

Zu: Die linke und die rechte Seite der Gleichung $\Delta S = Q/T$

(F. HERRMANN & M. POHLIG, *MNU-Journal*, 78(2) (2025), 155–159)

Die Autoren verflachen den Entropiebegriff zur Unbrauchbarkeit. Die Aussage „Entropie geht von selbst von Stellen höherer zu Stellen niedriger Temperatur“ trifft die Bedeutung der Entropie nicht! Gleicht sich eine Wärmedifferenz aus, **steigt** die Entropie des involvierten **Gesamtsystems**. Genau das ist eben der Grund dafür, dass sich die Wärme gleichmäßig verteilt.

Für die Entropie gibt es nun einmal keine anschauliche Erklärung. Man kann sie sich qualitativ als ein Maß für „Gleichverteilung“, „Maximierung der möglichen Zustände“ oder als „Streben nach dem wahrscheinlichsten Zustand“ verständlich machen. Diese Vorgänge sind „irreversibel“, weil es z.B. unwahrscheinlich ist, dass sich der in Wasser gelöste Tintentropfen spontan wieder zu Tintenkleck und reinem Wasser auf trennt.

Dass man mit der Entropie auch rechnen und dieser also einen nominalen Wert zumessen kann, ist nicht mehr anschaulich begreifbar. Um Vorgänge der Natur zu verstehen, reicht es aber oft aus, eine offensichtliche Entropieänderung quali-

tativ festzustellen, also etwa im obigen Beispiel die Gleichverteilung der Wärme.

Die Triebkraft einer chemischen Reaktion wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

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

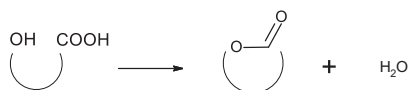
beschrieben. Ist die freie Enthalpie „ ΔG “ negativ, liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der Produktseite. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung erzwingt, zwischen der Reaktionsenthalpie „ ΔH “, die abzüglich einer möglichen Volumenarbeit (z.B. Automotor) immer auch eine „*umgangssprachliche Wärme*“ – und physikalisch eine **Wärmeenergie** ist und der Entropie „ ΔS “ sorgfältig zu unterscheiden. Wenn die Autoren schreiben, dass die Aussage „*Bei der Verbrennung von Holz im Ofen, oder vom Wachs einer Kerze wird Wärme erzeugt, d.h. es entsteht Wärme, die vorher nicht da war.*“ ein umgangssprachliches Äquivalent sei zu der Aussage „*Bei der Verbrennung von Holz im Ofen, oder vom Wachs einer Kerze wird Entropie erzeugt, d.h. es entsteht Entropie, die vorher nicht da war.*“, dann unterscheiden sie nicht zwischen Äpfeln und Birnen. Tatsächlich ist die Verbrennung zwar auch mit einer Entropiezunahme verbunden, weil sich die gebildete Wärme, wie auch die erhöhte Zahl gasförmiger Teilchen in der Atmo-

sphäre verteilen. Aber davon merkt der Betrachter nichts. Die wohlige Wärme, die er empfindet ist dem „ ΔH “ der Gibbs-Helmholtz-Gleichung geschuldet, also der **Verbrennungsenthalpie**.

Dazu noch ein paar Beispiele:

Die Auflösung eines Salzes in Wasser führt zu einer Entropieerhöhung, da die zuvor separierten Stoffe zu einer gleichmäßig durchmischten Lösung reagieren. Je nachdem, ob betragsmäßig die Gitterenergie oder die Hydratationsenthalpie überwiegt, kann sich die Lösung dabei erwärmen oder auch abkühlen. Wasserfreies Calciumchlorid löst sich z.B. unter Erwärmung, kristallwasserhaltiges Calciumchlorid hingegen unter Abkühlung. Die beobachtete Wärmebilanz ist auch hier „*umgangssprachlicher*“ Natur, aber dennoch ebenfalls auf das „ ΔH “ zurückzuführen. Auch wenn das „ ΔH “ positiv ist, die Lösung sich also abkühlt, sorgt hier der Entropieterm „ $T\Delta S$ “ dafür, dass das „ ΔG “ negativ wird und die Reaktion spontan abläuft. Anders ausgedrückt: Eine Entropiezunahme kann dafür sorgen, dass eine endotherme Reaktion trotzdem exergonisch ist.

Wenn sich bei einer chemischen Reaktion die Anzahl der Teilchen erhöht, ist immer von einer offensichtlichen Entropiezunahme auszugehen. Lactone bilden sich z.B. leichter als offenkettige Ester, weil dabei aus einem Teilchen zwei entstehen:



In der Gibbs-Helmholtz-Gleichung liefert in diesem Beispiel also der Entropieterm auf jeden Fall einen starken Beitrag, der dazu führt, dass das „ ΔG “ eher negative Werte annimmt.

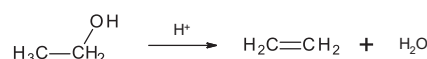
Auch die Temperaturabhängigkeit des Entropieterms der Gibbs-Helmholtz-Gleichung lässt sich z.B. wie folgt beobachten:

Bei organischen Substraten steht die Substitutionsreaktion in Konkurrenz zur Eliminierung. Ethanol kann mit Schwefelsäure also in folgender Weise reagieren:

Substitution (hier: Bildung von Diethylether):



Eliminierung (hier: Bildung von Ethen)



Experimentell findet man, dass die Eliminierung bei höheren Temperaturen (hier: 180°) bevorzugt ist. Häufig wird das damit erklärt, dass die Eliminierung die höhere Aktivierungsenergie erfordert und diese Energie bei höheren Temperaturen eben zur Verfügung stünde. Diese Argumentation ist so noch nicht schlüssig, weil alle chemischen Reaktionen bei steigender Temperatur schneller ablaufen. Erhöht man die Reaktionstemperatur, steigt im Beispiel also auch die Reaktionsgeschwindigkeit für die Substitutionsreaktion!

Schlüssig ist demgegenüber die Erklärung, dass die Eliminierung gegenüber der Substitution eine stärkere Entropiezunahme zur Folge hat, weil auch hier wieder aus einem Teilchen zwei Teilchen werden. Allerdings kommt der Entropieterm „ $T\Delta S$ “ hier erst bei höheren Temperaturen zum Tragen, weil der in diesem Fall endotherme Enthalpieterm „ ΔH “ überkompensiert werden muss. Insbesondere ein unsubstituiertes Olefin ist nämlich eine energiereichere Verbindung als die korrespondierende gesättigte Struktur.

Schlussfolgerung:

Lässt man die Entropie das bleiben, was sie bislang war, kann man etliche Natur-

phänomene qualitativ sehr anschaulich erklären. Gegen eine didaktische Reduktion in der Schule ist nichts einzuwenden. Wie hier beschrieben, kann diese z.B. darin bestehen, eben nur qualitative Entropiebetrachtungen anzustellen. Wer hingegen für den Schulgebrauch ein Paralleluniversum erfindet, läuft mit hoher Wahrscheinlichkeit Gefahr, sich in Widersprüche zu verheddern. Im vorliegenden Fall ist der Widerspruch wie folgt: Taucht man einen stromdurchflossenen Widerstand in Wasser, stellt man eine Temperaturerhöhung des Wassers fest, also wieder eine „*umgangssprachliche Wärme*“. Aus Spannung, Stromstärke und Zeit folgt, dass bei dem Vorgang **Energie** in das Wasser eingetragen wurde. Die Entropie ist aber eben keine Energie, die Wärme hingegen sehr wohl – auch die „*umgangssprachliche Wärme*“. Dass es statt der originären Entropie jetzt eine Wärme mit Sternchen geben soll, halte ich weder für sinnvoll noch für vermittelbar. Die Autoren beschränken ihre Sicht auf die Entropie auf den Umstand, dass die Entropie eines Systems auch temperaturabhängig ist. Das wird der Bedeutung der Entropie aber nicht gerecht.

THOMAS LEHMANN

Entgegnung zum Leserbrief von Herrn LEHMANN

Herr LEHMANN beginnt mit der Feststellung, dass wir den Entropiebegriff verflachen. Im Grunde beschreibt er damit tatsächlich unser Anliegen. Allerdings hätten wir statt „verflachen“ gesagt: wir „vereinfachen“ ihn; und zwar nicht auf Kosten der physikalischen oder mathematischen Strenge.

Wir können hier nicht auf alle seine Bemerkungen eingehen. Das wäre Stoff für mindestens einen weiteren Artikel. Auf jeden Fall war es nicht unsere Absicht, einen Unterrichtsgang vorzustellen. Die meisten oder vielleicht sogar alle Fragen und Bemerkungen würden sich wohl aufklären, wenn man sich den entsprechenden Unterricht anschaute, siehe etwa den Karlsruher Physikkurs

oder die Hochschulbücher, die wir am Ende unseres Artikels zitieren.

Herr LEHMANN scheint die Enthalpie als Wärmemaß vorzuziehen.

Tatsächlich ist es so, dass in der Physik die Wärme Q , in der Chemie dagegen eher die Enthalpie H als Wärmemaß bevorzugt wird. Wir haben dieses Thema in einem anderen Aufsatz diskutiert (HERRMANN & POHLIG, 2021). Es ist aber nicht das Thema des hier vorliegenden Artikels. Hier geht es nur um die Größen Q und S (Entropie).

Noch einige Bemerkungen zu unserem eigenen Unterricht:

Selbstverständlich diskutieren wir die Frage, warum bei der Wärmeleitung bei der niedrigen Temperatur mehr Entropie ankommt, als bei der hohen gestartet ist: Wärmeleitung ist, wie elektrische Leitung oder mechanische Reibung, ein Prozess, bei dem Entropie erzeugt wird. Reaktionen und Phasenübergänge beschreiben wir im Unterricht mit dem chemischen Potenzial. Es hat gegenüber der freien Enthalpie den Vorteil, dass man nicht voraussetzen muss, dass der Vorgang, den man beschreibt, bei konstantem Druck und/oder konstanter Temperatur ablaufen muss.

Mit einem Satz von Herrn LEHMANN sind wir allerdings gar nicht einverstanden: „*Die Entropie ist aber eben keine Energie, die Wärme hingegen sehr wohl – auch die „umgangssprachliche Wärme*“. Die Aussage, die umgangssprachliche Wärme sei Energie, kann nicht zutreffen. Die Energie, genauso wie die Entropie, ist eine physikalische Größe, d. h. im Sinn der Mathematik eine Variable. Die Wärme der Umgangssprache dagegen ist kein mathematisches Objekt. Die Frage kann also nur lauten: Welche physikalische Größe eignet sich am besten als Maß für das, was man umgangssprachlich Wärme oder Wärmemenge nennt. Unsere Antwort lautet: die Entropie.

Literatur

HERRMANN, F. & POHLIG, M. (2021). Which Physical Quantity deserves the name “Quantity of Heat”? *Entropy*, 23(8), 1078. <https://doi.org/10.3390/e23081078>.

FRIEDRICH HERRMANN & MICHAEL POHLIG