

Die Triebkraft chemischer Reaktionen

Ulrich Steiner

Die Triebkraft chemischer Reaktionen ist ein zentrales Thema der chemischen Thermodynamik, das, wie H. Vennemann [1] zu Recht betont, im Chemiestudium zu den schwierigen Kapiteln der physikalischen Chemie gehört. Zentral bei diesem Kapitel ist das Verständnis der Entropie und der freien Enthalpie. Die in dem zitierten Artikel vorgestellten Experimente, die sich auch als Grundlage von Versuchen im physikalisch-chemischen Grundpraktikum an der Hochschule eignen, sind ein sehr bemerkenswerter Versuch, sich dem Thema vom Experiment her anzunähern. Der vorliegende Beitrag greift jedoch einige Aspekte der zitierten Arbeit auf, für die eine vertiefte Betrachtung geboten erscheint, wenn man der Natur der beschriebenen Phänomene wirklich gerecht werden will. Im Einzelnen sind dies:

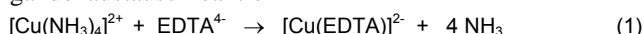
- Die Rolle des Lösungsmittels für die Entropievermehrung durch eine zu einem Chelatkomplex führende Ligandenaustauschreaktion;
- Die Frage nach dem Ort der Entropieentstehung bei einer chemischen Reaktion;
- Die Demonstration erhöhter mikroskopischer Teilchenbewegung und der Entropiezunahme mit der Temperatur.

Stichworte: Daniell-Element · Entropie · Entropie-Entstehung · Ligandenaustausch-Reaktion

1. Entropiebeiträge bei einer Ligandenaustauschreaktion

Um die Rolle der Entropievermehrung (genauer der Entropieerzeugung) für die Triebkraft freiwilliger Prozesse zu illustrieren, sind endotherme chemische Reaktionen besonders instruktive Beispiele, da in solchen Fällen die erzeugte Entropie ganz im System bleibt [2] und man den Entropiezuwachs direkt an der Strukturveränderung des Systems ablesen kann [3].

Das im Artikel von H. Vennemann gewählte Beispiel einer Ligandenaustauschreaktion



bei der 4 NH_3 -Moleküle des Kupfertetramminkomplexes durch ein EDTA^{4-} -Molekülion ersetzt werden, erscheint besonders einleuchtend. Die Entropiezunahme bei der Reaktion wird auf die Vermehrung der freien Teilchen zurückgeführt. Dies erscheint absolut überzeugend. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der aus der Teilchenvermehrung resultierende Beitrag zur Entropiebilanz sehr wahrscheinlich noch durch einen anderen, größeren Beitrag zu ergänzen ist. Zunächst seien der Übersicht halber die thermodynamischen Kennzahlen der Reaktion, soweit sie sich aus dem Artikel erschließen lassen, festgestellt. Aus der Zellspannung der erwähnten Batterie ergibt sich

$$\Delta G = -71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Aus den Versuchsbedingungen (vgl. [1], Vers. 1) und dem beobachteten Temperatureffekt lässt sich (wenn man bei der Wärmekapazität des Systems mit einem c_p -Wert von etwa $4 \text{ J K}^{-1} \text{ ml}^{-1}$ rechnet, wie er sich für das reine Lösungsmittel ergäbe) die Reaktionsenthalpie abschätzen zu

$\Delta H \approx +24 \text{ kJ mol}^{-1}$, woraus nach Gibbs-Helmholtz folgt $\Delta S \approx +320 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Wie lässt sich dieser Wert nun „strukturbezogen“ aufschlüsseln? Die reine Teilchenzahlbilanz greift hier sicherlich zu kurz, denn man darf nicht übersehen, dass es sich um eine Reaktion in polarem Lösungsmittel handelt und dass die Solvatisierung insbesondere der Ionen eine erhebliche Ordnungswirkung auf die Moleküle des Lösungsmittels (hier konkret die Wassermoleküle) besitzt. Zu betrachten wären im Einzelnen:

- Das Ablösen eines NH_3 -Liganden vom Zentralion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow \text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ (2)
und seine freie Verteilung im Lösungsmittel $\text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \rightarrow \text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ (3)
Dieser Prozess wäre dann (in Gedanken) auch für die restlichen NH_3 -Liganden durchzuführen, wobei der Einfachheit halber angenommen werde, dass der Entropieeffekt nicht davon abhängt, wie viele NH_3 -Liganden sich noch am Cu-Zentrum befinden.
- Lose Assoziation eines EDTA^{4-} Anions mit dem Metallion $\text{EDTA}^{4-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{EDTA}^{4-} \cdot \text{Cu}^{2+}$ (4)
und seine Fixierung als Ligand: $\text{EDTA}^{4-} \cdot \text{Cu}^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ (5)

Welche Zwischenstufen des Komplexes bei der Gesamtreaktion tatsächlich durchlaufen werden, d.h. wie der Austausch mechanistisch im Detail erfolgt, spielt für das thermodynamische Ergebnis keine Rolle.

Für die vollständige Dissoziation zweier in einem Molekülkomplex miteinander fest [4] verbundener kleiner, starrer Neutalmoleküle findet man typischerweise Entropiewerte von 40 bis $60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [5]. Für das komplette Abdissoziieren eines NH_3 -Moleküls aus dem Komplex sei deshalb einmal ein mittlerer Wert von $50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Der Beitrag, den allein das Ablösen des NH_3 vom Komplex hierzu leistet, kann man mit der Schmelzentropie von Ammoniak vergleichen. Diese beträgt $29,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und resultiert anschaulich aus dem Zugewinn von Bewegungsfreiheit der Rotation und der Translation (innerhalb des Käfigs der umgebenden Moleküle in der Flüssigkeit) beim Aufbrechen des starren Molekülgitters im Festkörper. Die restlichen etwa $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an Entropie entfallen dann auf das Dissoziieren des losen Assoziats $\text{NH}_3 \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

Prof. Dr. Ulrich E. Steiner, Jahrgang 1944, ist Professor für Physikalische Chemie und Studiendekan des Fachbereichs Chemie an der Universität Konstanz.

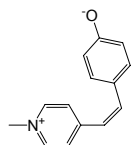
Anschrift:

Prof. Dr. U. E. Steiner, Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, 78457 Konstanz.

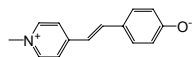
E-Mail: ulrich.steiner@uni-konstanz.de

Die entsprechende Entropiebilanz für das Binden eines EDTA⁴⁻-Ions dürfte im Betrag höher ausfallen als für das vollständige Ablösen eines NH₃-Moleküls, da das EDTA⁴⁻-Molekulation eine höhere konformative Beweglichkeit besitzt. Die innere Freiheit, viele verschiedene Konformationen anzunehmen, geht ebenso wie der Freiheitsgrad der Rotation des ganzen Ions verloren, wenn es als 4-zählig koordinierender Ligand gebunden wird. Setzt man für das EDTA⁴⁻-Ion einen (für die Betrachtung als Neutramolekül geltenden!) Betrag von ca. - 70 J mol⁻¹ K⁻¹ an, so resultiert aus der Betrachtung „reiner“ Teilchenfreisetzung beim Austausch von 4 NH₃-Liganden gegen einen EDTA⁴⁻-Liganden ein Entropiezuwachs von ca. (4×50 - 70) J mol⁻¹ K⁻¹ = 130 J mol⁻¹ K⁻¹. Dies sind erst 40 % des oben abgeschätzten experimentellen Wertes. Woher kommt der größere Rest?

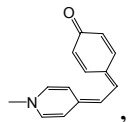
Um dies zu klären, muss man die Ladungsbilanz der Reaktion (1) betrachten. Vor der Reaktion liegt ein zweifach positiv geladener Komplex und ein vierfach negativ geladenes EDTA⁴⁻ vor, die eine entsprechende Menge an Solvatwasser binden bzw. orientieren. Nach der Reaktion liegt nur noch ein zweifach negativ geladener Komplex vor. Insgesamt ist also das vom EDTA⁴⁻-Ion gebundene Solvatwasser frei geworden. Kann dieser Strukturänderung ein Entropiebeitrag von ca. (320-130 = 190) J mol⁻¹ K⁻¹ entsprechen? Es ist aufschlussreich, diesen Wert mit der Schmelzentropie von Wasser zu vergleichen. Diese beträgt 22 J mol⁻¹ K⁻¹. Der durch Desolvatisierung von EDTA⁴⁻ entstehende Entropiebetrag von 190 J mol⁻¹ K⁻¹ würde also dem Entropiegewinn beim Aufschmelzen von 8-9 Molekülen Wasser äquivalent sein. Dies erscheint für die Solvatation eines 4-fach geladenen EDTA⁴⁻-Ions nicht unplausibel. Ein Beispiel aus der Literatur [6] möge dies verdeutlichen. Die thermische cis/trans-Isomerisierung eines zwitterionischen Merocyaninfarbstoffes von seiner (annähernd) planaren cis-Form



in die planare trans-Form



erfolgt über eine unpolare verdrillte Zwischenform,

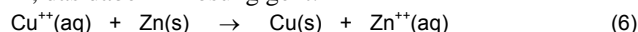


in der sich wegen der Verdrillung der zentralen C-C-Bindung keine polare Resonanzform ausbilden kann. Für die Aktivierungsentropie dieser Reaktion in Wasser wurde ein Wert von +69 J mol⁻¹ K⁻¹ gefunden. Dies wurde mit dem oben angesprochenen Modell des Beweglichwerdens von durch die Ladungen fixiertem Solvatwasser beim Übergang von der polaren ebenen Konformation in die unpolare verdrillte Konformation des aktivierten Zustandes interpretiert. Die größere Ladung des EDTA⁴⁻-Ions lässt einen entsprechend höheren Wert erwarten. Sicherlich kann man das Vernachlässigen der Rolle des Lö-

sungsmittels in der Entropiebilanz mit der Notwendigkeit der didaktischen Reduktion entschuldigen. Man muss sich aber darüber im Klaren sein, dass man damit auch Schülervorstellungen eines Lösungsmittelkontinuums Vorschub leistet, wie sie von Steffensky, Parchmann und Schmidt [7] kritisch unter die Lupe genommen werden.

2. Entropieentstehung bei einer spontanen Reaktion mit verschwindender Reaktionsentropie

Die Abscheidung von Kupfer aus einer Cu⁺⁺-Lösung durch Zink, das dabei in Lösung geht:



ist offensichtlich eine Reaktion, bei der sich die Unordnung des Systems und mithin seine Entropie nicht stark ändert. Dennoch ist dies eine Reaktion mit erheblicher thermodynamischer Triebkraft. Woher diese Triebkraft resultiert, wird in [1] anhand eines Vergleiches der direkten Reaktionsführung gemäß Gl. (6) mit der Reaktion in einer elektrochemischen Zelle, dem Daniell-Element, zu klären versucht. Die thermodynamischen Daten sind in diesem Fall aus Angaben in Lehrbuchtabellen leicht zu berechnen:

$$\Delta H^\ominus = -218,7 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G^\ominus = -212,6 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\ominus = -21,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

a) direkte Reaktion

Wie aus der Plausibilitätsbetrachtung des Teilchenbildes richtig vermutet wurde, ist die Entropieänderung bei dieser Reaktion in der Tat nicht bedeutend. Nun wird, um das Prinzip von der Entropieerzeugung als Reaktionstriebkraft zu retten, gefolgert „dass sich die Entropie woanders erhöhen müsse“. In der Schlussbilanz einer isothermen Reaktion ist dies ja auch richtig. Nach einem Mol an Umsatz ist die Entropie in der Umgebung

$$\Delta S_{\text{Umg}} = \Delta S_{\text{Erz}} - \Delta S = -\frac{\Delta G}{T} - \Delta S \quad (7)$$

um 734 J mol⁻¹ K⁻¹ gestiegen [8]. Es wird in dieser Darstellung jedoch aus den Augen verloren, dass diese Entropie *im System*, also bei der Abscheidung des Kupfers am Zink (im Falle der direkten Reaktion) *entsteht*. Stattdessen wird der Eindruck erweckt, als würde die Entropie durch eine Art Fernwirkung in die Umgebung „gebeamt“. Nicht dies wird jedoch als schwer verständlich betrachtet. Wenn auf Seite 114 oben gesagt wird: „Dass sich die Unordnung in der Umgebung erhöht, liegt für die Schüler nicht unmittelbar auf der Hand“, dann ist damit lediglich gemeint, dass die Schüler einen Zusammenhang zwischen erhöhter Temperatur und Entropie noch nicht kennen. Nachdem dieser Zusammenhang (mit dem Glaskugel-Modell) klar gemacht wurde, wäre es wichtig zu sagen, dass diese Art von Entropieerhöhung aus der frei gesetzten Reaktionsenergie zunächst im System bei den reagierenden Teilchen anfällt, anstatt (Seite 114 Mitte) „... dass sich im Laufe der Reaktion die Moleküle in der Umgebung schneller bewegen und somit Unordnung entsteht.“ Nein, entstanden ist diese Unordnung im System, genau dort, wo die beteiligten Teilchen reagiert und zu einer primären Erwärmung im System geführt haben, worin sich eben die Entropieerzeugung manifestiert. Darin besteht die

Triebkraft. Dadurch dass man die (zunächst im System) frei gewordene thermische Energie dann als Wärme nach außen ableitet, weil sich durch die exotherme Reaktion ein Temperaturgefälle zwischen dem System und dem Thermostaten aufbaut, in den man das System gestellt hat, wird die im System erzeugte Entropie in die Umgebung transferiert. Dies hat nichts Geheimnisvolles. Der Vorgang des Wärme- und damit Entropieübergangs in die Umgebung hat jedoch mit der Reaktionstriebkraft nichts zu tun, außer dass er in der Gesamtbilanz benützt werden kann, die Reaktionstriebkraft (*nachdem* sie gewaltet hat) zu messen. Der zuletzt genannte Aspekt wird m. E. auch in den meisten Lehrbüchern der Thermodynamik zu sehr in den Vordergrund gestellt. Sie verdeckt die Sicht darauf, wo denn eigentlich die Entropie entstanden ist.

b) *Wo entsteht beim Daniell-Element die Unordnung?*

Im Vers. 4 (vgl. Abb. 11 in [1]) wird ein Daniell-Element über einen mit Styropor isolierten Widerstand entladen. Man beobachtet, dass dieser Widerstand völlig synchron mit dem Ablauf der Zellreaktion warm wird. Durch den elektrischen Strom scheint es also in der Tat eine per „Fernwirkung“ vonstatten gehende Entropieerzeugung zu geben, welche die Reaktion in der Zelle treibt. (Zitat: „*Nach dem Schließen des Stromkreises beobachtet man einen sofortigen Anstieg der Temperatur in unmittelbarer Umgebung des elektrischen Widerstandes*“). Dieser Schein, dass es die im Widerstand entstehende Entropie ist, welche die Zellreaktion treibt, trägt allerdings. Die Reaktion in der Zelle würde bei dem vom Lastwiderstand zugelassenen Strom genauso gut laufen, wenn man statt des Ohmschen Widerstandes im äußeren Stromkreis einen idealen Elektromotor einbauen würde, der die gleiche Energie, die im Ohmschen Widerstand „verbraten“ wird, als mechanische Arbeit abgibt. Im Falle des (idealen) Elektromotors würde in der Umgebung unmittelbar keine Entropie erzeugt. Die Zelle würde den Unterschied in der Art des Verbrauchers im äußeren Stromkreis jedoch überhaupt nicht bemerken. Ob im Verbraucher Entropie erzeugt wird oder nicht, kann also keinerlei Einfluss auf die Triebkraft der Zellreaktion haben.

Für die von der Zellreaktion *in der Zelle erzeugte Entropie* (und nur diese hat etwas mit der Reaktionstriebkraft zu tun) gilt unter den gegebenen Bedingungen einer gleichzeitigen äußeren elektrischen Arbeitsleistung:

$$\Delta S_{\text{erz}} = -\frac{(\Delta G - \Delta W_{\text{el}})}{T} \quad (8)$$

Daraus ist zu folgern, dass man die Triebkraft der Zellreaktion durch die elektrischen Anschlussbedingungen steuern kann. Wenn man die maximale Nutzarbeit entnimmt ($\Delta W_{\text{el}} = \Delta G$), wird keine Entropie mehr erzeugt. Die Zelle hat dann aber praktisch auch keine Triebkraft. Dies hört sich etwas paradox an, ist aber dadurch bedingt, dass, um die maximale Nutzarbeit pro Formelumsatz zu erhalten, die Stromstärke I und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Zellreaktion gegen Null gehen müssen [9]. Damit geht die elektrische Leistung gegen Null. Dass dabei die Arbeit maximal werden soll, scheint einen Widerspruch darzustellen. Der Widerspruch löst sich jedoch dadurch auf, dass es für $I \rightarrow 0$ dann auch unendlich lange Zeit dauert, bis sich eine Formeleinheit (auf die sich

ΔW_{el} ja bezieht) umgesetzt hat. Das Produkt $0 \times \infty$ besitzt in diesem Fall einen endlichen (und maximalen) Wert.

Steht die Zelle in Verbindung mit einem Thermostaten, wird, wie im Falle einer direkten Reaktion, durch die Wand der Zelle soviel Wärme transportiert wie es die Gleichung

$$Q = -T(\Delta S_{\text{erz}} - \Delta S) \quad (9)$$

fordert. Über die Messung *dieser* Wärme (und nicht der am Lastwiderstand anfallenden Wärme) könnte man dann wieder die im System erzeugte Entropie kalorisch messen. Es muss sich dann der gleiche Wert ergeben, wie man ihn nach Gleichung (8) aus rein elektrisch bestimmbareren Größen ΔG und ΔW_{el} erhält [10].

3. Einfluss der Temperatur auf die Unordnung

Im Artikel von H. Vennemann wird ein Versuch beschrieben, bei dem die Ausbreitung eines Tropfens einer Kaliumpermanganat-Lösung in Wasser bei zwei verschiedenen Temperaturen beobachtet wird. Damit soll die Temperaturabhängigkeit der molekularen Diffusion und damit der Teilchengeschwindigkeit demonstriert werden. Durch Eintauchen des eigentlichen Versuchsgefäßes in ein Wärmebad gleicher Temperatur wird versucht, ein Auftreten von Konvektionsströmungen zu vermeiden. Es wird gefunden, dass sich bei der höheren Temperatur die Farbwolke schneller ausbreitet als bei tieferer Temperatur. Ist dies wirklich ein Indiz für schnellere molekulare Diffusion?

Diese Frage lässt sich mit dem Einsteinschen Verschiebungsquadrat-Gesetz leicht klären. Nach diesem Gesetz wächst das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta x^2}$ proportional mit der Zeit t :

$$\overline{\Delta x^2} = 6Dt \quad (10)$$

Der Diffusionskoeffizient D des MnO_4^- -Ions dürfte bei ca. $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen [11]. In einer Sekunde legen die diffundierenden Teilchen danach im Mittel einen Weg von $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ zurück, in einer Stunde ca. 0,5 cm. Dies ist „in kurzer Zeit“ nicht festzustellen. Bei 100°C ist der Diffusionskoeffizient nur um 34% größer, die genannten Strecken lediglich um 15% länger. Was die beobachtete Ausbreitung der Farbwolke bewirkt, müssen also doch Konvektionsströmungen sein, vermutlich bedingt durch die Dichteunterschiede von Lösung und umgebendem Lösungsmittel. Allein durch Diffusionsbewegung bedingte Ausbreitung zu beobachten, würde ein sorgfältiges Unterschichten von Wasser als weniger dichtem Medium mit der Kaliumpermanganat-Lösung sowie längere Beobachtungszeiten erfordern.

Ein anderer Punkt, mit dem man vorsichtig umgehen muss, ist die Regel: höhere Teilchengeschwindigkeit bedeutet höhere Unordnung. Dies ist richtig, wenn man bei der gleichen Teilchensorte bleibt, was im gegebenen Zusammenhang auch der Fall ist. Es ist jedoch gut zu wissen, dass man diese Regel beim Entropievergleich von Teilchen verschiedener Masse nicht heranziehen darf. So beträgt z.B. die molare Standardentropie von Helium $126,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, während der entsprechende Wert für Neon $146,33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt. Bei gleicher Temperatur besitzen alle Teilchen, ganz gleich von welcher Masse, die gleiche mittlere kinetische Energie, nämlich $\frac{3}{2}kT$. Da kinetische Ener-

gie und Geschwindigkeit über die Gleichung $E = \frac{1}{2}mv^2$ zusammenhängen, bewegen sich Heliumatome bei der gleichen Temperatur und somit gleicher mittlerer kinetischer Energie im Mittel schneller als Neonatome. Dennoch ist die molare Entropie von Neon sogar höher als die von Helium. Die Regel „größere mittlere Geschwindigkeit – höhere Unordnung“ versagt hier also. Die allgemeinere gültige Regel lautet: „größerer mittlerer Impuls – höhere Unordnung“ [12]. Da Impuls und kinetische Energie über die Gleichung $p = \sqrt{2mE}$ zusammenhängen, sieht man sofort, dass bei gleicher kinetischer Energie die Teilchen mit der größeren Masse einen größeren Impuls haben.

Literatur

- [1] H. Vennemann, Die Triebkraft chemischer Reaktionen, **CHEMKON** **12/3** (2005) 111
- [2] Durch den bei isothermer Prozessführung erfolgenden Temperatenausgleich kommt sogar noch ein zusätzlicher Entropiebetrag aus der Umgebung in das System hinein.
- [3] Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die traditionelle isotherme Beschreibung und Energie/Entropie-Bilanzierung von in einem System verlaufenden Prozessen für das System eine eher „unnatürliche“ Sicht ist, denn das spontane Geschehen im Inneren des Systems wird zunächst immer unter quasi adiabatischen Bedingungen verlaufen. Der Energieaustausch (Wärmeaustausch) mit der Umgebung ist nachgelagert und hat zumindest bei Betrachtung kleiner Umsätze, bzw. der grundsätzlichen Prozessrichtung, keinen Einfluss darauf, ob ein solcher Prozess im System spontan verläuft oder nicht. Vgl. dazu auch die Ausführungen in Abschnitt 2. a).
- [4] Mit „fest“ ist dabei gemeint, dass die beiden gebundenen Partner keine individuelle Drehbarkeit mehr besitzen.
- [5] Eine Datensammlung hierzu findet sich bei U. Steiner, Quantum statistical calculation of the entropy of formation of the benzene excimer, *Z. Physik. Chemie Neue Folge*, **96** (1975) 147.
- [6] M. H. Abdel-Kader, U. E. Steiner, A molecular reaction cycle with a solvatochromic merocyanine dye - an experiment in photochemistry, kinetics and catalysis, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 160
- [7] M. Steffensky, I. Parchmann, S. Schmidt, Alltagsvorstellungen und chemische Erklärungskonzepte, *ChiuZ* **39/4** (2005) 274
- [8] Die Größe ΔS_{erz} ist äquivalent zu der im Artikel von H. Vennemann mit ΔS_{ges} bezeichneten Größe. Das durchgestrichene Symbol Δ weist darauf hin, dass es sich hier nicht um die Änderung einer Zustandsfunktion des Systems handelt. Im Gegensatz zum Verhalten von Zustandsfunktionen sind die mit dem durchgestrichenen Symbol Δ bezeichneten Änderungen nicht allein durch Anfangs- und Endzustand eines Prozesses bestimmt, sondern auch durch die Art und Weise seiner Durchführung. Entsprechend werden in den Gleichungen (8) und (9) die Symbole ΔW_{el} und ΔQ für die pro mol Formelumsatz ausgetauschte Nutzarbeit bzw. Wärme benutzt.
- [9] Es gibt keinen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Reaktionstriebkraft und der Reaktionsgeschwindigkeit. Für ein und denselben Reaktionstyp besteht jedoch in der Regel eine Korrelation zwischen den beiden („Lineare Freie Enthalpie Beziehungen“).
- [10] Die Größe ΔG erhält man aus der Ruhespannung des Elements, die Größe ΔW_{el} aus der aktuellen Klemmenspannung unter den Bedingungen der Entnahme von elektrischer Arbeit.
- [11] Der Diffusionskoeffizient lässt sich mit der Stokes-Einstein-Beziehung $D = kT/6\pi\eta a$ abschätzen. Darin bedeuten k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, η die Lösungsmittelviskosität und a den Teilchenradius. Der oben genannte Wert für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich für eine Viskosität von 1 cP und einen Teilchenradius von 2 Å.
- [12] Der Grund dafür ergibt sich daraus, dass „Unordnung“ quantitativ genommen die endliche Zahl der verschiedenen Mikrozustände bedeutet, die ein System unter gegebenen makroskopischen Bedingungen annehmen kann. *Abzählbar* werden die Zustände nur durch ihre Diskretisierung im Rahmen der Quantentheorie. Die Regel „größerer mittlerer Impuls – höhere Unordnung“ lässt sich mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation leicht ableiten, indem man im Orts/Impuls-Phasenraum eines Teilchens jedes „Volumen“-Element $(\Delta x \Delta p_x)(\Delta y \Delta p_y)(\Delta z \Delta p_z)$ der Größe h^3 einem einzelnen unterscheidbaren Zustand zuordnet.

Eingegangen am 20. Oktober 2005

□