

3 Innere Energie, erster Hauptsatz und Enthalpie

3.1 Die Innere Energie

3.1.1 Eigenschaften

Die Innere Energie U wurde bereits in Kapitel 1 eingeführt. Sie ist als die Summe der potentiellen und der kinetischen Energie aller Teilchen (Atome, Moleküle) eines Systems festgelegt. Die atomaren Energien spielen in der Thermodynamik keine Rolle und werden daher normalerweise nicht berücksichtigt. Unter diesem Gesichtspunkt entspricht die Innere Energie des echten idealen Gases seiner kinetischen Energie und kann für jede Temperatur in absoluter Form angegeben werden.

Zur Inneren Energie von natürlichen idealen Gasen, wie den Edelgasen, zählt eigentlich auch die für das Schmelzen und das Verdampfen aufgenommene Energie, weil dadurch die potentielle Energie der Teilchen bezogen auf ihren Zustand am absoluten Nullpunkt erhöht wird. Diese Umwandlungswärmen erscheinen als latente Wärmen aber nicht in der kinetischen Energie der Atome. Aus diesem Grund werden natürliche ideale Gase vielfach wie das echte ideale Gas behandelt. In Kapitel 16 werden wir darauf näher eingehen.

Bei der Bildung von Molekülen wird die potentielle Energie der Teilchen aufgrund der Abgabe der Bindungsenergie vermindert. Die Innere Energie eines Gases, das nicht aus Atomen, sondern aus Molekülen besteht, ist daher geringer als für die 1-atomigen Gase erwartet. In realen Gasen kommt dazu noch der Einfluss attraktiver oder repulsiver Wechselwirkungen, wodurch die potentielle Energie der Teilchen etwas vermindert oder auch erhöht wird. Die flüssige und feste Phase wird durch starke attraktive Wechselwirkungen unter Abgabe der Umwandlungswärmen ermöglicht. Aufgrund dieser komplexen energetischen Situation können, abgesehen vom echten idealen Gas, keine Absolutwerte der Inneren Energie, sondern nur Veränderungen angegeben werden.

Im linken Teil der Abb. 3.1 ist dies schematisch für zwei Säulen gleicher Grundfläche, aber unterschiedlicher Höhe dargestellt. Selbst wenn wir die Stelle der gemeinsamen Basis der Säulen nicht kennen, können wir die Volumendifferenz der beiden Säulen angeben. Nun korrelieren wir das Volumen der Säulen mit der Inneren Energie eines Reinstoffs. Dann entspricht die Volumendifferenz dem Unterschied der Inneren Energie der beiden Reinstoffe, z. B. aufgrund einer Erwärmung.

Die breite Säule repräsentiert in diesem Vergleich eine größere Menge des Reinstoffs. Bei gleicher Höhe der mittleren und der rechten Säule können wir zwar anhand der Querschnittsflächen berechnen, um welchen Faktor sich die Volumina der Säulen unterscheiden, wir können aber nicht die Volumendifferenz ermitteln. In analoger Weise ist es unmöglich, den Unterschied der Inneren Energie von zwei Reinstoffen unterschiedlicher Stoffmenge anzugeben.

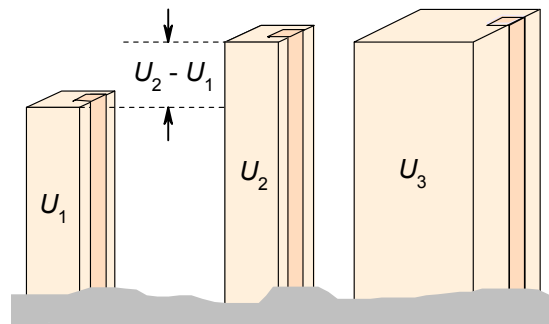


Abb. 3.1 Erläuterung der Inneren Energie bzw. ihrer Veränderung (Details siehe Text).

In allen drei Säulen ist ein schmales Segment gleichen Querschnitts hervorgehoben, das als Referenzsäule dienen soll. Die Querschnittsfläche dieser Referenzsäule korreliert in unserem Modell mit der Stoffmenge eines Mols des Reinstoffs, während ihr Volumen die molare Innere Energie der Substanz symbolisiert. Das geringere Volumen der linken Referenzsäule im Vergleich zum Volumen der beiden anderen Referenzsäulen entspricht im Modell einem geringeren Wert der molaren Inneren Energie der Reinsubstanz aufgrund einer niedrigeren Temperatur.

Wir können die Innere Energie eines Reinstoffs also auf zweierlei Weise ändern: Zum einen durch Austausch von Energie mit der Umgebung (bevorzugt in einem geschlossenen System), zum anderen durch Verändern der Stoffmenge (nur in einem offenen System). Auf das Modell bezogen verändern wir im ersten Fall die Höhe einer Säule, im zweiten Fall ihre Grundfläche.

Führen wir einem Reinstoff Energie bei konstanter Stoffmenge zu, ist es möglich, die Zunahme der Inneren Energie beim Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 zu messen oder zu berechnen. Wenn wir einem System dagegen ein gleichartiges System zuführen, d. h. die Stoffmenge erhöhen, können wir den Zuwachs an Innerer Energie nur beim idealen Gas angeben. In offenen Systemen können Prozesse in energetischer Hinsicht daher nur dann umfassend behandelt werden, wenn die Stoffmenge stationär konstant bleibt, wie zum Beispiel in Durchflussreaktoren bei kontinuierlicher Strömung.

Merktafel 27	Innere Energie eines Reinstoffs
<p>Konstante Stoffmenge: Eine Veränderung der Inneren Energie kann gemessen werden.</p>	<p>Veränderung der Stoffmenge: Die Änderung der Inneren Energie kann normalerweise nicht angegeben werden.</p>

Grundsätzlich müssen wir zwei Aspekte unterscheiden: Zum einen das Verhalten der Inneren Energie eines Systems bei einer Veränderung anderer Zustandsgrößen, zum anderen die Veränderung der Inneren Energie aufgrund der Übertragung von Prozessgrößen. Für die erste Betrachtungsweise formulieren wir Zustandsgleichungen, in denen zunächst nur Zustandsgrößen vorkommen, die aber auch mit stoffspezifischen Größen des Systems angegeben werden können. Bei der zweiten Betrachtungsweise konzentrieren wir unser Interesse auf Prozessgrößen unter Berücksichtigung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, wobei wir klar zwischen isobaren, isochoren, reversiblen und nicht-reversiblen Prozessen unterscheiden.

3.1.2 Kalorische Zustandsgleichungen der Inneren Energie

Wenn wir von den sechs fundamentalen Zustandsgrößen die Entropie zunächst nicht berücksichtigen, können wir, völlig analog zur Vorgehensweise bei der Formulierung der allgemeinen Zustandsgleichung (1.24) (S. 31) bzw. der thermischen Zustandsgleichung (2.1) (S. 33), die *kalorischen Zustandsgleichungen* der Inneren Energie auf Basis der Beziehungen $U = U(T, V, n)$ und $U = U(T, p, n)$ formulieren. Dabei ist allerdings zu beachten, dass bei einer Veränderung der Stoffmenge eines Reinstoffs die Änderung der Inneren Energie normalerweise nicht bestimmbar ist. Mit Ausnahme des echten idealen Gases und unter bestimmten Bedingungen auch der natürlichen idealen Gase haben die Stoffmengenkoeffizienten der Inneren Energie für einen homogenen Reinstoff daher nur theoretische Bedeutung.

Liegt ein Reinstoff jedoch in verschiedenen Phasen vor oder gibt es in einem System mehrere Substanzen, dann kann eine Änderung der Inneren Energie auch bei einer Veränderung der Stoffmenge einzelner Komponenten erfasst werden. Voraussetzung dafür ist die Konstanz der Masse. Die Stoffmenge einer Reinsubstanz darf sich also ändern, sofern eine gegensinnige Änderung in einer anderen Phase erfolgt. Aber auch bei der Änderung der Stoffmenge einer anderen Substanz in der gleichen Phase kann die Masse des Systems konstant bleiben. Solche Prozesse treten bei chemischen Reaktionen auf. Bei einem stöchiometrischen Umsatz reduziert sich unter Verwendung des Reaktionsfortschritts ξ (s. Kapitel 1) die Zahl der maximal erforderlichen Variablen wieder auf drei.

Bei der Formulierung der Zustandsgleichungen der Inneren Energie werden dann analog zu Gleichung (1.25) (S. 32) bezüglich der Änderung der Stoffmenge entsprechend viele Terme, gegebenenfalls für jede Phase extra, angeschrieben:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad U(T, V, n) \quad (3.1a)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad U(T, p, n) \quad (3.2a)$$

Es bleibt aber für jedes System, unabhängig von der Zahl der Komponenten und Phasen, bei nur einem Temperaturkoeffizienten und einem Volumen- bzw. Druckkoeffizienten der Inneren Energie. Mitunter werden allerdings weitere partielle Differentiale benötigt, z. B. bezüglich der Oberfläche des Systems bei der Feinverteilung einer festen Substanz.

Ohne Änderung der Stoffmenge lauten die kalorischen Zustandsgleichungen der Inneren Energie für einen Reinstoff oder auch für eine Mischung:

$$(dU)_n = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV \quad U(T, V)_n \quad (3.1b)$$

$$(dU)_n = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,n} dp \quad U(T, p)_n \quad (3.2b)$$

Im Gegensatz zu den thermischen Zustandsgleichungen lassen sich die Koeffizienten in den Beziehungen (3.1a) und (3.2a) nicht über eine Messung der Änderung der Absolutwerte der Inneren Energie ermitteln, da diese unbekannt sind. Die Änderung muss vielmehr über eine von den kalorischen Zustandsgleichungen unabhängige Beziehung bestimmt werden. Hinsichtlich der Temperaturkoeffizienten finden wir diese Beziehung im ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Details dazu werden in Kapitel 4 gebracht. Für die Angabe des Druck- bzw. Volumenkoeffizienten werden der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Kenntnis der fundamentalen Zustandsgleichungen benötigt. Diese Zusammenhänge werden in Kapitel 10 erörtert.

In den kalorischen Zustandsgleichungen erscheint, anders als bei den thermischen Zustandsgleichungen, eine energetische Zustandsgröße. Trotzdem beschreiben auch diese Beziehungen nur indirekt die Energieübertragung. So ist die Änderung der Temperatur die Folge einer Übertragung von Energie. Auch die Erhöhung des Drucks im System wird durch die Aufnahme von Energie ausgelöst. Aus der Änderung dieser beiden intensiven Zustandsgrößen kann jedoch oft bei Verwendung stoffspezifischer Koeffizienten die vom System aufgenommene oder auch abgegebene Energie in Form von Wärme und Volumenarbeit ermittelt werden.