang des zerlegten Wassers, $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, in die Flüssigkeit H_2O , das heißt aus einem entropiereichen Gaszustand in einen entropieärmeren flüssigen Zustand, entspricht einer Kondensation, bei der – um mit HELMHOLTZ zu sprechen – eine Art *latente* Wärme Q_1 auftritt, die hier negativ ist. Q_1 ist dem Umsatz $\Delta \zeta$ und der Differenz der molaren Entropien der Ausgangs- und Endstoffe, multipliziert mit der Temperatur T , proportional:

$$Q_1 = T \cdot \Delta_B S \cdot \Delta \zeta = 298 \text{ K} \cdot (-163 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 1 \text{ mol} = -49 \text{ kJ.}$$

Verluste lassen sich wegen des endlichen Innenwiderstandes der Zelle nie ganz vermeiden, so dass hier Entropie S_e oder, anders formuliert, Wärme $Q_e = T \cdot S_e$ erzeugt wird. Wenn W_{\max} nur mit einem Anteil $\eta < 1$ genutzt werden kann, dann wird der Rest unter Vermehrung der Entropie „verheizt“:

$$S_e = W_{\max} \cdot (1 - \eta) / T \quad \text{oder} \quad Q_e = W_{\max} \cdot (1 - \eta)$$

Wenn sich die Zelle nicht erwärmen soll, dann muss Wärme Q_{ab} abgeführt werden, und zwar die erzeugte Q_e , vermehrt um den Betrag der latenten Wärme $|Q_1|$:

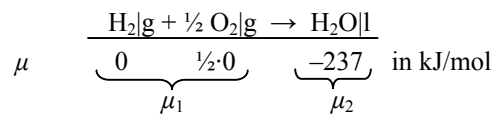
$$Q_{\text{ab}} = Q_e + |Q_1| \quad \text{oder} \quad Q_{\text{ab}} = W_{\max} \cdot (1 - \eta) - Q_1.$$

Wenn wir in die letzte Gleichung die oben berechneten Werte und $\eta = 0,5$ im ersten bzw. $\eta = 0$ im zweiten der im Aufgabentext genannten Fälle einsetzen, dann erhalten wir:

a) $Q_{\text{ab}} = 168 \text{ kJ}$,

b) $Q_{\text{ab}} = 286 \text{ kJ}$.

Bemerkung 5.1: Begrifflich einfacher ist es, W_{\max} über die chemischen Potentiale zu berechnen. Der den Ladungsstrom treibende Vorgang bei einer galvanischen Zelle ist der Übergang der Materie von einer Zustandsart mit dem chemischen Potential μ_1 in eine andere mit dem niedrigeren Potenzial μ_2 . Hier ist es der Übergang der Stoffkombination $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ in den Stoff H_2O oder, anders gesagt, der Übergang des Wassers, zerlegt in seine Elemente, die hier Gase sind ($\text{H}_2|\text{g} + \frac{1}{2}\text{O}_2|\text{g}$), in Wasser, hier in flüssigem Zustand ($\text{H}_2\text{O}|\text{l}$):



Die beim Übergang der Stoffmenge n von $\mu_1 \rightarrow \mu_2$, frei werdende Energie $(\mu_1 - \mu_2) \cdot n$ ist das, was die Brennstoffzelle bestenfalls auf elektrischem Wege abgeben kann:

$$W_{\max} = (\mu_1 - \mu_2) \cdot n = 237 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} = 237 \text{ kJ.}$$

Bemerkung 5.2: Die oben gepunktet umrahmte Gleichung zeigt, dass die abgegebene Wärme Q_{ab} sich aus zwei physikalisch verschiedenen Gliedern zusammensetzt. Der Beitrag des ersten hängt vom Wirkungsgrad η ab, mit dem die Energie W_{\max} genutzt wird, und ist immer *exotherm*, der Beitrag des zweiten ist von η unabhängig (!) und kann exo- oder endotherm sein. Die latente Wärme Q_1 trägt zwar zur Reaktionswärme bei, aber nichts zur nutzbaren Energie W_{\max} und nichts zum Antrieb einer Reaktion. Dafür sind allein die chemischen Potentiale zuständig.

Bemerkung 5.3: Bei der Nutzung chemischer Energiequellen macht es keinen Sinn, zur Berechnung des Wirkungsgrades die gewonnene Nutzenergie Energie W_n auf die Enthalpieänderung $-\Delta H$ des Systems zu beziehen statt auf W_{\max} :

$$\cancel{\eta = \frac{W_n}{-\Delta H}} \quad \eta = \frac{W_n}{W_{\max}}$$

Bei endothermen ($\Delta H > 0$) bzw. athermischen Reaktionen ($\Delta H = 0$) würde $\eta = W_n/(-\Delta H)$ negativ oder unendlich werden. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Trinkente (die Wasserverdunstung ist endotherm), ein Beispiel für den zweiten die Lambdasonde in geregelten Abgaskatalysatoren (der O_2 -Übertritt von Frischluft zu Abgas, der die Messspannung liefert, ist athermisch). Eine amüsante Folge dieses Missverständnisses ist es, wenn galvanische Zellen, die durch endotherme Reaktionen angetriebene werden, als physikalische Wunder bestaunt werden. Dass solche Zellen viel unbekannter sind als ihre exothermen Gegenstücke hat den einfachen Grund, dass die meisten stofflichen Änderungen, die freiwillig ablaufen, exotherm sind (vgl. Bemerkung 3.1).