Institut für Technische Thermodynamik
und Kältetechnik
der Universität Karlsruhe (TH)
Prof. Dr.–Ing. K. Schaber

76128 KARLSRUHE
Richard–Willstätter–Allee 2
Postfach 96 80
Tel-Nr.: 0721 608(0)–2322
Fax-Nr.: 0721 607102
e-mail: schaber@ttk1.ciw.uni–karlsruhe.de

Skriptum
Technische Thermodynamik
für
Chemieingenieure und Verfahrenstechniker

K. Schaber

Technische Thermodynamik I

Wintersemester 1999/2000

17. Dezember 1999

Inhaltsverzeichnis

I Technische Thermodynamik I **1**

1 Einleitung **2**
- 1.1 Empfohlene Lehrbücher und Quellen . . . 2
- 1.2 Meilensteine der historischen Entwicklung der Thermodynamik . . . 3
- 1.3 Was ist Thermodynamik ? . . . 3
- 1.4 Die Methodik der thermodynamischen Analyse . . . 5
- 1.5 Bezeichnungen und Maßeinheiten . . . 10

2 Grundbegriffe **12**
- 2.1 Mechanische Grundbegriffe . . . 12
- 2.2 Thermodynamisches System und Zustandsgrößen . . . 14
- 2.3 Das thermodynamische Gleichgewicht und die empirische Temperatur . . . 23

3 Einheitlicher Stoff und thermische Zustandsgleichung **29**
- 3.1 Einheitlicher Stoff . . . 29
- 3.2 Thermische Zustandsgleichung . . . 29
- 3.3 Die Einheit der Stoffmenge und die universelle Gaskonstante . . . 32
- 3.4 Das totale Differential der thermischen Zustandsgleichung . . . 34

4 Der 1.Hauptsatz für geschlossene Systeme **37**
- 4.1 Arbeit . . . 38
  - 4.1.1 Mechanische Arbeit . . . 38
  - 4.1.2 Volumenarbeit und thermodynamische Prozesse . . . 39
  - 4.1.3 Wellenarbeit . . . 44
  - 4.1.4 Elektrische Arbeit . . . 45
  - 4.1.5 Verallgemeinerung des Arbeitsbegriffs und die dissipierte Arbeit . . . 46
- 4.2 Die innere Energie und ihre molekulare Deutung . . . 47
- 4.3 Wärme . . . 50
- 4.4 Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik für geschlossene Systeme . . . 53
- 4.5 Die kalorische Zustandsgleichung für die innere Energie . . . 54
- 4.6 Typische Anwendungen des 1. Hauptsatzes . . . 55

5 Erhaltungssätze für offene Systeme **63**
- 5.1 Massenerhaltung . . . 63
- 5.2 Der 1.Hauptsatz für offene Systeme . . . 66
- 5.3 Der erste Hauptsatz für stationär durchströmte Kontrollräume . . . 70
- 5.4 Enthalpie und die kalorische Zustandsgleichung für die Enthalpie . . . 71
- 5.5 Technische Arbeit in stationär durchströmten Kontrollräumen . . . 74

5.6 Beispiele für Kontrollräume . . . 76
5.7 Anwendung des 1.HS auf Strömungsvorgänge . . . 82
5.8 Der 1.Hauptsatz für offene Systeme mit variabler Masse . . . 85

6 Entropie und Gibbssche Fundamentalgleichung 89

7 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik 96
7.1 Aussagen über die Entropie . . . 96
7.2 Zustandsgleichungen für die Entropie und Entropieänderung bei Prozessen. Das T-s-Diagramm . . . 100
7.3 Anwendungen des 2.Hauptsatzes auf Energieumwandlungen . . . 114
7.4 Die Entropiebilanz . . . 119

8 Zustandsgleichungen von einphasigen Fluiden 120
8.1 Allgemeiner Zusammenhang zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung . . . 120
8.2 Ideale Gase und inkompressible Flüssigkeiten . . . 122

9 Kreisprozesse mit perfekten Gasen 125
9.1 Vergleichsprozesse . . . 126
9.1.1 Wärmekraft-Prozesse . . . 126
9.1.2 Wärmepumpen/Kälteprozesse . . . 133
9.2 Polytrope Zustandsänderungen . . . 135

10 Eigenschaften reiner realer Stoffe 138
10.1 Phänomenologie . . . 138
10.2 Zustandsdiagramme . . . 140
10.3 Gleichung von Clausius-Clapeyron . . . 151
10.4 Praktische Berechnung von Zustandsgrößen realer Stoffe (Zusammmenfassung) . 154

11 Kreisprozesse im Naßdampfgebiet 156
11.1 Dampfkraftanlagen und Rankine-Prozeß . . . 156
11.2 Kaltdampfprozesse . . . 162
11.3 Anlagenkomponenten und thermodynamische Modellvorstellungen . . . 164
11.3.1 Pumpen . . . 164
11.3.2 Verdichter (Kompressoren), Ventilatoren und Vakuumpumpen . . . 165
11.3.3 Turbinen . . . 167
11.3.4 Verdampfer . . . 167
11.3.5 Kondensation und Vakuumerzeugung durch Kondensation . . . 169
11.3.6 Mischen von Fluidströmen und das Modell der idealen Gleichgewichtsstufe 171

12 Exergie 173
12.1 Definition der Exergie . . . 173
12.2 Exergie eines geschlossenen Systems . . . 175
12.3 Technische Exergie eines Stoffstromes . . . 177
12.4 Exergie energieartiger Prozeßgrößen . . . 178
12.5 Exergiebilanz und Exergieverlust . . . 179

II Technische Thermodynamik II 200

13 Reale Gase 200
13.1 Molekulare Deutung des realen Gasverhaltens . . . 200
13.2 Die Zustandsgleichung von van der Waals und das Korrespondenzprinzip . . . 204
13.3 Kalorische Eigenschaften realer Gase . . . 210

14 Drosselung realer Gase und Luftverflüssigung 217
14.1 Differentieller und integraler Drosseleffekt . . . 217
14.2 Gasverflüssigung . . . 220

15 Mischphasen und Konzentrationsgrößen 223
15.1 Einführung von Konzentrationsgrößen . . . 224
15.2 Beziehungen zwischen Konzentrationsmaßen . . . 226

16 Gemische idealer Gase 230
16.1 Thermische und kalorische Zustandsgrößen . . . 230
16.2 Mischungsentropie . . . 232

17 Gas-Dampf-Gemische / feuchte Luft 237
17.1 Modellvorstellungen und Definitionen . . . 237
17.2 Konzentrationsmaße und Umrechnungen . . . 240
17.3 Tauen und Verdunsten . . . 241
17.4 Spezifisches Volumen feuchter Luft . . . 243
17.5 Spezifische Enthalpie feuchter Luft . . . 244
17.6 Das h-Y-Diagramm für feuchte Luft (Mollier-Diagramm) . . . 247
17.7 Prozesse mit feuchter Luft . . . 249

18 Dampf-Flüssigkeits-GG von Zweistoffsystemen 260
18.1 Ideale Gemische und das Gesetz von Raoult . . . 260
18.2 Reale Gemische bei niedrigen Drücken und das verallgemeinerte Gesetz von Raoult 266
18.3 Phasengleichgewicht und Mengenbilanz . . . 268
18.4 Die Enthalpie realer Mischungen und Enthalpiediagramme binärer Systeme . . . 272

19 Technische Verbrennung 277
19.1 Stoffumsatz . . . 277
19.2 Energetik der Verbrennungsprozesse . . . 282
19.2.1 Bilanzierung mit dem 1. Hauptsatz . . . 282
19.2.2 Verbrennungsenthalpie und Heizwerte . . . 284
19.3 Adiabate Verbrennungstemperatur . . . 285

A Formelsammlung Thermodynamik I/II 286

Vorwort

Das vorliegende Skriptum enthält den Vorlesungsstoff des Faches "Technische Thermodynamik" für Studierende des Chemieingenieurwesens und der Verfahrenstechnik.
Der Textaufbau des Skriptums ist so gestaltet, daß genügend Raum für handschriftliche Notizen und Randbemerkungen vorgesehen ist. Ein Großteil der Skizzen wird in der Vorlesung an der Tafel farbig angelegt. Diese Skizzen sind im Skriptum vorgezeichnet und müssen vervollständigt werden.
Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß dieses Skriptum nicht ein begleitendes Literaturstudium ersetzt.
Erfahrungsgemäß ist die oft sehr abstrakte Denkweise der Thermodynamik für Anfänger ungewohnt und schwierig. Daher empfiehlt es sich, auch andere Darstellungen in der Literatur zu studieren und somit den Stoff unter verschiedenen Blickwinkeln zu sehen.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Empfohlene Lehrbücher und Quellen

K. Stephan, F. Mayinger: Thermodynamik, Bd. 1: Einstoffsysteme, Bd. 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen; 14. Auflage 1992, Springer-Verlag

H.D. Baehr: Thermodynamik; 8. Auflage 1992, Springer-Verlag

D.B. Spalding, S. Traustel, E.H. Cole: Grundlagen der technischen Thermodynamik; Vieweg, 1965, Braunschweig

G.J. van Wylen, R.E. Sonntag: Fundamentals of Classical Thermodynamics; John Wiley & Sons, 1985

S.I. Sandler: Chemical and Engineering Thermodynamics; 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1989

K. Lucas: Thermodynamik; 1. Auflage, Springer-Verlag, 1995

F. Bošnjaković, K.F. Knoche: Technische Thermodynamik Teil I (1988) 7.Auflage, Teil II (1997) 6.Auflage . Steinkopf-Verlag Darmstadt

Die Vorlesung wurde teilweise in Anlehnung an die o. g. Lehrbücher ausgearbeitet.
Als weitere Quellen wurden folgende Bücher bzw. unveröffentlichte Ausarbeitungen benutzt:

K. Bier: Manuskript der Vorlesung "Technische Thermodynamik" WS 93/94

D. Straub: Manuskript für die Vorlesung "Grundlagen der Technischen Thermodynamik", März 1975, Hochschule der Bundeswehr, München

R.J. Zaworski: The Thermodynamic Model and its Application, 1978

G. Falk: Physik, Zahl und Realität; Birkhäuser-Verlag, 1990

A. Münster: Chemische Thermodynamik; Verlag Chemie, 1969

1.2 Meilensteine der historischen Entwicklung der Thermodynamik

Der Versuch, die Gewinnung von Nutzarbeit aus Wärme in einer Dampfmaschine zu beschreiben, zeigt Anfang des 19. Jhds. die Grenzen der klassischen, durch Newton begründeten mechanistischen Physik.
So entsteht aus einer ganz konkreten technischen Aufgabenstellung heraus ein neues Teilgebiet der Physik, die Thermodynamik.

- 1824 **N.L.S. Carnot** veröffentlicht sein berühmtes Werk: "Réflexions sur la puissance motrice de feu et sur les machines propre à développer cette puissance"
- 1842 **J.R. Mayer:** Formulierung des Prinzips der Äquivalenz von Wärme und Arbeit (Energieerhaltung)
- 1843 **J.P Joule:** Experimenteller Nachweis der Äquivalenz von Wärme und mechanischer Energie
- 1848 **W. Thomson (Lord Kelvin):** Einführung der absoluten Temperatur
- 1850 **R. Clausius:** Erste klare Formulierung der Hauptsätze der Thermodynamik
- 1872 **L. Boltzmann:** Entwicklung der statistischen Thermodynamik als Wissenschaft
- 1875 **J.W. Gibbs:** Systematische Formulierung der allgemeinen Grundlagen der Thermodynamik. Beginn der physikalischen Chemie als Wissenschaft.
- 1900 **M. Planck:** Ableitung des Gesetzes für schwarze Strahler aufgrund thermodynamischer Argumente. Begründung der Quantentheorie.
- 1906 **W. Nernst:** Neues "Wärmetheorem" ermöglicht Aussagen über das Verhalten der Materie am absoluten Nullpunkt.
- 1909 **C. Carathéodory:** Erste axiomatisch strenge Begründung der Thermodynamik

1.3 Was ist Thermodynamik ?

Die Thermodynamik gehört zu den phänomenologischen Theorien, ebenso wie die Hydrodynamik oder die Elektrodynamik.

Charakteristika dieser Theorien sind folgende Punkte:

- Es werden makroskopische Objekte behandelt, die eine große Anzahl von Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) enthalten.
  Diese Objekte werden durch makroskopische physikalische Größen (Volumen, Druck, Temperatur, energieartige Größen) charakterisiert.
- Erfahrungen an makroskopischen Objekten werden abstrahiert ($\rightarrow$ Phänomenologie) und in eine geeignete mathematische Form überführt ($\rightarrow$ Axiome).

- Spezielle Stoffeigenschaften erscheinen in Form charakteristischer Parameter.

Die Thermodynamik umfaßt folgende drei Teilgebiete:

1. Allgemeine Energielehre: Erscheinungsformen der Energie; Umwandlung von Energien; Energiebilanzen.
   Anwendungsbeispiele:
   - Kohlekraftwerk: chemische Energie (Kohle) → thermische Energie → mechanische Energie → elektrische Energie
   - Wasserkraftwerk: potentielle Energie → kinetische Energie → elektrische Energie
   - Kühlschrank: elektrische Energie → Wärmeentzug (Kälte) (bei niedriger Temperatur) → Wärmeabgabe (bei erhöhter Temperatur)
   - Brennstoffzelle: chemische Energie → elektrische Energie
2. Allgemeine Gleichgewichtslehre: Allgemeines Verhalten der Materie (reine Stoffe und Gemische) im Gleichgewichtszustand ("Thermostatik").
   Zusammenhang makroskopischer physikalischer Größen (Volumen, Druck, Temperatur, energieartige Größen) im Gleichgewichtszustand.

   Beispiele:
   - Phasengleichgewichte reiner Stoffe (z.B. Flüssigkeit - Dampf)
   - Phasengleichgewichte von Gemischen (Grundlage der thermischen Stofftrennung)
   - Chemische Gleichgewichte (Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik)

1.+2. (= Allgemeine Energie- und Gleichgewichtslehre) sind "allgemeingültige Rahmentheorien", die nicht an besondere Modellvorstellungen über den Aufbau der Materie gebunden sind und somit aber auch keine quantitative Berechnung spezieller Systeme erlauben.

3. Stoffgesetze: Zur vollständigen quantitativen Beschreibung thermodynamischer Systeme sind Gesetze über das Verhalten konkreter Stoffe und Stoffgemische (Stoffwerte, Stoffgesetze) erforderlich.

   Beispiele:
   - Ideales Gasgesetz
   - Reale Gasgesetze
   - Dampfdruckkurven

Methoden zur Ermittlung von Stoffgesetzen:

↙ phänomenologische Methode:
Experimentelle Ermittlung von Stoffgesetzen

↘ Statistische Thermodynamik:
Ableitung von makroskopischen Stoffgesetzen aus der mikroskopischen Struktur der Materie

In den Vorlesungen "Technische Thermodynamik I+II" werden die allgemeine Energielehre, die allgemeine Gleichgewichtslehre und die phänomenologischen Stoffgesetze behandelt.

Phasengleichgewichte von Gemischen und chemische Gleichgewichte sind Gegenstand der Pflichtvorlesung "Chemische Thermodynamik" bzw. Vertiefungsvorlesung "Thermodynamik der Phasengleichgewichte" (Prof. Oellrich). Die mikroskopische Deutung thermodynamischer Größen wird in der Vertiefungsvorlesung "Statistische Thermodynamik" behandelt.

Die "Technische Thermodynamik" behandelt prinzipiell Gleichgewichtszustände bzw. Übergänge von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen. Aussagen darüber, wie schnell ein solcher Übergang erfolgt (z. B. wie schnell sich bei einer chemischen Reaktion ein Gleichgewicht einstellt) sind nicht möglich.

Dies ist Gegenstand der "Nichtgleichgewichtsthermodynamik", der sog. Transporttheorie der Materie.
Gegenstand dieses Zweiges der allgemeinen Thermodynamik sind u. a. die Wärmeübertragung, der Stofftransport sowie die Reaktionskinetik.

Auch in der Transporttheorie werden zwei Methoden unterschieden

↙	↘
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse: Phänomenologische Theorie	Kinetische Gastheorie: Mikroskopische Theorie zur Berechnung makroskopischer Größen

In den Transporttheorien werden überwiegend Systeme in Gleichgewichtsnähe behandelt.
Systeme fernab vom Gleichgewicht sind Gegenstand der sog. Chaostheorie der modernen theoretischen Physik.

Merke: Auch die Transporttheorien basieren auf den fundamentalen thermodynamischen Größen, die ursprünglich nur für Gleichgewichtszustände definiert wurden.

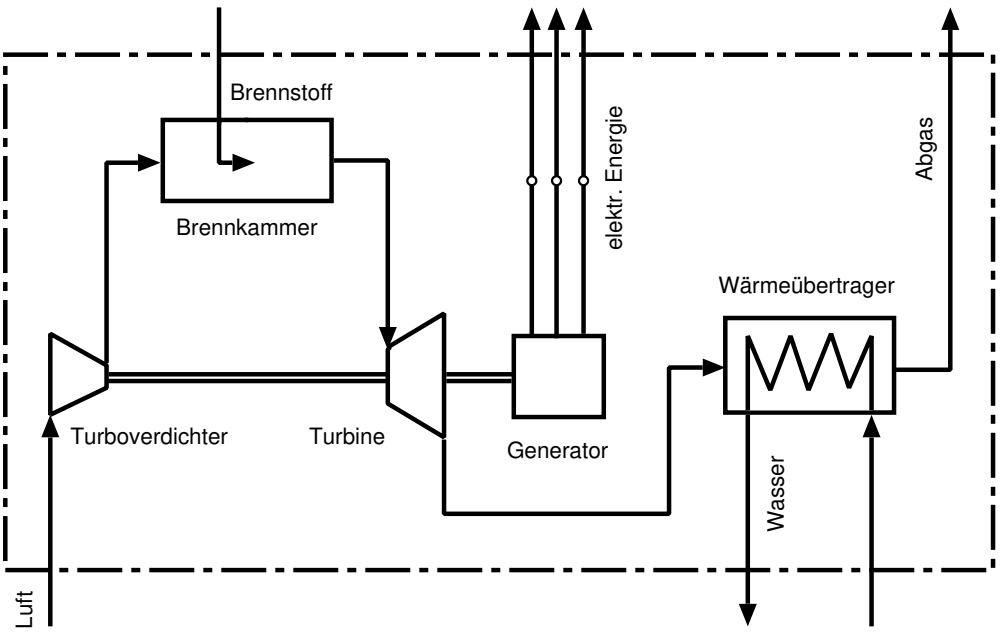
Im Gegensatz zur klassischen Gleichgewichtsthermodynamik werden aber bei der Transporttheorie die thermodynamischen Größen als Felder, d. h. zeitlich und örtlich veränderliche Größen betrachtet. Die ursprüngliche thermodynamische Gleichgewichtsgröße ist damit nur noch für ein lokales Massenelement definiert.

Die Anwendung aller thermodynamischen "Gleichgewichtsgrößen" auch im Nichtgleichgewicht unterstreicht die grundlegende Bedeutung der allgemeinen Energielehre und der Gleichgewichtslehre in der allgemeinen Thermodynamik.

1.4 Die Methodik der thermodynamischen Analyse

Die Thermodynamik liefert die Grundlagen zum Verständnis und zur Analyse von Prozessen der Stoff- und Energieumwandlung. Hierzu zwei Beispiele:

1. Heizwärme-Kraftwerk mit Gasturbine:



Schema der Energieumwandlung und Energieübertragung

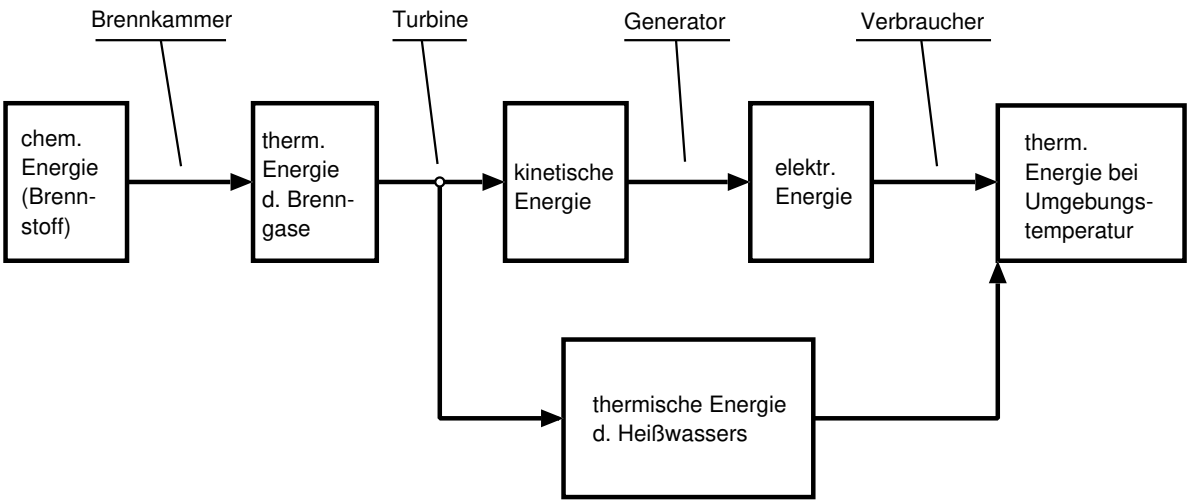


Abbildung 1.4.1: Heizwärme-Kraftwerk mit Gasturbine

Die chemische Energie des Brennstoffes wird in der Brennkammer in thermische Energie gewandelt. Diese wird in einer Turbine teilweise in mechanische und im Generator in elektrische Energie umgesetzt. Die verbleibende thermische Energie dient zur Aufheizung von Wasser (Heizwärme).

2. Ammoniak-Synthese

   Das Einsatz-Gasgemisch wird verdichtet (auf ca. 350 bar). Im Kontaktofen findet die katalytische Umsetzung zu Ammoniak statt. Anschließend wird aus dem Reaktionsgemisch durch gestufte Kühlung Ammoniak als Flüssigkeit abgetrennt. Die nicht kondensierbaren Gase werden wieder in den Reaktor zurückgeführt.

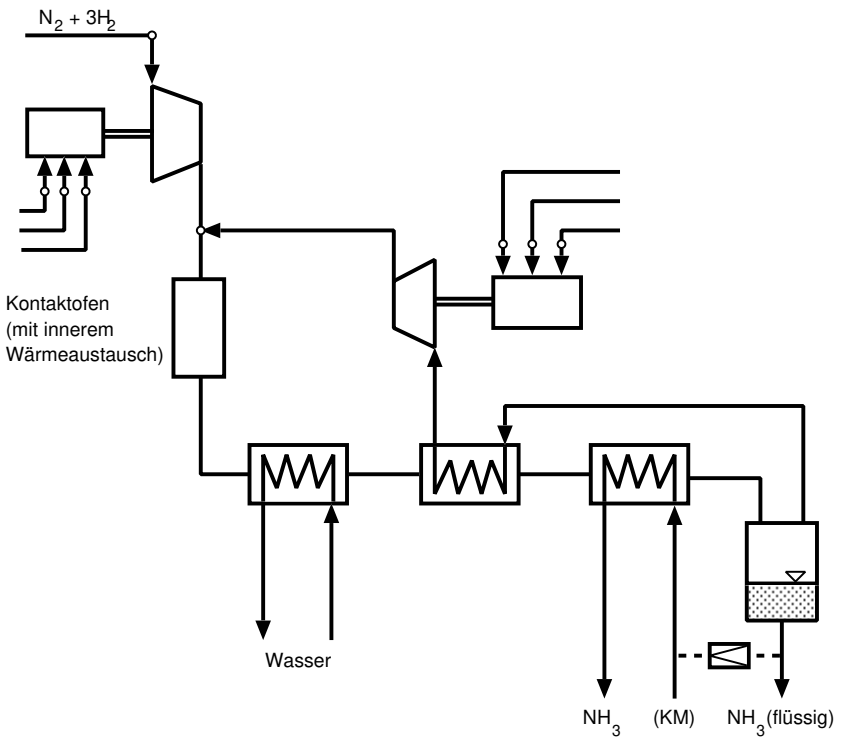


Abbildung 1.4.2: Ammoniak-Synthese

Im Mittelpunkt der thermodynamischen Analyse solcher Prozesse stehen drei fundamentale Grundprinzipien der Physik:

→ Prinzip der Erhaltung der Masse.
Der Begriff der Masse ist aus der Mechanik bekannt und wird übernommen. Masse kann nicht verschwinden oder neu entstehen. (Relativistische Effekte können in technischen Betrachtungen ausgeschlossen werden).

→ Prinzip von der Erhaltung der Energie.
Energie kann nicht neu entstehen oder verschwinden, sondern nur in verschiedenen Erscheinungsformen (chemische, mechanische, thermische, elektrische Energie) umgewandelt werden (→ 1. Hauptsatz der Thermodynamik). Im Rahmen der Thermodynamik wird der bekannte mechanische Energiebegriff auf weitere Energieformen erweitert.

→ Prinzip der Bewertung von Energieformen.
Der Umwandlung von Energieformen untereinander sind Grenzen gesetzt. Thermische Energie kann nicht kontinuierlich vollständig in sog. hochwertige mechanische oder elektrische Energie umgewandelt werden (→ 2. Hauptsatz der Thermodynamik).

Die Erhaltungsgrößen Masse und Energie erlauben die Erstellung von Bilanzen um willkürlich festgelegte Bilanzräume (= Kontrollräume).

Durch solche Bilanzen und durch die Zusammenhänge der Bilanzgrößen mit weiteren physikalischen Größen lassen sich die oben gezeigten Prozesse charakterisieren. Dies gilt sowohl für den Gesamtprozeß als auch für Einzelkomponenten des Prozesses (Reaktoren, Turbinen, Pumpen, Behälter, Wärmeaustauscher etc.).

Die Methodik der Bilanzierung und die Bereitstellung von Verknüpfungen der Bilanzgrößen mit anderen physikalischen Größen ist wesentlicher Gegenstand der Thermodynamik.

Die Frage, was eine physikalische Größe im allgemeinen oder Energie im besonderen ist, führt uns in den Grenzbereich zwischen Physik und Philosophie.
Die physikalische Größe Energie ist wie jede andere Größe eine Schöpfung des menschlichen Geistes, die zur Beschreibung realer Phänomene dient und letztendlich durch die mathematische Verknüpfung mit anderen physikalischen Größen definiert ist. Durch dieses Beziehungsgeflecht entsteht ein physikalisches Modell, das uns erlaubt, Erfahrungen aus der technischen und physikalischen Realität mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben und das Verhalten technischer Systeme zu prognostizieren.

Dies wird durch nachstehende Graphik (Abb. 1.4.3) noch einmal verdeutlicht. Die Modellvorstellung "Thermodynamisches System" ist durch die mathematischen Verknüpfungen der das System charakterisierenden Größen definiert.

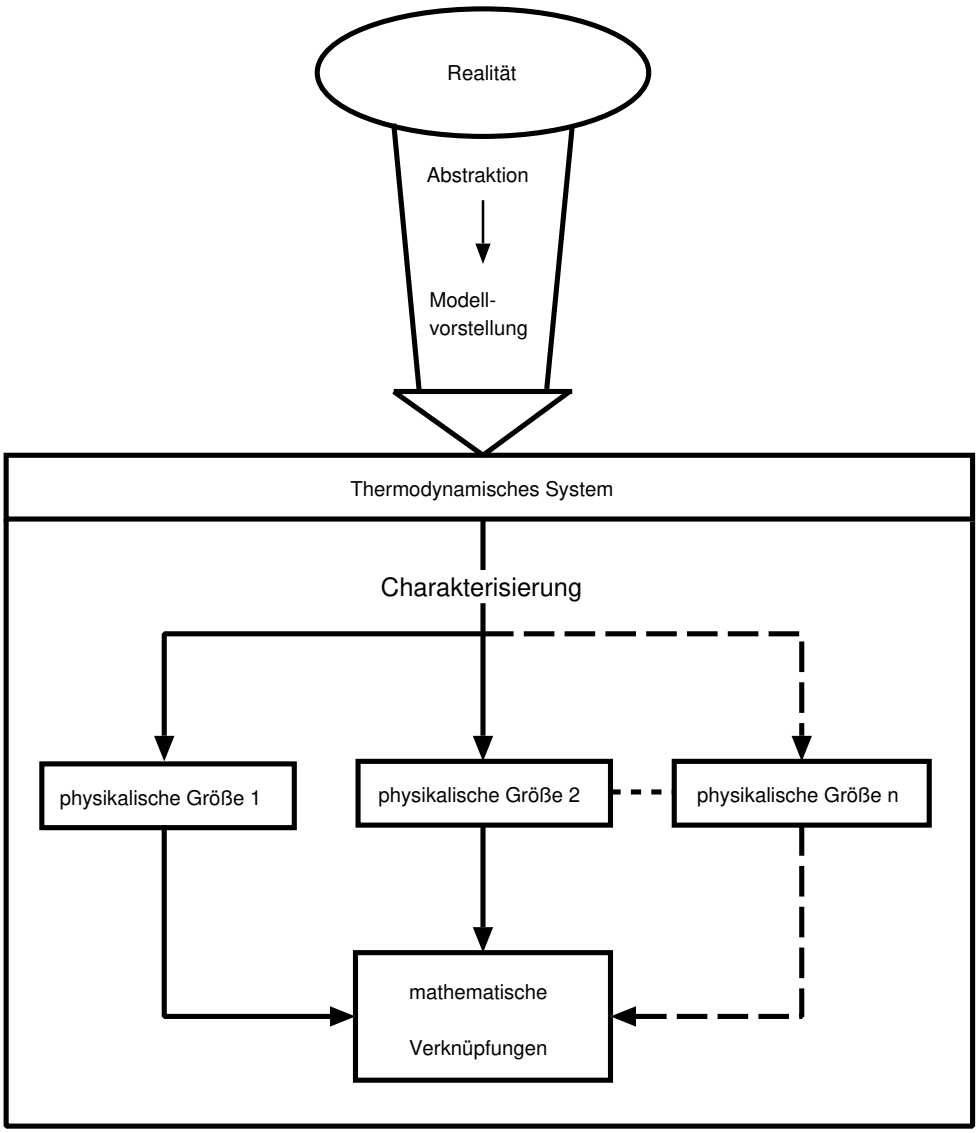


Abbildung 1.4.3: Prinzip der thermodynamischen Analyse

1.5 Bezeichnungen und Maßeinheiten

a) Maßeinheiten, Umrechnungen, Naturkonstanten

Kraft F:	$1N = 1\,kg\,m/s^2$
Erdbeschleunigung g:	$9,80665\,m/s^2$
Druck p:	$1\,bar = 10^5\,N/m^2 = 10^5\,Pa = 0,1MPa$
	$1\,mbar = 1\,hPa$ (Hektopascal)
	$1\,atm = 101325\,N/m^2 = 760$ Torr
Arbeit, Energie, Wärme:	$1\,J = 1\,Nm = 1\,Ws$
	$1\,cal = 4,186\,J$
Leistung:	$1\,J/s = 1\,W$
Universelle Gaskonstante:	$\mathbf{R} = 8,314\,kJ/(kmol\,K) = 0,08314\,bar\,m^3/(kmol\,K)$
Avogadro-Konstante	$= 6,022252 \cdot 10^{26}/kmol$

b) Abkürzungen

ZG	Zustandsgröße(n)	GG	Gleichgewicht
WW	Wechselwirkung(en)	KM	Kältemaschine
HS	Hauptsatz	WP	Wärmepumpe
WKM	Wärmekraftmaschine	KP	Kreisprozeß

c) Die wichtigsten Formelzeichen

Symbole:

A	Wärmeaustauschfläche bzw. Querschnittsfläche	m^2
c_i	Konzentration	$kmol/m^3$
c_p, c_v	spez. Wärmekapazität	$kJ/(kg\,K)$
$\overline{C_p}, \overline{C_v}$	molare Wärmekapazität	$kJ/(kmol\,K)$
e, E	Energie	$kJ/kg, kJ$
ex, Ex	Exergie	$kJ/kg, kJ$
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
$h, H, \overline{H}$	Enthalpie	$kJ/kg, kJ, kJ/kmol$
l, L	Arbeit	$kJ/kg, kJ$
l_t, L_t	technische Arbeit	$kJ/kg, kJ$
l_a, L_a	mechanische Arbeit (äußere Zustandsgrößen)	
l_{diss}, L_{diss}	dissipierte Arbeit	
m	Masse	kg
$\dot{M}$	Massenstrom	kg/s
M	Molmasse	$kg/kmol$
n	Molzahl (Stoffmenge)	$kmol$
$\dot{N}$	Molenstrom (Stoffmengenstrom)	$kmol/s$
p	Druck	bar
P	Wellenleistung	$kJ/s\,(= kW)$
q, Q	Wärme	$kJ/kg, kJ$
$\dot{Q}$	Wärmestrom	$kJ/s\,(= kW)$
R	spezielle Gaskonstante	$kJ/(kg\,K)$
$\mathbf{R}$	universelle Gaskonstante	$kJ/(kmol\,K)$
s, S	Entropie	$kJ/(kg\,K), kJ/K$

t, T	Temperatur	$^oC, K$
u, U	innere Energie	$kJ/kg, kJ$
v, V	Volumen	$m^3/kg, m^3$
w	Geschwindigkeit	m/s
x, y	Molanteile	–
z	Ortskoordinate	m

griechische Buchstaben:

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient	$1/K$
χ	Kompressibilität	$1/bar$
κ	Isentropenexponent	–
σ	Oberflächenspannung	N/m
ε	Leistungsziffer	–
ρ	Dichte	kg/m^3
τ	Zeit	s
η	Wirkungsgrad	–

Indices oben:

G, L	Gasphase, Flüssigphase
“	Gasphase im Sättigungszustand eines reinen Stoffes
‘	Flüssigphase im Sättigungszustand eines reinen Stoffes

Indices unten:

irr	irreversibel
rev	reversibel
i, j, n	Summationsindizes
i	innen

Kapitel 2

Grundbegriffe

2.1 Mechanische Grundbegriffe

Die Thermodynamik baut teilweise auf dem bekannten Begriffssystem der Mechanik auf. Die wesentlichen Grundbegriffe und Grundgrößen der Mechanik werden somit ohne weitere Erklärung übernommen. Diese sind:

- die Masse $m\ [kg]$
- die Erdbeschleunigung $g = 9,81\, m/s^2$
- die Kraft $F\ [N]$
- das Volumen $V\ [m^3]$
- die Geschwindigkeit $w\ [m/s]$
- die Ortskoordinate (Höhenkoordinate) z

Aus diesen Größen ergeben sich einige in der Thermodynamik besonders wichtige zusammengesetzte Größen:

- die Dichte (= Massendichte)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \left[\frac{kg}{m^3}\right] \tag{2.1}$$

- spezifisches Volumen

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad \left[\frac{m^3}{kg}\right] \tag{2.2}$$

- Druck

$$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \quad \left[\frac{N}{m^2}\right] \tag{2.3}$$

Druckeinheit:

$$1\,Pa\,(\text{Pascal}) = 1\,N/m^2$$

technisch übliche Einheiten:

1 bar	=	10^5 Pa	=	$10^5 \frac{J}{m^3}$
1 atm	=	1,01325 bar	=	760 Torr
1 Torr	=	1 mm Hg (-Säule)		

Druckmessung

a) Barometer
Im Barometer wird der absolute Druck mittels einer Quecksilbersäule in einem evakuierten Steigrohr gemessen, Abb. 2.1.1.

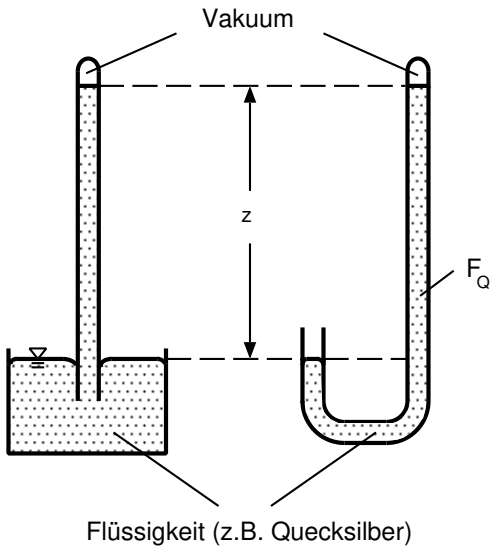


Abbildung 2.1.1: Barometer

In Wirklichkeit herrscht am Kopf des Barometers kein absolutes Vakuum ($p = 0$), da die Flüssigkeit immer unter ihrem Dampfdruck steht. Dieser ist aber sehr gering (bei Hg: $p \approx 10^{-3}$ Torr bei $20\,^oC$), so daß in guter Näherung Vakuum angenommen werden kann.

Hinweis: Der atmosphärische Luftdruck beträgt auf Meereshöhe ca. 1 atm (= 1013 mbar).

In der Technik (Autoreifen!) benutzt man oft den Begriff des "Überdrucks" (= Druck über dem atmosphärischen Druck).
Dagegen interessiert in der Thermodynamik ausschließlich der "absolute" Druck p, der hier nur als Druck p bezeichnet wird.

Die Druckmessung beim Barometer ist im Prinzip die Messung des Gewichtes einer Flüssigkeitssäule der Höhe z:

$$G = mg = V\rho g = Az\rho g$$

$$p = \frac{G}{A} = \rho g z \tag{2.4}$$

Dichten bei $25\,^oC$	ρ in kg/m^3
Quecksilber:	13600
Wasser:	997,2 (bei 1bar)

b) Manometer
Meßprinzip: Federkraft

c) Piezoelektrische Meßaufnehmer
Meßprinzip: elektrische Widerstandsänderung von Halbleitern unter Druck

Aus der Mechanik werden auch die Begriffe der potentiellen Energie

$$E_{pot} = mg(z - z_0) \tag{2.5}$$

und der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mw^2 \tag{2.6}$$

einer Masse m (bzw. eines Massenpunktes) übernommen.

2.2 Thermodynamisches System und Zustandsgrößen

Der Beginn jeder thermodynamischen Modellierung ist die Abgrenzung eines zu untersuchenden Objekts, des sog. thermodynamischen Systems.

Definition: Ein thermodynamisches System, allgemein "System" genannt, ist im weitesten Sinne ein

- zu untersuchendes Objekt oder konkreter :
- eine abgegrenzte makroskopische Stoffmenge

Systemgrenze:
Materielle oder gedachte Begrenzungsfläche, die System und Umgebung trennt. Systemgrenzen werden beliebig, je nach Zweckmäßigkeit festgelegt. Durch Systemgrenzen sind somit System und Umgebung definiert.

Eigenschaften von Systemgrenzen:

- sie sind verschiebbar
- sie können für Materie und Energie durchlässig sein, d. h. Wechselwirkungen (WW) mit der Umgebung ermöglichen.
- Systeme können durch weitere Systemgrenzen in Teilsysteme (Untersysteme) unterteilt werden

Den Systemgrenzen werden in der Thermodynamik idealisierte Eigenschaften zugeordnet:

- Systemgrenze ist undurchlässig für Materie: geschlossenes System
- Systemgrenze ist undurchlässig für Materie und Energie: abgeschlossenes System
- Systemgrenze ist durchlässig für Materie: offenes System; bei einem offenen System spricht man auch von einem Kontrollraum

Beispiele für Systeme und Systemgrenzen:

a) Gas in einem Zylinder

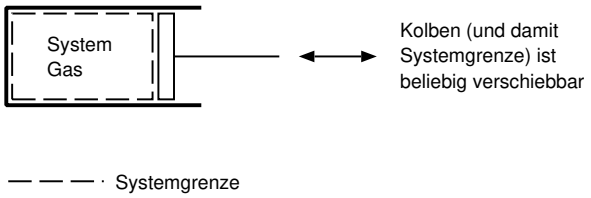


Abbildung 2.2.1: Beispiel für ein geschlossenes System

b) Gas und Flüssigkeit in einem Zylinder

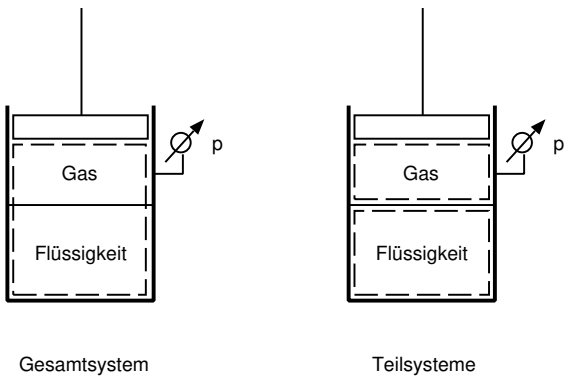


Abbildung 2.2.2: Unterteilung eines geschlossenen Systems in Teilsysteme

Bei einem System, das aus Gas und Flüssigkeit besteht, bewirkt die Verschiebung des Kolbens und damit der Systemgrenze eine Änderung des Drucks und einen Übergang von Materie zwischen Gas und Flüssigkeit. Wenn man die Wechselwirkungen zwischen Dampf und Flüssigkeit beschreiben will, ist es zweckmäßig, das System in zwei offene Teilsysteme (Gas und Flüssigkeit) zu unterteilen.

c) Akkumulator

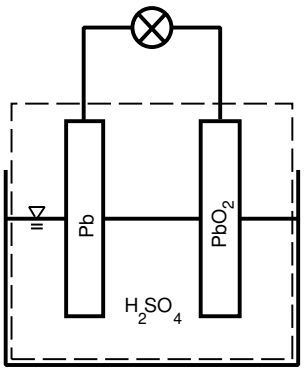


Abbildung 2.2.3: Akkumulator als geschlossenes System

Beim Akkumulator findet ein Energiefluß in Form von elektrischem Strom über die Systemgrenze statt.

d) Durchströmtes (offenes) System

Durchströmte Systeme haben in der Technik eine überragende Bedeutung. Solche Systeme werden von Gasen oder Flüssigkeiten durchströmt. Für beide Erscheinungformen der Materie benutzt man den Überbegriff Fluid.

Definition: Fluid = Gas (Dampf) oder Flüssigkeit

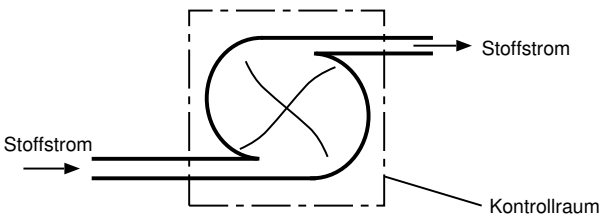


Abbildung 2.2.4: Von einem Fluid durchströmtes offenes System (Turbine oder Pumpe)

Eine feste Systemgrenze, die von Stoffströmen durchsetzt wird, nennt man Kontrollraum.

Jedes offene System ist in ein geschlossenes System mit bewegter Systemgrenze überführbar, wenn man die Systemgrenze geeignet wählt (siehe Abb. 2.2.5).

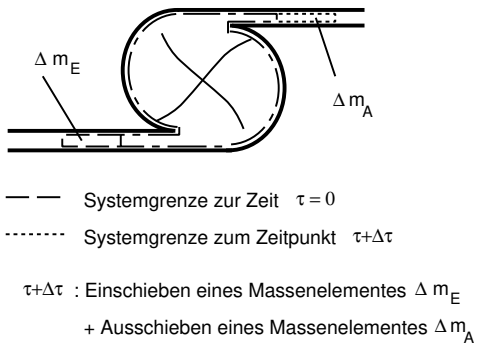


Abbildung 2.2.5: Überführung eines offenen in ein geschlossenes System mit bewegter Systemgrenze

e) Komplexe offene Systeme

Beispiele für solche Systeme sind bereits in den Abb. 1.4.1 und 1.4.2 dargestellt.
Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, daß ein Kontrollraum einen kompletten Prozeß umfassen kann. Diese Wahl ist dann sinnvoll, wenn eine Gesamtbilanzierung durchgeführt werden muß.
Zur Beschreibung der einzelnen Anlagenkomponenten (Brennkammer, Turbine, Verdichter, Wärmeübertrager) wird man zweckmäßigerweise Kontrollraumgrenzen um die jeweiligen Komponenten legen.

Zur Beschreibung der einzelnen Anlagenkomponenten (Brennkammer, Turbine, Verdichter, Wärmeübertrager) wird man zweckmäßigerweise Kontrollraumgrenzen um die jeweiligen Komponenten legen.

Merke: Die Wahl der Systemgrenze ergibt sich aus der jeweiligen Aufgabenstellung!

Ein System wird durch makroskopische physikalische Größen beschrieben. Diese bezeichnet man als Zustandsgrößen bzw. Zustandsvariable ("Variablen") oder Koordinaten eines Systems. Abkürzung: ZG

Man unterscheidet:

- Innere (u. a. thermische) Zustandsgrößen, z. B.:
  - Masse m
  - Volumen V
  - Druck p
  - "Temperatur" t ← wird noch genau definiert
  - Konzentrationen ← werden in Thermodynamik II behandelt
  - elektrische und magnetische Eigenschaften
  - Oberflächenspannung

- Äußere Zustandsgrößen
  - Geschwindigkeit w des Systemschwerpunktes
  - geodätische Höhe z des Systemschwerpunktes

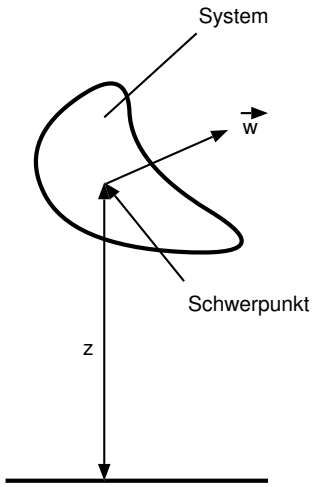


Abbildung 2.2.6: Äußere Zustandsgrößen eines Systems

Ein System bewegt sich als Ganzes mit der Schwerpunktsgeschwindigkeit $\vec{w}$ im Schwerefeld der Erde.

Ein System wird also durch Zustandsgrößen charakterisiert, bzw. ein System ist durch seine Zustandsgrößen definiert (vgl. Abb. 1.4.3) :

$$\text{System} = \{V, p, E, \text{weitere ZG}\}$$

Ein System befindet sich in einem Zustand, wenn jede Zustandsgröße einen eindeutigen, festen Wert annimmt. Beispiel :

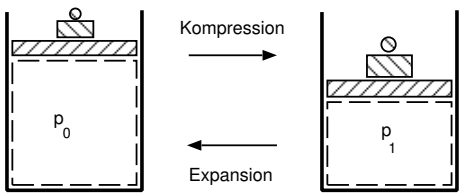
$$\text{Zustand 1} = \{V = V_1, p = p_1, E = E_1, \dots\}$$

Durch Wechselwirkung mit der Umgebung können Systeme Änderungen ihres Zustandes = Zustandsänderungen erfahren :

$$\text{Zustand 1} = \{V = V_1, p = p_1, E = E_1, \dots\} \longrightarrow \text{Zustand 2} = \{V = V_2, p = p_2, E = E_2, \dots\}$$

Beispiele von Zustandsänderungen finden sich in den Abbildungen 2.2.7.

a) Volumenänderung eines geschlossenen Systems



Volumenverringerung = Kompression (Druckerhöhung)
Volumenvergrößerung = Expansion (Druckerniedrigung)

b) Aufheizen eines Fluids

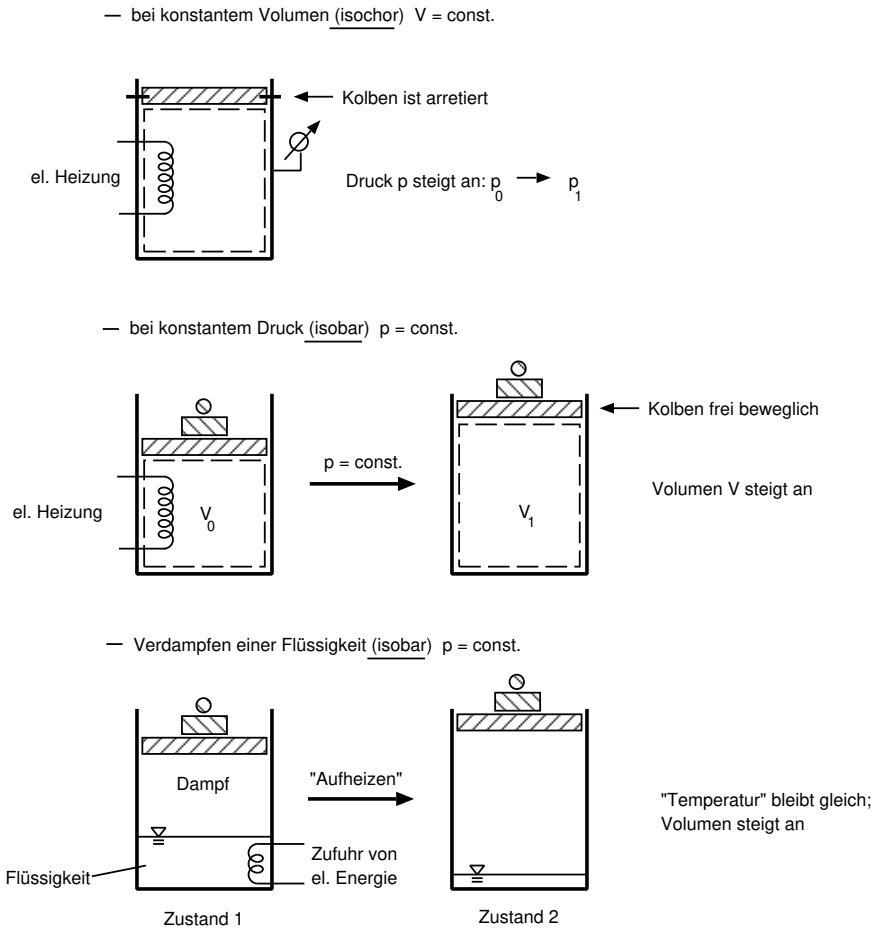


Abbildung 2.2.7: Beispiele für Zustandsänderungen

Alle phänomenologischen Theorien - auch die Thermodynamik - bauen auf sog. Postulaten auf. Dieses sind nicht beweisbare Erfahrungssätze, die bisher nicht widerlegt wurden.

Grundlegendes Postulat über thermodynamische Systeme:
Für jedes thermodynamische System existieren eindeutige Zustandsfunktionen der Form

$$Y = f(X_1, X_2, \cdots, X_n) \tag{2.7}$$

d. h. für feste Werte der Zustandsgrößen $X_1 \cdots X_n$ existiert immer nur ein einziger Wert Y einer weiteren ZG.
Beim Übergang von einem beliebigen Zustand in einen Zustand mit festgelegten Werten für $X_1 \cdots X_n$ ergibt sich also immer der gleiche Wert Y, unabhängig davon, auf welchem Weg der Zustand erreicht wurde.
Eine thermodynamische Zustandsgröße ist somit wegunabhängig.

Anmerkung:
Es gibt sog. Materialien mit Gedächtnis (z. B. bestimmte Polymere). Bei diesen Stoffen ist Y nicht nur eine Funktion von $X_1 \cdots X_n$, sondern hängt noch von der Vorgeschichte der Zustandsänderungen ab. Solche Systeme sind nicht Gegenstand der klassischen Thermodynamik. Die in der Thermodynamik behandelten Systeme haben wegunabhängige Zustandsfunktionen.

Weitere wichtige Grundbegriffe zur Charakterisierung von Systemen und Zustandsgrößen:

- Homogenes System: Die ZG sind innerhalb der Systemgrenzen überall gleich (homogen = gleichartig). Beispiele: homogener, isotroper Körper (fester Körper, Fluid)
- Isotropie: Richtungsunabhängigkeit physikalischer Eigenschaften (Fluide, amorphe Festkörper, kubische Kristalle)
- Phase: In der Thermodynamik wird eine Phase üblicherweise als homogener Bereich eines Systems definiert; ein homogenes System besteht aus einer Phase. Exakte Definition siehe unten.
- heterogene Systeme: zwei- oder mehrphasige Systeme
- Phasengrenze: Trennfläche zwischen Phasen, gekennzeichnet durch sprunghafte Änderung der Dichte ρ, Abb. 2.2.8

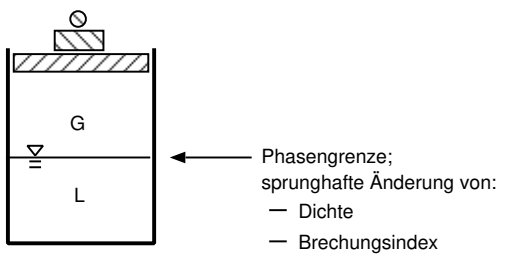


Abbildung 2.2.8: Phasengrenze

Hinweis: Die Transporttheorie (Wärme- und Stofftransport) erfordert eine Modifikation des Begriffs Phase: Die ZG ändern sich innerhalb einer Phase kontinuierlich (Felder von ZG)

Allgemeine Definition einer Phase:

> Eine Phase ist ein Teilbereich eines Systems an dessen Grenze ("Phasengrenze") sich die Dichte ρ und optische Eigenschaften sprunghaft ändern.

In Thermodynamik I + II werden nur homogene Phasen behandelt.

Unterscheidung von ZG:

- extensive ZG verändern sich mit Teilung eines Systems in Untersysteme, sind also der Stoffmenge proportional (z. B. m, V). Extensive ZG sind additiv. Beispielsweise setzt sich das gesamte Volumen eines Systems aus den Volumina der Einzelsysteme zusammen.
- intensive ZG sind nicht der Stoffmenge proportional (z. B. p, Temperatur)
- spezifische ZG: auf die Masse bezogene extensive ZG
  (z. B. $v = \frac{V}{m}$ = spezifisches Volumen $\left[\frac{m^3}{kg}\right]$)
- molare ZG: auf die Molmenge n bezogene extensive ZG
  (z. B. $\bar{V} = \frac{V}{n}$ = molares Volumen $\left[\frac{m^3}{kmol}\right]$)

Ein System befindet sich im Gleichgewicht (bzw. in einem Gleichgewichtszustand), wenn sich die ZG nicht mehr ändern, nachdem das System von den Einwirkungen der Umgebung isoliert wurde (ausgenommen: Schwerefeld der Erde). Abb. 2.2.9 erläutert diese Definition. Nach Beendigung der Energiezufuhr nimmt das System nach ausreichend langer Zeit ($\tau \to \infty$) einen Gleichgewichtszustand ein (Zustand 2).

Beispiel:

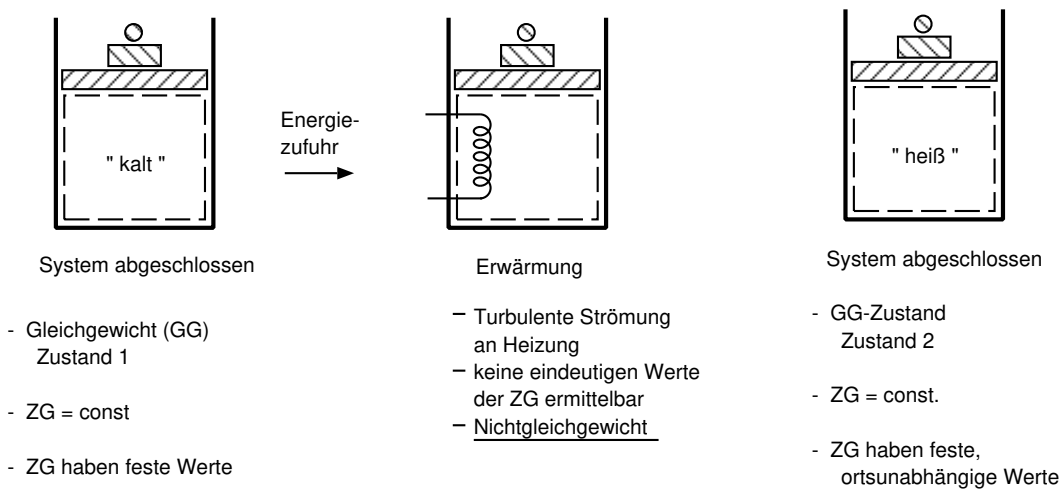


Abbildung 2.2.9: Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht

Es ist allerdings möglich, daß nur eine Teilmenge von Zustandsgrößen eines Systems Werte annimmt, die einem Gleichgewichtszustand entsprechen, während sich andere Zustandsvariable durch systembedingte "Hemmungen" unter den gegebenen Randbedingungen nicht ändern können.

Beispielsweise kann ein Gemisch aus H_2 und O_2 einen partiellen Gleichgewichtszustand bezogen auf die Variablen Druck und Temperatur annehmen, ohne chemisch zu reagieren.
Erst nach Beseitigung der kinetischen Hemmung der Reaktion (durch einen Katalysator) kann das System seinen kompletten Gleichgewichtszustand annehmen, d. h. zu Wasser reagieren.

Der Begriff des Gleichgewichts ist somit wie folgt zu verallgemeinern :

Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn sich eine Teilmenge von Zustandsgrößen nach Isolierung des Systems von der Umgebung und nach Beseitigung der auf diese ZG bezogenen Hemmungen nicht mehr ändert.
Die Thermodynamik macht keine Aussagen darüber, wie schnell sich ein Gleichgewicht einstellt.

Beispiele verschiedener Gleichgewichte:

a) homogenes System

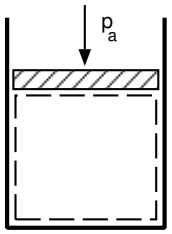


Abbildung 2.2.10: homogenes System, alle intensiven ZG sind konstant

b) heterogenes Dampf-Fl. System im GG = Phasengleichgewicht:

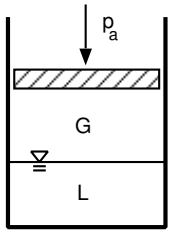


Abbildung 2.2.11: heterogenes Dampf-Flüssigkeit-System

ZG innerhalb beider Phasen konstant, aber $\rho_L \neq \rho_G$ (= Dichtesprung an Phasengrenze)

c) System im Schwerefeld (äußeres Kraftfeld):

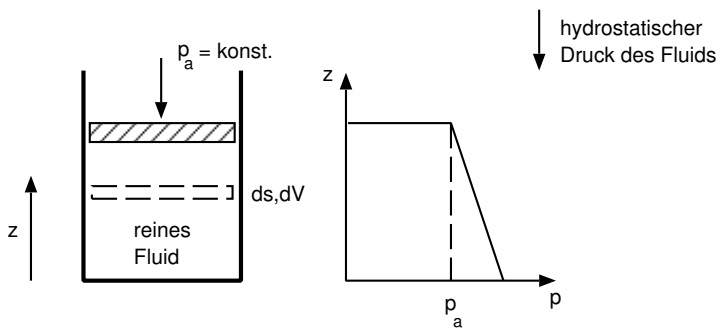


Abbildung 2.2.12: Gleichgewicht im Schwerefeld

Ein Fluid im Schwerefeld stellt sicherlich einen Sonderfall einer Phase dar ($\rightarrow$ siehe allgemeine Definition der Phase). Es ist wohl ein System im Gleichgewicht, aber als solches nicht homogen. Der Druck ist eine Funktion der geodätischen Höhe z, und es gilt die hydrostatische Grundgleichung

$$dp = -\rho(z) g \, dz$$

Im allgemeinen wird in der Thermodynamik der Einfluß des Schwerefeldes auf die Druckverteilung in einem System vernachlässigt.

2.3 Das thermodynamische Gleichgewicht und die empirische Temperatur

Bringt man zwei Systeme - beide jeweils für sich in einem inneren Gleichgewichtszustand - in Kontakt und beseitigt eventuelle Hemmungen, so findet ein Ausgleichsvorgang statt.

a) Druckausgleich und mechanisches GG (Abb. 2.3.1)
Nach Beseitigung der Hemmung kann der Kolben gleiten. Es findet ein Volumenaustausch

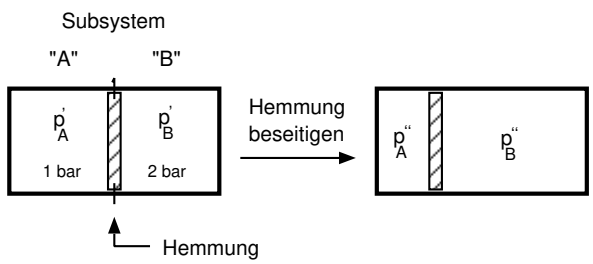


Abbildung 2.3.1: Mechanisches Gleichgewicht

statt. System A wird komprimiert, B expandiert. Somit fließt auch Energie über die Variable V von einem Teilsystem in das andere.

Die Triebkraft für den Ausgleichsvorgang ist ein Unterschied in der intensiven Variablen p. Es existiert zu Beginn des Ausgleichsvorgangs eine Druckdifferenz $\Delta p = p_B - p_A$. Das Ende des Ausgleichsvorgangs ist ein GG-Zustand im Gesamtsystem, das mechanische GG: $p''_A = p''_B$.

b) Temperaturausgleich und thermisches Gleichgewicht

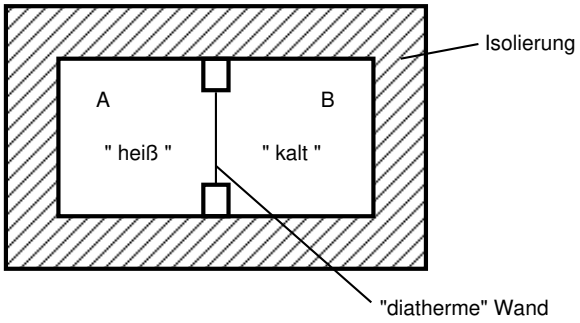


Abbildung 2.3.2: Thermisches Gleichgewicht

Zwei Teilsysteme A ("heiß") und B ("kalt") stehen über eine sog. "diatherme" Wand (später: diatherm = wärmeleitend) in Kontakt. Die diatherme Wand gestattet keinen Volumenaustausch, sondern nur einen sog. thermischen Austausch. Die Isolierung verhindert den thermischen Austausch mit der Umgebung.

Isolierung ist somit das Gegenteil einer diathermen Wand.

Als Folge des Kontaktes über die diatherme Wand ändern sich die ZG in beiden Teilsystemen, z. B. die Drücke. Darüber hinaus werden das System A weniger heiß und das System B weniger kalt.

Folgerung: Über eine unbekannte, nicht sichtbare Variable wird Energie zwischen A und B ausgetauscht.

Den Begriffen warm, heiß, kalt wird eine Größe zugeordnet, nämlich die empirische Temperatur t.

Im Endzustand des Austauschvorgangs ist das thermische GG erreicht, gekennzeichnet durch gleiche Werte der intensiven ZG Temperatur.

Definition: Zwei Körper haben gleiche Temperatur, wenn sich bei diathermen Kontakt keine ihrer Zustandsgrößen ändert.

Triebkraft für den Ausgleichsvorgang ist die Differenz der intensiven Variablen Temperatur ($\Delta t = t_A - t_B$).

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik (Erfahrungssatz = Postulat):

Zwei Systeme im thermischen GG mit einem dritten System befinden sich auch untereinander im thermischen GG.

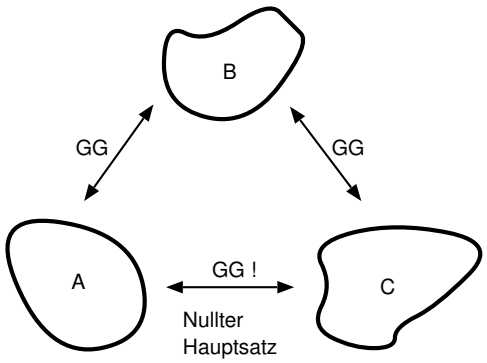


Abbildung 2.3.3: Nullter Hauptsatz

System C kann somit als Temperaturmeßgerät (Thermometer) benutzt werden. Nach Kontakt mit A (therm. GG) und anschließendem Kontakt mit B (therm. GG) ändern sich die Zustandsgrößen von C nicht, d. h. A und B haben dann die gleiche Temperatur. C kann als Probesystem benutzt werden, um Temperaturen zu messen.
Ein Thermometer ist ein Probesystem mit kleiner Masse, das in Kontakt (diatherm) mit den zu messenden Systemen gebracht wird.

Festen Werten der ZG des Systems C (Thermometer) kann man willkürliche Zahlen zuordnen und erhält somit eine empirische Temperaturskala.

Festlegung der Temperaturskala durch Fixpunkte:

	^oC	^oF
Gefrierpunkt von H_2O (1 atm)	$0\,^oC$	$32\,^oF$
Siedepunkt von H_2O (1 atm)	$100\,^oC$	$212\,^oF$

Zwischen den Fixpunkten erfolgt eine lineare Einteilung der Skala.
Thermometer sind Systeme, die eine leicht und genau meßbare Eigenschaft besitzen, die sich eindeutig mit der Temperatur ändert:

- Pt-Widerstandsthermometer
  $\rightarrow$ el. Widerstand

- Flüssigkeitsthermometer
  → Volumen V bzw. Länge l einer Flüssigkeitssäule (Flüssigkeit dehnt sich beim Erwärmen aus).

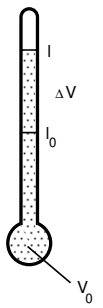


Abbildung 2.3.4: Flüssigkeitsthermometer

- Thermoelement
  → Thermospannung an Pt-Pt/Rh oder Fe-Konstantan

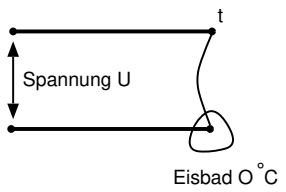


Abbildung 2.3.5: Thermoelement

- Gasthermometer
  Verwendet man als Thermometersubstanz sog. "ideale Gase" $(\mathrm{He}, \mathrm{N}_2, \mathrm{H}_2, \mathrm{Ar}, \mathrm{Ne})$, so ist die Temperaturskala unabhängig von der Gasart (bei genügend niedrigen Drücken und nicht allzu tiefen Temperaturen.

  Im Prinzip findet beim Gasthermometer eine Druckmessung statt. Meßgröße ist der hydrostatische Druck bzw. die hydrostatische Flüssigkeitssäule x.

$$p = \underbrace{p_0}_{=0} + \rho g x = \rho g x$$

  Das Volumen V des eingeschlossenen Gases wird durch Heben oder Senken der Kapillare stets konstant gehalten (Marke bei $x = 0$).

$$V_{gas} + V_{Hg} = const$$

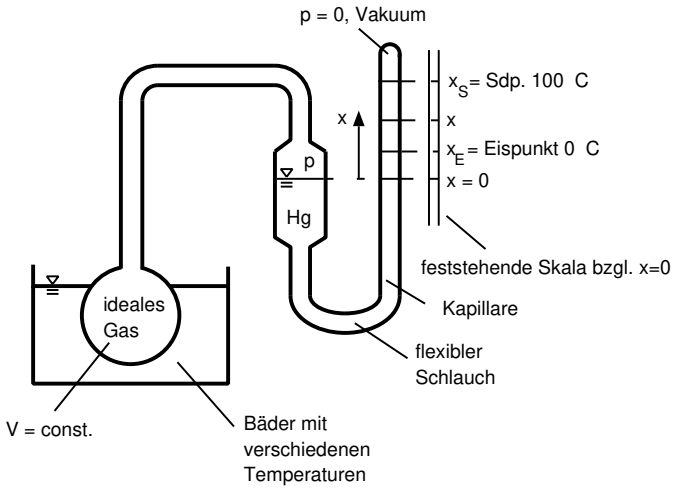


Abbildung 2.3.6: Gasthermometer

Dann werden die Fixpunkte (x_E = Eispunkt; x_S = Siedepunkt) festgelegt.
Der Länge $x_S - x_E$ werden bei der Celsiusskala $100\,^oC$ zugeordnet.

$$\begin{aligned} t &= \frac{x - x_E}{x_S - x_E} \cdot 100\,^oC \\ \text{bzw.} \quad t &= \frac{1}{\alpha}\frac{x - x_E}{x_E} \\ \text{mit} \quad \alpha &= \frac{x_S - x_E}{x_E \cdot 100\,^oC} \end{aligned} \tag{2.8}$$

Empirischer Befund: Messungen mit verschiedenen "idealen" Gasen und verschiedenen Füllmengen liefern immer:

$$\alpha = \frac{1}{273,15\,^oC} \tag{2.9}$$

$$t = \frac{x - x_E}{x_E} \cdot 273,15\,^oC \tag{2.10}$$

$$x = 0 \;\Rightarrow\; t = -273,15\,^oC$$

Somit läßt sich eine Gasthermometerskala definieren:

$$\begin{aligned} T &= (t + 273,15)K \\ T &= \frac{x}{x_E} \cdot 273,15 \\ T & \quad [K]\,(Kelvin) \\ x = x_E &\;\rightarrow\; T = 273,15K \\ x = 0 &\;\rightarrow\; T = 0K \end{aligned} \tag{2.11}$$

Da Gasthermometermessungen zeitraubend und schwierig sind, hat man in der Internationalen praktischen Temperaturskala (1968) elf Fixpunkte festgelegt, beispielsweise:

Siedepunkte bei 1 atm:	H_2	20,28 K
	Ne	27,102 K
	O_2	90,188 K
	H_2O	373,15 K

Zwischen den Fixpunkten erfolgt eine Interpolation mit bestimmten Thermometern (Widerstandsthermometer, Strahlungspyrometer).

Die IPTS 68 hat mittlerweile eine Überarbeitung erfahren. Es gilt die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS 90) mit folgenden Eichpunkten (Auswahl):

		IPTS 68	ITS 90
Tripelpunkt:	H_2	13,81 K	13,8033 K
	O_2	54,361 K	54,3584 K
	H_2O	273,16 K	273,16 K
Erstarrungspunkt bei 1 atm:	Zn	692,73 K	692,677 K
	Ag	1235,08 K	1234,93 K
	Au	1337,58 K	1337,33 K

Kapitel 3

Einheitlicher Stoff und thermische Zustandsgleichung

3.1 Einheitlicher Stoff

Unter einem einheitlichen Stoff versteht man eine homogene Phase (Fluid oder Feststoff), die:

a) aus einem reinen Stoff, der nur eine Molekül- bzw. Atomsorte enthält,

oder

b) aus einem idealen Gemisch von Gasen besteht.
Ideales Gemisch: Die WW zwischen den Molekülen verschiedener Stoffe sind genauso groß wie die WW zwischen gleichartigen Molekülen. Beispiel: Luft (bei nicht allzu tiefen Temperaturen)

Einheitliche Stoffe sind Gegenstand von Thermodynamik I. Für einheitliche Stoffe gilt als empirischer Befund (Postulat):

Zwei-Eigenschaften-Regel: Der Zustand eines einheitlichen Stoffes gegebener Masse m ist durch zwei unabhängige Zustandsgrößen vollständig bestimmt (Schwerkraft, Oberflächeneffekte, elektrische und magnetische Felder werden vernachlässigt)

$$f(V,T,p) = 0 \tag{3.1}$$

bei m = const.

3.2 Thermische Zustandsgleichung

$$V = V(m,T,p) \tag{3.2}$$

Mit der Definition des spezifischen Volumens $v = \frac{V}{m}$ ergeben sich die thermischen Zustandsgleichungen, die unabhängig von der Systemgröße, also der Masse m, gelten:

$$v = v(T,p) \quad \text{oder} \quad p = p(T,v) \tag{3.3}$$

p, v, T bezeichnet man als thermische ZG.
Besonders einfach ist die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases. Messungen mit dem Gasthermometer ergeben für kleine Drücke p für alle Gase ($p \to 0$) ein besonderes Verhalten. Auswertung der Messungen von p,v,T-Daten zeigen das in Abb. 3.2.1 dargestellte Verhalten. Für $p \to 0$ enden alle Kurven in einem Punkt.

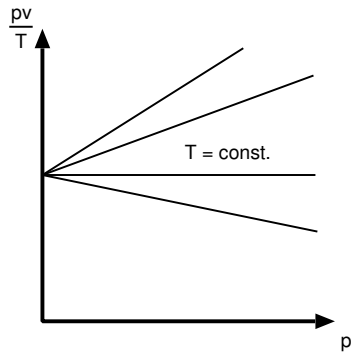


Abbildung 3.2.1: Thermisches Verhalten von Gasen

$$\lim_{p\to 0} \frac{pv}{T} = const = R \tag{3.4}$$

R = individuelle Gaskonstante (hat für jedes Gas einen charakteristischen Wert)

$$\boxed{pv = RT} \quad \text{oder} \quad \boxed{pV = mRT} \tag{3.5}$$

Gase, die den Gleichungen (3.6) genügen, bezeichnet man als ideale Gase. Die ideale Gasgleichung ist für alle Gase bzw. generell für alle Fluide ein exakt gültiges Grenzgesetz ($p \to 0$).
Thermodynamische Grenzgesetze sind auch Bezugszustände für reales Verhalten. Bei moderaten Drücken genügen viele Gase den Gleichungen (3.6), z. B. die Edelgase, N_2, O_2, Luft, Wasserdampf in Wasserdampf-Luft-Gemischen.

Aus der Statistischen Thermodynamik folgt beispielsweise als reale Zustandsgleichung die Virialgleichung:

$$pv = RT\left(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \cdots\right) \tag{3.6}$$

B,C sind Koeffizienten, die die WW zwischen den Molekülen charakterisieren.
Für $p \to 0$, d.h. bzw. $\rho = \frac{1}{v} \to 0$ geht die Virialgleichung in das ideale Gasgesetz über.
Die individuelle Gaskonstante R für Luft beträgt: $R = 296,8 \frac{J}{kgK}$
In Abb. 3.2.2 ist die thermische Zustandsfläche von Luft im p,v,T-Raum dargestellt.

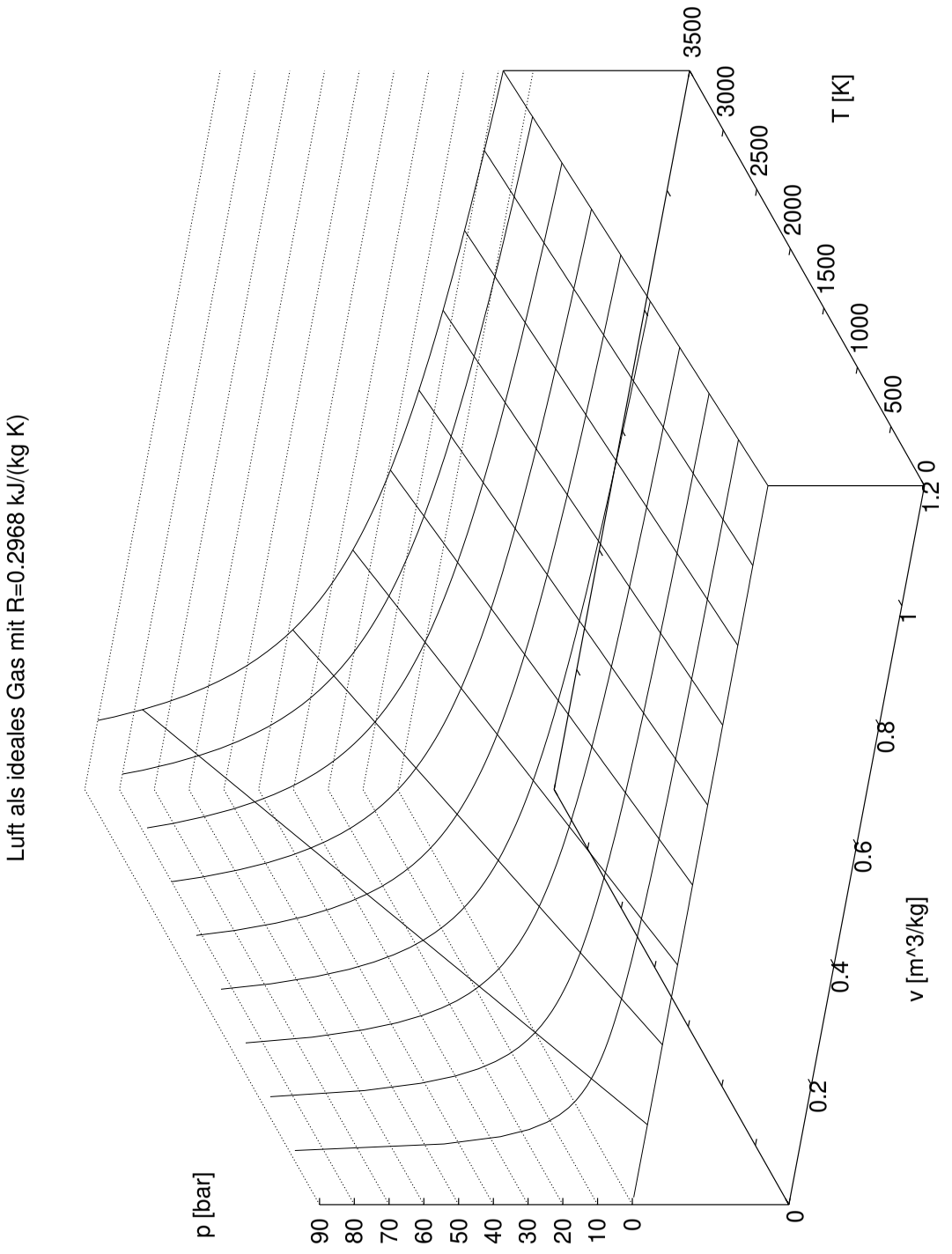


Abbildung 3.2.2: Die thermische Zustandsfläche von Luft als idealem Gas

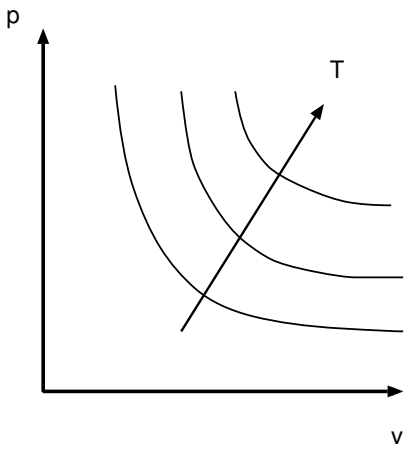


Abbildung 3.2.3: Isothermen im p-v-Diagramm

In der Praxis werden nahezu ausschließlich Projektionen der p-v-T-Fläche benutzt, z. B. p-v-Diagramme,Abb. 3.2.3.

3.3 Die Einheit der Stoffmenge und die universelle Gaskonstante

Die Materie besteht aus Teilchen (Atome, Moleküle oder Ionen), wobei die absolute Teilchenzahl N von Systemen mit makroskopischer Abmessung sehr groß ist.
Man hat daher als Maß für die Stoffmenge eine bezogene Größe eingeführt, die man als Stoffmengenzahl oder Molzahl bezeichnet.

$$n = \frac{N}{N_A} \; ; \; [n] = 1\text{mol bzw. 1 kmol}$$

N_A wird als Avogadro-Konstante bezeichnet und entspricht der Einheit der Stoffmenge, die in Mol angegeben wird.

Die Größe wird wie folgt festgelegt :

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Teilchen besteht wie in genau 12g reinem, atomarem Kohlenstoff des Nukleids $^{12}\mathrm{C}$ enthalten sind.

$$\begin{aligned} N_A &= 6.02252 * 10^{23} mol^{-1} \\ &= 6.02252 * 10^{26} kmol^{-1} \end{aligned}$$

Die Masse eines Mols ist die Molmasse:

$$M = \frac{m}{n} \quad \left[\frac{kg}{kmol}\right] \tag{3.7}$$

Die Bestimmung der Stoffmenge n ist über das Gesetz von Avogadro (1831) möglich:

Ideale Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleichen Volumina gleichviel Teilchen (Moleküle, Atome).

Mit dem Gesetz von Avogadro kann die Gleichung des idealen Gases umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} pV &= mRT \\ \text{mit (3.7):}\quad m &= Mn \\ \Rightarrow \frac{pV}{nT} &= MR \end{aligned}$$

Nach Avogadro ist für alle idealen Gase die linke Seite der Gleichung konstant. Folglich ist auch die rechte Seite für alle idealen Gase konstant und stellt somit eine universelle Naturkonstante dar.

$$MR = \mathbf{R} = \text{universelle Gaskonstante} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= 8,3143\,\frac{kJ}{kmol\,K} \\ &= 0,08314\,\frac{bar\,m^3}{kmol\,K} \end{aligned}$$

Damit lautet das ideale Gasgesetz endgültig:

$$\boxed{pV = n\mathbf{R}T} \tag{3.9}$$

$$p\overline{V} = \mathbf{R}T \tag{3.10}$$

mit $\overline{V}$ = Molvolumen

$$\overline{V}\,(0\,^oC, 1\,atm) = \overline{V}_0 = \text{normiertes Molvolumen} \tag{3.11}$$

für alle idealen Gase:

$$\boxed{\overline{V}_0 = 22,4136\,\frac{m^3}{kmol}} \tag{3.12}$$

$$V(0\,^oC, 1\,atm) = V_N = \text{Normvolumen} \tag{3.13}$$

Dimension von V_N ist m_N^3

$$1m_N^3 \;\hat{=}\; \left(\frac{1}{22,4136}\right) kmol$$

3.4 Das totale Differential der thermischen Zustandsgleichung

Am Beispiel der thermischen Zustandsgleichung in der Form $v(T,p)$ sollen die in der Thermodynamik universell gültigen Eigenschaften einer Zustandsfunktion erläutert werden.

Zustandsfunktion bedeutet, daß durch feste Werte von p,T ein eindeutiger Wert von v festgelegt ist, d. h. $v(T,p)$ ist eindeutige Funktion $\rightarrow$ Fläche im Raum (siehe Kap. 3.2)

Eine Zustandsfunktion (Zustandsgröße) ist wegunabhängig, d. h. bei einer Zustandsänderung $v_1(T_1,p_1) \rightarrow v_2(T_1+\Delta T, p_1+\Delta p)$ ist es gleichgültig, ob zuerst T_1 um ΔT oder p_1 um Δp geändert wird, oder beide Größen gleichzeitig geändert werden: das Endergebnis ist immer gleich.

Beliebige wegunabhängige infinitesimale Zustandsänderungen können in der Mathematik mit dem totalen Differential beschrieben werden:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \tag{3.14}$$

Ist dv ein totales Differential, so gilt der Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{3.15}$$

d. h. die Reihenfolge der Differentiation bei der Bildung der zweiten Ableitung ist vertauschbar. Umgekehrt ist mit dem Satz von Schwarz auch überprüfbar, ob irgendein gegebenes Differential einer Größe ein totales Differential, und damit die Größe eine Zustandsgröße ist.

Hier wird das typische Vorgehen in der sog. axiomatischen Thermodynamik (Carathéodory) deutlich:

- Erfahrung $\rightarrow$ Postulat (z. B. Existenz einer wegunabhängigen Zustandsfunktion)
- Mathematik liefert das beschreibende Instrumentarium, nämlich das totale Differential, den Satz von Schwarz, etc.

Definitionen:

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} = \text{thermischer Ausdehnungskoeffizient} \tag{3.16}$$

(Änderung des Volumens mit der Temperatur bei konstantem Druck)

$$\boxed{\chi = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \text{ Kompressibilität} \tag{3.17}$$

(Änderung des Volumens mit dem Druck bei konstanter Temperatur)

Die Bedeutung dieser Koeffizienten ist aus der Mathematik selbst erklärt. Es gilt $v(T,p)$. Aus dem Satz von Schwarz folgt unter Anwendung der Produktregel:

$$-\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p \tag{3.18}$$

Beispiel: ideales Gas $v = \frac{RT}{p}$

$$\alpha = \frac{p}{RT} \cdot \frac{R}{p} = \frac{1}{T} \quad \text{aus Gl. (3.16)}$$

$$\chi = +\frac{p}{RT} \cdot \frac{RT}{p^2} = \frac{1}{p} \quad \text{aus Gl. (3.17)}$$

Erinnerung:

Zustandsänderungen:		
	p = const.	isobar
	v,V = const.	isochor
	T = const.	isotherm

Druckanstieg bei isochorer Erwärmung ($dv = 0$):

$$dv = v\alpha dT - v\chi dp \stackrel{!}{=} 0$$

$$\rightarrow dp = \frac{\alpha}{\chi} dT \tag{3.19}$$

Wenn $\alpha, \chi \approx \ konst.$, ergibt die Integration:

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\chi} \Delta T$$

Definition:

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{3.20}$$

$\beta =$ thermischer Spannungskoeffizient

β gibt an, wie sich der Druck bei v = const mit steigender Temperatur erhöht.

aus Gl. (3.19) folgt: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\chi}$

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{p}\frac{\alpha}{\chi}} \tag{3.21}$$

Kapitel 4

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für geschlossene Systeme

Der 1. Hauptsatz beinhaltet eines der elementarsten und wichtigsten Prinzipien der Physik: Das Prinzip von der Erhaltung der Energie.

Grundlegende Formulierung:
Jedes System besitzt eine Zustandsgröße Energie E. Sie ist für ein abgeschlossenes System konstant.

(Erinnerung: Ein abgeschlossenes System ist ein System, über dessen Systemgrenze keine Energie übertragen werden kann.)
Das bedeutet: Die Energie eines Systems kann nur durch Austausch mit der Umgebung geändert werden.

Frage: Welche Formen des Energieaustausches mit der Umgebung gibt es?
Diese Frage ist eng verknüpft mit den Koordinaten (Zustandsgrößen), die ein System charakterisieren.
Energieaustausch erfolgt immer über bestimmte Systemkoordinaten, oder anders ausgedrückt: ein Energieaustausch läßt sich durch eine Änderung bestimmter Systemkoordinaten beschreiben.

In Kap. 2 hatten wir innere (thermodynamische) und äußere Systemkoordinaten (geodätische Höhe, Schwerpunktsgeschwindigkeit) unterschieden.
Zunächst zu den äußeren Koordinaten:
Bekannt ist der Energiesatz der Mechanik, der sich auf diese äußeren Koordinaten bezieht.
Die Gesamtenergie eines (mechanischen) Systems setzt sich zusammen aus potentieller und kinetischer Energie:

$$E_{mech} = E_{kin} + E_{pot} \tag{4.1}$$

Die Thermodynamik erfordert eine Erweiterung des Energiesatzes der Mechanik auf innere Zustandsgrößen.

4.1 Arbeit

4.1.1 Mechanische Arbeit

Aus der Mechanik wird der Begriff der Arbeit übernommen:
"Mechanische Arbeit entsteht durch die Wirkung einer Kraft auf das sich bewegende System. Die Größe der Arbeit ist gleich dem Produkt aus der Kraft und der Verschiebung des Angriffspunktes der Kraft."
Arbeit tritt demnach nur bei einer Wechselwirkung zwischen System und Umgebung auf.

$$dL = \vec{K}\, d\vec{s}$$

Für eine endliche Verschiebung $\vec{s}$ folgt durch Integration:

$$L_{12} = \int_1^2 \vec{K}\, d\vec{s} \tag{4.2}$$

Energieerhaltungssatz der Mechanik:
Die dem System zugeführte Arbeit vergrößert seine potentielle und kinetische Energie.

$$L_{a12} = (E_{kin})_2 - (E_{kin})_1 + (E_{pot})_2 - (E_{pot})_1 \tag{4.3}$$

L_{a12} = die "äußeren Koordinaten" betreffende Arbeit

Für Massenpunktsysteme gilt :

$$\text{bzw.} \quad L_{a12} = m\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + mg(z_2 - z_1) \tag{4.4}$$

$$\text{mit} \quad E_{pot} = mgz \text{ (potentielle Energie)}$$

$$\text{und} \quad E_{kin} = m\frac{w^2}{2} \text{ (kinetische Energie)}$$

$$\text{andere Schreibweise: } L_{a12} = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot}$$

Drehbewegungen, d. h. in Rotationsbewegungen gespeicherte kinetische Energie wird im Rahmen der Thermodynamik nicht betrachtet. E_{kin}, E_{pot} sind Zustandsgrößen des Systems, ebenso wie w und z.
L_{a12} ist die Arbeit der Kräfte, die ein System als ganzes beschleunigen oder im Schwerefeld anheben.

$$\text{Dimension Arbeit} \equiv \text{Dimension Energie}$$
$$1\,Nm = 1\,J = 1\,Ws$$

Der Energiesatz der Mechanik gilt nur für reibungsfreie Bewegung. Bei nicht reibungsfreier Bewegung ändert sich der innere Zustand des Systems. Die Erweiterung des Energiesatzes der Mechanik auf die Thermodynamik erfordert

- das Einbeziehen einer neuen Größe: "innere Energie"
- das Abgrenzen der Begriffe mechanische Arbeit und thermodynamische Arbeit

4.1.2 Volumenarbeit und thermodynamische Prozesse

Wir betrachten zunächst ein ruhendes System, dessen Volumen sich durch einen Austauschvorgang mit der Umgebung (Krafteinwirkung) ändert.

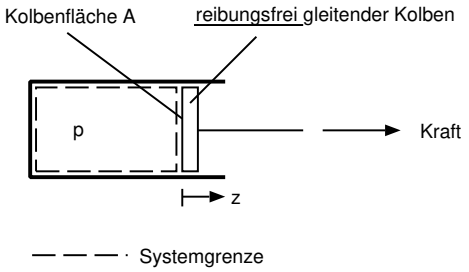


Abbildung 4.1.1: Volumenarbeit

System: eingeschlossenes Gas
p = Druck auf Kolbenfläche
K = Kraft auf Umgebung

→ System gibt Arbeit an Umgebung ab

Vereinbarung: $dV > 0$ (Expansion): Abgabe von Arbeit an Umgebung → negatives Vorzeichen
$dV < 0$ (Kompression): Zufuhr von Arbeit → positives Vorzeichen

Generell gilt: Dem System zugeführte Arbeit ist positiv!

$$\begin{aligned} K &= -pA \\ dL &= -pAdz \\ Adz &= dV \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{dL = -pdV} \tag{4.5}$$

$$\boxed{L_{12} = -\int_1^2 pdV} \tag{4.6}$$

L_{12}: Arbeit, die abgegeben wird, wenn Volumen von V_1 auf V_2 vergrößert wird.

$$\frac{L_{12}}{m} = l_{12} = -\int_1^2 pdv$$

m = Systemmasse (= Masse des eingeschlossenen Fluids)

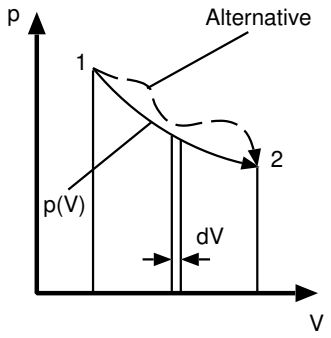


Abbildung 4.1.2: Volumenarbeit im p-V-Diagramm

Die Arbeit L_{12} entspricht der Fläche unter der Kurve $p(V)$. L_{12} ist abhängig vom Weg $p(V)$ während der Abgabe von Arbeit. Die Arbeit ist also wegabhängig und keine Zustandsgröße.
Arbeit charakterisiert einen Austauschprozeß zwischen System und Umgebung.
Die Änderung eines Systemzustandes ist nur möglich durch Energietransfer über die Systemgrenze = thermodynamischer Prozeß.
Ein Prozeß bewirkt eine Zustandsänderung des Systems. Arbeit tritt nur während eines Prozesses auf.

Arbeit = Prozeßgröße (keine ZG)

$l_{12} = -\int pdv$ ist nur dann berechenbar, wenn während des Prozesses immer ein eindeutig definierter Zusammenhang (= mathematische Funktion) p(v) existiert, d. h. wenn im thermodynamischen Sinne Zustände (= GG-Zustände) durchlaufen werden.
Man spricht von einem quasistatischen Prozeß (= quasistatische Zustandsänderung) = Zustandsänderung im währenden GG.
Nur eine quasistatische Zustandsänderung (Prozeß) ist in einem Zustandsdiagramm darstellbar.

Ein Beispiel eines nicht-quasistatischen Prozesses ist eine sehr schnelle Expansion (Druckunterschiede im System, Turbulenzen, Rückströmungen etc. $\rightarrow$ p(v) nicht mehr existent).

Aus der Gasdynamik ist bekannt: Druckänderungen breiten sich mit Schallgeschwindigkeit w_S aus (einige 100 m/s). In der Technik erfolgen Expansionen bzw. Kompressionen mit $w \ll w_S$, so daß man in der Regel quasistatische Zustandsänderungen annehmen kann.

Prozeßverläufe am Beispiel der Volumenarbeit:

1. Prozeß quasistatisch und reibungsfrei (Kolben in Abb. 4.1.3 gleitet ideal)

$$| (l_{12})_Z | = | (l_{12})_A |$$

Es ist möglich, das System wieder in den Anfangszustand zu überführen, ohne daß in der Umgebung Änderungen zurückbleiben $\Rightarrow$ reversibler Prozeß (umkehrbarer Prozeß)

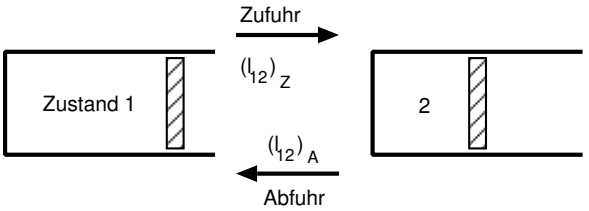


Abbildung 4.1.3: Umkehrbarkeit von Zustandsänderungen

2. Prozeß irreversibel = ursprünglicher Zustand nur durch Änderungen der Umgebung - also durch Aufbringen einer zusätzlichen Arbeit - erreichbar.

   (a) quasistatisch irreversibel:
   z. B. Irreversibilität durch Kolbenreibung $\rightarrow$ "Verlustarbeit" muß dem System zusätzlich zugeführt werden.
   Prozeß ist in Zustandsdiagramm darstellbar, da trotz Irreversibilität GG-Zustände durchlaufen werden.

   (b) nicht-quasistatisch irreversibler Prozeß: $\rightarrow$ "irreversibel"
   Beispiel: Überströmversuch in Vakuum

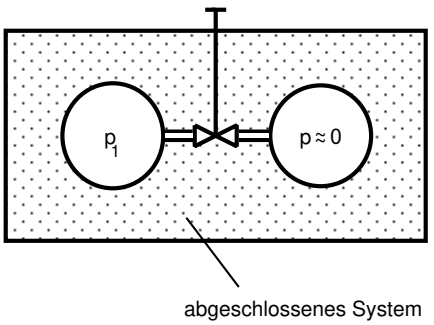


Abbildung 4.1.4: Überströmversuch

$$\underbrace{\text{Zustand 1: } p_1,\, v_1}_{\text{GG-Zustand}} \overset{\text{Prozeß}}{\Longrightarrow} \underbrace{\text{Zustand 2: } p_2,\, v_2 > v_1}_{\text{GG-Zustand}}$$

Prozeß: irreversibel; Zwischenzustände = Nicht-GG-Zustände
Der Prozeß erfolgt mit Volumenänderung $(dV > 0)$, aber ohne Arbeitsabgabe.
$\int pdv$ ist hier sinnlos, da $p(v)$ nicht existent. Kompression von v_2 auf v_1 führt zum ursprünglichen Zustand, aber nur durch Änderungen in der Umgebung.

In diesem Falle besitzt das System keine Arbeitskoordinate V, über die ein Energieaustausch mit der Umgebung möglich ist.

Alternative: System mit Arbeitskoordinate V

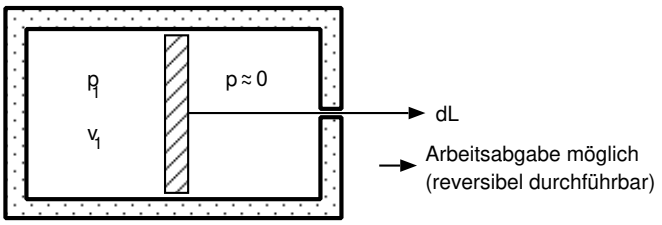


Abbildung 4.1.5: reversibler "Überströmversuch"

Anmerkung 1: Volumenarbeit gegen Atmosphäre
Eine Expansion erfolgt i. a. gegen einen konstanten Atmosphärendruck.

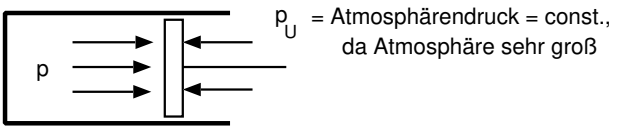


Abbildung 4.1.6: Arbeit und Atmosphäre

Die wirklich gewinnbare "Nettoarbeit" beträgt:

$$L_{12} = -\int_1^2 pdV + p_U(V_2 - V_1) \tag{4.7}$$

Anmerkung 2: $L_{12} = -\int pdV$ wird oft mit $L_{12,rev}$ bezeichnet (rev = reversibel)

Beispiele konkreter quasistatischer Prozeßverläufe:
Zur Auswertung von $\int pdv$ muß $p(v)$, also der Prozeßverlauf bekannt sein.

a) reversibel isothermer Prozeß (T = const.)
Im Falle eines idealen Gases:

$$pv = RT = const.$$

$$\rightarrow\ p = \frac{const.}{v}$$

Reversibel isotherme Expansion:

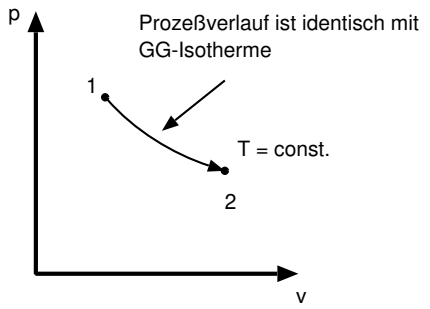


Abbildung 4.1.7: Isothermer Prozeß

b) reversibel polytroper Prozeß
In der Praxis sind isotherme Prozesse selten realisierbar. Eine quasistatische Entspannung beispielsweise verläuft erfahrungsgemäß steiler als die Isotherme, d. h. $dT < 0 \rightarrow$ Temperaturabfall

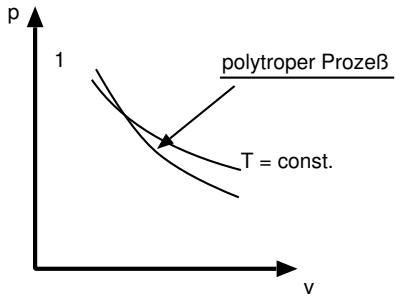


Abbildung 4.1.8: Polytroper Prozeß

Empirischer Ansatz:

$$pv^n = const.$$

Mit $p = \frac{const.}{v^n}$ ist $\int pdv$ lösbar (n = Polytropenexponent).

Aufgabe:
Berechnen Sie die Arbeit im Falle eines reversibel isothermen und polytropen Prozesses durch Lösen der Integrale.

Lösung:

- reversibel isotherm: T = const.

$$l_{12} = -RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

- reversibel polytrop: $pv^n = const.$

$$l_{12} = -\frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right]$$

4.1.3 Wellenarbeit

Einem geschlossenen System wird Arbeit durch Drehen einer Welle zugeführt. Das Volumen V bleibt dabei unverändert, d. h. über die Systemkoordinate V wird keine Arbeit zugeführt. Zunächst wird das System als "black box" betrachtet.

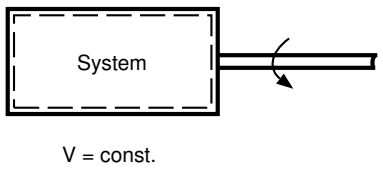


Abbildung 4.1.9: Wellenarbeit

$$dL = M_\alpha d\alpha \tag{4.8}$$

M_α	=	Drehmoment	α	=	Drehwinkel
ω	=	Frequenz	n_α	=	Drehzahl
$d\alpha$	=	$\omega(\tau)d\tau = 2\pi n_\alpha d\tau$			

$$L_{12} = 2\pi \int_{\tau_1}^{\tau_2} n_\alpha M_\alpha d\tau \tag{4.9}$$

Die Systemkoordinate, über die Arbeit zugeführt wird, ist also der Drehwinkel α.

Frage: Kann das System in der Koordinate α Arbeit in Form von Energie speichern und wieder abgeben?
Hierzu müssen wir von der Betrachtungsweise als "black box" abgehen und das Innere des Systems analysieren.
Feststellung: Es gibt zwei Möglichkeiten:

1. Wellenarbeit kann als Energie im Innern des Systems gespeichert werden in der Koordinate α, z. B. mittels einer Spiralfeder, Abb. 4.1.10.

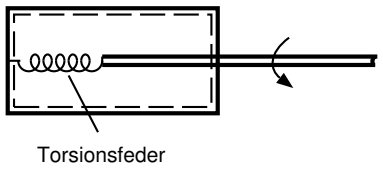


Abbildung 4.1.10: reversible Wellenarbeit

In diesem Fall kann die gespeicherte Energie wieder als Wellenarbeit reversibel zurückgewonnen werden.

2. Am anderen Ende der Welle befindet sich ein Rührer in einem fluiden Medium.

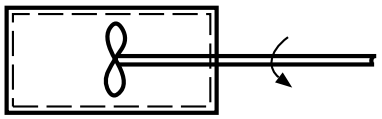


Abbildung 4.1.11: irreversible Wellenarbeit

Beobachtung: Während der Zufuhr von Arbeit erhöht sich die Systemtemperatur. Das System besitzt keine Koordinate α, in der die Wellenarbeit zurückgewonnen werden kann. Es handelt sich um einen nicht umkehrbaren, also einen irreversiblen Prozeß.
Man bezeichnet den in diesem Fall im Innern des Systems ablaufenden Prozeß als Dissipation von Arbeit (Dissipation = Zerstreuung, Entwertung von Arbeit).

4.1.4 Elektrische Arbeit

Thermodynamische Arbeit umfaßt mehr als nur mechanische Arbeit.

Beispiel: Akkumulator (elektrochemische Zelle)

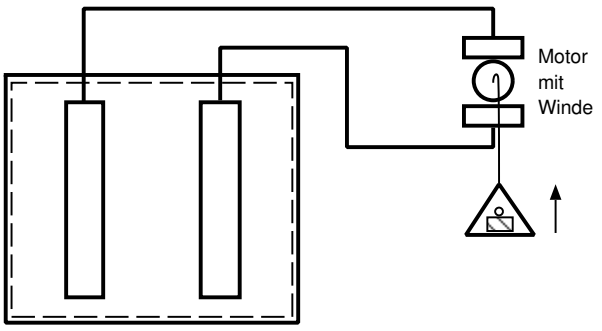


Abbildung 4.1.12: Akkumulator, reversible elektrische Arbeit

Die Zelle gibt elektrische Arbeit ab, die sich vollständig in mechanische Arbeit wandeln läßt.

$$dL = U_{el}\, I_{el}\, d\tau \tag{4.10}$$

U_{el} = Spannung
I_{el} = Stromstärke
bzw. $dL = U_{el}\, dq_{el}$
mit q_{el} = elektrische Ladung

Eine elektrochemische Zelle besitzt somit eine Variable (Ladung q_{el}), um elektrische Arbeit als Energie zu speichern.

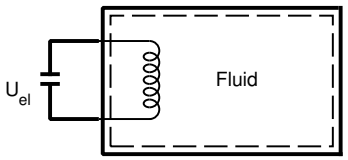


Abbildung 4.1.13: Dissipation elektrischer Arbeit

Das System in Abb. 4.1.13 besitzt keine Variable zur Speicherung von elektrischer Energie → Arbeit dissipiert; das System erwärmt sich.

Merke: Jegliche Form von Arbeit, die ein System verrichtet oder die an einem System verrichtet wird, kann auf mechanische Arbeit zurückgeführt werden.

4.1.5 Verallgemeinerung des Arbeitsbegriffs und die dissipierte Arbeit

Alle von bzw. an einem System verrichteten Arbeitsformen lassen sich auf die folgende Form bringen:

$$dL_{rev} = \sum_k K_k\, dX_k \tag{4.11}$$

X_k = generalisierte Verschiebung (extensive ZG)
K_k = generalisierte Kraft (intensive ZG)

Dies gilt nur für reversible Prozesse, d. h. also dann, wenn das betrachtete System über die Koordinate X_k Arbeit aufnehmen und wieder abgeben kann.
Man bezeichnet die Größen X_k auch als Austauschvariable.
Tritt jedoch Reibung auf, d. h. dissipiert ein Teil der Arbeit, so ist immer ein Mehraufwand an Arbeit erforderlich, um von einem Zustand 1 zu einem Zustand 2 zu gelangen. Die an einem System tatsächlich zu leistende Arbeit ist somit höher, bzw. die gewinnbare Arbeit niedriger als die reversible Arbeit nach Gl. (4.11).

Die dissipierte Arbeit wird pauschal erfaßt:

$$\boxed{dL = \sum_k K_k \, dX_k + dL_{diss}} \tag{4.12}$$

mit dL_{diss}= dissipierte Arbeit

Beschränkung in Thermodynamik I/II auf Volumenarbeit:

$$\boxed{L_{12} = -\int_1^2 pdV + (L_{diss})_{12}} \tag{4.13}$$

Merke: dL_{diss} ist immer größer als Null.

4.2 Die innere Energie und ihre molekulare Deutung

Jedes System besitzt eine extensive ZG Energie E.
Die in Kap. 4.1 behandelten Arbeitsformen führen zu einer Energieerhöhung des Systems über innere Zustandsgrößen. Es ist daher sinnvoll die Gesamtenergie eines Systems aufzusplitten:

$$E = U + E_{kin} + E_{pot} \tag{4.14}$$

mit U = innere Energie

Kinetische Deutung der inneren Energie eines Stoffes am Beispiel des idealen Gases:
Wir betrachten zunächst ein Massenpunktsystem als Modell eines idealen einatomigen Gases. N Teilchen (Massenpunkte) führen Translationsbewegungen (geradlinige Bewegungen) aus und beeinflußen sich nicht gegenseitig.
In einem Würfel der Kantenlänge a und mit den Seitenflächen A befinden sich N Moleküle der Masse μ, die sich mit der Geschwindigkeit $\vec{w}$ bewegen. Es gilt $w^2 = w_x^2 + w_y^2 + w_z^2$.

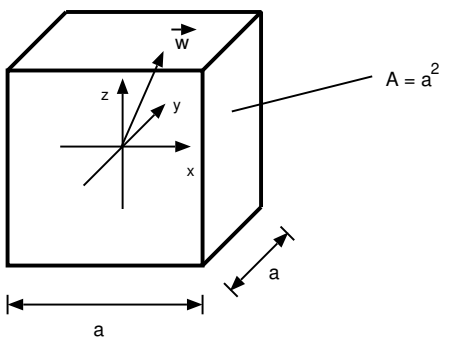


Abbildung 4.2.1: Massenpunktgas

Zur Beschreibung dieses N-Teilchensystems machen wir folgende vereinfachenden Annahmen:

- Die Beträge der Geschwindigkeitskomponenten sind im Mittel gleich:

$$\overline{w_x}^2 = \overline{w_y}^2 = \overline{w_z}^2$$

$$\boxed{\overline{w}^2 = 3\overline{w_x}^2}$$

- Die Moleküle erfahren eine elastische Reflexion an den Seitenflächen A
- Die Teilchendichte ist $\nu = \frac{N}{V}$
- Die Impulsabgabe eines Moleküls an A ist:

$$I_\mu = 2\mu\overline{w_x} \quad \text{Änderung der Geschwindigkeit von } +\overline{w_x} \to -\overline{w_x})$$

- Der gesamte Impuls auf A in der Zeit $d\tau$ beträgt:

$$dI = 2\mu\overline{w_x}\frac{\nu}{2}A\overline{w_x}\,d\tau$$

Dabei ist $\frac{\nu}{2}A\overline{w_x}\,d\tau$ die Zahl der Teilchen, die in $d\tau$ auf A auftreffen.
$\frac{\nu}{2}$ ist die Teilchendichte für die Bewegung in eine Richtung.

$$dI = \mu\nu\overline{w_x}^2 A\,d\tau$$

$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impulsänderung}}{\text{Fläche}} = \frac{dI/d\tau}{A}$$

$$\boxed{p = \mu\nu\overline{w_x}^2 = \frac{1}{3}\mu\nu\overline{w}^2} \tag{4.15}$$

$$\nu\mu = \frac{N\mu}{V} = \frac{m}{V} = \rho$$

$$\boxed{p = \frac{1}{3}\rho\overline{w}^2} \tag{4.16}$$

bzw. $\overline{w} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$ (Betrag der mittleren Molekülgeschwindigkeit)

Beispiele:

- Luft: $0\,^oC,\ p = 1bar,\ \rho = 1,275\,\frac{kg}{m^3} \rightarrow \overline{w} = 485\frac{m}{s}$
- Wasserstoff: $0\,^oC,\ p = 1bar \rightarrow \overline{w} = 1839\frac{m}{s}$

Umformen von Gleichung (4.15) ergibt:

$$p = \frac{1}{3}\mu\frac{N}{V}\overline{w}^2$$

$$pV = \frac{1}{3}\mu N\overline{w}^2 = \frac{2}{3}\frac{\mu N\overline{w}^2}{2}$$

mit $\mu N = m$ folgt:

$$pV = \frac{2}{3}E_{kin} \tag{4.17}$$

Nach dem Vergleich mit dem idealen Gasgesetz $pV = mRT$ folgt:

$$E_{kin} = \frac{3}{2}mRT = \frac{3}{2}nMRT$$

$$\overline{E}_{kin} = \frac{E_{kin}}{n} \ = \ \text{molare kinetische Energie}$$

$$\boxed{\frac{E_{kin}}{n} = \overline{E}_{kin} = \frac{3}{2}\mathbf{R}T} \tag{4.18}$$

Gleichung (4.18) gilt nur für einatomige Gase. Die Energie kann bei einatomigen Gasen bei nicht allzu hohen Temperaturen nur in Translationsfreiheitsgraden gespeichert werden und entspricht der inneren Energie U des Gases.

$$\boxed{\overline{U} - \overline{U}_0 = \overline{E}_{kin} = \frac{3}{2}\mathbf{R}T} \tag{4.19}$$

Ein einatomiges Gas hat drei Translationsfreiheitsgrade (f = 3, x,y,z-Richtung). Der Beitrag pro Freiheitsgrad beträgt somit $\frac{1}{2}\,\mathbf{R}T$. U_0 ist die Nullpunktsenergie bei $T = 0\,K$.

Zweiatomige Moleküle haben bei ausreichend hohen Temperaturen (ca. $T > 30\,K$) noch zusätzlich zwei Rotationsfreiheitsgrade um zwei Achsen, Abb. 4.2.2. Dies läßt sich exakt in der statistischen Thermodynamik begründen.

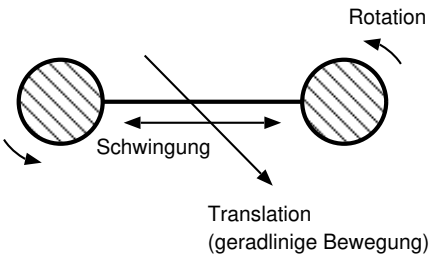


Abbildung 4.2.2: Hantelmodell eines zweiatomigen Gases

Damit beträgt die innere Energie:

$$\boxed{\overline{U} - \overline{U}_0 = \frac{5}{2}\mathbf{R}T} \tag{4.20}$$

Gleichung (4.20) gilt auch für gestreckte mehratomige Moleküle, beispielsweise CO_2.

Dreiatomige nicht gestreckte Moleküle haben bei ausreichend niedrigen Temperaturen sechs Freiheitsgrade.

$$\overline{U} - \overline{U}_0 = \frac{6}{2}\mathbf{R}T \tag{4.21}$$

Bei höheren Temperaturen werden noch Schwingungsfreiheitsgrade angeregt. Diese sind allerdings erst bei sehr hohen Temperaturen voll angeregt. Bei Raumtemperatur können daher Schwingungsfreiheitsgrade in der Regel vernachlässigt werden.
Allgemein gilt:

$$\overline{U} - \overline{U}_0 = \frac{1}{2}\left(3 + f_{\mathrm{rot}} + 2f_{\mathrm{vib}}\right)\mathbf{R}T \tag{4.22}$$

Ein ideales Gas entspricht also dem Modell des Massenpunktgases.
Grundannahmen beim Massenpunktgas:
Molekülvolumen und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen werden vernachlässigt. Die innere Energie U kann also interpretiert werden als die kinetische Energie der Moleküle, wobei kinetische Energie in verschiedenen Bewegungsformen (Translation, Rotation und Schwingung) gespeichert werden kann.

4.3 Wärme

Wie kann man die innere Energie U eines Systems ändern?

- durch Arbeit:
  - reversible Arbeit (z.B. Volumenänderung)
  - dissipierte Arbeit (Rührer, Tauchsieder)

- durch Kontakt mit anderen Systemen unterschiedlicher Temperatur

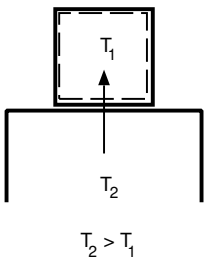


Abbildung 4.3.1: Wärmeübertragung

Wenn zwei Körper verschiedener Temperatur in Kontakt gebracht werden, wird Wärme über die Systemgrenze übertragen. Wärme ist also keine Energie, sondern wie Arbeit eine Energieform, die während eines Prozesses über die Systemgrenze übertragen wird.

$$\text{Wärme} = \text{Prozeßgröße}$$

Vorzeichen: Dem System zugeführte Wärme wird positiv gezählt.
Einheit der Wärme Q ist Joule [J] (wie bei Arbeit).

Bemerkungen zur Wärme:

- Die Übertragung von Wärme setzt als "treibende Kraft" eine Temperaturdifferenz zwischen System und Umgebung voraus.
- Die Wärmezufuhr in ein System muß nicht notwendigerweise zu einer Temperaturerhöhung führen.
  z. B.: System ist eine Wasser/Eis-Mischung

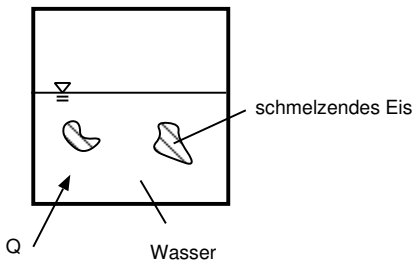


Abbildung 4.3.2: Wärmezufuhr an eine Wasser/Eis-Mischung

  Die Systemtemperatur bleibt konstant, bis das ganze Eis geschmolzen ist.

- Nicht jeder Temperaturanstieg beruht auf Wärmezufuhr (auch die Zufuhr von Arbeit kann eine Temperaturerhöhung bewirken)

Mechanismen der Wärmeübertragung:

a) Wärmeleitung: Energietransport durch mikroskopische Impulsübertragung der Moleküle oder Atome.

b) Wärmeübergang: (z. B. Wärmeübergang von einem Festkörper an ein Fluid) ist bestimmt durch makroskopische Strömungsvorgänge:

- erzwungene Konvektion (strömendes Fluid)
- freie Konvektion (Naturkonvektion durch Auftrieb erwärmter Fluidschichten)

c) Wärmestrahlung: Energietransport durch elektromagnetische Wellen, d. h. auch bei Vakuum ohne materiellen Kontakt möglich

Möglichkeiten der Wärmeisolation:

a) Isolation durch schlecht wärmeleitendes Material (Styropor, Glaswolle)

b) Vakuumisolierung: Unterdrückung von Konvektion und Wärmeleitung

c) Superisolierung

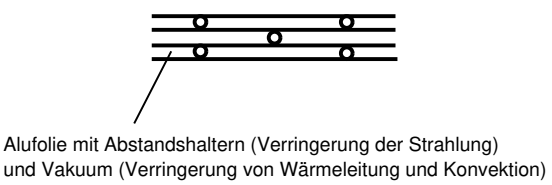


Abbildung 4.3.3: Superisolierung

Idealisierter Grenzfall der vollständigen Isolation ist das sogenannte adiabate System $\rightarrow Q = 0$, Abbildung 4.3.4.
Symbol:

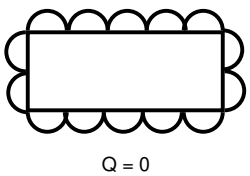


Abbildung 4.3.4: Symbol für adiabates System

4.4 Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik für geschlossene Systeme

Ein ruhendes geschlossenes System besitzt eine ZG innere Energie U, die durch Zufuhr von Wärme und Arbeit geändert werden kann.

$$\boxed{dQ + dL = dU} \tag{4.23}$$

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße; folglich ist dU ein totales Differential. Die Integration ist für U wegunabhängig und führt zu: $\Delta U = U_2 - U_1$. ΔU ist nur durch den Anfangs- und Endzustand bestimmt. Dahingegen sind Q, L bzw. dQ, dL Prozeßgrößen und somit unvollständige Differentiale. Bei der Integration von dQ und dL ist der Prozeßweg entscheidend. Aus (4.23) folgt demnach durch Integration:

$$\boxed{Q_{12} + L_{12} = U_2 - U_1} \tag{4.24}$$

Q_{12}, L_{12} = beim Prozeßweg von 1 $\rightarrow$ 2 übertragene Wärme bzw. geleistete Arbeit.
Wird zusätzlich durch Angriff äußerer Kräfte am Systemschwerpunkt mechanische Arbeit verrichtet, kann der Energiesatz der Mechanik addiert werden:

$$L_{a12} = (E_{kin})_2 - (E_{kin})_1 + (E_{pot})_2 - (E_{pot})_1$$

$$E = E_{kin} + E_{pot} + U$$

$$\rightarrow \boxed{Q_{12} + L'_{12} = E_2 - E_1} \tag{4.25}$$

$$L'_{12} = L_{a12} + L_{12} \tag{4.26}$$

Bei Beschränkung auf Volumenarbeit gilt:

$$L_{12} = -\int_1^2 p dV + (L_{diss})_{12} \tag{4.27}$$

Der Bezug auf die Systemmasse m für einfache Systeme, die aus einer eingeschlossenen Stoffmenge bestehen, führt zu spezifischen Größen:

$$\boxed{q_{12} + l_{12} = u_2 - u_1} \tag{4.28}$$

$$dq + dl = du \tag{4.29}$$

4.5 Die kalorische Zustandsgleichung für die innere Energie

Die innere Energie U ist nicht direkt meßbar. Prozesse (Arbeit und Wärme) führen zur Änderung der ZG p, T, v bei $m = const.$
Da für eine homogene Phase (einheitlicher Stoff) die thermische Zustandsgleichung $F(v, T, p) = 0$ gilt, kann u nur von zwei unabhängig wählbaren Größen abhängen. Zweckmäßigerweise wählt man hierfür v und T.

$$u(v, T) = \text{kalorische Zustandsgleichung eines einheitlichen Stoffes} \tag{4.30}$$

Da u eine ZG ist, kann die Änderung von u mit einem totalen Differential beschrieben werden:

$$\boxed{du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv} \tag{4.31}$$

Definition:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{4.32}$$

$$= \text{spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen}$$

c_v ist ebenso eine ZG; allgemein:

$$c_v(T, v) \tag{4.33}$$

Sonderfall: Für ein ideales Gas gilt exakt

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

d. h. für ein ideales Gas gilt: u(T)

Der experimentelle Nachweis hierfür geht auf Gay-Lussac (1806) und Joule (1845) zurück. Joulescher Überströmversuch:

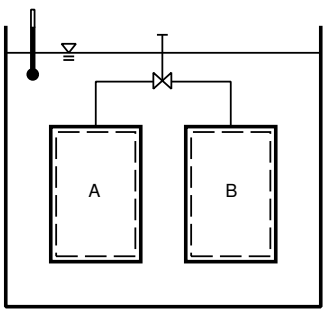


Abbildung 4.5.1: Joulescher Überströmversuch

- Zustand 1: Behälter A ist mit idealem Gas gefüllt, in Behälter B herrscht Vakuum. Im Wasserbad wird die Temperatur T_1 gemessen.
- Zustand 2: Die Behälter A und B sind gleichmäßig befüllt (Druckausgleich). Im Wasserbad wird die Temperatur T_2 gemessen.

Experimenteller Befund für $\tau \to \infty$: $T_2 = T_1$; $Q = 0$ (Badtemperatur ist konstant); $L = 0$ lt. Versuchsanordnung;

$$Q = 0\,,\, L = 0 \to \Delta U = 0$$

$\to$ U ist unabhängig von V, d.h. es wurde experimentell nachgewiesen, daß für ein ideales Gas gilt:

$$\boxed{u = u\,(T) \quad \text{und} \quad du = c_v\,dT} \tag{4.34}$$

Allgemein ist c_v eine Funktion der Temperatur: $c_v(T)$;

Für manche Gase gilt in bestimmten Zustandsbereichen:
$c_v = const. \Rightarrow c_v \neq c_v(T)$. Diese Gase bezeichnet man als perfekte Gase.
Perfekte Gase sind Gase, deren Schwingungsfreiheitsgrade nicht angeregt sind, vgl Gl. (4.22).

4.6 Typische Anwendungen des 1. Hauptsatzes

a) Kreisprozesse:
Ein Kreisprozeß ist ein Prozeß, bei dem das System nach n Teilschritten (Teilprozessen) wieder in den Ausgangszustand 1 zurückkehrt, d.h. es gilt:

$$U_1 = U_n$$

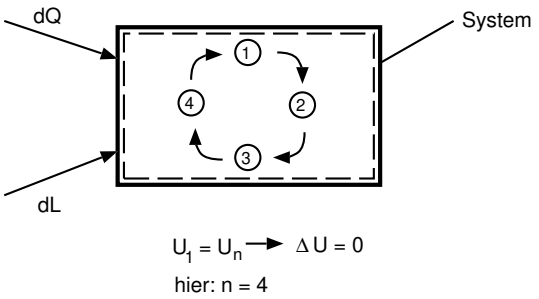
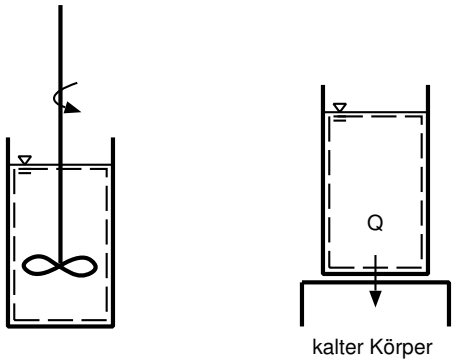


Abbildung 4.6.1: Kreisprozeß

Für den Gesamtprozeß in Abb. 4.6.2 gilt:

$$U_n = U_1 \quad ; \quad \Delta U = 0$$
$$|\,L_{12}\,| \;=\; |\,Q_{21}\,|$$



1.Teilprozeß:	2.Teilprozeß:
Zufuhr von L_{diss}	Abfuhr von Wärme
$T_1 \rightarrow T_2$	$T_2 \rightarrow T_1$
$U_1 \rightarrow U_2$	$U_2 \rightarrow U_1$

Abbildung 4.6.2: Beispiel für einen Kreisprozeß

Allgemein gilt für alle Kreisprozesse:

$$\sum Q + \sum L = 0 \tag{4.35}$$

Übertragung auf Gasturbinenprozeß (geschlossener Gasturbinenprozeß):
Die Arbeit, die beim Entspannen in der Turbine frei wird, ist größer als die Arbeit zum

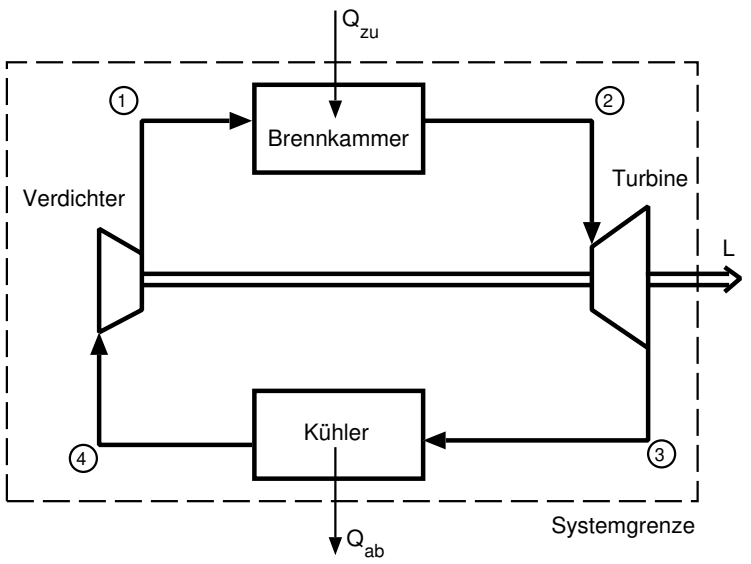


Abbildung 4.6.3: Geschlossener Gasturbinenprozeß

Verdichten des kalten Gases. Daraus resultiert die Nettoarbeit L. In diesem Fall ist L eine Wellenarbeit.
Einige technische Details:

Brennkammer:
Systemgrenze: innerhalb der Rohre; dort wird Q übertragen.

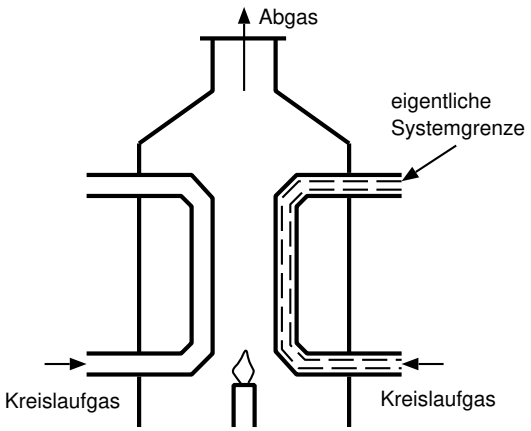


Abbildung 4.6.4: Brennkammer

Symbole:

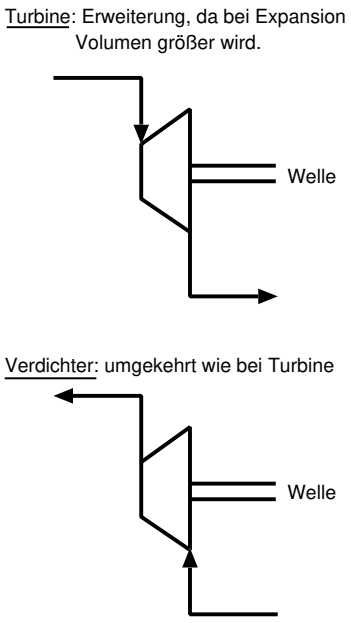


Abbildung 4.6.5: Symbole

Woraus besteht eigentlich das betrachtete System bei einem Kreisprozeß (z. B. Gasturbinenprozeß) ?
Das System ist die kreisende Stoffmasse m, die während des Kreisprozesses mit n Teilschritten n Zustandsänderungen erfährt.

Bezogen auf 1 kg Stoff gilt für q_{zu}, l, q_{ab} für einen Kreisprozeß allgemein:

$$\sum_k (l_k + q_k) = 0 \tag{4.36}$$

bzw.

$$\oint (dl + dq) = 0 \tag{4.37}$$

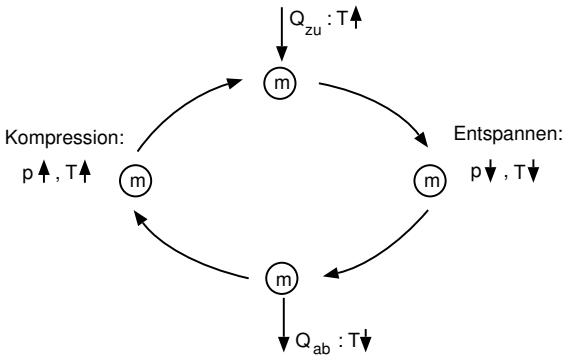


Abbildung 4.6.6: Analyse des Kreisprozesses

b) Elektrisches Aufheizen einer Flüssigkeit:
Das System besitzt keine Koordinate, in der elektrische Energie bzw. Ladungen gespeichert

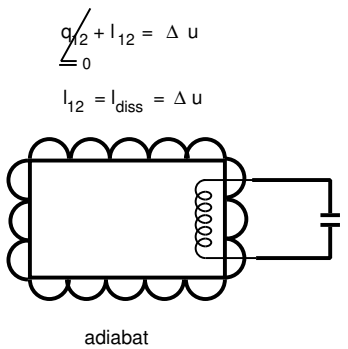


Abbildung 4.6.7: Adiabates System mit Zufuhr elektrischer Arbeit

werden können; folglich dissipiert die zugeführte elektrische Arbeit.

c) Geschlossene Ersatzsysteme für offene Systeme
Beispiel: Adiabates Einströmen von Luft in eine evakuierte Gasflasche.

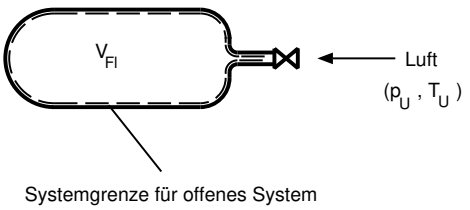


Abbildung 4.6.8: Offenes System

Durch geschickte Wahl der Systemgrenze kann ein offenes System in ein geschlossenes System überführt werden (Abb. 4.6.9).

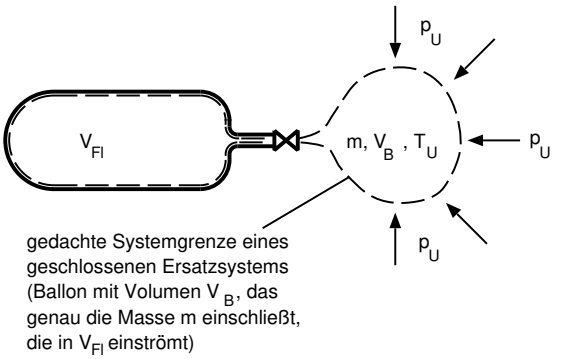


Abbildung 4.6.9: Gedachtes geschlossenes Ersatzsystem

Man kann sich natürlich auch etwas "technischer" aussehende Ersatzsysteme ausdenken, wie Abb. 4.6.10 zeigt.

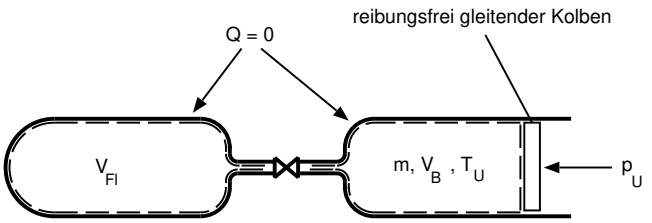


Abbildung 4.6.10: Alternatives Ersatzsystem

Beim Einströmen von Luft wird unter der Einwirkung des Umgebungsdruckes p_U das gedachte Volumen V_B vollkommen bis zum Wert $V = 0$ zusammengedrückt.
Die an dem gedachten Gesamtsystem von der Umgebung geleistete Arbeit beträgt:

$$L_U = -\int_{V=0}^{V=V_B} p_U \, dV = -L_{12}$$

Die Atmosphäre ist so groß, daß die Änderung von p_U vernachlässigt werden kann. Es gilt also $p_U = \text{const.}$ L_U wird von der Umgebung abgegeben und vom System aufgenommen. Es folgt somit:

$$L_U = -p_U(V_B - 0) = -p_U V_B = -L_{12}$$

Gemäß der Vorzeichenkonvention ist die von der Umgebung abgegebene Arbeit L_U negativ, die vom System aufgenommene Arbeit positiv.

1. Hauptsatz für Ersatzsystem:

$$\Delta U = \underbrace{Q}_{=0} + L = p_U V_B$$

Für das fiktive Volumen V_B gilt das ideale Gasgesetz:

$$p_U V_B = m R_L T_U \;\rightarrow\; V_B = m\frac{R_L T_U}{p_U}$$

Berechnung der Zustandsänderung für die Masse m beim Einströmen:

- Anfangszustand U_1: Die Masse m befindet sich bei der Temperatur $T_1 = T_U$ im fiktiven Volumen V_B; in V_{Fl} befindet sich keine Masse, dort ist also $U_{Fl} = 0$
- Endzustand U_2: Die Masse m befindet sich bei der Temperatur T im Volumen V_{Fl}.

Es gilt für die Masse m die kalorische Zustandsgleichung für ein perfektes Gas:

$$dU = m\, c_v\, dT$$

$$\Delta U = m\, c_v (T_2 - T_1)\ ;\ T_1 = T_U$$

Mit dem 1. HS folgt

$$m\, c_v (T_2 - T_U) = p_U V_B$$

Einsetzen in die ideale Gasgleichung für V_B ergibt:

$$m\, c_v (T_2 - T_U) = p_U\, m\frac{R_L T_U}{p_U}$$

$$\boxed{T_2 = \frac{R_L + c_v}{c_v}\, T_U}$$

Die dem System zugeführte Arbeit läßt sich nicht wieder zurückgewinnen. Am Ende des Vorgangs herrscht in der Flasche und der Umgebung der gleiche Druck p_U. Es handelt sich also um einen irreversiblen Vorgang und es gilt $L_{12} = L_{diss}$. Die dissipierte Arbeit wirkt sich in einer Temperaturerhöhung aus.

Frage: Wie müßte das System beschaffen sein, damit der Füllvorgang reversibel abläuft?

d) Generelle Behandlung von Füll-und Überströmvorgängen (Umfüllen von Gasflaschen)
Füll-und Überströmvorgänge sind so zu behandeln, daß das Gesamtsystem aus Reservoir (Druckgasflasche) und zu befüllendem Behälter in zwei gedachte Teilsysteme unterteilt wird, Abb.4.6.11.

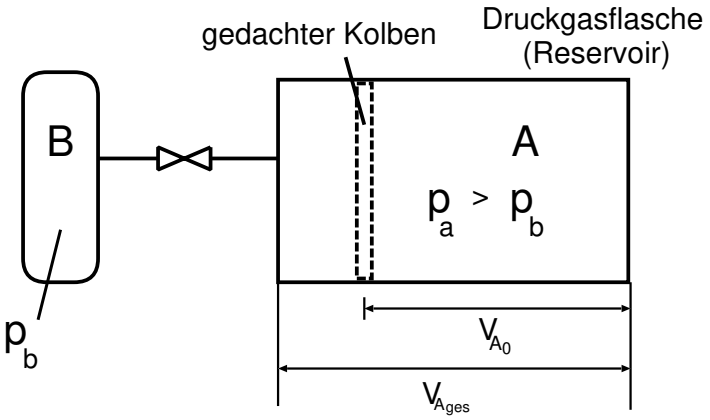


Abbildung 4.6.11: Füllvorgang aus einer Druckgasflasche

Dabei geht man wie folgt vor :

- Die in B einströmende und zunächst unbekannte Stoffmenge wird durch einen gedachten Kolben abgetrennt.
- Der Vorgang wird in der Regel adiabat behandelt.
- 1. HS für Gesamtsystem : $dU = dU_A + dU_B = 0$

$$\Delta U_A = -\Delta U_B$$

- Als Modellvorstellung der Zustandsänderung im Reservoir A nimmt man an, daß der gedachte Kolben sich von V_{A_0} bis $V_{A_{ges}}$ bewegt. Das System A expandiert somit quasistatisch.
  Die dabei verrichtete Arbeit beträgt

$$L_A = -\int_{V_{A_0}}^{V_{A_{ges}}} p\,dV$$

  In der Regel nimmt man dabei eine reservible adiabate Zustandsänderung an. Ein Prozeßweg p(V) ist damit vorgegeben. Allerdings ist V_{A_0} noch unbekannt.

- Die Anwendung des 1. HS für Teilsystem A liefert dann

$$L_A = \Delta U_A$$

$$\Delta U_A = m_A c_v \Delta T_A$$

-

$$\Delta U_B = -\Delta U_A$$

$$\Delta U_B = m_B c_v \Delta T_B$$

- weiterhin gilt für alle Zustände (vor und nach dem Umfüllen)

$$m_B = \frac{p_B V_B}{R T_B}$$

  und ebenso für A.

Aus dem hieraus resultierenden Gleichungssystem lassen sich die unbekannten Größen berechnen.

Kapitel 5

Erhaltungssätze für offene Systeme

Ein offenes System ist ein System, dessen Systemgrenze von einem oder mehreren Stoffströmen durchsetzt wird.

Beispiele: Behälter, Turbinen, Verdichter, Flugtriebwerke, Düsen, Rohrleitungen, Wärmetauscher, Stofftrennapparate der Verfahrenstechnik.

Offene Systeme werden von der Umgebung durch einen Kontrollraum (= Bilanzraum) abgetrennt.

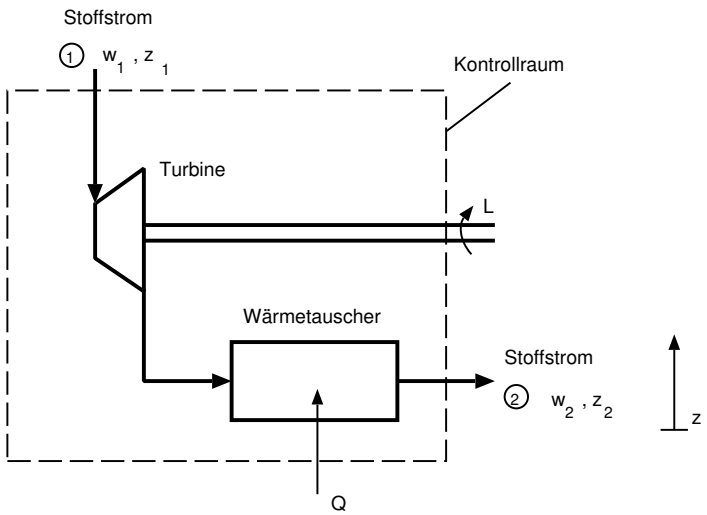


Abbildung 5.1: Offenes System und Kontrollraum

5.1 Massenerhaltung

Wir betrachten ein offenes System , in das ein Stoffstrom eintritt und aus dem ein Stoffstrom austritt.
Dieses offene System führen wir auf ein geschlossenes Ersatzsystem zurück (vgl. Kap. 2.2).
In der Zeit $\delta\tau$ strömt das Massenelement δm_E in den Kontrollraum ein und δm_A aus dem Kontrollraum aus.
Die Masse des geschlossenen Ersatzsystems bleibt gleich.

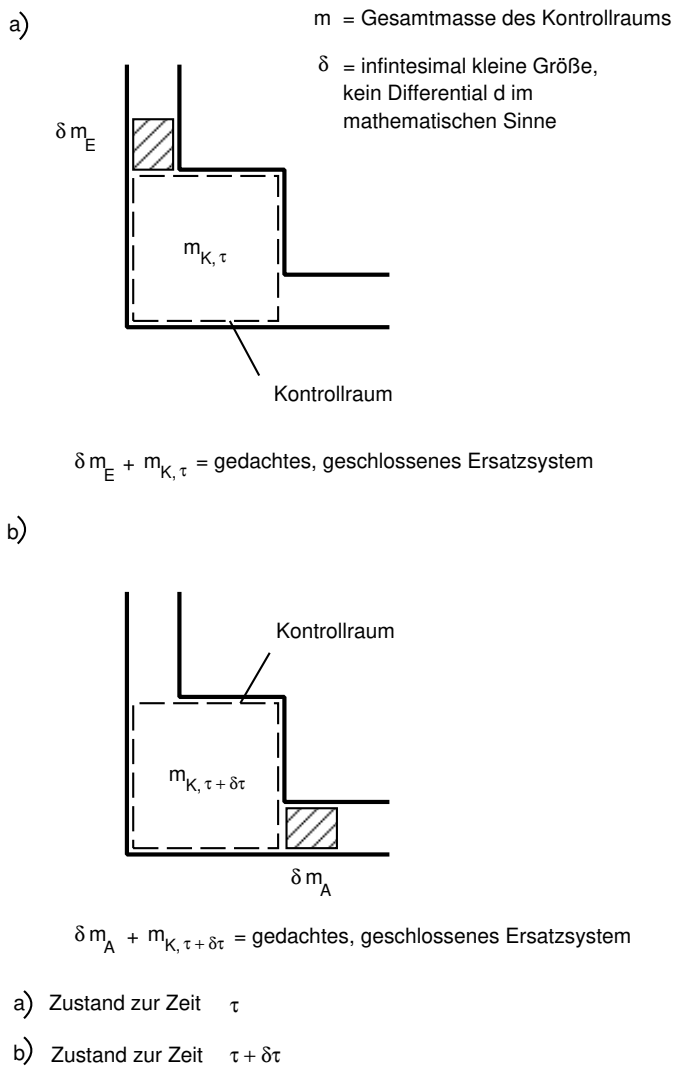


Abbildung 5.1.1: Geschlossenes Ersatzsystem für ein durchströmtes offenes System

Nettomassenstrom in den Kontrollraum in der Zeit $\delta\tau$:

$$\delta m_E - \delta m_A = m_{K,\tau+\delta\tau} - m_{K,\tau}$$

$$\frac{\delta m_E}{\delta\tau} - \frac{\delta m_A}{\delta\tau} = \frac{m_{K,\tau+\delta\tau} - m_{K,\tau}}{\delta\tau}$$

Taylor-Entwicklung:

$$m_{K,\tau+\delta\tau} = m_{K,\tau} + \frac{d\,m_K}{d\,\tau}\delta\tau \; + \text{Glieder höherer Ordnung}$$

Mit den Definitionen

$$\lim_{\delta\tau\to 0}\frac{\delta m_E}{\delta\tau}=\dot{M}_E \tag{5.1}$$

Eintrittsmassenstrom in $\left[\frac{kg}{s}\right]$

$$\lim_{\delta\tau\to 0}\frac{\delta m_A}{\delta\tau}=\dot{M}_A$$

Austrittsmassenstrom in $\left[\frac{kg}{s}\right]$

$$\lim_{\delta\tau\to 0}\frac{m_{K,\tau+\delta\tau}-m_{K,\tau}}{\delta\tau}=\frac{d\,m_K}{d\,\tau}$$

und nach Einsetzen von (5.1) in die Bilanz folgt:

$$\boxed{\frac{d\,m_K}{d\,\tau}=\dot{M}_E-\dot{M}_A} \tag{5.2}$$

instationäre Massenbilanz an einem Kontrollraum

Verallgemeinerung auf mehrere Ströme:

$$\boxed{\frac{d\,m_K}{d\,\tau}=\sum_{Eintritt}\dot{M}_i-\sum_{Austritt}\dot{M}_i} \tag{5.3}$$

Im allgemeinsten Fall können die Größen $\dot{M}_i$ Funktionen der Zeit τ sein.
Wichtiger Sonderfall ist der stationär durchströmte Kontrollraum:
Alle ZG sind zeitlich konstant.

$$\Rightarrow\boxed{\frac{d\,m_K}{d\,\tau}=0} \tag{5.4}$$

aus (5.2) $\rightarrow \dot{M}_A=\dot{M}_E=\dot{M}=const.$

Kontinuitätsgleichung:

$$\dot{M}=const.$$

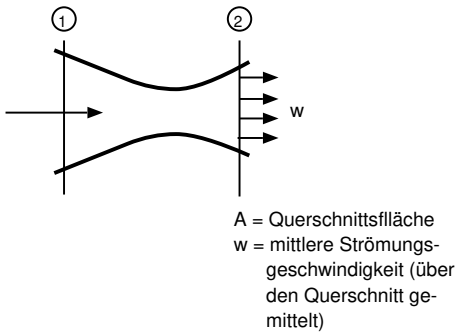


Abbildung 5.1.2: Düsenströmung

$$m = \rho\, V \;\rightarrow\; \boxed{\dot{M} = \rho\, \dot{V}} \qquad (5.5)$$

mit $\dot{V} = Aw$

$$\rightarrow\; \boxed{\dot{M} = \rho\, A\, w = const.} \quad \text{bzw.} \quad \dot{M} = \frac{Aw}{v} = const. \qquad (5.6)$$

Kontinuitätsgleichung

Andere Schreibweise:

$$\rho_1\, A_1\, w_1 = \rho_2\, A_2\, w_2$$

5.2 Der 1.Hauptsatz für offene Systeme

Vollkommen analog zur Massenbilanz in Kap. 5.1 wird nun die Energiebilanz, d. h. der 1. Hauptsatz angesetzt.
Hierzu müssen wir uns aber zunächst Klarheit darüber verschaffen, wie die Begriffe Wärme und Arbeit an offenen Systemen zu definieren sind. Diese Frage ist nicht trivial, denn letztendlich transportieren die über die Systemgrenzen tretenden Stoffströme schließlich Energie, die je nach Betrachtungsweise auch als Wärme interpretiert werden könnte. Außerdem wird an den Systemgrenzen Verschiebearbeit (Ein- und Ausschiebearbeit) geleistet. Deshalb werden die Begriffe Wärme und Arbeit an einem offenen System wie folgt definiert:

→ Wärme tritt nur über den Teil der Systemgrenze (des Kontrollraums), der nicht von Stoffströmen durchsetzt ist.

→ Arbeit wird aufgesplittet in die eigentliche Nutzarbeit und die reversible Verschiebearbeit der Stoffströme

Die eigentliche Nutzarbeit bei offenen Systemen (Turbine, Verdichter, Pumpe, ...) ist in der Regel eine Wellenarbeit.

Definition:
Technische Arbeit L_t = am Kontrollraum aufzubringende Nutzarbeit ohne Verschiebearbeit der Stoffströme.

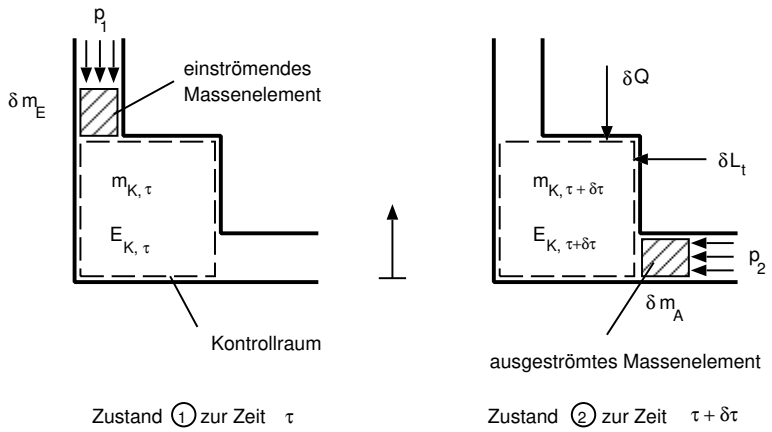


Abbildung 5.2.1: Offenes System

Der Kontrollraum wird so gewählt, daß er ruht, sich also nicht bewegt. Dahingegen bewegt sich δm im Schwerefeld.

Die Energie des geschlossenen Ersatzsystems beträgt:

$$E = E_{System} = E_K + E_{\delta m} \quad ; \quad (\mathrm{K} = \text{Kontrollraum}) \tag{5.7}$$

im Zustand 1 zur Zeit τ:

$$E_\tau = E_{K,\tau} + \delta\, m_E \left(u_1 + \frac{w_1^2}{2} + g\, z_1 \right)$$

im Zustand 2 zur Zeit $\tau + d\,\tau$:

$$E_{\tau+\delta\tau} = E_{K,\tau+\delta\tau} + \delta\, m_A \left(u_2 + \frac{w_2^2}{2} + g\, z_2 \right)$$

1. Hauptsatz für geschlossenes Ersatzsystem:

$$\delta Q + \delta L' = \delta E = E_{\tau+\delta\tau} - E_\tau \tag{5.8}$$

δQ = am Kontrollraum in der Zeit $\delta\tau$ übertragene Wärme
$\delta L'$ = am Kontrollraum in der Zeit $\delta\tau$ geleistete Arbeit
= Technische Arbeit + reversible Volumenänderungsarbeit am Ein- und Austrittsquerschnitt

Volumenänderungsarbeit = Verschiebearbeit oder Verdrängungsarbeit bei $p = const. \rightarrow p\Delta V$
Verschiebearbeit: $p\delta V \rightarrow p\delta(mv) = pv\delta m$

$$\delta L' = \delta L_t + \delta\, m_E\, p_1\, v_1 - \delta\, m_A\, p_2\, v_2 \tag{5.9}$$

Taylor-Entwicklung:

$$E_{K,\tau+\delta\tau} = E_{K,\tau} + \frac{d\, E_K}{d\, \tau}\delta\tau \; + \text{ Glieder höherer Ordnung}$$

Mit den Definitionen:

$$\boxed{\dot{Q} = \lim_{\delta\tau\to 0} \frac{\delta\, Q}{\delta\tau}} \tag{5.10}$$

Wärmestrom in $\left[\frac{kJ}{s}\right]$

$$\boxed{P = \lim_{\delta\tau\to 0} \frac{\delta\, L_t}{\delta\tau}} \tag{5.11}$$

Leistung (Wellenleistung) in $\left[\frac{kJ}{s}\right]$

und nach Division durch $\delta\tau$, sowie den Definitionen (5.1) folgt:

$$\begin{aligned} \dot{Q} + P &= \lim_{\delta\to 0}\left(\frac{E_{K,\tau+\delta\tau} - E_{K,\tau}}{\delta\tau}\right) + \dot{M}_A\left(u_2 + \frac{w_2^2}{2} + g\, z_2\right) - \dot{M}_E\left(u_1 + \frac{w_1^2}{2} + g\, z_1\right) \\ &+ \dot{M}_A\, p_2\, v_2 - \dot{M}_E\, p_1\, v_1 \end{aligned}$$

Das Produkt $p_i v_i$ ist einer energieartigen Zustandsgröße äquivalent.
Es ist daher sinnvoll, eine neue zusammengesetzte energieartige Zustandsgröße zu definieren :

Definition der Enthalpie H :

$$\boxed{h = u + pv} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{H = U + pV} \tag{5.12}$$

h = spezifische Enthalpie Enthalpie

$$\dot{Q} + P = \frac{d\,E_K}{d\,\tau} + \dot{M}_A \left(h_2 + \frac{w_2^2}{2} + g\,z_2 \right) - \dot{M}_E \left(h_1 + \frac{w_1^2}{2} + g\,z_1 \right) \tag{5.13}$$

1.Hauptsatz für offene Systeme (instationär) - einfach durchströmt

Erweiterung von (5.13) auf mehrere Stoffströme

$$\dot{Q} + P = \frac{d\,E_K}{d\,\tau} + \sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_i \left(h_i + \frac{w_i^2}{2} + g\,z_i \right) - \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M}_j \left(h_j + \frac{w_j^2}{2} + g\,z_j \right) \tag{5.14}$$

Allgemeines zur Bilanzierung:

- Massenerhaltung gilt nur für Gesamtmasse des Systems bzw. Kontrollraums.
  Bei chemischen Reaktionen verschwinden Komponenten und es entstehen neue Stoffe - unter Erhaltung der Gesamtmasse
- Allgemeine Struktur einer Bilanzgleichung für eine Größe X:
  X (Masse m; Teilmasse m_i; Energie)

$$\left\{\begin{array}{l}\text{zeitliche}\\ \text{Änderung}\\ \text{von X im}\\ \text{System}\end{array}\right\} = \underbrace{\left\{\begin{array}{l}\text{Zustrom}\\ \text{von X}\\ \text{in das}\\ \text{System}\end{array}\right\} - \left\{\begin{array}{l}\text{Abfuhr}\\ \text{von X}\\ \text{aus}\\ \text{dem}\\ \text{System}\end{array}\right\}}_{\text{konvektive Terme}} + \left\{\begin{array}{l}\text{nicht massen-}\\ \text{stromge-}\\ \text{bundene Zu-}\\ \text{oder Abströme}\\ \text{von X}\end{array}\right\} + \underbrace{\left\{\begin{array}{l}\text{Entstehung}\\ \text{oder}\\ \text{Verschwinden}\\ \text{von X im}\\ \text{System}\end{array}\right\}}_{\text{Quellterm}} \tag{5.15}$$

Die konvektiven Terme (= Strömungsterme) sind massenstromgebundene Terme.
Der Quellterm kann entweder eine Quelle oder eine Senke sein.

Beispiele:

a) Teilmassenbilanz für die Komponente i in einem Gemisch
   $m_i = X$

$$\frac{d\,m_i}{d\,\tau} = \sum_{\text{Eintritt j}} \dot{M}_{ij} - \sum_{\text{Austritt j}} \dot{M}_{ij} + \left(\dot{M}_i\right)_{\text{Quelle}}$$

   $\left(\dot{M}_i\right)_{\text{Quelle}}$ = neuentstehender Stoff i durch chemische Reaktion im System.

b) Gesamtmassenbilanz
   $X = m$

$$\frac{d\,m}{d\,\tau} = \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M}_j - \sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_i$$

c) Energiebilanz
X = Energie E

$$\frac{d\,E}{d\,\tau} = \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M}_j \left(h_j + \frac{w_j^2}{2} + g\,z_j \right) - \sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_i \left(h_i + \frac{w_i^2}{2} + g\,z_i \right) + \dot{Q} + P + \underbrace{\left(\dot{E}\right)_{\text{Quelle}}}_{=0}$$

Beachte: Im Gegensatz zur Originalform des 1. HS (Gl. (5.14)) ist die obige Gleichung umgestellt und nach $d\,E/d\,\tau$ aufgelöst.

Grundprinzip der Physik:

$$\left(\dot{M}\right)_{\text{Quelle}} = 0\,;\ \left(\dot{E}\right)_{\text{Quelle}} = 0 \tag{5.16}$$

5.3 Der erste Hauptsatz für stationär durchströmte Kontrollräume

Stationär bedeutet, daß sich im Kontrollraum die Zustandsgrößen mit der Zeit nicht ändern. Es wird keine Masse und Energie kumuliert. Folglich gilt:

$$\frac{d\,m_K}{d\,\tau} = 0 \qquad ; \qquad \frac{d\,E_K}{d\,\tau} = 0$$

$$\rightarrow \dot{M}_E = \dot{M}_A \;\; = \;\; \dot{M} = const.$$

$\rightarrow$ aus (5.13)

$$\boxed{\dot{Q} + P = \dot{M} \left[h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(w_2^2 - w_1^2\right) + g\,(z_2 - z_1) \right]} \tag{5.17}$$

1.HS für stationäre Fließprozesse

bei Division durch $\dot{M}$ $\rightarrow$

$$\boxed{q_{12} + l_{t12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(w_2^2 - w_1^2\right) + g\,(z_2 - z_1)} \tag{5.18}$$

Erweiterung auf mehrere Stoffströme:

$$\dot{Q} + P = \sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_i \left(h_i + \frac{w_i^2}{2} + g\, z_i \right) - \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M} j \left(h_j + \frac{w_j^2}{2} + g\, z_j \right) \tag{5.19}$$

Aus (5.17) bzw. (5.18) wird klar, daß eine Zustandsänderung des Stoffstroms $\dot{M}$ von 1 (= Eintritt) bis 2 (= Austritt) beschrieben wird.

Anmerkung : Die in den 1. HS einzusetzenden Größen h;m;w sind stets über einen Strömungsquerschnitt gemittelte Größen. Das reale Strömungsprofil gemäß Abb. 5.3.2 wird also mit dem Modell der Propfenströmung, Abb. 5.3.1 beschrieben.

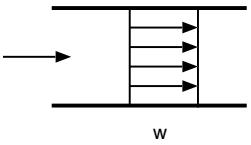


Abbildung 5.3.1: Pfropfenströmung

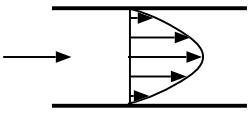


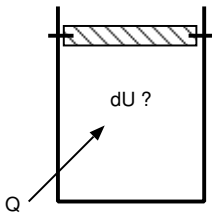
Abbildung 5.3.2: reales Strömungsprofil

Merke: In der Thermodynamik bedeutet w immer eine über den gesamten Strömungsquerschnitt A gemittelte Geschwindigkeit.

5.4 Enthalpie und die kalorische Zustandsgleichung für die Enthalpie

Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße und als solche natürlich nicht an die Definition eines offenen oder geschlossenen Systems geknüpft. Dies soll im Folgenden noch einmal verdeutlicht werden.

Vergleich von U und H: Wärmezufuhr an geschlossene Systeme



$V = const.$

$$\text{1. HS: } dU = dQ + \underbrace{dL}_{=0}$$

$$dU = (dQ)_V = \text{ Wärmezufuhr bei konstantem Volumen}$$

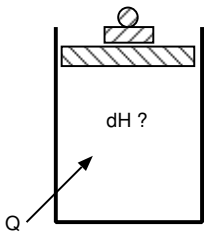


Abbildung 5.4.1: Vergleich von U und H

$p = const.$; ideal gleitender Kolben $\rightarrow dL_{irr} = 0$

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ dH &= dU + d(pV) \\ dH &= dU + p\,dV + \underbrace{V\,dp}_{=0} \quad ; \quad \text{bei} \quad p = const. \\ &= dU + p\,dV \end{aligned}$$

Einsetzen von

$$\text{1. HS bei } dL_{irr} = 0 : \; dU = dQ - p\,dV$$

liefert:

$$dH = (dQ)_p = \text{Wärmezufuhr bei konstantem Druck}$$

Es ist sinnvoll, H als Funktion von T,p anzugeben:

$$h = h(T, p) = \underline{\text{kalorische Zustandsgleichung für h}} \tag{5.20}$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \tag{5.21}$$

Definition:

$$\boxed{c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p} \tag{5.22}$$

spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Für den Sonderfall des idealen Gases gilt:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0$$

Beweis : Für ideales Gas gilt

$$\begin{aligned} dh &= c_p\, dT \\ h = u + \underbrace{pv}_{\searrow} &= u(T) + \underbrace{RT}_{\swarrow} = h(T) \end{aligned}$$

ideale Gasgleichung

Somit ist h ebenso wie u eine Funktion der der Temperatur.
Zusammenhang zwischen c_p und c_v:

$$c_p = \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R = c_V + R$$

$$\boxed{c_p = c_v + R} \tag{5.23}$$

Folgerung: $c_p > c_v$

allgemein: $c_v = c_v(T)$; $c_p = c_p(T)$

Für ein ideales Gas gilt somit allgemein :

$$\boxed{dh = c_p(T)dT} \tag{5.24}$$

perfektes Gas: $c_p = const.$

$$\boxed{\Delta h = c_p \Delta T} \tag{5.25}$$

5.5 Technische Arbeit in stationär durchströmten Kontrollräumen

Die technische Arbeit l_t ist die tatsächlich am Kontrollraum pro kg Arbeitsstoff aufzubringende Nutz- oder Nettoarbeit.
Gemäß Def. (5.9) gilt für einen stationär durchströmten Kontrollraum ($\delta m_A = \delta m_E$ bzw. $\dot{M}_A = \dot{M}_E = \dot{M}$):

$$dL' = dL_t + \delta m p_1 v_1 - \delta m p_2 v_2$$

und bezogen auf die Masse δm bzw. den konstanten Massenstrom $\dot{M}$:

$$l'_{12} = l_{t12} + p_1\, v_1 - p_2\, v_2 \tag{5.26}$$

Die Systemgrenze ist hierbei der Kontrollraum. Man kann aber auch den Vorgang in anderer Weise betrachten : Ein Massenelement δm erfährt als geschlossenes System zwischen den Zuständen 1 und 2 eine Zustandsänderung. Die an dem System verrichtete Arbeit berechnet man nach Gl. (4.26):

$$l'_{12} = l_{12} + l_{a12} \tag{5.27}$$

Bei Beschränkung auf einfache Systeme mit der Arbeitskoordinate V gilt

$$l'_{12} = -\int p\, dv + l_{diss} + l_{a12} \tag{5.28}$$

Beide Ausdrücke, also Gl. (5.26) und Gl. (5.28) müssen äquivalent sein. Gleichsetzen und Auflösen nach l_{t12} ergibt :

$$l_{t12} = -\int_1^2 p\, dv + (p_2\, v_2 - p_1\, v_1) + l_{diss} + l_{a12} \tag{5.29}$$

Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite kann man wie folgt umschreiben:

$$l_{t12} = \int_1^2 [-p\, dv + d(pv)] + l_{diss} + l_{a12}$$

$$l_{t12} = \int_1^2 [-p\, dv + p\, dv + v\, dp] + l_{diss} + l_{a12}$$

Es folgt die technische Arbeit für stationär von einem Stoffstrom durchflossene Kontrollräume ($\dot{M} = const.$):

$$\boxed{l_{t12} = \int_1^2 v\, dp + l_{diss} + \frac{1}{2}\left(w_2^2 - w_1^2\right) + g(z_2 - z_1)} \tag{5.30}$$

Gl. (5.30) beschreibt die an einem Stoffstrom (Massenelement) beim Durchströmen eines Kontrollraumes zwischen den Punkten 1 und 2 geleistete technische Arbeit (Nutzarbeit).

bzw. in differentieller Schreibweise:

$$\boxed{dl_t = v\,dp + dl_{diss} + dl_a} \tag{5.31}$$

Im Falle eines quasistatischen Prozesses ($dl_{diss} = 0$) und bei Vernachlässigung der Änderungen von w und z ($dl_a = 0$) kann man l_t im p,v-Diagramm darstellen als $\int v\,dp$

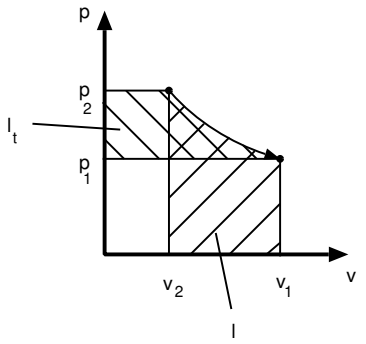


Abbildung 5.5.1: Die technische Arbeit im p,v-Diagramm

a) isotherme Kompression (Wärmeabfuhr) eines idealen Gases

$$p_2\,v_2 = p_1\,v_1 \rightarrow pv = const. \quad ; \quad \Delta(pv) = 0$$

aus (5.29) folgt:

$$\rightarrow \boxed{l_{t12} = l_{12}}$$

b) adiabate Kompression eines idealen Gases

$$T_2 > T_1 \; ; \; p_2\,v_2 = RT_2 \quad > \quad p_1\,v_1 = RT_1$$

$$\rightarrow \boxed{\mid l_{t12} \mid > \mid l_{12} \mid}$$

5.6 Beispiele für Kontrollräume

a) Kreisprozesse mit stationär umlaufenden Fluid
Als Beispiel hierfür soll ein geschlossener Gasturbinenkreislauf betrachtet werden.

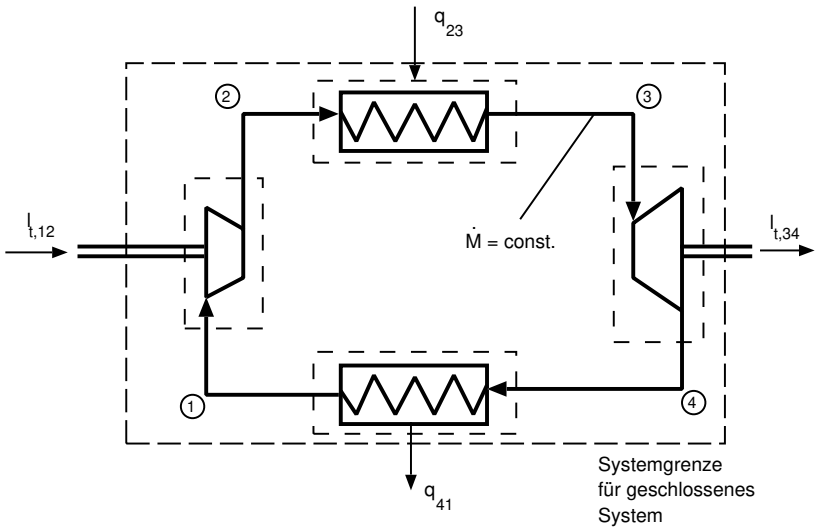


Abbildung 5.6.1: Geschlossener Gasturbinenprozeß

Man kann ein geschlossenes System (den Prozeß) in n Kontrollräume zerlegen:
Der 1. HS für stationär durchflossene Kontrollräume ergibt:

$$\begin{aligned} q_{12} + l_{t12} &= h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(w_2^2 - w_1^2) + g(z_2 - z_1) \\ q_{23} + l_{t23} &= h_3 - h_2 + \frac{1}{2}(w_3^2 - w_2^2) + g(z_3 - z_2) \\ \vdots &= \vdots \\ q_{n1} + l_{tn1} &= h_1 - h_n + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_n^2) + g(z_1 - z_n) \end{aligned}$$

konkret: Beispiel Gasturbine n = 4
Addition ergibt: (rechte Seite wird Null)

$$\boxed{\sum q_{ik} + \sum l_{t\,ik} = 0} \tag{5.32}$$

1. HS für Kreisprozesse

Definition: Gesamtarbeit Kreisprozeß

$$\boxed{l_t = \sum l_{t\,ik}} \tag{5.33}$$

Mit 1. HS folgt:

$$\boxed{-l_t = -\sum l_{t\,ik} = \sum q_{ik}} \tag{5.34}$$

abgegebene Arbeit = aufgenommene Wärme

Man kann zwei Fälle unterscheiden:

→ $\sum q_{ik} > 0$ und $l_t < 0$:
Nutzarbeit wird abgegeben = Wärmekraftmaschine (WKM); (Wärmkraftanlage)

→ $\sum q_{ik} < 0$ und$l_t > 0$:
Arbeit wird zugeführt, gesamte Wärmeabfuhr ist größer als Wärmezufuhr = Kälteanlagen / Wärmepumpen

Sonderfall reversibler Prozeß:
Gemäß (5.30) gilt

$$l_{t\,ik,rev} = \int_i^k v\,dp + \frac{1}{2}(w_k^2 - w_i^2) + g(z_k - z_i)$$

Mit $w_k \approx w_i$ und $z_k \approx z_i$ folgt:

$$l_{t\,ik,rev} = \int_i^k v\,dp \rightarrow \text{darstellbar im p,v-Diagramm}$$

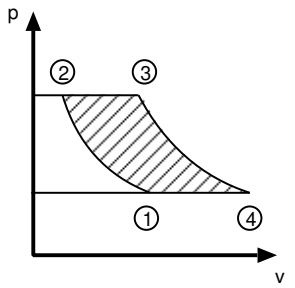


Abbildung 5.6.2: Gasturbinenprozeß im p,v-Diagramm

$1 \rightarrow 2$: $l_{t12} > 0$
$2 \rightarrow 3$: isobare Erwärmung
$3 \rightarrow 4$: $l_{t34} < 0$
$4 \rightarrow 1$: isobare Abkühlung

Die gesamte technische Nutzarbeit des Gasturbinenprozesses beträgt:

$$-l_{t,rev} = -\int_1^2 v\,dp - \int_2^3 v\,\underbrace{dp}_{=0} - \int_3^4 v\,dp - \int_4^1 v\,\underbrace{dp}_{=0} = \sum q_{ik}$$

$$-l_{t,rev} = -\int_1^2 v\,dp - \int_3^4 v\,dp$$

= Fläche innerhalb der Zustandslinien im p,v-Diagramm

Allgemein gilt:

$$\boxed{-l_{t,rev} = -\oint v\,dp} \tag{5.35}$$

= Fläche innerhalb der Prozeßlinien

Das Integral $\oint$ bzw. die Fläche ist negativ, wenn der Kreisprozeß (KP) rechtsherum durchlaufen wird (WKM).
WKM $\rightarrow$ rechtsläufiger Prozeß (Uhrzeigersinn)
WP, Kältemaschine $\rightarrow$ linksläufiger Prozeß (Gegenuhrzeigersinn)

Gemäß (4.37) gilt: $\oint (dl + dq) = 0$

b) <u>Wasserkraftwerk</u>
Am Beispiel eines Wasserkraftwerks wird im Folgenden demonstriert, daß eine zweckmäßige Wahl von Systemgrenzen bzw. Kontrollräumen die Problemlösung wesentlich vereinfachen kann (Abb. 5.6.3).

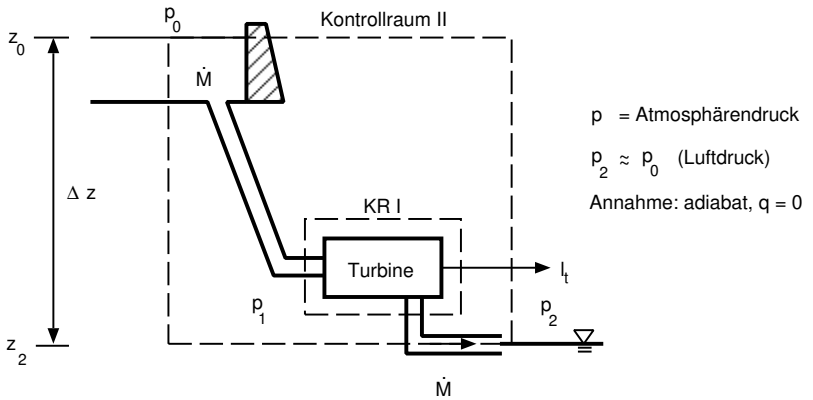


Abbildung 5.6.3: Wasserkraftwerk - Alternative Betrachtung zweier Kontrollräume

- Annahme:
  Wasser ist eine inkompressible Flüssigkeit;
  inkompressibel heißt: $dv = 0 \rightarrow v = \frac{1}{\rho} = const. = v_0$

  Zunächst wird die kalorische Zustandsgleichung eines inkompressiblen Fluids abgeleitet:

$$dh = du(T, v) + d(pv)$$

$$dh = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}_{c} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \underbrace{dv}_{=0} + p\underbrace{dv}_{=0} + v\,dp = 0$$

  mit c = spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit ($c_p = c_v = c$) $\rightarrow$ Begründung Kap. 8.

  Zum Beispiel ist für Wasser $c \approx 4,2 \frac{kJ}{kg\,K}$

$$\boxed{dh = c\,dT + v_0\,dp} \tag{5.36}$$

Kalorische Zustandsgleichung eines inkompressiblen Fluids

Zurück zum Kraftwerk:
Das Wasser strömt in der Druckleitung nach unten. Dabei steigt gemäß der hydrostatischen Grundgleichung der Druck an von p_0 bis p_1. Dieser Vorgang wird als reibungsfrei, also reversibel angesehen.
Reversible adiabate Druckerhöhung bedeutet: $dv = 0$, $dq = 0$;
Anwendung des 1. Hauptsatzes auf ein strömendes Massenelement:

$$dl = -p\underbrace{dv}_{=0} \Rightarrow dl = 0 \Rightarrow du = 0$$

$$du = 0 = c\,dT \Rightarrow dT = 0$$

reversibler Prozeß: $\Delta T = 0$

Bei einer reversiblen Druckerhöhung eines inkompressiblen Fluids bleibt die Temperatur konstant.

$$\rightarrow dh = v_0\,dp$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta h = v_0\,\Delta p} \tag{5.37}$$

- Kontrollraum I (Turbine)

$$w_1 \approx w_2 \; ; \; z_1 = z_2$$

$$\underbrace{q}_{=0} + l_t = \Delta h + \underbrace{\Delta \frac{w^2}{2}}_{=0} + g \underbrace{\Delta z}_{=0}$$

$$l_t = \Delta h = v_0 \, \Delta p = v_0 \, (p_2 - p_1)$$

$$p_1 = p_0 + \underbrace{\rho_0 \, g \mid \Delta z \mid}_{\text{hydrostatischer Druck}} \quad ; \quad p_2 = p_0$$

$$\rightarrow l_t = v_0 \, p_0 - v_0 \, p_0 - \underbrace{v_0 \, \rho_0}_{=1} \, g \mid \Delta z \mid$$

$$\boxed{l_t = -g \mid \Delta z \mid} \tag{5.38}$$

- Alternative Betrachtung: Kontrollraum II:

$$p_0 = p_2 \rightarrow \Delta p = 0$$

$$\Delta h = v_0 \, \Delta p = 0 \; ; \; w_0 \approx w_2$$

$$\underbrace{q}_{=0} + l_t = \underbrace{\Delta h}_{=0} + \underbrace{\Delta \frac{w^2}{2}}_{=0} + g \, \Delta z$$

c) Ölkühler

Ein Ölkühler ist ein Beispiel für einen Wärmeaustauscher. Dieser kann generell als Kontrollraum betrachtet werden , der von zwei konstanten Stoffströmen durchsetzt ist.
An der Kontrollraumgrenze tritt dabei kein Wärmestrom auf.

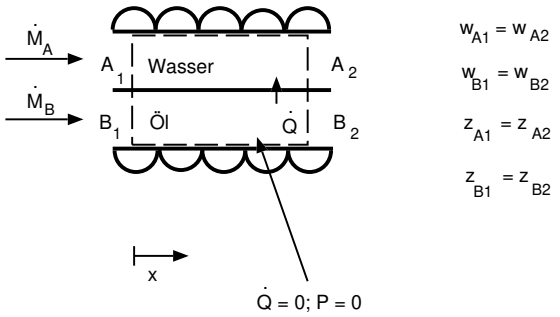


Abbildung 5.6.4: Ölkühler

Anwendung von Gleichung (5.19):

$$0 = \sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_i\, h_i - \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M}_j\, h_j$$

$$0 = \dot{M}_A\, h_{A2} + \dot{M}_B\, h_{B2} - \dot{M}_A\, h_{A1} - \dot{M}_B\, h_{B1}$$

$$\underbrace{\dot{M}_A\,(h_{A2} - h_{A1})}_{\text{Enthalpieaufnahme Strom A}} = \underbrace{-\dot{M}_B(h_{B2} - h_{B1})}_{\text{Enthalpieabgabe Strom B}}$$

für p = const:

$$\Delta h = \int_1^2 c_p\, dT = \bar{c}_p(T_2 - T_1)$$

mit $\bar{c}_p$ = mittlere spezifische Wärmekapazität

$$\rightarrow \dot{M}_A\, \bar{c}_{pA}\,(T_{A2} - T_{A1}) = -\dot{M}_B\, \bar{c}_{pB}\,(T_{B2} - T_{B1}) \tag{5.39}$$

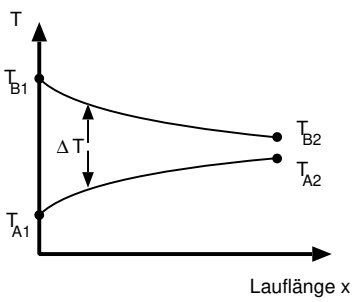


Abbildung 5.6.5: Temperaturprofile in einem Wärmeaustauscher

ΔT = treibendes Gefälle für Wärmeaustausch

5.7 Anwendung des 1.HS auf Strömungsvorgänge

a) Adiabate Düsen- und Rohrströmung

- Düse:
  In einer Düse wird eine Strömung beschleunigt. Die Abnahme des Querschnitts hat eine Geschwindigkeitszunahme zur Folge.
- Diffusor:
  In einem Diffusor wird eine Strömung verzögert.

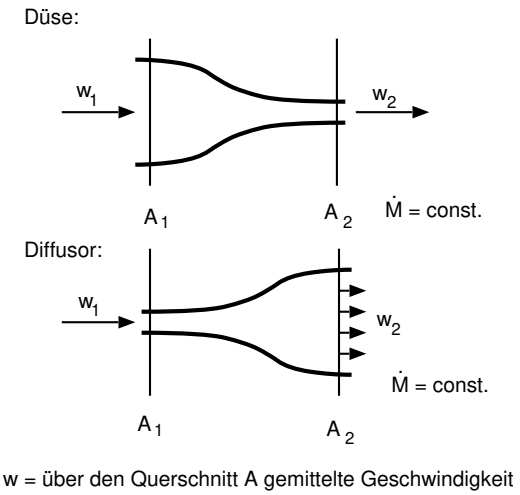


Abbildung 5.7.1: Düse und Diffusor

Charakteristisches Merkmal aller Rohrleitungen und Düsen: $l_t = 0$

$$l_t = \int v\,dp + l_{diss,12} + \frac{\Delta w^2}{2} + g\,\Delta z = 0 \tag{5.40}$$

(Beachte: $l_t = 0$ heißt nicht $\int v\,dp = 0$!)

Annahmen:	adiabat:	$q = 0$
	horiontale Düse:	$z_2 = z_1$
	stationärer Fall:	$\dot{M} = const.$

1. HS für stationär durchflossene adiabate Systeme:

$$0 = \Delta h + \frac{\Delta w^2}{2}$$

$$\boxed{h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_2 + \frac{w_2^2}{2}} \tag{5.41}$$

Weiterhin gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\boxed{\dot{M} = \rho\, w\, A = const.} \tag{5.42}$$

Beispiel: Ausströmen eines Gases aus einem Behälter
Sehr großer Behälter, d. h. p und T sind während des Ausströmvorgangs konstant.

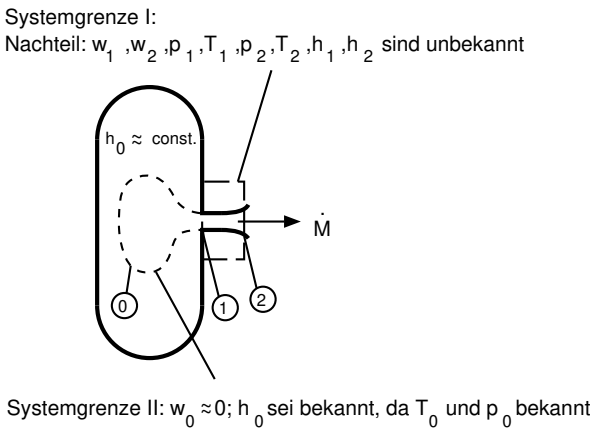


Abbildung 5.7.2: Ausströmen eines Gases

1. HS von $0 \to 2$:

$$h_0 + \underbrace{\frac{w_0^2}{2}}_{=0} = h_2 + \frac{w_2^2}{2}$$

$$w_2 = \sqrt{2\,\Delta h} = \sqrt{2\,(h_2 - h_0)}$$

Für ein perfektes Gas gilt: $\Delta h = c_p\, \Delta T$. Wenn der Prozeßweg von 0 nach 2 bekannt ist, dann ist ΔT berechenbar.

b) Drosselung

Drosselung = Druckabsenkung ohne Gewinn von technischer Arbeit oder von kinetischer oder potentieller Energie.

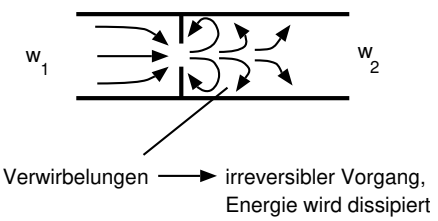


Abbildung 5.7.3: Drosselung

Es gilt: $l_t = 0$; $w_2 = w_1$; $z_2 = z_1$ (horizontal); adiabate Rohrströmung

Man nimmt dabei an, daß die Dichteänderung beim Drosseln klein genug ist. Somit kann die Geschwindigkeitsänderung vernachlässigt werden und man kann schreiben:

$$\boxed{\Delta h = 0} \tag{5.43}$$

adiabate Drosselung ("isenthalpe Drosselung")

Sonderfall: Drosselung eines idealen Gases

$$\Delta h = c_p(T)\,\Delta T \rightarrow \Delta T = 0$$

Es ergibt sich keine Temperaturänderung bei der Drosselung eines idealen Gases.

c) Strömung eines inkompressiblen Fluids ($dv = 0$)

$$dq = 0 \quad ; \quad dl_t = 0$$

$$dh + d\left(\frac{w^2}{2}\right) + g\,dz = 0 \tag{5.44}$$

Für inkompressible Flüssigkeiten ($dv = 0$) und bei konstanter spezifischer Wärmekapazität c gilt die bereits in Kap.5.6 b) hergeleitete Beziehung :

$$dh = cdT + vdp$$

bzw.

$$\Delta h = c\Delta T + v\Delta p$$

Damit folgt aus Gl. (5.44)

$$c\Delta T + v\Delta p + \Delta\left(\frac{w^2}{2}\right) + g\Delta z = 0 \tag{5.45}$$

Andererseits ergibt sich ausgehend von Gl. (5.30)

$$l_{t12} = \int_1^2 v\,dp + (l_{diss})_{12} + l_{a12} = 0$$

bzw. nach Integration bei v = const (inkompressibles Fluid) :

$$0 = v\,\Delta p + \frac{\Delta w^2}{2} + g\,\Delta z + (l_{diss})_{12} \tag{5.46}$$

Der Vergleich von (5.46) mit (5.45) ergibt:

$$(l_{diss})_{12} = c\,\Delta T$$

Bei reibungsfreier, inkompressibler Strömung ist $(l_{diss})_{12} = 0$ und es folgt aus (5.46):

$$p + \rho\,\frac{w^2}{2} + \rho\,g\,z = const. \tag{5.47}$$

Bernoulli-Gleichung

5.8 Der 1.Hauptsatz für offene Systeme mit variabler Masse

Wir betrachten ein einfaches ruhendes thermodynamisches Einstoffsystem, dessen Masse durch zu- oder abströmende Stoffströme verändert wird (Abb. 5.8.1).

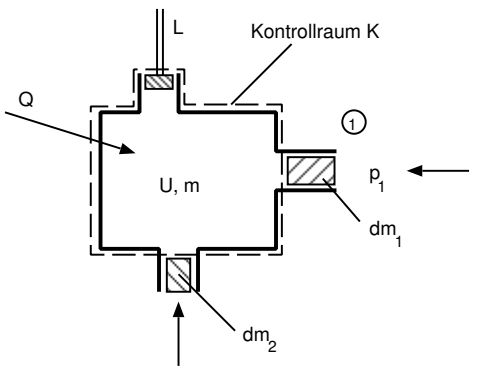


Abbildung 5.8.1: Einfaches System mit variabler Masse

Die folgende Ableitung ist prinzipiell gleich der in Kap. 5.2. Im Gegensatz zu Kap. 5.2 sollen aber hier die kinetischen und potentiellen Energien der ein- und austretenden Ströme vernachlässigt werden.

Es gilt gemäß dem 1. HS: Die innere Energie des offenen Systems ändert sich durch

→ Zufuhr von Wärme Q

→ Zufuhr von Nutzarbeit (= Technische Arbeit L_t = gesamte Arbeit ohne reversible Verschiebearbeit der Stoffströme)

$$L_t = -\int p\,dV + M_\alpha\,d\alpha + U_{el}\,dq_{el} + \cdots$$

→ Zufuhr von Masse

→ Verdrängungsarbeit = reversible Einschiebearbeit der Massenelemente dm_i

$$dU \;=\; dQ \;+\; dL_t + \underbrace{\sum p_i\,v_i\,dm_i}_{\text{Einschiebearbeit}} + \underbrace{\sum u_i\,dm_i}_{\text{Energie der eintretenden Massenelemente}}$$

mit $h_i = u_i + p_i\,v_i$ ergibt sich der 1. Hauptsatz für ein offenes System mit variabler Stoffmenge:

$$\boxed{dU = dQ + dL_t + \sum_i h_i\,dm_i} \tag{5.48}$$

Zur Anwendung dieser Variante des 1. Hauptsatzes betrachten wir noch einmal das Beispiel aus Kap. 4.6: Einströmen von Luft in eine evakuierte Gasflasche

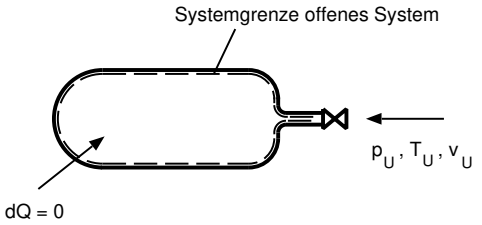


Abbildung 5.8.2: Einströmen von Luft in eine evakuierte Gasflasche

Am System wird keine Arbeit geleistet: $dL_t = 0$;
es tritt nur ein Stoffstrom ein: $i = 1\ ;\ h_i = h_u$;
die Massenbilanz ergibt: $dm = dm_u$

Somit folgt aus dem 1. HS:

$$dU = h_u\,dm$$

Integration ergibt: $U - U_0 = h_u\,m$,
mit m = gesamte einströmende Masse; $U_0 = 0$, da anfänglich $m = 0$

Division durch m ergibt:

$$\begin{aligned} u = h_u &= u_u + p_u\,v_u = u_u + R_L\,T_u \\ u - u_u &= R_L\,T_u \\ c_v(T_2 - T_u) &= R_L\,T_u \end{aligned}$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{R_L\, T_U}{c_v} + T_u = T_u \left(1 + \frac{R_L}{c_v}\right)$$

- Frage:
  Beim Einströmen eines idealen Gases in ein evakuiertes Gefäß ändert sich offensichtlich die Temperatur. Warum geschieht das nicht beim Jouleschen Überströmversuch? Worin liegen die Unterschiede?

Beispiel: Technischer Luftverdichter

Wir betrachten einen reversibel arbeitenden adiabaten Kolbenverdichter, Abb. 5.8.3.

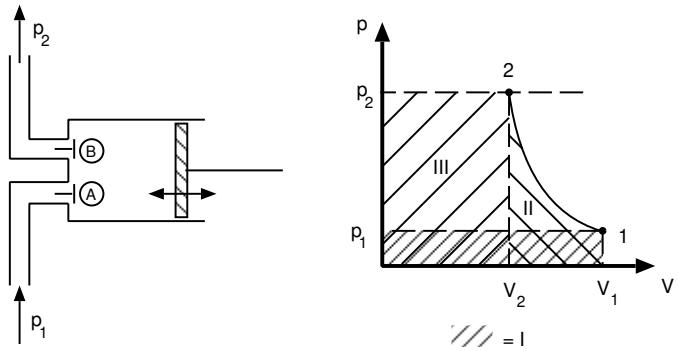


Abbildung 5.8.3: Technischer Luftverdichter mit Ventilen A, B

Der Kolbenverdichter wird in der Literatur meist als geschlossenes System behandelt. Dies ist genau gesehen nicht korrekt, da in zwei Arbeitsgängen Luft angesaugt und ausgestoßen wird. Während dieser Arbeitsgänge ist der Luftverdichter genau genommen als offenes System zu behandeln. Dies wollen wir im Folgenden tun.

Der Verdichtungsprozeß besteht aus vier Arbeitsgängen:

I Ansaugen $(0 \rightarrow 1)$:
Zu Beginn des Vorgangs steht der Kolben ganz links. Dann wird ein Volumen V_1 bei konstantem Druck p_1 angesaugt. Ventil A ist dabei geöffnet, Ventil B geschlossen. Es handelt sich um ein offenes System:

$$dU = dL_t + \underbrace{dQ}_{=0} + h\, dm$$

$$m = m_1$$

$$U_1 - U_0 = L_{t01} + h_1\, m = L_{t01} + (u_1 + p_1\, v_1)\, m$$

$$L_{t01} = -p_1 V_1$$

II Verdichten $(1 \to 2)$:
Nach dem Ansaugen wird Ventil A geschlossen. Während des Verdichtens bleiben beide Ventile geschlossen. Es handelt sich also jetzt um ein geschlossenes System.

$$L_{12} = -\int_1^2 p\, dV$$

III Ausschieben bei hohem Druck p_2 $(2 \to 3)$:
Nach der Verdichtung wird B geöffnet. Es liegt wie in I wieder ein offenes System vor.

$$U_0 - U_2 = L_{t23} - (u_2 + p_2 v_2)\, m$$

$$L_{t23} = p_2 V_2$$

IV Druckwechsel $(3 \to 1)$:
Schließen von Ventil B und Öffnen von Ventil A bewirkt einen Druckabfall. Im Idealfall, daß das im Zylinder befindliche Restvolumen ("schädliches Volumen") vernachlässigt werden kann, gilt:

$$L_{31} = 0$$

Die über den gesamten Vorgang (eine Periode) geleistete Arbeit ist:

$$L_{ges} = -\int_1^2 p\, dV - p_1 V_1 + p_2 V_2 = -\int_1^2 p\, dV + \int_1^2 d(pV)$$

$$L_{ges} = L_t = \int_1^2 V\, dp$$

Man erkennt, daß dieses Ergebnis identisch ist mit dem allgemeinen Ausdruck für die technische Arbeit bei reversibel adiabater Verdichtung, die unabhängig von einer konkreten maschinellen Ausführung eines Verdichters hergeleitet wurde.
Bei der an der Kolbenstange real abnehmbaren Arbeit hätte man zwar im Prinzip die von der Atmosphäre geleistete Arbeit am Kolben mit betrachten müssen. Da sich der Kolben aber periodisch hin- und herbewegt mitteln sich über eine Arbeitsperiode diese Anteile heraus. Die Arbeit L_{ges} entspricht somit der realen Nutzarbeit L_t einer stetig arbeitenden Maschine.

Kapitel 6

Entropie und Gibbssche Fundamentalgleichung

Ein geschlossenes System ist charakterisiert durch die innere Energie U.

- Frage: Durch welche Variablen (ZG) wird die innere Energie U bzw. die Änderung von U (dU) eines Einstoffsystems (auch eines mehrphasigen, d.h. eines heterogenen Einstoffsystems) vollständig und eindeutig beschrieben?

Der 1. Hauptsatz liefert folgende Aussage:

$$dU = dQ + dL$$

d. h. U kann nur durch Zu- bzw. Abfuhr von Wärme und/oder Arbeit geändert werden.
Diese Prozeßgrößen sind aber mit einem Tranfer bestimmter Zustandsgrößen über die Systemgrenze verknüpft.
Hieraus ergeben sich zwei Folgerungen:

I. Die innere Energie U ist vollständig durch solche Variablen charakterisiert, die den Energieaustausch über die Arbeit L und die Wärme Q beschreiben. Man nennt diese Größen Austauschvariable.

II. Die gesuchten Austauschvariablen müssen extensive Zustandsgrößen sein.
Begründung: Verdoppelung von beispielsweise dL (bei dQ = 0) führt nach dem 1. HS zur Verdoppelung von dU, d. h. L und Q sind auch extensive Größen.

Was wissen wir bisher über dL und dQ?

$$dU = \sum K_k \, dX_k + dL_{diss} + dQ$$

$X_k \rightarrow$ generalisierte Verschiebung = Systemkoordinate (ZG), über die Arbeit im System gespeichert bzw. wieder entnommen werden kann (= Austauschvariable) = extensive ZG.
Beim Übergang zu einfachen Systemen ohne elektrische, magnetische und Drehwinkelkoordinaten gilt $X_k = V$, also

$$dU = -p \, dV + dL_{diss} + dQ$$

Beispiel: reversible adiabate Zustandsänderung

$$dL_{diss} = 0 \quad ; \quad dQ = 0$$
$$\rightarrow dU = -p\,dV$$

Bei diesem Prozeß erfolgt also eine Änderung von U über V. V ist die Systemkoordinate, die den Austausch von Volumenarbeit beschreibt. Kriterium I ist erfüllt, ebenso ist V eine extensive Variable.

Fazit: V ist eine der gesuchten Systemkoordinaten zur Charakterisierung von U.

Durch welche Koordinate(n) können die beiden anderen Größen $dL_{irr},\ dQ$ charakterisiert werden?
Hierzu führen wir zwei Gedankenexperimente bei V = const., d. h. $dV = 0$ durch.

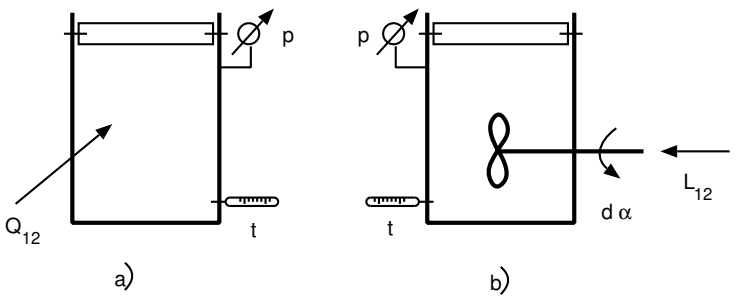


Abbildung 6.1: Äquivalenz von Wärme und dissipierter Arbeit

Das System b) besitzt keine Koordinate α zum Speichern der Arbeit. Es gilt somit $L_{12} = (L_{diss})_{12}$. Die zugeführte Arbeit dissipiert damit vollständig.
Die Zufuhr gleicher Beträge $\mid Q \mid = \mid L_{diss} \mid$ führt bei beiden Systemen a) und b) zu einer gleichen Energieänderung ΔU.

$$\Delta U = Q_{12} \quad ; \quad \Delta U = (L_{diss})_{12}$$

Außerdem kann man durch Messungen feststellen, daß nach den Zustandsänderungen alle anderen Zustandsgrößen (p, T) gleich sind.

Schlußfolgerung aus dem Experiment:
Wenn dQund dL_{irr} zu demselben Endergebnis führen, liegt nahe, beide Terme (Q und L_{diss}) mit nur einer extensiven ZG zu beschreiben . Diese ZG ist aber bisher nicht bekannt.
Es ergibt sich damit die Notwendigkeit, eine neue extensive Zustandsgröße einzuführen. Wir nennen diese Entropie S.

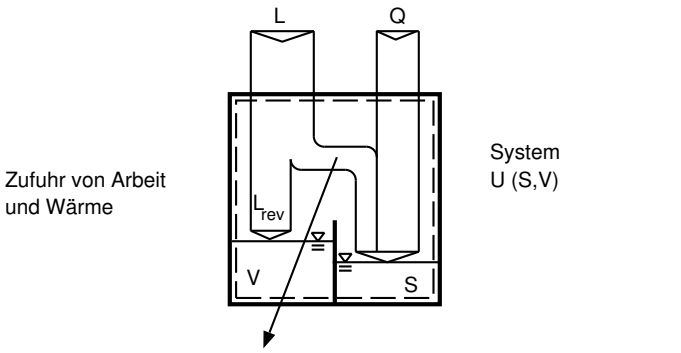
Laut Definition besteht S aus zwei Anteilen:

- der Anteil, der mit der Wärme (Q) über die Systemgrenze fließt.
- der Anteil, der aufgrund dissipativer Effekte im System entsteht.

$$dU = -\underbrace{p\,dV}_{\text{V}} + \underbrace{dL_{diss} + dQ}_{\text{S}}$$

charakteristische Austauschvariable: V S

Postulat: Es existiert eine Zustandsgröße S, mit deren Hilfe eine Zustandsfunktion $U(S,V)$ angegeben werden kann, die ein Einstoffsystem eindeutig und vollständig beschreibt.
In Abb. 6.2.1 ist das Postulat veranschaulicht. Transfer von Arbeit bedeutet zunächst Volumentranfer. Ein Teil der Arbeit dissipiert jedoch im System und fließt der Koordinate S zu.



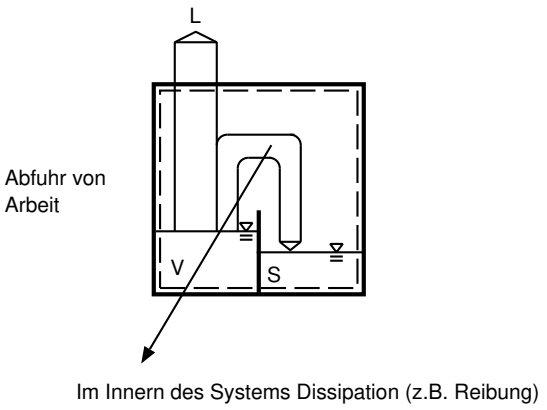


Abbildung 6.2.1: Austauschvariablen und 1. Hauptsatz für einfache Einstoffsysteme

Betrachten wir nun die Zustandsfunktion

$$U(S,V) \tag{6.1}$$

Die Änderung von U(S,V) wird durch das totale Differential beschrieben:

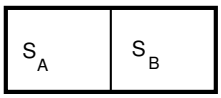
$$\boxed{dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV} \tag{6.2}$$

S ist verbunden mit Q und L_{diss}. Bei $dV = 0$ und $dL_{diss} = 0$ gilt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS = \underbrace{dQ}_{\text{1.HS}}$$

Q, U, S sind extensive Größen, somit ist $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ eine intensive Größe.

In gleicher Weise wie bei allen extensiven ZG gilt auch für die Entropie S die Additivitätsregel. Die Entropie eines Gesamtsystems setzt sich aus den Entropien der Untersysteme zusammen.



$$S_{ges.} = S_A + S_B \tag{6.3}$$

Wir wollen nun die partiellen Ableitungen in Gl. (6.2) näher identifizieren.
Im Fall $dL_{diss} = 0$, $dQ = 0$ ist auch $dS = 0$ (S ist mit Q und L_{diss} verbunden).

Somit folgt:

$$\text{reversibel adiabate Zustandsänderung: } dS = 0 \tag{6.4}$$

Dann gilt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \text{aus (6.2)}$$

Aus dem 1. HS für eine reversibel adiabate Zustandsänderung eines Systems mit der Arbeitskoordinate V folgt:

$$dU = -p\,dV$$

Vergleich ergibt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p} \tag{6.5}$$

Was ist $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$?
dS ist lt. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS = dQ$ proportional dQ. Wärmezufuhr bedeutet damit Entropiezufuhr und umgekehrt.

Hieraus folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V > 0 \tag{6.6}$$

Außerdem ist $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ eine intensive Variable. Wir kennen außer p nur noch eine intensive Variable, nämlich die Temperatur T.

Vermutung: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ hängt mit T zusammen.

Definition: Thermodynamische Temperatur

$$\boxed{T^* = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} \tag{6.7}$$

Gesucht ist eine Funktion $T^*(T)$, d. h. ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der thermodydnamischen und der Gasthermometertemperatur. Aus Gl. (6.2) ergibt sich :

$$dU = T^*\, dS - p\, dV$$

bzw.

$$dS = \frac{dU + p\, dV}{T^*} = \frac{dU}{T^*} + \frac{p}{T^*} dV$$

T wurde über das Gasthermometer eingeführt und definiert mit dem Versuchsstoff ideales Gas. Hierfür gilt: $pV = mRT$ bzw. $p = \frac{mRT}{V}$; $dU = mc_v(T)dT$

Nach Einsetzen dieser Gleichungen in den Ausdruck für dS ergibt sich:

$$dS = \frac{mc_v(T)}{T^*(T)} dT + \frac{mRT}{V\, T^*(T)} dV$$

Dies ist ein totales Differential der Funktion $S(T, V)$, d. h. formal gilt folgendes:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Vergleich beider Differentiale dS ergibt:

$$\frac{mc_v(T)}{T^*(T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\frac{mRT}{VT^*(T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Die Entropie S ist eine ZG. Es gilt der Satz von Schwarz. Ist dS ein totales Differential, so gilt:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V\, \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial V}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{mc_v(T)}{T^*(T)}\right)_T}_{=0} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{mRT}{VT^*(T)}\right)_V$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{mRT}{VT^*(T)}\right) = 0 \quad , \quad |: \frac{mR}{V}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{T^*(T)}\right) = 0 \qquad \text{Differentialgleichung}$$

Lösung: $T^* = CT$ mit C = Konstante; C ist beliebig wählbar; Wahl: C = 1.

Somit wählen wir die Gasthermometerskala zur Beschreibung der thermodynamischen Temperatur: $T = T^*$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ in } K} \tag{6.8}$$

Dimension von S: $[S] = \frac{kJ}{K}$

$$\underline{\text{spezifische Entropie:}} \quad s = \frac{S}{m} \; ; \; [s] = \frac{kJ}{kg\,K} \tag{6.9}$$

Somit kann Gl. (6.2) wie folgt geschrieben werden:

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= T\,dS - p\,dV \\ du &= T\,ds - p\,dv \end{aligned}} \tag{6.10}$$

dU ist das totale Differential der Funktion $U(S,V)$. Das totale Differential der Funktion $U(S,V)$ nennt man Gibbssche Fundamentalgleichung für Einstoffsysteme.

$$U(S,V) = \underline{\text{thermodynamisches Potential}}$$

Eigenschaften: alle ZG eines Systems sind aus $U(S,V)$ ableitbar.
Somit charakterisiert $U(S,V)$ ein System vollständig und eindeutig. Die intensiven ZG erhält man aus den partiellen Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \; ; \; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Die Gleichung (6.10) ist in Entropieform umschreibbar, da zwischen dU und dS ein eindeutiger monotoner Zusammenhang existiert.

$$\boxed{\begin{aligned} dS &= \tfrac{1}{T}\,dU + \tfrac{p}{T}\,dV \\ ds &= \tfrac{1}{T}\,du + \tfrac{p}{T}\,dv \end{aligned}} \tag{6.11}$$

Auch $S(U,V)$ ist ein thermodynamisches Potential und damit dS ein totales Differential. Für die partiellen Ableitungen gilt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \tag{6.12}$$

Fundamentalgleichung für die Enthalpie:

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ dH &= dU + d(pV) \\ &= dU + p\,dV + V\,dp \end{aligned}$$

$\uparrow$

(6.10) einsetzen

$$\rightarrow dH = T\,dS - p\,dV + p\,dV + V\,dp$$

$$\boxed{dH = T\,dS + V\,dp} \tag{6.13}$$

Gl. (6.13) ist ein totales Differential des Potentials

$$H(S,P) \tag{6.14}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

Vergleich mit (6.13) $\rightarrow$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \tag{6.15}$$

Kapitel 7

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt vielfältige Formulierungen des 2. HS, die sich in zwei Klassen unterteilen lassen:

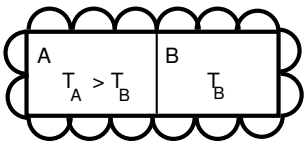
→ Aussagen über Eigenschaften der Entropie

→ Aussagen über die Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit

7.1 Aussagen über die Entropie

Wir betrachten zunächst den Energieaustausch zweier Teilsysteme:

a) Temperaturausgleich:



abgeschlossenes Gesamtsystem: U = const.; dU = 0

Abbildung 7.1.1: Temperaturausgleich

$$dU = dU_A + dU_B = 0$$

$$dU_A = -dU_B$$

Entropieänderung der Teilsysteme:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}\underbrace{dV}_{=0} \quad ; \quad dV = 0 \quad ; \quad dV_A = dV_B = 0$$

$$dS_A = \frac{dU_A}{T_A} < 0 \quad ; \quad \text{Energieabnahme} \quad (dU_A < 0)$$

$$dS_B = \frac{dU_B}{T_B} > 0 \quad ; \quad \text{Energiezunahme} \quad (dU_B > 0)$$

Extensive ZG sind additiv:

$$\begin{aligned} dS = dS_B + dS_A &= \frac{dU_B}{T_B} + \frac{dU_A}{T_A} \\ &= \frac{dU_B}{T_B} - \frac{dU_B}{T_A} \end{aligned}$$

$$dS = \underbrace{dU_B}_{>0} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) = dU_B \underbrace{\frac{T_A - T_B}{T_A\, T_B}}_{>0}$$

$$\Rightarrow dS > 0$$

b) Druckausgleich:

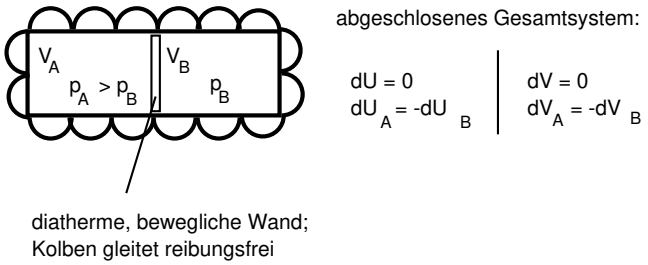


Abbildung 7.1.2: Druckausgleich

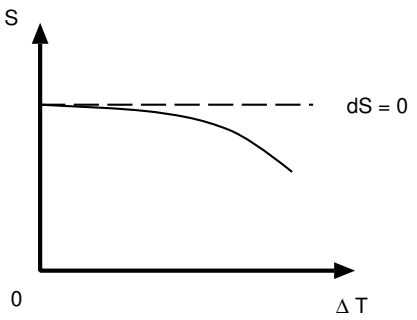
$$dS = \frac{dU + p\, dV}{T}$$

$$dS_A = \frac{dU_A + p_A\, dV_A}{T_A} \quad ; \quad dS_B = \frac{dU_B + p_B\, dV_B}{T_B}$$

$$\begin{aligned} dS &= dS_A + dS_B \\ &= dU_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) + dV_A \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \end{aligned}$$

Im 1. Schritt kann man näherungsweise annehmen: $T_A \approx T_B \rightarrow dS > 0$
In Wirklichkeit sinkt T_A bei Expansion und T_B steigt bei Kompression. Nach dem Druckausgleich findet somit ein nachfolgender Temperaturausgleich statt, für den immer gilt: $dS > 0$

Generell gilt für alle Ausgleichsvorgänge im abgeschlossenen Gesamtsystem: die Entropie nimmt zu. Es wird Entropie im System erzeugt.
S nimmt zu, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist: $T_A = T_B$; $p_A = p_B$. Im Gleichgewicht hat S einen Maximalwert.



Alle natürlich ablaufenden Ausgleichsvorgänge sind irreversibel und mit einer Entropieerzeugung verknüpft.

1. Formulierung des 2. HS: In einem abgeschlossenen System kann die Entropie nur zunehmen $(dS > 0)$ und erreicht im Gleichgewichtszustand ein Maximum:

$$dS = 0 \quad \text{bzw.} \quad \boxed{(\delta S)_U = 0} \quad \text{im GG}$$

Die Entropieänderung kann gemäß der Definition in zwei Beiträge aufgespalten werden:

$$\boxed{dS = d_a S + d_i S} \tag{7.1}$$

$d_a S =$ Entropieänderung aufgrund von Austauschprozessen (Wärmeaustausch, Massenaustausch) (a = Austausch)

$d_i S =$ Entropieänderung aufgrund von Irreversibilitäten im Innern des Systems (i = irreversibel)

Bezieht man Gl. (7.1) auf einen differentiellen Zeitraum, erhält man für die zeitliche Änderung der Entropie eines Systems $\frac{dS}{d\tau}$:

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = {}_a\dot{S} + {}_i\dot{S}} \tag{7.2}$$

2. Formulierung des 2. HS:
Die zeitliche Änderung der Entropie setzt sich aus der Entropieströmung ${}_a\dot{S}$ über die Systemgrenze und der Entropieerzeugung ${}_i\dot{S}$ im System zusammen.

Für ${}_i\dot{S}$ gilt:

${}_i\dot{S} = 0$	für reversible Prozesse
${}_i\dot{S} > 0$	für irreversible Prozesse
$({}_i\dot{S} < 0$	nicht möglich)

3. Formulierung des 2. HS:

Adiabates System: $\dot{Q} = 0$ bzw. ${}_a\dot{S} = 0$
$dS = d\,{}_i\dot{S}$ bzw. $\dot{S} = {}_i\dot{S} \geq 0$

$dS \geq 0$ für adiabate geschlossene Systeme

Der 1. HS lautet: $dU = dL + dQ$
Wir betrachten ein einfaches geschlossenes System an dem keine Arbeit verrichtet wird ($dV = 0$).
Ausserdem treten keine dissipierten Effekte auf : $dL_{diss} = 0$

$$\begin{aligned} d_iS &= 0 \quad \rightarrow \quad dS = d\,{}_aS \\ dU &= dQ \\ dU &= T\,dS - p\,\underbrace{dV}_{=0} = T\,d\,{}_aS \end{aligned}$$

$$\boxed{dQ = T\,d_aS} \tag{7.3}$$

Gl. (7.3) gilt für eine quasistatische Wärmezufuhr, d. h. eine Wärmezufuhr ohne Temperaturgradienten im betrachteten System bzw. Teilsystem.
Bei adiabaten Systemen gilt $d\,{}_aS = 0$.
Allgemein gilt für adiabate Systeme:

$$dU = -p\,dV + dL_{diss} = -p\,dV + T\,d_iS$$

$$\boxed{dL_{diss} = T\,d_iS = d\Psi} \tag{7.4}$$

mit Ψ = Dissipation

Die dissipierte Arbeit dL_{diss} ist nie negativ.
Bei reversiblen Prozessen ist $dL_{diss} = 0$.

Wärme ist eine energieartige Prozeßgröße, die mit Entropie über die Systemgrenze strömt, während die Arbeit ohne Entropieaustausch übertragen wird.

Aus dem ersten Hauptsatz folgt weiterhin für $dV = 0$:

$$\boxed{Q_{12} + (L_{diss})_{12} = \int_1^2 T\,dS} \tag{7.5}$$

bzw.

$$dQ + dL_{diss} = T\,dS$$

wobei $dQ \leq T\,dS$ bzw. nach Integration:

$$\boxed{\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}} \tag{7.6}$$

Clausiussche Ungleichung
$>$ irreversibel
$=$ reversibel

7.2 Zustandsgleichungen für die Entropie und Entropieänderung bei Prozessen. Das T-s-Diagramm.

a) Entropieänderung eines perfekten Gases (Zustandsgleichungen)
Aus (6.13) folgt:

$$T\,ds = \underbrace{dh}_{=c_p\,dT} - \underbrace{v}_{=\frac{RT}{p}}\,dp$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p}$$

$$\boxed{\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}} \tag{7.7}$$

perfektes Gas

Gleichung (7.7) ist eine Zustandsgleichung $s(p, T)$.

Bzw. aus (6.10) folgt:

$$T\,ds = \underbrace{du}_{=c_v\,dT} + \underbrace{p}_{=\frac{RT}{v}}\,dv$$

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

$$\boxed{\Delta s = s_2 - s_1 = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1}} \tag{7.8}$$

perfektes Gas

Gleichung (7.8) ist eine Zustandsgleichung $s(v,T)$.

b) Adiabate Drosselung eines idealen Gases

Gemäß Gl. (5.43) gilt im Falle einer adiabaten Drosselung $dh = 0$.
Da bei idealen Gasen die Enthalpie nur eine Temperaturfunkton ist, bleibt beim Drosselvorgang auch die Temperatur T konstant.
Der Druck ändert sich von p_1 nach p_2.

$$T\,ds = -v\,dp \quad ; \quad T = const.$$

$$\rightarrow \Delta s = s_2 - s_1 = -R\ln\frac{p_2}{p_1} = R\ln\frac{p_1}{p_2} > 0!$$

Entropiezunahme bei Drosselung

Alternative Berechnungsmethode: Anwendung des 1. HS

$$l_{t\,12} = \int_1^2 v\,dp + (l_{diss})_{12} + l_{a\,12}$$

$$z_2 = z_1 \quad , \quad w_1 = w_2 \quad \rightarrow \quad l_{a\,12} = 0$$

Drosselung: $l_{t\,12} = 0$

$$\rightarrow -\int_1^2 v\,dp = (l_{diss})_{12}$$

$$dl_{diss} = -v\,dp = T\,d_{\,i}s$$

$$d_i s = ds = -\frac{v}{T}dp = -R\frac{dp}{p}$$

$$\Delta_i s = \Delta s = R \ln \frac{p_1}{p_2} > 0$$

c) Isentroper Prozeß eines perfekten Gases Für einen isentropen Prozeß gilt

$$ds = d_a s + d_i s = 0$$

$$\rightarrow d_a s = \frac{dq}{T} = 0 \text{ und } d_i s = 0$$

isentrop = reversibel adiabat

Aus Gl. (7.7) ergibt sich mit $ds = 0$

$$c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{c_p}} \tag{7.9}$$

bzw. aus (7.8) folgt:

$$c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{v_2}{v_1} = R \ln \frac{v_1}{v_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{c_v}} \tag{7.10}$$

Einsetzen von (7.9) in (7.10) ergibt:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{c_p}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{c_v}}$$

$$\rightarrow \left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{c_p}{c_v}}$$

$$\text{bzw.} \quad p_2\, v_2^{\frac{c_p}{c_v}} = p_1\, v_1^{\frac{c_p}{c_v}}$$

Definition:

$$\boxed{\frac{c_p}{c_v} = \kappa} \tag{7.11}$$

Isentropenexponent

(7.7) in (7.8) einsetzen:

$$\begin{aligned}(c_p - c_v)\ln\frac{T_2}{T_1} &= R(\ln\frac{p_2}{p_1} + \ln\frac{v_2}{v_1}) \\ &= R\ln\frac{p_2\,v_2}{p_1\,v_1} \quad ; \quad v = \frac{RT}{p} \\ &= R\ln\frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{c_p - c_v = R} \quad \text{vgl. (5.23)}$$

$$\boxed{\frac{R}{c_p} = \frac{c_p - c_v}{c_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}} \tag{7.12}$$

Zusammenfassend kann man folgende Gleichungen bei einem isentropen Prozeß eines perfekten Gases angeben:

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \tag{7.13}$$

bzw.

$$\boxed{pv^\kappa = const.}$$

Zum Beispiel ist für Luft $\kappa = 1,4$

d) Das T-s-Diagramm

Zur Darstellung von Prozessen erweist sich das T-s-Diagramm als besonders geeignet, Abb. 7.2.1.
Isothermen und Isentropen lassen sich als waagrechte bzw. senkrechte Geraden darstellen.

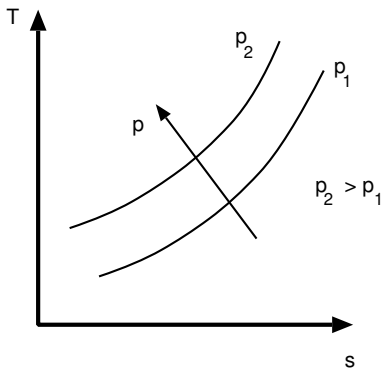


Abbildung 7.2.1: T-s-Diagramm

Einige Anmerkungen zum Verlauf von Isobaren und Isochoren im T-s-Diagramm (Bereich des idealen Gases):

- Für Isobaren gilt: $p = const.$
  Mit der Fundamentalgleichung

$$T\,ds = dh - v\,\underbrace{dp}_{=0} = c_p\,dT$$

  folgt:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad \text{(ideales Gas)} \tag{7.14}$$

- Für Isochoren gilt: $v = const.$

$$T\,ds = du + p\,\underbrace{dv}_{=0} = c_v\,dT$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \quad \text{(ideales Gas)} \tag{7.15}$$

Aus Gleichung (7.14) folgt :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} \quad \rightarrow \quad \text{Steigung der Isobaren im T-s-Diagramm}$$

Aus Gleichung (7.15) folgt :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v} \quad \rightarrow \quad \text{Steigung der Isochoren im T-s-Diagramm}$$

Da $c_v < c_p$ ist, verlaufen die Isochoren im T-s-Diagramm generell steiler als die Isobaren, Abb. 7.2.2.

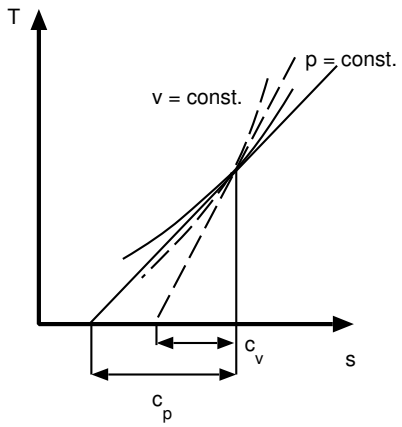


Abbildung 7.2.2: Isochoren und Isobaren im T-s-Diagramm

Die Fläche unter einer Isobaren entspricht einer Enthalpiedifferenz. Dies kann man wie folgt beweisen, Abb. 7.2.3.

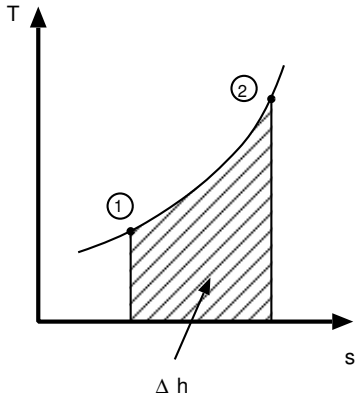


Abbildung 7.2.3: Darstellung von Enthalpiedifferenzen im T-s-Diagramm

Die Fundamentalgleichung ergibt für $dp = 0$ ($p = const.$):

$$T\,ds = dh - v\,\underbrace{dp}_{=0}$$

$$\Delta h = \int_1^2 T\,ds \quad \text{bei p = const.}$$

e) Vergleich verschiedener Prozeßverläufe (Expansion)

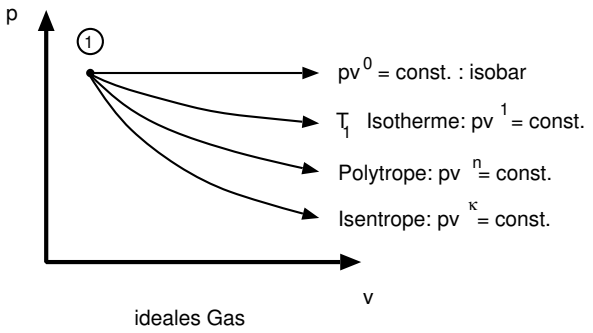
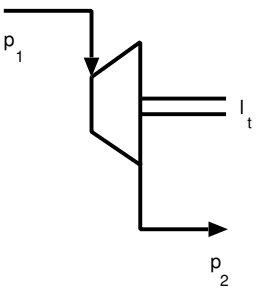
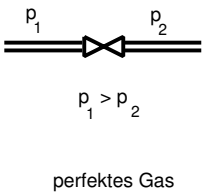


Abbildung 7.2.4: Prozeßverläufe

Vergleich eines Arbeitsprozesses mit der Drosselung eines idealen Gases:

Isentroper Prozeß mit Arbeitsleistung	adiabate Drosselung
$p_1 > p_2$	$p_1 > p_2$
$T_2 < T_1$; $T \searrow$	$T_2 = T_1$
Gewinn l_t	
$ds = 0$	$\Delta s > 0$





perfektes Gas

f) Isentroper Wirkungsgrad von Verdichtern und Turbinen

Wir bilanzieren zunächst eine Turbine:

$$l_{t\,12} + \underbrace{q_{12}}_{=0} = h_2 - h_1 + \underbrace{\frac{\Delta w^2}{2}}_{=0} + g\,\underbrace{\Delta z}_{=0}$$

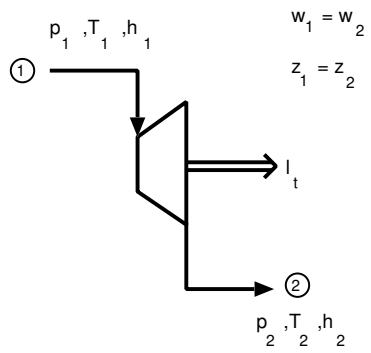


Abbildung 7.2.5: Bilanz um eine Turbine

$$l_{t\,12} = h_2 - h_1 \quad ; \quad l_t < l_{t\,rev}$$

Definition: isentroper Turbinenwirkungsgrad

$$\boxed{\eta_{ST} = \frac{l_{t\,12}}{(l_{t\,12})_{rev}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2\,rev} - h_1}} < 1 \tag{7.16}$$

Sonderfall: perfektes Gas

$$\eta_{ST} = \frac{T_2 - T_1}{T_{2\,rev} - T_1} \quad ; \quad \frac{T_{2\,rev}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Definition: isentroper Verdichterwirkungsgrad

$$\boxed{\eta_{SV} = \frac{(l_{t\,12})_{rev}}{l_{t\,12}}} < 1 \tag{7.17}$$

$$l_{t\,12} > (l_{t\,12})_{rev}$$

Merke: Für einen Wirkungsgrad gilt immer $\eta < 1$

g) Ausgleichsprozesse

Im Folgenden betrachten wir Ausgleichsprozesse zwischen zwei Teilsystemen. Das Gesamtsystem ist dabei adiabat, d. h. es gilt $dQ = 0$.

- Druckausgleich

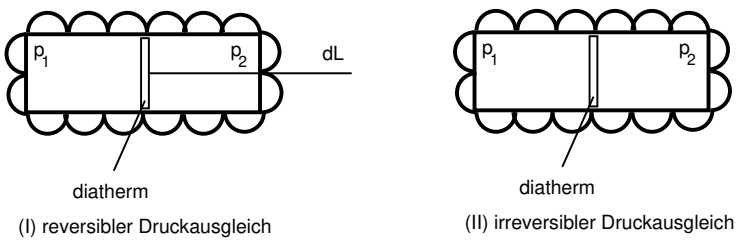


Abbildung 7.2.6: Druckausgleich

$$dL_{rev} = - \underbrace{p_1\, dV_1}_{\text{Arbeit Teilsystem 1}} - p_2\, dV_2$$

$$\begin{aligned} dV &= 0 \\ dV &= dV_1 + dV_2 \\ dV_2 &= -dV_1 \end{aligned}$$

$$dL = -(p_1 - p_2)\, dV_1 = -\Delta p\, dV_1$$

$$dL = -\Delta p\, dV_1 + dL_{diss}$$

linker Fall	rechter Fall
reversibel	irreversibel
$dL_{diss} = 0$	$dL = 0$
$dL = dU = -\Delta p\, dV_1$	$dL_{diss} = +\Delta p\, dV_1$
Änderung von U	$dU = 0$
$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$

- Temperaturausgleich durch Wärmeübertragung
  Ein Wärmestrom setzt immer ein Temperaturgefälle voraus.
  Fourier: empirisches Gesetz der Wärmeleitung

$$\dot{Q} = -\lambda A \frac{dT}{dz} \tag{7.18}$$

  Wärme fließt in Richtung des Temperaturgefälles.

$$\begin{aligned} \lambda &= \text{Wärmeleitfähigkeit in } \left[\tfrac{W}{m\,K}\right] \\ A &= \text{Austauschfläche} \\ z &= \text{Ortskoordinate} \end{aligned}$$

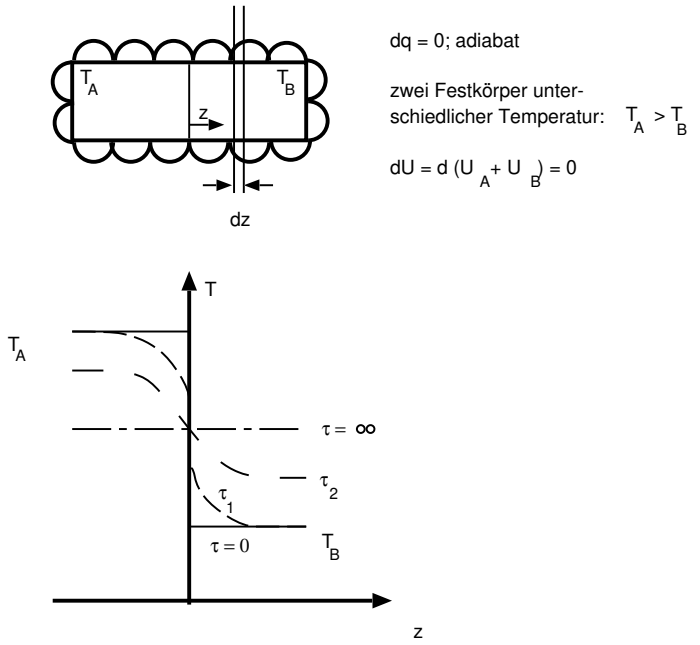


Abbildung 7.2.7: Temperaturausgleich und reale Temperaturprofile bei unterschiedlichen Zeiten τ

Wir betrachten zwei benachbarte Volumenelemente dV in einem der beiden Teilsysteme. Wir nehmen an, daß die Temperaturen $T + dT$ bzw. T in beiden Volumenelementen konstant sind, d. h. daß homogene differentielle Teilsysteme vorliegen.

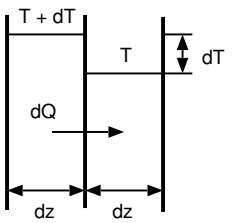


Abbildung 7.2.8: Differentielle Bilanzräume

Dann gilt für das adiabate Gesamtsystem:

$$dS = d_i S = dQ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + dT} \right) = dQ \, \frac{dT}{(T + dT)T} \quad ; \quad dT << T$$

$$\boxed{d_i S = dQ \, \frac{dT}{T^2}} \tag{7.19}$$

Wärmeleitung mit endlichen Temperaturgefällen bzw. Wärmeübertragung generell haben immer eine Entropieproduktion zur Folge.

Eine in ein (Teil-)System übertragene Wärmemenge Q_{12} ist nur dann mit den Methoden der "Gleichgewichtsthermodynamik" berechenbar, wenn T im Teilsystem homogen ist, d. h. wenn im Innern des Systems keine Temperaturgradienten infolge von Wärmeübergangsvorgängen auftreten.

Diese thermodynamische Modellvorstellung ist in Abb. 7.2.9 dargestellt.

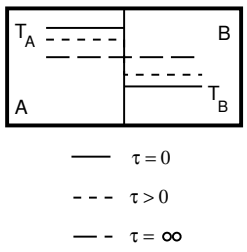


Abbildung 7.2.9: Thermodynamisches Modell des Wärmeaustausches

Anstelle realer Profile nimmt das thermodynamische Modell Treppenfunktionen an (vgl. Abb. 7.2.7). Bei strömenden Fluiden sind die Temperaturgradienten oft in sehr dünnen Schichten (sog. Grenzschichten) konzentriert, d. h. die Annahme einer Treppenfunktion ist gerechtfertigt.

Wenn T in den Teilsystemen konstant ist, liegt ein quasistatischer, d. h. reversibler Wärmeübergang vor. Irreversibilität tritt nur an der Grenze beider Systeme auf (Temperatursprung). Es folgt $\Delta_i S \to 0$ bei $\Delta T \to 0$.
Will man also gemäß dem Gesetz von Fourier $\left(\dot{Q} = -\lambda A \frac{dT}{dz}\right)$ eine endliche Wärmemenge bei verschwindenden Temperaturgradienten und damit bei verschwindender Entropieproduktion übertragen, so muß der Wert λA sehr groß werden.

$$\Delta T \to 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda A \to \infty$$

A = Wärmeaustauschfläche
λ = Wärmeleitfähigkeit

Große Wärmetauscherflächen A sind allerdings sehr teuer. Daher muß man in der Praxis immer einen akzeptablen Kompromiß zwischen A und ΔT finden.

Hinweis: In vielen Lehrbüchern findet man die Schreibweise $dQ_{rev} = T\, d_a S$

Vereinbarung: Verzicht auf die Schreibweise dQ_{rev}, d. h. eine Wärmezufuhr an ein System wird immer als quasistatisch vorausgesetzt.

h) Isentrope Strömungsprozesse idealer Gase

Strömungsprozesse wurden bereits in Kap. 5.7 behandelt. Die dort gemachten Aussagen sollen nachstehend durch Betrachtungen über die Entropie vervollständigt werden.

Der 1. Hauptsatz liefert für eine adiabate Strömung zwischen den Punkten 1 und 2 eines Strömungskanals (z. B. einer Düse):

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(w_2^2 - w_1^2\right) = 0$$

Für ein perfektes Gas kann man schreiben

$$h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$$

Im Falle einer reversiblen und somit isentropen Strömung gilt

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Damit kann man bei bekannten Werten T_1, p_1 und w_1 eine Geschwindigkeit errechnen, die sich aus einer Druckabsenkung auf p_2 ergibt.

$$w_2 = \sqrt{w_1^2 + 2\frac{\kappa}{\kappa-1}RT_1\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \tag{7.20}$$

Grenzfall: Konstanter Kanalquerschnitt
Aus der Kontinuitätsgleichung (5.6) $\dot{M} = \rho w A = \text{const.}$ folgt $\frac{w_2}{w_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$.

Aus der Bedingung isentroper Zustandsänderungen folgt: $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$.
Diese Bedingung ist mit (7.20) nur konsistent, wenn gilt $p_1 = p_2$.
Isentrope Strömungen in Kanälen konstanten Querschnitts verlaufen daher isobar.

Wir betrachten nun den Ausfluß aus einem Druckbehälter unter der vereinfachenden Annahme konstanter ZG p_0, v_0, T_0 durch eine sich verjüngende Düse mit einem engsten Querschnitt e.

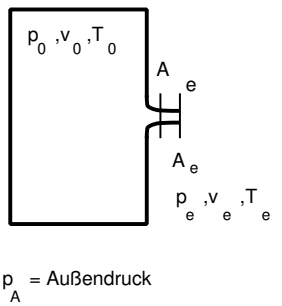


Abbildung 7.2.10: Ausfluß aus einem Druckbehälter

Im Innern des Druckbehälters gilt $w_0 \approx 0$. Für die Zustandsänderung von 0 bis zu einem beliebigen Querschnitt A gilt Gl. (7.20).

$$w = \sqrt{2\frac{\kappa}{\kappa-1} p_0 \, v_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}$$

Die Kontinuitätsgleichung liefert: $\dot{M} = Aw\rho = \text{const.}$

Mit der Isentropenbeziehung

$$\frac{v_0}{v} = \frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

ergibt sich nach Umformen

$$\dot{M} = A \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \sqrt{\frac{2p_0}{v_0}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \tag{7.21}$$

oder

$$\dot{M} = A\psi \sqrt{2\frac{p_0}{v_0}} \tag{7.22}$$

mit der Definition der Ausflußfunktion ψ

$$\psi = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \quad ,$$

die die Abhängigkeit der Ausflußmenge vom Druckverhältnis beinhaltet.

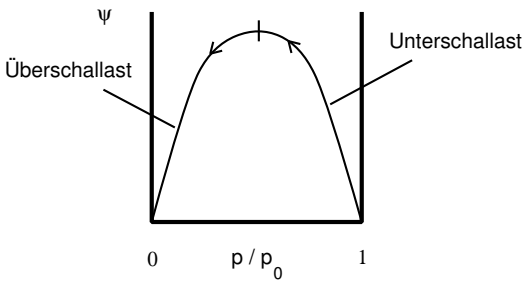


Abbildung 7.2.11: Ausflußfunktion bei $\kappa = const.$

Die Ausflußfunktion ist maximal für ein bestimmtes Druckverhältnis, das sog. kritische Druckverhältnis oder Laval-Druckverhältnis, das man leicht über

$$\frac{d\psi}{d\frac{p}{p_0}} = 0$$

berechnen kann.

Es ergibt sich

$$\frac{p_s}{p_0} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \tag{7.23}$$

Bei stationärer Strömung und konstanten Ruhegrößen p_0, v_0 gilt an jedem Querschnitt $A\psi =$ const.
Bei einer Düse, deren Querschnitt sich nach Abb. 7.2.10 stetig verjüngt mit einem engsten Querschnitt am Ende der Düse muß ψ in Richtung der Strömung stetig zunehmen und erreicht beim Laval-Druckverhältnis das Maximum.
Dies bedeutet: Der Druck im Austrittsquerschnitt einer Lavaldüse kann nie unter den Laval-Druck p_s sinken, auch wenn der Druck im Außenraum p_a beliebig klein ist.
Einsetzen von (7.23) in (7.20) ergibt die maximal erreichbare Geschwindigkeit; bei einer sich verjüngenden Düse, nämlich die isentrope Schallgeschwindigkeit.

$$w_s = \sqrt{2\frac{\kappa}{\kappa+1}\, p_0\, v_0} \tag{7.24}$$

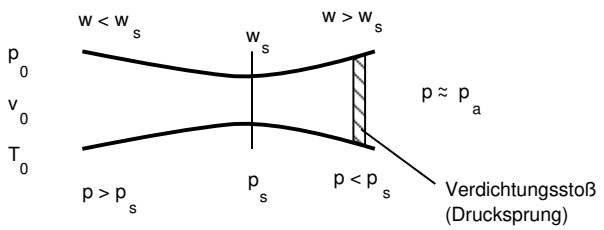
bzw. mit der Isentropenbeziehung $p_0\, v_0^\kappa = p_s\, v_s^\kappa$

$$w_s = \sqrt{\kappa\, p_s\, v_s} \tag{7.25}$$

Merke: Unterschreitet bei einer sich verjüngenden Düse der Außendruck p_a den Laval-Druck p_s, wird im engsten Querschnitt der Düse Schallgeschwindigkeit erreicht.

Beispiel: Bei einem Wert $\kappa = 1,4$ (Luft) beträgt das kritische Druckverhältnis $\frac{p_s}{p_0} = 0,53$

Hinweis: Erweitert man die sich verjüngende Düse um ein Diffusorteil, erreicht man Überschallgeschwindigkeit. Dabei fällt der Druck weiter ab und springt im hinteren Teil des Diffusors auf Umgebungsdruck in Form eines sog. Verdichtungsstoßes.



7.3 Anwendungen des 2.Hauptsatzes auf Energieumwandlungen

Ist Wärme vollständig in Arbeit umwandelbar?
Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir ein einfaches Beispiel einer isothermen Expansion eines Gases.

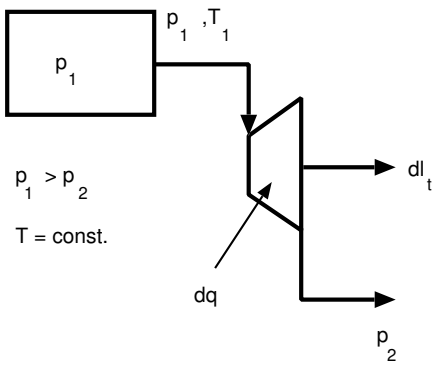


Abbildung 7.3.1: Isotherme Expansion

Ideales Gas: $dh = c_p\, dT, \quad dT = 0 \quad \rightarrow \quad dh = 0$
1. HS:

$$dq + dl_t = \underbrace{dh}_{=0} + \underbrace{d\left(\frac{w^2}{2} + gz\right)}_{=0}$$

$$dq = -dl_t$$

Ergebnis: q wird vollständig in l_t umgewandelt.

Änderung der Entropie:

$$ds = \frac{dh - v\, dp}{T} \quad , \quad dh = 0$$

$$\Delta s = R \ln \frac{p_1}{p_2} \rightarrow \quad \text{Entropiezunahme}$$

Der Vorgang hat also eine Entropiezunahme zur Folge und ist somit nur solange durchführbar, solange ein Prozeßgas vom Druckniveau p_1 zur Verfügung steht, d. h. der Vorgang ist nur einmal durchführbar und nicht wiederholbar.

Die Grundvoraussetzung für einen kontinuierlichen bzw. periodisch arbeitenden Prozeß ist die, daß das Arbeitsmedium wieder in den Ausgangszustand zurückgeführt werden muß, also einen Kreisprozeß durchläuft.

Als Beispiel für einen solchen Kreisprozeß betrachten wir den Carnot-Prozeß als Wärmekraftmaschine:

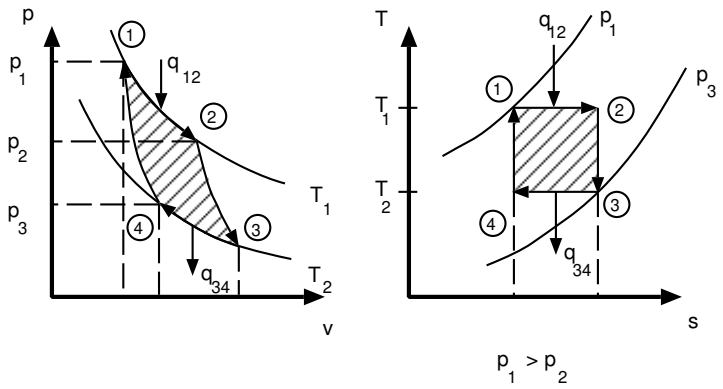


Abbildung 7.3.2: Carnot-Prozeß

- $1 \to 2$ isotherme Expansion mit Arbeitsgewinn:

$$l_{12} = -\int_1^2 p\,dv$$

$$q_{12} = \int_1^2 T\,ds = T\,(s_2 - s_1)$$

Das Ziel bei jedem rechtsläufigen Kreisprozeß (WKM) besteht nun darin, daß der Rückweg von $2 \to 1$ so gestaltet werden muß, daß ein Netto-Arbeitsgewinn übrigbleibt, d. h. es muß gelten:

$$\text{zugeführte Arbeit} < \text{gewonnene Arbeit}$$

Wahl im Falle des Carnot-Prozesses: weitere isentrope Expansion $2 \to 3$.

- $2 \to 3$:

$$l_{23} = -\int_2^3 p\,dv \quad , \quad q_{23} = 0$$

- $3 \to 4$ isotherme Kompression mit Wärmeabfuhr:

$$l_{34} = -q_{34} \quad , \quad l_{34} = -\int_3^4 p\,dv$$

$$q_{34} = \int_3^4 T\,ds$$

- $4 \to 1$ isentrope Kompression:

$$q_{41} = 0 \quad , \quad l_{41} = -\int_4^1 p\,dv$$

Die Nettoarbeit im p-v-Diagramm entspricht der von den Kurven der Zustandsänderungen eingeschlossenen Fläche.
Die insgesamt zugeführte Wärme kann nicht vollständig in Arbeit umgesetzt werden, auch bei reversiblen Prozessen nicht!
Warum?

Wärmezufuhr bedeutet Entropiezufuhr. Beim Carnot-Prozeß beispielsweise, wird bei der isothermen Expansion von $1 \to 2$ Wärme zugeführt. Um bei einem Kreisprozeß einer periodisch arbeitenden Maschine = Wärmekraftmaschine (WKM) wieder in den Ausgangszustand 1 zurückzukommen, muß die gleiche Menge Entropie wieder abfließen, die zugeflossen ist.
Die Entropie kann aber nur in Form von Wärme aus dem System abfließen!
Arbeit ist nicht mit einem Entropiestrom über die Systemgrenzen verknüpft! Also muß aus einer WKM stets Wärme abgeführt werden.

In Arbeit umgesetzte Wärme:

$$-l = \mid q_{12} \mid - \mid q_{34} \mid$$

Dies folgt auch aus der Gesamtbilanz des Kreisprozesses:

$$1 \to (2,3,4) \to 1 \quad , \quad \Delta U = 0$$

$$\sum_i (q_i + l_i) = 0$$

$$l_{12} + q_{12} + l_{23} + l_{34} + q_{34} + l_{41} = 0$$

$$l = l_{12} + l_{23} + l_{34} + l_{41}$$

$$= -(q_{12} + q_{34})$$

$$\boxed{\mid l \mid = \mid q_{zu} \mid - \mid q_{ab} \mid} \tag{7.26}$$

Aus der Notwendigkeit der Entropieabfuhr mit Wärme ergibt sich die

4. Formulierung des 2. Hauptsatzes (Max Planck 1879):
Es ist unmöglich eine periodisch funktionierende Maschine zu bauen, die weiter nichts bewirkt, als das Heben einer Last (Synonym für Arbeit) und die Abkühlung eines Wärmespeichers.
(Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art)

Sind die Teilprozesse eines Kreisprozesses irreversibel, wird noch zusätzlich Entropie erzeugt, die ebenfalls abzuführen ist.

Entropiebilanz für einen Kreisprozeß:

$$ {}_a\dot{S}_{zu} + {}_i\dot{S} = {}_a\dot{S}_{ab} \tag{7.27} $$

Somit gilt:

$$ \mid q_{ab} \mid_{irr} \quad > \quad \mid q_{ab} \mid_{rev} $$

Damit folgt aus Gleichung (7.26):

$$ \mid l \mid_{irr} \quad < \quad \mid l \mid_{rev} $$

In einer WKM wird bei reversiblen Teilprozessen die maximal mögliche Arbeit gewonnen.

Reversible WKM bedeutet:

- keine dissipierte Arbeit in Arbeitsmaschinen (Turbinen, Verdichter)
- Wärmeübergang bei $\Delta T \to 0$, d. h. verschwindende Temperaturdifferenzen $(\lambda A \to \infty) =$ reversibler Wärmeübergang vom Wärmespeicher zum Arbeitsmedium

Der Wirkungsgrad einer WKM nach Abb. 7.3.3 wird allgemein (sowohl im reversiblen als auch im irreversiblen Fall) wie folgt definiert:

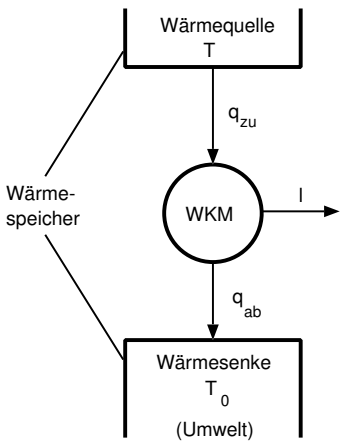


Abbildung 7.3.3: Allgemeines Schema einer WKM

$$ \mid l \mid = \mid q_{zu} \mid - \mid q_{ab} \mid $$

Definition: thermischer Wirkungsgrad einer WKM

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\mid l \mid}{\mid q_{zu} \mid} \tag{7.28}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{\mid q_{ab} \mid}{\mid q_{zu} \mid}} \tag{7.29}$$

Es gilt immer: $\eta < 1$
Die reversible WKM hat den höchsten Wirkungsgrad, aber auch dieser liegt deutlich unter 1, da q_{ab} nicht um Größenordnungen kleiner ist als q_{zu}.

Sonderfall: Reversible WKM, die bei konstanten Temperaturen Wärme aufnimmt (T = const.) und abgibt (T_0 = const.).
Für T = const. folgt aus $dq = T\, d_a s$:

$$\begin{aligned} q &= T\,\Delta s \\ q_{zu} &= T\,\Delta s_{zu} \\ q_{ab} &= T_0\,\Delta s_{ab} \end{aligned}$$

Kreisprozeß: $\Delta s_{ab} = \Delta s_{zu}$

$$\frac{\mid q_{ab} \mid}{\mid q_{zu} \mid} = \frac{T_0 \mid \Delta s \mid}{T \mid \Delta s \mid} = \frac{T_0}{T}$$

Den Wirkungsgrad einer WKM, die zwischen zwei Wärmespeichern konstanter Temperatur arbeitet und Wärme bei diesen konstanten Temperaturen aufnimmt und abgibt, bezeichnet man als Carnot-Wirkungsgrad η_C.

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_0}{T}} \tag{7.30}$$

$$\begin{aligned} T &= \text{obere Temperatur (Quelle)} \\ T_0 &= \text{untere Temperatur (Senke)} \end{aligned}$$

Gl. (7.30) gilt unabhängig von der Art des Prozesses. Eine ideale WKM mit $\eta \to 1$ ist unmöglich; dann müßte nämlich $T \to \infty$ bzw. $T_0 \to 0$ gehen. Dies ist zumindest technisch unmöglich.

Beispiel: $\underbrace{T_0 = 293\,K\,, \quad T = 800\,K}_{\eta_C = 63\,\%}$

7.4 Die Entropiebilanz

Das allgemeine Schema einer Bilanz wurde in Kapitel 5.2 behandelt. Wir wenden dies nun auf die Entropie an und erhalten:

$$\frac{dS_K}{d\tau} = {}_a\dot{S}_{zu} - {}_a\dot{S}_{ab} + {}_i\dot{S} \quad ; \quad {}_i\dot{S} \geq 0 \tag{7.31}$$

Sonderfall: Die Entropiebilanz eines stationären Fließprozesses für $\dot{M} = \text{const.}$

$$\frac{dS_K}{d\tau} = 0$$

S_K = Entropie des Kontrollraums

Wärmeaustausch $\dot{S}_Q = \int\limits_A \frac{d\dot{Q}}{T}$; A = Austauschfläche

${}_a\dot{S}$

Stoffstrom: $\dot{M}s$

${}_i\dot{S} \rightarrow$ Irreversibilitäten

$${}_a\dot{S} = \underbrace{\sum_k \dot{M}_k\, s_k}_{\text{Entropie der Stoffströme}} + \underbrace{\sum_j \int \left[\frac{d\dot{Q}}{T}\right]_j}_{\text{Entropie der Wärmeströme}}$$

Die Entropiebilanz eines stationär durchflossenen Kontrollraums kann man somit wie folgt formulieren:

$$\boxed{\sum_{Austritt} \dot{M}_k\, s_k = \sum_{Eintritt} \dot{M}_j\, s_j + \sum_l \left[\int_A \frac{d\dot{Q}}{T}\right]_l + {}_i\dot{S}} \tag{7.32}$$

Zur konkreten Auswertung von Gl. (7.32) muß der Verlauf des Wärmestroms $\dot{Q}$ und der Temperatur T des jeweiligen Wärmespeichers (= wärmeabgebendes bzw. wärmeaufnehmendes Medium) längs der Wärmeaustauschfläche A (=Systemgrenze) bekannt sein.

In den meisten Fällen kann man jedoch davon ausgehen, daß Wärmequellen oder -senken als Wärmespeicher konstanter Temperatur betrachtet werden können. Dies gilt insbesondere für technische Brennräume.

Mit T = const. ergibt sich aus Gl. (7.32):

$$\sum_{Austritt} \dot{M}_k\, s_k = \sum_{Eintritt} \dot{M}_j\, s_j + \sum \left[\frac{\dot{Q}}{T}\right]_l + {}_i\dot{S} \tag{7.33}$$

Kapitel 8

Thermische und kalorische Zustandsgleichungen von einphasigen Fluiden

Bisher wurden zwei einphasige Fluide diskutiert:

- ideales Gas

$$pV = n\mathbf{R}T \quad \text{bzw.} \quad pV = mRT$$

$$R = \frac{\mathbf{R}}{M} = \text{ individuelle Gaskonstante}$$

- ideale inkompressible Flüssigkeit

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{\rho} = \text{const., d. h.} \quad v \neq f(T,p) \\ dv &= 0 \end{aligned}$$

Diese beiden Gleichungen stellen Grenzfälle des allgemeinen Verhaltens realer Fluide dar.
Mit der Kenntnis der Zustandsgröße Entropie sind wir nunmehr in der Lage im Folgenden zunächst einen allgemeingültigen Zusammenhang zwischen kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen abzuleiten und diesen dann auf diese beiden Grenzfälle anzuwenden.

8.1 Allgemeiner Zusammenhang zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung

Allgemein gültige Herleitung für alle Fluide:

$$S(T,p) \quad \rightarrow \quad \text{totales Differential}$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \tag{8.1}$$

$$h(T,p) \rightarrow \quad \text{totales Differential}$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \tag{8.2}$$

Es gilt stets die Fundamentalgleichung:

$$ds = \frac{dh - v\,dp}{T} = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}\,dp$$

Mit Gleichung (8.2) folgt:

$$ds = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp\right] - \frac{v}{T}\,dp$$

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp$$

Vergleich mit (8.1) :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right]$$

Für totale Differentiale gilt der Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial p\,\partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial p}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \frac{v}{T}\right]_p = \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 h}{\partial p\,\partial T}\right) + \frac{1}{T^2}v - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T\,\partial p}\right)$$

$$\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \tag{8.3}$$

Analog folgt mit $u(T,v)$ und $ds = \frac{(du+p\,dv)}{T}$:

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p} \tag{8.4}$$

Die Gleichungen (8.3) und (8.4) sind allgemein für alle Fluide gültig.

8.2 Ideale Gase und inkompressible Flüssigkeiten

Ideales Gas:

$$v = \frac{RT}{p}$$

Einsetzen in (8.3):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\frac{R}{p}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} - \frac{TR}{p} = 0$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0} \tag{8.5}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0} \tag{8.6}$$

für ideale Gase

Es gilt somit für ein ideales Gas exakt:

$$dh = c_p(T)\,dT \tag{8.7}$$

$$du = c_v(T)\,dT \tag{8.8}$$

bzw. bei der Verwendung molarer Größen:

$$\bar{H} = \frac{H}{n} = \frac{mh}{n} = Mh \tag{8.9}$$

mit M = Molmasse in $\left[\frac{kg}{kmol}\right]$

$$\overline{U} = \frac{U}{n} = \frac{mu}{n} = Mu \tag{8.10}$$

$\overline{H}, \overline{U}$ = molare Größen in $\left[\frac{kJ}{kmol}\right]$

$$\overline{C}_p = Mc_p \tag{8.11}$$

$$\overline{C}_v = Mc_v \tag{8.12}$$

$$\boxed{\overline{C}_p - \overline{C}_v = \mathbf{R}} \tag{8.13}$$

Ideale Gase können in gewissen Zustandsbereichen als perfekte Gase aufgefaßt werden.

$$c_p, c_v \neq f(T) \quad ; \quad \frac{c_p}{c_v} = \kappa$$

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1) = \frac{R}{\kappa - 1}(T_2 - T_1) \tag{8.14}$$

$$h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1) = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}(T_2 - T_1) \tag{8.15}$$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{8.16}$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{8.17}$$

<u>Sonderfall:</u> inkompressible Flüssigkeit
Mit $dv = 0$ folgt aus (8.3):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}_{=0} = v$$

$$dh = c_p\, dT + v\, dp \tag{8.18}$$

$$du = c_v\, dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \underbrace{dv}_{=0} = c_v\, dT$$

Andererseits ist $h = u + pv$

$$dh = du + d(pv) = c_v\, dT + p \underbrace{dv}_{=0} + v\, dp \tag{8.19}$$

Vergleich von (8.18) und (8.19) ergibt für eine inkompressible Flüssigkeit:

$$c_v = c_p = c \tag{8.20}$$

Somit gilt:

$$dh = c\, dT + v\, dp \tag{8.21}$$

$$du = c\, dT \tag{8.22}$$

c = spezifische Wärmekapazität der inkompressiblen Flüssigkeit

Hinweis: Natürlich ist die Dichte von Flüssigkeiten eine - wenn auch schwache - Funktion der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen kann man aber in sehr guter Genauigkeit mit den Gleichungen (8.18) und (8.19) rechnen.

Kapitel 9

Kreisprozesse mit perfekten Gasen

Kontinuierlich arbeitende Wärmekraftmaschinen (WKM), Wärmepumpen (WP) und Kältemaschinen setzen Kreisprozesse voraus, da das Arbeitsmedium entsprechend dem zweiten Hauptsatz immer wieder in den Ausgangszustand zurückgebracht werden muß.

Es gelten die bekannten Gleichungen:

$$\sum (q_{ik} + l_{t\,ik}) \;=\; 0 \quad \text{1. HS}$$

$$\sum (q_{ik} + l_{ik}) \;=\; 0$$

$$\text{Nutzarbeit:} \quad l_t \;=\; \sum l_{t\,ik} = -\sum q_{ik}$$

$$=\; \sum l_{ik}$$

Wirkungsgrad einer WKM gemäß Abb. 9.1:

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{l_t}{q_{zu}} \tag{9.1}$$

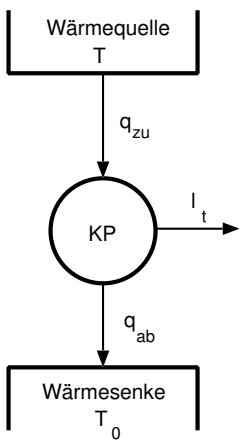


Abbildung 9.1: Allgemeines Schema einer Wärmekraftmaschine (WKM)

Der maximal mögliche Wirkungsgrad einer WKM ist der Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_0}{T} \tag{9.2}$$

Er gilt nur für den Fall, daß die Wärmen q_{zu} und q_{ab} bei konstanter Temperatur ($T = \text{const.}$) an das Kreislaufgas zugeführt bzw. vom Kreislaufgas abgeführt werden.

Reale Prozeßverläufe werden in der Thermodynamik durch idealisierte Prozesse beschrieben. Man nennt diese Vergleichsprozesse.
Einige dieser Vergleichsprozesse sollen im Folgenden behandelt werden.

9.1 Vergleichsprozesse

9.1.1 Wärmekraft-Prozesse

a) Carnot-Prozeß (T-s-T-s)

Der Carnot-Prozeß besteht aus zwei Isothermen und zwei Isentropen und wurde bereits in Kap. 7 behandelt.

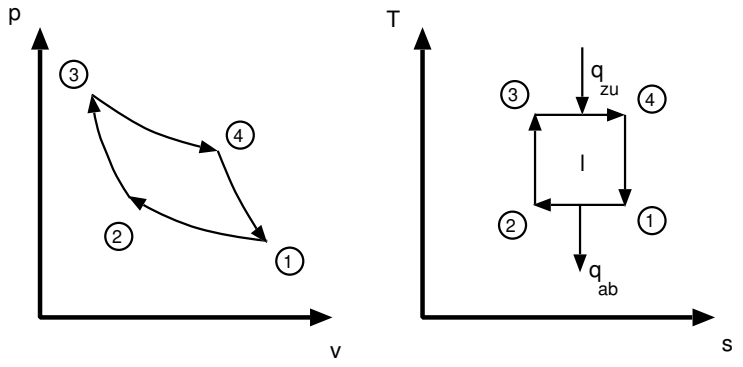


Abbildung 9.1.1: Carnot-Prozeß

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_3} \tag{9.3}$$

Die Realisierung eines Carnot-Prozesses ist nicht einfach, da isotherme Kompressions- und Expansionsprozesse technisch schwierig zu verwirklichen sind.

b) Stirling-Prozeß (T-v-T-v)

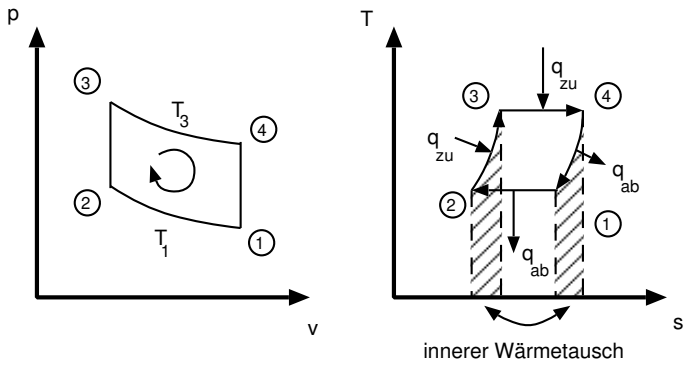


Abbildung 9.1.2: Stirling-Prozeß

Der Stirling-Prozeß besteht aus folgenden Prozeßschritten:

$1 \rightarrow 2$: isotherme Kompression
$2 \rightarrow 3$: isochore Erwärmung
$3 \rightarrow 4$: isotherme Expansion
$4 \rightarrow 1$: isochore Abkühlung

Eine mögliche technische Verwirklichung des Stirling-Prozesses ist in Abb. 9.1.3 dargestellt.

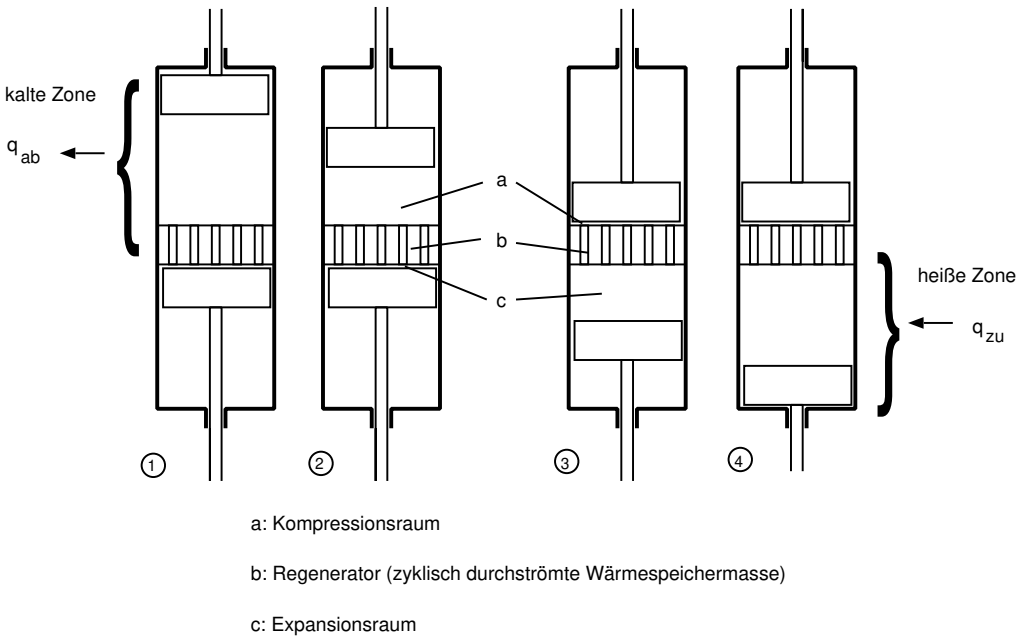


Abbildung 9.1.3: Technische Verwirklichung des Stirling-Prozesses

Ein wesentliches Kennzeichen dieses Prozesses ist der sog. innere Wärmeaustausch der beiden isochoren Prozeßschritte.

Zwischen den Zustandspunkten 2 und 3 sowie 4 und 1 werden näherungsweise (bei $c_p =$ const.) gleiche Wärmemengen zu- bzw. abgeführt und zwar zwischen jeweils identischen Anfangs- und Endtemperaturen ($T_4 = T_3\ , \quad T_1 = T_2$).
Die technische Verwirklichung dieses inneren Wärmeaustausches erfolgt in einer zyklisch durchströmten Speichermasse (Regenerator).

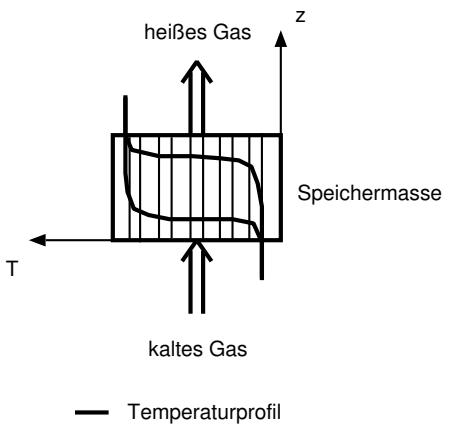


Abbildung 9.1.4: Regenerator

In der Speichermasse bildet sich ein Temperaturprofil aus, das idealerweise die Wärmeübertragung bei verschwindenden Temperaturdifferenzen ($\Delta T \to 0$) und somit reversibel ermöglicht.
Insgesamt gesehen wird somit wie beim Carnot-Prozeß auch beim Stirling-Prozeß nur während den beiden isothermen Prozeßschritten Wärme zu- oder abgeführt.
Der Wirkungsgrad bei idealem inneren Wärmeaustausch beträgt somit:

$$\eta_{St} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = \eta_C \tag{9.4}$$

c) Joule-Prozeß (Gasturbinenprozeß) (s-p-s-p)

Der Joule-Prozeß besteht aus zwei Isobaren und zwei Isentropen.

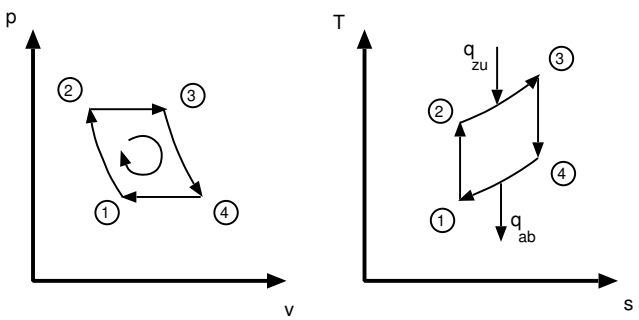


Abbildung 9.1.5: Joule-Prozeß

Der Joule-Prozeß ist der Vergleichsprozeß für Gasturbinenanlagen, Abb. 9.1.6.

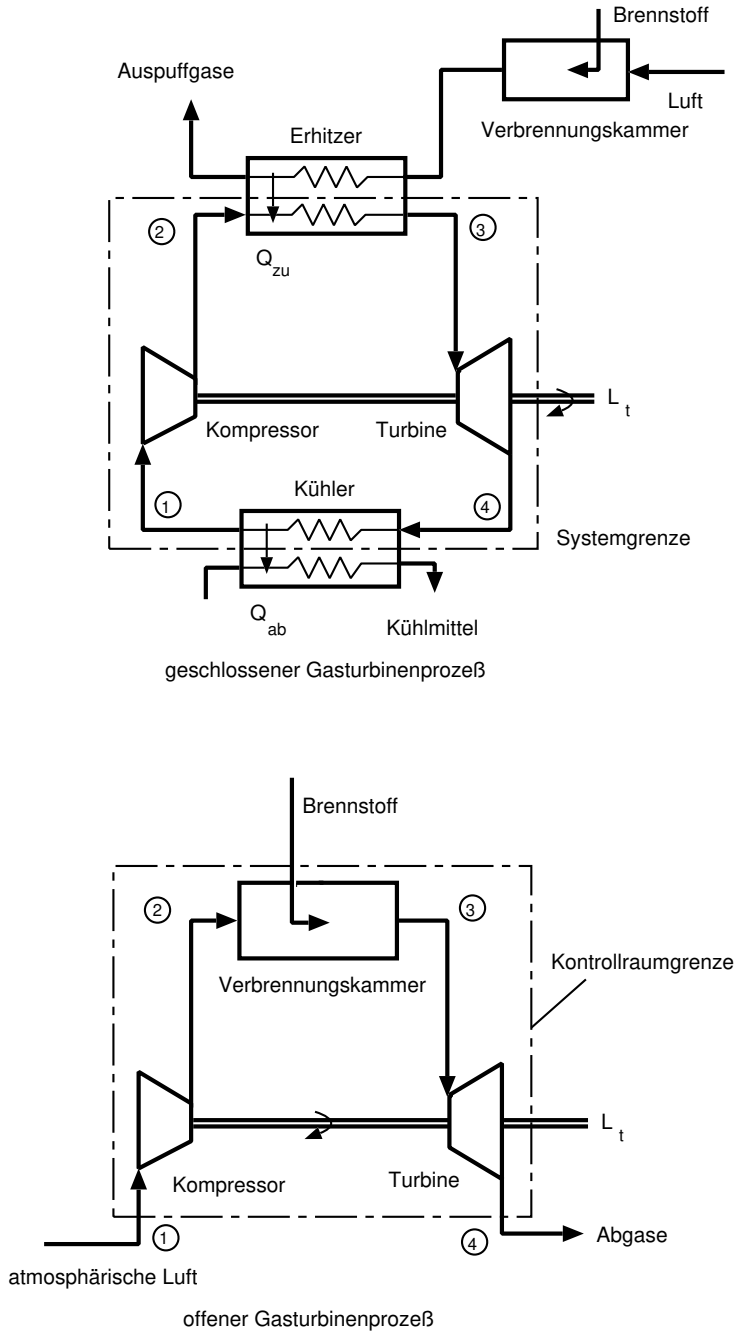


Abbildung 9.1.6: Technische Verwirklichung des Joule-Prozesses

Der Wirkungsgrad ergibt sich aus:

$$\eta_J = \frac{\mid l_{Turb} \mid - \mid l_{verd} \mid}{\mid q_{zu} \mid} = \frac{\mid q_{23} \mid - \mid q_{41} \mid}{\mid q_{23} \mid} = 1 - \frac{\mid q_{41} \mid}{\mid q_{23} \mid}$$

$$\eta_J = 1 - \frac{c_p(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} \quad \text{, (aus 1. HS: } q + l_t = \Delta h = c_p\,\Delta T)$$

$$\eta_J = 1 - \frac{T_1}{T_2}\frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{T_3}{T_4}$$

isentrope Zustandsänderung zwischen den Drücken p_1 und p_2

$$\rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

$$\eta_J = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad < \quad \eta_C \tag{9.5}$$

Beim Joule-Prozeß erfolgt die Wärmeübertragung nicht bei konstanter Temperatur (Abb. 9.1.7).

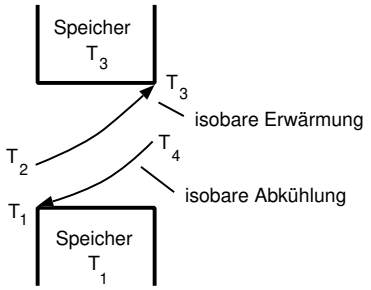


Abbildung 9.1.7: Wärmeübertragung beim Joule-Prozeß

Trotzdem ist auch beim Joule-Prozeß eine Erhöhung des Wirkungsgrades durch inneren Wärmetausch möglich (Abb. 9.1.8).

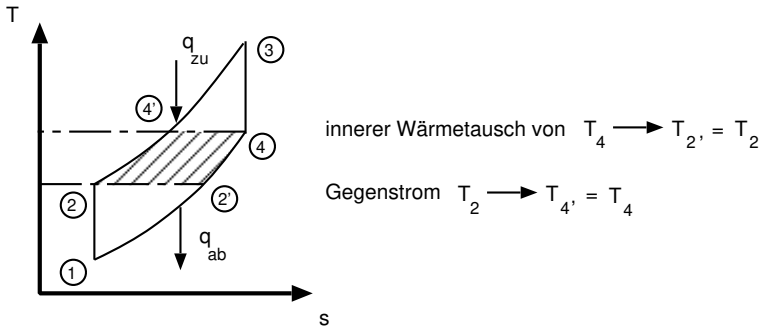


Abbildung 9.1.8: Innerer Wärmeaustausch beim Joule-Prozeß

Im Idealfall verschwindender Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung führt man $\mid q_{24'} \mid = c_p(T_4 - T_2)$ weniger Wärme zu.

$$\eta_{\text{J,iWA}} = 1 - \frac{\mid q_{2'1} \mid}{\mid q_{4'3} \mid} = 1 - \frac{c_p(T_2 - T_1)}{c_p(T_3 - T_4)}$$

$$= 1 - \frac{T_1 \frac{T_2}{T_1} - 1}{T_4 \frac{T_3}{T_4} - 1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{T_3}{T_4}$$

$$\eta_{\text{J,iWA}} = 1 - \frac{T_1}{T_4} \tag{9.6}$$

$$\eta_J < \eta_{\text{J,iWA}} < \eta_C$$

Die technische Realisierung eines Joule-Prozesses mit innerem Wärmeaustausch zeigt Abb. 9.1.9.

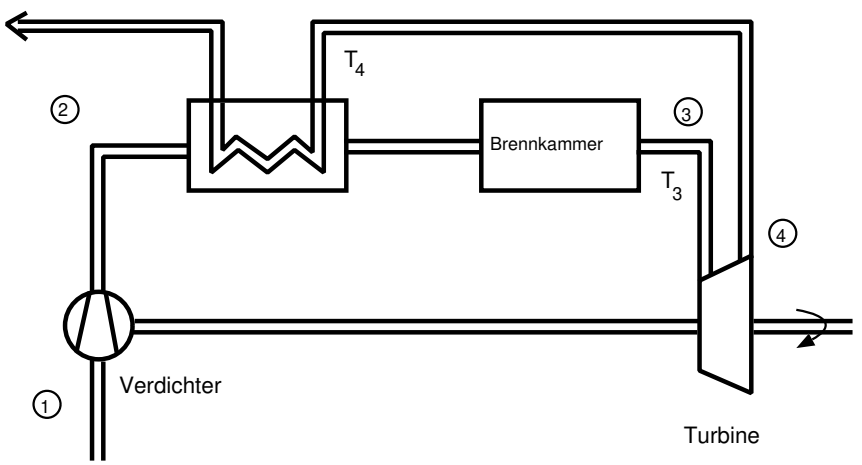


Abbildung 9.1.9: Offener Gasturbinenprozeß mit innerem Wärmeaustausch

d) Ericson-Prozeß (T-p-T-p)

Der Ericson-Prozeß besteht aus zwei Isothermen und zwei Isobaren.

Wie im Falle des Stirling-Prozesses erfolgt auch hier ein innerer Wärmeaustausch. Die Wärmen q_{zu} und q_{ab} werden somit bei konstanten Temperaturen übertragen.

Somit gilt:

$$\eta_{Er} = \eta_C \tag{9.7}$$

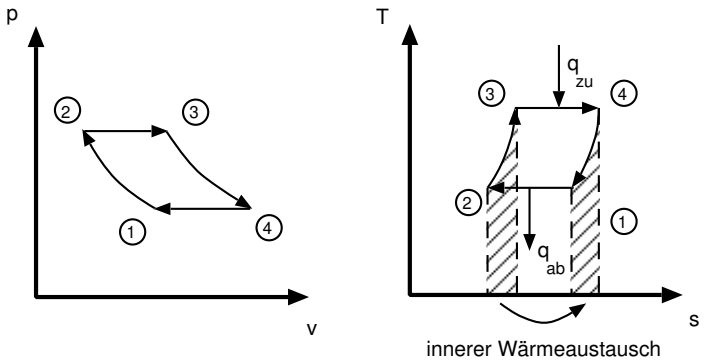


Abbildung 9.1.10: Ericson-Prozeß

e) Otto-Prozeß (s-v-s-v)

Den Arbeitsprozeß in einem Viertaktmotor kann man wie folgt beschreiben:

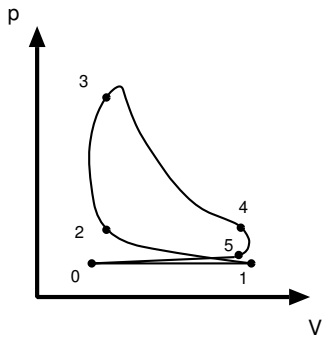


Abbildung 9.1.11: Viertaktmotor

$0 \to 1$: Ansaugen eines brennbaren Gemisches (1. Takt)
$1 \to 2$: Verdichtung (2. Takt)
$2 \to 3$: Verbrennung
$3 \to 4$: Expansion (3. Takt)
$4 \to 5$: Auspuffen (Ventilöffnung)
$5 \to 0$: Ausschieben der Verbrennungsgase (4. Takt)

Jede zweite Kurbelumdrehung entspricht dabei einem Arbeitshub.
Der ideale Vergleichsprozeß hierzu ist der Otto-Prozeß, der auf folgenden Annahmen basiert:

- Arbeitsstoff (Brenngas) bleibt unverändert als Kreislaufmedium
- Verbrennung = von Außen zugeführte Wärme
- Auspuffen = isochore Abkühlung

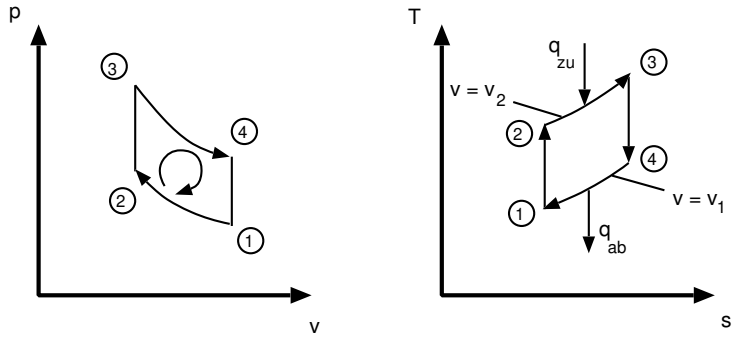


Abbildung 9.1.12: Otto-Prozeß

$$\eta_{Ot} = 1 - \frac{\mid q_{ab} \mid}{\mid q_{zu} \mid} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_J < \eta_C \tag{9.8}$$

f) Diesel-Prozeß (s-p-s-v)

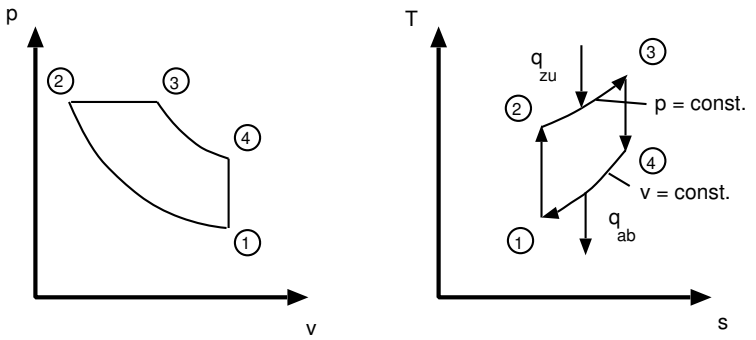


Abbildung 9.1.13: Diesel-Prozeß

Für den Diesel-Prozeß nimmt man während des Einspritzvorgangs eine isobare Verbrennung an $(2 \to 3)$.

9.1.2 Wärmepumpen/Kälteprozesse

$\to$ (linksläufige Prozesse)
Bei allen linksläufigen Prozessen muß Arbeit zugeführt werden.
Beispiel: Umkehrung des Carnot-Prozesses
Ein- bzw. Auskopplung von Wärme bei konstanter Temperatur.

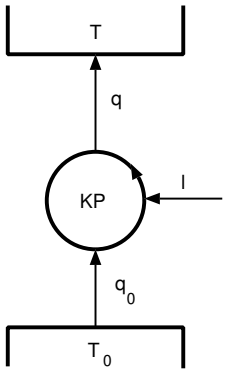


Abbildung 9.1.14: linksläufiger Prozeß

$$\text{1. HS:} \quad l + \mid q_0 \mid = \mid q \mid \tag{9.9}$$

$$\frac{\mid l \mid}{\mid q \mid} = \frac{\mid q \mid - \mid q_0 \mid}{\mid q \mid} = \frac{T - T_0}{T} \tag{9.10}$$

Man nutzt linksläufige Prozesse entweder als Wärmepumpe (WP) oder Kältemaschine:

- reversible Heizung (WP)
  $T_0 = T_U =$ Umgebungstemperatur
  Entzug von Wärme bei T_U und Abgabe bei höherer Temperatur T.

  Leistungsziffer: ε_{WP}

$$\varepsilon_{WP} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\mid q \mid}{l} > 1 \tag{9.11}$$

  Beispiel: Heizwärme von 100^oC ist zu erzeugen

$$WP \rightarrow T_U = T_0 = 293\,K \;\; (20^oC)$$

$$\varepsilon_{WP} = \frac{\mid q \mid}{l} = \frac{\mid q \mid}{\mid q \mid - \mid q_0 \mid} = \frac{T}{T - T_0}$$

$$\varepsilon_{WP} = \frac{373\,K}{80\,K} = 4,66$$

$$\mid q \mid = 4,66 \cdot l$$

  Alternative: Heizung durch Dissipation von l $\rightarrow$ Heizwärmeausbeute ist um den Faktor 4,66 geringer als bei WP

- Kältemaschine

  Der Prozeß ist identisch zur Wärmepumpe, läuft aber bei anderen Temperaturniveaus ab. Außerdem ist hier entsprechend dem veränderten Zweck (Nutzen) die Leistungsziffer anders zu definieren.

  Leistungsziffer: ε_K

$$\varepsilon_K = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\mid q_0 \mid}{l} = \frac{\mid q_0 \mid}{\mid q \mid - \mid q_0 \mid} = \frac{T_0}{T - T_0} > 1 \tag{9.12}$$

  Voraussetzung: q, q_0 bei $T = const.$ zu- bzw. abführen

  Beispiel: Ein Kühlraum soll auf $-10\,^oC$ gehalten werden. Die Wärme q_0 ist die bei $-10\,^oC$ dem Kühlraum entzogene Wärme (Kompensation für Wärmeverluste der Kühlraumwände). Die Wärme q soll bei $20\,^oC$ an die Umgebung abgegeben werden.

$$\varepsilon_K = \frac{\mid q_0 \mid}{l} = \frac{T_0}{T - T_0} = \frac{263\,K}{30\,K} = 8,8$$

Die sinnvollste Nutzung hochwertiger mechanischer oder elektrischer Energie ist die gleichzeitige Kühlung und Heizung, z. B. Kühlung einer Eisbahn und Erwärmung eines Schwimmbads.

Die Leistungsziffern $\varepsilon_K, \varepsilon_{WP}$ sind dann besonders hoch, wenn $T - T_0$, d. h. der "Temperaturhub", klein ist.

9.2 Polytrope Zustandsänderungen

Ein reversibel polytroper Prozeß (kurz polytroper Prozeß genannt) ist stets mit der Zu- bzw. Abfuhr von Wärme verbunden.
Er stellt somit einen in vielen Fällen realistischeren Prozeßweg als der reine isentrope oder isotherme Prozeß dar.
Der polytrope Prozeß ist durch folgende Gleichung (Prozeßweg) charakterisiert:

$$pv^n = \text{const.} \quad ; \quad \text{n} = \text{Polytropenexponent}$$

In jedem Punkt eines quasistatischen Prozeßweges gilt im Falle eines idealen Gases:

$$pv = RT$$

Für den Prozeßweg gilt weiterhin:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{n}{n-1}} \tag{9.13}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} \tag{9.14}$$

Entropieänderung eines reversibel polytropen Prozeßweges

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v}$$

$$v\,T^{\frac{1}{n-1}} = \text{const.}$$

$$v = \text{const.} \cdot T^{-\frac{1}{n-1}}$$

$$dv = -\text{const.} \cdot \frac{1}{n-1}\, T^{\left(-\frac{1}{n-1}-1\right)}\, dT$$

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{n-1} T^{-1}\, dT$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} - R\frac{1}{n-1}\frac{dT}{T}$$

$$c_p - c_v = R \quad ; \quad \frac{R}{c_v} = \kappa - 1 \quad ; \quad c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$$

$$ds = \frac{R}{\kappa-1}\frac{dT}{T} - R\frac{1}{(n-1)}\frac{dT}{T}$$

$$\boxed{ds = \frac{n-\kappa}{(\kappa-1)(n-1)} R\,\frac{dT}{T}} \tag{9.15}$$

reversibel polytroper Prozeß

$$\boxed{s_2 - s_1 = \frac{n-\kappa}{(\kappa-1)(n-1)} R\,\ln\frac{T_2}{T_1}} \tag{9.16}$$

$$\boxed{q_{\text{rev.pol.}} = \int_1^2 T\,ds = \frac{(n-\kappa)}{(\kappa-1)(n-1)} R\,(T_2 - T_1)} \tag{9.17}$$

1. HS: $l_{\text{rev.pol.}} = (u_2 - u_1) - q_{\text{rev.pol.}}$

$$u_2 - u_1 = c_v\,(T_2 - T_1) = \frac{R}{(\kappa-1)}(T_2 - T_1)$$

$$l_{\text{rev.pol}} = R\,(T_2 - T_1)\left[\frac{1}{\kappa - 1} - \frac{n - \kappa}{(\kappa - 1)(n - 1)}\right]$$

$$\boxed{l_{\text{rev.pol.}} = \frac{R}{n-1}\,(T_2 - T_1)} \tag{9.18}$$

technische Arbeit: $l_t = l + \Delta(pv)$

$$\boxed{l_{\text{t,rev.pol}} = \frac{nR}{n-1}\,(T_2 - T_1)} \tag{9.19}$$

$$\boxed{l_{\text{rev.pol}} = -\int_1^2 p\,dv = \frac{p_1\,v_1}{(n-1)}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]} \tag{9.20}$$

$$\frac{q_{12}}{l_{12}} = \frac{(n-\kappa)(n-1)}{(\kappa-1)(n-1)} = \frac{(n-\kappa)}{(\kappa-1)} \tag{9.21}$$

Kapitel 10

Eigenschaften reiner realer Stoffe und Zustandsdiagramme

10.1 Phänomenologie

Es existieren drei Aggregatzustände der Materie: fest (s); flüssig (l); gasförmig (= dampfförmig) (g).

Versuch: Wir heizen Wasser bei verschiedenen Drücken isobar (p = const.) und bei konstanter Heizleistung $\dot{Q}$ auf. Dabei beginnen wir jeden Versuch mit Eis bei $t < 0\,^oC$, also im festen Zustand. Die gemessenen Aufheizkurven sind Abb. 10.1.1 dargestellt.

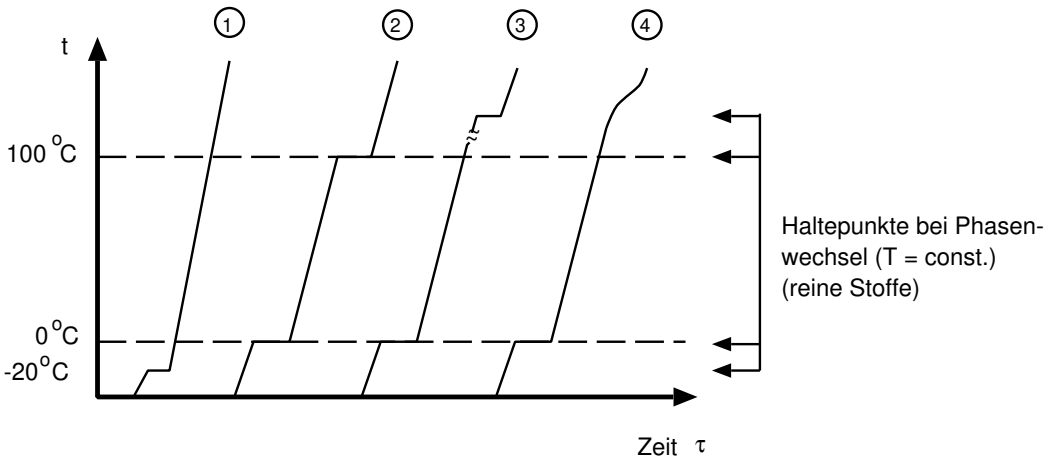
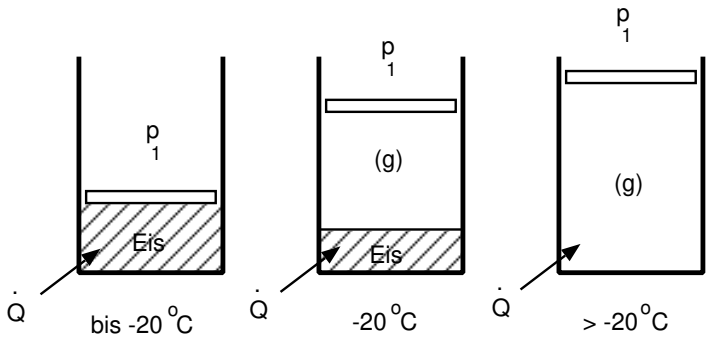


Abbildung 10.1.1: Aufheizkurven von Wasser bei verschiedenen Drücken

- 1: $p = 10^{-3}\,bar$ (Vakuum) $= 1\,mbar$

  Bei $-20\,^oC$ entsteht Wasserdampf. Die Temperatur bleibt konstant bis das letzte Eiskorn verschwunden ist: Das Eis sublimiert.
  Sublimation: Phasenwechsel $s \rightarrow g$



- 2: $p = 1\,bar$

  Bei $0\,^oC$ schmilzt das Eis.
  Schmelzen: Phasenwechsel $s \to l$; die Temperatur T bleibt konstant, bis das letzte Eis verschwunden ist (Schmelzpunkt).
  Bei $100\,^oC$ entsteht Dampf.
  Verdampfen: Phasenwechsel $l \to g$; $T =$ const. bis der letzte Wassertropfen verschwunden ist.

- 3: $p = 20\,bar$

  Schmelzpunkt $\approx 0\,^oC$
  Siedepunkt $= 212\,^oC$

- 4: $p = 250\,bar$

  Phasenwechsel $l \to g$ nicht mehr möglich: fluide Phase.

Kehrt man die Vorgänge bei gleicher Abkühlgeschwindigkeit um, erhält man Kurven, die mit den Aufheizkurven identisch sind.

Phasenwechsel	$g \to s$:	Desublimation (Desublimationspunkt)
	$l \to s$:	Erstarren (Gefrieren) (Gefrierpunkt)
	$g \to l$:	Kondensieren (Taupunkt)

Merke: Für reine Stoffe gilt bei konstantem Druck p:

Siedetemperatur	$=$	Tautemperatur
Schmelztemperatur	$=$	Erstarrungstemperatur
Sublimationstemperatur	$=$	Desublimationstemperatur

Bei den Haltepunkten ($T =$ const.) liegt ein sog. Phasengleichgewicht vor, z. B. $g \to l$:

$p, T =$ const. $\to$ 2 Phasen stehen im thermodynamischen Gleichgewicht, bis eine Phase vollständig verschwunden ist.

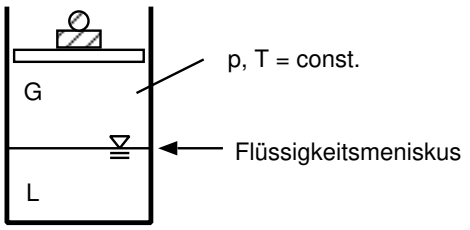


Abbildung 10.1.2: Phasengleichgewicht

Die Zustände im Phasengleichgewicht unterscheiden sich nur durch die Massen (Volumina) der einzelnen Phasen. Phasen unterscheiden sich vor allem durch die Dichten ρ und die Brechungsindizes (dadurch wird die Phasengrenze sichtbar!).

Zwischen 1 und 2 gibt es einen Zustand, in dem drei Phasen (s-l-g) im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Man nennt diesen Punkt Tripelpunkt.

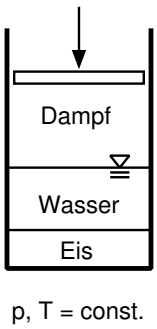


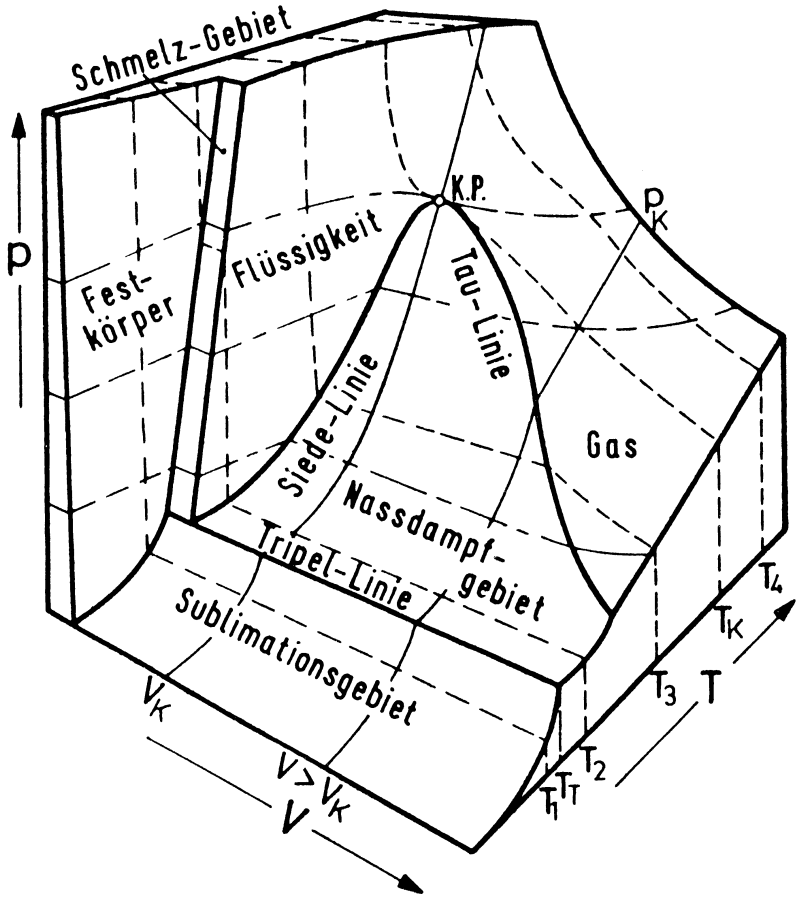
Abbildung 10.1.3: Dreiphasengleichgewicht am Tripelpunkt

Daten für H_2O: $p_{Tr} = 0,00611$ bar; $T_{Tr} = 273,16\,K$

Was passiert zwischen 3 und 4?
Dort wird ein Grenzdruck überschritten, oberhalb dessen nur noch eine fluide Phase existiert: Man nennt diesen Druck den kritischen Druck, bzw. den kritischen Punkt.
Kritische Daten für Wasser: $p_k = 220$ bar; $T_k = 374\,^oC$
Das am Beispiel von Wasser aufgezeigte Stoffverhalten ist für alle reinen Stoffe charakteristisch.

10.2 Zustandsdiagramme

Die Abb. 10.2.1 zeigt eine Zustandsfläche eines Stoffes im p-v-T-Raum. Hierin sind die in Kap. 10.1 geschilderten Beobachtungen zusammenfassend dargestellt. In der Praxis werden jedoch nahezu ausschließlich die Projektionen dieser Zustandsfläche in die p-v- oder p-T-Ebene benutzt.



Die thermische Zustandsfläche eines reinen Stoffes
(sog. Normalstoff, schematisch)

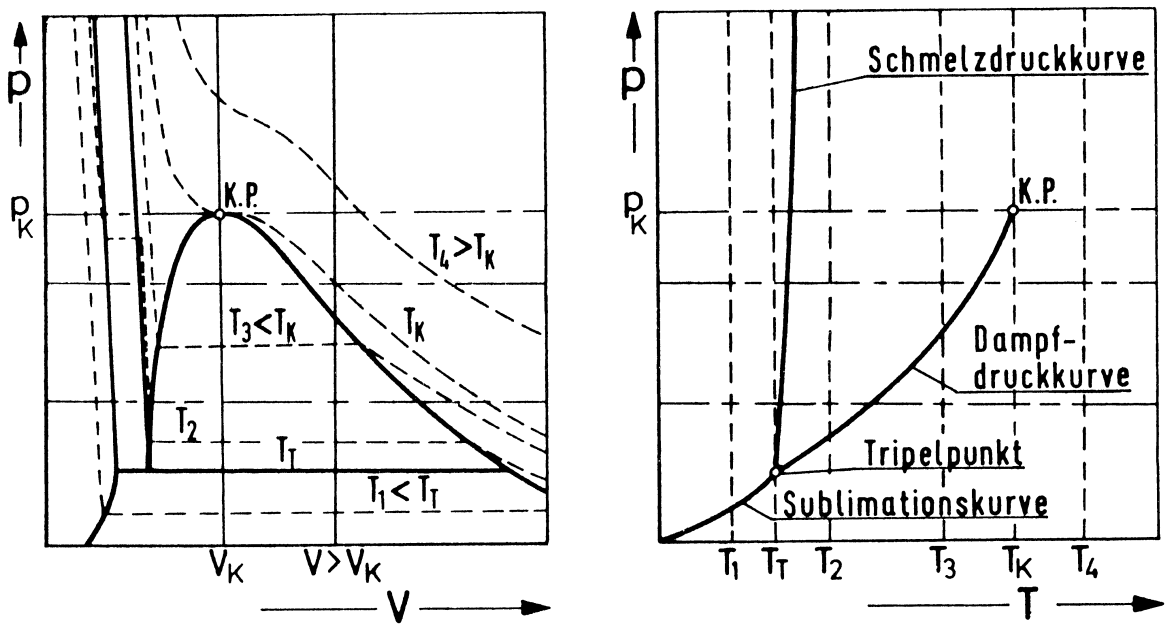


Abbildung 10.2.1: Die thermische Zustandsfläche eines reinen Stoffes (sog. Normalstoff, schematisch) und Projektionen in die p-V- und p-T-Ebene

Zur Charakterisierung der Materie bei Phasenübergängen benutzt man spezielle Bezeichnungen (Abb. 10.2.2).

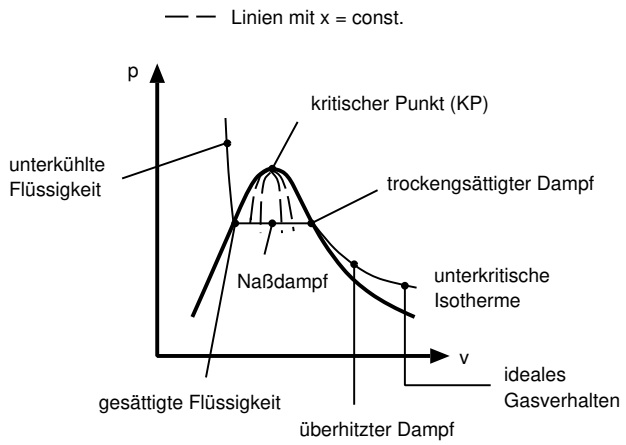


Abbildung 10.2.2: Bezeichnungen

Weiterhin gelten folgende Definitionen:

Dampf:	kondensierbares Gas
Gas:	stark überhitzter Dampf
Sättigung:	Synonym für Phasengleichgewicht
Naßdampf:	Gemisch aus zwei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Naßdampfgebiet existiert stets ein eindeutiger Zusammenhang zwischen p und T. Die Phasen haben aber unterschiedliche Massen (Abb. 10.2.3).

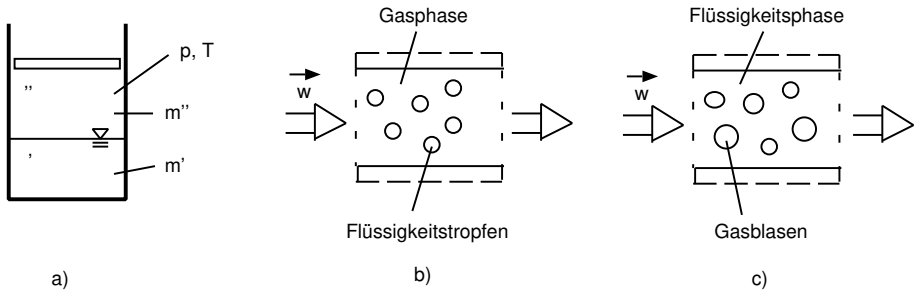


Abbildung 10.2.3: Phasengleichgewicht eines reinen Stoffes (Naßdampf)

Für die thermodynamische Modellvorstellung von Naßdampf ist es unerheblich, ob beide Phasen als ausgedehnte Phasen (Fall a) vorliegen oder ob in durchströmten Systemen die flüssige Phase in der Gasphase (Fall b) oder die Gasphase in der Flüssigphase dispergiert ist (Fall c).
In allen drei Fällen stehen beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht und unterscheiden sich lediglich durch ihre unterschiedlichen Massen.

Man bezeichnet mit dem Index ' die gesättigte Flüssigkeit und mit dem Index " den gesättigten Dampf. Es gilt: $m = m' + m''$

Definition:

$$\boxed{x = \frac{m''}{m' + m''}} \tag{10.1}$$

Dampfanteil
siedende Flüssigkeit: $x = 0$
gesättigter Dampf: $x = 1$

$$V = V' + V''$$

$$\boxed{V = m'v' + m''v''} \tag{10.2}$$

Spezifisches Volumen des Naßdampfes:

$$v = \frac{V}{m' + m''} = \frac{m'v'}{m' + m''} + \frac{m''v''}{m' + m''}$$

$$= (1 - x)\, v' + xv''$$

$$\boxed{v = v' + x(v'' - v')} \tag{10.3}$$

Im p-v-Diagramm können Kurven x = const. eingetragen werden
(Abb. 10.2.2).

Das in Abb. 10.2.1 dargestellte Verhalten zeigt jeder Stoff, allerdings in ganz unterschiedlichen Temperatur- und Druckbereichen.

In Abb. 10.2.4 ist ein p-T-Diagramm skizziert.

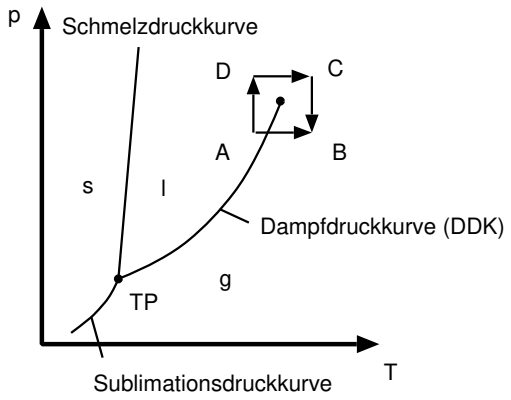


Abbildung 10.2.4: p-T-Diagramm und Zustandsänderung um den kritischen Punkt

Am kritischen Punkt (KP) gilt:

$$\rho' = \rho''$$

Ist der Druck größer als der kritische Druck ($p > p_k$) und die Temperatur größer als die kritische Temperatur ($T > T_K$), so spricht man von einem überkritischen Fluid.

Führt man unterhalb des kritischen Punktes von A nach B eine Zustandsänderung durch, tritt direkt an der Dampfdruckkurve eine sichtbare Phasenänderung auf, d.h. es existieren zwei Phasen bis die flüssige Phase vollständig verschwunden ist.

Führt man dagegen eine Zustandsänderung von $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B$ durch, so ist kein Phasenwechsel erkennbar.

In Abb. 10.2.5 sind einige Dampfdruckkurven realer Stoffe in ein p-T Diagramm eingezeichnet.

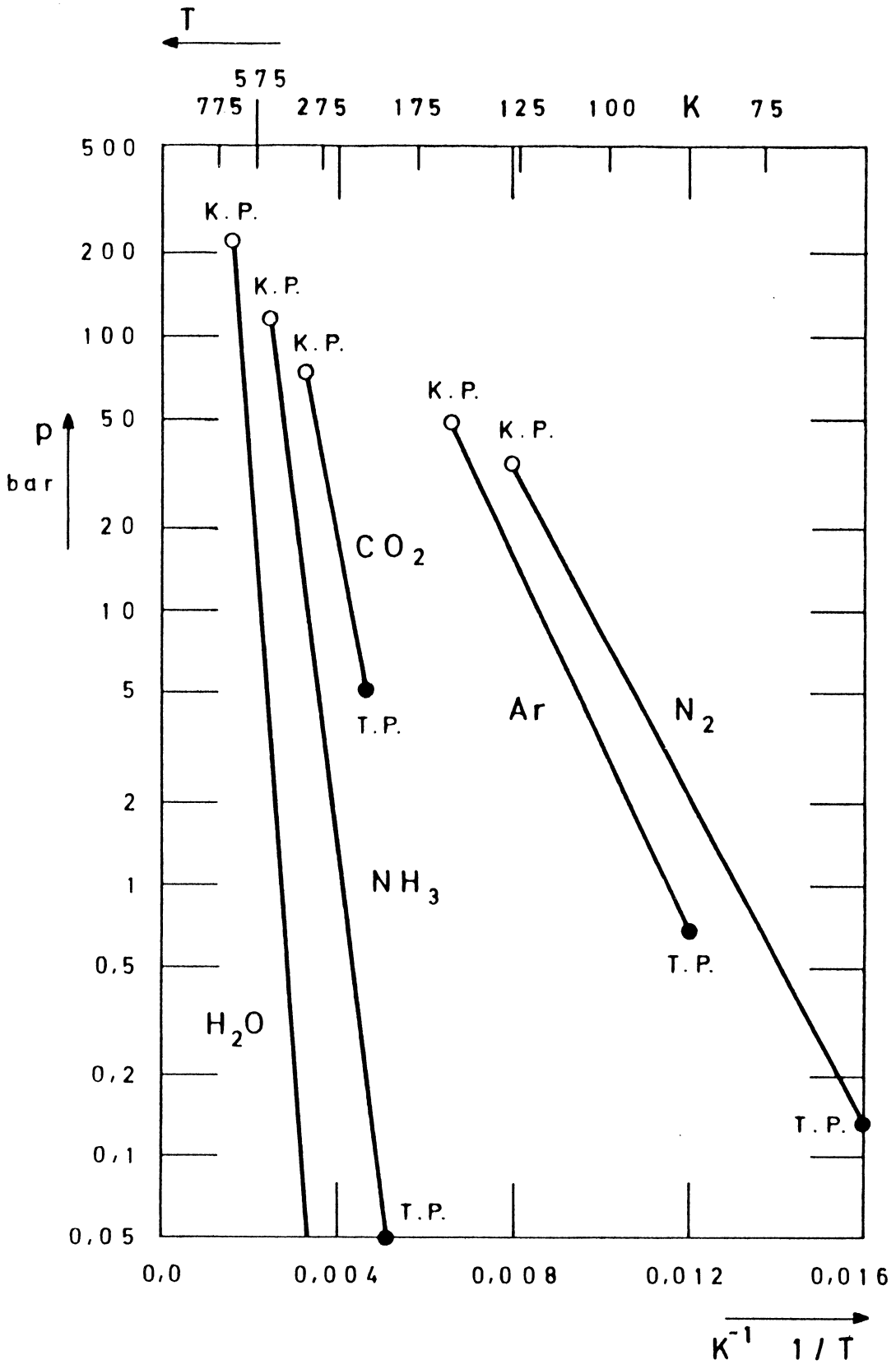


Abbildung 10.2.5: Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe im log p-1/T-Diagramm

Das p-h-Diagramm ist die bildliche Darstellung der kalorischen Zustandsgleichung $h(p,T)$.

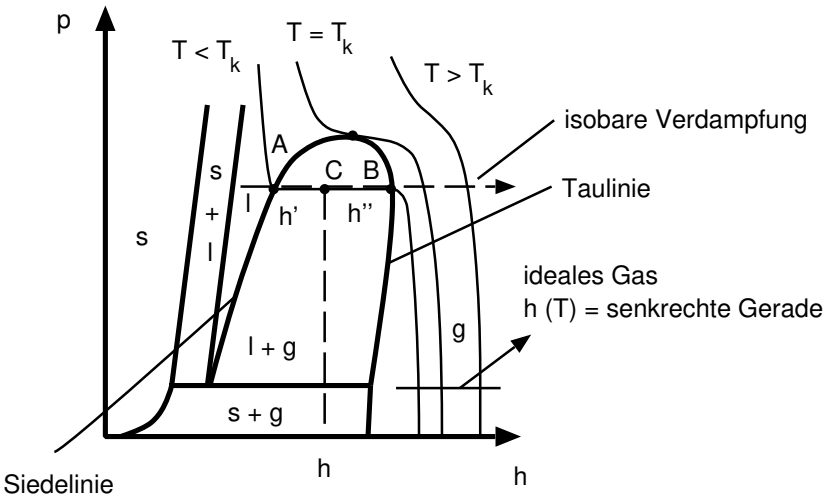


Abbildung 10.2.6: p-h-Diagramm

Definition:

$$h'' - h' = \Delta h_V \equiv r \tag{10.4}$$

Verdampfungsenthalpie

- Δh_V fällt mit steigender Temperatur
- Δh_V ist am kritischen Punkt (KP) gleich Null
- Isothermen einer inkompressiblen Flüssigkeit sind wegen $\Delta h = v_0 \, \Delta p \;;\; v_0 \neq f(p)$ steil ansteigende Geraden

Im Naßdampfgebiet (l-g) gelten folgende Zusammenhänge:

$$x = \frac{m''}{m' + m''}$$

$$H = m'h' + m''h''$$

$$h = \frac{H}{m} \quad ; \quad h = \frac{H}{m' + m''}$$

$$\boxed{h = h' + x(h'' - h')} \tag{10.5}$$

$$\boxed{\frac{h-h'}{h''-h'}=x} \quad ; \quad x=\frac{m''}{m'+m''}=\frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \tag{10.6}$$

Gesetz der abgewandten Hebelarme ("Hebelgesetz")

Zustandsänderung im p-v-Diagramm

Am Beispiel der isochoren Erwärmung eines Naßdampfes wird in Abb. 10.2.7 gezeigt, wie sich der Systemzustand ändert, wenn man die Taulinie, die Siedelinie und den kritischen Punkt überschreitet.

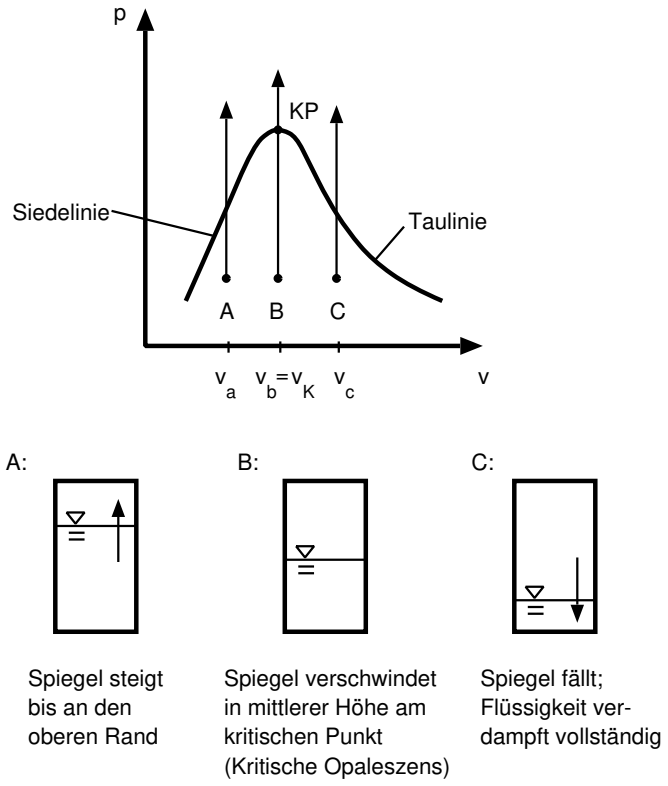


Abbildung 10.2.7: Zustandsänderungen im p-v-Diagramm bei isochorer Erwärmung

Besonderheiten des Wassers:

Im Gegensatz zu anderen Stoffen weist Wasser einige sehr bedeutsame Besonderheiten auf:

a) Schmelzdruckkurve ist nach links geneigt: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SDK} < 0$

Demonstration: langsames Absinken einer mit Gewicht belasteten Drahtschlinge in einem Eisblock (Abb. 10.2.8). Dieses Phänomen spielt z. B. beim Wandern von Gletschern eine entscheidende Rolle.

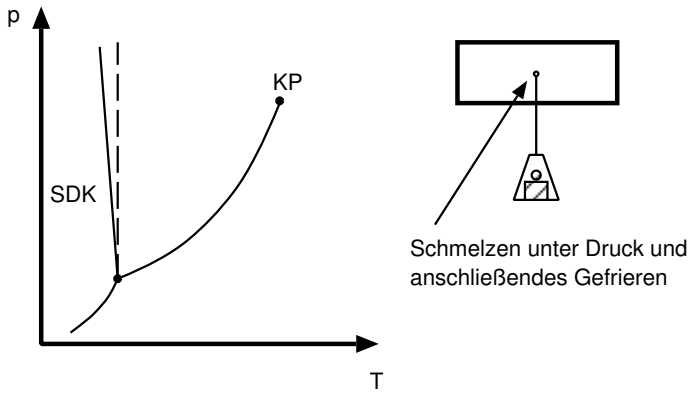


Abbildung 10.2.8: Schmelzen unter Druck

b) $\rho_l > \rho_s \rightarrow$ Eis schwimmt auf Wasser (Dichteanomalie)

c) Dichtemaximum von Wasser bei $4\,^oC$ und nicht bei Schmelztemperatur

Entropiediagramme:

- T-s-Diagramm (Abb. 10.2.9)
  Ebenso wie für die Enthalpie und das spezifische Volumen gilt:

$$\boxed{s = s' + x(s'' - s')} \tag{10.7}$$

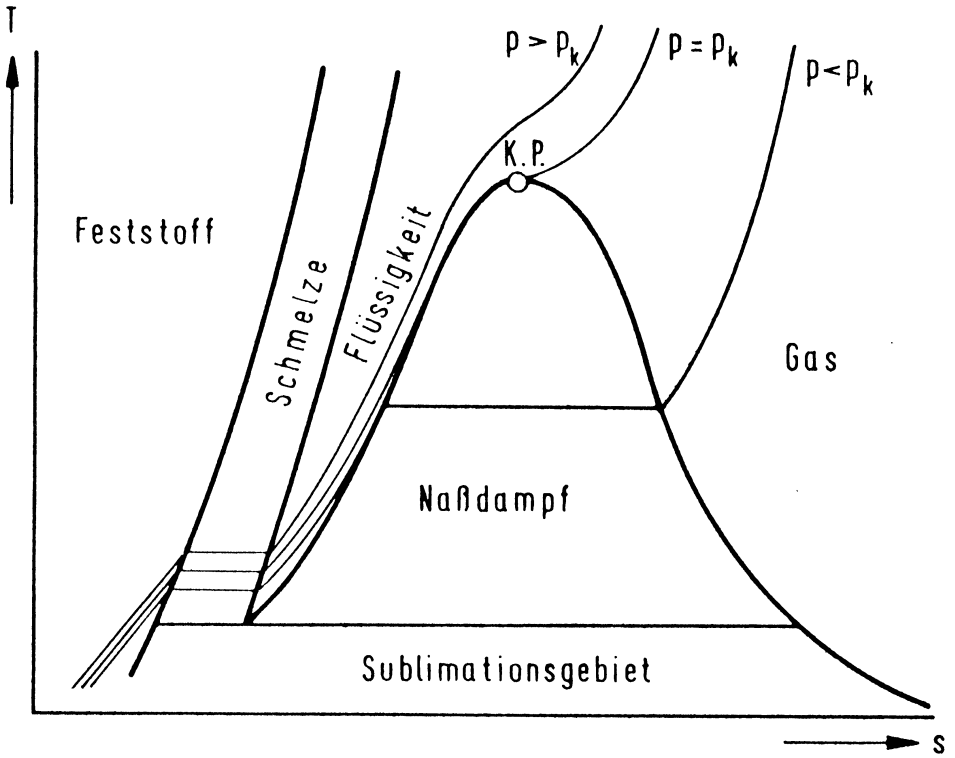
$$\boxed{x = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{s - s'}{s'' - s'}} \tag{10.8}$$

- h-s-Diagramm
  Das h-s-Diagramm ist die bildliche Darstellung der Fundamentalgleichung h(s,p).
  h-s-Diagramme nach Mollier sind in Abb. 10.2.10 dargestellt.

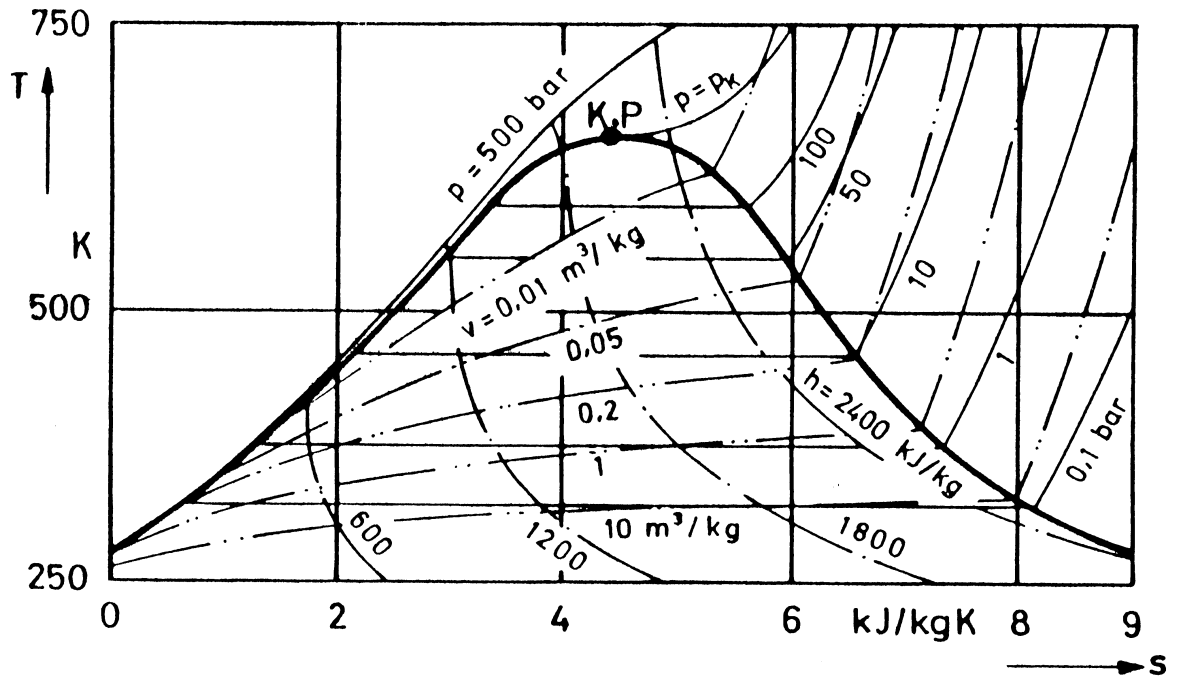
  Steigung der Isobaren im h-s-Diagramm:

$$T\,ds = dh - v\,\underbrace{dp}_{=0}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

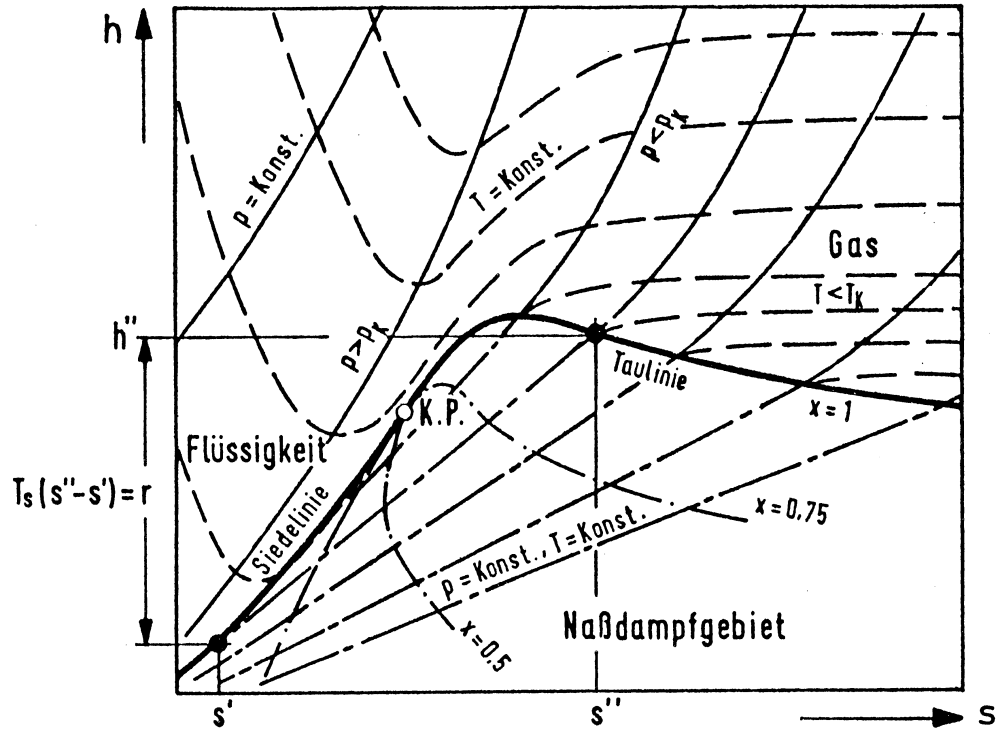


Die Phasengebiete im T,S - Diagramm



T,S - Diagramm des Wasserdampfes

Abbildung 10.2.9: T-s-Diagramm



h,s-Diagramm eines realen Gases mit Isothermen (---), Isobaren (——) und Linien konstanten Dampfgehaltes (-.-).

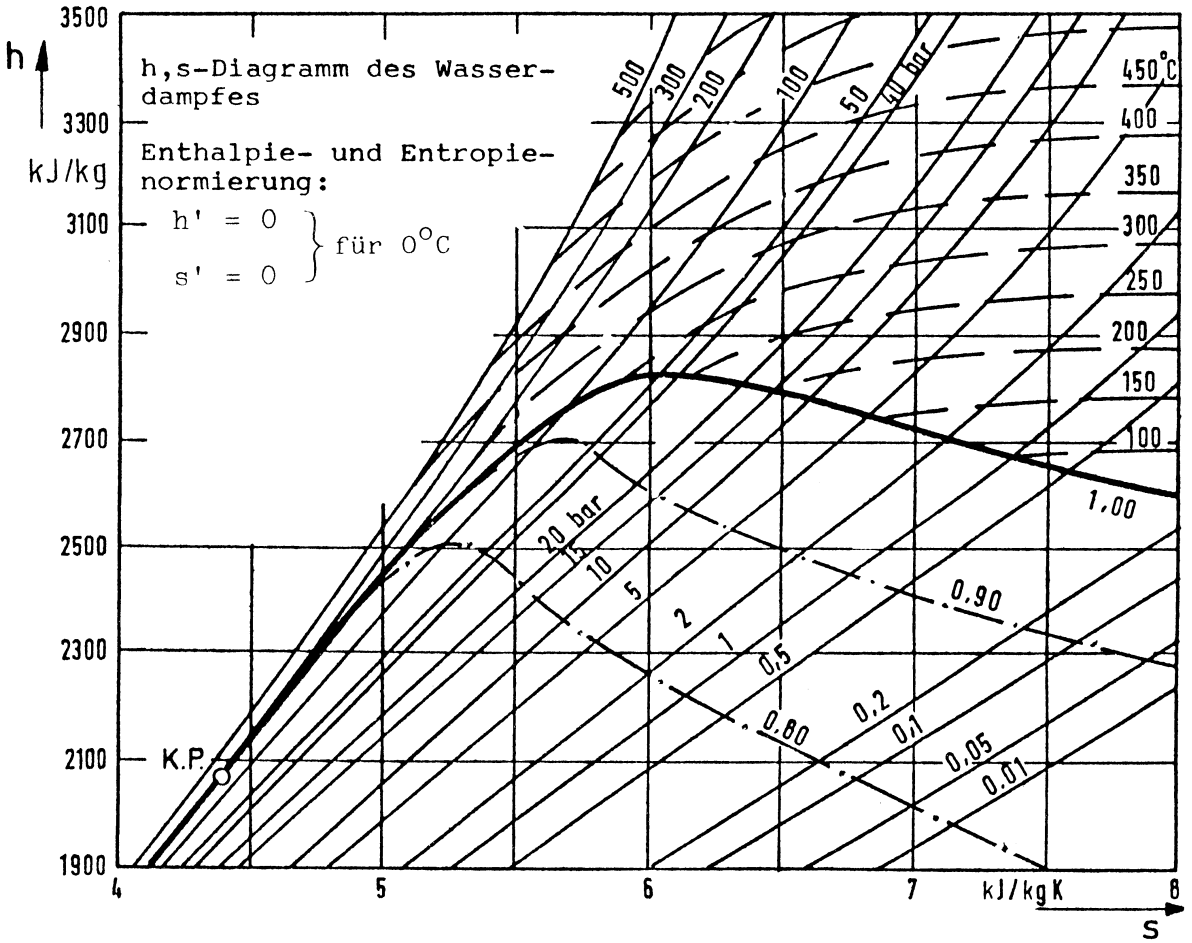


Abbildung 10.2.10: h-s-Diagramme

Die Erstellung von Enthalpie- und Entropiediagrammen erfordert die Normierung von Enthalpie und Entropie.
In der technischen Thermodynamik interessieren nur Enthalpiedifferenzen (z. B. 1. HS), d. h. absolute Beträge von h, s sind irrelevant, da sich bei der Differenzenbildung die Nullpunktswerte von h oder s herausheben. Somit ist eine willkürliche Wahl des Nullpunktes möglich.

$$\text{Häufigste Wahl:} \quad \begin{aligned} h'(0\,^oC) &= 0\ \tfrac{kJ}{kg} \\ s'(0\,^oC) &= 0\ \tfrac{kJ}{kg\,K} \end{aligned}$$

Hinweis: Werte von Zustandsgrößen reiner Stoffe auf der Siede- und Taulinie findet man in sog. Dampftabellen, z. B. der VDI-Wasserdampftafel.

Im Zweiphasengebiet (Naßdampf) gilt:

$$\underbrace{T}_{=\text{const.}}\, ds = dh - v\ \underbrace{dp}_{=0}$$

$dp = 0$: Isobare; $dT = 0$: Isotherme

$$T\,\Delta s = \Delta h$$

$$\boxed{s'' - s' = \frac{h'' - h'}{T}} \tag{10.9}$$

10.3 Gleichung von Clausius-Clapeyron

Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen im Naßdampfgebiet abgeleitet.
Rückgriff auf Gleichung (8.4):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

Naßdampfgebiet: $p, T = \text{const.}$

$$u = u' + x(u'' - u')$$

$$v = v' + x(v'' - v')$$

Wir betrachten eine Zustandsänderung von 1 nach 2 bei $p, T = const.$ im Naßdampfgebiet, Abb. 10.3.1. Dabei ist u eine lineare Funktion von x und v ist ebenso eine lineare Funktion von x. Somit ist u eine lineare Funktion von v.

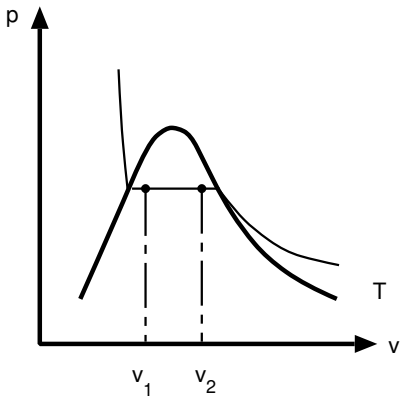


Abbildung 10.3.1: Zustandsänderung im Naßdampfgebiet

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{\Delta u}{\Delta v} = \frac{u' + x_2(u'' - u') - [u' + x_1(u'' - u')]}{v' + x_2(v'' - v') - [v' + x_1(v'' - v')]} = \frac{\Delta x(u'' - u')}{\Delta x(v'' - v')} = \frac{u'' - u'}{v'' - v'}$$

Thermische Zustandsgleichung: $p = p(v, T)$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{im Naßdampfgebiet}$$

Im Naßdampfgebiet ist $p \neq f(v)$, sondern nur von T.
$p(T)$ = Dampfdruckkurve (DDK). Somit gilt:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{für Naßdampf}$$

Die abgeleiteten Ausdrücke werden nun in Gleichung (8.4) eingesetzt:

$$\frac{u'' - u'}{v'' - v'} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - p$$

$$\frac{u'' - u'}{v'' - v'} + p = T\frac{dp}{dT}$$

$$\frac{u'' - u'}{v'' - v'} + \frac{pv'' - pv'}{v'' - v'} = T\frac{dp}{dT}$$

$$u'' + pv'' = h''$$

$$u' + pv' = h'$$

$$\boxed{\frac{h'' - h'}{v'' - v'} = T\,\frac{dp}{dT}} \tag{10.10}$$

Gleichung von Clausius-Clapeyron

Einsetzen von (10.9) ($\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$) liefert:

$$\boxed{\frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{dp}{dT}} \tag{10.11}$$

Mit $h'' - h' = r$ (Verdampfungsenthalpie) folgt:

$$\boxed{\frac{r}{T(v'' - v')} = \frac{dp}{dT}} \tag{10.12}$$

Sonderfall: $v'' \gg v'$ (in ausreichender Entfernung vom KP, $p \ll p_k$)
Der Dampf verhält sich wie ein ideales Gas: $v'' = \frac{RT}{p}$

$$\frac{rp}{TRT} = \frac{dp}{dT} \;\rightarrow\; \text{Trennung der Variablen}$$

$$\rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{r(T)}{R}\frac{dT}{T^2} \tag{10.13}$$

In ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt ($p \ll p_k$) gilt $h'' - h' = r \approx$ const.
Dann ist (10.13) integrierbar:

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \tag{10.14}$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden im $\ln p$-$\frac{1}{T}$-Diagramm (siehe Abb. 10.2.5).

Auf der Form (10.14) baut die sog. Antoine-Gleichung auf:

$$\boxed{\ln \frac{p}{p_0} = A + \frac{B}{C+T}} \tag{10.15}$$

A,B,C: stoffspezifische Konstanten (Literatur)

Clausius-Clapeyron gilt allgemein für Phasenumwandlungen, also auch für Phasenübergänge fest-flüssig ($s \to l$).
Index "sch" = Schmelzen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s_{sch}}{\Delta v_{sch}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{sch}}{T\,\Delta v_{sch}}} \tag{10.16}$$

Hier ist $\frac{dp}{dT}$ die Steigung der Schmelzdruckkurve (SDK).

10.4 Praktische Berechnung von Zustandsgrößen realer Stoffe (Zusammmenfassung)

ZG auf Siede- und Taulinie, also im Sättigungszustand entnimmt man aus Tabellen (s,h,v). Gleiches gilt für $\Delta s, \Delta h, \Delta v$. Im Naßdampfgebiet gilt immer $\Delta h = T\,\Delta s$.

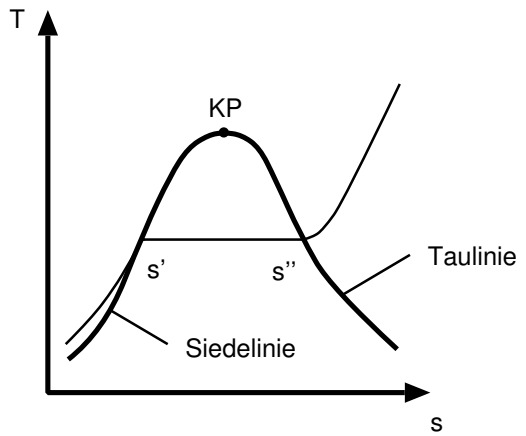


Abbildung 10.4.1: Naßdampfgebiet

ZG des überhitzten Dampfes oder der unterkühlten Flüssigkeit:

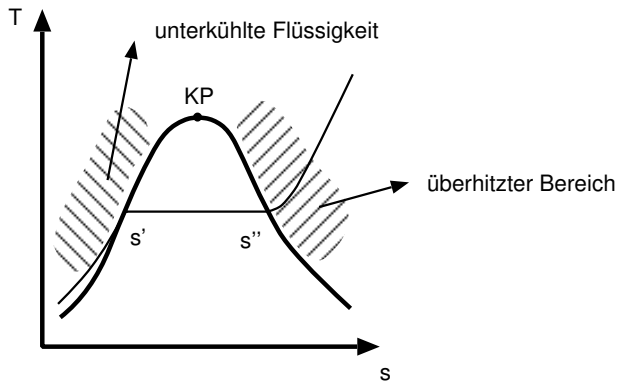


Abbildung 10.4.2: Einphasige Gebiete

Berechnung längs der Isobaren (p = const.)

- Enthalpie:

$$dh = c_p\,dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \underbrace{dp}_{=0}$$

$$dh = c_p(T)\,dT$$

$$\Delta h = \bar{c}_p\,\Delta T$$

  Mittelwerte für die spezifischen Wärmekapazitäten $\bar{c}_p$ sind vorgegeben.

- Entropie:

$$T\,ds = dh - v\,\underbrace{dp}_{=0} \rightarrow ds = c_p\,\frac{dT}{T}$$

$$\Delta s = \bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Werte auf der Siede- und Taulinie (',") sind bei p = const. bekannt und dienen als Ausgangspunkte für die Berechnung der ZG im einphasigen Gebiet.
Die Gleichung von Clausius-Clapeyron kann man u.a. anwenden, um Δh aus der Steigung der DDK zu berechnen, wenn Δv bzw. v'' bekannt sind:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T\,\Delta v}$$

Kapitel 11

Kreisprozesse im Naßdampfgebiet

11.1 Dampfkraftanlagen und Rankine-Prozeß

Abb. 11.1.1 zeigt das Schema einer einfachen Dampfkraftanlage.

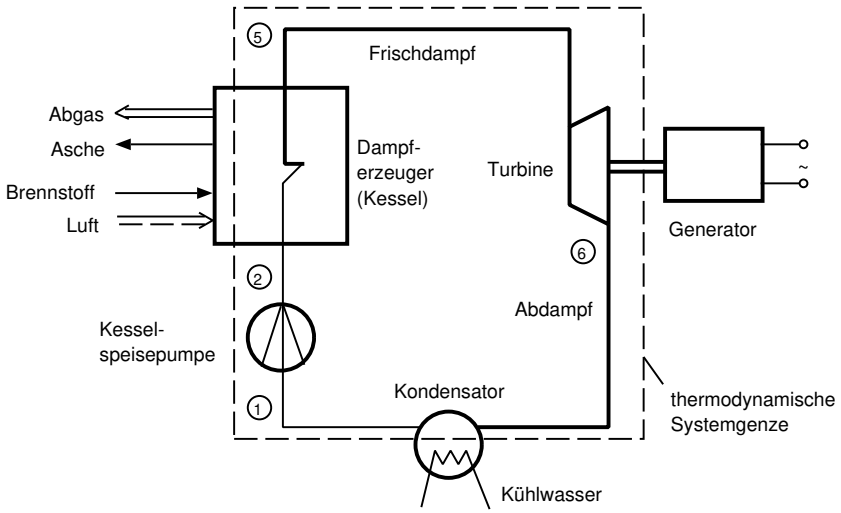


Abbildung 11.1.1: Dampfkraftanlage

Wasser wird mittels einer Kesselspeisepumpe auf einen hohen Druck gebracht und im Kessel vorgewärmt, verdampft und überhitzt. Der hochgespannte Dampf wird in einer Turbine entspannt und anschließend im Kondensator verflüssigt.
Der Brennraum des Kessels kann als Wärmequelle konstanter Temperatur betrachtet werden (ca. $1000\,^oC$). Die Wände des Brennraumes sind mit Rohren belegt, in denen Wasser vorgewärmt, überhitzt und verdampft wird. Der Kesseldruck in den Rohren beträgt ca. $100\ bar$ (entsprechend einer Siedetemperatur von $311\,^oC$), die höchste Temperatur des Wasserdampfes liegt nach der Überhitzung bei ca $550\,^oC$. Höhere Temperaturen sind aus werkstofftechnischen Gründen ausgeschlossen .

Der Kondensatordruck wird durch die Kühlwassertemperatur bestimmt.
Beispielsweise beträgt bei einer Kondensatortemperatur von $20\,^oC$ der Kondensatordruck entsprechend der Dampfdruckkurve des Wassers 23 mbar (Vakuum).

Der Vergleichsprozeß einer Dampfkraftanlage ist der Rankine-Prozeß, der in Abb. 11.1.2 in einem T-s- und h-s-Diagramm dargestellt ist.

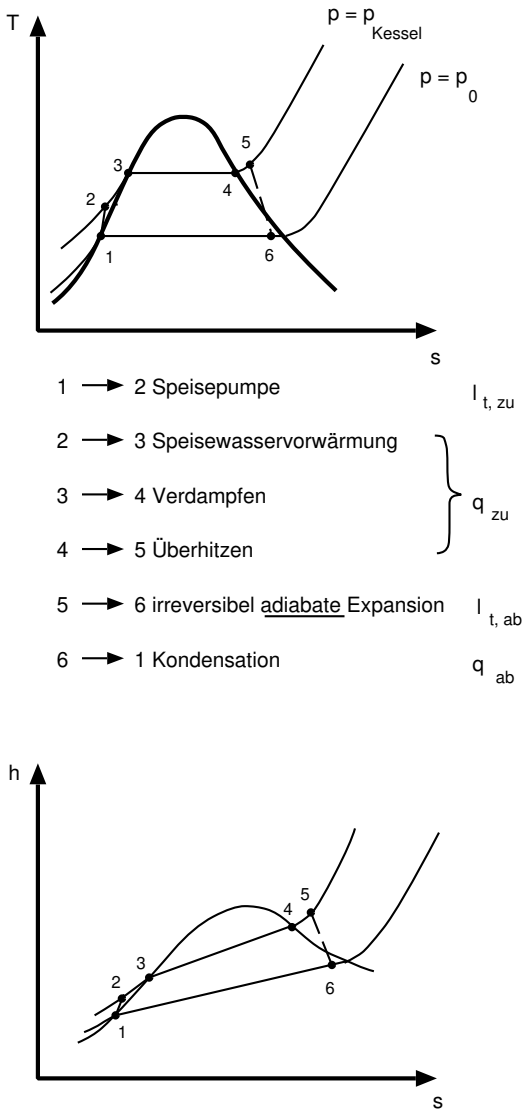


Abbildung 11.1.2: Rankine-Prozeß

Die beim Verdichten von (inkompressiblen) Wasser (adiabat) geleistete Arbeit ist verhältnismäßig gering . Es gilt $l_{t,zu} \ll l_{t,ab}$. Die Zufuhr von l_t in der Speisepumpe kann bei der Berechnung des thermischen Wirkungsgrades η vernachlässigt werden. Der Wirkungsgrad des Rankine-Prozesses beträgt somit :

$$\eta_R = \frac{\mid l_t \mid}{\mid q_{zu} \mid} = \frac{\mid h_6 - h_5 \mid}{\mid h_5 - h_2 \mid} \tag{11.1}$$

Im Vergleich dazu beträgt der Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

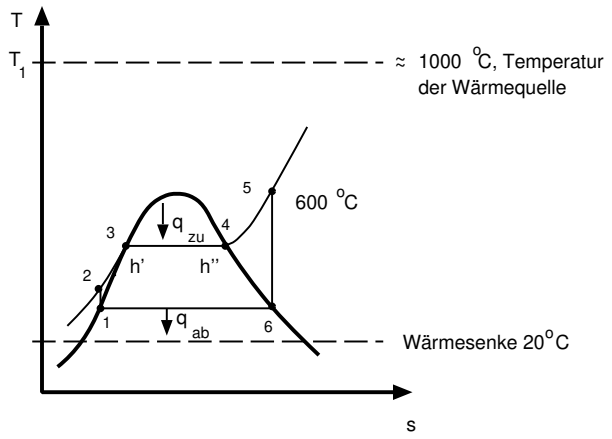


Abbildung 11.1.3: Rankine- und Carnot-Prozeß

Das Problem beim klassischen Rankine-Prozeß besteht darin, daß die Wärme zwischen 4 und 5 (sowie 2 und 3) bei gleitenden Temperaturen übertragen wird. Außerdem steht bei der Verbrennung im Kessel die Wärme bei ca. $1000\,^oC$ zur Verfügung, kann aber nur bei wesentlich tieferen Temperaturen genutzt werden. Daher gilt:

$$\eta_R < \eta_C$$

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, mit kondensierbaren Stoffen Prozesse mit Carnot-Wirkungsgrad durchzuführen (Abb. 11.1.4).

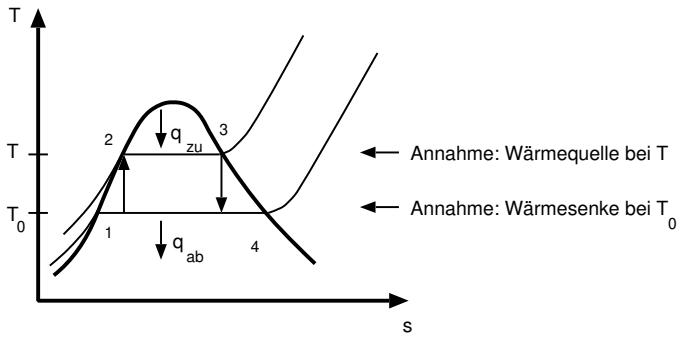


Abbildung 11.1.4: Idealer Kreisprozeß im Naßdampfgebiet

Solche Carnot-Prozesse im Naßdampfgebiet sind aber bedeutungslos, da die Verdichtung (von 1 nach 2) eines zweiphasigen Gemisches technische Probleme bereitet und auch die Expansion im Naßdampfgebiet nicht unproblematisch, aber immerhin machbar ist (Kernkraftwerke).

Möglichkeiten zur Verbesserung des Wirkungsgrades einfacher Dampfkraftprozesse:

- Zwischenüberhitzung mit gestufter Expansion (Abb. 11.1.5).
- Speisewasservorwärmung mit Dampf aus Turbine (Anzapfdampf)

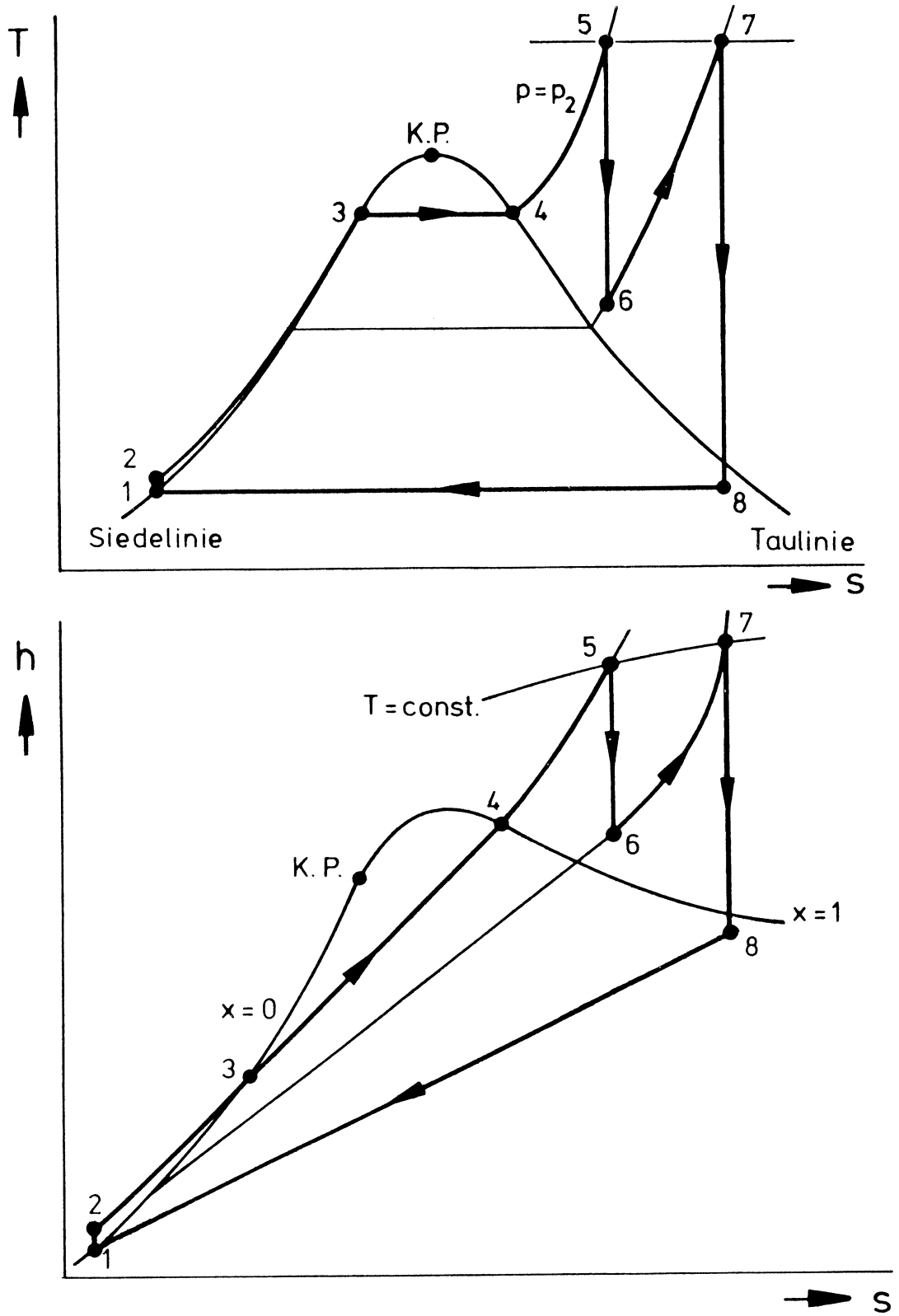


Abbildung 11.1.5: Rankine-Prozeß mit Zwischenüberhitzung im T-s- und h-s-Diagramm

In Abb.11.1.6 ist ein vereinfachtes Fließbild eines realen Dampfkraftwerkes dargestellt (Rheinhafendampfkraftwerk, Block 7, den EnBW).

Das Speisewasser wird auf den überkritschen Druck von 250 bar gepumpt und durch Anzapfdampf aus einer Turbine auf $255\,^oC$ vorgewärmt. Im Kessel wird Dampf von $535\,^oC$ und 195 bar erzeugt. Der Druckverlust im Kessel beträgt somit 55 bar.

Der Turbosatz besteht aus drei Stufen, einer Hochdruckstufe, einer Mitteldruckstufe und einer Niederdruckstufe, die alle auf einer Welle zusammen mit dem Generator angeordnet sind.

Der Abdampf aus der Hochdruckturbine wird im Kessel zwischenüberhitzt und tritt dann in die Mitteldruckturbine ein. Entsprechend dem zunehmendem Dampfvolumen bei niedrigeren Drücken sind die Durchmesser der Mittel- und Niederdruckturbinen entsprechend größer.

Der letzte entnommene Anzapfdampf dient zur Vorheizung des Speisewassers sowie zur Deckung des Wärmebedarfs verschiedener Hilfsaggregate.

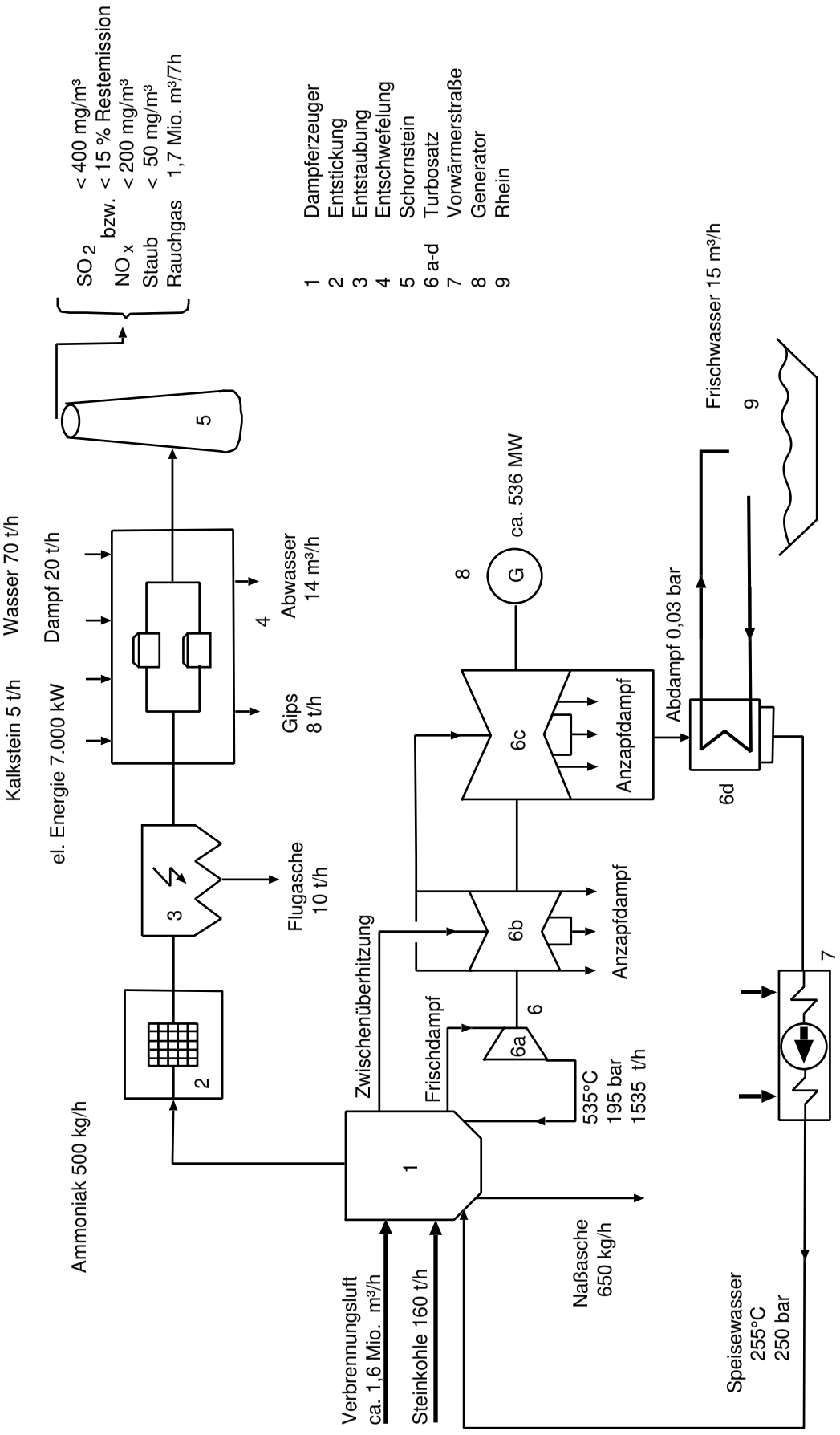


Abbildung 11.1.6: Schema des Rheinkraftwerkes; Quelle : Badenwerk

11.2 Kaltdampfprozesse

Kaltdampfprozesse sind die Basis für Kompressionskältemaschinen und Kompressionswärmepumpen. Das Schaltschema eines solchen Prozesses zeigt Abb. 11.2.1.

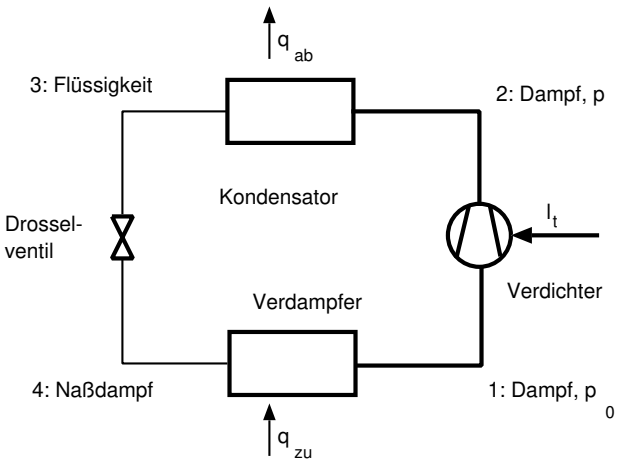


Abbildung 11.2.1: Kaltdampfprozeß

Prozeßschritte des Kaltdampfprozesses:

- $1 \to 2$ Verdichtung (adiabat) eines Dampfes von $p_0, T_0 \to p, T$
- $2 \to 3$ Abkühlung/Kondensation des Dampfes (Wärmeabfuhr bei erhöhter Temperatur)
- $3 \to 4$ Drosselung von Flüssigkeit auf Verdampferdruck p_0 (irreversibel adiabat $\approx$ isenthalp)
- $4 \to 1$ Verdampfen bei niedrigem Druck und niederer Temperatur (Wärmeaufnahme aus einem abzukühlenden Raum)

Ein einfacher Kaltdampfprozeß ist in Abb. 11.2.2 skizziert.

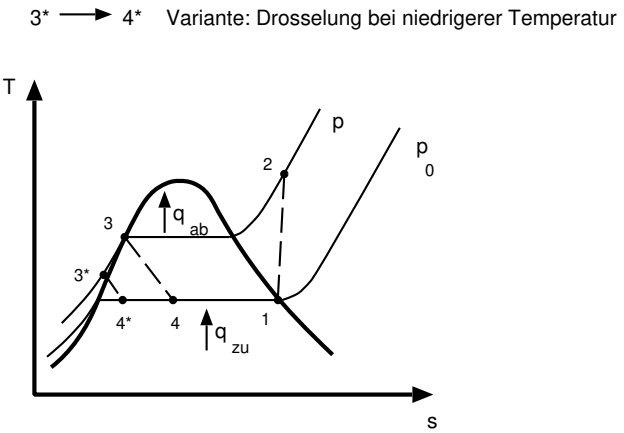


Abbildung 11.2.2: Kaltdampfprozeß im T-s-Diagramm

Der Kaltdampfprozeß kann ebenso wie der umgekehrte Carnot-Prozeß sowohl als Wärmepumpe oder als Kältemaschine betrieben werden. Der Unterschied der beiden Prozesse ist lediglich das Temperaturniveau.
Für die Wirkungsgrade gelten die in Kap. 9 eingeführten Definitionen:

$$\varepsilon_{KM} = \frac{\mid q_{zu} \mid}{\mid l_t \mid} = \frac{\mid h_1 - h_4 \mid}{\mid h_2 - h_1 \mid} \tag{11.2}$$

$$\varepsilon_{WP} = \frac{\mid q_{ab} \mid}{\mid l_t \mid} = \frac{\mid h_3 - h_2 \mid}{\mid h_2 - h_1 \mid} \tag{11.3}$$

Arbeitsstoffe:
Wasser scheidet aus, wenn Temperaturen unter $0\,^oC$ erzeugt werden sollen. Außerdem ist v''_{Wasser} sehr groß, was große Werte für $l_{t,Verd}$ erfordert.
Wesentlich für einen geeigneten Arbeitsstoff eines Kaltdampfprozesses ist eine nicht allzu hohe Dampfdruckdifferenz zwischen der Kondensations- und Verdampfungstemperatur. Hohe Druckdifferenzen würden einen hohen technischen Arbeitsbedarf bedeuten.

Typische Stoffe sind mit jeweiligen Dampfdruckdaten nachstehend genannt:

	DD-Bereich	
NH_3	$-30\,^oC/1,175\,bar$	$40\,^oC/15,54\,bar$
CO_2	$-30\,^oC/14,27\,bar$	$30\,^oC/72\,bar$ (KP $\approx 31\,^oC$)
R12 (CF_2Cl_2)	$-30\,^oC/1\,bar$	$40\,^oC/9,58\,bar$ [1]
R22 (CHF_2Cl)	$-30\,^oC/1,64\,bar$	$40\,^oC/15,48\,bar$ [2]
Isobutan	$-12\,^oC/1\,bar$	$39\,^oC/5\,bar$
R134a (CH_2F-CF_3)	$-28\,^oC/1\,bar$	$40\,^oC/10\,bar$

[1] lt. Montreal-Protokoll (1986) und Kopenhagen-Konferenz (1992) gilt für CFC (chlorierte Fluor-Kohlenwasserstoffe) ab 1.1.1996 Herstellungverbot und ab 1998 Gebrauchsverbot; ODP = 1

[2] teilhalogenierter Kohlenwasserstoff (HCFC), bis 2030 lt. o. g. Protokollen 100 % Reduktion; ODP = 0,05; Erklärung: ODP = ozone depletion potential

11.3 Anlagenkomponenten und thermodynamische Modellvorstellungen

Prozesse, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurden, lassen sich in Einzelschritte zerlegen, bzw. die Anlagen, in denen diese Prozesse realisiert werden bestehen aus einzelnen Anlagenkomponenten wie z. B. Pumpen, Turbinen, Wärmeübertragern etc. Bisher wurden diese einzelnen Prozeßschritte weitgehend nur vom abstrakten thermodynamischen Standpunkt aus behandelt. Auf spezifische Eigenschaften der realen Anlagenkomponenten konnte dabei nur wenig eingegangen werden. Eine detaillierte Behandlung dieser realen Komponenten würde den Rahmen einer Einführungsvorlesung in Thermodynamik bei weitem sprengen.
Im Folgenden sollen nur einige der wichtigsten Eigenschaften von realen Anlagenkomponenten im Hinblick auf ihre thermodynamische Modellierung zusammenfassend dargestellt werden.

11.3.1 Pumpen

Eine Pumpe dient zum Fördern von (inkompressiblen) Flüssigkeiten auf einen vorgegebenen Druck, Abb. 11.3.1.

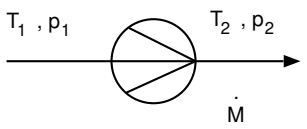


Abbildung 11.3.1: Symbol einer Pumpe

Die meisten heute in der Technik eingesetzten Pumpen sind Kreiselpumpen, in denen ein propellerartiges" Laufrad den Flüssigkeitsstrom fördert. Weitere gebräuchliche Pumpen sind Kolbenpumpen und Membranpumpen.
Eine Pumpe ist ein Volumenförderer, d. h. bei konstanter Drehzahl und festliegender Förderhöhe H

$$H = \frac{\Delta p}{\varrho\, g} \tag{11.4}$$

fördert die Pumpe einen konstanten Volumenstrom $\dot{V}$, der in erster Näherung unabhängig von der Dichte ist.
Streng thermodynamisch gesehen läßt sich die erforderliche Leistung einer Pumpe mit Hilfe des 1. Hauptsatzes unter den Annahmen: $\dot{Q} = 0,\ \Delta w = 0,\ \Delta z = 0$ berechnen:

$$P = \dot{M} l_t = \dot{M}(h_2 - h_1) \tag{11.5}$$

Für eine inkompressible Flüssigkeit gilt gemäß (8.21):

$$\Delta h = c\,\Delta T + v\Delta p \tag{11.6}$$

Der erste Term $c\,\Delta T$ charakterisiert dabei die in der Pumpe dissipierte Energie (vgl. Kap. 5.7c). Kennt man neben Δp auch ΔT, kann man P nach Gl. (11.5) berechnen. In der Technik ist aber

ΔT in der Regel unbekannt.
Man arbeitet daher mit einem sog. Pumpenwirkungsgrad.

$$\eta_P = \frac{v\,\Delta p}{l_t} \tag{11.7}$$

Unter der Vorgabe von η_P gilt dann

$$\boxed{P = \frac{1}{\eta_P}\dot{M} v\,\Delta p} \tag{11.8}$$

Typische Wirkungsgrade von Kreiselpumpen liegen bei $\eta_P = 0,4$ (Kunststoffpumpen) $-0,8$ (Metallpumpen).

11.3.2 Verdichter (Kompressoren), Ventilatoren und Vakuumpumpen

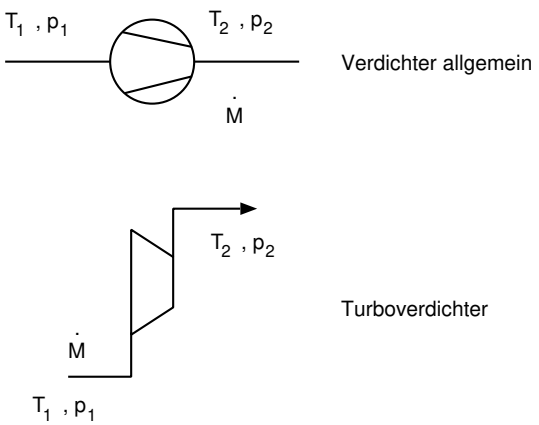


Abbildung 11.3.2: Verdichtersymbole

Verdichter, Vakuumpumpen und Ventilatoren dienen zum Fördern und Verdichten von Gasen oder Dämpfen.

Bauarten von Verdichtern:

- kleinere Volumenströme: Kolbenverdichter, Schraubenverdichter, Membranverdichter, Wälzkolbenverdichter
- große Volumenströme: Turbokompressoren

Die Verdichtung über eine hohe Druckdifferenz geschieht meist mehrstufig mit Zwischenkühlung. Im thermodynamischen Modell wird der Verdichter meist adiabat behandelt. Die Verdichterleistung wird dann mit einem vorgegebenen isentropen Wirkungsgrad η_{SV} berechnet.

$$\eta_{SV} = \frac{l_{t,rev}}{l_t} = \frac{h_{2,rev} - h_1}{h_2 - h_1} \tag{11.9}$$

Die Berechnung von Verdichtern wird in den vorstehenden Kapiteln ausführlich behandelt.
In Sonderfällen kann man die in Verdichtern ablaufende Zustandsänderung auch durch eine polytrope Zustandsänderung beschreiben.

Ventilatoren können als eine Untergruppe von Verdichtern behandelt werden.
Sie dienen zum Fördern von Gasen über geringe Druckdifferenzen $(< 0,1\ bar)$. Die Gasförderung erfolgt mit "propellerartigen" Laufrädern.
Bei der Berechnung von Ventilatoren können die Gase in 1. Näherung als inkompressibel betrachtet werden. Die Ventilatorleistung kann man dann in ähnlicher Weise wie die von Pumpen ermitteln.

$$P = \frac{1}{\eta_V} \dot{M} v\, \Delta p = \frac{1}{\eta_V} \dot{V}\, \Delta p \tag{11.10}$$

Die Wirkungsgrade technischer Ventilatoren liegen bei $\eta_V = 0,6 - 0,85$.
Das Symbol für einen Ventilator entspricht dem allgemeinen Verdichtersymbol.

Während Ventilatoren ein Gas nur fördern, findet bei Vakuumpumpen eine Verdichtung des Gases statt.
Der Unterschied zwischen Vakuumpumpen und Verdichtern besteht in den unterschiedlichen Druckniveaus, in denen beide Maschinen arbeiten. Dies hat auch konstruktiv deutliche Unterschiede zur Folge.
Die Bauarten von Vakuumpumpen sind sehr vielfältig und hängen vor allem vom Einsatzbereich ab.
Für den in der Technik häufig auftretenden Grobvakuumbereich (1-1000 mbar) kommen beispielsweise folgende Bauarten in Betracht:

- Flüssigkeitsringvakuumpumpen
- Drehschiebervakuumpumpen
- Wälzkolbenvakuumpumpe
- Membranvakuumpumpe
- Flüssigkeitsstrahl- und Dampfstrahlvakuumpumpen

Das Symbol für eine Vakuumpumpe entspricht dem allgemeinen Verdichtersymbol.

11.3.3 Turbinen

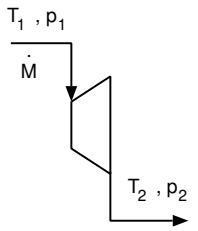


Abbildung 11.3.3: Symbol für eine Turbine

In Turbinen wird durch Entspannen von Gasen oder Dämpfen Arbeit gewonnen.
Funktionsprinzip: Das innerhalb der Turbine in einer Düse auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigte und expandierte Gas gibt seine Bewegungsenergie an sich drehende Turbinenschaufeln ab.
Im thermodynamischen Modell wird die Turbine ebenso wie ein Verdichter in der Regel adiabat behandelt.
Die Turbinenleistung wird mit einem vorgegebenen isentropen Wirkungsgrad η_{ST} berechnet.

$$\eta_{ST} = \frac{l_t}{l_{t,rev}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2,rev} - h_1} \tag{11.11}$$

Die Berechnung von Turbinenleistungen wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich behandelt.

11.3.4 Verdampfer

Man unterscheidet zwei Prinzipien des Verdampfens, die Oberflächenverdampfung und die Entspannungsverdampfung. In Oberflächenverdampfern sind Heizraum und verdampfende Flüssigkeit durch eine Wand getrennt, durch die die erforderliche Verdampfungswärme übertragen wird, Abb. 11.3.4.

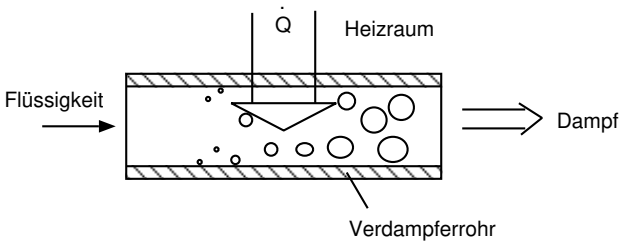


Abbildung 11.3.4: Prinzip der Oberflächenverdampfung

Die Heizseite kann dabei ein Brennraum sein (z. B. Kraftwerkskessel) oder der Raum eines Wärmetauschers, in dem ein Wärmeträgermedium strömt, beispielsweise ein Thermoöl oder ein kondensierender Dampf.

Im Gegensatz dazu wird bei der Entspannungsverdampfung (Flash-Verdampfung) ein flüssiger Stoffstrom auf einen niedrigeren Druck gedrosselt.
Dabei verdampft ein Teil der Flüssigkeit, die sich dabei abkühlt, d.h. die für den Verdampfungsvorgang erforderliche Verdampfungsenthalpie wird hierbei der verbleibenden Restflüssigkeit entnommen und nicht von außen zugeführt, Abb. 11.3.5.

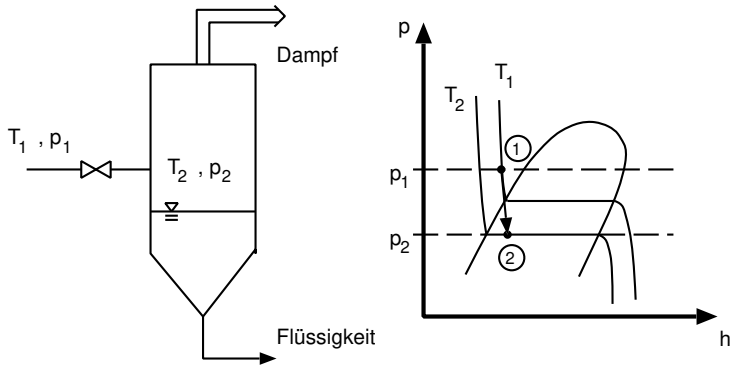


Abbildung 11.3.5: Prinzip der Entspannungsverdampfung

Die Entspannungsverdampfung findet insbesondere auch dort Anwendung, wo Flüssigkeitsstöme abgekühlt und nicht vollständig verdampft werden müssen.

Im Detail kann man sich den Entspannungsverdampfungsvorgang so vorstellen, daß sich nach der Druckabsenkung in der Flüssigkeit zunächst eine große Anzahl kleinster Dampfblasen bildet. Diese Dampfblasen wachsen dann soweit an, bis bei ausreichender Verweilzeit ($\tau \to \infty$) im Entspannungsbehälter soviel Dampf gebildet wurde wie gerade dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht (Zustand 2 im p-h-Diagramm).

Dieser Zustand wird natürlich in der Realität nicht ganz erreicht, d. h. die Flüssigkeit nimmt nicht ganz die dem Druck p_2 entsprechende Siedetemperatur an. Dementsprechend bildet sich auch weniger Dampf als dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht.
Trotzdem zeigen die Erfahrungen in der Praxis, daß man bei der Berechnung von Entspannungsverdampfern in guter Näherung thermodynamisches Gleichgewicht annehmen kann.

Verdampfer werden in Fließbildern wie Wärmeaustauscher generell mit sehr unterschiedlichen Symbolen dargestellt. Diese wurden bereits in den vorhergehenden Kapiteln eingeführt.

11.3.5 Kondensation und Vakuumerzeugung durch Kondensation

Auch bei der Kondensation unterscheidet man - wie beim Verdamfen - zwei Prinzipien, die Oberflächenkondensation und die Mischkondensation.

Oberflächenkondensatoren sind Wärmeaustauscher. Kühlmedium und verdampfendes Fluid sind durch eine Wand getrennt, über die die Wärme übertragen wird, Abb. 11.3.6. Trennende Wände sind entweder Rohre oder Platten.

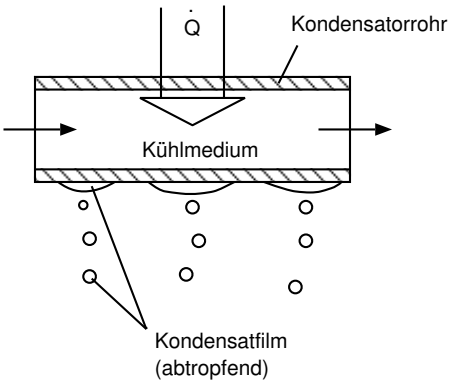


Abbildung 11.3.6: Prinzip der Oberflächenkondensation. Variante: Kondensation an der Rohraußenseite

Das Kühlmedium kann eine sich erwärmende Flüssigkeit (z. B. Kühlwasser bei einem Kraftwerk) oder auch ein verdampfendes Fluid sein.
Die in der Technik gebräuchlichsten Apparate sind Rohrbündelkondensatoren, deren Bauartprinzip in Abb. 11.3.7 dargestellt ist.

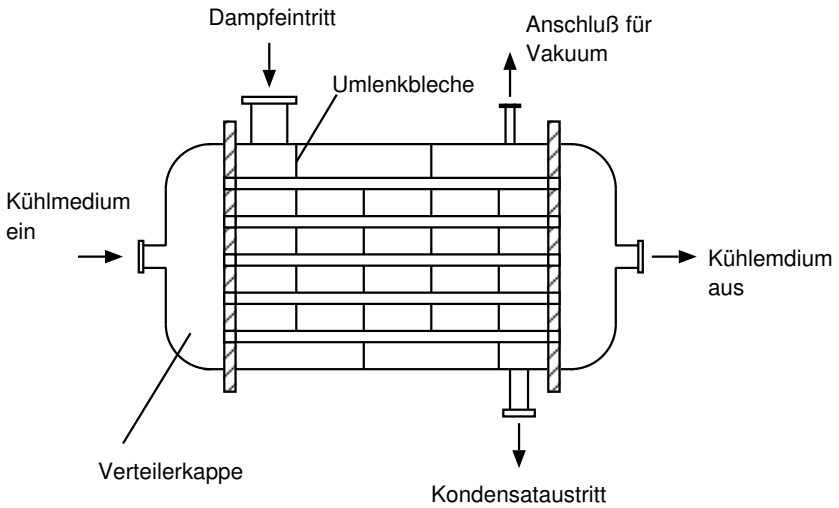


Abbildung 11.3.7: Rohrbündelkondensator. Variante: Kondensation an der Rohraußenseite

In Mischkondensatoren (Direkt-Kontakt-Kondensatoren, Einspritzkondensatoren) kondensiert der Dampf an in den Dampf eingespritzten kalten Flüssigkeitstropfen. Die Flüssigkeit wird in Mischkondensatoren meist durch Düsen dispergiert, Abb. 11.3.8.

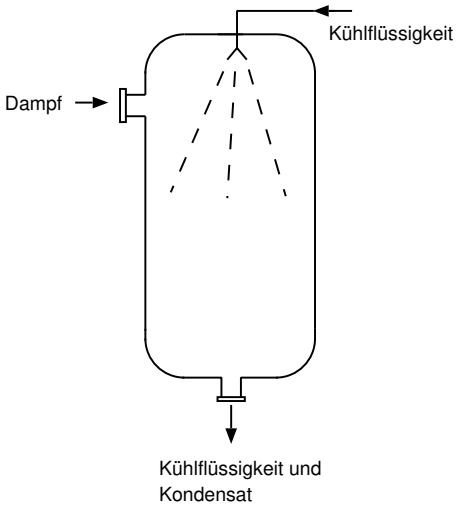
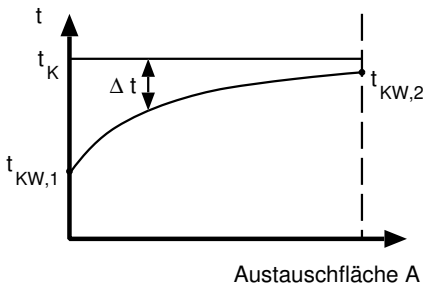


Abbildung 11.3.8: Prinzip der Mischkondensation

Der Vorteil der Mischkondensatoren ist ihre einfache Bauart. Der Nachteil besteht darin, daß Kühlflüssigkeit und Kondensat vermischt werden und somit der Mischkondensator in einem geschlossenen Kreislauf nicht verwendet werden kann. Bei der Kondensation entsteht aus Dampf mit sehr hohem spezifischen Volumen Flüssigkeit, deren spezifisches Volumen um fast drei Zehnerpotenzen geringer ist als das des Dampfes. Dadurch wird ein Vakuum erzeugt.
Ein Kondensator wirkt also wie eine Vakuumpumpe. In einem ideal geschlossenen Kreislauf entspricht der erzeugte Druck (Vakuum) dem Dampfdruck bei der Temperatur des ablaufenden Kondensats.
Der Kondensatordruck ist also durch die Kühlmediumtemperatur festgelegt.
Abb. 11.3.9 zeigt ein typisches Temperaturprofil eines Kondensators.



t_k = Kondensationstemperatur
t_{KW} = Kühlwassertemperatur
Δt = $t_K - t_{KW}$ Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung

Abbildung 11.3.9: Temperaturprofil bei der isobaren Kondensation eines reinen Stoffes

Die Kondensationstemperatur liegt also immer knapp über der Kühlwasseraustrittstemperatur $t_{KW,2}$. Im Idealfall $A \to \infty$ ist $t_K = t_{KW,2}$.

Ein ideal geschlossener Kreislauf ist technisch nicht zu realisieren. Durch Undichtigkeiten treten stets geringe Mengen an Falschluft ein, die auch im stationären Betrieb durch eine Vakuumpumpe abgesaugt werden müssen.
Ist ein Kondensator gegen die Atmosphäre geöffnet, strömt natürlich stets Luft nach und die Kondensation findet bei Atmosphärendruck statt. Eine Vakuumerzeugung ist dadurch ausgeschlossen.

Das Nachströmen von Luft verhindert man durch Einsatz einer Vakuumpumpe, Abb. 11.3.10.

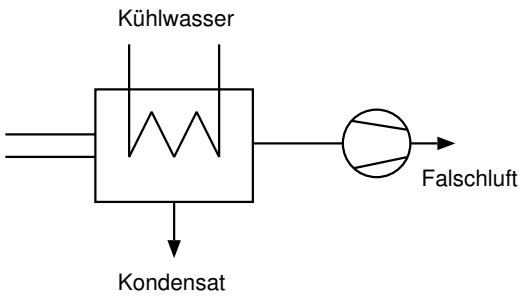


Abbildung 11.3.10: Kondensation unter Vakuum in einem gegen die Atmosphäre offenen System

11.3.6 Mischen von Fluidströmen und das Modell der idealen Gleichgewichtsstufe

Das Modell der idealen Gleichgewichtsstufe (= ideale Trennstufe) spielt in der Verfahrenstechnik eine überragende Rolle. Mit dieser Modellvorstellung beschreibt man Mischvorgänge von Gas und Flüssigkeitströmen, Destillationsböden und vieles mehr.

Definition der idealen Gleichgewichtsstufe:

> Die austretenden Ströme stehen im thermodynamischen Gleichgewicht.

Die in dem in Abb. 11.3.11 dargestellten Apparat realisierte Austauschfläche bzw. die Verweilzeit sind ausreichend, daß sich thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann.

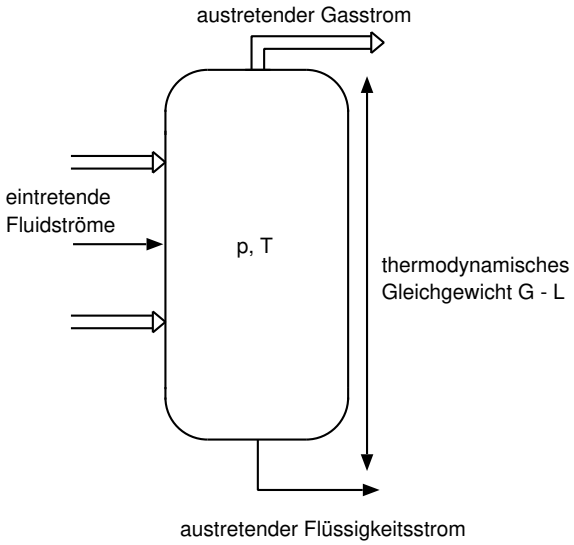


Abbildung 11.3.11: Beispiel einer idealen Gleichgewichtsstufe

Es gibt eine Reihe von Apparaten bzw. Verfahrensschritten, die man in sehr guter Näherung als ideale Gleichgewichtsstufe behandeln kann.
Der Vorteil dieser Modellvorstellung liegt auf der Hand: Es werden nur Bilanzgleichungen (Massenbilanz, Energiebilanz (1. HS)) und Gleichgewichtsbedingungen benötigt, um diese Apparate bzw. Prozeßschritte zu beschreiben. Komplizierte kinetische Ansätze entfallen.

Beispiele:

- Gas/Flüssigkeitsmischbehälter in Kälteanlagen (Mitteldruckbehälter)
- Entspannungsverdampfer (Kap. 11.3.4)
- Mischkondensatoren (Kap. 11.3.5)

Kapitel 12

Exergie

12.1 Definition der Exergie

Aussage des 1. Hauptsatzes:
Verschiedene Energieformen (potentielle, kinetische, elektrische und innere Energie) sowie die energieartigen Prozeßgrößen (Wärme und Arbeit) sind ineinander umwandelbar.

Der 2. Hauptsatz liefert hierzu folgende Einschränkung:
Nicht jede Form der Energie kann beliebig in jede andere Energieform umgewandelt werden.

Man kann also unterscheiden:

- Energieformen, deren Änderung im reversiblen Grenzfall ohne Entropieänderung erfolgt, sind unbeschränkt ineinander wandelbar.
  Dies gilt auch für die energieartige Prozeßgröße Arbeit.
- Energieformen, deren Änderung mit einer Entropieströmung verknüpft sind, können auch im reversiblen Grenzfall nicht vollständig in "entropielose" Energieformen überführt werden (innere Energie, Enthalpie).
  Dies gilt auch für die energieartige Prozeßgröße Wärme.

Folglich gilt:
Jede Energieform bzw. energieartige Prozeßgröße enthält einen unbeschränkt in Arbeit wandelbaren Teil. Diesen bezeichnet man als Exergie.

Somit lautet der 2. Hauptsatz:

- Bei irreversiblen Prozessen geht Exergie verloren (Exergieverlust)
- Nur bei reversiblen Prozessen bleibt die Exergie konstant.

Bei der Umwandlung entropiebehafteter Energieformen bzw. Prozeßgrößen in Arbeit (WKM) spielt die Umgebung eine entscheidende Rolle. So wird beispielsweise bei der Gewinnung von Arbeit aus einer Wärme Q (siehe Abb. 12.1.1) eine Wärme Q_0, die an die Umgebung bei $T_0 = T_U$ (Umgebungstemperatur) abgeführt wird, d.h. die maximal gewinnbare Arbeit aus Q wird entscheidend von der Temperatur T_U beeinflußt.

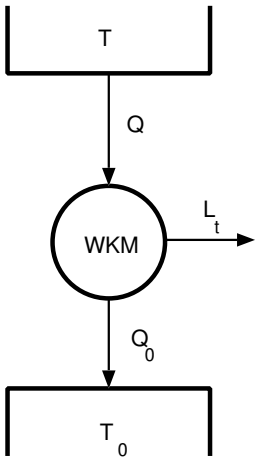
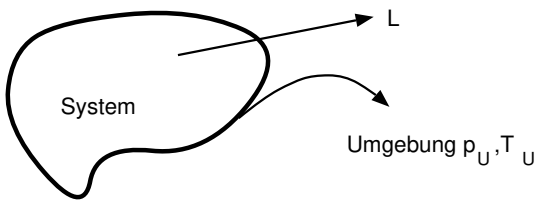


Abbildung 12.1.1: Wärmekraftmaschine

Alle technischen Arbeitsprozesse lassen sich folgendermaßen interpretieren:
Ein System, Stoffstrom oder Wärmestrom wird von einem Anfangszustand (p_1, T_1, v_1) mit der Umgebung ins Gleichgewicht gebracht.



Die maximal gewinnbare Arbeit wird dabei dann geleistet, wenn dies durch reversible Prozeßfolgen geschieht.

$$\mid L_{t;max} \mid = \mid Ex \mid \tag{12.1}$$

Die maximal gewinnbare Arbeit bei Einstellung des Gleichgewichts mit der Umgebung ist gleich der Exergie.

Reversible Prozeßfolgen setzen voraus:

- Der Druckausgleich $p_1 \rightarrow p_U$ ist reversibel durchzuführen.
- Der Temperaturausgleich mit der Umgebung ist reversibel durchzuführen. Dies ist nur möglich, wenn Wärme bei Umgebungstemperatur T_U übertragen wird, d. h. wenn keine Temperaturdifferenzen bei der Wärmeübertragung auftreten.

Dabei ist zu beachten: T_1, p_1, v_1 können prinzipiell größer oder kleiner als die jeweilige ZG der Umgebung sein.

Die Konsequenz aus der Forderung, daß die Wärmeübertragung bei T_U zu erfolgen hat, ist, daß der Prozeßweg vorgegeben ist, und zwar in der in Abb. 12.1.2 dargestellten Weise:

- Druckausgleich isentrop bis T_U
- danach isotherme Wärmeabfuhr bei T_U bis p_U

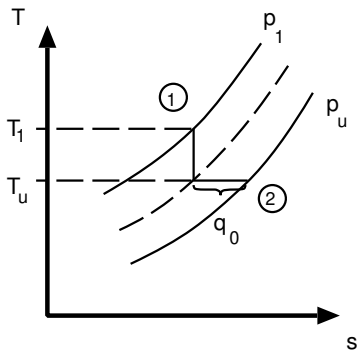


Abbildung 12.1.2: Zur Ableitung der Exergie als maximal gewinnbare Arbeit

12.2 Exergie eines geschlossenen Systems

Wie betrachten beispielsweise ein komprimiertes Gas in einem Zylinder und berechnen die maximal gewinnbare Arbeit (= Exergie) entsprechend der in Ab. 12.1.2 abgeleiteten Prozeßfolge.

$$dU = dQ + dL$$

Reversibel zu-/abgeführte Wärme bei T_U

$$\rightarrow dQ = T_U\, dS$$

$$dL = -p\, dV + \underbrace{dL_{diss}}_{=0}$$

Die maximal gewinnbare Arbeit bei einem Druckausgleich mit der Umgebung:

$$dL_{max} = -(p - p_U)\, dV$$

Vom Kolben an der Umgebung geleistete Arbeit (Verschiebearbeit) ist nicht als Nutzarbeit gewinnbar!

$$\underbrace{dL}_{<0} = \underbrace{dL_{max}}_{<0}\underbrace{-p_U\, dV}_{<0}$$

$-p_U\, dV < 0$, da $dV > 0$ bei Expansion.

1. HS:

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dL \\ dU &= T_U\, dS + dL_{max} - p_U\, dV \end{aligned}$$

$$\boxed{dL_{max} = dU - T_U\,dS + p_U\,dV}$$

Integration von 1 nach U:

$$\begin{aligned} L_{max,1U} &= U_U - U_1 - T_U(S_U - S_1) + p_U(V_U - V_1) \\ -L_{max,1U} &= U_1 - U_U - T_U(S_1 - S_U) + p_U(V_1 - V_U) \end{aligned}$$

$$\boxed{-L_{max} = Ex} \tag{12.2}$$

Exergie eines geschlossenen Systems:

$$\boxed{Ex = U_1 - U_U - T_U(S_1 - S_U) + p_U(V_1 - V_U)} \tag{12.3}$$

Hinweis: Die Exergie ist formal als Zustandsgröße interpretierbar. Exergie ist originär eine Prozeßgröße, jedoch ist lt. Definition nur ein möglicher Prozeßweg vorgegeben. Somit wird die Exergie zur Zustandsgröße.

Ex_1 = Exergie im Zustand 1

Anmerkung: Def. (12.2) wird nicht von allen Autoren benutzt. In manchen Lehrbüchern wird die Exergie mit gleichen Vorzeichen wie die Arbeit definiert.

Exergiedifferenz zwischen zwei Zuständen:

$$\boxed{\Delta Ex = Ex_2 - Ex_1 = U_2 - U_1 - T_U(S_2 - S_1) + p_U(V_2 - V_1)} \tag{12.4}$$

Die Exergie der Umgebung ist gleich Null.

$$Ex_U = 0 \tag{12.5}$$

Beispiele:

a) Druckluftbehälter (perfektes Gas) mit $T_1 = T_U$.
Ausgleichsvorgang mit der Umgebung bei T_U = const.

$$dU = 0, \quad \text{da} \quad U = U(T)$$

$$Ex_1 = -T_U(S_1 - S_U) + p_U(V_1 - V_U)$$

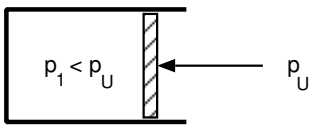
$$ex_1 = \frac{Ex_1}{m} = -T_U(s_1 - s_U) + p_U(v_1 - v_U)$$

$$T\,ds = dh - v\,dp \quad ; \quad h = h(T) \rightarrow dh = 0$$

$$ds = -\frac{R}{p}\,dp \quad ; \quad s_1 - s_U = -R \ln \frac{p_1}{p_U}$$

$$ex_1 = RT_U \ln \frac{p_1}{p_U} + p_U(v_1 - v_U)$$

b) Unterdruck (Vakuum)



$p_1 < p_U$: Umgebung leistet Arbeit am System $\rightarrow$ Nutzarbeit

$$ex_1 = -RT_U \ln \frac{p_U}{p_1} + p_U(v_1 - v_U)$$

12.3 Technische Exergie eines Stoffstromes

Im folgenden wird die maximal gewinnbare Arbeit aus einem Stoffstrom gemäß Abb. 12.3 berechnet.

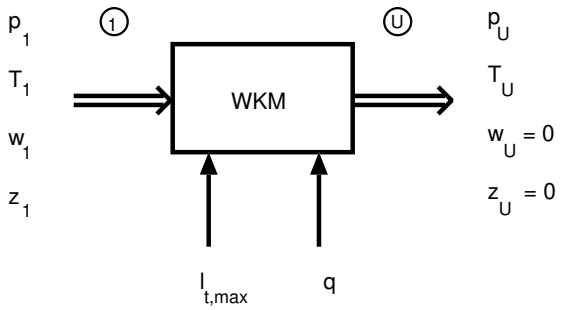


Abbildung 12.3.1: Technische Exergie

$l_{t,max}$ wird erreicht, wenn alle Prozesse von 1 nach U reversibel sind.

- $dl_{diss} = 0 \rightarrow d_i s = 0$
- Übertragung von q bei $T_U = const.$

$$q_{rev} = T_U(s_U - s_1)$$

Der Prozeßweg ist also identisch dem in Abb. 12.1.2 dargestellten Weg.
1. HS:

$$\begin{aligned} l_{t,max} + q_{rev} &= \Delta h + \Delta\frac{w^2}{2} + g\,\Delta z \\ l_{t,max} &= h_U - h_1 - T_U(s_U - s_1) - \frac{w_1^2}{2} - gz_1 \end{aligned}$$

Definition:

$$ex_t = -l_{t,max} \tag{12.6}$$

$$\boxed{ex_{t1} = h_1 - h_U - T_U(s_1 - s_U) + \frac{w_1^2}{2} + gz_1} \tag{12.7}$$

technische Exergie eines Stoffstromes

Die technische Exergie ist formal eine ZG.

Exergiedifferenz zwischen zwei Zuständen:

$$\boxed{\Delta ex = ex_{t2} - ex_{t1} = h_2 - h_1 - T_U(s_2 - s_1) + \frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1)} \tag{12.8}$$

12.4 Exergie energieartiger Prozeßgrößen

- Exergie der Wärme:
  Die Frage, wieviel Arbeit maximal aus Wärme zu gewinnen ist, wurde bereits im Zusammenhang mit dem 2. HS erschöpfend behandelt.

$$ex_Q = \eta_C q \quad ; \quad \eta_C = \text{ Carnot-Wirkungsgrad}$$

$$\boxed{ex_Q = \left(1 - \frac{T_U}{T}\right) q} \tag{12.9}$$

- Exergie der Arbeit: Arbeit ist reine Exergie (Arbeit ist keine von Entropie begleitete Prozeßgröße). Gleiches gilt für potentielle, kinetische und elektrische Energie.

12.5 Exergiebilanz und Exergieverlust

Exergiebilanzen sind wirksame Methoden zum Aufspüren von Schwachstellen in komplexen technischen Anlagen (Abb. 12.5.1).

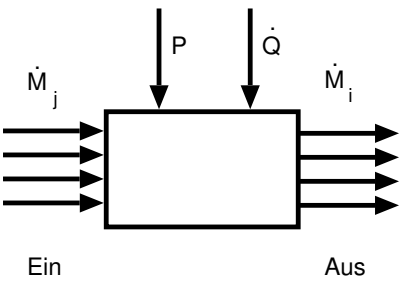


Abbildung 12.5.1: Stationär durchstömter Kontrollraum

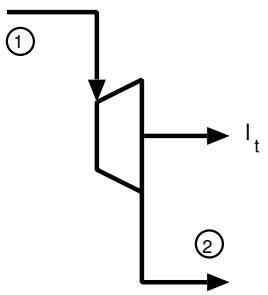
Die Exergie ist keine Erhaltungsgröße! Bei irreversiblen Prozessen tritt ein Exergieverlust ex_V auf. Analog zur Entropiebilanz gilt die folgende Exergiebilanz eines stationär durchströmten Kontrollraums:

$$\dot{E}x_V = \sum_{Ein} \dot{M}_j \, ex_{t,j} + P + Ex_Q - \sum_{Aus} \dot{M}_i \, ex_{t,i} \tag{12.10}$$

P ist reine Exergie

Beispiele für Exergiebilanzen:

a) adiabate Expansion in einer Turbine
nur 1 Stoffstrom: $\dot{M}_i = \dot{M}_j = \dot{M}$; $\Delta\frac{w^2}{2}$ und $g\Delta z = 0$



$$l_t = h_2 - h_1$$

$$\begin{aligned} ex_V &= ex_{t1} - ex_{t2} + l_t \\ ex_V &= h_1 - h_U - T_U(s_1 - s_u) - [h_2 - h_U - T_U(s_2 - s_U)] + h_2 - h_1 \\ ex_V &= h_1 - h_U - T_U(s_1 - s_u) - h_2 + h_U + T_U s_2 - T_U s_U + h_2 - h_1 \end{aligned}$$

$$\boxed{ex_V = T_U(s_2 - s_1)} \tag{12.11}$$

Exergieverlust

bzw.

$$dex_V = T_U \, d_i s$$

Allgemein gilt:

$$\boxed{\dot{E}x_V = T_U \, {}_i\dot{S}} \tag{12.12}$$

Im Folgenden wird verdeutlicht, daß Arbeits-und Exergieverlust nicht gleich sind (Abb. 12.5.2).

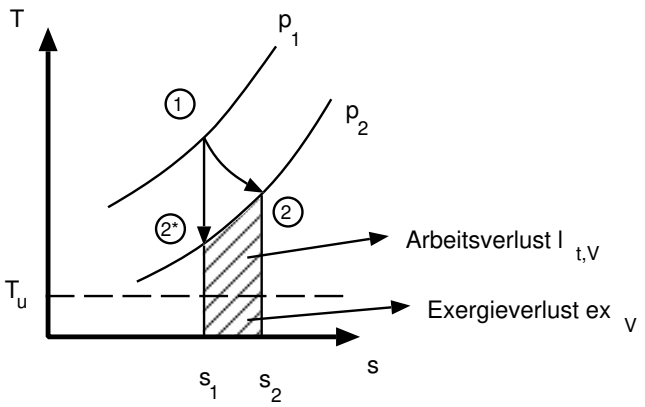


Abbildung 12.5.2: Arbeits- und Exergieverlust bei der adiabaten Expansion

Definition: Arbeitsverlust

$$\begin{aligned} \mid l_{t,rev} \mid - \mid l_{t,irr} \mid &= \mid (h_{2^*} - h_1) \mid - \mid (h_2 - h_1) \mid \\ &= \mid (h_{2^*} - h_2) \mid = h_2 - h_{2^*} \end{aligned}$$

$$h_{2^*}(p_2, T_{2^*}) \quad ; \quad h_2(p_2, T_2)$$
$$\searrow \qquad \swarrow$$
$$p_2$$

Die Fläche unter der Isobaren p_2 entspricht der Enthalpiedifferenz $h_2 - h_{2^*}$.
Wenn $T_U < T_2$, gilt $l_{t,V} > ex_V$.
Erklärung: Die höhere Temperatur T_2 (gegenüber T_{2^*} ist noch nutzbar für einen Wärmekraftprozeß

b) adiabate Kompression

$$ex_V = h_1 - h_U - T_U(s_1 - s_U) + h_2 - h_1 - (h_2 - h_U - T_U(s_2 - s_U))$$

$$\boxed{ex_V = T_U(s_2 - s_1)} \quad \text{(identisch wie Turbine)} \tag{12.13}$$

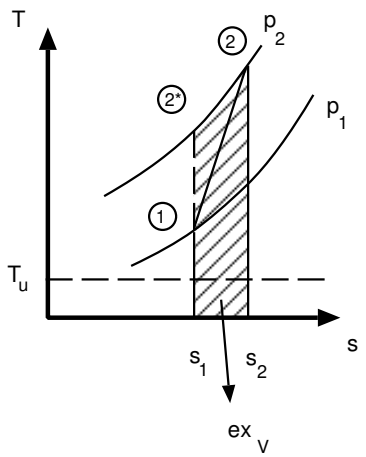


Abbildung 12.5.3: Mehrarbeit und Exergieverlust bei der adiabaten Kompression

Mehrarbeit bei irreversibler Kompression:

$$l_{t,V} = h_2 - h_{2^*}$$

$$h_2, h_{2^*} \rightarrow \text{Isobare } p_2$$

$l_{t,V}$ entspricht der Fläche unter der Isobaren p_2
Die Mehrarbeit ist bei der Kompression höher als der Exergieverlust. Die Mehrarbeit erzeugt zusätzliche innere Energie, die teilweise wieder zur Arbeitsverrichtung genutzt werden kann.