

Wärme, Enthalpie und Entropie

Bei nahezu allen Prozessen in Naturwissenschaft und Technik spielen energetische Betrachtungen eine zentrale Rolle: Muss man einer chemischen Reaktion Energie zuführen, damit sie stattfindet, oder läuft sie spontan und unter Freisetzung von Energie ab? Wie viel Energie wird beim Stoffwechsel in einer organischen Zelle frei? Wie muss man einen Motor konstruieren, damit die Energie des Treibstoffs optimal in mechanische Energie umgewandelt wird?

Je nach Fachgebiet werden unterschiedliche Begriffe für „Energie“ benutzt. Die Chemie z. B. spricht auch von der „Enthalpie“ bzw. der „freien Enthalpie“ einer chemischen Reaktion und in der Thermodynamik sind „innere Energie“ und „Wärme“ die zentralen Größen. Wie hängen alle diese Begriffe zusammen und was sagen sie aus?

Wärme und Enthalpie sind energetische Größen

Wärme

Wärme (Q) ist eine Energiemenge. Sie entspricht der Energie, die benötigt wird, um ein System von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere Temperatur zu heben. Je größer die Temperaturdifferenz (ΔT) sein soll, desto mehr Wärme muss man zuführen – die beiden Größen sind direkt proportional zueinander. Wie viel Wärme genau dabei aufgewendet werden muss, hängt vom Material ab. Diese Materialeigenschaft heißt „Wärmekapazität“ C. Bezogen auf die Masse (m) des Materials spricht man von der „spezifischen Wärmekapazität“ (kurz und missverständlich auch „spezifische Wärme“): $c = C/m$.

Die aufzuwendende Wärmeenergie (kurz: „Wärme“) lässt sich damit berechnen über die Formel:

$$Q = C \cdot \Delta T = c \cdot m \cdot \Delta T$$

Wasser z. B. hat die spezifische Wärmekapazität $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,183 \text{ kJ}/(\text{kg K}) (= 1 \text{ kcal}/(\text{kg K}))$, d. h. um 1 kg Wasser um 1 K zu erwärmen, muss man die Energiemenge (Wärme) von 4,183 kJ zuführen.

Hinweis: Die spezifische Wärmekapazität ist selbst temperaturabhängig. Zudem muss nach der Art des Prozesses unterschieden werden: Bleibt das Volumen konstant, spricht man von „isochoren Prozessen“. Man kennzeichnet in diesem Fall die spezifische Wärmekapazität c durch einen Index „V“ (für konstantes Volumen), schreibt also kurz: c_V . Bleibt hingegen der Druck konstant, spricht man von „isobaren Prozessen“. Man kennzeichnet in diesem Fall die spezifische Wärmekapazität c durch einen Index „p“ (für konstanten Druck), schreibt also kurz: c_p . (Natürlich können sich in der Natur auch Druck, Volumen und Temperatur gleichzeitig ändern – doch dann werden die Rechnungen schnell kompliziert, so dass man sich in der Regel auf einige wenige Spezialfälle, wie die oben genannten, beschränkt.)

Umgekehrt kann Wärme natürlich auch frei werden. Hierzu muss ein System von höherer auf niedrigere Temperatur übergehen, sich also abkühlen. Ob Wärme zugeführt oder frei wird, drückt man durch ein entsprechendes Vorzeichen aus:

zugeführte Wärme	positives Vorzeichen
frei werdende Wärme	negatives Vorzeichen

Innere Energie

In der Thermodynamik spricht man allg. von der **inneren Energie (U)**, wenn die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems gemeint ist.

Bei einem einatomigen, idealen Gas z. B. hängt sie nur von der Temperatur (T) des Gases ab:

$$U = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T$$

k: Boltzmann-Konstante = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, N: Anzahl der Teilchen.

Die innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant. Wärmeenergie (Q) und Arbeit (W) können sich nur umwandeln. Als Formel ausgedrückt lautet dieser sog. 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta U = 0 = \Delta Q + \Delta W$$

Im Falle eines nicht abgeschlossenen Systems gilt die Konvention, dass vom System aufgenommene Arbeit bzw. Wärmeenergie mit einem positiven und abgegebene Arbeit bzw. Wärmeenergie mit einem negativen Vorzeichen versehen werden. Daraus folgt für eine

- Wärmekraftmaschine (z. B. eine Gas- oder Dampfturbine): $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$
- Kraftwärmemaschine (z. B. eine Wärmepumpe): $\Delta U = \Delta W - \Delta Q$

Enthalpie

Die **Enthalpie (H)** entspricht dem „Wärmeinhalt“ eines Systems:

$$H = U + p \cdot V$$

Sehr viele Reaktionen in der Chemie laufen unter Zufuhr von Wärme ab bzw. setzen Wärme frei (sog. thermochemische Reaktionen). Die Ausgangsstoffe einer chemischen Reaktion bezeichnet man als „Edukte“, die Endprodukte bezeichnet man als „Produkte“. Die Wärme, die man bei einer Reaktion (unter konstantem Druck) zuführen muss bzw. die dabei frei wird, entspricht der Differenz der Wärmeinhalte der Edukte und der Produkte, also der Differenz der jeweiligen Enthalpie:

$$\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$$

Diese Differenz bezeichnet man als **Reaktionsenthalpie**, man kann sie experimentell bestimmen.

Reaktionen, bei denen Wärme frei wird ($\Delta H < 0$), heißen exotherm.

Reaktionen, die Wärme „verbrauchen“ ($\Delta H > 0$), heißen endotherm.

Ein Beispiel für eine exotherme Reaktion ist die Verbrennung von Kohlenstoff:



Ohne Entropie ist nicht vorhersagbar, ob ein Prozess abläuft

Die Reaktionsenthalpie liefert nur eine Aussage darüber, ob bei einer Reaktion Wärme frei oder verbraucht wird. Man weiß zwar, dass exotherme Reaktionen freiwillig ablaufen, kann aber daraus nicht ableiten, ob nicht auch eine Reaktion, bei der Wärme zugeführt werden muss (endotherm), spontan ablaufen kann. Die Betrachtung der Reaktionswärme reicht also hier nicht aus. Auch die Thermodynamik braucht einen zusätzlichen Faktor, um zu erklären, warum Wärme nicht von selbst von einem niedrigeren zu einem höheren Temperaturniveau übergehen kann (2. Hauptsatz der Thermodynamik).

In der Natur gibt es sehr viele Prozesse, die zwar von selbst ablaufen können, aber nur in eine bestimmte Richtung. Solche Vorgänge nennt man „irreversibel“, d. h. „nicht ohne Weiteres umkehrbar“. Wenn man z. B. in einem Zimmer eine Gasflasche unter Normaldruck öffnet, so strömt das Gas freiwillig aus der Flasche. Von selbst strömt es aber sicher nicht wieder in sie hinein. (Man kann es aber „künstlich“ mit sehr großem Aufwand wieder in die Flasche befördern.) Generell hat jeder freiwillig ablaufende Vorgang in der Natur das Bestreben, einen möglichst ungeordneten Zustand des betroffenen Systems herbeizuführen. Das Maß für diese Unordnung bezeichnet man als **Entropie (S)**.

Bei Vorgängen, die in einem abgeschlossenen System ablaufen, nimmt die Entropie langfristig gesehen niemals ab. (Kurzfristig sind kleine statistische Schwankungen möglich.)

Als Formel:

$$\Delta S \geq 0$$

Dies stellt eine besonders einfache Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik dar.

Änderungen der Ordnung eines Systems kann man auch gezielt herbeiführen. Das passiert z. B. beim Schmelzvorgang durch die Zufuhr von Wärme. In der festen Phase hat der Körper eine höhere Ordnung (niedrigere Entropie) als in der flüssigen. Beim Phasenübergang, also während des Schmelzens, resultiert die Wärmezufuhr nicht in einer Erhöhung der Temperatur, sondern in einer Erhöhung der Entropie; diese ist proportional zur zugeführten Wärmemenge. Die Entropiezunahme führt also dazu, dass sich der Körper am Schmelzpunkt nicht erwärmt, solange er nicht vollständig geschmolzen ist.

Hinweise für Spezialisten:

- Man kann Systeme durchaus „künstlich“ in einen geordneten Zustand bringen, d. h. ihre Entropie senken. Beispielsweise kann man einer Flüssigkeit Wärme entziehen, so dass sie erstarrt. Das heißt aber, dass die Umgebung der Flüssigkeit diese Wärme aufgenommen hat und damit in einen Zustand höherer Unordnung übergegangen ist – die Entropie des Gesamtsystems (im Beispiel: die ehemalige Flüssigkeit und ihre Umgebung) ist also nicht gesenkt worden!
- In der statistischen Physik wird die Entropie über die Wahrscheinlichkeit, mit der ein System einen bestimmten Zustand einnimmt, definiert:

$$S = k \cdot \ln(W)$$

k: Boltzmann-Konstante, W: thermodynamische Wahrscheinlichkeit.

Die freie Enthalpie bringt Energie und Entropie in Zusammenhang

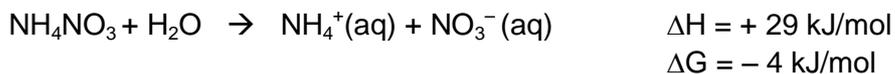
Will man eine Aussage darüber treffen, ob ein Vorgang „spontan“ abläuft, so muss man neben der Energie auch die Entropie des Systems betrachten. Zu diesem Zweck hat man die **freie Enthalpie (G)** eingeführt. Sie stellt diesen Zusammenhang her und ist ein Maß für die spontane Veränderung eines Systems:

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

Bei jedem spontanen Vorgang nimmt die freie Enthalpie eines Systems ab. So einen Vorgang bezeichnet man als „exergon“, $\Delta G < 0$. Bei $\Delta G = 0$ hört der Vorgang auf. Als „endergon“ bezeichnet man dagegen Vorgänge, bei denen die freie Enthalpie zunimmt, also $\Delta G > 0$.

Mit der freien Enthalpie lässt sich erklären, dass auch endotherme Reaktionen spontan ablaufen können, wenn nur der Entropiegewinn bei der Reaktion entsprechend hoch ist.

Ein Beispiel für einen exergonen, endothermen Prozess:



Die Entropie (Unordnung) nimmt also beim Lösen von Ammoniumnitrat in Wasser stark zu.

Zusammenfassung

Die nachfolgende Tabelle stellt alle Begriffe und zugehörigen Formeln im Überblick dar:

Größe	Formelzeichen	Formel
Energie	E	Je nach Energieform, z. B. $E_{\text{pot}} = m \cdot g \cdot h$ $E_{\text{Strahlung}} = h \cdot \nu$
Innere Energie	U	$U = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T$ (eiatomiges ideales Gas) Änderung: $\Delta U = Q + W$
Wärme	Q	$Q = C \cdot \Delta T = c \cdot m \cdot \Delta T$
Enthalpie	H	$H = U + p \cdot V$ exotherm $\Delta H < 0$ endotherm $\Delta H > 0$
Freie Enthalpie	G	$G = H - T \cdot S$ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ exergon $\Delta G < 0$ endergon $\Delta G > 0$
Entropie	S	$S = k \cdot \ln(W)$, wobei immer gilt: $\Delta S \geq 0$