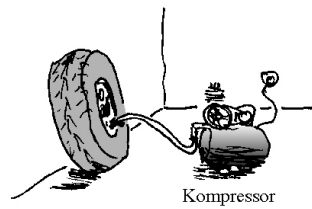


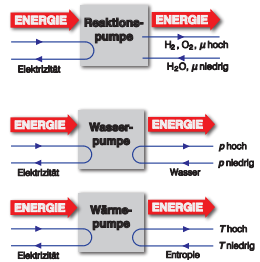
1. Stoffmenge und Stoffstromstärke
2. Umsatz und Umsatzrate
3. Das chemische Potenzial
4. Chemisches Potenzial und Umsatzrate
5. Der Reaktionswiderstand
6. Reaktionspumpen
7. Umsatzrate und Energiestrom
8. Die Umkehrung der Reaktionspumpe
9. Entropieerzeugung bei chemischen Reaktionen
10. Die Entropiebilanz chemischer Reaktionen

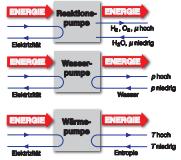
6. Reaktionspumpen



1. Stoffmenge und Stoffstromstärke
2. Umsatz und Umsatzrate
3. Das chemische Potenzial
4. Chemisches Potenzial und Umsatzrate
5. Der Reaktionswiderstand
6. Reaktionspumpen
7. Umsatzrate und Energiestrom
8. Die Umkehrung der Reaktionspumpe
9. Entropieerzeugung bei chemischen Reaktionen
10. Die Entropiebilanz chemischer Reaktionen

7. Umsatzrate und Energiestrom





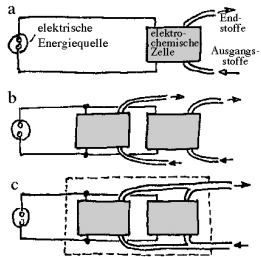
$$P \sim I_{n(R)}$$

$$P = (\mu(A) - \mu(B)) \cdot I_{n(R)}$$

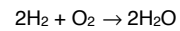
$$\mu(A) - \mu(B) = \frac{P}{I_{n(R)}}$$

$$P = \frac{E}{t} \quad I_{n(R)} = \frac{n(R)}{t}$$

$$E = (\mu(A) - \mu(B)) \cdot n(R)$$



Wie viel Energie wird gebraucht, um 1 kg Wasser zu zersetzen?



$$m/n = 0,018 \text{ kg/mol} \quad 1 \text{ kg Wasser: } 55,56 \text{ mol}$$

$$n(R) = n(\text{H}_2\text{O})/2 = 55,56 \text{ mol}/2 = 27,78 \text{ mol}$$

$$(\mu(A) - \mu(B)) = 474,36 \text{ kG}$$

$$E = (\mu(A) - \mu(B)) \cdot n(R) \\ = 474,36 \text{ kG} \cdot 27,78 \text{ mol} = 13\,178 \text{ kJ} \approx 13 \text{ MJ}$$

1. Stoffmenge und Stoffstromstärke
2. Umsatz und Umsatzrate
3. Das chemische Potenzial
4. Chemisches Potenzial und Umsatzrate
5. Der Reaktionswiderstand
6. Reaktionspumpen
7. Umsatzrate und Energiestrom
8. Die Umkehrung der Reaktionspumpe
9. Entropieerzeugung bei chemischen Reaktionen
10. Die Entropiebilanz chemischer Reaktionen

9. Entropieerzeugung bei chemischen Reaktionen

 Reaktion $A \rightarrow B$
 $\mu(A) > \mu(B)$

$$P = (\mu(A) - \mu(B)) \cdot I_n$$

$$P = T \cdot I_{S, \text{ erzeugt}}$$

$$(\mu(A) - \mu(B)) \cdot I_n = T \cdot I_{S, \text{ erzeugt}}$$

$$I_{S, \text{ erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} I_{n(R)}$$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} \cdot n(R)$$

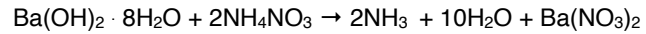
Es muss also warm werden, oder?

Reaktion $A \rightarrow B$

$\mu(A) > \mu(B)$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} \cdot n(R)$$

Es muss also warm werden, oder?



Reaktion läuft von selbst, und es wird trotzdem kalt!

1. Stoffmenge und Stoffstromstärke
2. Umsatz und Umsatzrate
3. Das chemische Potenzial
4. Chemisches Potenzial und Umsatzrate
5. Der Reaktionswiderstand
6. Reaktionspumpen
7. Umsatzrate und Energiestrom
8. Die Umkehrung der Reaktionspumpe
9. Entropieerzeugung bei chemischen Reaktionen
- 10. Die Entropiebilanz chemischer Reaktionen**

Reaktion $A \rightarrow B$

soll reversibel laufen (z.B. elektrochemisch)

T wird konstant gehalten, z. B. Umgebungstemperatur T_0

Jeder der beteiligten Stoffe hat bei der gegebenen Temperatur T_0 einen bestimmten Entropieinhalt.

Die gesamte Entropie der Edukte ist sicher nicht gleich der der Produkte.

Damit die Temperatur gleich bleibt, werden die Stoffe während der Reaktion Entropie aufnehmen oder abgeben.

Reaktion $A \rightarrow B$

Damit die Temperatur gleich bleibt, werden die Stoffe während der Reaktion Entropie aufnehmen oder abgeben.

Falls man aber einen Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert, werden sie sich abkühlen oder aufwärmen.

Abkühlung und Aufwärmung treten, über alle möglichen Reaktionen gemittelt, gleich häufig auf.

Bei irreversibler Prozessführung kommt aber noch der Aufwärmeeffekt durch die erzeugte Entropie hinzu.

Gesamtbilanz:

$$\Delta S = S(A) - S(B) + S_{\text{erz}}$$

Gesamtbilanz:

$$\Delta S = S(A) - S(B) + S_{\text{erz}}$$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} \cdot n(R)$$

Zur Berechnung braucht man: Entropien und chemische Potentiale der beteiligten Stoffe.

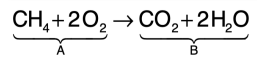
Formel	Name, Phase	μ in kG	S/n in Ct/ mol	Formel	Name, Phase	μ in kG	S/n in Ct/ mol
Fe ₂ (SO ₄) ₃	fest	-2263,05	307,52	He	w.Lsg.	19,25	55,65
Fe ₂ SiO ₄	Fayalit, fest	-1379,05	145,18	Hg	Quecksilber, gasf.	31,85	174,85
Fe ₃ C	Cementit, fest	20,08	104,60	Hg	flüss.	0,00	76,02
Fe ₃ O ₄	Magnetit, fest	-1015,46	146,44	Hg ⁺⁺	w.Lsg.	164,43	-32,22
Ga	Gallium, gasf.	238,91	168,95	HgBr ₂	fest	-153,13	171,54
Ga	fest	0,00	40,88	HgCl ₂	fest	-178,66	146,02
Ga ⁺⁺⁺	w.Lsg.	-158,99	-330,54	HgI ₂	rot, fest	-101,67	179,91
GaBr ₃	fest	-359,82	179,91	HgO	rot, fest	-58,56	70,29
GaCl ₃	fest	-454,80	142,26	HgO	gelb, fest	-58,43	71,13
GaF ₃	fest	-1085,33	83,68	HgS	rot, fest	-50,63	82,42
Ga(OH) ₃	fest	-831,36	100,42	HgS	schwarz, fest	-47,70	88,28
Ga ₂ O ₃	rhombisch, fest	-998,30	84,98	Hg ₂ ⁺⁺	w.Lsg.	153,55	84,52
Ge	Germanium, gasf.	335,98	167,79	Hg ₂ Br ₂	fest	-181,08	217,57
Ge	fest	0,00	31,09	Hg ₂ CO ₃	fest	-468,19	179,91
GeBr ₄	flüss.	-331,37	280,75	Hg ₂ Cl ₂	fest	-210,78	192,46
GeCl ₄	gasf.	-457,31	347,61	Hg ₂ I ₂	fest	-111,00	233,47
GeCl ₄	flüss.	-462,33	245,60	Hg ₂ SO ₄	fest	-625,88	200,66

Formel	Name, Phase	μ in kG	S/n in Ct/ mol	For
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	fest	- 2263,05	307,52	He
Fe_2SiO_4	Fayalit, fest	-1379,05	145,18	Hg
Fe_3C	Cementit, fest	20,08	104,60	Hg
Fe_3O_4	Magnetit, fest	- 1015,46	146,44	Hg ⁺
Ga	Gallium, gasf.	238,91	168,95	HgB
Ga	fest	0,00	40,88	HgC
Ga^{+++}	w.Lsg.	- 158,99	- 330,54	HgI ₂
GaBr_3	fest	- 359,82	179,91	HgO

10. Die Entropiebilanz chemischer Reaktionen

Gesamtbilanz:
 $\Delta S = S(A) - S(B) + S_{\text{erz}}$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} \cdot n(R)$$



$$S(A) - S(B) = 242,7 \text{ Ct}$$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{817,91 \text{ kG}}{298 \text{ K}} \cdot 1 \text{ mol} = 2744,7 \text{ Ct}$$

$$S(A) - S(B) + S_{\text{erz}} = 242,7 \text{ Ct} + 2744,7 \text{ Ct} = 2987,4 \text{ Ct}$$

> 0

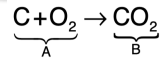
> 0

$$S_{\text{erz}} > S(A) - S(B)$$

Erzeugte Entropie dominiert den Prozess.

Gesamtbilanz:
 $\Delta S = S(A) - S(B) + S_{\text{erz}}$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} \cdot n(R)$$



$$S(A) - S(B) = -2,87 \text{ Ct}$$

$$S_{\text{produced}} = \frac{394,36 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} \cdot 1 \text{ mol} = 1323,36 \text{ Ct}$$

$$S(A) - S(B) + S_{\text{erz}} = -2,87 \text{ Ct} + 1323,36 \text{ Ct} = 1320,5 \text{ Ct}$$

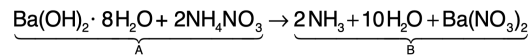
< 0 > 0

$$S_{\text{erz}} > S(A) - S(B)$$

Erzeugte Entropie dominiert den Prozess.

Gesamtbilanz:
 $\Delta S = S(A) - S(B) + S_{\text{erz}}$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{\mu(A) - \mu(B)}{T} \cdot n(R)$$



$$S(A) - S(B) = -568,65 \text{ Ct}$$

$$S_{\text{erzeugt}} = \frac{38,46 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} \cdot 1 \text{ mol} = 129,1 \text{ Ct}$$

$$S(A) - S(B) + S_{\text{erz}} = -568,65 \text{ Ct} + 129,1 \text{ Ct} = -439,55 \text{ Ct}$$

< 0 > 0

Erzeugte Entropie hat verloren.

ENDE

1. Die alte Auffassung
2. Entropieerzeugung bei Reaktionen
3. Entropiebilanz
4. Die Moral von der Geschichte'

4. Die Moral von der Geschicht'

1. Bei reversibel geführten Reaktionen ist Entropieüberschuss genau so wahrscheinlich wie Entropiemangel.
2. Bei jeder frei laufenden Reaktionen wird Entropie erzeugt.
3. Bei einer frei laufenden Reaktionen ist Entropieüberschuss viel häufiger als Entropiemangel. Die Produkte sind also wärmer als die Edukte.
4. Die so genannte Wärmetönung (exotherm- endotherm) ist ein ungeschickt gewähltes Merkmal einer Reaktion.

Wärmebilanz chemischer Reaktionen

www.karlsruher-physikkurs.de

1. Die alte Auffassung
2. Entropieerzeugung bei Reaktionen
3. Entropiebilanz
4. Die Moral von der Geschichte'

9. Entropieerzeugung bei chemischen Reaktionen

1. Die alte Auffassung

Reaktionen, bei denen Wärme entsteht, laufen von allein ab.

Je mehr Wärme entsteht, desto heftiger die Reaktion.

Die Auffassung passt ins Konzept: andere Gleichgewichte stellen sich auch unter Wärmeentwicklung ein: mechanische, elektrische...

Wärmeentwicklung ist ein Maß für den Reaktionsantrieb

Berthelot 1827 - 1907

falsch; von Helmholtz korrigiert

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S$$

