

wurde dann auch elektromagnetische Strahlung in jeder Form eingesetzt. Alle Versuche zur Konstruktion eines derartigen *Perpetuum Mobile erster Art* waren jedoch erfolglos.

Fragen zum Kapitel 3.2

- F- 3.2.a Ist der erste Hauptsatz eine Zustandsgleichung?
- F- 3.2.b Wann wird δQ geschrieben und wann Q ?
- F- 3.2.c Gibt es mehrere Formen von Wärme?
- F- 3.2.d Warum ist die Formulierung $U = Q + W$ nicht richtig?
- F- 3.2.e Anhand welcher Prozesse des idealen Gases lässt sich der erste Hauptsatz erläutern?
- F- 3.2.f Macht der erste Hauptsatz auch eine Aussage über die Richtung von Prozessen?
- F- 3.2.g Welche unerwünschte Prozessgröße gehört zur Dissipationsarbeit?
- F- 3.2.h Was ist der wesentliche Unterschied zwischen den kalorischen Zustandsgleichungen der Inneren Energie und dem ersten Hauptsatz?

3.3 Die Enthalpie

3.3.1 Begründung ihrer Einführung und Definition

Gemäß dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik müssen zur Beschreibung der Veränderung des energetischen Zustands eines Systems alle Prozessgrößen berücksichtigt werden. Eine dieser Größen, die isobare Volumenarbeit, hat für uns allerdings nur wenig Bedeutung, da sie normalerweise nur als Verschiebearbeit, nicht aber als Nutzarbeit auftritt. Außerdem ist die Bestimmung einer Volumenänderung in aller Regel kaum möglich oder zumindest sehr umständlich.

Diese Situation lässt sich am Beispiel des Schmelzens von Wachs und von Eis gut zeigen. In beiden Fällen muss dem System zur Durchführung des Prozesses ein bestimmter Betrag an Wärme zugeführt werden. Beim Wachs wird davon ein kleiner Teil für die Verrichtung von Volumenarbeit (als reine Verschiebearbeit) gegen den aktuellen Luftdruck benötigt, denn das flüssige Wachs beansprucht ein größeres Volumen als die ungeschmolzene Substanz. Umgekehrt erhält das System Eis/Wasser beim Schmelzen von Eis neben der aufgenommenen Wärme noch etwas Energie in Form von Volumenarbeit aus der Umgebung, da das Volumen von Wasser geringer ist als das von Eis.

Für einen Vergleich der energetischen Effekte dieser beiden Prozesse ist die Betrachtung der Änderung der Inneren Energie daher äußerst unzweckmäßig. Die von den beiden Systemen aufgenommene Wärme erscheint mit der Bezeichnung *Schmelzwärme* dafür zwar geeignet, doch ist die Wärme eine Prozessgröße. Die Frage ist also, wie diese Prozessgröße in eindeutiger Weise mit der Zustandsänderung im System korreliert werden kann.

Die Lösung dieser Problematik ist bei isobaren Prozessen auf einfache Weise möglich. Dazu addieren wir zunächst im ersten Hauptsatz in der Formulierung nach Gleichung (3.6) auf beiden Seiten den Term $(pdV)_p$:

$$dU + (pdV)_p = \delta Q - p_{\text{ex}} dV + (pdV)_p + \delta W_{\neq \text{Vol}} \quad (3.9)$$

Auf der rechten Seite betrachten wir diesen Term als isobare Volumenarbeit, denn hier stehen nur Prozessgrößen. Auf der linken Seite ist dieser Term dagegen keine Volumenarbeit, sondern ein aus Zustandsgrößen gebildeter Term, denn hier sollen nur Größen stehen, die die Veränderung des Zustands des Systems beschreiben.

Die auf der linken Seite der Gleichung (3.9) gebildete Summe kann somit als die isobare Änderung einer zusammengesetzten Zustandsgröße angesehen werden. Diese wird Enthalpie H genannt und ist in differentieller Form folgendermaßen festgelegt:

$$(dH)_p = (dU + pdV)_p \quad (\text{Isobare Festlegung der Enthalpie}) \quad (3.10)$$

Auf der rechten Seite von Gleichung (3.9) haben wir eine Summe von mehreren Prozessgrößen. Bei isobaren Prozessen sind jedoch die Terme $p_{\text{ex}}dV$ und $(pdV)_p$ identisch und heben sich auf. Dadurch ergibt sich bei Kombination der Beziehungen (3.9) und (3.10) der Zusammenhang:

$$(dH)_p = (dU + pdV)_p = \delta Q + \delta W_{\neq \text{Vol}} \quad (3.11)$$

Die Prozessgröße Volumenarbeit ist damit verschwunden, sie wird betragsmäßig aber in der Änderung der Enthalpie erfasst.

Fast immer wird die isobare Änderung der Enthalpie als Summe der Änderung der Inneren Energie und der isobaren Volumenarbeit definiert. Die Beziehung (3.11) ergibt sich dann unmittelbar durch Umstellen des Terms pdV in Gleichung (3.7). Dies ist zwar mathematisch korrekt, inhaltlich aber problematisch, da die Veränderung einer Zustandsgröße nicht mit einer Prozessgröße zusammengefasst werden sollte. So gibt es die Volumenarbeit nach Abschluss eines Prozesses überhaupt nicht mehr, wohl aber die Veränderung der Enthalpie.

Die Integration der Beziehung (3.11) für einen Prozess vom Zustand 1 zum Zustand 2 liefert mit $Q = Q_p$ die Änderung der Enthalpie:

$$(H_2 - H_1)_p = (U_2 - U_1)_p + p(V_2 - V_1) = Q_p + W_{\neq \text{Vol}} \quad (3.12)$$

Da eine eventuell auftretende Volumenarbeit in der Änderung der Enthalpie betragsmäßig enthalten ist, müssen wir uns also keine Gedanken darüber machen, ob und in welchem Umfang bei einem isobaren Prozess das Volumen zu- oder abnimmt. Für uns ist es auch nicht besonders wichtig, auszurechnen, wie sich die Innere Energie verändert, sondern wir möchten wissen, wie viel Energie wir für die Durchführung des Prozesses mindestens aufbringen müssen oder aber vom System bzw. auch der Umgebung erhalten. Entsprechend Gleichung (3.12) erfolgt eine Änderung der Enthalpie nur durch die isobar übertragene Wärme und eine gegebenenfalls auftretende Nichtvolumenarbeit, also in erster Linie Dissipationsarbeit und/oder elektrische Arbeit. Vielfach kann die Dissipation von Energie vernachlässigt werden. Bei nicht-elektrochemischen Prozessen entspricht die isobare Änderung der Enthalpie dann einfach der übertragenen Wärme:

$$(H_2 - H_1)_p = Q_p \quad (\text{Ohne } W_{\neq \text{Vol}}) \quad (3.13)$$

Für diesen Fall einer Übertragung von Wärme ohne Dissipationsarbeit und elektrische Arbeit wurde die Änderung der Enthalpie für zahlreiche Prozesse unter Standarddruck und bei der Normaltemperatur 25 °C experimentell ermittelt und nach Bezug auf die Stoffmenge bzw. den Reaktionsfortschritt tabelliert. Einzelheiten dazu sind in Kapitel 12 angegeben. Diese Werte sind dann unabhängig davon, wie der Prozess tatsächlich abläuft und können für verschiedene Systeme direkt verglichen werden. Eine Veränderung des Betrags der übertragenen Wärme aufgrund des Auftretens von Dissipationsarbeit und/oder elektrischer Energie hat darauf keinen Einfluss, allerdings gilt dann bezüglich der Prozessgrößen wieder die Beziehung (3.12).

Nun setzen wir in Gleichung (3.12) das Volumen für den Zustand 1 gleich Null und nehmen für diesen fiktiven Grenzfall Gleichheit der Inneren Energie U_1 und der Enthalpie H_1 an. Wenn wir den Index 2 weglassen, resultiert die allgemeine Definition der Enthalpie:

$$H \equiv U + pV \quad (\text{Allgemeine Definition der Enthalpie}) \quad (3.14)$$

Der Term pV wird aus Zustandsgrößen des Systems gebildet und hat keinen Bezug zu Prozessgrößen. Nur mathematisch entspricht dieser Term der Volumenarbeit, die als $p(V - 0)$ unter dem aktuellen Druck $p = p_{\text{ex}}$ aufgebracht werden müsste, um dem System sein Volumen zu geben. Der Term pV hat auch nicht die Bedeutung einer Energie, sondern nur deren Dimension. Dies gilt daher auch für den Absolutwert der zusammengesetzten Zustandsgröße Enthalpie sowie für ihre differentielle Veränderung bei nicht-isobaren Prozessen.

3.3.2 Die Enthalpie bei isobaren Prozessen

Wenn wir in den oben genannten Beispielen das Schmelzen oder auch das Verdampfen sehr vorsichtig vornehmen, können wir Nichtvolumenarbeit in Form von Dissipationsarbeit weitgehend vermeiden. Andere Formen von Nichtvolumenarbeit, wie elektrische Arbeit, treten bei Phasenumwandlungen ohnehin nicht auf.

Bei allen Prozessen, die isobar ohne Nichtvolumenarbeit ablaufen, entspricht die Änderung der Enthalpie somit gemäß der Beziehung (3.13) nur dem Betrag der übertragenen Wärme. In Abb. 3.3 soll nun für diesen Fall in Erweiterung des in Abb. 3.1 gebrachten Modells die Enthalpie bzw. ihre isobare Änderung anhand des Volumens von Säulen erläutert werden. Dazu wird der Term pV formal auf die Innere Energie gesetzt.

Dargestellt ist die reibungslos ablaufende isobare Erwärmung eines in einem Zylinder eingeschlossenen echten idealen Gases von der Temperatur T_1 (300 K) zur Temperatur T_2 (600 K). Da bei diesem System die Innere Energie beim absoluten Nullpunkt als Null angenommen werden kann, ist die Basis der Säulen hier nicht verborgen, sondern als waagrecht gestrichelte Linie angegeben. Bei natürlichen idealen Gasen, wie Neon und Argon, erstrecken sich die Säulen noch weit nach unten, wenn auch die für das Schmelzen und das Verdampfen erforderliche Energie mit der Inneren Energie erfasst werden soll.

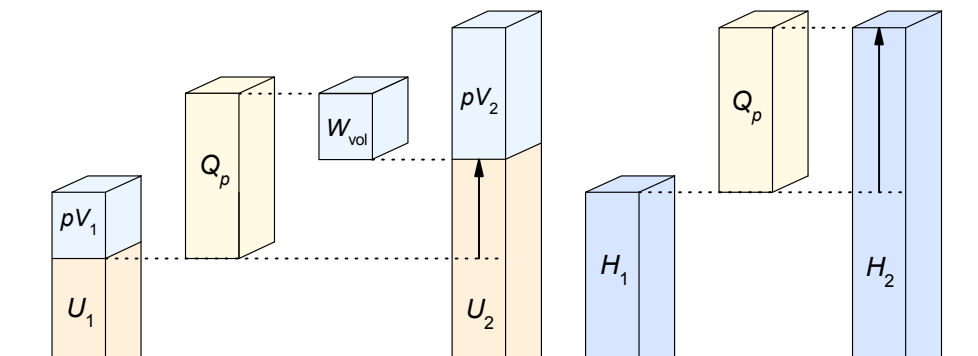


Abb. 3.3 Erläuterung der Änderung der Enthalpie im Vergleich zur Veränderung der Inneren Energie bei der isobaren Erwärmung des echten idealen Gases von 300 auf 600 K.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, ist bei einem echten idealen Gas der Absolutbetrag der Inneren Energie immer um 50% höher als der Betrag des zugehörigen Terms pV . Bei der hier gewählten Erwärmung von 300 auf 600 K vergrößern sich diese Beträge jeweils um