

12.6 Exkurs: Die Enthalpie kann auch als Entropie interpretiert werden – der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung: Von der gebundenen Energie zur Entropie

1882 veröffentlichte der deutsche Physiker Hermann von Helmholtz (1821–1894) die Abhandlung «Thermodynamik chemischer Vorgänge», in der er den Wirkungsgrad von elektrochemischen Vorgängen untersuchte. Im Zuge der Industrialisierung wurde die für die Fabrikation und den Transport notwendige mechanische und elektrische Energie aus Wärmeenergie durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen wie z. B. Kohle gewonnen. Trotz grosser Bemühungen gelang es nicht, die gesamte Wärmeenergie in nutzbare Energie umzuwandeln: Ein Teil davon ging immer verloren.

Aufgrund von Experimenten mit galvanischen Elementen stellte sich Helmholtz vor, dass die gesamte Enthalpie eines chemischen, exothermen Vorgangs aus einem nutzbaren Teil besteht, den er «freie Enthalpie» nannte, und einem nicht nutzbaren Teil, den er als «gebundene Enthalpie» bezeichnete. Die freie Enthalpie konnte er über die im galvanischen Element frei werdende elektrische Energie messen, die gebundene Enthalpie entsprach der nicht in elektrische Energie umwandelbaren Wärmeenergie, die im Experiment frei wurde. Mit einer zusätzlichen Messung der gesamten Reaktionsenthalpie ΔH in einem Kalorimeter formulierte er eine Gleichung, in der die freie Enthalpie ΔG , und damit die maximal nutzbare Energie, der gesamten Enthalpie ΔH minus der gebundenen Energie entspricht:

$$\Delta G \text{ (freie Enthalpie)} = \Delta H \text{ (gesamte Enthalpie)} - \text{gebundene Enthalpie}$$

Der Wärmeverlust, d. h. die gebundene Enthalpie, kann auf der Teilchenebene mit folgender Überlegung erklärt werden: Wärme beruht auf der ungerichteten, zufälligen Bewegung der Teilchen, während es sich bei der nutzbaren Energie stets um gerichtete Energie handelt. So dreht sich ein Generator in eine bestimmte Richtung, ein Auto nimmt einen ganz bestimmten Weg. Wenn zufällige Bewegung in gerichtete Bewegung umgewandelt werden soll, kann lediglich diejenige Bewegungsenergie verwendet werden, die mit der gerichteten Bewegung der nutzbaren Energie übereinstimmt. Die Energie der Teilchen, die sich zufällig in die falsche Richtung bewegen, lässt sich nicht nutzen. Diese nicht nutzbare Energie entspricht dem Wärmeverlust, der gebundenen Enthalpie.

Helmholtz beobachtete, dass die elektrische Spannung, und damit auch die freie Enthalpie ΔG , in linearer Weise von der Temperatur T abhängt. Hingegen ist die Enthalpie ΔH im Wesentlichen temperaturunabhängig. Der Wissenschaftler folgerte daraus, dass die gebundene Enthalpie auch linear von der Temperatur abhängig sein muss:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot x$$

Die Konstante x ist für jede Reaktion verschieden und kann auch negative Werte aufweisen. Sie konnte später mit der Entropieänderung ΔS im Reaktionssystem gleichgesetzt werden, die 1865 vom deutschen Physiker Rudolf Clausius (1822–1888) eingeführt wurde, um irreversible (unumkehrbare) Prozesse zu beschreiben.

Clausius beschäftigte sich in seiner Abhandlung «Über die bewegende Kraft der Wärme» (1850) mit der Umwandlung von Wärme in nutzbare Energie und entwickelte den Begriff der Entropie, um zu beschreiben, dass Wärme immer von einem wärmeren zu einem kälteren Körper fließt. Die Entropie definierte er, indem er die Wärmeenthalpie durch die Temperatur dividierte: $\Delta H/T$. Wenn die Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper fließt, nimmt die Veränderung der Entropie ΔS zu, da beim kälteren Körper durch einen kleineren Wert dividiert wird. Damit lässt sich die Richtung eines Wärmeflusses über die Entropie definieren: Die Wärme fließt stets so, dass die Entropie zunimmt, d. h. $\Delta S = \Delta H/T > 0$.

In der Gleichung von Helmholtz entspricht nun aber der Wert x exakt der Definition von Clausius für die Entropie S . Da der Ausdruck $T \cdot x$ in der Gleichung der gebundenen Enthalpie entspricht, also eine Enthalpie beschreibt, muss der Ausdruck x einer Enthalpie ΔH entsprechen, dividiert durch die Temperatur: $x = \Delta H/T$.

Da $x = \Delta H/T$ und $\Delta H/T = \Delta S$, erhalten wir die bereits bekannte Form der Gleichung von Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Die Berechnung der Entropie S

Wie hängt nun aber die Definition der Entropie $\Delta H/T$ mit der Beschreibung der Entropie als Mass für die Anordnungsmöglichkeiten eines chemischen Systems und damit für seine Wahrscheinlichkeit zusammen?

Dies lässt sich anhand der experimentellen Bestimmung der Entropie eines Stoffs verstehen: Da die Entropie beim absoluten Nullpunkt ($t = -273.15^\circ\text{C}$) auch null ist, kann die molare Entropie eines Stoffs gemäss ihrer Definition $\Delta H/T$ mithilfe seiner Wärmekapazität berechnet werden. Je mehr Wärmeenergie nötig ist, um einen Stoff um einen bestimmten Betrag zu erwärmen, desto grösser ist seine Entropie.

Warum aber hat ein Stoff mit einer höheren Wärmekapazität eine grössere Entropie?

Um zu verstehen, wie die Entropie mit der Wärmekapazität zusammenhängt, geht man am besten von der bisherigen Definition der Entropie aus:

Die zufällige Bewegung der Teilchen strebt zum wahrscheinlichsten Zustand der Stoffverteilung. Je grösser die Anzahl Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen, desto grösser ist die Entropie des Stoffsystems.

Entscheidend ist dabei, dass eine grösstmögliche Anzahl Anordnungsmöglichkeiten auch mit einer Zunahme der Möglichkeiten verbunden ist, wie sich eine bestimmte thermische Energie (Wärmeenergie = Bewegungsenergie) auf die Teilchen eines Systems verteilen lässt.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass sowohl die Stoffverteilung als auch die Energieverteilung auf der zufälligen Teilchenbewegung beruhen. Die zufällige Bewegung führt einerseits dazu, dass ein System wahrscheinlichere Zustände einnimmt. Andererseits bewirken die Zusammenstösse aufgrund der zufälligen Teilchenbewegung auch eine Verteilung der Energie.

Im gasförmigen Zustand sind die Teilchen in ihrer Bewegung praktisch völlig frei, während sie in Flüssigkeiten stark eingeschränkt sind. Da es in Gasen eine grössere Anzahl Anordnungsmöglichkeiten für die Teilchen gibt, existieren auch mehr Verteilungsmöglichkeiten für Energie. In Festkörpern sind nur Schwingungen in einem kleinen Raumbereich möglich. Je zahlreicher und freier die Teilchen eines Systems und je komplexer ihre Struktur, desto mehr verschiedene Energieverteilungen sind möglich, und desto grösser ist somit die Entropie des Systems. Dies hat der österreichische Physiker Ludwig Boltzmann (1844–1906) 1901 in seinem Energieverteilungsgesetz beschrieben: «Alle irreversibel verlaufenden Naturvorgänge streben einem wahrscheinlicheren Zustand zu, wobei die Entropie zunimmt.»

Je grösser die Anordnungsmöglichkeiten eines chemischen Systems, desto zahlreicher sind auch die Möglichkeiten, wie sich thermische Energie auf die Teilchen verteilen lässt.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik: Enthalpie wird als Entropie interpretiert

Tatsächlich lässt sich also auch die Enthalpie ΔH im Sinn einer Entropie interpretieren. Die Umwandlung von potenzieller Energie in Wärmeenergie ist irreversibel, die Entropie nimmt zu, da die frei werdende Energie als Wärmeenergie auf die Teilchen der Umgebung verteilt wird. Würde bei einem exothermen Vorgang die kinetische Energie der betroffenen Teilchen nicht durch zufällige Zusammenstösse verteilt und somit in Wärme umgewandelt, könnte sich der energiearme Zustand nicht einstellen.

Das Prinzip des Energieminimums kann also auch als «Prinzip der Verteilung der Energie» interpretiert werden. Verläuft eine Reaktion isotherm – wie dies bei der Gibbs-Helmholtz-Gleichung vorausgesetzt wird –, wird die Enthalpie ΔH an die Umwelt abgegeben bzw. von der Umgebung aufgenommen. ΔH kann in diesem Fall also als «Veränderung der Entropie der Umgebung» definiert werden.

Die Freiwilligkeit einer chemischen Reaktion lässt sich damit also auch ausschliesslich über die Entropie definieren:

Eine Reaktion verläuft dann freiwillig, wenn die Entropie insgesamt zunimmt, oder: In einem abgeschlossenen System muss die Entropie insgesamt zunehmen.

$$\Delta S_{\text{gesamt}} > 0$$

Das ist die Aussage des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.
Er kann folgendermassen hergeleitet werden:

Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Eine Division durch T wandelt die Einheit ΔG und ΔH in die Einheit $\Delta G/T$ bzw. $\Delta H/T$ um, also in die Einheit für die Entropie:

$\Delta G/T = \Delta H/T - \Delta S$ bzw. $-\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S$

Interpretation als Entropie¹: $\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}}$

Zusammenfassend kann man die beiden Triebkräfte der Gleichung von Gibbs-Helmholtz folgendermassen beschreiben:

- Die Enthalpie ΔH ist Ausdruck der Umwandlung von potenzieller Energie in Wärmeenergie aufgrund der wirkenden Coulomb-Kräfte und führt einerseits zu einem Energieminimum, andererseits durch die Erwärmung der Umgebung aber gleichzeitig auch zu einer Verteilung der Energie, was die Entropie erhöht.
- Die Entropie ΔS ist Ausdruck für die Veränderung der Wahrscheinlichkeit eines chemischen Systems aufgrund der zufälligen Teilchenbewegung. Entropie wird daher als Wahrscheinlichkeit der Anordnungsmöglichkeiten bzw. der Energieverteilung interpretiert.

Eine Reaktion verläuft dann freiwillig, wenn die freie Enthalpie einen negativen Wert aufweist, d. h., wenn die Reaktion nutzbare Energie liefert. Gleichzeitig nimmt damit die Gesamtentropie zu.

1 Da eine negative Reaktionsenthalpie zu einer positiven Umgebungsentropie führt (und umgekehrt), wird die Gleichung beim Wechsel von Enthalpien zu Entropien mit -1 multipliziert, um die Vorzeichen zu wechseln.

Zentrale Begriffe zum Exkurs 12.6

› gebundene Enthalpie
› gesamte Enthalpie

› freie Enthalpie

› Prinzip der Verteilung der Energie