

## 221 Exotherm und endotherm

### ZUSAMMENFASSUNG

Eine Reaktion ist exotherm, wenn bei konstant gehaltener Temperatur Entropie abgegeben wird. Diese Entropie kommt aus zwei verschiedenen Quellen, und man sieht ihr nicht an, wieviel davon aus der einen und wie viel aus der anderen kommt. Sie ist damit nur begrenzt aussagekräftig. Sie sagt uns lediglich, ob eine Reaktion geeignet ist, etwas zu heizen.

### Gegenstand

„Reaktionen, bei denen Wärme an die Umgebung abgegeben wird, bezeichnet man als exotherme Reaktionen.“

### Mängel

So oder ähnlich, wenn auch oft etwas unverständlicher, wird der Begriff *exotherm* definiert. Er fehlt in keinem Schulbuch der Chemie, und erst recht nicht der Universität. Er scheint also wichtig zu sein. Aber wichtig wofür?

Die Frage lässt sich leichter beantworten, wenn man nicht nach der Wärme fragt, sondern nach der Entropie. Die Wärme hat den Nachteil, keine „Zustandsgröße“ zu sein. Im Gegensatz zur Entropie kann man für die Wärme keine Bilanz aufstellen, oder genauer: man kann keine Bilanzgleichung formulieren. Man kann nicht sagen, die Wärme befinde sich irgendwo, man kann keine Dichte und keine Stromdichte angeben. So sollte man eigentlich auch nicht sagen, Wärme werde abgegeben, denn wenn jemand etwas abgibt, muss er es vorher gehabt haben, und nachher muss es jemand anders haben. Das ist bekanntlich bei der „Prozessgröße“ Wärme nicht der Fall. Formulieren wir also die „Wärmebilanz“ einer Reaktion mit Hilfe der Entropie (und seien wir uns dabei der Tatsache bewusst dass die Entropie genau das beschreibt, was wir uns schon immer unter Wärme vorgestellt haben, wenigstens solange wir uns außerhalb des Uni- bzw. Schulgeländes befunden haben).

Eine exotherme Reaktion ist dann eine Reaktion, bei der Entropie abgegeben wird. Man sollte dabei noch im Hinterkopf haben, dass man die Reaktion bei konstanter Temperatur ablaufen lässt. Denn man kann natürlich durch thermische Isolation die Entropie daran hindern, abgegeben zu werden. Dann staut sie sich in den Reaktionsprodukten, und diese werden wärmer, d.h. ihre Temperatur nimmt zu. Formulieren wir die Definition also noch einmal etwas sorgfältiger:

*Läuft eine Reaktion bei konstanter Temperatur, so ist sie exotherm, wenn Entropie abgegeben wird, und endotherm, wenn Entropie aufgenommen wird.*

Nun können wir besser erkennen, wo das Problem liegt. Wenn bei einer Reaktion Entropie abgegeben wird, so kann diese nämlich aus zwei Quellen stammen.

Zum einen muss man damit rechnen, dass der Entropieinhalt von Edukten (A) und Produkten (B) (bei gleicher Temperatur) nicht derselbe ist. Das heißt, wenn die Reaktion läuft, ist entweder Entropie übrig, die abgegeben wird, oder es fehlt Entropie, sodass welche aufgenommen werden muss. Die überschüssige oder fehlende Entropie für einen gegebenen Reaktionsumsatz  $n$  ist also einfach:

$$\Delta S = S(A) - S(B)$$

Daneben gibt es aber noch eine andere Entropiequelle: Wenn die Reaktion nicht reversibel geführt wird, so wird Entropie erzeugt. Man kann im Prinzip jede Reaktion reversibel führen – etwa indem man sie in einer elektrochemischen Zelle realisiert. Tut man das nicht, so läuft die Reaktion von selbst in eine bestimmte Richtung, nämlich vom hohen zum niedrigen chemischen Potenzial, oder genauer: Sie läuft von A nach B, wenn die Summe der chemischen Potenziale der Edukte A größer ist als die der Produkte B. Die Energie, die dabei abgegeben wird, ist

$$E = (\mu_B - \mu_A) n$$

Hier ist  $\mu_A$  die Summe der chemischen Potenziale der Edukte, und  $\mu_B$  die der Produkte.

Im Fall, dass die Reaktion in einer (reversibel arbeitenden) elektrochemischen Zelle abläuft, würde diese Energie die Zelle über das Kabel verlassen. Lässt man die Reaktion dagegen frei laufen, d.h. nutzt man die Energie nicht, so wird sie zur Entropieproduktion verwendet oder verschwendet, und es ist:

$$(\mu_B - \mu_A) n = T S_{\text{erz}}$$

Für die insgesamt abgegebene oder aufgenommene Entropie ergibt sich damit:

$$S_{\text{gesamt}} = [S(A) - S(B)] + S_{\text{erz}}$$

Dieser Ausdruck ist es also, der bei einer exothermen Reaktion positiv und bei einer endothermen negativ ist. Da man chemische Reaktionen meist ungehemmt laufen lässt, und der dadurch auftretende Beitrag  $S_{\text{erz}}$  oft groß gegen die Differenz  $[S(A) - S(B)]$  ist, sind viele Reaktionen exotherm. Die endotherme Reaktion erscheint als Ausnahme.

Wenn einem nur der Wert  $S_{\text{gesamt}}$  zur Verfügung steht, so kann man zwischen den beiden Beiträgen  $[S(A) - S(B)]$  und  $S_{\text{erz}}$  nicht unterscheiden. Wenn wir wissen, wieviel Entropie bei einer Reaktion abgegeben wird (etwa pro mol Reaktionsumsatz), so wissen wir nicht, aus welcher der beiden Quellen die Entropie stammt. Gerade das wäre aber die für das Verständnis der Reaktion wichtige Information.

Nützlich ist eine solche Aussage nur dann, wenn man tatsächlich an nichts anderem interessiert ist, als der abgegebenen Entropie; wenn es uns also egal ist, woher die Entropie kommt. In anderen Worten: wenn wir die Reaktion nur dazu benutzen etwas zu heizen. (Was gewiss keiner „nachhaltigen“ Nutzung der Ressourcen entspricht.)

Zur Erläuterung noch ein Vergleich: Wir interessieren uns dafür, wie die Bewohner eines Hauses mit dem Wasser umgehen. Wir messen zu diesem Zweck die Menge des Abwassers, das das Haus über die Kanalisation verlässt. (Wir nehmen an, diese Messung sei besonders bequem.) Wir erfahren aber auf diese Art nicht das, was eigentlich interessant wäre: Wie viel Wasser die Bewohner verbrauchen, denn bei dem Abwasser ist ja auch das Regenwasser dabei. Wir erfahren aber auch nicht, wie viel es geregnet hat. Wir kennen eben nur die Summe aus beiden. Nur für eines könnte eine solche Messung brauchbar sein: Wir wissen, wie stark die Kanalisation belastet wird.

Schließlich noch eine Bemerkung aus der Sicht eines Außenstehenden (eines außerhalb der Chemie stehenden).

Wenn man die Bezeichnung im oben definierten Sinn konsequent verwendet, so müsste man auch sagen,

- dass das Kondensieren von Wasser ein exothermer Prozess ist;
- dass im Bügeleisen ein exothermer Prozess abläuft.

Beides sind Sonderfälle: die Entropie kommt jeweils aus einer der beiden Quellen: im ersten Fall vom unterschiedlichen Entropieinhalt der gasigen und flüssigen Phase, im zweiten ist es zu 100 % neu erzeugte Entropie. Man nennt die Vorgänge nicht exotherm, weil es unnötig ist, für so einfache Vorgänge einen Fachausdruck einzuführen. Statt „die Reaktion ist exotherm“ genügt es zu sagen, während die Reaktion läuft wird Entropie abgegeben. Wenn sich eine Konduktorkugel entlädt, sagt man auch nicht, der Vorgang sei exoelektrisch, oder wenn ein Körper Impuls abgibt, er sei exoimpulsiv.

### Herkunft

Wahrscheinlich gibt es zwei Ursachen dafür, dass Reaktionen nach ihrem Entropie-Output klassifiziert werden.

1. Die abgegebene Entropie lässt sich leicht messen, nämlich kalorimetrisch. Man sagt in diesem Zusammenhang auch gern, man bestimme die Reaktionsenthalpie. Die Enthalpie  $H$  hat gegenüber der Wärme  $Q$  den Vorteil, eine echte physikalische Größe zu sein, eine „Zustandsgröße“, wie man sagt. Dabei hat man es allerdings mit einer anderen Schwierigkeit zu tun: Es ist nicht leicht einzusehen, warum das, was man misst (und auch gern als Wärme interpretiert) durch die Größe  $H = U + pV$  beschrieben werden soll.

2. Da, wie oben erläutert, die meisten frei ablaufenden Reaktionen exotherm sind, entstand zunächst der Eindruck, die Wärmeproduktion sei ein Maß für den Reaktionsantrieb. Das war die Idee von *Berthelot* in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Ganz daneben lag er mit dieser Idee nicht, denn der Reaktionsantrieb  $\mu_B - \mu_A$  geht ja in die Entropiebilanz ein. Aber heute, oder genauer: seit Gibbs, wissen wir es natürlich besser.

### Entsorgung

Nicht nur die Wärmebilanz einer Reaktion, auch viele Vorgänge werden transparenter und mathematisch einfacher, wenn man zur Beschreibung die Größen Entropie und chemisches Potenzial verwendet. Beide haben eine sehr anschauliche Bedeutung: Die Entropie entspricht nahezu perfekt dem alltäglichen Wärmekonzept, und die das chemische Potenzial gibt genau das wieder, was man von einem Antriebsmaß für eine Reaktion oder einen Stofftransport erwartet.

Dabei wird nicht nur die unselige Prozessgröße  $Q$  überflüssig, sondern auch die Legendre-Transformierten der Funktion  $E(V,S)$ , d.h. die Funktionen  $H(p,S)$ ,  $F(V,T)$  und  $G(p,T)$ .