

## Kellerregalmodell der Entropie und chemisches Gleichgewicht

A. Jungermann



### 1 Einleitung

Es gehört zu den allgemein anerkannten Grundlagen der heutigen Thermodynamik, innere Energie und Enthalpie als gequantelte Größen anzusehen. Wird diese Annahme konsequent angewendet, so kann man zu einem tieferen Verständnis des Entropiebegriffs gelangen, wie in [1] ausführlich dargelegt wurde. Insbesondere wurde dort entwickelt, dass es sich bei den molaren Entropien um Stoffeigenschaften handelt, die sich aus dem inneren Aufbau der Stoffe (Atomabstände, Bindungskräfte usw.) verstehen lassen. In [1] wurde ebenfalls ein einfaches und anschauliches Modell, das sogenannte Kellerregalmodell, vorgestellt, das es erlaubt, Deutungen für eine Reihe von Phänomenen, die in engem Zusammenhang mit der Entropie und der Speicherung von Energie durch Materie zu sehen sind, schülergerecht zu vermitteln. In Fortsetzung dieser Arbeit wird in dem vorliegenden Aufsatz versucht, dieses Modell und die Vorstellungen, die ihm zugrunde liegen, auf das chemische Gleichgewicht anzuwenden. Ein Ziel ist es, aufzuzeigen, dass die Quantisierung der inneren Energie und ihre Darstellung mit Hilfe des Kellerregalmodells auch eine schülergerechte Behandlung des chemischen Gleichgewichts ermöglicht, die zu einem tieferen Verständnis der Gleichgewichtsphänomene führen kann. Es ist nicht beabsichtigt, die Aussagen der statistischen Thermodynamik mit dem Modell und den durchgeführten Rechnungen zu *beweisen*. Vielmehr geht es darum, solche Aussagen plausibel und nachvollziehbar zu machen.

Teile der Ausführungen sind so angelegt, dass sie im Unterricht umgesetzt werden können. Zusätzlich enthält der Aufsatz jedoch auch Hintergrundinformationen für die Lehrer/innen. Diese finden sich hauptsächlich in den Online-Ergänzungen, auf die an den entsprechenden Stellen hingewiesen wird. In diesen Ergänzungen erscheinen aber auch die Tabellen, die mit Excel erstellt wurden und die in der Regel auch von heutigen Oberstufenschüler/innen programmiert werden können.

### 2 Eine Vorüberlegung

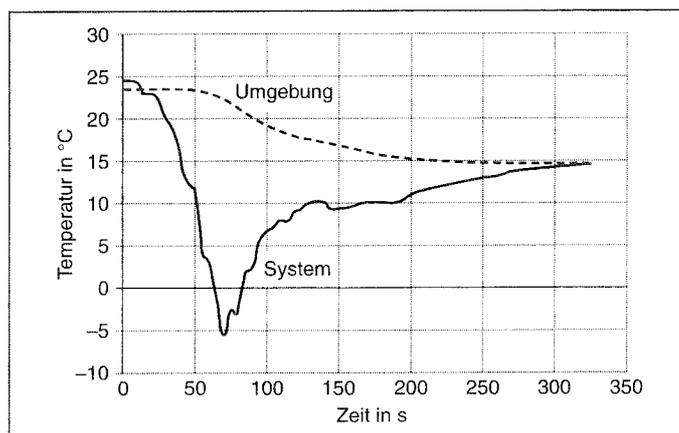
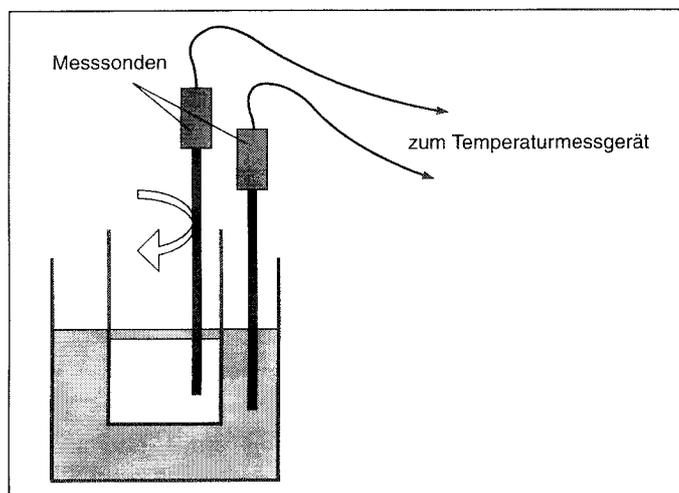
Eine wesentliche Konsequenz des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik besteht darin, dass Wärme nur von einem Stoff oder System hoher Temperatur auf einen Stoff oder ein System mit niedrigerer Temperatur übergehen kann. Wenn also ein System mit seiner Umgebung Wärme austauschen möchte, so muss es in einem ersten Schritt dafür sorgen, dass es sich „aus eigener Kraft“ heißer oder kälter als die Umgebung macht. Danach erst kann in einem zweiten Schritt der Energieaustausch mit der Umgebung erfolgen. Diese Konsequenz des zweiten Hauptsatzes gilt es zu ver-

stehen, bzw. an Schüler zu vermitteln und dabei deutlich zu machen, dass der erste Schritt kein „sich-an-den-eigenen-Haaren-aus-dem-Sumpf-ziehen“ a la *Münchhausen* ist.

Dazu soll hier eine Variante eines bekannten Experimentes dienen, dessen Versuchsaufbau in Abb. 1 dargestellt ist. Ein normales Reagenzglas steht in einem Wasserbad von Raumtemperatur, deren Änderung mit einem Thermometer verfolgt wird. Innen im Reagenzglas rührt man mit einer stabilen Messsonde eines digitalen Thermometers eine Mischung aus festem Ammoniumthiocyanat und festem Bariumhydroxid. Man zeichnet mit dem Rechner beide Temperaturen auf und stellt fest, dass sich die Temperaturabsenkung innen im Reagenzglas wesentlich schneller vollzieht als außen im Wasserbad, selbst wenn die Wassermenge nur gering ist. Abb. 2 zeigt ein entsprechendes Diagramm. Mit einem gleichartigen Versuchsaufbau lässt sich natürlich auch zeigen, dass bei der exothermen Neutralisation die

Abb. 1 (oben): Reagenzglas im Wasserbad

Abb. 2 (unten): Temperaturverlauf in System und Umgebung bei einer endothermen Reaktion



Reaktion im System bereits abgeklungen ist, bevor die Energie „draußen“ ankommt. Die zugehörige Abb. 3 finden Sie in der Online-Ergänzung 2.a zu Abschnitt 2 dieses Aufsatzes.

Die wesentliche Schlussfolgerung aus solchen experimentellen Befunden ist, dass der Wärmeaustausch zwischen System und Umgebung eine Folge des jeweiligen Vorgangs im System darstellt. Um die oben geschilderte Konsequenz des zweiten Hauptsatzes deutlich zu machen eignen sich grundsätzlich endotherme Vorgänge besser als exotherme. Im geschilderten Versuch wird durch das Rühren mit der Messsonde Aktivierungsenergie zugeführt und trotzdem steigt die Temperatur nicht. Zusätzlich ist das geschilderte Experiment besonders geeignet, weil es sich um eine Reaktion zwischen Feststoffen handelt und folglich auch kein „im System befindliches“ Lösungsmittel als Umgebung interpretiert werden kann.

Versuche wie die oben geschilderten haben den Sinn, deutlich zu machen, dass für die Frage, ob ein exo- oder endothermer Vorgang vorliegt, die Umgebung keine Rolle spielen kann. Vielmehr entsteht durch diese Versuche eine gewisse Notwendigkeit, dass man die Temperaturänderungen im isolierten System verstehen lernt.

Will man die Triebkraft für spontan ablaufende Reaktionen verstehen, ist es auch aus anderen Gründen sehr hilfreich, sich auf isolierte Systeme zu konzentrieren, weil man sonst nicht ausschließen kann, dass von der Umgebung stimulierende (oder hemmende) Effekte ausgehen und damit in Frage stellen, ob die Triebkraft (oder die Hemmung) für spontane Veränderungen wirklich aus dem System herrührt.

In der statistischen Thermodynamik werden alle thermodynamischen Funktionen – wie z. B. Entropie oder Freie Enthalpie – auf der Zustandssumme der wahrscheinlichsten Verteilung der Energie auf die verschiedenen Niveaus aufgebaut. Die wahrscheinlichste Verteilung wird unter den Nebenbedingungen konstanter Energie und konstanter Teilchenanzahl, also in einem isolierten System ermittelt. (s. dazu auch die Online-Ergänzung 2.b)

Aus all diesen Gründen werden im Folgenden die weiteren Überlegungen an isolierten Systemen durchgeführt.

## 3 Das chemische Gleichgewicht

### 3.1 Die Einstellung des Gleichgewichts

Als Modellversuch zur Einstellung eines chemischen Gleichgewichts eignet sich der in Abb. 4 gezeigte Versuchsaufbau. Zwei Glasgefäße mit verschiedenen großen Querschnittsflächen stehen auf unterschiedlich hohem Niveau und sind über eine Leitung am jeweiligen Boden des Gefäßes verbunden. Das linke Gefäß enthält so hoch Wasser, dass der Flüssigkeitsspiegel höher ist als der Gefäßboden des rechten Gefäßes. Durch Öffnen des Hahnes (Aktivierungsenergie) in der Verbindungsleitung kann man die Modellreaktion starten und zeitlich verfolgen, wie sich die Wasserstände im linken und rechten Gefäß ändern. Für die zeitliche Abhängigkeit des Wasserstands im linken Gefäß (Ausgangsstoffmenge) erhält man eine monoton fallende Kurve mit waagerechter Asymptote auf der Höhe des Endwasserstands. Daraus lässt sich eine Aussage über die Gleichgewichtszusammensetzung machen.

Dieser Modellversuch hat sehr viele Analogien mit dem realen chemischen Gleichgewicht.

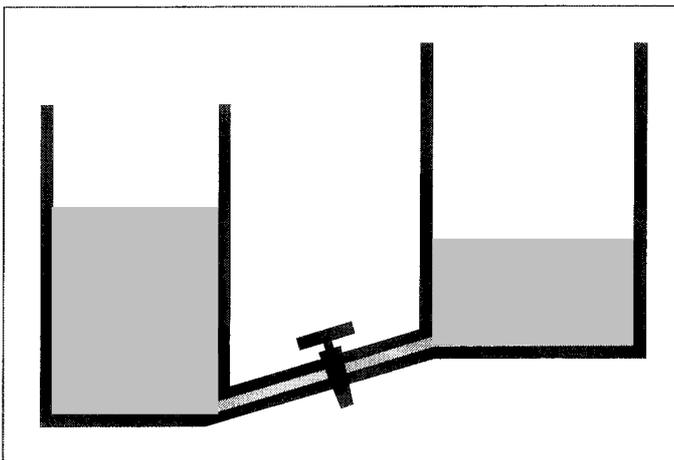
- Es kann sich das Gleichgewicht sowohl von der Ausgangsstoffseite wie von der Endstoffseite einstellen. Die Verteilung der Stoffmengen, die sich im Gleichgewicht ergibt, ist in beiden Fällen die gleiche.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fortschreiten der Annäherung an den Gleichgewichtszustand ab.
- Die Niveauhöhdifferenz der Gefäßböden entspricht der Reaktionsenthalpie, die Querschnitte der Gefäße bestimmen ihr Fassungsvermögen und sind deshalb (bis zu einem gewissen Grad) zu vergleichen mit der Entropie der jeweiligen Seite, da die Entropie eine Extension der inneren Energie darstellt.[1]
- Durch Änderungen der Niveauhöhdifferenz der Gefäßböden und/oder der Gefäßquerschnitte kann die Verteilung der Stoffmengen verändert werden. Die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung lässt sich so veranschaulichen (z. B. bei isenthalpischen Vorgängen sind beide Gefäßböden auf gleicher Höhe und es überwiegt im Gleichgewicht die Seite mit der größeren Entropie, also dem größeren Querschnitt des Gefäßes.  $\Delta_R H_m^\circ = 0$  kJ/mol,  $\Delta_R S_m^\circ$  ist positiv, dann wird  $\Delta_R G_m^\circ$  negativ).

Aber dieser Modellversuch hat einen entscheidenden Nachteil: es lassen sich keine Temperatur- oder Wärmeeffekte damit darstellen, wie beispielsweise die häufige Abiturfrage, bei welcher Temperatur die Gleichgewichtslage die „Seite wechselt“. Hier aber kann das Kellerregalmodell den entscheidenden Verständnisschritt leisten. Das Wassermodell lässt sich sehr gut auf das Kellerregalmodell übertragen und man kann in den Kellerregalskizzen die Stoffmenge und die Temperatur quasi sichtbar machen, wie weiter unten gezeigt wird.

### 3.2 Die Temperatur im Kellerregalmodell

In [1] wurde bereits aufgezeigt, wie sich die Besetzungszahlen bei einer Temperaturerhöhung ändern: von einem geringeren Anfangswert nehmen sie langsamer ab, wenn die Temperatur höher wird. Die Hüllkurve verläuft flacher. Je nach ihrem mathematischen Kenntnisstand wissen die Schüler in der Oberstufe auch bereits etwas von der Exponentialfunktion und der Besonderheit ihrer Ableitungen, also der Steigung bzw. hier der Abnahme der Besetzungszahlen. In Kellerregalskizzen kann man sehr häufig bereits den steileren Abfall der *Boltzmann*-Funktion, also die niedrigere Temperatur *sehen* und damit auch Temperaturänderungen im Modell abschätzen (s. Abb. 5a/c im Vergleich und Online-Ergänzung 3.2).

Abb. 4: Modellversuch zur Einstellung eines chemischen Gleichgewichts



Die *Boltzmann*-Verteilung der Besetzungszahlen lässt sich schreiben in der Form:

$$n_i = n_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}} \text{ mit } i = 0, 1, 2, \dots \text{ und } \epsilon_0 = 0 \text{ kJ}$$

( $n_i$ : Besetzungszahl des  $i$ -ten Niveaus;  $\epsilon_i$ : Energie des  $i$ -ten Niveaus;  $k$ : *Boltzmann*-Konstante;  $T$ : Temperatur)

Durch Logarithmieren erhält man die Geradengleichung mit negativer Steigung:

$$\ln(n_i) = \ln(n_0) - \frac{1}{kT} \cdot (\epsilon_i - \epsilon_0) \quad (1)$$

Weiterhin kann man daraus jedoch auch die Temperaturdefinition der statistischen Thermodynamik herleiten (Gleichung 2), die sich als völlig analog zur Definition in der klassischen Thermodynamik erweist (Gleichung 3):

$$kT = \tau = \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\ln(n_0) - \ln(n_i)} \quad (2)$$

$$kT = \tau = \left( \frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_p \quad (3)$$

( $\tau$ : fundamentale Temperatur;  $U$ : innere Energie;  $\sigma$ : Entropie;  $H$ : Enthalpie;  $V$ : Volumen;  $p$ : Druck)

Im Zähler steht jeweils eine Energiegröße und im Nenner ein Maß für die Extension der inneren Energie, also für die Anzahl der besetzten Energieniveaus. In den Gleichungen 2 und 3 wird dabei eine Nomenklatur in Anlehnung an *Ch. Kittel* [2] verwendet, der das Produkt  $kT = \tau$  als fundamentale Temperatur,  $\sigma = \ln(W)$  als Entropie bezeichnet, während für  $S = k \ln(W)$  der Ausdruck *konventionelle Entropie* eingeführt wird, wobei  $W$  das (statistische) Gewicht der Verteilung der energietragenden Teilchen auf die Energieniveaus angibt. Da mit zunehmendem Laufindex  $i$  die Besetzungszahlen abnehmen, werden in Gleichung (2)

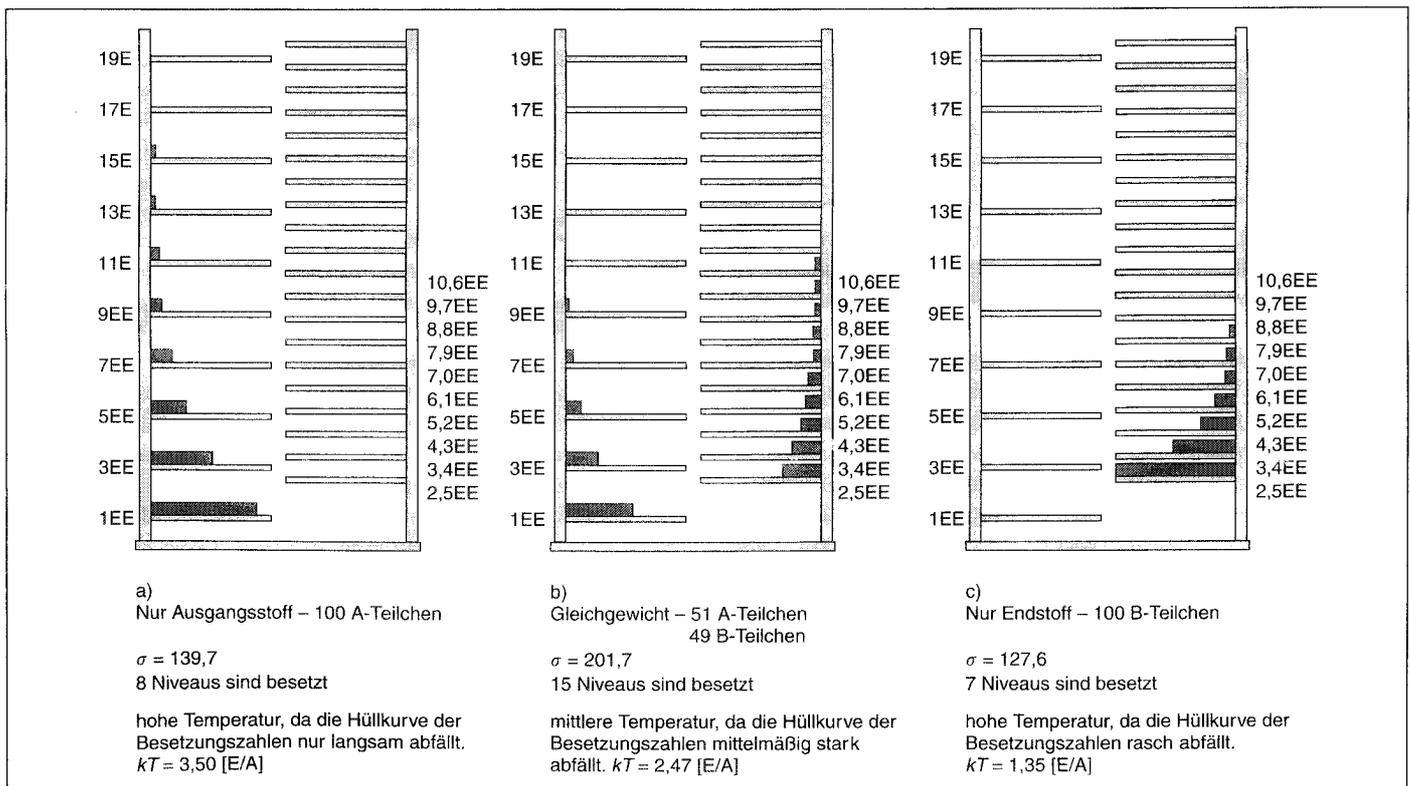
Zähler und Nenner mit zunehmendem  $i$  größer. Hohe Temperatur liegt dann vor, wenn der Nenner weniger stark anwächst als der Zähler, also wenn die Besetzungszahlen nur langsam abnehmen und folglich die Energie auf viele Niveaus verteilt wird. Gleichung (3) gibt die Temperaturdefinition der klassischen Thermodynamik wieder. Die fundamentale Temperatur ist eine Quotientengröße (Energie/Anzahl), da es sich um eine intensive Größe handelt [4]. Ihre Einheiten müssen sich deshalb als Quotienten aus Energie- und Anzahleinheiten darstellen lassen. Im Folgenden wird dies bei den Angaben, die die Modelltemperatur im Kellerregalmodell beschreiben, dadurch berücksichtigt, dass als Einheitensymbol der Quotient [E/A] geschrieben wird.

### 3.3 Die Freie Enthalpie und das chemische Potenzial

Lehrbücher der Thermodynamik beschäftigen sich weitaus häufiger mit Änderungen der Freien Enthalpie  $\Delta G$  als mit der Freien Enthalpie  $G$  selbst. Dennoch seien hier zunächst einige Überlegungen zur Funktion  $G$  dargelegt.

Die Freie Enthalpie ist eine Größe, die für jedes einzelne System, bzw. jeden Stoff definiert ist und die nur von seinen eigenen Bedingungen, insbesondere Temperatur und Druck, abhängt. Damit aber in einem System eine Temperatur eindeutig definiert ist, muß in der Regel die Zustandssumme so sein, dass die Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus der wahrscheinlichsten Verteilung (*Boltzmann*-Verteilung) entsprechen. *P. Atkins* beschreibt in [3] diesen Umstand so: „Die wahrscheinlichste Verteilung ist durch einen Parameter charakterisiert, den wir als die „Temperatur“ kennen.“ Liegt diese Verteilung vor, so könnte man auch sagen der Stoff ist „mit sich selbst im thermischen Gleichgewicht“. Auch in einem isolierten System, das nicht mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht ist, lässt sich  $G$  eindeutig definieren. Würde diese Verteilung nicht vorliegen, so gäbe es im System eine Tendenz, den vorhan-

Abb. 5: Einstellung eines Gleichgewichts im Kellerregalmodell



denen Energievorrat solange auf den Niveaus umzuverteilen, bis die wahrscheinlichste Verteilung erreicht ist. Mit dieser Freien Enthalpie ist das chemische Potenzial  $\mu$  eng verwandt durch die Beziehung:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} \quad (\text{mit } N : \text{Teilchenanzahl; } p : \text{Druck})$$

Für die Überlegungen in den folgenden Abschnitten ist von Bedeutung, dass das chemische Potenzial von flüssigen oder gasförmigen Stoffen mit der Teilchenkonzentration  $N/V$  oder bei gleichem Systemvolumen mit der Teilchenanzahl zunimmt. Weitere Einzelheiten zu den dargelegten Zusammenhängen finden sich in der Online-Ergänzung 3.3 zu diesem Aufsatz. Beides hat Auswirkungen auf die Besetzungszahlen und wird weiter unten in Abschnitt 4 bei der Diskussion des Prinzips vom kleinsten Zwang näher ausgeführt werden. Eine Potenzialdifferenz beim chemischen Potenzial bewirkt einen Teilchenfluss, bzw. eine Stoffumwandlung, während eine Temperaturdifferenz einen Energie(Wärme)fluss zur Folge hat.

### 3.4 Die spontanen Systemveränderungen

#### 3.4.1 Die Triebkraft einer Reaktion

Zur Beurteilung, ob ein beliebiges System unter gegebenen Bedingungen spontan zu einer Veränderung (chemischen Reaktion) fähig ist, also ob es für den entsprechenden Prozess eine Triebkraft gibt, wird die folgende Beziehung zu Rate gezogen:

$$\Delta_R G_m(c) = \Delta_R G_m^\circ + RT \ln(Q(c)) \quad (4)$$

( $n$ : Stoffmenge;  $R$ : Gaskonstante;  $T$ : Temperatur;  $Q(c)$ : Massenwirkungsquotient;  $c$ : Konzentration)

Dabei ist zu beachten, dass in dieser Beziehung zweimal das Symbol  $\Delta_R G_m$  auftritt. Trotz des gleichen Symbols und des ähnlichen Namens (molare Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m(c)$  und molare Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^\circ$ ) machen die beiden Größen jedoch sehr unterschiedliche Aussagen:

- Für  $\Delta_R G_m^\circ$  gilt:  

$$\Delta_R G_m^\circ = -RT \ln(K) \quad (5)$$
 Auf der rechten Seite von Gleichung 5 stehen außer der universellen Gaskonstanten  $R$  nur Größen, die einen Zustand charakterisieren, nämlich den Gleichgewichtszustand. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  beschreibt die stoffliche Zusammensetzung und  $T$  die Temperatur dieses Zustands. Folglich kann auch die rechte Seite von Gleichung 5 nur einen Zustand beschreiben. Das  $\Delta$ -Symbol und auch die Bezeichnung molare Freie Standardreaktionsenthalpie erwecken zwar den Eindruck, es ginge hier um eine Zustandsänderung, also um einen Vorgang. Genau genommen ist dies aber nicht der Fall.
- Anders verhält es sich bei der Größe, die hier mit dem Symbol  $\Delta_R G_m(c)$  beschrieben wird. Der in Gleichung 4 zusätzlich auftretende Massenwirkungsquotient  $Q(c)$  macht eine Aussage über die – in der Regel im Experiment willkürlich wählbare – stoffliche Zusammensetzung eines Ausgangszustands einer Reaktion, also über die auftretenden Ausgangskonzentrationen. Deshalb wurde hier das Konzentrationssymbol in Argumentklammern eingefügt, und zwar sowohl beim Massenwir-

kungsquotienten wie auch beim  $\Delta_R G_m(c)$ , denn auch diese Größe ist eine Funktion dieser Konzentrationen. Die Gleichungen 4 und 5 lassen sich zusammenfassen zu:

$$\Delta_R G_m(c) = RT \{ \ln(Q(c)) - \ln(K) \} \quad (6)$$

Diese Schreibweise macht deutlich, dass das  $\Delta$ -Symbol seine Berechtigung in einer Differenz hat. Aus dem Betrag von  $\Delta_R G_m(c)$  erfährt man, wie „weit weg“ der Anfangszustand vom Endzustand „Gleichgewicht“ ist und aus dem Vorzeichen ersieht man, auf welcher Seite des Gleichgewichtszustands der willkürlich wählbare Ausgangszustand liegt. Die Differenz zwischen den beiden Größen in der geschweiften Klammer von Gleichung 6 beschreibt eine Zustandsänderung, einen Vorgang, nämlich den Vorgang der Gleichgewichtseinstellung.

- Diese Größe  $\Delta_R G_m(c)$  beschreibt die Triebkraft einer Reaktion (Gleichgewichtseinstellung): Falls nur Ausgangsstoffe vorhanden sind, wird  $Q(c) = 0$  und damit wird  $\Delta_R G_m(c)$  sehr stark negativ und die Triebkraft sehr groß. Der Einfluss von  $\Delta_R G_m^\circ$  ist zunächst vernachlässigbar. Ist das Gleichgewicht erreicht, so ist  $Q(c) = K$ ,  $\Delta_R G_m(c) = 0$  (keine Triebkraft) und  $\Delta_R G_m^\circ = -RT \ln(K)$  bestimmt das Geschehen. Liegen nur Endstoffe vor, so ist  $\Delta_R G_m(c)$  sehr stark positiv und es gibt eine starke Triebkraft für die Rückreaktion. Positive wie negative Triebkräfte  $-\Delta_R G_m(c)$  – haben als gemeinsamen Hintergrund die Entropiezunahme, die in beiden Fällen erfolgt. Es gilt im Folgenden mit dem Kellerregalmodell zu veranschaulichen, dass bei der Einstellung des Gleichgewichts die Entropie größer wird, sowohl wenn von der Ausgangsstoffseite wie von der Endstoffseite her sich dieser Zustand einstellt, so dass man die Entropiezunahme als die eigentliche Ursache der Triebkraft für spontane Systemveränderungen verstehen kann.

#### 3.4.2 Die Hinreaktion

Abb. 5 zeigt drei Anordnungen von jeweils zwei Kellerregalen mit unterschiedlichen aber äquidistanten Niveaubständen und unterschiedlicher Höhe des untersten Fachbodens. Die senkrechten Wände in der Mitte sind weggelassen, um anzudeuten, dass der Übergang der Teilchen zwischen diesen beiden Regalen möglich ist, dass also keine kinetische Hemmung vorliegt. Der Übergang vom linken ins rechte Regal stellt einen endothermen Vorgang  $A \rightarrow B$  dar, da im rechten Regal der unterste Fachboden höher liegt. In das linke Regal sind in Abbildung 5a 100 Teilchen A mit einer Gesamtenergie von 341 Energieeinheiten auf den 8 untersten Niveaus (Abstand 2 Energieeinheiten) eingebracht. Die Rechnung ergibt eine Modelltemperatur von  $kT = 3,50$  [E/A]. Die Teilchen auf den höheren Niveaus haben aber die Möglichkeit in das andere Regal zu wechseln, da dort die Niveaus noch leer sind. Nach der in [1] angegebenen Grundregel 1 (Entropieprinzip: möglichst viele und/oder möglichst niedrige Niveaus zu besetzen) werden einige der A-Teilchen das auch machen und auf diese Weise als B-Teilchen und mit den verbliebenen A-Teilchen mehr und niedriger liegende Niveaus besetzen. Die gleiche Energieumverteilung verteilt sich jetzt auf 15 Niveaus, die Entropie ( $\ln(W)$ ) steigt von 139,7 auf 201,7 Entropieeinheiten. Im Gleichgewicht stehen 51 A-Teilchen mit 49 B-Teilchen bei gleicher Gesamtenergie von 341 Energieeinheiten (s. Abb. 5b). Die Modellrechnung ergibt für diesen Gleichgewichtszustand mit  $kT = 2,47$  [E/A] eine niedrigere Temperatur

als für den Ausgangszustand mit 100 A-Teilchen. Das Modellsystem hat also beim Übergang vom Anfangszustand A in den Gleichgewichtszustand A → B spontan (ohne Einfluss von außen) seine Temperatur gesenkt ohne Energie an die Umgebung abzugeben. Der Übergang A ⇌ B, den 49 A-Teilchen unternommen haben, ist endotherm und macht deshalb die Temperaturabsenkung verständlich. Beschreibt man diesen Vorgang mit dem Begriff des chemischen Potentials, so stellt man fest, dass zu Beginn die Teilchenkonzentration von B = 0 ist und somit sein chemisches Potenzial unendlich niedrig liegt, während das von A recht hoch ist. Folglich muß ein Teilchenfluß von A nach B einsetzen, der solange andauert, bis beide Potentiale gleich sind, also die Besetzungszahlen in beiden Kellerregalen auf jeweils gleicher Energieniveauhöhe ebenfalls gleich sind. In der Online-Ergänzung 3.4 finden Sie Tab. 1 und die Abb. 6, aus der das Vorgehen der Modellrechnung nachvollziehbar wird.

### 3.4.3 Die Rückreaktion

Beginnt man mit allen 100 Teilchen als B-Teilchen bei gleicher Gesamtenergie, so verteilt sich die Energie auf 7 dicht liegende Niveaus (Abstand 0,9 Energieeinheiten) mit einer geringen Entropie von 127,6 Entropieeinheiten. Mit  $kT = 1,35$  [E/A] erweist sich dieser Ausgangszustand als kalt. Der rasche Abfall der Besetzungszahlen bedeutet niedrige Temperatur in diesem Zustand und er ist gut in Abb. 5c zu sehen. Da das A-Regal völlig leer ist und dort noch niedrig liegende Niveaus besetzt werden können, tritt spontan der Wandel B → A (Rückreaktion) ein. Oder anders ausgedrückt: jetzt hat B das größere chemische Potenzial als A und es ergibt sich ein Teilchenfluß von B nach A. Dieser exotherme Übergang von 51 B-Teilchen sorgt für einen Temperaturanstieg, ohne dass dafür Energie aus der Umgebung aufgenommen werden müsste.

Die Entropie als Maß für die Anzahl der besetzten Niveaus und die Grundregel 1 des Kellerregalmodells lassen die spontane Temperaturänderung in einem isolierten System auf anschauliche Art und Weise verständlich werden. Triebkraft  $\Delta_R G_m(c)$  – negativ oder positiv – tritt stets dann auf, wenn ein System durch Umgruppierung von Teilchen (chem. Reaktion, Konzentrationsänderungen) seine Entropie vergrößern kann, indem sich die Teilchen auf mehr und/oder niedrigere Energieniveaus verteilen.

Das hier beschriebene Gleichgewicht kann als Modell für das Verdunstungsgleichgewicht von Wasser angesehen werden. Die A-Seite stellt das flüssige Wasser dar (größere Niveauabstände wegen der größeren Kohäsionskräfte nach Grundregel 2 aus [1]; kleinerer Bewegungsfreiraum durch größere Kräfte) und die B-Seite steht für den Wasserdampf. Der unterste Fachboden ist auf der A-Seite niedriger als auf der B-Seite, der Übergang A → B ist endotherm. Das Verdunstungsgleichgewicht seinerseits kann als sehr einfacher Fall einer chemischen Reaktion angesehen werden: Teilchen werden umgruppiert (aus Clustern werden Einzelmoleküle), es werden chemische Bindungen (H-Brücken, bzw. *van-der-Waals*-Bindungen) gebildet, bzw. gelöst.

Die hohe Entropie im Gleichgewicht wird mit Hilfe der Systemzustandssumme verständlich. Zur Berechnung dieser Größe muß man alle Wechselmöglichkeiten der Teilchen A und B mitberücksichtigen, die das System als ganzes chemisch äquivalent belassen. Unter diesem Gesichtspunkt ist es völlig unerheblich, ob ein bestimmtes Teilchen nun auf der Ausgangsstoffseite oder auf der End-

stoffseite vorliegt, weil dies keinen Einfluss auf das chemische Verhalten des gesamten Systems hat, solange die Gesamtzusammensetzung dem Massenwirkungsgesetz genügt. Die Vorstellung, die man unter dem Begriff *dynamisches Gleichgewicht* entwickelt hat, spiegelt die Vielfalt der Wechselmöglichkeiten wider.

Die Bedeutung der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^\circ$  wird in den folgenden Abschnitten stärker ins Blickfeld gerückt, wenn gezeigt wird, wie ein im Gleichgewicht befindliches System auf äußere Einflüsse reagiert.

## 4 Das Prinzip vom kleinsten Zwang

### 4.1 Der Temperatureinfluss

Wird in einem System die Temperatur erhöht, so werden Teilchen von unteren auf obere Energieniveaus umgepackt. Im obigen Beispiel, an das hier angeknüpft werden soll, bedeutet dies, dass hauptsächlich das Regal der Teilchensorte A betroffen ist, da es das unterste Niveau stellt. Werden die A-Teilchen aus dem untersten Niveau auf höhere Niveaus angehoben, so besteht aber die Möglichkeit, sie im A- oder im B-Regal unterzubringen. Im thermischen Gleichgewicht müssen die Hüllkurven für A und B gleich sein. Wenn die Gesamtenergie in unserem Modell von 341 auf 446 Energieeinheiten vergrößert wird, so ergibt die Rechnung einen Temperaturanstieg von  $kT = 2,47$  auf  $3,66$  [E/A]. Die Besetzung im A-Regal nimmt von 51 auf 45 Teilchen ab, während im B-Regal die Besetzung von 49 auf 55 Teilchen anwächst. Da bruttomäßig die Teilchensorte B zunimmt, hat offensichtlich das Gleichgewicht auf die Temperaturerhöhung nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang mit dem endothermen Vorgang reagiert. Abb. 7a entspricht der Abb. 5 bei höherer Gesamtenergie. Die Abb. 7b zeigt das „Übergewicht“ der Endstoffseite, so dass man also in der Kellerregalskizze das negative  $\Delta_R G_m^\circ$  sehen kann. Für die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtszustands gilt die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung für die molare Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^\circ$ :

$$\Delta_R G_m^\circ = \Delta_R H_m^\circ - T \Delta_R S_m^\circ$$

Die molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H_m^\circ$  und die molare Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S_m^\circ$  sind reine Rechengrößen: Differenzen der Enthalpien und Entropien der Ausgangs- und Endstoffe bei der gleichen Temperatur.  $\Delta_R H_m^\circ$  erkennt man im Kellerregalmodell am Abstand der untersten Fachböden. Aus  $\Delta_R S_m^\circ$  lässt sich nicht erkennen, wie sich die Entropie im Verlauf der Reaktion bis zum Gleichgewicht entwickelt, denn unabhängig vom Vorzeichen von  $\Delta_R S_m^\circ$  wird die Entropie im System tatsächlich stets im Gleichgewicht maximal, unabhängig davon, von welcher Seite her dieser Zustand erreicht wird. Die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung macht zwar keine Aussage über die Triebkraft für die Gleichgewichtseinstellung, aber sie ist hilfreich um grob abzuschätzen, bei welcher Temperatur das Gleichgewicht „in der Mitte“ liegt, also die Gleichgewichtskonstante  $K = 1$  wird, d. h. bei welcher Temperatur  $\Delta_R G_m^\circ = 0$  wird, da  $\Delta_R G_m^\circ = -RT \ln(K)$ . Das Vorzeichen von  $\Delta_R G_m^\circ$  lässt sich aber aus Kellerregalskizzen eines Gleichgewichts bei beliebiger Temperatur grob abschätzen, da mehr Ausgangsstoffe als Endstoffe positives  $\Delta_R G_m^\circ$  (u. u.) bedeutet.

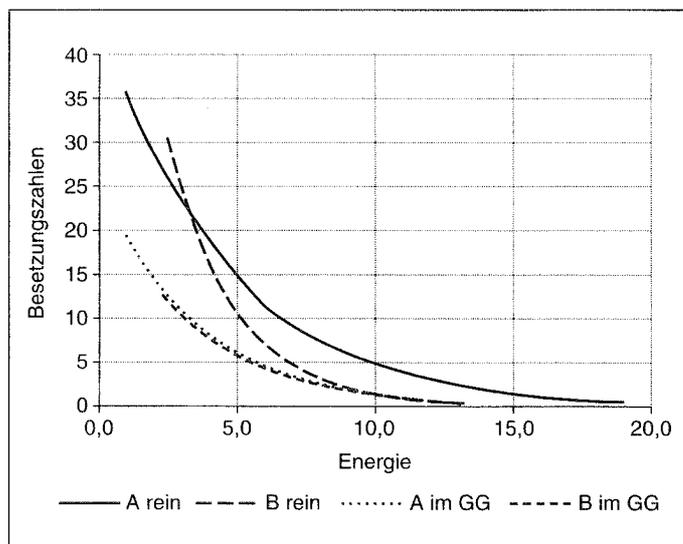


Abb. 7a: Hüllkurven bei größerer Gesamtenergie

## 4.2 Der Druckeinfluss (s. Online-Ergänzung)

### 4.3 Die Stoffzufuhr

Das Vorgehen in diesen beiden Abschnitten ist völlig analog zu dem in Abschnitt 4. 1 und wurde aus diesem Grund in der Online-Ergänzung dargelegt.

Abschnitt 4. 2 zeigt grundsätzlich den Einfluss eines äußeren Druckes auf Freie Enthalpie und chemisches Potenzial auf. Wegen der Bedeutung des Ammoniak-Gleichgewichtes handelt es sich um einen sehr unterrichtsrelevanten Abschnitt.

Im Abschnitt 4. 3 wird eindrucksvoll gezeigt, dass sich mit dem Kellerregalmodell verstehen lässt, dass die Gleichgewichtskonstante stoffmengenunabhängig ist und dass ein eventueller Sprachgebrauch wie „Zugabe von Endstoffen verschiebt das Gleichgewicht auf die Ausgangsstoffseite“ kritisch zu betrachten ist.

## 5 Schlussbemerkung

Das Kellerregalmodell stellt ein Hilfsmittel dar, mit dem sich viele Phänomene im Zusammenhang mit Entropie und Enthalpie anschaulich beschreiben lassen. Bei dem oben mehrfach als Beispiel erwähnten Verdunstungsgleichgewicht treten natürlich auf beiden Seiten mehrere Entropiearten auf, nämlich für Translation, Rotation und Schwingung, die eigentlich jeweils im Modell mit einem eigenen Kellerregal dargestellt werden könnten. Jedoch wird man annehmen dürfen, dass die „Schwingungsregale“ für flüssiges und gasförmiges Wasser zwar nicht gleich aber doch sehr ähnlich sein werden, so dass die Vernachlässigung vertretbar ist. Der Hauptunterschied der beiden Seiten dieses Gleichgewichtes wird sicherlich bei der Translation liegen. Auf der gasförmigen Seite wird die größere Anzahl der Niveaus noch durch die zusätzlichen Rotationsmöglichkeiten des Wassermoleküls vergrößert werden, so dass es berechtigt erscheint, diese Situation mit jeweils nur einem Kellerregal für die flüssige und die gasförmige Seite als Näherung darzustellen. Zusätzlich wurden hier stark vereinfachend alle Energieniveaus als äquidistant angenommen und es zeigte sich, dass trotzdem viele bekannte Phänomene qualitativ richtig beschrieben werden konnten. Daran kann man erkennen, dass das Quantenhafte der in-

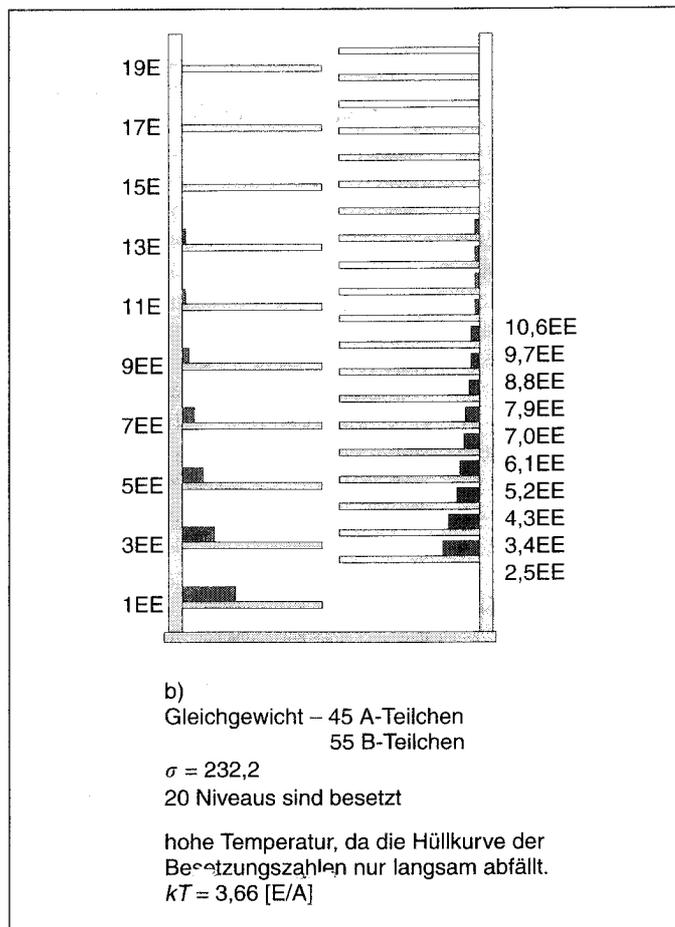


Abb. 7b: Gleichgewicht bei hoher Temperatur

neren Energie das Wesentliche ist, auf das man sich konzentrieren kann, während man die Feinstruktur dieser Quantisierung zurückstellen darf. Die molaren Entropien als Stoffeigenschaften beschreiben das Quantenhafte der inneren Energie, ob nämlich ein Stoff seine Energie auf Fachböden mit großen oder kleinen Abständen speichert. Diese Stoffeigenschaft steuert das chemische Geschehen. Dass solche starken Vereinfachungen dennoch zu guten Phänomenbeschreibungen führen, macht das Kellerregalmodell als didaktisches Hilfsmittel für den Schulunterricht so interessant. Dass auch die Modellrechnungen mit Hilfe von Tabellenkalkulationsprogrammen Oberstufenschüler offensichtlich nicht überfordern, wie ein Blick auf eine Schülerhomepage [5] zeigt, kommt als weiteres Argument für den unterrichtlichen Einsatz dieses Modells hinzu.

### Literatur

- [1] A. Jungermann, Das Kellerregalmodell für Entropie und Enthalpie; PdN-Chemie 49(5), 2000
- [2] P. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996
- [3] Ch. Kittel und H. Krömer; Physik der Wärme. 4. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München 1993
- [4] A. Jungermann, Definition, Eigenschaften und Systematik intensiver Größen, PdN-Chemie 38(7), 1989
- [5] Seminarkurs am Markgräfler Gymnasium Müllheim; Internet: <http://www.abi2000-mgm.de/seminarkurs/semi/semi.html>  
<http://www.abi2000-mgm.de/seminarkurs/semi/entropie.html>  
<http://www.abi2000-mgm.de/seminarkurs/semi/sges.html>

### Anschrift des Verfassers:

StD Dr. Arnd Jungermann, Enzbergstr. 7, 79379 Müllheim