

Freie Reaktionsenthalpie mal anschaulich

Von Petra Schulz

[Originaltext 2008 eingescannt aus Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 36, S. 36-37 (1987), Layout geändert, Anschrift aktualisiert, Zusammenfassung leicht geändert.]

Zusammenfassung

Anhand eines einfachen Gedankenexperiments werden die drei Energieterme der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung, also der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, wie folgt veranschaulicht: ΔG als effektive Überströmungsenergie, ΔH als Gesamtenergie und $T\Delta S$ als Behinderungsenergie.

Zur *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung, der Fundamentalgleichung der Thermodynamik,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

ΔG : freie Reaktionsenthalpie, ΔH : Reaktionsenthalpie, T : absolute Temperatur, ΔS : Reaktionsentropie

gibt es diverse geeignete Beispiele, die den Gebrauch und die Nützlichkeit dieser Gleichung für chemische Reaktionen erläutern [1,2]. Mit dem Verständnis, was sich hinter den einzelnen Größen verbirgt, hapert es trotz allem ein wenig.

Im folgenden soll versucht werden, anhand von sehr einfachen Modellvorstellungen, die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung anschaulicher darzustellen. Es ereigne sich eine chemische Reaktion, bei der die Reaktionswärme (-enthalpie) ΔH frei wird. Diese Reaktionswärme stellt den *gesamten Energievorrat* eines chemischen Systems dar. Diese Reaktionsenthalpie werde symbolisiert durch vier Fische und deren kinetische Energie. Der Einfachheit halber seien alle Fische gleich schwer und gleich schnell (Abb. 1).

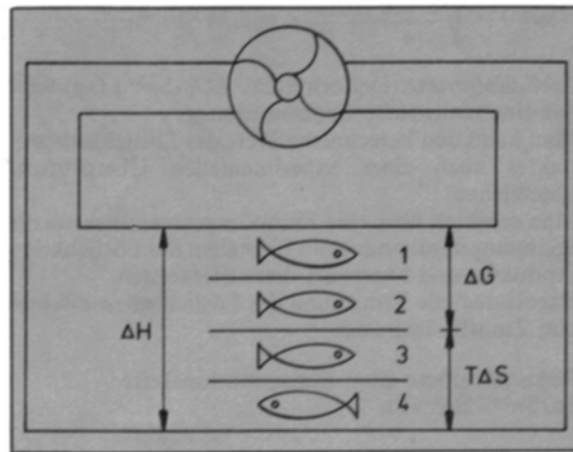


Abb. 1 Ein galvanisches Element mit vier Fischen und einem Motor

Da die Fische schwimmen, besitzen sie kinetische Energie, aber sie bewegen sich nicht alle in dieselbe Richtung. Drei Fische ziehen nach rechts (Nummer 1, 2, 3) und einer nach links (Nummer 4). Wir betrachten zunächst das letzte Fischpaar (Nummer 3 und 4), wovon ein Fisch in die eine, der andere in die Gegenrichtung strömt. Sollte es ihre Aufgabe gewesen sein, einen Motor anzutreiben, also Arbeit zu verrichten, so haben sie in dieser Hinsicht effektiv nichts leisten können. Denn die beiden Fische haben den Motor gleichstark in entgegengesetzte Richtungen gedreht, wodurch sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig behindert haben. Danach könnte man den Term $T\Delta S$ als *Behinderungsenergie* bezeichnen.

Die Fische Nummer 1 und 2 dagegen verrichten Arbeit. Sie schwimmen nach rechts und bewegen den Motor gleichsinnig. ΔG ist damit *effektive Überströmungsenergie* oder effektive Arbeitsenergie.

Die Anordnung der Abb. 1 entspricht einem galvanischen Element, zum Beispiel einem Akku, bei dem freie chemische „Energie“ ΔG hundertprozentig in mechanische Energie umgewandelt werden kann.

Es zeigt sich also an dem Demonstrationsbeispiel: Der Anteil der kinetischen Energie der Teilchen, die sich in ihrer Wirkung behindert haben, vermindert die Gesamtenergie als Arbeitsenergie.

Im folgenden noch zwei Beispiele, bei denen der Einfluß von $T\Delta S$ hervorgehoben werden soll. Dabei werden ebenfalls zwei exotherme Spezialfälle betrachtet, bei denen ΔH jeweils gleich sind und dem Betrag nach so groß wie $T\Delta S$, aber mit verschiedenen Vorzeichen für ΔS :

$$\Delta H = |T\Delta S| \quad (2)$$

Stellen wir uns vier gleichschnelle gleichschwere Fliegen vor, die aus vier entgegengesetzten Richtungen aufeinander zufliegen (Abb. 2). Die Geschwindigkeitspfeile wurden eingezeichnet. In Abb. 2a treffen die Fliegen aufeinander und behindern sich dadurch am Weiterflug. Sie bilden einen toten Fliegenklumpen, der sich nicht vom Fleck rührt und deshalb keine Arbeit leistet. Wir definieren als Volumen des Fliegenschwarms die Verbindungslinie der Pfeilspitzen (gestrichelte Linie in Abb. 2). Gleichzeitig sehen wir das Volumen als Maß für die Entropie an, so ist offenbar das Volumen als Maß am Ende der Reaktion zusammengesackt. Es hat sich also die Reaktionsentropie verringert (Reaktionsentropie gleich Entropie am Ende minus Entropie am Anfang), sie ist negativ. Nach (1) ergibt sich wegen (2): $\Delta G = 0$. Ein Beispiel hierfür sind Phasenumwandlungen wie schmelzendes Eis. Mit einer Halbzelle aus Eiswasser und einer zweiten Halbzelle aus einem Eisklumpen läßt sich also kein galvanisches Element bauen.

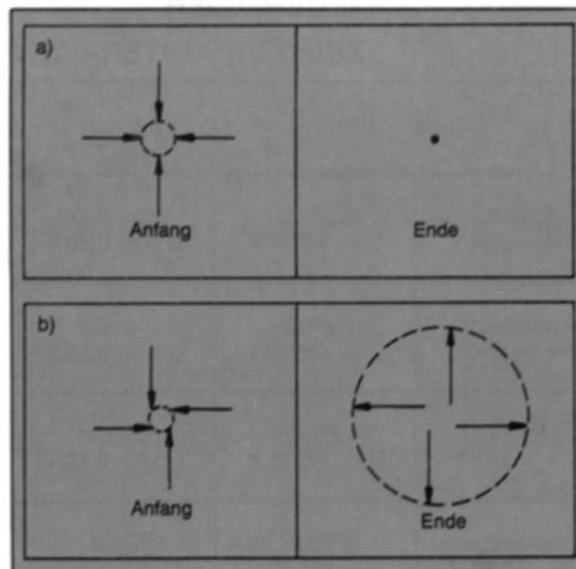


Abb. 2 Die Geschwindigkeitspfeile von vier Fliegen symbolisieren die Reaktionsenthalpie, die gestrichelten Kreise das momentane Volumen und gleichzeitig die vorhandene Entropie.

- a) Reaktionsentropie negativ
- b) Reaktionsentropie positiv

Treffen die Fliegen wie in Abb. 2b nicht aufeinander, sondern fliegen aneinander vorbei, so können sie Arbeit leisten. Sie könnten Motoren antreiben oder die Außenwände nach außen drücken. Ein Beispiel dazu wäre eine Sprengstoffexplosion, bei der aus einem flüssigen oder festen Sprengstoff plötzlich heiße Gasmassen nach allen Seiten drängen und umliegende Gesteinsbrocken zum Bersten bringen. Aus einem schrumpfenden Volumen der Anfangsphase wird ein Volumen, das sich ausdehnt. Also ist die Reaktionsentropie positiv. Wegen der Gleichungen (1) und (2) wird ΔG negativ.

Mit diesen wenigen Beispielen dürfte ein anschaulicher Einstieg in die chemische Thermodynamik gegeben sein.

Literatur

- [1] *A. Arni*, Grundwissen Chemie — Allgemeine und Anorganische Chemie. Ernst-Klett-Verlag, Stuttgart 1972
[2] *F. Suhr*, Die Behandlung der Gibbs-Energie und der Entropie im Chemieunterricht. Praxis (Chemie) **30**, 308 (1981)

Anschrift des Verfassers:

Dr. *Petra Schulz*, Theodor-Francke-Weg 65, 38116 Braunschweig