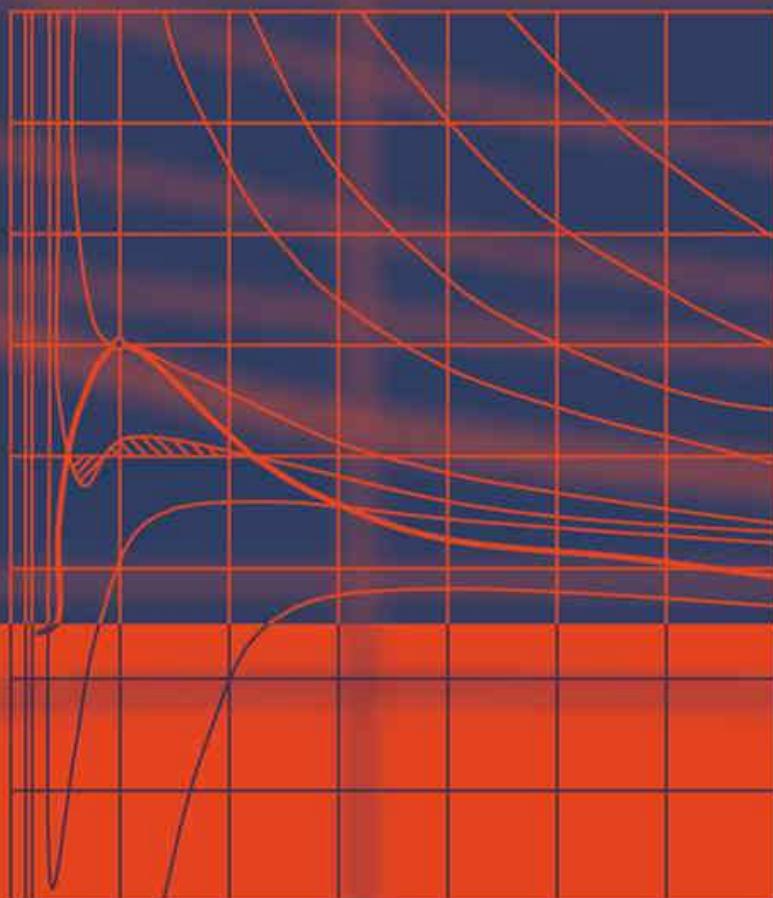


Weigand · Köhler · von Wolfersdorf

# Thermodynamik *kompakt*



Springer

# **Springer-Lehrbuch**

Bernhard Weigand · Jürgen Köhler ·  
Jens von Wolfersdorf

# Thermodynamik *kompakt*

Professor Dr.-Ing. Bernhard Weigand  
Universität Stuttgart  
Institut für Thermodynamik der Luft-  
und Raumfahrt  
[www.uni-stuttgart.de/itlr/](http://www.uni-stuttgart.de/itlr/)  
Pfaffenwaldring 31  
70569 Stuttgart  
Deutschland  
[bw@itlr.uni-stuttgart.de](mailto:bw@itlr.uni-stuttgart.de)

Professor Dr.-Ing. Jens von Wolfersdorf  
Universität Stuttgart  
Institut für Thermodynamik der Luft-  
und Raumfahrt  
[www.uni-stuttgart.de/itlr/](http://www.uni-stuttgart.de/itlr/)  
Pfaffenwaldring 31  
70569 Stuttgart  
Deutschland  
[jvw@itlr.uni-stuttgart.de](mailto:jvw@itlr.uni-stuttgart.de)

Professor Dr.-Ing. Jürgen Köhler  
Technische Universität Braunschweig  
Institut für Thermodynamik  
[www.ift.tu-bs.de/](http://www.ift.tu-bs.de/)  
Hans-Sommer-Str. 5  
38106 Braunschweig  
Deutschland  
[juergen.koehler@tu-bs.de](mailto:juergen.koehler@tu-bs.de)

ISBN 978-3-540-71865-9

e-ISBN 978-3-540-71866-6

DOI 10.1007/978-3-540-71866-6

Springer-Lehrbuch ISSN 0937-7433

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnetet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-  
sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in  
Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Ver-  
vielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der  
gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. Septem-  
ber 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderr-  
handlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk be-  
rechtfertigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der  
Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann  
benutzt werden dürften.

*Satz:* digitale Druckvorlage der Autoren

*Herstellung:* le-tex publishing services oHG, Leipzig, Deutschland

*Einbandgestaltung:* WMX Design GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

9 8 7 6 5 4 3 2 1

[springer.de](http://springer.de)

Für Irmí, Valdinete und Andrea

# Vorwort

Das vorliegende Buch möchte Studierende der Ingenieur- und Naturwissenschaften in die Grundlagen der Thermodynamik einführen. Es hat das Ziel, die Thermodynamik möglichst *kompakt* darzustellen. Wir haben hierbei probiert, die vielfältigen Themengebiete der Thermodynamik in kurzer und prägnanter Form zu präsentieren. Dies soll den Studierenden helfen, sich auf die wesentlichen Sachverhalte der Thermodynamik zu fokussieren und sich nicht in langen Ableitungen zu verlieren. Im Unterschied zu vielen „gängigen“ Werken zur Thermodynamik haben wir in dem vorliegenden Buch versucht die Darstellungen möglichst allgemein zu betrachten (z.B. die Bilanzgleichungen) und relativ früh auf die allgemeine Beschreibung der Stoffe (thermisches und kalorisches Verhalten) einzugehen. Es erfolgt auch keine frühzeitige Festlegung auf ideale Gase als Arbeitsmedien. Vielmehr werden in diesem Buch parallel das ideale Gas und das reale Gasverhalten (als ein Beispiel wird das van der Waals-Gas, wegen seiner einfachen formelmäßigen Beschreibbarkeit, betrachtet) für verschiedene Anwendungen behandelt. Nach einer Darstellung der theoretischen Grundlagen folgen mehrere Kapitel zu technischen Anwendungen. Diese Kapitel verdeutlichen die Anwendung der theoretischen Grundlagen. Im Anhang D und Anhang E sind zur Berechnung von Anwendungsbeispielen exemplarisch verschiedene Stoffwerte und Diagramme zusammengestellt.

Das Buch ist natürlich auch zum Selbststudium gut geeignet. In diesem Fall ist es besonders wichtig, dass der Leser die Grundlagen der Differentialrechnung für zwei Veränderliche präsent hat. Zur Auffrischung dieses Stoffes haben wir im Anhang A einen kleinen Auszug dieses Wissens zusammengefasst.

Die Kurzfragen am Ende jedes Kapitels sind so beschaffen, dass sie nach dem Durcharbeiten des Kapitels gut beantwortet werden können. Sie sollen dem Leser dabei helfen, den Stoff des Kapitels kurz zu reflektieren und zu verinnerlichen.

Auf der Internet Seite [www.uni-stuttgart.de/itlr/thermo-kompakt](http://www.uni-stuttgart.de/itlr/thermo-kompakt) findet der Leser einige 3D Animationen zu Zustandsdiagrammen und weiteres interessantes Material zur Unterstützung und Vertiefung verschiedener Themengebiete dieses Buches. Das Login und das Passwort für diese Internet Seite sind:

LOGIN: Thermokompakt

PASSWORT: Thermo1000

Diese Seite kann man auch über die Internet Seite [www.springer.com/978-3-540-71865-9](http://www.springer.com/978-3-540-71865-9) beim Springer Verlag erreichen.

Viele Personen haben uns während aller Phasen der Konzeption und der Erstellung dieses Buches mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Ohne diese Unterstützung und Hilfe wäre die Fertigstellung dieses Buchs wohl nicht möglich gewesen. Wir sind in diesem Zusammenhang den Studierenden Frau Ebru Dülger und Herrn Hassan Gomaa für das Lesen des Büchleins und die vielen Hinweise aus studentischer Sicht sehr dankbar. Wir danken auch Herrn Rico Poser und Herrn Marco Schüler für das Lesen des Büchleins und Anregungen aus der Sicht der wissenschaftlichen Mitarbeiter. Für zahlreiche interessante Diskussionen zu dem Inhalt des Buches danken wir Herrn PD Dr. Jadran Vrabec und Herrn Prof. Dr. Hans Hasse. Die Erstellung der Bilder wurde von Herrn Philipp Hollstein, Frau Miriam Abdelmoula, Frau Helena Schröter und Herrn Nils Christian Strupp übernommen. Ihnen gebührt unser Dank für die zügige und stets sehr gute Zusammenarbeit. Abschließend möchten wir uns auch noch bei Frau Eva Hestermann-Beyerle und ihrem Team vom Springer Verlag für die stets gute Zusammenarbeit bedanken.

Alle drei Autoren dieses Buches empfinden die Thermodynamik als eine spannende und faszinierende Wissenschaft, bei der es sich lohnt, tief in ihre Geheimnisse vorzudringen. Unser Wunsch ist es, dass dieses Buch dabei hilft den „*Funken der Faszination*“ in möglichst vielen Studierenden zu entfachen und daraus eine (womöglich lebenslange) Begeisterung für die Thermodynamik zu wecken.

Stuttgart, Braunschweig im Mai 2008

Bernhard Weigand,  
Jürgen Köhler,  
Jens von Wolfersdorf

# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Das thermodynamische System .....	3
2.2 Zustandsgrößen und Zustandsänderungen .....	5
2.3. Temperatur, Gleichgewicht und der nullte Hauptsatz der Thermodynamik.....	7
2.3.1 Erstes Gleichgewichtspostulat.....	7
2.3.2 Zweites Gleichgewichtspostulat.....	8
2.3.3 Temperaturmessung .....	8
2.4 Energiearten.....	9
2.5 Arbeit und Wärme .....	9
2.6 Größen und Einheiten .....	10
Verständnisfragen.....	12
<b>3 Die Hauptsätze der Thermodynamik.....</b>	<b>13</b>
3.1 Die allgemeine Form von Bilanzen .....	13
3.2 Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik.....	15
3.2.1 Die Temperatur .....	15
3.2.2 Die allgemeine Aussage des nullten Hauptsatzes.....	16
3.3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik .....	17
3.3.1 Die Energie.....	17
3.3.2 Die allgemeine Aussage des ersten Hauptsatzes .....	17
3.3.3 Die Bilanz der Gesamtenergie für ein offenes System .....	20
3.3.4 Die Bilanz der Energie für ein geschlossenes System.....	23
3.3.5 Die technische Arbeit .....	24
3.4 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.....	27
3.4.1 Die Entropie .....	27
3.4.2 Die allgemeine Aussage des zweiten Hauptsatzes .....	28
3.4.3 Die Bilanz der Entropie für ein offenes System .....	32
3.5 Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik .....	33
3.6 Das chemische Potenzial.....	35
3.7 Folgerungen aus den Hauptsätzen und Bilanzen .....	36

3.7.1 Die Gibbssche Fundamentalgleichung .....	36
3.7.2 Thermodynamische Potenziale und Relationen .....	39
3.7.3 Maxwellsche Beziehungen .....	44
Verständnisfragen .....	45
<b>4 Stoffe und deren thermodynamische Beschreibung (Materialgesetze) .....</b>	<b>47</b>
4.1 Reale Stoffe (Mehrphasensysteme) .....	47
4.2 Zustandsgleichungen .....	52
4.3 Das ideale Gas .....	55
4.4 Das reale Gas .....	57
4.5 Der reale Stoff im Nassdampfgebiet .....	61
Verständnisfragen .....	63
<b>5 Anwendungen der Hauptsätze .....</b>	<b>65</b>
5.1 Das ideale Gas .....	68
5.1.1 Einfache Zustandsänderungen .....	68
5.1.2 Gemische idealer Gase .....	74
5.1.3 Die adiabate Drosselung .....	78
5.2 Reale Gase .....	79
5.2.1 Einfache Zustandsänderungen realer Gase .....	79
5.2.2 Die adiabate Drosselung .....	83
5.3 Der reale Stoff im Nassdampfgebiet .....	85
5.3.1 Einfache Zustandsänderungen im Nassdampfgebiet .....	85
Verständnisfragen .....	88
<b>6 Maximale Arbeit und Exergie .....</b>	<b>89</b>
6.1 Exergie eines offenen Systems .....	90
6.2 Exergie eines geschlossenen System .....	93
6.3 Exergie der Wärme .....	95
6.3.1 Der Wärmekraftprozess .....	96
6.3.2 Der Wärmepumpenprozess .....	96
6.3.3 Der Kältemaschinenprozess .....	96
6.4 Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten .....	97
Verständnisfragen .....	98
<b>7 Technische Anwendungen .....</b>	<b>99</b>
7.1 Verdichter .....	100
7.1.1 Kolbenverdichter .....	100
7.1.2 Turboverdichter .....	103
7.2 Kreisprozesse .....	104
7.2.1 Wärmekraftprozesse .....	108
7.2.2 Kälteprozesse .....	121
7.3 Eindimensionale Strömungsvorgänge .....	131
7.3.1 Stationäre Fadenströmung .....	132
7.3.2 Adiabate Strömungsvorgänge .....	137
7.3.3 Zustandsänderungen über einen Verdichtungsstoß .....	142

---

7.4 Gas-Dampf Gemische: Feuchte Luft .....	147
7.4.1 Die relevanten Konzentrationsmaße.....	148
7.4.2 Die Dichte der feuchten Luft.....	149
7.4.3 Die Enthalpie der feuchten Luft .....	150
7.4.4 Das $h,x$ -Diagramm nach Mollier .....	151
7.4.5 Die wichtigsten Zustandsänderungen feuchter Luft.....	152
7.5 Chemische Reaktionen .....	158
7.5.1 Chemisches Gleichgewicht-Massenwirkungsgesetz .....	160
7.5.2 Das Prinzip des kleinsten Zwanges .....	164
7.5.3 Das Gesetz der konstanten Wärmesummen .....	166
Verständnisfragen.....	167
<b>Anhang A: Einfache mathematische Hilfsmittel.....</b>	<b>169</b>
A.1 Funktionen zweier Veränderlicher .....	169
A.1.1 Das totale Differenzial und Beziehungen zwischen den partiellen Ableitungen .....	170
A.1.2 Bestimmung von Differentialquotienten.....	172
A.2 Zustandsgrößen und Prozessgrößen.....	174
A.3 Geschlossene Kurvenintegrale .....	176
<b>Anhang B: Thermodynamische Zustandsfunktionen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Molmengen.....</b>	<b>179</b>
<b>Anhang C: Ermittlung der Hugoniot-Gleichung für ein van der Waals-Gas .....</b>	<b>183</b>
<b>Anhang D: Stoffwerte und Tabellen .....</b>	<b>187</b>
D.1 Stoffwerte einiger Gase.....	187
D.2 Stoffwerte einiger ausgewählter Stoffe.....	189
D.3 Dampftafel .....	190
D.3.1 Temperaturtafel .....	190
D.3.2 Drucktafel .....	192
D.4 Feuchte Luft.....	194
D.5 Umrechnungstabellen .....	194
D.6 Energiearten und Energieformen .....	195
<b>Anhang E: Diagramme .....</b>	<b>197</b>
E.1 Mollier $h,x$ -Diagramm für feuchte Luft.....	197
E.2 $T,s$ - und $\log p,h$ -Diagramm für Kohlendioxid .....	198
E.3 $T,s$ - und $\log p,h$ -Diagramm für Propan.....	199
E.3 $T,s$ - und $\log p,h$ -Diagramm für R134a .....	200
<b>Literatur .....</b>	<b>201</b>
<b>Index .....</b>	<b>203</b>

# Nomenklatur

$A$	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
$An$	[J]	Anergie
$c$	[m/s]	Geschwindigkeit
$c_s$	[m/s]	Schallgeschwindigkeit
$C_v$	[J/K]	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$C_p$	[J/K]	Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_v$	[J/(kg K)]	Spez. Wärmekap. bei konstantem Volumen
$c_p$	[J/(kg K)]	Spez. Wärmekap. bei konstantem Druck
$E$	[J]	Energie
$e$	[J/kg]	Spezifische Energie
$Ex = -W_{ex}$	[J]	Exergie
$F$	[J/m]	Kraft
$F = U - TS$	[J]	Freie Energie
$f = u - Ts$	[J/kg]	Spezifische freie Energie
$f$	[Pa]	Fugazität
$G = H - TS$	[J]	Freie Enthalpie
$g = h - Ts$	[J/kg]	Spezifische freie Enthalpie
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$H = U + pV$	[J]	Enthalpie
$h = u + pv$	[J/kg]	Spezifische Enthalpie
$\Delta H_R$	[J]	Reaktionswärme
$K$	[ $-$ ]	Konstante des Massenwirkungsgesetzes
$M$	[kg/mol]	Molmasse
$m$	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$m'$	[kg]	Masse der flüssigen Phase
$m''$	[kg]	Masse der gasförmigen Phase
$Ma$	[ $-$ ]	Machzahl ( $Ma = c/c_s$ )
$n$	[mol]	Molzahl ( $m = n M$ ), Molmenge
$n$	[ $-$ ]	Polytropenexponent
$P$	[W]	Leistung
$P_t$	[W]	technische Leistung = technische Arbeit pro Zeiteinheit

---

$p$	[Pa]	Druck
$Q$	[J]	Wärme
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
$q$	[J/kg]	Spezifische Wärme
$r$	[J/kg]	Spezifische Verdampfungsenthalpie
$R_j$	[J/(kg K)]	Spezifische Gaskonstante des Stoffes $j$
$R_m$	[J/(mol K)]	Universelle Gaskonstante
$S$	[J/(K)]	Entropie
$s$	[J/(kg K)]	Spezifische Entropie
$T$	[K]	Temperatur
$t$	[s]	Zeit
$t$	[°C]	Temperatur (Celsiusskala)
$T_S$	[K]	Sättigungstemperatur
$U$	[J]	Innere Energie
$u$	[J/kg]	Spezifische innere Energie
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$v$	[m <sup>3</sup> /kg]	Spezifisches Volumen
$V_m$	[m <sup>3</sup> /mol]	Molares Volumen
$W$	[J]	Arbeit
$w$	[J/kg]	Spezifische Arbeit
$W_v$	[J]	Volumenänderungsarbeit
$W_{el}$	[J]	Elektrische Arbeit
$W_w$	[J]	Wellenarbeit
$W_{diss}$	[J]	Dissipationsarbeit
$W_t$	[J]	Technische Arbeit
$W_{Virr}$	[J]	Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten
$x = m'' / (m' + m'')$	[-]	Dampfanteil
$x = m_w / m_{lr}$	[-]	Wassergehalt
$Z$	[J]	Allgemeine extensive Zustandsgröße
$z$	[J/kg]	Allgemeine spezifische Zustandsgröße

### Griechische Zeichen

$\beta$	[1/K]	Isobarer Ausdehnungskoeffizient
$\gamma$	[1/K]	Isochorer Spannungskoeffizient
$\delta_T$	[m <sup>3</sup> /kg]	Isothermer Drosselkoeffizient
$\delta_h$	[Ks <sup>2</sup> m/kg]	Isenthalper Drosselkoeffizient
$\varepsilon$	[-]	Leistungsziffer
$\varepsilon$	[-]	Verdichtungsverhältnis
$\eta_{th}$	[-]	Thermischer Wirkungsgrad
$\eta_{mech}$	[-]	Mechanischer Wirkungsgrad

---

$\kappa$	[ - ]	Adiabaten- oder Isentropenexponent
$\lambda$	[ - ]	Reaktionslaufzahl
$\mu_i$	[ J/mol ]	Chemisches Potenzial
$\nu_i$	[ - ]	Stöchiometrische Koeffizienten
$\xi_i = m_i / m$	[ - ]	Massenanteil
$\pi$	[ - ]	Druckverhältnis
$\rho$	[ kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\tau$	[ - ]	Temperaturverhältnis
$\varphi$	[ - ]	Relative Feuchte
$\varphi$	[ - ]	Einspritzverhältnis
$\chi$	[ m <sup>2</sup> /N ]	Isothermer Kompressibilitätskoeffizient
$\Psi$	[ J ]	Dissipationsenergie
$\psi$	[ J/kg ]	Spezifische Dissipationsenergie
$\psi$	[ - ]	Drucksteigerungsverhältnis
$\psi_i = n_i / n$	[ - ]	Molanteil

## Indices

<i>ab</i>	abgeführt
<i>C</i>	Carnot
<i>im System</i>	Prozess im System
<i>irrev</i>	irreversibel
<i>K</i>	kritische Größen
<i>K</i>	Kältemaschine
<i>KG</i>	Kühlgrenze
<i>kin</i>	kinetisch
<i>m</i>	molare Größe
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal
<i>opt</i>	optimal
<i>p</i>	bei konstantem Druck
<i>pm</i>	partielle molare Größe
<i>pot</i>	potenziell
<i>prod</i>	produzierte Größe, Quellterm
<i>rev</i>	reversibel
<i>S</i>	Sättigungsgrößen
<i>System</i>	Zustandsgröße eines Systems
<i>über Systemgrenze</i>	Transfer einer Größe über die Systemgrenze
<i>v</i>	bei konstantem Volumen
<i>WP</i>	Wärmepumpe
<i>zu</i>	zugeführt
<i>ZÜ</i>	Zwischenüberhitzung
<i>0</i>	auf den Kühlraum bezogen
<i>0</i>	Ruhe- bzw. Totalgrößen

# 1 Einleitung

Die phänomenologische oder technische Thermodynamik hat ihren Ursprung vor rund zweihundert Jahren in der Beschäftigung mit Kraft- und Arbeitsmaschinen (z.B. mit Dampfkraftprozessen und etwas später mit Verdichtern, Otto- und Dieselmotoren). Ein Charakteristikum der Thermodynamik ist, dass hier der Versuch unternommen wird die zugrundeliegenden Prozesse immer durch möglichst wenige makroskopischen Systemgrößen (wie z.B. Temperatur, Druck, Dichte) zu beschreiben. Dies führt dazu, dass man meist nur einen Wert für eine Größe (z.B. Temperatur in einem Luftballon) für das betrachtete Gebilde angibt. Es wird also nicht versucht, die örtliche Verteilung von Größen wie Temperatur oder Druck detailliert zu bestimmen. Diese im ersten Moment sehr einfach anmutende Betrachtungsweise hat jedoch zahlreiche Vorteile, da es mit ihr meist gelingt, die technischen Systeme in ihrer Funktionsweise leicht zu durchleuchten und mit Hilfe der thermodynamischen Betrachtung zu verstehen.

Der Anwendungsbereich der technischen Thermodynamik hat sich aus den Anfängen um 1800 bis heute stetig erweitert, da in verschiedensten Bereichen erkannt wurde, dass die pragmatische Betrachtungsweise mit Hilfe der makroskopischen Größen enorme Vorteile bietet. Als Beispiel sei hier die Auslegung einer modernen Gas- oder Dampfturbine genannt. Hier erfolgt auch heute noch die Grundauslegung mit Hilfe der Methoden der technischen Thermodynamik. Erst bei der Feinauslegung der Schaufelprofile und der Strömungspfade werden dreidimensionale Effekte und lokale Verteilungen mit berücksichtigt. Somit kann die Thermodynamik heute als eine allgemeine Energielehre verstanden werden. Mit dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt sie die gegenseitige Verknüpfung der Energien und deren Umwandlungsmöglichkeiten und -grenzen.

Das Wort Thermodynamik geht wohl auf die griechischen Wörter *Wärme* und *Kraft* zurück. Aus dem Begriff Thermodynamik folgt vielfach der Trugschluss, dass sie besonders gut zeitlich stark veränderliche Prozesse beschreibt. Dem ist allerdings nicht so. Streng genommen gilt die technische Thermodynamik nur für unendlich langsam ablaufende Prozesse. Die Prozesse sollten so langsam ablaufen, dass alle Größen zu jedem Zeitpunkt die Möglichkeit haben wieder einen Gleichgewichtszustand einzunehmen. Also sollte man eigentlich eher von einer *Thermostatik* sprechen, was auch manchmal in der englischsprachigen Literatur der Fall ist. Wäre nun diese strikte Beschränkung in dieser Deutlichkeit allgemein zutreffend, würde man wohl kaum die technische Thermodynamik so ausführlich im Studium lehren. Vielmehr beobachtet man in der Realität, dass die Beschreibungen im Rahmen der technischen Thermodynamik auch für sehr schnell ablauf-

fende Prozesse, wie z.B. für die Strömung oder für die Verbrennung in einer Gasturbine oder in einem Raketenantrieb, noch sehr gute Näherungen liefern. Dies ist der Grund für die breite Anwendung, welche die Thermodynamik heute gefunden hat.

Das hier vorliegende Buch ist ein Grundkurs für Thermodynamik. Das bedeutet, dass wir uns mit den wichtigsten Sätzen der Thermodynamik auseinandersetzen werden. Vorausgesetzt werden Grundlagenkenntnisse in der Physik, der Mechanik und Mathematik, so wie sie normalerweise im dritten Semester eines ingenieurwissenschaftlichen Hochschulstudiums bekannt sind. Da besonders in der Mathematik vielfach deutlich unterschiedliche Stoffinhalte an den verschiedenen Universitäten gelehrt werden, haben wir uns entschlossen im Anhang A kurz die, für das Studium dieses Buches wichtigen mathematischen Sachverhalte zusammenzufassen.

Das Anliegen des Buches ist es, bei den Studierenden ein Verständnis der Grundlagen der Thermodynamik zu verankern, das es ihnen später ermöglicht, thermodynamische Probleme in der Praxis zu verstehen, zu bewerten und zu lösen. Wie schon im Vorwort erwähnt, ist der Aufbau des Buches nicht ganz typisch für ein Lehrbuch zur phänomenologischen Thermodynamik. Nach einer Darstellung der Grundlagen in Kapitel 2, erfolgt in Kapitel 3 die Beschreibung der Hauptsätze der Thermodynamik. Anschließend werden im vierten Kapitel des Buches reale Stoffe und ihre Approximationen in verschiedenen Zustandsgebieten (z.B. als ideales Gas) vorgestellt. Die Kapitel 5-7 widmen sich dann den Anwendungen, die in den ersten vier Kapiteln dargestellten Theorie. Nach einigen Beispielen zu den Hauptsätzen in Kapitel 5, wird im sechsten Kapitel die bei Prozessen maximal gewinnbare Arbeit eingeführt. Im siebten Kapitel des Buches werden technische Anwendungen, wie z.B. Kreisprozesse (Otto-, Diesel-, Joule-Prozess, usw.) und auch eindimensionale Strömungsprozesse betrachtet.

Bei allen oben angesprochenen Themengebieten haben wir versucht, die allgemeingültigen Beziehungen in den Vordergrund zu stellen. Dies bedeutet, dass Spezialisierungen (z.B. auf das ideale Gas) zwar beispielhaft erfolgen, jedoch nicht immer im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu vielen existierenden Lehrbüchern der Thermodynamik, in denen das ideale Gas wegen der Einfachheit seiner Beschreibung im Mittelpunkt steht. Wir sind der Meinung, dass eine allgemeine Betrachtung, wie sie hier im Buch angestrebt wird, den Studierenden hilft, klarer zu verstehen, wo Vereinfachungen zu machen sind und welche Annahmen diesen Vereinfachungen vorausgegangen sind. Dies erscheint uns besonders bei dem Stoff der Thermodynamik ganz wesentlich, da vielfach die Betrachtungsweisen der Thermodynamik für die Studierenden nicht leicht verständlich sind.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige benötigte Grundbegriffe und Definitionen der Thermodynamik zusammengefasst. Besonders wichtig ist in der Thermodynamik der Begriff des Systems. Dies ist der Gegenstand der Betrachtung. Systeme lassen sich nach ihren Eigenschaften in verschiedene Klassen einteilen. Ihr Inhalt wird durch verschiedene Zustandsgrößen beschrieben und durchläuft Zustandsänderungen. Der Temperaturbegriff spielt in der Thermodynamik eine zentrale Rolle und unterscheidet z.B. auch die Thermodynamik von der Mechanik. Die Einführung des Temperaturbegriffs ist eng mit dem sogenannten nullten Hauptsatz der Thermodynamik verbunden und wird nachfolgend dargestellt. Wie schon im ersten Kapitel kurz beschrieben, befasst sich die Thermodynamik mit der Umwandlung von Energiearten. Diese werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

### 2.1 Das thermodynamische System

Betrachtet man ein Gebilde mit Hilfe der Methoden der Thermodynamik, so bezeichnet man es als ein **System**. Das System wird hierbei durch eine **Systemgrenze** umschlossen. Innerhalb der Systemgrenze befindet sich das System, außerhalb befindet sich die **Umgebung**. Grundsätzlich hat es sich als sinnvoll erwiesen, die folgenden drei Arten von Systemen zu unterscheiden.

#### **Abgeschlossenes System**

Unter einem abgeschlossenen System versteht man ein System, dass mit seiner Umgebung weder Masse ( $m$ ), noch Wärme ( $Q$ ) oder Arbeit ( $W$ ) austauscht. Abgeschlossene Systeme kann es in der Realität praktisch nicht geben, da sie eine unendlich gute Isolation voraussetzen. Hierzu gehört auch eine perfekte Wärmeisolation des Systems. Das System dürfte also keinerlei Wärme mit der Umgebung austauschen, müsste also **wärmedicht (adiabat)** sein. Ein näherungsweise abgeschlossenes System stellt z.B. eine Thermoskanne (Dewar-Gefäß) dar (Abb. 2.1).

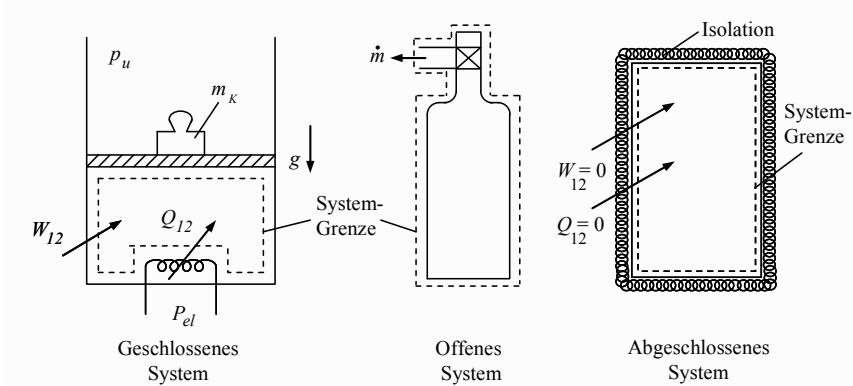
#### **Geschlossenes System**

Für das geschlossene System können Energien z.B. in Form von Wärme und Arbeit über die Systemgrenze in das System ein- und austreten. Die Systemgrenze ist allerdings für Masse undurchlässig. Betrachtet man ein Gas, das sich in einem,

durch einen Kolben verschlossenen Zylinder befindet (Abb. 2.1), so ist dies ein Beispiel für ein geschlossenes System. Diesem System wird in Abb. 2.1 durch die angeschlossene Heizung Wärme zugeführt, in dem die Heizung für eine gewisse Zeit angeschaltet wird. Eine Kolbenbewegung würde eine Arbeitszu- oder abfuhr am System zur Folge haben.

### Offenes System

Bei einem offenen System können sowohl Massen, als auch Energien z.B. in Form von Wärme und Arbeit über die Systemgrenze treten. Ein Beispiel eines offenen Systems ist eine Gasflasche (Abb. 2.1) mit gerade geöffnetem Ventil, aus dem ein Massenstrom über die Systemgrenze tritt. Wird das Ventil geschlossen, haben wir es mit einem geschlossenen System zu tun. Würde man noch die gesamte Gasflasche aufwändig isolieren, so hätte man schließlich ein näherungsweise abgeschlossenes System erhalten.

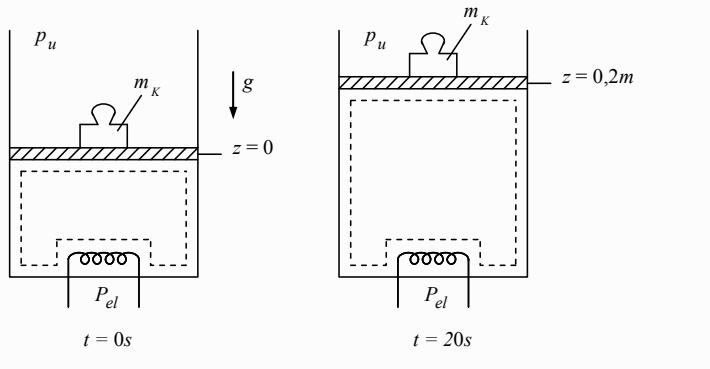


**Abb. 2.1:** Thermodynamische Systeme.

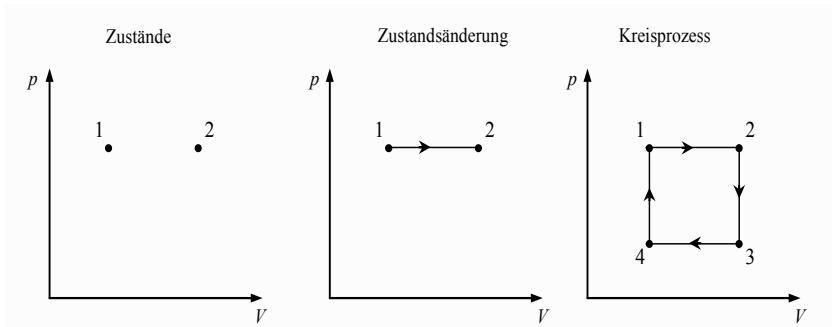
Sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften im System überall gleich, so hat man es mit einem **homogenen System** zu tun. Ein typisches Beispiel eines homogenen Systems ist Wasser, das sich bei 20°C und Umgebungsdruck in einem mit einem Kolben verschlossenen Zylinder befindet. Der Kolben liegt auf der Wasseroberfläche und sei frei beweglich. Auch ein Gasgemisch, wie z.B. Luft in einem Hörsaal, kann man als homogenes System behandeln. Besitzt ein System mehrere Phasen, so bezeichnet man es als ein **heterogenes System**. Die Phasen sind hierbei die homogenen Bereiche des Systems. Betrachten wir zur Verdeutlichung wieder unser obiges Beispiel jetzt für einen mit Wasser gefüllten Zylinder. Erhitzen wir das Wasser auf 100°C, so bildet sich über dem flüssigen Wasser Wasserdampf und der Kolben verschiebt sich. Das flüssige Wasser im Behälter ist also die eine Phase, während der Wasserdampf die zweite Phase bildet.

## 2.2 Zustandsgrößen und Zustandsänderungen

Nachdem definiert wurde, wie das System von der Umgebung abgegrenzt wird, wollen wir im nächsten Schritt genauer auf die Beschreibung des Zustands des Systems eingehen. Physikalische Größen, die den Zustand des Systems beschreiben, nennt man **Zustandsgrößen**. Typische Zustandsgrößen sind z.B: Druck ( $p$ ), Temperatur ( $T$ ), Volumen ( $V$ ) oder die Masse ( $m$ ). Den Übergang eines Systems von einem Ausgangszustand in einen Endzustand bezeichnet man als eine **Zustandsänderung**. Abb. 2.2 verdeutlicht dies anhand des geschlossenen Systems aus Abb. 2.1. Durch Wärmezufuhr dehnt sich das Gas aus und der Kolben hebt sich. Solche Zustandsänderungen verfolgt man in der Thermodynamik gerne in Diagrammen, in denen man Zustandsgrößen gegeneinander aufträgt. Ein Beispiel eines solchen Diagramms ist das in Abb. 2.3 dargestellte  $p,V$ -Diagramm. Kennzeichnen wir hierin mit "1" den Ausgangspunkt und mit "2" den Endpunkt des Systems, so ergeben sich in Abb. 2.3 zwei Punkte, die bei gleichem Druck  $p$  liegen, jedoch bei zwei unterschiedlichen Volumina.



**Abb. 2.2:** Zustandsänderung eines geschlossenen Systems bei Wärmezufuhr.



**Abb. 2.3:** Darstellung von Zustandsänderungen im  $p,V$ -Diagramm.

Dies ist verständlich, da der Kolben, der den Zylinder verschließt, stets dem gleichen Außendruck  $p_u$  und stets der gleichen Gewichtskraft ( $m_k g$ ) durch den Kolben ausgesetzt ist. Ein Kräftegleichgewicht am Kolben ergibt sofort, dass der Innendruck für beide Zustände gleich ist, wenn wir annehmen, dass der Kolben bei beiden Zuständen in Ruhe ist.

Streng genommen können wir nun keine Aussage darüber machen, wie man von Punkt 1 zu Punkt 2 gelangt. Die oben gemachte Aussage, dass der Innendruck konstant bleibt, gilt ja nur im Anfangs- und Endpunkt, da dort der Kolben in Ruhe ist. Für einen Punkt während der Wärmezufuhr würde sich der Kolben eventuell beschleunigt bewegen, was zu einem geänderten Innendruck führen würde. Führen wir die Zustandsänderung jedoch so langsam aus, dass sich nach jeder kleinen Veränderung des Zustandes (z.B. Volumenzunahme) immer wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, so liegen ausschließlich Gleichgewichtszustände zwischen 1 und 2 vor und wir dürfen die beiden Zustände miteinander verbinden (Abb. 2.3). Derart langsam ablaufende Vorgänge bezeichnet man als **quasistatische Zustandsänderungen**. Lassen wir mehrere Zustandsänderungen hintereinander ablaufen, so ergibt sich ein **Prozess**. Nimmt das System, nach dem Durchlaufen mehrerer Zustandsänderungen, wieder den ursprünglichen Zustand ein, so nennt man diesen speziellen Prozess einen **Kreisprozess** (siehe Abb. 2.3). In unserem speziellen Beispiel besteht dieser Kreisprozess aus zwei Zustandsänderungen bei konstantem Druck (**isobare Zustandsänderungen**) und aus zwei Zustandsänderungen bei konstantem Volumen (**isochore Zustandsänderungen**). Hierbei erhält man eine isochore Zustandsänderung ganz einfach in dem man den Kolben des Systems nach Abb. 2.2 arretiert, da dann das Volumen gleich bleibt.

Wie schon gesagt, nehmen Druck und Volumen des Gases nach Durchlaufen des Kreisprozesses wieder die ursprünglichen Werte an. Dies bedeutet, dass für diese Größen gilt, dass das Kurvenintegral

$$\oint dZ = 0 \quad (2.1)$$

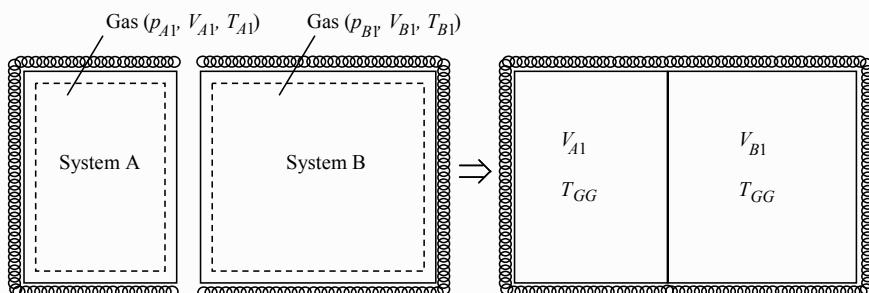
ist, wobei  $Z$  in Gl. (2.1) zunächst nur für  $p$  oder  $V$  steht (Kurvenintegrale und deren Auswertung werden im Anhang A kurz erklärt). Tatsächlich stellt Gl. (2.1) aber eine eindeutige Definition der zuvor besprochenen Zustandsgrößen dar. **Jede Größe, die Gl. (2.1) erfüllt, ist wegunabhängig und somit automatisch eine Zustandsgröße.** Natürlich gibt es auch viele Größen, die Gl. (2.1) nicht erfüllen. Denken wir nur an die dem System zugeführte Wärme während der Zustandsänderungen. Größen wie z.B. Wärme oder Arbeit, die vom speziell gewählten Prozessweg abhängen und deshalb Gl. (2.1) nicht generell erfüllen, bezeichnet man als **Prozessgrößen**.

## 2.3 Temperatur, Gleichgewicht und der nullte Hauptsatz der Thermodynamik

Die Thermodynamik unterscheidet sich von der Mechanik unter anderem durch die neu eingeführte Zustandsgröße Temperatur. Damit gelingt es Prozesse genauer als in der Mechanik zu beschreiben, da man nun auch noch zusätzlich zur Bewegung und Trägheit mit berücksichtigen kann, wie sich der Energieinhalt eines Körpers ändert. Wie *warm* ein Körper ist, beurteilen wir subjektiv, indem wir seine Temperatur (z.B. durch Anfassen) mit unserer Körpertemperatur vergleichen.

### 2.3.1 Erstes Gleichgewichtspostulat

Denken wir uns zwei verschiedene Systeme *A* und *B*. Diese Systeme bestehen z.B. aus einem Gas, das in einem quaderförmigen Behälter bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Temperatur eingeschlossen ist. Die beiden Quadern seien auf fünf Seiten perfekt isoliert. Bringt man die beiden Systeme *A* und *B*, in welchen die eingeschlossenen Gase über unterschiedliche Drücke, Temperaturen und Volumina ( $p$ ,  $T$ ,  $V$ ) verfügen, in **thermischen Kontakt** (Abb. 2.4), so ändern sich die Zustände durch Wechselwirkung so lange, bis sich ein Gleichgewicht (**thermisches Gleichgewicht**) einstellt. Das bedeutet für unseren konkreten Fall, dass die Temperaturen beider Gase gleich sind, nicht aber deren Volumina oder deren Drücke. Nach Eintreten des thermischen Gleichgewichts ist das Gebilde von sich aus (ohne äußere Einwirkung) zu keiner messbaren Änderung mehr fähig. Dieses **erste Gleichgewichtspostulat** ist die **Grundlage der Temperaturmessung**. Dies versteht man leicht, wenn man sich klar macht, dass die Messung der Temperatur (z.B. mit einem Thermometer) nichts anderes ist, als zwei Körper (das Thermometer und den Körper, dessen Temperatur zu bestimmen ist) miteinander ins thermische Gleichgewicht zu bringen. Das eigentliche Messen der Temperatur kann dann z.B. beim Thermometer über die Beziehung zwischen Temperaturänderung und Volumenänderung geschehen.



**Abb. 2.4:** Thermisch miteinander verbundene Systeme.

Das thermische Gleichgewicht unterscheidet sich hier maßgeblich von anderen Gleichgewichtszuständen. So sind z.B. beim mechanischen Gleichgewicht die Kräfte im Gleichgewicht, nicht aber zwangsläufig die Temperaturen der Körper.

### 2.3.2 Zweites Gleichgewichts postulat

Die Erfahrung hat uns Folgendes gelehrt: Ist ein Körper  $A$  im thermischen Gleichgewicht mit einem Körper  $B$  und außerdem im thermischen Gleichgewicht mit einem Körper  $C$ , so sind auch die Körper  $B$  und  $C$  miteinander im thermischen Gleichgewicht, das heißt, sie besitzen die gleiche Temperatur. Dieses zweite Gleichgewichts postulat ist sehr wichtig, da es uns gestattet, die Temperaturen mehrerer Körper, die sich an unterschiedlichen Orten befinden, miteinander zu vergleichen. Das zweite Gleichgewichts postulat bezeichnet man auch als den **nullten Hauptsatz der Thermodynamik**. Dieser wird im dritten Kapitel nochmals eingehend diskutiert.

### 2.3.3 Temperaturmessung

Befinden sich zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht, dann haben sie auch die gleiche Temperatur. Man benutzt die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen einem Thermometer und einem Körper zur Messung der Temperatur dieses Körpers. Vielfach wird im Thermometer die Temperatur über die Ausdehnung eines Volumens (z.B. Quecksilber) bestimmt. Die hierzu benutzten Temperaturskalen sind fast alle empirischer Natur. Sie gehen zurück auf besonders markante Punkte in unserer Umwelt. Schon recht früh wurde von Anders Celsius (1701 – 1744) eine Temperaturskala eingeführt, die die beiden Fixpunkte siedendes Wasser und gefrierendes Wasser bei Umgebungsdruck als Referenzpunkte benutzte. Anders als heutzutage ordnete Celsius jedoch dem gefrierenden Wasser zuerst den Wert 100 zu, während die gerade siedende Flüssigkeit den Wert 0 bekam. Carl von Linne kehrte diese Zählrichtung im Jahre 1745 um, so dass die heutige „Celsiusskala“ entstand. Natürlich sind noch viele andere Skaleneinteilungen denkbar. Vielfach orientieren sie sich an der menschlichen Körpertemperatur. Beispiele sind die „Fahrenheit Temperaturskala“ (Daniel Gabriel Fahrenheit (1686 – 1736)), die in den USA noch immer sehr intensiv genutzt wird und die „Rankine Temperaturskala“ (William John Macquorn Rankine (1820 – 1872)). Diese beiden Skalen sind mit der „Celsius Temperaturskala“ durch lineare Beziehungen verknüpft

$$\begin{aligned} t[^\circ\text{F}] &= \frac{9}{5}t[^\circ\text{C}] + 32 \\ t[^\circ\text{Ra}] &= \frac{9}{5}t[^\circ\text{C}] + 491,68 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die Rankine Temperaturskala benutzt den gleichen Skalenabstand wie die Fahrenheit Temperaturskala, hat als Nullpunkt aber den **absoluten Nullpunkt**, wie die **thermodynamische Temperatur** (Kelvin Temperatur-Skala). Die thermodynamische Temperatur  $T$ , deren Nullpunkt mit dem sogenannten absoluten Nullpunkt zusammenfällt lässt sich aus der Celsius Temperaturskala durch eine Verschiebung des Nullpunkts erhalten

$$T \text{ [K]} - 273,15 \text{ K} = t \text{ [°C]} \quad (2.3)$$

Die Kelvin Temperatur-Skala hat eine große Relevanz bei vielen technischen Berechnungen und ist in der Thermodynamik wichtig. Der Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur ist von speziellen Stoffeigenschaften unabhängig. Dies wird im dritten Kapitel noch genauer diskutiert.

## 2.4 Energiearten

Aus der Mechanik kennen wir die Begriffe der kinetischen und der potenziellen Energie. Betrachten wir ein System der Masse  $m$ , das sich mit der Geschwindigkeit  $c$  gleichförmig zwischen den Punkten  $z_1 = 0$  und  $z$  im Schwerefeld mit einer konstanten Fallbeschleunigung  $g$  bewegt, so erhält man für die Zustandsgrößen **kinetische und potenzielle Energie** des Systems

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{1}{2} m c^2 \\ E_{\text{pot}} &= m g z \end{aligned} \quad (2.4)$$

In der Thermodynamik betrachten wir nicht nur die Bewegung des Systems, sondern auch die Änderung seines Zustands im Inneren (z.B. Temperaturänderung). Dies bedingt die Einführung einer weiteren Energieart, der **inneren Energie  $U$** . Diese Energieart beschreibt den Energieinhalt im System selbst und wird im **ersten Hauptsatz** noch weiter erklärt werden. Damit ergibt sich die Gesamtenergie des Systems zu

$$E_{\text{ges}} = U + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.5)$$

## 2.5 Arbeit und Wärme

Die Gesamtenergie eines Systems kann durch die Zu- und Abfuhr von Arbeit und Wärme geändert werden. Die Prozessgröße **Arbeit  $W$**  wird allgemein definiert als

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{s}, \quad W_{12} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (2.6)$$

Man erhält sie, wenn die von außen auf das System wirkende Kraft  $\vec{F}$  über die zugehörige Verschiebung  $d\vec{s}$  des Angriffspunktes integriert wird. **Die Arbeit wird als positiv vereinbart, wenn Sie dem System zugeführt wird.** Da es sich bei der Arbeit um eine **wegabhängige Größe** (Prozessgröße) handelt, kennzeichnen wir ihr Differenzial durch  $\delta W$  um dies zu verdeutlichen. Eine Zustandsgröße besitzt im Unterschied hierzu immer ein totales Differenzial, da sie wegunabhängig ist (z.B.  $dT$ ). Dies wird im Anhang A genauer erklärt.

In der Thermodynamik nimmt die Arbeit, die benötigt wird, um das Systemvolumen zu verändern, einen ganz besonderen Stellenwert ein. Diese Arbeit bezeichnet man als **Volumenänderungsarbeit**<sup>1</sup>. Sie ergibt sich aus der allgemeinen Definition nach Gl. (2.6) zu

$$\delta W_V = -p dV, \quad W_{V,12} = -\int_1^2 p dV \quad (2.7)$$

Hierbei zeigt das Minuszeichen vor dem Integral an, dass mit einem abnehmenden Volumen eine Arbeitsaufnahme des Systems verbunden ist. Weitere Arbeitsformen sind z.B. die Reibungsarbeit, elektrische Arbeit oder Wellenarbeit.

Die Prozessgröße **Wärme**, die einem System z.B. durch das Anschalten einer elektrischen Heizung zwischen den Zuständen 1 und 2 zugeführt wird (siehe Abb. 2.1), wird mit  $Q_{12}$  bezeichnet. **Die Wärme wird als positiv vereinbart, wenn Sie dem System zugeführt wird.**

Ob es sich bei einer über die Systemgrenze tretenden Größe um eine Wärme oder eine elektrische Arbeit handelt, liegt an der Lage der Systemgrenze. Dies soll am Beispiel des geschlossenen Systems in Abb. 2.1 gezeigt werden. Bei der in Abb. 2.1 gezeigten Lage der Systemgrenze befindet sich die elektrische Heizung außerhalb der Systemgrenze. Damit tritt Wärme über die Systemgrenze. Hätten wir jedoch die Heizleiter der Heizung mit der Systemgrenze durchtrennt, so würde eine elektrische Arbeit über die Systemgrenze treten, jedoch keine Wärme. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, dass die Prozessgrößen Arbeit und Wärme keine Eigenschaften des Systems darstellen. Sie stellen lediglich Energieübertragungsformen an der Systemgrenze dar. Energiearten hingegen sind Zustandsgrößen und damit Eigenschaften des Systems.

## 2.6 Größen und Einheiten

Die meisten in diesem Buch auftretenden Größen sind physikalische Größen und verfügen demnach immer über einen Zahlenwert und eine Einheit. Nehmen wir z.B. das Volumen  $V$ . Es wird in [ $m^3$ ] gemessen. In der Nomenklatur sind die entsprechenden Einheiten für alle verwendeten Größen zu finden. Wir werden an manchen Stellen im Text auf dimensionslose Größen übergehen, da diese den

---

<sup>1</sup> Eine Konsequenz von Gl. (2.7) ist, dass man die Volumenänderungsarbeit als Fläche in einem  $p,V$ -Diagramm darstellen kann.

Vorteil haben, dass sie nicht mehr von den wahren Abmessungen des Systems abhängen. Für die dimensionsanalytischen Betrachtungen (Zurückführung der Abhängigkeiten der dimensionsbehafteten Größen auf einen Zusammenhang von dimensionslosen Größen) kann man das sogenannte  $\pi$ -Theorem benutzen. Der Leser sei in diesem Zusammenhang auf Spurk (1992) verwiesen.

Wir haben im vorangegangenen Abschnitt schon verschiedene Zustands- und Prozessgrößen eines Systems kennen gelernt. Betrachten wir nun ein homogenes System, das wir durch Teilung in mehrere kleinere Teilsysteme untergliedern. Die Zustandsgrößen lassen sich hierbei bezüglich ihres Verhaltens in zwei verschiedene Klassen einteilen. Zum einen wird es Zustandsgrößen geben, die ihren Wert bei einer Teilung des Systems nicht ändern. Solche Größen sind z.B. der Druck oder auch die Temperatur. Diese Art von Zustandsgrößen bezeichnet man als **intensive Zustandsgrößen**. Andere Zustandsgrößen sind der Systemmasse proportional und ändern ihren Wert bei der Teilung. Solche Größen sind z.B. das Volumen, die kinetische und potenzielle Energie und die innere Energie. Solche Zustandsgrößen bezeichnet man als **extensive Zustandsgrößen**. Neben den schon vorher eingeführten extensiven Zustandsgrößen spielen in der Thermodynamik noch die folgenden extensiven Zustandsgrößen eine bedeutende Rolle

$$\begin{aligned} H &= U + pV && \text{Enthalpie} \\ dS &= \frac{\delta Q_{rev}}{T} && \text{Entropie} \\ F &= U - TS && \text{Freie Energie} \\ G &= H - TS && \text{Freie Enthalpie} \end{aligned} \tag{2.8}$$

Wir werden diese Zustandsgrößen später noch besser kennen lernen und ihre Bedeutung untersuchen.

Bezieht man eine Zustandsgröße auf die Masse im System, so entsteht eine **spezifische Zustandsgröße**. Dies macht natürlich nur für extensive Zustandsgrößen Sinn. Nehmen wir als Beispiel das Volumen  $V$ . Aus ihm entsteht das spezifische Volumen

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \tag{2.9}$$

Dieses ist gleich dem Kehrwert der Dichte. Auf die Masse bezogene Größen können jedoch nicht nur aus Zustandsgrößen gebildet werden. Beziehen wir z.B. die Wärme oder die Arbeit auf die Masse im System, so erhalten wir die spezifische Wärme und die spezifische Arbeit

$$q_{12} = \frac{Q_{12}}{m}, \quad w_{12} = \frac{W_{12}}{m} \tag{2.10}$$

Da es sich bei den Ausgangsgrößen nicht um Zustandsgrößen, sondern um Prozessgrößen handelt, wollen wir diese Größen ( $q_{12}, w_{12}$  usw.) als **spezifische Prozessgrößen** bezeichnen.

Statt auf die Masse des Systems kann man eine extensive Zustandsgröße auch auf die **Molmenge**  $n$  (Molzahl) beziehen. Da zwischen der Molmasse  $M$  und der Masse des Systems der Zusammenhang

$$m = n M \quad (2.11)$$

besteht, erhält man für die **molaren Größen**

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n} = v M && \text{molares Volumen} \\ U_m &= \frac{U}{n} = u M && \text{molare innere Energie} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Molare Größen werden im Folgenden immer durch den Index „ $m$ “ gekennzeichnet.

### Verständnisfragen:

1. Was ist ein System? Welche verschiedenen Arten von Systemen unterscheidet man?
2. Was unterscheidet eine Zustandsgröße von einer Prozessgröße? Nennen Sie jeweils ein Beispiel für eine Zustandsgröße und eine Prozessgröße!
3. Betrachten Sie ein halb voll mit Whisky gefülltes Glas. Nun werfen wir einen Eiswürfel in das Glas. Betrachten wir als System den Whisky mit dem Eis. Handelt es sich hierbei um ein homogenes System?
4. Warum stellt das erste und das zweite Gleichgewichtspostulat die Grundlage der Temperaturmessung dar?
5. Welche Werte nimmt die Temperatur 20°C in der Fahrenheit, Rankine und der thermodynamischen Temperaturskala (Kelvin) an?
6. Was versteht man unter einer quasistatischen Zustandsänderung?
7. Nennen Sie jeweils zwei Beispiele von extensiven Zustandsgrößen, intensiven Zustandsgrößen und spezifischen Prozessgrößen!
8. Wie sind die Größen Enthalpie, freie Energie, freie Enthalpie und Entropie definiert?

# 3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

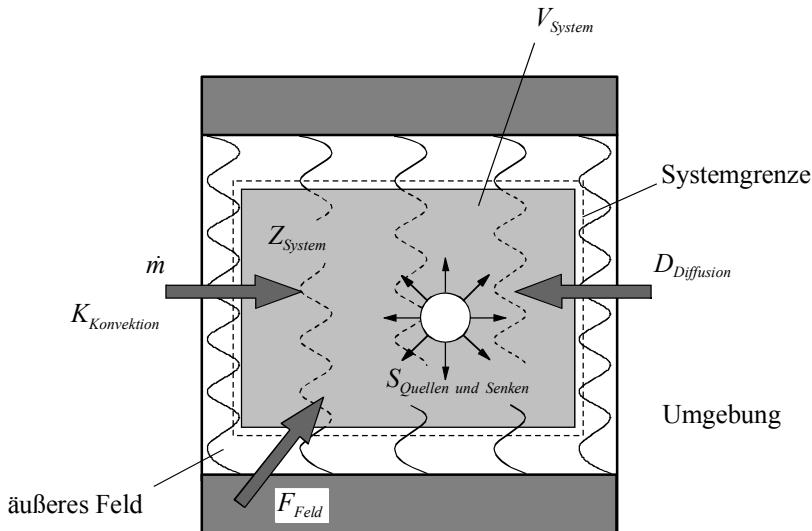
In der Thermodynamik kennt man vier Hauptsätze: den nullten, den ersten, den zweiten und den dritten Hauptsatz. Die vielleicht ungewöhnlich anmutende Nummerierung von null beginnend begründet sich damit, dass historisch der erste Hauptsatz der Zustandsgröße Energie und der zweite Hauptsatz der Zustandsgröße Entropie zugeordnet wurden, bevor man das thermische Gleichgewicht mit der Zustandsgröße Temperatur als nullten Hauptsatz bezeichnete. Die Gültigkeit der ersten drei Hauptsätze beruht allein auf der Beobachtung von Prozessen in Natur und Technik, d.h., sie sind reine Erfahrungssätze, die nicht bewiesen sondern nur widerlegt werden können. Mit jedem der ersten drei Hauptsätze werden wir im Folgenden eine thermodynamische Zustandsgröße axiomatisch einführen. In der Mechanik und Thermodynamik kann man für verschiedene Zustandsgrößen, wie z.B. Impuls, Drall, Energie und Entropie, *Bilanzen* formulieren. Manche dieser Zustandsgrößen sind in abgeschlossenen Systemen konstant, so dass man dann auch von **Erhaltungssätzen** spricht.

## 3.1 Die allgemeine Form von Bilanzen

Die allgemeine Form einer Bilanz ist in Gl. (3.1) angegeben. In ihr wird die zeitliche Änderung der Zustandsgröße  $Z$ , die den momentanen Zustand eines thermodynamischen Systems beschreibt, durch vier grundsätzliche physikalische Effekte bestimmt: **konvektiver Transport**, **diffusiver Transport**, **Feldeffekte** und **Quellen bzw. Senken**. In Abb. 3.1 ist ein thermodynamisches System zusammen mit diesen vier physikalischen Effekten skizziert

$$\frac{dZ_{System}}{dt} = \sum_j \left[ (K_{Konvektion})_j \right]_{\text{über Systemgrenze}} + \sum_k \left[ (D_{Diffusion})_k \right]_{\text{über Systemgrenze}} + \sum_l \left[ (F_{Feld})_l \right]_{\substack{\text{auf ganzes} \\ \text{Systemvolumen} \\ \text{wirkend}}} + \sum_m \left[ (S_{Quellen und Senken})_m \right]_{\text{im System}} \quad (3.1)$$

Der Term auf der linken Seite von Gl. (3.1) beschreibt die zeitliche Änderung der extensiven Zustandsgröße  $Z$ , die den Zustand der Stoffmenge als Ganzes beschreibt, die sich zum betrachteten Zeitpunkt innerhalb des Systems befindet. Für Systeme, die sich zeitlich nicht ändern (stationäres System), ist dieser Term gleich null.



**Abb. 3.1:** Thermodynamisches System, dessen Zustand von konvektivem Transport, diffusivem Transport, Feldeffekten und Quellen bzw. Senken bestimmt wird.

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (3.1) beschreibt den konvektiven Transport. Er erfolgt durch die makroskopische Bewegung (Transport) einer Stoffmenge (Massenstrom  $\dot{m}$ ), deren Zustand ebenfalls mit Hilfe der Zustandsgröße  $Z$  beschreibbar ist und durch deren Ein- bzw. Austritt über die Systemgrenze die Zustandsgrößen des Systems entsprechend vergrößert bzw. verkleinert werden. Eine in ein betrachtetes System einströmende Masse bringt z.B. einen gewissen Impuls und eine bestimmte Energie mit, so dass sich Impuls und Energie des Systems entsprechend erhöhen. Für geschlossene und abgeschlossene Systeme ist der konvektive Transport natürlich gleich null.

Durch den zweiten Term auf der rechten Seite von Gl. (3.1) wird der diffusive Transport berücksichtigt. Er beruht auf der mikroskopischen Bewegung der Moleküle (**Brown'sche Molekularbewegung**). Durch die stochastische Bewegung der Moleküle unmittelbar an der Systemgrenze (Systemoberfläche) kann ein Transport von z.B. Impuls oder Energie über die Systemgrenze erfolgen, ohne dass ein Nettostoffstrom auftritt. Durch die Wirkung von **Oberflächenkräften** infolge von Druck- oder Schubspannungen an der Systemgrenze, wird die zeitliche Änderung des Impulses des Systems beeinflusst. Durch die Wirkung von Arbeiten pro Zeit infolge von Oberflächenkräften, die an der Systemgrenze auftreten, oder durch Wärmeströme, die über die Systemgrenze treten, wird die zeitliche Änderung der inneren Energie des Systems beeinflusst. Es ist wichtig zu bemerken, dass der diffusive Transport sehr wohl im gesamten System auftreten kann, für die Bilanzierung aber nur der an der Systemgrenze von Bedeutung ist.

Der dritte Term auf der rechten Seite von Gl. (3.1) beinhaltet alle Einflüsse von wirkenden Feldern auf das System. Hierunter sind sowohl Gravitationsfeld und

Schwerefelder in rotierenden Systemen als auch elektrische oder magnetische Felder zu verstehen. Durch solche Felder werden **Volumenkräfte** auf das System ausgeübt, d.h., die Kräfte wirken auf jedes einzelne Teilchen im gesamten Systemvolumen unabhängig von seiner Position. Für die Impulsbilanz sind die Kräfte selber relevant, wohingegen für die Energiebilanz die Arbeit, die diese Kräfte pro Zeiteinheit leisten, entscheidend ist. Durch diesen Term wird z.B. auch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung berücksichtigt, falls diese das System durchdringt. Man erkennt aus diesen Beispielen, dass man ein betrachtetes System von manchen Feldern einfach abschirmen kann (elektrische und magnetische Felder), von anderen dies jedoch nur schwer möglich ist (Schwerefelder<sup>1</sup>). Wie der diffusive Transport sind auch die Feldeffekte sowohl für offene als auch für geschlossene Systeme von Bedeutung.

Im vierten Term auf der rechten Seite von Gl. (3.1) werden alle Effekte durch Quellen und Senken zusammengefasst, also Einflüsse, die durch Prozesse innerhalb des Systems hervorgerufen werden. Solche Effekte können selbst für ein abgeschlossenes System von Bedeutung sein. Hierunter fallen für eine Stoffbilanz z.B. die Stoffvermehrung bzw. -verminderung bei chemischen Reaktionen sowie die bei exothermen oder endothermen Reaktionen auftretenden Reaktionswärmen (siehe Kapitel 7.5), die in der Bilanz der inneren Energie berücksichtigt werden müssen. Weiterhin kann man hier beispielhaft die Wärmen nennen, die durch interne Reibungsprozesse entstehen sowie die damit verbundenen Entropieproduktionen. Hierunter fällt weiterhin auch eine Umwandlung von innerer Energie in kinetische Energie (und vice versa) z.B. durch einen Volumenänderungsprozess.

## 3.2 Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik

### 3.2.1 Die Temperatur

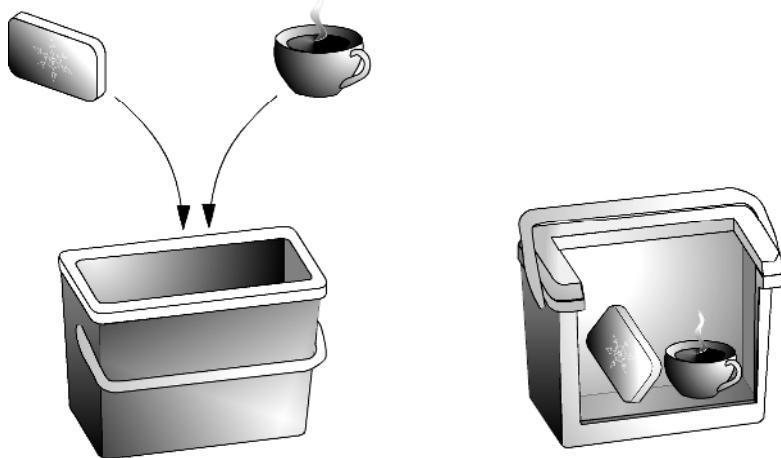
Die Temperatur ist eine thermodynamische Zustandsgröße, deren genaue physikalische Definition gewisse Schwierigkeiten bereitet. Die Temperatur eines Systems ist ein Maß für die mittlere ungerichtete Bewegung von Molekülen, kann aber nicht direkt mit der kinetischen Energie der Moleküle gleichgesetzt werden, insbesondere dann nicht, wenn makroskopische (Drift-)Geschwindigkeiten überlagert sind. Vor diesem Hintergrund wollen wir hier die thermodynamische Zustandsgröße Temperatur durch den nullten Hauptsatz der Thermodynamik lediglich unter Angabe der charakteristischen Eigenschaften der Temperatur einführen.

---

<sup>1</sup> Ein System kann von dem Erdschwerefeld abgeschirmt werden, indem es z.B. in ein Raumschiff gebracht und in eine Umlaufbahn um die Erde geschickt wird.

### 3.2.2 Die allgemeine Aussage des nullten Hauptsatzes

Wir stellen uns ein Gedankenexperiment vor, wie es in Abb. 3.2 skizziert ist. Ein (subjektiv empfunden) kalter Kühlakku aus dem Gefrierschrank und eine (subjektiv empfunden) heiße, weil frisch aufgebrühte, Tasse Kaffee werden zusammen in einer gut isolierten Kühlertasche untergebracht. Der Kühlakku und die Kaffeetasse stehen in der Kühlertasche im thermischen Kontakt, sind aber zur Umgebung hin isoliert. Nach einem ausreichend langen Zeitraum stellt man fest, dass der Kühlakku und die Tasse Kaffee (subjektiv empfunden) gleich „lauwarm“ sind, mit anderen Worten: beide besitzen die gleiche Temperatur.



**Abb. 3.2:** Ein ursprünglich kalter Kühlakku und eine ursprünglich heiße Tasse Kaffee befinden sich im thermischen Kontakt und nehmen als Teilsysteme eines abgeschlossenen Gesamtsystems nach ausreichend langer Zeit die gleiche Temperatur an.

Thermodynamisch können wir dieses Experiment wie folgt beschreiben: Kühlakku und Kaffeetasse sind die zwei Teilsysteme eines Gesamtsystems, das durch die Kühlertasche nach außen abgeschlossen ist. Die beiden Teilsysteme befinden sich im thermischen Kontakt, was bedeutet, dass sich das Gesamtsystem zu Beginn nicht im thermischen Gleichgewicht befand. Nach ausreichend langer Zeit haben beide Teilsysteme den Zustand des gegenseitigen thermischen Gleichgewichts erreicht. Dies bedeutet, beide Teilsysteme besitzen nach dem ersten Gleichgewichtspostulat von Kapitel 2.3.1 den gleichen Wert für die intensive Zustandsgröße Temperatur, die, wie alle thermodynamischen Zustandsgrößen, eine skalare Größe ist. Alle Versuche die Zustandsgröße Temperatur zu definieren, laufen letztlich auf diese durch Beobachtungen bestätigte Erfahrung hinaus, die von Fowler (1931) in Form des **nullten Hauptsatzes der Thermodynamik** formuliert wurde (siehe z.B. Neugebauer und Kluge (1994)):

**Für jedes thermodynamische System existiert eine Zustandsgröße, die Temperatur  $T$  genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile des gleichen Systems. Sie wird durch eine Zahl charakterisiert, ist also eine skalare Größe.**

Aus dem nullten Hauptsatz ergibt sich die folgende allgemeine Aussage des zweiten Gleichgewichtspostulates, auf deren Gültigkeit (wie in Kapitel 2.3.2 schon erwähnt) letztlich alle heute bekannten Verfahren zur Messung der Temperatur beruhen:

**Zwei Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System befinden, sind auch miteinander im thermischen Gleichgewicht, haben also die gleiche Temperatur.**

## 3.3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

### 3.3.1 Die Energie

Etwa ab dem siebzehnten Jahrhundert begann man in Wissenschaft und Technik den Begriff „Energie“ als die „Fähigkeit einen Effekt hervorzubringen“ zu verstehen. Die meisten Menschen haben heute sicherlich keine Probleme, sich intuitiv unter Energie etwas vorzustellen. Versuchen wir jedoch eine physikalisch saubere und umfassende Definition der thermodynamischen Zustandsgröße Energie zu geben, so stoßen wir auf große Schwierigkeiten. Einige Wissenschaftler, wie z.B. Modell und Reid (1983) oder auch Gyftopoulos und Beretta (1991), versuchen die Energie mit Hilfe der vertikalen Bewegung eines Gewichtes in einem Schwerefeld zu definieren, müssen letztendlich aber doch zugeben, dass es nicht möglich ist, eine physikalisch allgemeingültige Definition für die Energie zu geben. Dies wird z.B. von Falk und Ruppel (1976) klar ausgesagt und auch Feynman (1995) hat darauf hingewiesen, dass man heute in der modernen Physik nicht genau weiß, was Energie wirklich ist. Dies ist vor allen Dingen darin begründet, dass Energie und deren Übertragung in allen natürlichen und technischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt. Daher werden wir an dieser Stelle die Energie nicht definieren sondern durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik axiomatisch einführen. Wir werden anstelle einer Definition lediglich allgemeine Eigenschaften und Gesetzmäßigkeit der extensiven Zustandsgröße Energie kennen lernen.

### 3.3.2 Die allgemeine Aussage des ersten Hauptsatzes

Der Grund, weshalb der Umgang mit der Energie intuitiv keine Probleme bereitet, liegt vermutlich darin, dass man sie wie in einer einfachen Buchhaltung bilanzieren kann. Da die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße ist, kann sie in einem abgeschlossenen System weder erzeugt noch vernichtet werden. Wir können die Ge-

samtenergie wie das Geld auf unserem Bankkonto behandeln, es vermehrt oder vermindert sich nur durch Zu- oder Abgänge, die allerdings die unterschiedlichsten Formen haben können. Es ist bislang noch nie beobachtet worden, dass die Gesamtenergie in einem abgeschlossenen System produziert oder vernichtet wurde, so dass wir ein universell geltendes aber rein empirisches Gesetz formulieren können, das wir den **ersten Hauptsatz der Thermodynamik** nennen:

**Jedes thermodynamische System besitzt die extensive Zustandsgröße Energie,  $E$ , die für ein abgeschlossenes System konstant ist.**

$$E_{\text{ges}} = \text{konstant} \quad (\text{für abgeschlossene Systeme}) \quad (3.2)$$

Kapitel 2.1 diskutiert die Unterschiede zwischen offenen, geschlossenen und abgeschlossenen Systemen. Hier an dieser Stelle soll ausdrücklich nochmals darauf hingewiesen werden, dass nach dem ersten Hauptsatz die Gesamtenergie nur in einem abgeschlossenen System konstant bleibt. Aufgrund der Terme auf der rechten Seite von Gl. (3.1) kann sich die Gesamtenergie in offenen oder geschlossenen System sehr wohl ändern.

Ein (gedachtes) abgeschlossenes System, in dem die Energie zu- oder abnehmen würde oder auch ein geschlossenes System mit zeitlich konstantem Energieinhalt, das kontinuierlich Energie aufnimmt oder abgibt nennt man ein **Perpetuum mobile der ersten Art**. Mit solchen gedachten Maschinen, die Arbeit aus dem Nichts erzeugen, haben sich in der Geschichte der Technik viele Wissenschaftler und Künstler beschäftigt. Ein Beispiel hierzu ist in Abb. 3.3 zu sehen. Solche Systeme widersprechen dem ersten Hauptsatz und sind bislang noch niemals in Natur und Technik beobachtet worden.

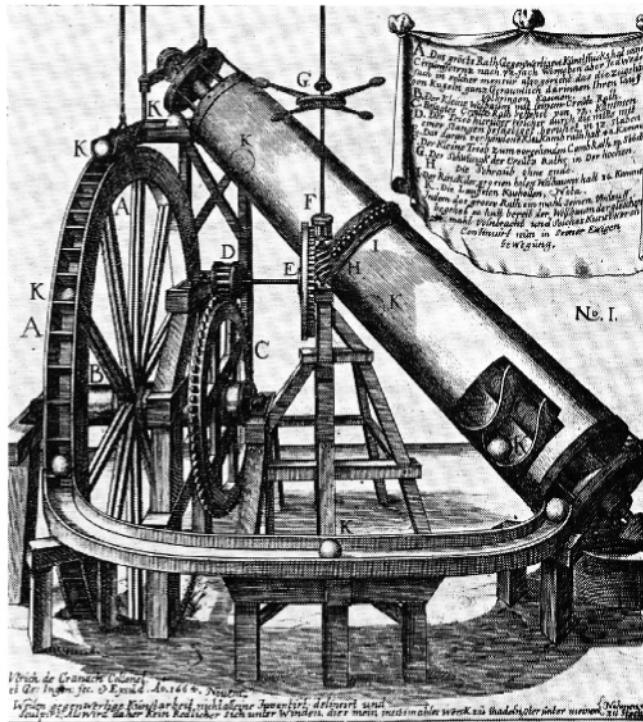
Um den ersten Hauptsatz weiter zu konkretisieren, teilt man, wie in Kapitel 2.4 schon erwähnt, die Gesamtenergie in Beiträge verschiedener **Energiearten** auf, wobei man historisch bedingt üblicherweise drei Beiträge berücksichtigt: die kinetische und die potenzielle Energie sowie die innere Energie<sup>2</sup>

$$E_{\text{ges}} = U + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.5)$$

**Kinetische Energie,  $E_{\text{kin}}$ :** Die kinetische Energie setzt sich aus dem rotatorischen und dem translatorischen Anteil zusammen und beschreibt die Energie, die der makroskopischen Geschwindigkeit des Systems als Ganzem (z.B. ein fester Körper oder ein zusammenhängendes Fluidelement mit einer mittleren Geschwindigkeit) zugeordnet ist.

---

<sup>2</sup> Natürlich existieren noch andere Energiearten, wie z.B. die Energie einer Feder, die potenzielle Energie in einem Kondensator (elektrisches Feld) oder die magnetische Energie in einer Spule (magnetisches Feld). Auf diese Beiträge zur Gesamtenergie wird an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen.



**Abb. 3.3:** Ein geschlossenes, stationäres System, das ausschließlich Arbeit abgibt, nennt man ein Perpetuum mobile der ersten Art. Die Abbildung zeigt einen Entwurf hierzu von Ulrich von Cranach aus dem Jahr 1663.

**Potenzielle Energie,  $E_{pot}$ :** Die potenzielle Energie eines Systems ist die Energie, die von der Position des Systems in einem Feld abhängt. Hierbei kann es sich um das Gravitationsfeld aber auch um ein elektrisches oder magnetisches Feld handeln.

**Innere Energie, U:** Die innere Energie beschreibt die kinetische und potenzielle Energie aller Moleküle, die sich zum betrachteten Zeitpunkt in dem System befinden durch eine einzige extensive makroskopische Zustandsgröße. Die kinetische Energie der Moleküle teilt sich in translatorische, rotatorische und vibratorische Beiträge auf (siehe auch Anhang B). Die potenzielle Energie der Moleküle beruht auf Kraftwechselwirkungen zwischen den Molekülen (z.B. infolge von Coulomb- oder van der Waals-Kräften). Weiterhin werden Energien von chemischen Reaktionen, Kernspaltungen und Kernverschmelzungen durch die innere Energie berücksichtigt. Auf die letzten Beiden soll hier jedoch nicht eingegangen werden.

In einem abgeschlossenen System bleibt nach Gl. (3.2) die Gesamtenergie immer konstant. Es kann jedoch Energie von einer Art in eine andere übergehen. Ein typisches Beispiel hierfür ist der Schaufelradversuch von Joule. Ein System be-

steht aus einem hoch aufgehängten Gewicht, das über einen Seilzug mit einem Rührer in einem wärmegedämmten Wasserbehälter verbunden ist. Durch das Absenken des Gewichts auf den Boden wird der Rührer in Bewegung gesetzt, d.h., es wird innerhalb des Systems potenzielle Energie in kinetische überführt. Der Rührer wiederum bewegt das Wasser, d.h., hier wird kinetische Energie des Rührers auf kinetische Energie des Wassers (alles innerhalb des abgeschlossenen Systems) übertragen. Nach einer gewissen Zeit, nachdem das Gewicht auf dem Boden zum Stillstand gekommen ist, kommen auch Rührer und Wasser zur Ruhe, wobei das Wasser (inklusive Rührer) durch die **Dissipation**<sup>3</sup> von kinetischer Energie in innere Energie erwärmt wurde.

Da die potenzielle Energie nicht nur von den Systemeigenschaften alleine sondern auch von der Umgebung abhängt, fassen viele Autoren in der Gesamtenergie nur die kinetische und die innere Energie zusammen und berücksichtigen die Bewegungen in einem äußeren Feld durch einen Arbeitsterm ( $F_{Feld}$  in Gl. (3.1)) in der Bilanz für die Gesamtenergie.

$$E_{ges} = U + E_{kin} \quad (3.3)$$

Beide Wege führen natürlich zu demselben Ergebnis für die endgültige Form der Gesamtenergiebilanz eines offenen Systems.

### 3.3.3 Die Bilanz der Gesamtenergie für ein offenes System

Formt man für ein offenes System basierend auf Gl. (3.1) eine Bilanz für die Gesamtenergie, die hier als Summe lediglich der beiden Energiearten kinetischer und innerer Energie  $Z_{System} = E_{System} = [m(u + c^2/2)]_{System}$  definiert ist, so ergibt sich Gl. (3.4). Diese Gleichung ist die **Bilanzgleichung für die Gesamtenergie eines offenen, instationären Systems**. Trotz einiger nicht un wesentlicher Umformungen kann man in dieser Gleichung die vier physikalischen Effekte von Gl. (3.1) wieder finden. Der Term auf der linken Seite beschreibt die zeitliche Änderung der Zustandsgröße Gesamtenergie (innere und kinetische Energie), die den Zustand der Masse (Stoffmenge, Gesamtheit aller Moleküle) beschreibt, die sich zum betrachteten Zeitpunkt *innerhalb* des Systemvolumens  $V_{System}$  befindet ( $dZ_{System}/dt$  in Gl. (3.1)), siehe auch Abb. 3.1. Ist das betrachtete System ausschließlich dem zeitlich konstanten Gravitationsfeld ausgesetzt (dessen Gravitationsvektor zudem parallel zur Koordinate  $z$  verläuft), so tritt in dem Feldterm  $F_{Feld}$  nur die Arbeit des Gravitationsfeldes auf. Dies hat zur Folge, dass sich der zeitliche Änderungsterm auf der linken Seite noch um einen (auf die *Systemmasse* bezogenen) Anteil der potenziellen Energie des Gravitationsfeldes ( $gz$ )<sub>System</sub> erweitert. Für stationäre Systeme fällt der gesamte Term auf der linken Seite natürlich weg.

---

<sup>3</sup> Unter Dissipation versteht man eine Energieübertragung bei gleichzeitiger Abwertung der Energie. Details hierzu werden später noch ausführlich behandelt.

$$\begin{aligned}
 & \frac{d}{dt} \left\{ U + m \left( \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\}_{\text{System}} \\
 &= \sum_j \left[ \dot{m}_j \left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_j \right]_{\text{über Systemgrenze}} + \sum_l \left[ (\dot{Q})_l \right]_{\text{über Systemgrenze}} \quad (3.4) \\
 &+ \sum_i \left[ (\dot{W}_t)_i \right]_{\text{über Systemgrenze}} - \left( p \frac{dV}{dt} \right)_{\text{System}}
 \end{aligned}$$

Die entsprechenden drei Energiearten (Achtung, jetzt allerdings auf die *transportierten* Massenströme  $j$  bezogen!  $[(u + c^2/2 + gz)]_{\text{über Systemgrenze}}$ ) sind ebenfalls zu berücksichtigen, wenn Massen über die Systemgrenze treten und natürlich mit diesen Massen Energien (beschrieben in Gl. (3.1) durch die Terme  $K_{\text{Konvention}}$  und  $F_{\text{Feld}}$ ) transportiert werden<sup>4</sup>. Massen werden immer gegen einen bestimmten Druck (flächenbezogene Oberflächenkraft) über die Systemgrenze ein- bzw. ausgeschoben. Hierbei werden entsprechende Volumina verdrängt und Arbeiten (von bzw. an dem System) geleistet. Diese Arbeiten werden durch den Term  $D_{\text{Diffusion}}$  in Gl. (3.1) beschrieben und berechnen sich (auf die *transportierten* Massenströme  $j$  bezogen) zu  $[(pv)]_{\text{über Systemgrenze}}$ . Fasst man die Terme  $u$  und  $pv$  zu der Zustandsgröße *spezifische Enthalpie*,  $h$ , zusammen, so ergibt sich die erste Summe auf der rechten Seite von Gl. (3.4).

Der Term  $D_{\text{Diffusion}}$  in Gl. (3.1) beinhaltet noch drei weitere physikalische Effekte, die in der Gesamtenergiebilanz von Bedeutung sind. Diese sind erstens Wärmemengen, die pro Zeiteinheit über die Systemgrenze strömen und die durch die zweite Summe auf der rechten Seite von Gl. (3.4) berücksichtigt werden. Für **adiabate** System ist diese Summe gleich null.

Treten zweitens an der Systemoberfläche Schubspannungen in sich bewegenden Systemteilen auf (z.B. Torsionsschubspannungen in einer sich drehenden Welle), so werden durch diese flächenbezogenen Oberflächenkräfte Arbeiten pro Zeiteinheit geleistet. Man nennt diese Arbeiten **technische Arbeiten**<sup>5</sup> die durch die dritte Summe auf der rechten Seite von Gl. (3.4) beschrieben werden.

Ändert sich drittens das Systemvolumen  $V_{\text{System}}$  mit der Zeit, so wird infolge des an der sich bewegenden Systemoberfläche herrschenden Druckes bei einer Systemexpansion ( $dV > 0$ ) Arbeit pro Zeiteinheit von dem System an der Umgebung geleistet, während durch eine Systemkontraktion ( $dV < 0$ ) die Umgebung eine Leistung (Arbeit pro Zeiteinheit) an das System überträgt. Diese ebenfalls durch Oberflächenkräfte hervorgerufene differenzielle Arbeit (pro Zeit) nennt man (differenzielle) **Volumenänderungsarbeit** welche durch den Term  $-(pdV/dt)_{\text{System}}$  in

<sup>4</sup> Der Zustand einer über die Systemgrenze transportierten Masse wird durch die entsprechenden Zustandsgrößen ( $u$  bzw.  $h$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $c$  und  $z$ ) beschrieben.

<sup>5</sup> So wie die technische Arbeit hier definiert ist, umfasst sie alle Formen von Arbeiten mit Ausnahme der Arbeiten, die mit dem Ein- bzw. Ausschieben von Massen verbunden sind sowie die Volumenänderungsarbeit des Systems selber, da diese durch separate Terme in Gl. (3.4) berücksichtigt werden.

die Bilanzierung eingeht. Ebenso wie der Term auf der linken Seite der Bilanzgleichung ist die Leistung infolge einer Volumenänderung des Systems für statioäre Systeme natürlich null.

Führt man einem System durch einen Rührer, dessen Welle durch die Systemoberfläche dringt, technische Arbeit von außen zu, so wird diese im System vollständig in innere Energie dissipiert. An diesem Beispiel erkennt man leicht, dass wir der Einfachheit halber auch **Dissipationsarbeiten**,  $W_{diss}$ , zu den technischen Arbeiten zählen können, obwohl der eigentliche Dissipationsprozess nicht durch einen Transport über die Systemoberfläche sondern durch einen Prozess innerhalb des Systems bedingt ist.

$$\begin{aligned} (\dot{W}_{diss})_{\text{im System}} &= (\dot{W}_t)_{\text{über Systemgrenze}} \\ \text{bzw.} \\ (\delta W_{diss})_{\text{im System}} &= (\delta W_t)_{\text{über Systemgrenze}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Alternativ hierzu könnten wir auch die Dissipationsarbeit als Folge eines Quellen- oder Senkenterms,  $S_{\text{Quellen und Senken}}$  in Gl. (3.1), zu den Wärmeströmen rechnen. Das Ergebnis ist für die Gesamtbilanzierung natürlich das gleiche. Mit einer ähnlichen Argumentation können wir auch elektrische Arbeiten oder den Energieaustausch bedingt durch den Einfluss elektrischer oder magnetischer Felder und infolge der Absorption elektromagnetischer Strahlung ( $F_{Feld}$ ) oder infolge auftretender chemischer Reaktionswärmen ( $S_{\text{Quellen und Senken}}$ ) entweder zu den technischen Arbeiten pro Zeit oder zu den Wärmeströmen zählen.

Wird von einem System ein bestimmter Prozess von einem Anfangszustand 1 bis zu einem Endzustand 2 durchgeführt, so liefert die Integration vom Anfangs- zum Endzustand für ein konstantes Systemvolumen Gl. (3.6). In dieser Gleichung steht auf der linken Seite die Differenz der Gesamtenergie des Systems zwischen End- und Anfangszustand. Auf der rechten Seiten stehen alle ausgetauschten Wärmen und Arbeiten sowie die Energien, die infolge von konvektiven Stoff- bzw. Masseübertragungen über die Systemgrenze dem System zu- oder abgeführt werden.

$$\begin{aligned} &\left\{ U + m \left( \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\}_{\text{System, 2}} - \left\{ U + m \left( \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\}_{\text{System, 1}} \\ &= \sum_j \left[ \Delta m_{12,j} \left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_j \right]_{\text{über Systemgrenze}} \\ &\quad + \sum_l \left[ (Q_{12})_l \right]_{\text{über Systemgrenze}} + \sum_m \left[ (W_{t,12})_m \right]_{\text{über Systemgrenze}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

### 3.3.4 Bilanz der Energie für ein geschlossenes System

Analog der Bilanz für die Gesamtenergie Gl. (3.4) kann man auch für die einzelnen Energiearten (kinetische und innere Energie) Bilanzen aufstellen. Da die Energiearten auch in abgeschlossenen Systemen ineinander überführt werden können, erscheinen in diesen Bilanzen Quellen- bzw. Senkenterme. Die Zustandsgrößen kinetische und innere Energie,  $E_{kin}$  und  $U$ , sind also keine Erhaltungsgrößen. Subtrahiert man die Bilanz der kinetischen Energie von der Gesamtenergie, so erhält man die Energiebilanz für ein geschlossenes System

$$\frac{dU_{System}}{dt} = \sum_j \dot{Q}_j + \sum_k \dot{W}_k \quad (3.7)$$

Auf der linken Seite der Gleichung steht die zeitliche Änderung der inneren Energie des Systems<sup>6</sup>. Auf der rechten Seite steht zum einen die Summe aller über die Systemgrenze übertragenen oder durch innere Quellen auftretenden Wärmen pro Zeit. Zum anderen steht hier die Summe aller Arbeiten pro Zeit, die die innere Energie unmittelbar beeinflussen<sup>7</sup>. Für ein **einfaches System** sind dies nur die Volumenänderungsarbeit und die Dissipationsarbeit. Beide können Quellen- bzw. Senkenterme sein, da man durch die Volumenänderungsarbeit reversibel kinetische Energie in innere Energie und vice versa überführen kann. Durch die Dissipationsarbeit kann man irreversibel kinetische Energie in innere Energie überführen. Integriert man Gl. (3.7), so erhält man

$$U_2 - U_1 = \sum_j Q_{j,12} + \sum_k W_{k,12} \quad (3.8)$$

In dieser Gleichung steht auf der linken Seite die Änderung der inneren Energie des Systems, während auf der rechten Seite die bei der Zustandsänderung von 1 nach 2 zu- und abgeführten Wärmen und Arbeiten stehen. Tritt nur Volumenänderungsarbeit und eine Wärme auf, so kann man Gl. (3.8) auch vereinfachend wie folgt schreiben

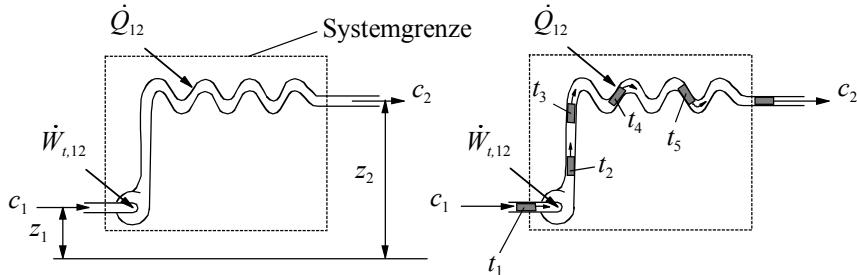
$$U_2 - U_1 = Q_{12} - \int_1^2 p dV \quad (3.9)$$

<sup>6</sup> Da es sich hier um ein geschlossenes System handelt, kann man hier thermodynamisch korrekt von der *inneren Energie des Systems* als solcher sprechen. Bei offenen Systemen muss man korrekterweise von der Zustandsgröße „innere Energie“ sprechen, die den Zustand der Masse (Stoffmenge, Gesamtheit aller Moleküle, etc.) beschreibt, die sich zum betrachteten Zeitpunkt innerhalb der Systemgrenzen befindet.

<sup>7</sup> Nicht alle Arbeiten beeinflussen die innere Energie, wie z.B. unter Umständen Arbeiten durch äußere Felder.

### 3.3.5 Die technische Arbeit

Um die in Gl. (3.4) enthaltene technische Arbeit genauer zu diskutieren, wollen wir eine in Abb. 3.4 skizzierte Anlage betrachten. Sie kann als offenes, stationäres thermodynamisches System, das mit seiner Umgebung sowohl technische Arbeit als auch Wärme austauscht, beschrieben werden.



**Abb. 3.4:** Links: Darstellung einer Anlage als offenes, stationäres thermodynamisches System, das mit seiner Umgebung sowohl technische Arbeit als auch Wärme austauscht. Rechts: Betrachtung eines geschlossenen, instationären Systems einer konstanten Masse, die durch die Anlage strömt (Darstellung zu verschiedenen Zeiten  $t_1$  bis  $t_5$ ).

Ein zeitlich konstanter Massenstrom  $\dot{m}$  tritt an der Stelle 1 mit dem Zustand 1 in das System ein und ein entsprechender Massenstrom verlässt das System an der Stelle 2 mit dem Zustand 2. Während die Masse die Anlage durchströmt, werden verschiedene Zustandsänderungen durchlaufen, die zum Energieaustausch pro Zeiteinheit mit der Umgebung, zum einen infolge eines technischen Arbeitsprozesses  $\dot{W}_{t,12}$  und zum anderen infolge eines Wärmeübertragungsprozesses  $\dot{Q}_{12}$  führen. Für diese so skizzierte Anlage können wir zwei Energiebilanzen aufstellen, die unabhängig voneinander sind. Zum einen ist dies die Gesamtenergiebilanz nach Gl. (3.4), die wir auf das offene, stationäre System anwenden. Zum anderen können wir aber auch eine unveränderliche Mengeneinheit von z.B. einem Kilogramm des Stoffes betrachten, die mit dem Zustand 1 eintritt, die Anlage mit den entsprechenden Energieübertragungen instationär durchläuft und mit dem Zustand 2 wieder aus der Anlage austritt. Für dieses geschlossene, instationäre System, das immer dieselben Materieteilchen enthält, lässt sich eine Energiebilanz nach Gl. (3.7) aufstellen. Die Bilanz für das *offene, stationäre* System nach Gl. (3.4) ergibt

$$0 = \dot{m} \left( h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) - \dot{m} \left( h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) + \dot{Q}_{12} + \dot{W}_{t,12} \quad (3.10)$$

Teilt man diese Beziehung durch den Massenstrom  $\dot{m}$  und löst anschließend nach der spezifischen technischen Arbeit  $w_{t,12}$  auf, so erhält man

$$w_{t,12} = h_2 - h_1 + \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} + gz_2 - gz_1 - q_{12} \quad (3.11)$$

Die Energiebilanz für das *geschlossene, instationäre* System einer unveränderlichen Stoffmenge von einem Kilogramm Fluid, das durch das offene System hindurch strömt, kann basierend auf Gl. (3.7) formuliert werden. Dieses geschlossene System kann als einfaches System betrachtet werden, so dass als Arbeiten nur die Volumenänderungsarbeit und die Dissipationsarbeit auftreten.

$$du = \delta q + \sum_k \delta w_k = \delta q + \delta w_{diss} - pdv \quad (3.12)$$

Mit Hilfe der Beziehung zwischen innerer Energie und Enthalpie,  $h = u + pv$ , kann diese Beziehung weiter umgeformt werden zu

$$du = d(h - pv) = dh - vdp - pdv = \delta q + \delta w_{diss} - pdv \quad (3.13)$$

bzw.

$$dh = \delta q + \delta w_{diss} + vdp \quad (3.14)$$

Diese Beziehung können wir nun zwischen den Punkten 1 und 2 integrieren. Hierbei ist zu beachten, dass der Eintrittszustand 1 in die Anlage für das geschlossene, instationäre System der Anfangszustand ist. Entsprechend stellt der Austrittszustand 2 aus der Anlage den Endzustand des geschlossenen, instationären Systems dar.

$$h_2 - h_1 = q_{12} + w_{diss,12} + \int_1^2 vdp \quad (3.15)$$

Die Kombination der Ergebnisse der beiden Energiebilanzen führt zu einer Relation für die spezifische technische Arbeit

$$w_{t,12} = w_{diss,12} + \int_1^2 vdp + \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} + gz_2 - gz_1 \quad (3.16)$$

Multipliziert man diese Beziehung mit dem Massenstrom  $\dot{m}$ , so erhält man für die technische Leistung

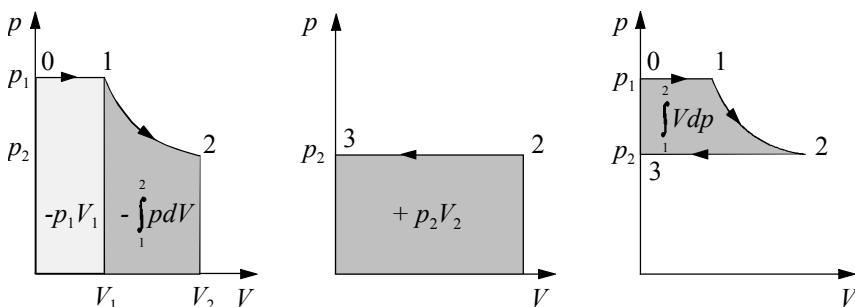
$$\dot{W}_{t,12} = \dot{m}w_{t,12} = \dot{W}_{diss,12} + \dot{m} \int_1^2 vdp + \dot{m} \left( \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} + gz_2 - gz_1 \right) \quad (3.17)$$

Für eine große Anzahl technisch relevanter Anwendungen kann man sowohl die reibungsbedingte Dissipationsarbeit als auch die Änderungen von kinetischer und potenzieller Energie vernachlässigen, so dass sich die technische Arbeit mit guter Genauigkeit aus dem Integral des Volumens über dem Druck berechnen

lässt. Dies wollen wir am Beispiel einer kontinuierlich arbeitenden Kolbenmaschine, in der wie in Abb. 3.5 dargestellt ein Fluid von hohem Druck  $p_1$  auf tiefen Druck  $p_2$  expandiert wird, verdeutlichen. Die Kolbenmaschine befindet sich im Zustand 0 am oberen Totpunkt, wenn das Einlassventil öffnet und Fluid mit dem Druck  $p_1$  eingeschoben wird. Infolge der Volumenänderung  $V_1$  wird die Volumenänderungsarbeit  $-p_1V_1$  an die Kolbenstange abgegeben. Am Punkt 1 schließt das Einlassventil und es beginnt der eigentliche Expansionsprozess, der im Zustand 1 beginnt und bis zum Zustand 2 verläuft. Der Zustand 2 wird am unteren Totpunkt erreicht. Bei diesem Prozessschritt wird die Volumenänderungsarbeit

$$W_{V,12} = - \int_1^2 p dV \quad (3.18)$$

an die Kolbenstange abgegeben. Ist der Enddruck  $p_2$  erreicht, öffnet das Auslassventil. Nun muss dem Fluid die Volumenänderungsarbeit  $p_2V_2$  über die Kolbenstange zugeführt werden, um es gegen den Druck  $p_2$  aus dem Zylinder auszuwerfen. Nachdem der obere Totpunkt erreicht ist (Zustand 3), schließt das Auslassventil und der Zyklus kann von neuem beginnen.



**Abb. 3.5:** Expansionsprozess einer kontinuierlich arbeitenden Kolbenmaschine.

Die technische Arbeit, die netto über einen Zyklus vom Fluid an die Kolbenstange abgegeben wird, ist die Summe aus allen drei Volumenänderungsarbeiten.

$$W_{t,12} = p_2V_2 - p_1V_1 - \int_1^2 p dV \quad (3.19)$$

Integrieren wir die aus der Produktregel der Differenziation folgende Relation

$$d(pV) = Vdp + pdV \quad (3.20)$$

von 1 nach 2, so erkennen wir sofort, dass sich die technische Arbeit für einen Zyklus der Kolbenmaschine aus dem Integral des Volumens über den Druck ergibt.

$$W_{t,12} = p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_1^2 pdV = \int_1^2 Vdp \quad (3.21)$$

## 3.4 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

### 3.4.1 Die Entropie

Genau so schwierig wie die Definition der Zustandsgröße Energie ist auch die Definition der Zustandsgröße **Entropie**, obwohl die statistische Thermodynamik eine Definition der Entropie liefert. Hiernach ist die Entropie eines Systems proportional zu dem Logarithmus der Anzahl der für den thermodynamischen Zustand des Systems möglichen Mikrozustände. Die Anzahl dieser Mikrozustände, die alle Moleküle des Systems einnehmen können, ist eine sehr große Zahl, welche oft als **thermodynamische Wahrscheinlichkeit** bezeichnet wird.

Anders als bei der Energie scheint es sehr schwierig zu sein, die Bedeutung der Entropie intuitiv zu verstehen, obwohl sehr viele Beispiele des täglichen Lebens existieren, die unmittelbar mit der Entropie verbunden sind. So ist uns z.B. allen klar, dass sich eine heiße Tasse Kaffee, die auf dem Küchentisch steht, nach einer Weile abkühlt. Jeder weiß, dass die Herdplatte heißer sein muss als der Topf, um den Topf auf dem Herd zu erwärmen. Auch brauchen wir niemandem zu erklären, dass es viel leichter ist, einen Löffel Zucker in den Kaffee zu geben als diesen Zucker wieder aus dem Kaffee heraus zu holen.

Wie die Energie so ist auch die Entropie eine *extensive* Zustandsgröße, d.h., man kann die Systementropie vermehren oder vermindern, indem dem System eine Stoffmenge zu- oder abgeführt wird. Allerdings kann man auch die Systementropie vermehren oder vermindern, indem man dem System Wärme zu- oder abführt. Wie wir später noch detailliert diskutieren werden, hängt die Zustandsgröße Entropie sehr eng mit der Prozessgröße Wärme zusammen.

Wie Energie so lässt sich auch Entropie nicht vernichten aber im völligen Gegensatz (und daher vermutlich intuitiv schwerer zu verstehen) können wir Entropie *erzeugen* und zwar durch irreversible Prozesse. Immer dann, wenn Energie dissipiert wird, wird gleichzeitig Entropie erzeugt. Wie wir später noch zeigen werden, ist erzeugte Entropie das Maß der Dissipation. Da alle Prozesse, die in Natur und Technik von selbst ablaufen, mit Energiedissipation einhergehen, folgt daraus, dass die Entropie (und der mit ihr verbundene zweite Hauptsatz der Thermodynamik) die Richtung angibt, in der Prozesse in einem System ablaufen, wenn wir das System sich selbst überlassen.

Der erste Hauptsatz beschreibt somit, dass die Gesamtenergie erhalten bleibt, während der zweite Hauptsatz uns die Richtung angibt, in der Prozesse ablaufen.

Aus diesem Grund hat Sommerfeld (1977) die Natur mit einer Firma verglichen. Dem ersten Hauptsatz kommt dabei die Bedeutung der Buchhaltungsabteilung zu, während der zweite Hauptsatz den Vorstand bildet.

### 3.4.2 Die allgemeine Aussage des zweiten Hauptsatzes

Genau so wie wir schon durch den ersten Hauptsatz die Zustandsgröße Energie kennen gelernt haben, so führen wir die Zustandsgröße **Entropie** axiomatisch durch den zweiten Hauptsatz ein. Wir lassen uns dabei von Sommerfeld (1977) leiten, der die folgende Formulierung des **zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik** gibt:

**Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße, die Entropie,  $S$ , genannt wird. Bei reversiblen Zustandsänderungen<sup>8</sup> berechnet man die Entropieänderung eines Systems indem man die mit der Umgebung reversibel ausgetauschte Wärme  $\delta Q_{rev}$  durch die absolute Temperatur  $T$  an der Stelle des Wärmeaustausches dividiert<sup>9</sup>.**

$$dS_a = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3.22)$$

**Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird infolge der Energiedissipation eine positive Entropieproduktion im Inneren des Systems hervorgerufen.**

$$dS_{prod} > 0 \quad (3.23)$$

Wichtig ist hierbei, dass wir die Änderung der Zustandsgröße Entropie des Systems dabei aus der *Summe* dieser beiden physikalischen Effekte berechnen: der Entropieänderung (Vermehrung oder Verminderung) infolge einer Wechselwirkung (Wärmeaustausch) mit der Umgebung (Index  $a$ : Austausch) und der Entropieproduktion infolge von Dissipationsprozessen im Inneren des Systems (Index  $prod$ : Produktion):

$$dS_{System} = dS_a + dS_{prod} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} + dS_{prod} \quad (3.24)$$

Auf der linken Seite von Gl. (3.24) steht die infinitesimal kleine Änderung der wegunabhängigen Zustandsgröße Entropie des betrachteten Systems, die mit  $dS_{System}$  gekennzeichnet wird. Die Größe  $\delta Q_{rev}$  auf der rechten Seite bezeichnet die

<sup>8</sup> Man nennt einen Prozess reversibel, wenn es einen Weg gibt, diesen Prozess rückgängig zu machen und sowohl das betrachtete System als auch seine Umgebung wieder in den Ausgangszustand zurückzuführen.

<sup>9</sup> Eine weitere Konsequenz von Gl. (3.22) ist, dass reversibel ausgetauschte Wärmen als Flächen in einem  $T,S$ -Diagramm dargestellt werden können.

Menge der wegabhängigen, reversiblen Prozessgröße Wärme. Aus Gl. (3.24) erkennen wir weiterhin, dass die Dimension der Entropie [J/K] ist. Multipliziert man Gl. (3.24) mit der absoluten Temperatur  $T$ , so ergibt sich

$$TdS_{System} = \delta Q_{rev} + TdS_{prod} \quad (3.25)$$

Integriert man Gl. (3.25) von einem Anfangszustand 1 bis zu einem Endzustand 2, so erhält man

$$\int_1^2 TdS_{System} = Q_{rev,12} + \int_1^2 T dS_{prod} \quad (3.26)$$

Das Produkt aus Temperatur und produzierter Entropie, das als zweiter Term auf der rechten Seite dieser Gleichung erscheint, wird **Dissipationsenergie**  $\Psi$  genannt

$$\Psi_{12} = \int_1^2 TdS_{prod} \quad (3.27)$$

bzw. in differenzieller Form

$$\delta\Psi = TdS_{prod} \quad (3.28)$$

Die Dissipationsenergie beschreibt z.B. den Anteil der Energie, der irreversibel von kinetischer Energie in innere Energie umgewandelt wird, oder auch Irreversibilitäten bei der Wärmeübertragung infolge von endlichen, treibenden Temperaturdifferenzen. Bezieht man in Gl. (3.24) die infinitesimal kleine Änderung der Systementropie auf ein entsprechend kleines Zeitintervall, so ergibt sich eine Gleichung für die Entropierate (Entropieänderung pro Zeit)

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_{System} = \dot{S}_{System} = \left( \dot{S}_a \right)_{\text{über Systemgrenze}} + \left( \dot{S}_{prod} \right)_{\text{im System}} \quad (3.29)$$

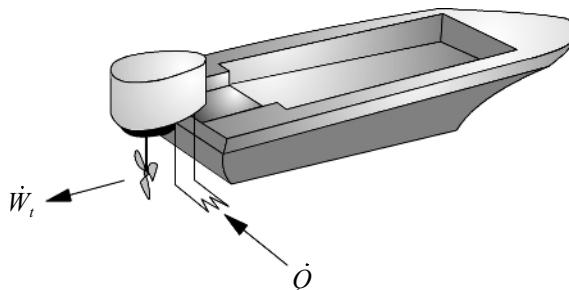
Den ersten Term auf der rechten Seite dieser Gleichung nennt man die **Entropieströmungsrate**, da die Systementropie sich pro Zeiteinheit infolge eines *über die Systemgrenze* zu- oder abgeföhrten Wärmestroms ändert. Die Entropieströmungsrate kann je nach Richtung des Wärmestroms positiv oder negativ sein. Für adiabate Systeme ist sie natürlich null.

$$\left( \dot{S}_a \right)_{\text{über Systemgrenze}} = \left( \frac{\dot{Q}_{rev}}{T} \right)_{\text{über Systemgrenze}} \quad (3.30)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite heißt **Entropieerzeugungs-** oder **Entropieproduktionsrate**. Dieser Term erfasst alle *innerhalb des Systems* produzierte Entropie. Für *irreversible* Prozesse ist die Entropieproduktionsrate immer größer als null. Bei einer *reversiblen* Prozessführung wird keine Entropie produziert, folglich ist dann die Entropieerzeugungsrate gleich null.

$$\left( \dot{S}_{\text{prod}} \right)_{\text{im System}} = \left( \frac{\dot{\Psi}}{T} \right)_{\text{im System}} \geq 0 \quad (3.31)$$

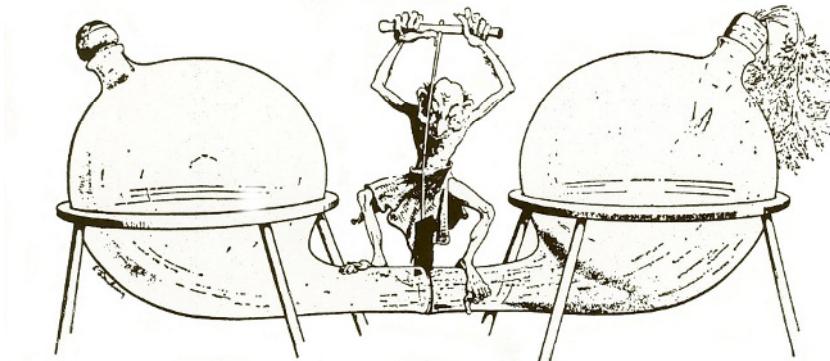
Die Entropieproduktionsrate kann nie negativ werden. Dies würde dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen.



**Abb. 3.6:** Ein geschlossenes, stationäres System, das kont. Wärme aufnimmt und den gleichen Energiebetrag als Arbeit abgibt, nennt man ein Perpetuum mobile der zweiten Art.

Ein (gedachtes) System mit einer negativen Entropieproduktionsrate nennt man ein **Perpetuum mobile der zweiten Art**. Wie das Perpetuum mobile der ersten Art ist auch das der zweiten Art noch nie in Realität beobachtet worden. Ein Perpetuum mobile der zweiten Art wäre z.B. ein Boot, das kontinuierlich einem stehenden Süßwassersee homogener Temperatur, der als Wärmebehälter dient, Wärme entziehen und diese Energie *vollständig* in mechanische Antriebsarbeit umwandeln würde, wie es in Abb. 3.6 skizziert ist. Würde eine solche Maschine existieren, könnte man mit ihr die innere Energie eines Sees nutzen, um damit die Boote anzutreiben, die über ihn fahren. Diese Maschine würde dem ersten Hauptsatz *nicht* widersprechen, doch der zweite Hauptsatz würde verletzt, da für ein Gesamtsystem, das aus Boot und See besteht, die Entropieproduktionsrate negativ würde. Auch das in Abb. 3.2 dargestellte Beispiel einer heißen Tasse Kaffees und eines kalten Kühlakkus, die zusammen für eine längere Zeit in einer gut isolierten Kühlertasche untergebracht werden, können wir zur Veranschaulichung des Perpetuum mobiles der zweiten Art heranziehen. Es wäre nämlich kein Widerspruch zum ersten Hauptsatz, wenn die ohnehin schon heiße Tasse Kaffee mit der Zeit immer heißer würde und der kalte Kühlakku immer kälter. Erst der zweite Hauptsatz verbietet dies, da hierfür, wie sich leicht zeigen lässt, die Entropieproduktion für das Gesamtsystem aus Kaffeetasse und Kühlakku negativ würde. In der Natur sind bislang nur *Ausgleichsprozesse* beobachtet worden, bei denen Wärme ohne

äußeres Zutun vom heißen zum kälteren Körper strömt und beide Körper ihre Temperaturen mit der Zeit *an-* bzw. *ausgleichen*.



**Abb. 3.7:** Der Maxwellsche Dämon bei der Arbeit (nach einer Abbildung von Darling und Hulbert aus dem Jahr 1955).

In diesem Zusammenhang wollen wir noch den **Maxwellschen Dämon** erwähnen. Er wurde von James Clark Maxwell (1831 – 1879) in 1871 erdacht, um eine mögliche theoretische Verletzung des zweiten Hauptsatzes aufzuzeigen. Der Dämon ist ein hypothetisches Wesen (oder ein Gerät), das in der Lage ist, die Geschwindigkeit einzelner Moleküle zu erfassen. Für sein Gedankenexperiment geht Maxwell von zwei mit demselben Gas gefüllten Behältern aus, die durch eine reibungsfrei verschließbare Klappe miteinander verbunden sind und die zu Beginn die gleiche Temperatur, d.h. die gleiche mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle, besitzen. Durch gezieltes Öffnen und Schließen der Klappe kann nun der Dämon mit Hilfe seiner Fähigkeit die Moleküle zu sehen bzw. deren Geschwindigkeit zu erfassen, alle schnellen Moleküle in den einen und alle langsamen Moleküle in den anderen Behälter durchlassen (siehe Abb. 3.7). Mit der Zeit würde sich die mittlere Molekülgeschwindigkeit und damit die Temperatur in dem einen Behälter erhöhen und in dem anderen Behälter erniedrigen, ohne dass eine Nettoarbeit geleistet würde. Dies wäre ein klarer Widerspruch zu dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Obwohl bislang ein solcher Vorgang noch nicht einmal ansatzweise beobachtet wurde, taten sich die Wissenschaftler sehr schwer, diesen Dämon wirklich auszutreiben. Über ein Jahrhundert lang waren alle Austreibungsversuche unzulänglich oder sogar völlig falsch. Man argumentierte beispielsweise, dass der Dämon die Molekülgeschwindigkeit messen müsste, um dann zu entscheiden, welche Moleküle durchgelassen werden und welche nicht. Weiter folgerte man, dass dieser Messprozess irreversibel sei und dabei mehr Entropie produziert würde als bei der nachfolgenden Selektion an Entropieabsenkung erreicht werden könnte. Diese Austreibung hatte keinen Bestand, da man Wege fand, zumindest theoretisch die Molekülgeschwindigkeit reversibel zu messen. Erst Benett gelang 1986 eine Austreibung des Dämons, die bis heute Gültigkeit

besitzt. Er argumentierte, dass es zwar möglich ist, reversibel die Molekülgeschwindigkeit zu messen. Da der Dämon aber *kontinuierlich* ein Molekül nach dem anderen misst, muss der Dämon nach jeder Messung das Ergebnis wieder vergessen (löschen), bevor er die nächste Molekülgeschwindigkeit messen kann. Dieser Prozess des Vergessens, der *Löschprozess* also, ist nach Benett grundsätzlich irreversibel und produziert mehr Entropie als durch die Molekülselektion an Entropieerniedrigung erreicht werden kann.

Aus dem oben Gesagten erkennen wir, dass der zweite Hauptsatz das universelle Naturgesetz ist, das alle *Ausgleichsprozesse* beschreibt. Jeder Prozess, der von selbst, d.h. ohne äußere Energiezufuhr, abläuft, muss nach dem zweiten Hauptsatz mit der Zeit zu einem Ausgleich der anfänglich vorhandenen Differenzen (Temperatur, Geschwindigkeit, Konzentration, Ladung, usw.) führen. Dies bedeutet, dass der zweite Hauptsatz allen Prozessen in der Natur und damit auch der Zeit eine eindeutige Richtung vorgibt. Die Zeit nimmt in Richtung wachsender produzierter Entropie zu. Das ist das Besondere an dem zweiten Hauptsatz, das ihn zum einen schwer verständlich erscheinen lässt, zum anderen aber auch interessant macht für andere Wissenschaftsgebiete bis hin zur Philosophie und Theologie.

### 3.4.3 Die Bilanz der Entropie für ein offenes System

Formen wir mit Hilfe der Gln. (3.4) und (3.29) - (3.31) für ein offenes System eine Bilanz der Entropie, so ergibt sich Gl. (3.32), in der wir wie in Gl. (3.4) die vier grundsätzlichen physikalischen Effekte erkennen können. Diese Bilanz bezeichnen wir als eine Form des **zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für ein offenes System**.

$$\frac{dS_{System}}{dt} = \sum_j (\dot{m}_j s_j)_{\text{über Systemgrenze}} + \sum_l \left( \frac{\dot{Q}_l}{T_l} \right)_{\text{über Systemgrenze}} + (\dot{S}_{prod})_{\text{im System}} \quad (3.32)$$

Auf der linken Seite der Gleichung steht die zeitliche Änderung der Zustandsgröße Entropie, die den Zustand der Masse (Stoffmenge, Gesamtheit aller Moleküle) beschreibt, die sich zum betrachteten Zeitpunkt innerhalb der Systemgrenzen befindet. In der ersten Summe auf der rechten Seite der Gleichung erkennt man den Term, der den konvektiven Transport beschreibt,  $K_{Konvention}$ . Da die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist, wird der Wert der Systemzustandsgröße durch einen Zu- bzw. Abfluss von Stoffmenge vergrößert bzw. verkleinert. Jeder über die Systemgrenze tretende Massenstrom  $j$  befindet sich in einem bestimmten Zustand, der durch die spezifische Entropie  $s_j$  beschrieben wird.

In der zweiten Summe auf der rechten Seite wird sowohl der Einfluss durch diffusiven Transport als auch der durch Feldeffekte zusammengefasst. Jeder Wärimestrom, der infolge eines diffusiven Transportes,  $D_{Diffusion}$ , über die Systemgrenze mit der Umgebung ausgetauscht wird, hat einen entsprechenden Entropiestrom zur Folge. Dieser berechnet sich aus dem jeweiligen Wärmestrom dividiert durch die absolute Temperatur an der Stelle der Wärmeübertragung. Bei *homogenen* Syste-

men ist dies natürlich die Systemtemperatur. Die Terme dieser Summe können positiv oder negativ sein, d.h., je nach Richtung des Wärmestromes wird die Systementropie erhöht oder erniedrigt. Nimmt das System Wärme durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung auf, so wird auch diese Wärmezufuhr von einer entsprechenden Entropieerhöhung des Systems begleitet. Die Entropie der Strahlung wird dabei dem Beitrag von  $F_{Feld}$  zugeordnet. Auch hier berechnet sich die Entropieänderung des Systems (Zu- oder Abnahme) aus der vom System absorbierten bzw. emittierten Strahlungsenergie dividiert durch die Systemtemperatur.

Der letzte Ausdruck auf der rechten Seite von Gl. (3.32) beschreibt als Quellenterm die gesamte Entropieproduktion infolge aller innerhalb des Systems auftretender Irreversibilitäten,  $S_{\text{Quellen und Senken}}$ . Immer dann, wenn Gradienten von z.B. Geschwindigkeiten (infolge von reibungsbehafteten Strömungen), Temperaturen (infolge von Wärmetransport) oder Konzentrationen (infolge von diffusivem Stofftransport) auftreten, wird Entropie produziert, da diese Gradienten quadratisch (also unabhängig von der Gradientenrichtung immer positiv) in den Term der Entropieproduktion eingehen. Durch diesen Term werden weiterhin alle Irreversibilitäten von Mischungsprozessen, chemischen Reaktionen und Verbrennungsprozessen erfasst. Egal welcher Art die Irreversibilitäten sind, dieser Term muss immer positiv sein und erhöht damit auf jeden Fall die Systementropie. Lediglich bei reibungsfreien (ideal reversiblen) Prozessen ist dieser Term gleich null.

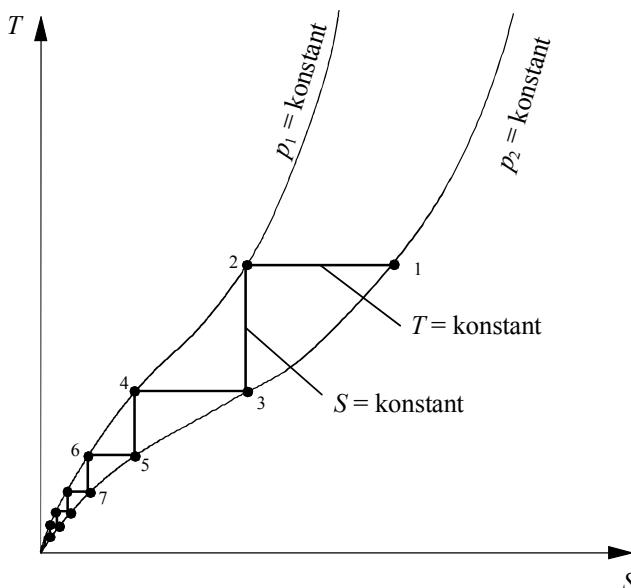
Der Entropiebilanz nach Gl. (3.32) kommt in der Thermodynamik eine große Bedeutung zu. Wie wir später noch detailliert zeigen werden, ermöglicht sie bei reibungsbehafteten Prozessen die Bestimmung und Beurteilung der entstehenden Verluste. Bei reibungsfreien Prozessen ermöglicht die Entropiebilanz die Berechnung der maximal gewinnbaren bzw. minimal aufzuwendenden Arbeit, das heißt, mit der Entropiebilanz können wir berechnen, was unter gegebenen Randbedingungen bestmöglich zu erreichen ist.

## 3.5 Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Im Gegensatz zu dem nullten, ersten und zweiten Hauptsatz werden wir durch den dritten Hauptsatz der Thermodynamik keine weitere Zustandsgröße axiomatisch einführen. Der dritte Hauptsatz legt den Absolutwert der Entropie eines Systems fest, das sich am absoluten Nullpunkt der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der dritte Hauptsatz wird auch als **Nernstsches Wärmetheorem** bezeichnet (nach dem deutschen Physiker und Chemiker Walther Hermann Nernst (1864 – 1941)). Betrachten wir zwei Elemente, die sich am absoluten Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur jeweils in kristalliner Form im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Erwämen wir nun im ersten Schritt beide vom absoluten Nullpunkt auf eine bestimmte höhere Temperatur, so können wir die Entropieänderung für diese Erwärmung bestimmen. Im zweiten Schritt reagieren beide Elemente bei der höheren Temperatur zu einer chemischen Verbindung. Auch hierfür lässt sich die Entropieänderung berechnen. Danach kühlen wir im letzten Schritt die Verbindung wieder ab, so dass auch sie am absoluten Null-

punkt in kristalliner Form den thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnimmt. Auch für den dritten Schritt können wir die entsprechende Entropieänderung ermitteln. Da die Entropie eine (wegenabhängige) Zustandsgröße ist, lässt sich aus der Summe aller drei Entropieänderungen, die Differenz zwischen der Entropie der beiden Ausgangselemente und der der chemischen Verbindung am absoluten Nullpunkt bestimmen. Für alle bisher bekannten Verbindungen stellt man fest, dass diese Differenz exakt null ist. Aus dieser bislang unwiderlegten Beobachtung lässt sich der **dritte Hauptsatz der Thermodynamik** formulieren:

**Befindet sich ein thermodynamisches System am absoluten Nullpunkt der Temperatur ( $T = 0 \text{ K}$ ) im thermodynamischen Gleichgewichtszustand, so besitzt die zu diesem Zustand gehörige Entropie einen festen Wert  $S_0$ , der unabhängig ist vom Volumen, Druck, Zustand, Material, usw. des Systems.**



**Abb. 3.8:** Eine Prozessabfolge von isentropen und isothermen Zustandsänderungen, die zwischen zwei Isobaren abläuft, verdeutlicht die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes.

Aus dieser Aussage ergibt sich die folgende Relation, die den dritten Hauptsatz mathematisch beschreibt

$$\lim_{T \rightarrow 0K, p, \dots} S = S_0 \quad (3.33)$$

Im Rahmen der klassischen Thermodynamik lässt sich dieser Absolutwert der Entropie,  $S_0$ , nicht weiter ermitteln und kann somit als Konstante frei gewählt

werden. Erst die zusätzlichen Mittel der statistischen Thermodynamik erlauben eine genaue Bestimmung des Absolutwertes (siehe z.B. Reif (1965))

$$S_0 = 0 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (3.34)$$

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik legt somit eindeutig den *Absolutwert* der Entropie und aller Zustandsgrößen, die durch die Entropie bestimmt sind, fest.

Aus dem dritten Hauptsatz folgt weiterhin, dass alle Isobaren bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ( $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ) asymptotisch denselben Entropiewert  $S_0 = 0 \text{ J/K}$  anstreben. Daher kann der absolute Nullpunkt durch eine Abfolge von verschiedenen Prozessen, z.B. isotherme und isentrope Zustandsänderungen, die zwischen zwei Druckniveaus ( $p_1$  und  $p_2$ ) ablaufen, nur durch *unendlich* viele Prozessschritte asymptotisch angenähert, aber niemals erreicht werden. Dies ist in Abb. 3.8 veranschaulicht.

## 3.6 Das chemische Potenzial

Das chemische Potenzial wurde als abstraktes Konzept von Gibbs eingeführt, der es wie folgt definierte:

**Das chemische Potenzial  $\mu_i$  eines Stoffes  $i$  ist eine intensive Zustandsgröße der Dimension Energie pro Stoffmenge [J/mol], die angibt, um wie viel sich bei einer quasistatischen Zustandsänderung die innere Energie eines Systems *allein* auf Grund des Stofftransports erhöht, wenn man dem System z.B. ein Mol des Stoffes  $i$  zuföhrt und dabei die Entropie  $S$ , das Volumen  $V$  und alle anderen Stoffmengen  $n_j \neq n_i$  konstant hält.**

Werden dem System mehrere Stoffe zugeführt (bzw. entnommen), so ändert sich die innere Energie auf Grund aller Molmengenänderungen  $dn_k$  um

$$dU = \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S,V,} dn_k = \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (3.35)$$

Das chemische Potenzial  $\mu_i$  ist also die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Molmenge der Komponente  $i$  unter der Bedingung, dass Entropie, Volumen und alle anderen Molmengen  $n_j \neq n_i$  konstant gehalten werden.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,} \quad (3.36)$$

Der Name chemisches Potenzial für diese Zustandsgröße ist sinnvoll, da man jede chemische Reaktion von bestimmten Ausgangssubstanzen zu bestimmten

Endsubstanzen durch einen Vergleichsprozess mit Stoffaustausch darstellen kann, bei dem die Ausgangssubstanzen aus dem System entnommen und die Endsubstanzen dem System zugeführt werden. Die Zustandsgröße  $\mu_i$  beschreibt bei einem solchen Vergleichsprozess den Einfluss des gedachten Stoffaustausches auf die innere Energie des betrachteten Systems.

Während ein Temperaturunterschied zwischen zwei miteinander in Kontakt stehenden Systemen die treibende Kraft für einen Wärmeaustausch und ein Druckunterschied die treibende Kraft für Volumenänderungen ist, erweist sich ein Unterschied in den chemischen Potenzialen als *treibende Kraft für den Stoffaustausch*. So wie Wärme von einem System höherer zu einem System tieferer Temperatur übertragen wird, ist der Materiestrom vom höheren zum niederen chemischen Potenzial gerichtet. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wird ein System mit einer höheren Teilchenkonzentration ein höheres chemisches Potenzial haben als ein System mit einer niederen Teilchenkonzentration. Ein Stoffzustrom erhöht somit das chemische Potenzial eines Systems.

## 3.7 Folgerungen aus den Hauptsätzen und Bilanzen

### 3.7.1 Die Gibbssche Fundamentalgleichung

Die Integration von Gl. (3.4) über ein infinitesimal kleines Zeitintervall liefert für ein einfaches System (nur Dissipations- und Volumenänderungsarbeit) unter Vernachlässigung von kinetischer und potenzieller Energie

$$dU_{\text{System}} = \left\{ \sum_{k=1}^K H_{pm,k} dn_k \right\}_{\text{über Systemgrenze}} + (\delta Q)_{\text{über Systemgrenze}} + (\delta W_{\text{diss}})_{\text{im System}} - (pdV)_{\text{System}} \quad (3.37)$$

Der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung ist die Summe über alle (eventuell an verschiedenen Stellen) über die Systemgrenze tretenden Stoffströme mit insgesamt  $K$  Komponenten. Werden die Stoffströme durch Molmengenänderungen beschrieben, so tritt hier die Größe  $H_{pm,i}$  auf, die man **partielle molare Enthalpie** nennt. Sie hat die Einheit Energie pro Stoffmenge [J/mol].

Allgemein ist eine *partielle molare Zustandsgröße* eine intensive Zustandsgröße, die den allgemeinen Fall eines *Stoffgemisches* abdeckt. Für Reinstoffe geht die partielle molare Zustandsgröße in die entsprechende molare Zustandsgröße über. Die partielle molare Zustandsgröße  $Z_{pm,i}$  ist definiert als die partielle Ableitung der entsprechenden extensiven Zustandsgröße  $Z$  nach der Molmenge der Komponenten  $i$  unter der Bedingung, dass Temperatur und Druck sowie die Molmengen aller anderen Komponenten  $j \neq i$  konstant gehalten werden

$$Z_{pm,i} = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,p, \substack{n_j \neq n_i}} \quad (3.38)$$

Mit anderen Worten: die partielle molare Zustandsgröße  $Z_{pm,i}$  beschreibt die Änderung der extensiven Zustandsgröße  $Z$  bedingt durch und bezogen auf die Stoffmengen eine Vermehrung bzw. Verminderung der Komponente  $i$  um ein Mol, wenn sonst alle anderen Komponenten sowie Temperatur und Druck konstant gehalten werden.

Weiterhin taucht in Gl. (3.37) die Dissipationsarbeit  $\delta W_{diss}$  auf, die für Reinstoffsysteme und Mehrstoffsysteme ohne chemische Reaktionen identisch ist mit der Dissipationsenergie  $\Psi$ . Für Systeme mit chemischen Reaktionen, d.h. mit Änderungen der Molmengen infolge von Prozessen *innerhalb* des Systems, unterscheiden sich Dissipationsarbeit und Dissipationsenergie jedoch. Für solche Fälle sind die beiden Größen durch die allgemein gültige Gl. (3.39) miteinander verknüpft (siehe z.B. Stephan und Mayinger (1999)). Es soll an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Molmengenänderungen in dem Summenterm von Gl. (3.39) ausschließlich durch Prozesse innerhalb des Systems hervorgerufen werden. Molmengenänderungen infolge von Stoffströmen über die Systemgrenze werden nicht in dieser Summe berücksichtigt.

$$(\delta W_{diss})_{im \text{ System}} = (\delta \Psi)_{im \text{ System}} + \left\{ \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \right\}_{im \text{ System}} \quad (3.39)$$

Mit Hilfe der Entropiebilanz nach Gl. (3.32), die auf dem zweiten Hauptsatz basiert, kann man die auftretende Wärme bestimmen

$$(\delta Q)_{über \text{ Systemgrenze}} = TdS_{System} - T \left\{ \sum_{k=1}^K S_{pm,k} dn_k \right\}_{über \text{ Systemgrenze}} - (\delta \Psi)_{im \text{ System}} \quad (3.40)$$

Drückt man die auftretenden Stoffströme durch Molmengenänderungen aus, so muss in dem Summenterm von Gl. (3.40) die partielle molare Entropie  $S_{pm,i}$  verwendet werden. Setzt man die Beziehungen für die Dissipationsarbeit aus Gl. (3.39) und die Wärme aus Gl. (3.40) in den ersten Hauptsatz nach Gl. (3.37) ein, so ergibt sich mit Gl. (3.70) eine Beziehung für die Änderung der inneren Energie als Funktion der Änderungen der Entropie, des Volumens und der Molmengen. In dieser Gleichung treten nur noch Zustandsgrößen auf, so dass man den Index *System* weglassen kann. Das Ergebnis ist eine Fundamentalgleichung und wird **Gibbssche Fundamentalgleichung für Mehrstoffsysteme** genannt.

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (3.41)$$

Für Reinstoffsysteme vereinfacht sich diese Relation zu dem folgenden Ausdruck

$$dU = TdS - pdV \quad (3.42)$$

Die Gibbssche Fundamentalgleichung für Einstoff- (3.42) bzw. Mehrstoffsysteme (3.41) ist eine Fundamentalgleichung, die die Änderung der inneren Energie in Abhängigkeit zu den Änderungen der Entropie, des Volumens und (für Mehrstoffsysteme) der Molmengen der Komponenten setzt. Generell wird eine Fundamentalgleichung auch **thermodynamisches Potenzial** genannt, weil man aus ihr nur durch Ableiten und algebraisches Umstellen alle thermodynamischen Zustandsgrößen<sup>10</sup> (bzw. deren Relationen untereinander) gewinnen kann. Durch die Gibbssche Fundamentalgleichung ist uns die Relation  $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$  bis auf eine frei wählbare Konstante für einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand gegeben. Das vollständige Differenzial dieser Relation lautet ganz allgemein

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_j} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_j} dV + \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, \substack{n_j \neq n_k}} dn_k \quad (3.43)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich der Gleichungen (3.42) und (3.43) erhalten wir die folgenden drei Beziehungen

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_j} = T(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.44)$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_j} = p(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.45)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \substack{n_j \neq n_i}} = \mu_i(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.36)$$

Da die partiellen Ableitungen wieder Funktionen von Entropie, Volumen und Molmengen sind, haben wir auf diese Weise drei Gleichungen erhalten, die die Abhängigkeiten der drei intensiven Zustandsgrößen Temperatur, Druck und chemisches Potenzial von den extensiven Zustandsgrößen Entropie, Volumen und Molmengen festlegen. Mit anderen Worten: wir haben auf diese Weise Definitionen für Temperatur, Druck und das chemische Potenzial erhalten. Lösen wir nun

<sup>10</sup> Unter den thermodynamischen Zustandsgrößen, die aus der Fundamentalgleichung berechenbar sind, versteht man alle Größen, die den thermodynamischen Gleichgewichtszustand beschreiben, wie z.B. Druck, Temperatur, Volumen, innere Energie, Enthalpie, Entropie, Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizient, Wärmekapazität, Schallgeschwindigkeit, usw.. Aus der Fundamentalgleichung lassen sich allerdings nicht die *Transportgrößen* Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizient berechnen, da diese für Nichtgleichgewichtszustände gelten.

die Fundamentalgleichung  $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$  nach der Entropie  $S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$  auf und ersetzen mit dem so gewonnenen Ausdruck die Entropie in Gl. (3.44) durch die innere Energie, so ergibt sich die Beziehung

$$T = T(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.46)$$

die wir wiederum nach der inneren Energie auflösen können. Somit erhalten wir die folgende Gleichung

$$U = U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.47)$$

Diese Beziehung wird die **kalorische Zustandsgleichung** genannt. Setzen wir nun noch die Fundamentalgleichung  $S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$  sowie die kalorische Zustandsgleichung in Gl. (3.45) ein, so erhalten wir die **thermische Zustandsgleichung**

$$p = p(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.48)$$

Aus diesen einfachen algebraischen Umformungen erkennen wir, dass aus den partiellen Ableitungen der Fundamentalgleichung die thermische und die kalorische Zustandsgleichung folgen. Da die Relationen für die chemischen Potenziale (3.36) als zusätzliche Information nur noch pro Stoffkomponente eine (frei wählbare) Konstante, die den Nullpunkt der inneren Energie festlegt, enthalten, folgt daraus, dass die kalorische und die thermische Zustandsgleichung zusammen (bis auf die erwähnten Stoffkonstanten) die gleiche Information enthalten wie die Fundamentalgleichung.

### 3.7.2 Thermodynamische Potenziale und Relationen

Bislang haben wir als thermodynamisches Potenzial nur die innere Energie als Funktion von Entropie, Volumen und Molmengen kennen gelernt. Da die Variable Entropie sich sowohl einer konkreten Vorstellung als auch einer direkten Messbarkeit entzieht, ist es manchmal hilfreich, wenn man ein thermodynamisches Potenzial mit demselben Informationsgehalt wie das Potenzial der inneren Energie als Funktion von anderen freien Variablen verwenden kann. Anstelle der Entropie sind Zustandsgrößen wie Temperatur oder Druck z.B. wesentlich einfacher zu messen.

Mit Hilfe der so genannten **Legendre Transformation** (siehe z.B. Frohn (1989) oder Straumann (1986)) kann man ohne Informationsverlust weitere thermodynamische Potenziale in Abhängigkeit von anderen freien Variablen erzeugen. Ohne näher auf das Rechenverfahren einzugehen, sollen an dieser Stelle nur die wesentlichen Ergebnisse zusammengestellt werden. Durch die Legendre Transformation werden die drei weiteren thermodynamischen Potenziale **Enthalpie**  $H$  (als Funktion von Entropie, Druck und Molmengen), **freie Energie**  $F$  (als Funktion von

Temperatur, Volumen und Molmengen) sowie **freie Enthalpie**  $G$  (als Funktion von Temperatur, Druck und Molmengen) gleichberechtigt neben die **innere Energie**  $U$  (als Funktion von Entropie, Volumen und Molmengen) gestellt. Das bedeutet, dass wir die folgenden vier thermodynamischen Potenziale, die alle dieselbe Information beinhalten, erhalten

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.49)$$

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.50)$$

$$F = F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.51)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.52)$$

Im Folgenden werden einige wichtige Relationen im Zusammenhang mit diesen thermodynamischen Potenzialen diskutiert.

### 3.7.2.1 Die Euler und die Gibbs-Duhem Gleichung

Ohne Herleitung soll hier die **Eulersche Gleichung** (ebenfalls eine Fundamentalgleichung) genannt werden (siehe auch Stephan und Mayinger (1999)). Sie beinhaltet die gleiche Information wie die Gibbssche Fundamentalgleichung, ist im Gegensatz zu dieser aber keine Differenzialgleichung, sondern eine algebraische Beziehung.

$$U = TS - pV + \sum_{k=1}^K \mu_k n_k \quad (3.53)$$

Differenziert man die Eulersche Gleichung und subtrahiert davon die Gibbssche Fundamentalgleichung (3.41), so erhält man die **Gibbs-Duhem Gleichung** in der Schreibweise mit extensiven Zustandsgrößen

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{k=1}^K n_k d\mu_k \quad (3.54)$$

Dividiert man diese Gleichung durch die Gesamtmolmenge  $n$ , so erhält man mit dem Molanteil  $\psi_i = n_i / n$  die Schreibweise mit molaren Zustandsgrößen

$$0 = S_m dT - V_m dp + \sum_{k=1}^K \psi_k d\mu_k \quad (3.55)$$

Man kann für jede homogene Phase eine Gibbs-Duhem Gleichung formulieren, die jeweils eine Restriktion für die Relation zwischen den intensiven Zustandsgrößen Temperatur, Druck und chemische Potenziale aller Komponenten darstellt.

### 3.7.2.2 Die Enthalpie

Durch Anwendung der Legendre Transformation kann man in der Relation für das thermodynamische Potenzial innere Energie  $U$  die freie Variable Volumen  $V$  durch die freie Variable Druck  $p$  ersetzen. Dadurch ergibt sich das neue thermodynamische Potenzial **Enthalpie**  $H=U+pV$  nach Gl. (2.8). Differenzieren wir diese Beziehung für die Enthalpie und setzen für den in der Ableitung auftretenden Ausdruck  $dU$  die Relation ein, die durch die Gibbssche Fundamentalgleichung (3.41) gegeben ist, so erhalten wir den folgenden Ausdruck für das Differenzial der Enthalpie

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (3.56)$$

Die Enthalpie als Funktion von Entropie, Druck und Molmengen  $H=H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_K)$  ist eine Zustandsgröße, für die ganz allgemein ein vollständiges Differenzial gebildet werden kann.

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_j} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_j} dp + \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, p, \substack{n_j \neq n_k}} dn_k \quad (3.57)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich der letzten beiden Gleichungen erhalten wir weitere wichtige Beziehungen, die die thermodynamischen Zustandsgrößen zueinander in Relation setzen.

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_j} \quad (3.58)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_j} \quad (3.59)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \substack{n_j \neq n_i}} \quad (3.60)$$

Ganz analog können wir nun auch noch für die zwei weiteren thermodynamischen Potenziale freie Energie und freie Enthalpie die wesentlichen Relationen herleiten, die in den nächsten beiden Abschnitten kurz zusammengefasst sind.

### 3.7.2.3 Die freie Energie

Durch die Legendre Transformation kann man das thermodynamische Potenzial **freie Energie**  $F=U-TS$ , das auch **Helmholtz Energie** genannt wird, erzeugen.

Mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (3.41) ergibt sich

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (3.61)$$

Die freie Energie als Funktion von Temperatur, Volumen und Molmengen  $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$  ist eine Zustandsgröße, für die ganz allgemein ein vollständiges Differenzial gebildet werden kann.

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_j} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_j} dV + \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_j \neq n_k} dn_k \quad (3.62)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich der letzten beiden Gleichungen erhalten wir die folgenden Beziehungen

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_j} \quad (3.63)$$

$$-p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_j} \quad (3.64)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} \quad (3.65)$$

Ist ein Fluid in einem Behälter mit festem Volumen und gegebener Temperatur eingeschlossen, so gilt, dass für diese Bedingungen die freie Energie im thermodynamischen Gleichgewicht den minimal möglichen Wert annimmt. Aus diesem Grund wird die freie Energie auch *thermodynamisches Potenzial bei konstantem Volumen* genannt.

### 3.7.2.4 Die freie Enthalpie

Durch die Legendre Transformation kann ebenfalls das thermodynamische Potenzial **freie Enthalpie**  $G = H - TS$ , das auch **Gibbs Enthalpie** genannt wird, berechnet werden. Mit Hilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (3.41) kann man das Differenzial der freien Enthalpie wie folgt schreiben

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (3.66)$$

Die freie Enthalpie als Funktion von Temperatur, Druck und Molmengen  $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K)$  ist eine Zustandsgröße<sup>11</sup>, für die ganz allgemein ein vollständiges Differenzial gebildet werden kann.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, \substack{n_j \neq n_k}} dn_k \quad (3.67)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich der letzten beiden Gleichungen erhalten wir wie schon in den Abschnitten zuvor weitere wichtige Beziehungen, die die thermodynamischen Zustandsgrößen zueinander in Relation stellen.

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} \quad (3.68)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} \quad (3.69)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \substack{n_j \neq n_i}} = G_{pm,i} = H_{pm,i} - TS_{pm,i} \quad (3.70)$$

Wie man Gl. (3.70) entnehmen kann ist das chemische Potenzial identisch mit der partiellen molaren freien Enthalpie. Es besteht also eine direkte Beziehung zwischen chemischem Potenzial und freier Enthalpie, die wir noch etwas genauer beleuchten wollen. Bringt man die beiden Terme  $+TS$  und  $-pV$  der Eulerschen Gleichung (3.53) auf die linke Seite, so erhält man einen Ausdruck für die freie Enthalpie<sup>12</sup>

$$G = U + pV - TS = \sum_{k=1}^K \mu_k n_k = \sum_{k=1}^K G_{pm,k} n_k \quad (3.71)$$

Teilt man diese Gleichung durch die Gesamt molmenge  $n$ , so erhält man

$$G_m = \sum_{k=1}^K \mu_k \psi_k = \sum_{k=1}^K G_{pm,k} \psi_k \quad (3.72)$$

<sup>11</sup> Die freie Enthalpie als Funktion von Temperatur, Druck und Molmengen ist eine Fundamentalgleichung. In Anhang B sind weitere thermodynamische Zustandsgrößen als Funktionen von Temperatur, Druck und Molmengen angegeben, die aber alle weniger Information enthalten als Gl. (3.66).

<sup>12</sup> Die rechte Summe in dem Ausdruck für die freie Enthalpie macht deutlich, dass sich ganz allgemein eine extensive (bzw. molare) Zustandsgröße aus der mit den Molmengen (bzw. Molanteilen) gewichteten Summe der entsprechenden partiellen molaren Zustandsgrößen ergibt.

Aus diesen Relationen folgt insbesondere, dass das chemische Potenzial eines Reinstoffes gleich der molaren freien Enthalpie dieses Stoffes ist.

### 3.7.3 Maxwell'sche Beziehungen

Eine thermodynamische Zustandsgröße  $Z$  ist eine stetig differenzierbare, kontinuierliche Funktion mehrerer Veränderlicher (z.B.  $Z(x,y)$ ), für die ganz allgemein gilt, dass die Reihenfolge der Differenziationen für die zweiten Ableitungen beliebig ist (Schwarzscher Satz, siehe Anhang A).

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right) \quad (3.73)$$

Wendet man diesen mathematischen Satz auf die thermodynamischen Potenziale nach Gln. (3.49) bis (3.52) an und differenziert die Koeffizienten nach den jeweiligen anderen freien Variablen, so erhält man die so genannten **Maxwellschen Beziehungen**. Dies soll beispielhaft mit den ersten beiden Koeffizienten der inneren Energie Gln. (3.44) und (3.45) hier kurz skizziert werden. Differenziert man z.B. die Temperatur, die durch Gl. (3.44) definiert ist, nach dem Volumen, so erhält man denselben Ausdruck, wie wenn man den negativen Druck, der durch Gl. (3.45) gegeben ist, nach der Entropie ableitet. Wir erkennen somit, dass die Änderung der Temperatur infolge einer Volumenänderung (z.B. eine isentrope Verdichtung) und die Änderung des Druckes infolge einer Entropieänderung (z.B. eine isochore Wärmezufuhr) miteinander korreliert sind.

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, n_j} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, n_j} \quad (3.74)$$

Jedes thermodynamische Potenzial hat  $K + 2$  freie Variable mit den entsprechenden Koeffizienten, die man nach den jeweils anderen  $K + 1$  freien Variablen ableiten kann. Da nach dem Schwarzschen Satz die zweiten Ableitungen symmetrisch sind, ergeben sich pro thermodynamischem Potenzial also  $(K + 2)(K + 1)/2$  Maxwell Relationen. Im Folgenden sind einige wichtige Maxwell Relationen exemplarisch zusammengestellt.

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S, n_j} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p, n_j} \quad (3.75)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, n_j} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_j} \quad (3.76)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, n_j} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_j} \quad (3.77)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} \quad (3.78)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq n_i} \quad (3.79)$$

### Verständnisfragen:

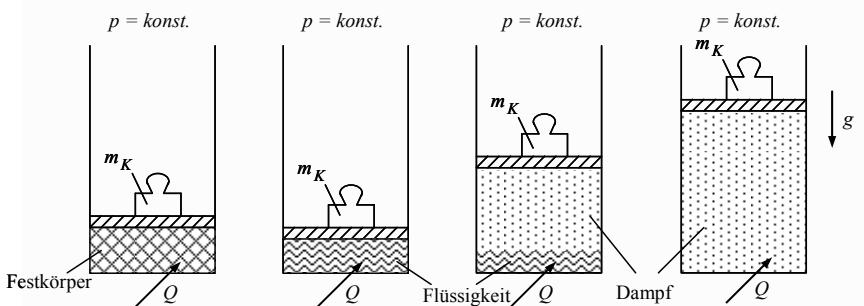
1. Welche physikalischen Effekte müssen bei einer Bilanzierung grundsätzlich berücksichtigt werden?
2. Existiert eine allgemeingültige und umfassende Definition der thermodynamischen Zustandsgröße „Energie“? Wenn ja, nennen Sie diese; wenn nein, erklären Sie, warum es keine solche Definition gibt.
3. Sind innere Energie und kinetische Energie Erhaltungsgrößen?
4. Wie unterscheiden sich bei einem Kolbenverdichter die über einen Arbeitszyklus summierten Volumenänderungsarbeiten von der insgesamt zugeführten technischen Arbeit?
5. Kann die Entropie eines geschlossenen thermodynamischen Systems abnehmen?
6. Ein Erfinder meldet eine Maschine als Patent an, die als Kombination von Backofen und Kühlschrank keine externe Antriebsenergie benötigt. Der Erfinder argumentiert, dass die Energie, die dem Kühlschrank entzogen wird, um diesen abzukühlen, völlig ausreicht, um den Backofen aufzuheizen. Wo liegt der Gedankenfehler?
7. Was versteht man unter einem Perpetuum mobile der zweiten Art?
8. Wie wurde der Maxwellsche Dämon ausgetrieben?
9. Ist es möglich den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen?
10. Was versteht man unter dem chemischen Potenzial und in welcher Relation steht es zu der freien Enthalpie?
11. Wieso ist die Funktion  $U(S, V, n)$  eine Fundamentalgleichung, die Funktion  $U(T, V, n)$  jedoch nicht?
12. Für welche thermodynamischen Zustandsgrößen bedeutet die Gibbs-Duhem-Gleichung eine Restriktion?

# 4 Stoffe und deren thermodynamische Beschreibung (Materialgesetze)

Betrachten wir ein System, so kann es sich um ein homogenes oder heterogenes (mehrphasiges) System handeln. Ganz gleich, welche Art von System betrachtet wird, wir müssen immer etwas über das Verhalten des Stoffes im System wissen, um eine Zustandsgröße, wie z.B. seine Temperatur aus anderen Zustandsgrößen berechnen zu können. Diesen grundlegenden Betrachtungen widmet sich das vorliegende Kapitel.

## 4.1 Reale Stoffe (Mehrphasensysteme)

Beginnen wir unsere Betrachtungen mit einem kleinen Gedankenexperiment, das in Abb. 4.1 dargestellt ist. Wir gehen davon aus, dass wir in einem Zylinder, der mit einem beweglichen, massebehafteten Kolben verschlossen ist, einen Festkörper bei seiner Schmelztemperatur eingeschlossen haben. Von außen wirkt auf den Kolben der Masse  $m_K$  der Umgebungsdruck  $p_u$ . Nun führen wir dem System Wärme zu. Hierbei kann sich der Kolben nach oben und unten hin bewegen, so dass der Druck im Zylinder konstant bleibt. Wir haben also einen isobaren Prozessverlauf.



**Abb. 4.1:** Erhitzen eines Stoffs bei konstantem Druck.

Nach der Wärmezufuhr stellen wir fest, dass der Festkörper schmilzt, die Temperatur jedoch bei diesem Vorgang konstant bleibt. Ist der Festkörper vollständig ge-

schmolzen, steigt die Temperatur im Behälter an, bis die Flüssigkeit gerade zu Sieden beginnt. Im Bereich der Erwärmung der Flüssigkeit findet beim herrschenden Umgebungsdruck oft nur eine sehr geringe Volumenvergrößerung statt. Wir sehen daran, dass die Flüssigkeit näherungsweise **volumenbeständig (inkompressibel)** ist. Nachdem sich die erste Dampfblase gebildet hat beobachten wir wieder, dass die Temperatur im Behälter konstant bleibt. Dies geschieht so lange, bis die gesamte Flüssigkeit als Dampf vorliegt. Führen wir dann weiterhin Wärme zu, steigt die Temperatur des Dampfes kontinuierlich mit starker Volumenzunahme an. Wir können nun diesen Versuch für verschiedene Druckniveaus wiederholen, in dem wir einfach die Kolbenmasse ändern. Damit ergeben sich die in Abb. 4.2 dargestellten Kurven, die hier exemplarisch für den Stoff Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) in einem  $T,V$ -Diagramm dargestellt sind.

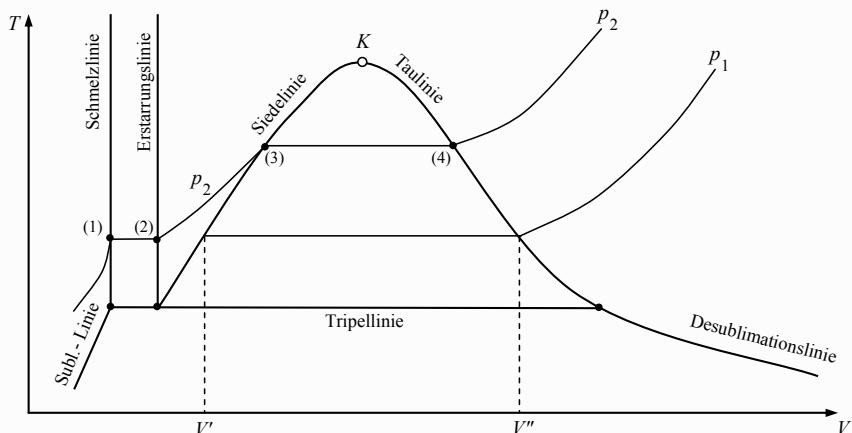


Abb. 4.2:  $T,V$ -Diagramm für die Erhitzung von Kohlendioxid bei verschiedenen Drücken.

Verbinden wir hierin die Punkte, bei denen das Kohlendioxid gerade schmilzt (1), gerade vollständig geschmolzen ist (2) gerade siedet (3) und gerade vollständig verdampft ist (4), so ergeben sich geschlossene Kurvenzüge, die die verschiedenen Phasen voneinander trennen. Hierbei bezeichnet man die Linien aller Punkte (1), (2), (3), (4) als **Schmelzlinie**, **Erstarrungslinie**, **Siedelinie** und **Taulinie**. Unterschreitet man eine bestimmte Temperatur, so kann das Kohlendioxid nicht mehr flüssig vorliegen. Es stellt sich dann ein zweiphasiges System fest-dampfförmig ein. Dies geschieht unterhalb der **Tripellinie** (für welche die drei Phasen fest, flüssig und gasförmig im Gleichgewicht stehen). Unterhalb der Tripellinie bezeichnet man die Begrenzungslinien für den Phasenwechsel als **Sublimations-** und **Desublimationslinie**. Innerhalb der Bereiche liegen jeweils Systeme mit zwei Phasen (z.B. Dampf und Flüssigkeit im Nassdampfgebiet) vor. Dies zeigt Abb. 4.3 für Kohlendioxid in einem  $p,V$ -Diagramm. In dem  $p,V$ -Diagramm nach Abb. 4.3 sind Linien für  $T = \text{konst.}$ , also Isothermen eingezeichnet. Stellen wir die oben angegebenen, die jeweiligen Gleichgewichtszustände darstellenden, Prozesse in einem

dreidimensionalen Zustandsraum ( $p, \rho, T$ ) dar, so ergibt sich eine **Zustandsfläche**. Diese ist beispielhaft für Kohlendioxid in Abb. 4.4 dargestellt.

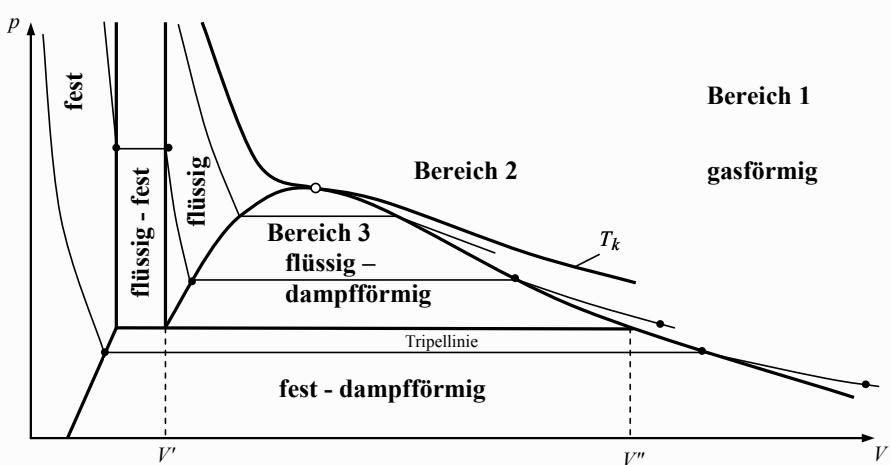


Abb. 4.3: Schematisches  $p, V$ -Diagramm für Kohlendioxid.

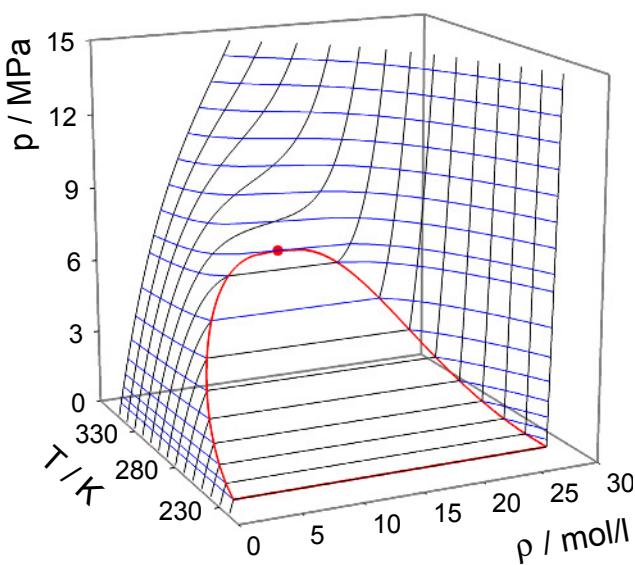


Abb. 4.4: Schematisches  $p, \rho, T$ -Diagramm für Kohlendioxid.

Man erkennt, dass die Zustandsfläche eine kompliziert gestaltete Fläche im  $p, \rho, T$ -Diagramm ist. Sie bildet alle möglichen Zustände ab, die der spezielle Stoff (hier Kohlendioxid) annehmen kann. Die prinzipielle Form dieser Flächen ähnelt sich für viele Stoffe. Für Wasser sieht sie allerdings wegen der Dichteanomalie auch qualitativ anders aus.

Wichtig ist es darauf hinzuweisen, dass alle Zustandsänderungen, die wir für einen speziellen Stoff durchführen (also z.B. Erhitzen, Abkühlen, Verdampfen) nur ausschließlich auf dieser Zustandsfläche liegen können. Gelingt es uns diese Zustandsfläche mathematisch zu beschreiben, so haben wir eine analytische thermische Zustandsgleichung für den betrachteten Stoff gefunden. Gelingt dies nicht, so können wir die Zustandsfläche für einen Stoff vermessen und diese Zusammenhänge als Tabellenwerte bereithalten. Betrachten wir zunächst einmal den Stoff in einem Zustandsbereich weit weg von der Phasenumwandlung „flüssig-gasförmig“ (Bereich 1). In diesem Bereich lässt sich der Stoff allgemein durch eine **thermische Zustandsgleichung** der Form

$$F(p, V, T) = 0 \quad (4.1)$$

beschreiben (siehe auch Gl. (3.48)). Im Bereich 1 verhält sich das Gas „ideal“, da die Dichte klein ist und intermolekulare Wechselwirkungen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Dies ist der Bereich des **idealen Gases**. Nähern wir uns der Taulinie (vom Bereich 2), so wird das Verhalten des Gases immer mehr von diesem idealen Verhalten abweichen, da **Realgaseffekte** durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zunehmen. Betrachtet man das **Nassdampfgebiet**, Bereich 3, in dem Flüssigkeit und Dampf gleichzeitig auftreten, so hatten wir hier festgestellt, dass Druck und Temperatur aneinander gebunden sind, also die Festlegung eines Wertes für den Druck auch gleichzeitig den Wert der Temperatur festlegt. Dies bedeutet, dass eine thermische Zustandsgleichung der Form nach Gl. (4.1) nun nicht mehr ausreicht, um das Verhalten der Substanz eindeutig zu beschreiben und wir uns eine andere Beschreibung überlegen müssen. Hierzu führen wir den **Dampfgehalt  $x$**  ein

$$x = \frac{m_{Dampf}}{m_{Gesamt}} = \frac{m_{Dampf}}{m_{Dampf} + m_{Flüssigkeit}} = \frac{m''}{m'' + m'} \quad (4.2)$$

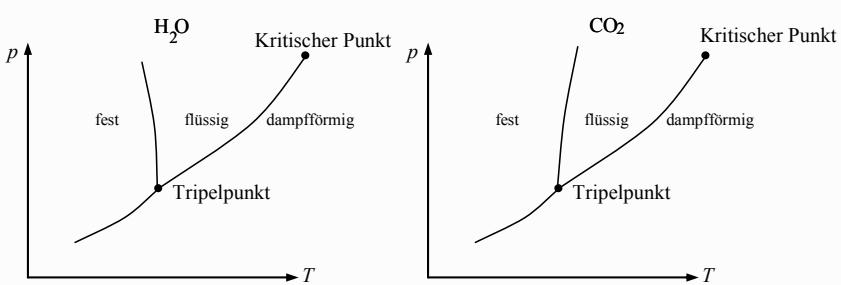
Der Dampfgehalt stellt das Verhältnis der Masse des Dampfes zur Gesamtmasse des Fluids dar. Will man also z.B. das spezifische Volumen im Nassdampfgebiet berechnen, so lässt sich dies leicht mit Hilfe der bekannten spezifischen Volumina auf der Siede- und Taulinie und dem Dampfgehalt machen

$$V = V_{Wasser} + V_{Dampf} = m' v' + m'' v'', \quad v = v' + x(v'' - v') \quad (4.3)$$

Analog lassen sich alle anderen extensiven Zustandsgrößen ( $U, H, S, \dots$ ) bestimmen. Das obige Beispiel hat gezeigt, dass die Freiheitsgrade des Systems (z.B.  $p, T$ ) mit der Anzahl der auftretenden Phasen zusammenhängen. Allgemein lässt sich dieser Zusammenhang durch die **Gibbssche Phasenregel** ausdrücken

$$F = K + 2 - P \quad (4.4)$$

In Gleichung (4.4) gibt  $F$  die Anzahl der Freiheitsgrade frei wählbarer intensiver Zustandsgrößen an, während  $K$  die Anzahl der Komponenten und  $P$  die Anzahl der auftretenden Phasen darstellt. Dieser Sachverhalt lässt sich für das oben gezeigte Beispiel des Stoffes Kohlendioxid sehr schön in einem  $p,T$ -Diagramm darstellen.



**Abb. 4.5:**  $p,T$ -Diagramm für Wasser und Kohlendioxid.

An Gl. (4.4) und Abb. 4.5 erkennt man, dass für den reinen Stoff ( $K = 1$ ) im Zweiphasengebiet (z.B. Flüssigkeit – Dampf) Druck und Temperatur nicht mehr unabhängig voneinander wählbar sind. Für die Existenz dreier Phasen ergibt sich  $F = 0$ . Feste, flüssige und gasförmige Phase liegen also für einen reinen Stoff nur in einem Punkt gemeinsam vor, dem sogenannten **Tripelpunkt**. Siede- und Taulinie laufen im **kritischen Punkt** zusammen. In diesem Punkt hat die Isotherme im  $p,V$ -Diagramm eine Wendepunktstangente für  $v = v_K, p = p_K, T = T_K$  (Sattelpunkt, siehe auch Abb. 4.3), was man mathematisch folgendermaßen beschreiben kann

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_K} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_K} = 0, \quad (4.5)$$

Der **kritische Punkt  $K$**  ist ein ausgezeichnetes, spezifisches Merkmal eines jeden Stoffes. Wird das Fluid auf Drücke verdichtet, die oberhalb des kritischen Punktes liegen, so spricht man von einem **überkritischen Fluid**. Für ein solches Fluid ist eine Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nicht mehr möglich. Ob es einen ähnlich ausgezeichneten Punkt auch für die **Schmelzdruckkurve** gibt, ist bis heute nicht bekannt.

Zum Vergleich zeigt Abb. 4.5 auch noch ein  $p,T$ -Diagramm für Wasser. Wie man sieht, ist bei Wasser ( $H_2O$ ) die Grenzkurve zwischen den Zuständen fest und flüssig nach links geneigt. Dies zeigt, dass man bei gegebener Temperatur, Eis durch eine Druckerhöhung zum Schmelzen bringen kann (z.B. bei der Bewegung von Gletschern). Bei Kohlendioxid ist dieselbe Kurve nach rechts gekrümmt und ein solcher Prozess ist demnach unmöglich.

Den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur im Zweiphasengebiet (Abb. 4.3) kann man aus der Gleichheit der spezifischen freien Enthalpien  $g = h - Ts$  berechnen. Beim Phasengleichgewicht gelten hierbei die folgenden **Gleichgewichtsbedingungen**

$$\begin{aligned} T' &= T'' \\ p' &= p'' \\ g' &= g'' \end{aligned} \quad (4.6)$$

Für die Änderung der spezifischen freien Enthalpien gilt für die flüssige und dampfförmige Phase

$$\begin{aligned} dg' &= v' dp' - s' dT' \\ dg'' &= v'' dp'' - s'' dT'' \end{aligned} \quad (4.7)$$

Da sowohl die Drücke  $p'$ ,  $p''$  als auch die Temperaturen  $T'$ ,  $T''$  beim Phasenübergang gleich sind und während des Phasenübergangs konstant bleiben, folgt aus Gl. (4.7), dass  $dg' = dg'' = 0$  ist. Damit ergibt sich aus Gl. (4.7) der Zusammenhang

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} \quad (4.8)$$

Dies ist die Steigung der **Dampfdruckkurve**, die man auch als **Clausius-Clapeyronsche Gleichung** bezeichnet. Sie gibt uns den Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck beim Verdampfungsprozess an, da ja beide Größen nicht mehr unabhängig von einander gewählt werden können. Da im Nassdampfgebiet eine isobare Zustandsänderung immer auch gleichfalls eine Isotherme ist, lässt sich die Entropiedifferenz in Gl. (4.8) durch den zweiten Hauptsatz noch leicht durch eine Enthalpedifferenz ausdrücken

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{h'' - h'}{v'' - v'} = \frac{1}{T} \frac{r}{v'' - v'}, \quad r = h'' - h' = T(s'' - s') \quad (4.9)$$

wobei  $r$  in Gl. (4.9) die **spezifische Verdampfungsenthalpie** darstellt. Einen ähnlichen Zusammenhang kann man analog für den Phasenübergang fest-flüssig oder fest-gasförmig herleiten.

## 4.2 Zustandsgleichungen

Wie schon in Kapitel 4.1 besprochen, versteht man unter der thermischen Zustandsgleichung eine Beziehung zwischen den Variablen  $p$ ,  $V$  und  $T$  gemäß Gl. (4.1). Für den realen Stoff ist dies eine komplizierte Fläche im Raum, die meist mathematisch schwierig zu beschreiben ist. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, zunächst die Ableitungen dieser Fläche zu bestimmen. Diese sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ \gamma &= \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \\ \chi &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T\end{aligned}\tag{4.10}$$

Diese drei Größen bezeichnet man als **isobaren Ausdehnungskoeffizient** ( $\beta$ ), **isochoren Spannungskoeffizient** ( $\gamma$ ) und als **isothermen Kompressibilitätskoeffizienten** ( $\chi$ ). Zwischen den drei Koeffizienten besteht der folgende allgemeine Zusammenhang

$$\beta = p \gamma \chi \tag{4.11}$$

In Ergänzung zur thermischen Zustandsgleichung benötigt man weiterhin einen Zusammenhang zwischen der inneren Energie und den thermischen Zustandsgrößen, um z.B. mit Hilfe des ersten Hauptsatzes die Temperaturerhöhung bei der Zuführung einer gewissen Energiemenge berechnen zu können. Einen Zusammenhang der Form

$$f(U, V, T) = 0 \quad \text{bzw. } U = U(V, T) \quad \text{bzw. } u = u(v, T) \tag{4.12}$$

bezeichnet man als **kalorische Zustandsgleichung** (siehe Gl. (3.47)). Allgemein gilt

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + c_v(v, T) dT \tag{4.13}$$

wobei  $c_v^1$  als Abkürzung für den Differenzialkoeffizienten  $(\partial u / \partial T)_v$  gesetzt wurde und die **spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen** ist. Aus dem ersten Hauptsatz in der Form  $du = Tds - pdv$  nach Gl. (3.42) erhält man

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \tag{4.14}$$

Hieraus ergibt sich mit Hilfe der Maxwellschen Beziehung nach Gl. (3.76)

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \tag{4.15}$$

Nach Gl. (4.15) wird die Volumenabhängigkeit der kalorischen Zustandsgleichung (4.12) allein durch die thermische Zustandsgleichung (4.1) bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der kalorischen Zustandsgleichung wird nach Gl. (4.13) durch

---

<sup>1</sup> Die Relationen für die spezifischen Wärmekapazitäten als Funktion von Druck, Volumen und Temperatur sind im Anhang B aufgeführt.

die isochore Wärmekapazität festgelegt. Das heißt, wir können das in Kap. 3.7.1 Gesagte weiter eingrenzen. Die thermische Zustandsgleichung und die isobare Wärmekapazität zusammen enthalten (bis auf eine Stoffkonstante) die gleiche Information, wie die Fundamentalgleichungen (Gln. (3.49 – 3.52)).

Entsprechend zu Gl. (4.13) gilt für die spezifische Enthalpie

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp + c_p(p, T) dT \quad (4.16)$$

wobei  $c_p$  als Abkürzung für den Differenzialkoeffizienten  $(\partial h / \partial T)_p$  gesetzt wurde und die **spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck** ist. Aus Gl. (4.13) folgt

$$\frac{du}{dT} = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + c_v(v, T) \quad (4.17)$$

Mit der Definition der spezifischen Enthalpie ( $h=u+pv$ ) ergibt sich hieraus

$$\frac{dh}{dT} - v \frac{dp}{dT} - p \frac{dv}{dT} = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + c_v(v, T) \quad (4.18)$$

Wertet man Gl. (4.18) bei  $p = \text{konst.}$  aus, so findet man einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$

$$\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p = c_v(v, T) + \left( \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = c_v + \frac{T v \beta^2}{\chi} \quad (4.19)$$

Man erkennt hieran, dass sich  $c_p - c_v$  berechnen lässt, wenn die kalorische und thermische Zustandsgleichung eines Stoffs bekannt sind.

Wir sehen also, dass man im Normalfall zwei Zustandsgleichungen benötigt, um das Verhalten eines Stoffes beschreiben zu können, nämlich die kalorische und die thermische Zustandsgleichung. Allerdings ist es in speziellen Fällen möglich, dass eine einzige Gleichung ausreicht, um die gesamten Stoffeigenschaften zu beschreiben. Solche Gleichungen bezeichnet man wegen ihrer herausragenden Eigenschaften auch als **kanonische Zustandsgleichungen** oder **Fundamentalgleichungen**, da aus ihnen sowohl die thermische, als auch die kalorische Zustandsgleichung abgeleitet werden kann. Diese Art der Zustandsgleichungen haben wir schon im letzten Kapitel kennengelernt (siehe Gln. (3.41, 3.56, 3.61, 3.66)).

Zum Abschluss wollen wir noch die Entropieänderung berechnen. Hierzu gehen wir wieder von der totalen Änderung der Größe aus

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT \quad (4.20)$$

Den ersten Term auf der rechten Seite der Gl. (4.20) kann man aus dem ersten Hauptsatz in der Form  $du = Tds - pdv$  nach Gl. (3.42) auch schreiben als

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T} \quad (4.21)$$

Weiterhin folgt aus der oben angegebenen Form des ersten Hauptsatzes noch

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \quad (4.22)$$

Diese Gleichung gibt uns die Steigung einer Isochoren im  $T,s$ -Diagramm an.

Ähnlich wie aus der Definition von  $c_v$  kann man auch mit  $c_p$  die Steigung der Isobaren im  $T,s$ -Diagramm bestimmen (Gl. (B.2) mit  $dp, dn_k = 0$  im Anhang B).

Setzt man Gl. (4.22) in Gl. (4.20) ein, so erhält man eine Bestimmungsgleichung für die spezifische Entropieänderung

$$ds = \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T} \right\} dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (4.23)$$

## 4.3 Das ideale Gas

Für die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases kann man z.B. aus Versuchen, dimensionsanalytischen oder gaskinetischen Überlegungen die folgende Zustandsgleichung ableiten

$$pV = mRT, \quad pv = RT, \quad pV = nR_m T \quad (4.24)$$

Diese Zustandsgleichung ist genau dann gültig, wenn die Moleküle als Massenpunkte ohne Ausdehnung angesehen werden dürfen, die nicht miteinander wechselwirken. Offenkundig ist dies näherungsweise der Fall, wenn Gase bei sehr geringer Dichte betrachtet werden.

Wertet man Gl. (4.10) für die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases aus, so erhält man

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{1}{T}, \quad \chi = \frac{1}{p} \quad (4.25)$$

Aus Gl. (4.13) sieht man, dass die innere Energie als eine Funktion von  $v$  und  $T$  dargestellt werden kann. Die Volumenabhängigkeit von  $U$  ergibt sich aus dem sogenannten **Jouleschen Überströmversuch**. Hierbei wird ein gasgefüllter Druckbehälter plötzlich mit einem zweiten, weitestgehend evakuierten Gefäß verbunden. Beide Gefäße sind gut nach außen hin isoliert, um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu vermeiden. Da das System während des Versuchs auch keine Arbeit nach außen abgibt, muss seine innere Energie nach dem ersten Hauptsatz konstant bleiben. Man beobachtet nun für ein ideales Gas, dass sich nach kur-

zer Zeit wieder die ursprüngliche Temperatur einstellt. Dies bedeutet, dass beim idealen Gas

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (4.26)$$

sein muss. Daraus folgt, dass die innere Energie des idealen Gases nur von der Temperatur abhängt und man erhält aus Gl. (4.13)

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_v(T) dT = m c_v(T) dT \quad (4.27)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Integration

$$U - U(T = T_0) = U - U_0 = \int_{T_0}^T C_v(\tilde{T}) d\tilde{T} \quad (4.28)$$

Für den Sonderfall, dass  $C_v$  konstant ist, ergibt sich für die innere Energie und für die spezifische innere Energie

$$\begin{aligned} U - U_0 &= C_v(T - T_0) = m c_v(T - T_0) \\ u - u_0 &= c_v(T - T_0) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Für die spezifische Enthalpie des idealen Gases findet man aus der Definitionsgleichung für  $h$

$$\begin{aligned} h &= u + pv = \int_{T_0}^T c_v(\tilde{T}) d\tilde{T} + u_0 + RT = \int_{T_0}^T (c_v(\tilde{T}) + R) d\tilde{T} + u_0 + RT_0 \\ h &= \int_{T_0}^T c_p(\tilde{T}) d\tilde{T} + h_0 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Für den Spezialfall  $c_p = \text{konst.}$  ergibt sich

$$h = c_p(T - T_0) + h_0 \quad (4.31)$$

Für die Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten nach Gl. (4.19) erhält man für ein ideales Gas

$$c_p(T) - c_v(T) = p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = R \quad (4.32)$$

Zum Abschluss wollen wir nun wieder die Entropieänderung für ein ideales Gas berechnen. Dazu gehen wir von Gl. (4.23) aus

$$ds = \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \frac{p}{T} \right\} dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (4.23)$$

Da die innere Energie beim idealen Gas nicht von  $v$  abhängt, verschwindet der erste Term in dem Klammerausdruck auf der rechten Seite. Man erhält unter Verwendung der thermischen Zustandsgleichung für das ideale Gas

$$ds = \frac{R}{v} dv + \frac{c_v(T)}{T} dT \quad (4.33)$$

Dieser Ausdruck lässt sich integrieren und man erhält

$$s - s_0 = R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) + \int_{T_0}^T \frac{c_v(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} \quad (4.34)$$

Vielfach kann man die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen als konstant betrachten. Damit ergibt sich

$$s - s_0 = R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) + c_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad (4.35)$$

Verwendet man die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases und die Beziehung  $c_p = c_v + R$ , so lässt sich die spezifische Entropiedifferenz  $s - s_0$  auch schreiben als

$$s - s_0 = c_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) = c_p \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (4.36)$$

## 4.4 Das reale Gas

Die thermische Zustandsgleichung für das ideale Gas hat den Nachteil, dass sie für bestimmte Bedingungen ihre Gültigkeit verliert, wenn sich z.B. bei hohem Druck die Abstände der Moleküle verringern. Dies sieht man deutlich, wenn man bei Gl. (4.24) probiert für  $T = \text{konst.}$  den Druck  $p$  unendlich stark zu steigern. Hier würde man aus Gl. (4.24) das unsinnige Ergebnis erhalten, dass  $V \rightarrow 0$  geht. Dies kann aber nicht sein, da die Moleküle über ein Eigenvolumen verfügen. Weiterhin wurde auch die Molekülanziehung untereinander in Gl. (4.24) vernachlässigt. Dies ist nur dann in Ordnung, wenn das Gas stark verdünnt vorliegt. J. D. van der Waals führte 1873 eine einfache thermische Zustandsgleichung ein, die diese grundsätzlichen Effekte bei einem realen Fluid (Eigenvolumen, Anziehungskräfte zwischen den Molekülen) berücksichtigt. Diese Gleichung lautet

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (4.37)$$

In dieser Gleichung stellen  $a$  und  $b$  stoffspezifische Konstanten dar, die für jeden Stoff bestimmt werden müssen. Der Druck  $p$  wurde um den Binnendruck

$a/v^2$  reduziert, der sich aus der Anziehungskraft der Moleküle ergibt. Das spezifische Volumen  $v$  ist um das Eigenvolumen  $b$  der Moleküle verringert worden.

Die beiden Konstanten  $a$  und  $b$  in Gl. (4.37) werden normalerweise aus dem Sattelpunkt der Isothermen im kritischen Punkt, Gl. (4.5), bestimmt. Man erhält

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_K} &= 0 = \frac{2a}{v_K^3} - \frac{RT_K}{(v_K - b)^2}, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_K} &= 0 = -\frac{6a}{v_K^4} + \frac{2RT_K}{(v_K - b)^3}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

Hieraus folgt ein Zusammenhang zwischen den Größen im kritischen Punkt ( $v_K, p_K, T_K$ ) und den Konstanten  $a$  und  $b$

$$\begin{aligned} a &= 3p_K v_K^2 \\ b &= v_K / 3 \\ \frac{p_K v_K}{RT_K} &= \frac{3}{8} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Da die hochgenaue Bestimmung von  $v_K$  messtechnisch schwierig ist, werden die Konstanten  $a$  und  $b$  oft aus Messwerten von  $p_K$  und  $T_K$  bestimmt. Typische Werte für die Größen am kritischen Punkt sind in Tabelle 4.1 angegeben:

**Tabelle 4.1.** Werte einiger ausgewählter Stoffe im kritischen Punkt.

	$T_K$ / [K]	$p_K$ / [bar]
Wasser	647,3	221,3
Kohlendioxid	304,2	73,9
Helium	5,1	2,3

Bezieht man die Größen in Gl. (4.37) auf die kritischen Werte, so ergeben sich die **reduzierten Variablen**

$$\bar{p} = \frac{p}{p_K}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_K}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_K} \quad (4.40)$$

Setzt man diese Größen in Gl. (4.37) ein, so folgt

$$\left( \bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) (3\bar{v} - 1) = 8\bar{T} \quad (4.41)$$

Gleichung (4.41) zeigt den interessanten Sachverhalt, dass sie einen universellen Charakter besitzt, also nicht mehr von den stoffspezifischen Größen wie  $R, a, b$

abhängt. Wertet man für das van der Waals-Gas<sup>2</sup> die Beziehungen nach Gl. (4.10) aus, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{(v-b)Rv^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}, & \gamma &= \frac{Rv^2}{RTv^2 - a(v-b)}, \\ \chi &= \frac{(v-b)^2 v^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}\end{aligned}\quad (4.42)$$

oder unter Verwendung der reduzierten Größen nach Gl. (4.40)

$$\begin{aligned}\beta T_K &= \frac{8(3\bar{v}-1)\bar{v}^2}{24\bar{T}\bar{v}^3 - 6(3\bar{v}-1)^2}, & \gamma T_K &= \frac{\bar{v}^2}{\bar{T}\bar{v}^2 - 3/8(3\bar{v}-1)}, \\ \chi p_K &= \frac{(3\bar{v}-1)^2 \bar{v}^2}{24\bar{T}\bar{v}^3 - 6(3\bar{v}-1)^2}\end{aligned}\quad (4.43)$$

Die van der Waals-Zustandsgleichung nach Gl. (4.37) beschreibt nur wenige Stoffe mit guter Genauigkeit. Aus diesem Grund wurde Gl. (4.37) in der Vergangenheit erweitert. Die entstandenen Zustandsgleichungen sind in der Literatur unter dem Namen **van der Waals-Typ-Zustandsgleichungen** bekannt (Löst man Gl. (4.44) nach dem Volumen auf, so erhält man eine kubische Gleichung. Aus diesem Grund nennt man van der Waals-Typ-Zustandsgleichungen auch kubische Zustandsgleichungen). Diese haben den folgenden funktionalen Zusammenhang

$$\left( p + \frac{a}{v^2 + cbv + db^2} \right) (v - b) = RT \quad (4.44)$$

In dieser Gleichung können die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  die Werte nach Tabelle 4.2 annehmen.

Darüber hinaus existiert natürlich noch eine große Vielzahl von anderen Typen von Zustandsgleichungen, z.B. Gleichungen vom Virialgleichungstyp. Näheres findet der Leser z.B. in Baehr und Kabelac (2006).

Die kalorischen Eigenschaften des van der Waals-Gases lassen sich wie folgt bestimmen. Wir beginnen unsere Untersuchungen mit Gl. (4.13)

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + c_v(v, T) dT \quad (4.13)$$

Aus dem ersten Hauptsatz in der Form  $du = Tds - pdv$  nach Gl. (3.40) erhält man

---

<sup>2</sup> Korrekterweise müsste man hier eigentlich von einem van der Waals-“Medium” oder einem van der Waals-„Fluid“ sprechen, da diese Zustandsgleichung nicht nur den gasförmigen Zustand der Substanz beschreibt, sondern auch den Phasenübergang gasförmig – flüssig. Da wir die Zustandsgleichung jedoch überwiegend für überhitzte Dämpfe anwenden, bleiben wir bei der Bezeichnung „Gas“.

**Tabelle 4.2.** Parameter für die empirischen Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ,  $\omega$  ist der azentrische Faktor ( $\omega = -\log_{10}(p_S / p_K)_{T/T_K=0,7} - 1,0$ ).

Gleichung	$a$	$b$	$c$	$d$
Soave-Redlich-Kwong	$0,42748 \frac{R^2 T_K^2}{p_K} \left(1 + f_\omega (1 - \sqrt{T})^2\right)$	$0,08664 \frac{RT_K}{p_K}$	1	0
Peng-Robinson	$f_\omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$ $0,45724 \frac{R^2 T_K^2}{p_K} \left(1 + f_\omega (1 - \sqrt{T})^2\right)$ $f_\omega = 0,3746 + 1,542\omega - 0,2699\omega$	$0,0778 \frac{RT_K}{p_K}$	2	-1

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p \quad (4.14)$$

Hieraus erhält man mit Hilfe der Maxwellschen Beziehung nach Gl. (3.74)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (4.15)$$

Nun lässt sich der Differenzialquotient  $(\partial u / \partial v)_T$  mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung bestimmen. Damit ergibt sich für die spezifische innere Energie

$$\begin{aligned} du &= \frac{a}{v^2} dv + c_v(v, T) dT \\ u - u_0 &= \left( \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v} \right) + \int_0^v c_v(T) dT \end{aligned} \quad (4.45)$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen erhält man die Aussage

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}, \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = 0 = \frac{\partial}{\partial v}(c_v) = 0 \quad (4.46)$$

Dies bedeutet, dass auch für das van der Waals-Gas,  $c_v$  nur eine Funktion der Temperatur, nicht aber des spezifischen Volumens ist. Für den Spezialfall eines konstanten spezifischen  $c_v$  ergibt sich aus Gl. (4.45)

$$u - u_0 = \left( \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v} \right) + c_v(T - T_0) \quad (4.47)$$

Aus Gl. (4.19) ergibt sich schließlich die kalorische Differenz  $c_p - c_v$

$$c_p - c_v = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}} = \frac{R}{1 - \frac{(3\bar{v}-1)^2}{4\bar{T}\bar{v}^3}} \quad (4.48)$$

$$c_p - c_v = \frac{T v \beta^2}{\chi}$$

Zum Abschluss soll auch hier wieder die Entropiedifferenz berechnet werden. Wieder gehen wir hierzu von Gl. (4.23) aus

$$ds = \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \frac{p}{T} \right\} dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (4.23)$$

Der erste Term im Klammerausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ist durch Gl. (4.15) gegeben. Damit erhält man unter Verwendung der thermischen Zustandsgleichung nach van der Waals

$$ds = \left\{ \frac{a}{v^2} + p \right\} \frac{1}{T} dv + \frac{c_v}{T} dT = \frac{R}{v-b} dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (4.49)$$

Für  $c_v = \text{konst.}$  ergibt sich

$$s - s_0 = c_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{v-b}{v_0-b} \right) \quad (4.50)$$

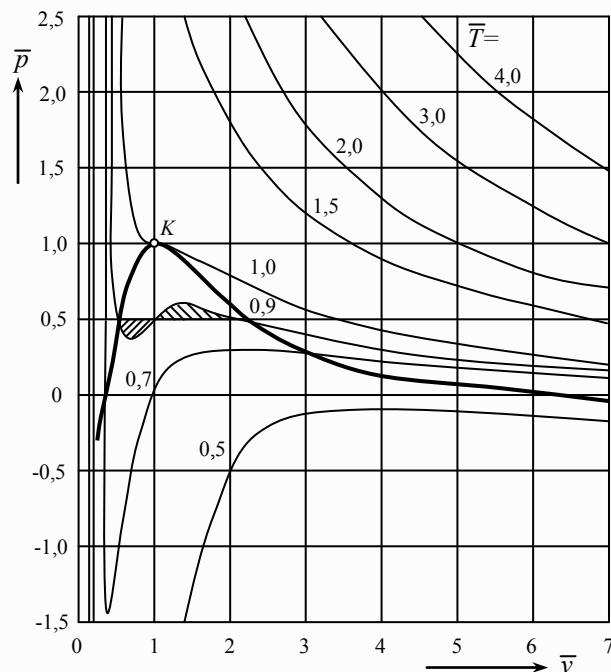
Man sieht sehr schön an Gl. (4.50), dass im Gegensatz zu der Gleichung für das ideale Gas (Gl. (4.35)) das Eigenvolumen der Moleküle in Gl. (4.50) auftritt.

## 4.5 Der reale Stoff im Nassdampfgebiet

Die Beschreibung aller Größen für den realen Stoff im Nassdampfgebiet ist sehr einfach. Wir benutzen die schon vorher eingeführte Größe des Dampfgehaltes  $x$ . Damit hatten wir schon in Gl. (4.3) das spezifische Volumen berechnet. Alle relevanten Größen lassen sich analog berechnen. Man erhält:

$$\begin{aligned} h &= h' + x(h'' - h') = h' + xr \\ s &= s' + x(s'' - s') \\ u &= u' + x(u'' - u') \end{aligned} \quad (4.51)$$

Es ist nun von besonderem Interesse auch zu untersuchen, in wieweit man die oben angegebene van der Waals-Zustandsgleichung benutzen kann, um das reale Verhalten einer Substanz z.B. beim Vorgang der Verflüssigung zu beschreiben. Dazu sehen wir uns den Verlauf der Isothermen des van der Waals-Gases nach Gl. (4.41) in einem  $\bar{p}, \bar{v}$ -Diagramm an (Abb. 4.6).



**Abb. 4.6:** Verlauf der Isothermen nach der van der Waals-Gleichung in einem  $\bar{p}, \bar{v}$  - Diagramm.

In der Abb. 4.6 ist weiterhin der Verlauf der Phasengrenzkurve und einiger ausgewählter Isothermen im Nassdampfgebiet eingetragen. Man erkennt den S-förmigen Verlauf der Isothermen für  $T < 1$ . Hierin ist der aufsteigende Ast, für den  $(\partial \bar{p} / \partial \bar{v})_{\bar{T}} > 0$  ist, thermodynamisch nicht stabil (hier käme es zu einer Volumenvergrößerung mit steigendem Druck)<sup>3</sup>. Untersuchen wir den Verlauf der Isothermen/Isobaren im Nassdampfgebiet, so gilt nach Gl. (4.7) dass die spezifischen freien Enthalpien der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind. Hieraus folgt

$$g' = g'', \quad u'' - u' = -p(v'' - v') + T(s'' - s') \quad (4.52)$$

Verwendet man in dieser Gleichung die Ausdrücke für die spezifische innere Energie und die spezifische Entropie nach Gln. (4.47, 4.50) so ergibt sich

<sup>3</sup> Dennoch sei darauf hingewiesen, dass Teile des S-förmigen Verlaufs der Isothermen auch in der Praxis beobachtet werden können. Es handelt sich hierbei um „metastabile Zustände“ (siehe auch Vehkämäki (2006)).

$$p(v'' - v') = \left( \frac{a}{v''} - \frac{a}{v'} \right) + RT \ln \left( \frac{v'' - b}{v' - b} \right) \quad (4.53)$$

Die Gleichgewichtsbedingung nach Gl. (4.53) hat eine sehr anschauliche Interpretation. Um dies zu sehen, werten wir noch die geleistete Volumenänderungsarbeit im Nassdampfgebiet bei einem van der Waals-Gas aus

$$\int_{v'}^{v''} p dv = \int_{v'}^{v''} \frac{RT}{v - b} dv - \int_{v'}^{v''} \frac{a}{v^2} dv = RT \ln \left( \frac{v'' - b}{v' - b} \right) + \left( \frac{a}{v''} - \frac{a}{v'} \right) \quad (4.54)$$

Vergleicht man nun die beiden Gln. (4.53, 4.54) mit (4.52), so sieht man sofort, dass

$$\int_{v'}^{v''} p dv = p(v'' - v') \quad (4.55)$$

Hierin ist  $p(v'' - v')$  die Fläche unter der Isothermen/Isobaren im Nassdampfgebiet, während das Integral die Fläche unter der Isothermen des van der Waals-Gases angibt. Man sieht, dass beide Flächen einander gleich sind. Dies motiviert die Einführung einer Verbindungsgeraden von I nach II, für die gilt, dass die Flächen oberhalb und unterhalb der Geraden einander gleich sein müssen. Diese Verbindungsgrade wird als **Maxwellsche Gerade** bezeichnet. Durch Einführung der Maxwellschen Geraden kann man somit auch das Verhalten im Nassdampfgebiet beschreiben. Dies gilt ganz generell für jede thermische Zustandsgleichung, die das Verhalten eines realen Fluids in der Dampf- und der Flüssigkeitsphase gut wiedergibt.

### Verständnisfragen:

- Wie viele Freiheitsgrade hat eine Mischung aus drei Stoffen, bei der zwei verschiedene Phasen auftreten?
- Nennen Sie zwei Gründe, warum man mit der Gleichung für das ideale Gas kein reales Verhalten eines Stoffs (z.B. Verflüssigung) beschreiben kann!
- Was ist eine Zustandsgleichung? Welche unterschiedlichen Formen von Zustandsgleichungen gibt es?
- Leiten Sie aus Gl. (4.9) einen Zusammenhang  $p(T)$  für die Dampfdruckkurve her, in dem Sie das spezifische Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem des Dampfes vernachlässigen und die Verdampfungsenthalpie  $r = \text{konst.}$  setzen!
- Leiten Sie die Beziehung nach Gl. (4.11) her, indem Sie das totale Differenzial des Druckes als Funktion von  $T$  und  $V$  bilden. Werten Sie diesen Ausdruck dann für  $p = \text{konst.}$  aus!
- Zeigen Sie aus dem ersten Hauptsatz, dass für  $v = \text{konst.}$  ( $c_v = \text{konst.}$ )  $q_{12} = c_v(T_2 - T_1)$  und für  $p = \text{konst.}$  ( $c_p = \text{konst.}$ ),  $q_{12} = c_p(T_2 - T_1)$  gilt!

- 
7. Nehmen Sie an, dass für ein ideales Gas die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen linear von der Temperatur abhängt ( $c_v = a_0 + a_1 T$ )! Welchen Zusammenhang erhält man dann für die spezifische innere Energie nach Gl. (4.28)?
  8. Zeigen Sie, dass die Koeffizienten  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$  nach Gl. (4.40) für das van der Waals-Gas in die Ausdrücke nach Gl. (4.25) für das ideale Gas übergehen, wenn  $a$  und  $b$  gegen null gehen!
  9. Zeigen Sie, dass die kalorische Differenz  $c_p - c_v$  gleich  $R$  wird, wenn Sie in Gl. (4.48)  $a$  und  $b$  gegen null gehen lassen!
  10. Leiten Sie für einen realen Stoff je eine Beziehung analog zu Gl. (4.51) für die freie Enthalpie und die freie Energie aus den Definitionen dieser Größen her!

## 5 Anwendungen der Hauptsätze

In diesem Kapitel werden Anwendungen der im dritten Kapitel dargestellten Hauptsätze für einfache Systeme diskutiert. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der Darstellung von Beispielen mit realen und idealen Gasen. Für reale Gase wird vereinfachend vorausgesetzt, dass die van der Waals-Zustandsgleichung ausreichend genau ist, um das Fluidverhalten zu beschreiben. Diese Annahme ist unproblematisch, da bei Bedarf nach höherer Genauigkeit die Zustandsgleichung ausgetauscht werden kann, die hier beschriebene Vorgehensweise jedoch identisch bleibt. Zum Abschluss des Kapitels werden noch einfache Beispiele von realen Stoffen im Nassdampfgebiet gezeigt.

Zunächst wollen wir uns jedoch einen für die Thermodynamik wichtigen Kreisprozess genauer ansehen. Die hier vorgestellten Aussagen haben für beliebige Arbeitsmedien Gültigkeit.

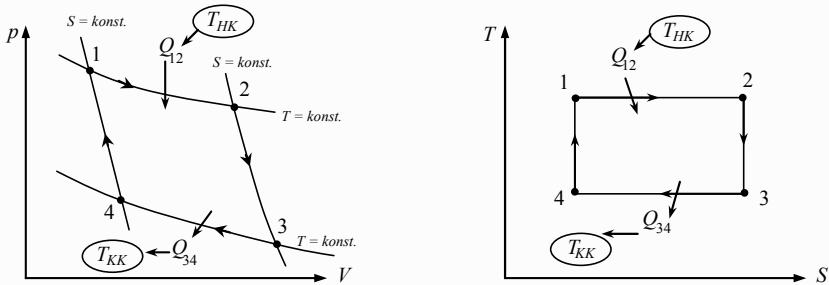
### **Der Carnot Kreisprozess**

In Kapitel 2 wurde schon kurz auf Kreisprozesse eingegangen. Dies sind wiederholend ablaufende Prozesse, bei denen das Arbeitsmedium nach dem Durchlaufen einer Reihe von Zustandsänderungen wieder den ursprünglichen Zustand erreicht. Wie in Kapitel 2 festgestellt, muss für einen solchen Prozess immer gelten, dass das geschlossene Kurvenintegral jeder Zustandsgröße gleich null wird

$$\oint dZ = 0 \quad (2.1)$$

Kreisprozesse spielen eine äußerst wichtige Rolle in der technischen Anwendung (z.B. Otto- und Dieselprozess bei Verdrängungsmotoren mit innerer Verbrennung). Wir werden diese Prozesse noch genauer im siebten Kapitel dieses Buches untersuchen. Hier wollen wir uns zunächst einem für die Thermodynamik wichtigen Kreisprozess zuwenden und zwar dem Carnot-Prozess. Dieser Prozess, der in Abb. 5.1 in einem  $p,V$ - und in einem  $T,S$ -Diagramm dargestellt ist, besteht aus zwei isothermen und zwei reversibel adiabaten Zustandsänderungen. Zunächst wird das Gas durch eine isotherme Expansion vom Zustand 1 in den Zustand 2 gebracht. Dabei nimmt das Gas die Wärme  $Q_{12}$  auf und gibt die Arbeit  $W_{12}$  an die Umgebung ab. Wir stellen uns vor, dass die aufgenommene Wärme  $Q_{12}$  von einem **Wärmebehälter (Heißkörper)** abgegeben wird, der eine konstante Temperatur hat. Danach wird vom Zustand 2 in den Zustand 3 reversibel adiabat entspannt. Auch bei dieser Zustandsänderung wird Arbeit abgegeben. Nun wird vom Zustand 3 in den Zustand 4 isotherm verdichtet. Dabei nimmt das System Arbeit auf und

gibt Wärme an einen anderen Wärmebehälter (die Umgebung oder den **Kaltkörper**) ab. Auch dieser Wärmebehälter soll eine konstante Temperatur haben. In einer anschließenden reversibel adiabaten Verdichtung wird danach weiter Arbeit zugeführt, bis der Zustand 1 wieder erreicht wird.



**Abb. 5.1:** Rechtslaufender Carnot Kreisprozess im  $p, V$ -Diagramm und im  $T, S$ -Diagramm.

Wendet man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik auf den oben dargestellten Kreisprozess an, so erhält man z.B. aus Gl. (3.8)

$$\oint dU = \oint \delta W_V + \oint \delta Q, \quad \text{bzw.} \quad \oint \delta W_V = -\oint \delta Q \quad (5.1)$$

Da das geschlossene Kurvenintegral der Zustandsgröße  $U$  gleich null wird, erhält man die Aussage, dass beim Kreisprozess die Summe aller zu- und abgeföhrten Arbeiten und Wärmern gleich null ist. Werten wir die Gl. (5.1) für den Carnot-Prozess aus, so ergibt sich

$$W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} + Q_{12} + Q_{34} = 0 \quad (5.2)$$

da bei den reversibel adiabaten Zustandsänderungen keine Wärme übertragen wird. Das Verhältnis von abgeföhrter Arbeit (Nutzen) zu der zugeführten Wärme (Aufwand) bezeichnet man bei einem rechtslaufenden Kreisprozess als den thermischen Wirkungsgrad

$$\eta_{th} = -\frac{W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{(-Q_{34})}{Q_{12}} \quad (5.3)$$

Die Wärmens  $Q_{12}$  und  $Q_{34}$  können für die isothermen Zustandsänderungen direkt über die entsprechenden Temperaturen und die Entropiedifferenzen ausgedrückt werden. Wie man leicht aus Abb. 5.1 ersieht, sind die Entropiedifferenzen hierbei betragsmäßig gleich und man erhält aus Gl. (5.3)

$$\eta_{th} = 1 - \frac{(-Q_{34})}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_3(S_3 - S_4)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (5.4)$$

Dass die Entropiedifferenzen  $\Delta S_{12}$  und  $\Delta S_{34}$  betragsmäßig gleich sind, erkennt man auch sofort aus

$$\Delta S_{Prozess} = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0 \quad (5.5)$$

Die Entropieerhöhung für den gesamten Kreisprozess ist gleich null, da die Entropie eine Zustandsgröße ist und Gl. (2.1) hier greift. Damit ergibt sich sofort die Gleichheit der Beträge der Entropiedifferenzen.

Da die beiden Zustandsänderungen zwischen  $1 \rightarrow 2$  und  $3 \rightarrow 4$  isotherm ablaufen, lassen sich die Entropiedifferenzen in Gl. (5.5) leicht berechnen und man erhält

$$\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} = 0 \quad (5.6)$$

Eine Wärme dividiert durch eine Temperatur bezeichnet man als **reduzierte Wärme**. An Gl. (5.6) sieht man, dass die Summe der reduzierten Wärmen für diesen Prozess gleich null ist. Betrachten wir nun noch die Entropieerhöhung für den gesamten Prozess. Hierbei müssen die beiden Wärmebehälter (Heißkörper ( $HK$ ) und Kaltkörper ( $KK$ )) mit betrachtet werden. Die Gesamtentropieerhöhung ist gegeben durch

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{KK} + \Delta S_{HK} + \Delta S_{Prozess} \quad (5.7)$$

Die beiden Entropieerhöhungen der Wärmebehälter lassen sich leicht berechnen, wenn man beachtet, dass die Wärmebehälter jeweils eine konstante Temperatur haben. Es ergibt sich

$$\Delta S_{ges} = \frac{-Q_{34}}{T_{KK}} + \frac{-Q_{12}}{T_{HK}} = -Q_{34} \left( \frac{1}{T_{KK}} + \frac{Q_{12}}{Q_{34}} \frac{1}{T_{HK}} \right) \quad (5.8)$$

Ersetzt man noch das Verhältnis der Wärmen durch Gl. (5.6), so erhält man schließlich

$$\Delta S_{ges} = -Q_{34} \left( \frac{1}{T_{KK}} - \frac{T_1}{T_3} \frac{1}{T_{HK}} \right) \quad (5.9)$$

Die Gl. (5.9) zeigt uns anschaulich, dass die Gesamtentropieerhöhung immer größer als null ist, wenn es endliche Temperaturdifferenzen zwischen den Wärmebehältertemperaturen und den Prozesstemperaturen gibt. Die Gesamtentropiedifferenz strebt nur dann gegen null, wenn die Temperatur  $T_1$ , bei der die Wärme aufgenommen wird, gleich der Temperatur  $T_{HK}$  des oberen Wärmebehälters wird und weiterhin die Temperatur  $T_3$ , bei der die Wärme abgegeben wird, gleich wird zur Temperatur  $T_{KK}$  des unteren Wärmebehälters. Da es in diesem Fall keine Temperaturdifferenzen bei der Wärmeübertragung zwischen Heißkörper und Prozess sowie Prozess und Kaltkörper gibt, würde der Wärmeübergang aber unendlich lange dauern. Da im theoretischen Fall der verschwindenden Temperaturdifferenzen beim Wärmeübergang dieser Prozess zu keiner Entropieänderung führt ist der Carnot-Kreisprozess somit der bestmögliche Prozess, um Wärme in Arbeit zu wandeln. Er hat als theoretischer Vergleichsprozess eine große Bedeutung in der

Thermodynamik. Er gibt uns Aufschluss über die thermodynamische Güte anderer Prozesse, die bei gleichen Heißkörper- und Kaltkörpertemperaturen ablaufen.

Bei der hier angestellten Betrachtung zum thermischen Wirkungsgrad und den Entropiedifferenzen des Carnot-Prozesses sind wir von einem allgemeinen Arbeitsmedium ausgegangen. Deshalb gelten die hier gemachten Aussagen ganz allgemein für beliebige Stoffe und nicht nur für ideale Gase.

## 5.1 Ideale Gase

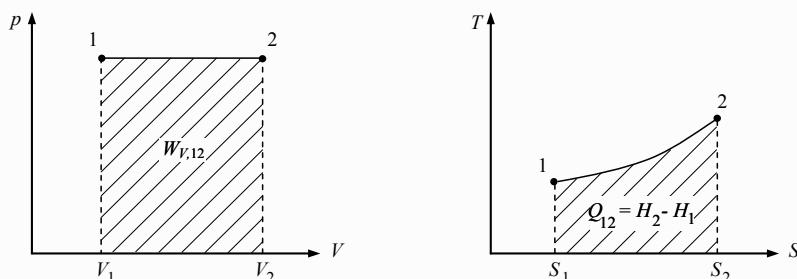
Im vierten Kapitel dieses Buches wurden die thermischen und kalorischen Eigenchaften des idealen Gases dargestellt. Hier sollen nun einige Anwendungsbeispiele betrachtet werden, für die das Medium als ideales Gas betrachtet werden kann.

### 5.1.1 Einfache Zustandsänderungen idealer Gase

Wir gehen zunächst von einem reinen Gas aus. Für dieses können sich nach Gl. (4.1) die thermischen Zustandgrößen  $p$ ,  $V$  und  $T$  ändern. Für diese einfachen Zustandsänderungen des Systems nehmen wir nun an, dass eine dieser Größen konstant gehalten wird. Weiterhin wollen wir auch noch den Fall eines adiabaten Systems ( $\delta Q = 0$ ) in diesem Abschnitt betrachten. Es wird angenommen, dass bei den Zustandsänderungen nur Volumenänderungsarbeit auftritt. Die dadurch möglichen vier Zustandsänderungen werden im Folgenden kurz betrachtet.

#### 5.1.1.1 Die isobare Zustandsänderung ( $p = \text{konstant}$ )

Bei der isobaren Zustandsänderung bleibt der Druck konstant. In Abb. 5.2 ist eine solche Zustandsänderung beispielhaft in einem  $p,V$ - und in einem  $T,S$ -Diagramm dargestellt. Zunächst folgt aus der thermischen Zustandsgleichung (4.24) für die Zustandsänderung zwischen dem Zustand 1 und dem Zustand 2



**Abb. 5.2:** Isobare Zustandsänderungen im  $p,V$ -Diagramm und im  $T,S$ -Diagramm .

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (5.10)$$

Aus dem ersten Hauptsatz für ein geschlossenes System, Gl. (3.9), folgt

$$U_2 - U_1 = W_{V,12} + Q_{12} \quad \text{bzw.} \quad u_2 - u_1 = w_{V,12} + q_{12} \quad (5.11)$$

Für die Volumenänderungsarbeit nach Gl. (3.18) ergibt sich für eine isobare Zustandsänderung

$$W_{V,12} = - \int_1^2 p dV = -p(V_2 - V_1) \quad \text{bzw.} \quad w_{V,12} = -p(v_2 - v_1) \quad (5.12)$$

Dies verdeutlicht, dass die Fläche unter der Zustandsänderung vom Zustand 1 zum Zustand 2 im  $p,V$ -Diagramm der Volumenänderungsarbeit entspricht (Abb. 5.2). Setzt man Gl. (5.12) in Gl. (5.11) ein, so folgt

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = m \int_1^2 c_p(T) dT \quad (5.13)$$

Dies zeigt, dass bei einem isobaren Prozess die zugeführte Wärme zur Erhöhung der Enthalpie beiträgt. Ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck konstant, so folgt schließlich

$$Q_{12} = mc_p(T_2 - T_1) \quad \text{bzw.} \quad q_{12} = c_p(T_2 - T_1) \quad (5.14)$$

Die Entropieänderung bei dieser Zustandsänderung lässt sich mit Hilfe der Gl. (4.36) für ein ideales Gas mit  $c_p = \text{konst.}$  bestimmen. Man erhält

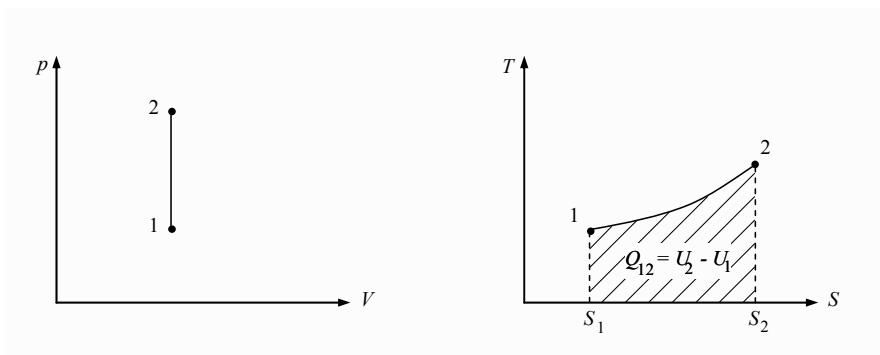
$$S_2 - S_1 = mc_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{bzw.} \quad \frac{T_2}{T_1} = \exp\left((s_2 - s_1)/c_p\right) \quad (5.15)$$

Damit ist auch der Verlauf der Isobaren im  $T,S$ -Diagramm bestimmt. Dieser ist in Abb. 5.2 eingetragen.

### 5.1.1.2 Die isochore Zustandsänderung ( $V = \text{konstant}$ )

Bei der isochoren Zustandsänderung bleibt das Volumen konstant. Aus Gl. (4.24) folgt für diese Zustandsänderung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (5.16)$$



**Abb. 5.3:** Isochore Zustandsänderungen im  $p, V$ -Diagramm und im  $T, S$ -Diagramm.

Da das Volumen sich nicht ändert, ist die Volumenänderungsarbeit gleich null und man erhält aus Gl. (5.11)

$$U_2 - U_1 = Q_{12} \quad \text{bzw. } u_2 - u_1 = q_{12} = \int_1^2 c_v(T) dT \quad (5.17)$$

Das bedeutet, dass jede zugeführte Wärme zu einer Erhöhung der inneren Energie des Systems benutzt wird. Ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen konstant, so folgt

$$u_2 - u_1 = q_{12} = c_v(T_2 - T_1) \quad (5.18)$$

Die Entropieänderung bei dieser Zustandsänderung lässt sich mit Hilfe der Gl. (4.36) für ein ideales Gas mit  $c_v = \text{konst.}$  bestimmen. Man erhält

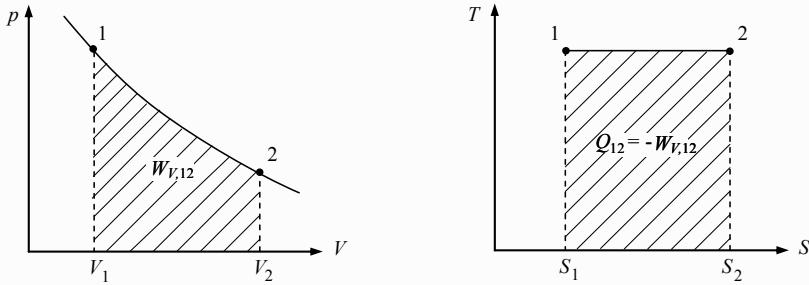
$$S_2 - S_1 = mc_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{bzw. } \frac{T_2}{T_1} = \exp((s_2 - s_1)/c_v) \quad (5.19)$$

Damit ist auch der Verlauf der Isochoren im  $T, S$ -Diagramm bestimmt (siehe auch Gl. (4.22)). Dieser ist in Abb. 5.3 eingetragen. Man sieht durch Vergleich der beiden Gleichungen (5.19, 5.15), dass die Isobare im  $T, S$ -Diagramm flacher verläuft als die Isochore, da  $c_v$  generell kleiner ist als  $c_p$ . Dieser Sachverhalt gilt nicht nur für ein ideales Gas, sondern ganz allgemein.

### 5.1.1.3 Die isotherme Zustandsänderung ( $T = \text{konstant}$ )

Bei der isothermen Zustandsänderung bleibt die Temperatur konstant. Aus Gl. (4.24) folgt für diese Zustandsänderung

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{bzw. } \frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (5.20)$$



**Abb. 5.4:** Isotherme Zustandsänderungen im  $p, V$ -Diagramm und im  $T, S$ -Diagramm.

Die Volumenänderungsarbeit bei der isothermen Zustandsänderung lässt sich aus Gl. (3.18) berechnen

$$W_{V,12} = - \int_1^2 p dV = -mRT \int_1^2 \frac{1}{V} dV = -mRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (5.21)$$

Da für das ideale Gas die innere Energie nur von der Temperatur abhängt (siehe Gl. (4.27)), ist die Änderung der inneren Energie bei dieser Zustandsänderung gleich null. Aus dem ersten Hauptsatz, Gl. (5.11) folgt dann sofort

$$W_{V,12} = -Q_{12} = -mRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{bzw.} \quad w_{V,12} = -q_{12} = -RT \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (5.22)$$

Diese Gleichung erhält man auch aus der Beziehung  $Q_{12} = T(S_2 - S_1)$  für die isotherme Zustandsänderung.

#### 5.1.1.4 Die adiabate Zustandsänderung ( $Q_{12} = 0$ )

Bei der adiabaten Zustandsänderung wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Für diesen Fall lautet der erste Hauptsatz in differenzieller Form

$$dU = \delta W_{V,12} \quad \text{bzw.} \quad du = \delta w_{V,12} \quad (5.23)$$

Setzen wir in Gl. (5.23) die Definition der Volumenänderungsarbeit nach Gl. (3.18), bzw. die Beschreibung der inneren Energie nach Gl. (4.27) ein, so folgt

$$c_v(T) dT = -p dv \quad (5.24)$$

In Gl. (5.24) muss nun noch der Druck  $p$  aus der thermischen Zustandsgleichung Gl. (4.24) ersetzt werden, damit man die Gleichung integrieren kann. Damit erhält man

$$c_v(T) \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{v} \quad \text{bzw.} \quad \int_1^2 c_v(T) \frac{dT}{T} = R \ln \left( \frac{v_1}{v_2} \right) \quad (5.25)$$

Setzen wir  $c_v = \text{konst.}$  voraus, so lässt sich das Integral in Gl. (5.25) leicht bestimmen und es ergibt sich

$$c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = R \ln \left( \frac{v_1}{v_2} \right) \quad \text{bzw.} \quad \ln \left( \frac{T_2 v_2^{(\kappa-1)}}{T_1 v_1^{(\kappa-1)}} \right) = 0 \quad \text{bzw.} \quad T_2 v_2^{(\kappa-1)} = T_1 v_1^{(\kappa-1)} \quad (5.26)$$

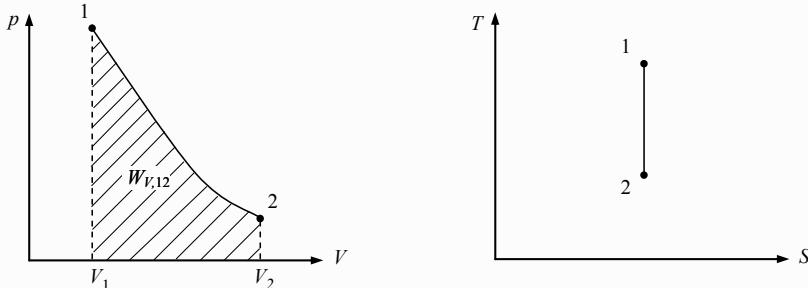
wobei der **Adiabatenexponent**  $\kappa$  wie folgt definiert ist<sup>1</sup>.

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (5.27)$$

Eliminiert man aus obiger Gleichung noch die Temperatur mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung, so folgt schließlich

$$p_2 v_2^\kappa = p_1 v_1^\kappa, \quad \text{bzw.} \quad p V^\kappa = \text{konst.} \quad (5.28)$$

Da der Adiabatenexponent  $\kappa$  stets größer als eins ist, verläuft die Adiabate im  $p, V$ -Diagramm steiler als die Isotherme.



**Abb. 5.5:** Reversibel adiabate Zustandsänderung im  $p, V$ -Diagramm und im  $T, S$ -Diagramm .

Betrachten wir nun die Entropieänderung entlang einer Adiabaten für ein ideales Gas, Gl. (4.35). Dazu vergleichen wir den Ausdruck auf der rechten Seite von Gl. (4.35) mit Gl. (5.25) für ein konstantes  $c_v$ . Man sieht sofort, dass für die hier betrachtete Adiabate die Entropieänderung gleich null ist. Man spricht deshalb auch von einer **reversiblen Adiabaten**. Hätten wir bei der adiabaten Zustandsänderung nicht nur die Volumenänderungsarbeit berücksichtigt, sondern z.B. auch Reibungsarbeit, so wäre es natürlich zu einer Änderung der Entropie bei dieser adia-

<sup>1</sup> Für ein reales Gas kann man allgemein zeigen, dass  $\kappa = -c_p / c_v v / p (\partial p / \partial v)_T$ . Dies bedeutet aber auch, dass  $\kappa$  für ein reales Gas eine Funktion von z.B.  $T$  und  $v$  ist.

baten Zustandsänderung gekommen. Abbildung 5.5 stellt die reversibel adiabate Zustandsänderung im  $p, V$ - und  $T, S$ -Diagramm dar.

Die Fläche unterhalb der Zustandsänderung vom Zustand 1 zum Zustand 2 kennzeichnet im  $p, V$ -Diagramm wiederum die Volumenänderungsarbeit und im  $T, S$ -Diagramm die übertragene Wärme, die hier gleich null ist.

### 5.1.1.5 Die polytrope Zustandsänderung

Bei der reversibel adiabaten Zustandsänderung wird keine Wärme übertragen. Bei der isothermen Zustandsänderung hingegen wird die gesamte übertragene Wärme in Volumenänderungsarbeit umgesetzt. Beide Zustandsänderungen lassen sich durch die allgemeine Zustandsbeziehung

$$pv^n = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad pV^n = \text{konst.} \quad (5.29)$$

beschreiben, wobei für die reversibel adiabate Zustandsänderung  $n = \kappa$  zu setzen ist, während bei der isothermen Zustandsänderung  $n = 1$  ist. In vielen technischen Anwendungen wird die Zustandsänderung weder vollständig adiabat, noch vollständig isotherm ablaufen, so dass es sich als sehr sinnvoll erwiesen hat eine Zustandsänderung nach Gl. (5.29) einzuführen, um technische Prozesse zu beschreiben. Diese Zustandsänderung bezeichnen wir als eine **polytrope Zustandsänderung**. Die Darstellung dieser Beziehung in anderen Zustandsgrößen erfolgt genauso wie bei der Adiabaten und man erhält

$$Tv^{n-1} = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad T p^{-(n-1)/n} = \text{konst.} \quad (5.30)$$

Für diese Zustandsänderung lässt sich die Volumenänderungsarbeit nach Gl. (3.18) berechnen. Man erhält

$$W_{V,12} = - \int_1^2 pdV = - p_1 V_1 \int_1^2 \frac{1}{V^n} dV = - \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \quad (5.31)$$

Setzt man dieses Ergebnis in den ersten Hauptsatz nach Gl. (5.11) ein, so ergibt sich für die übertragene Wärme für  $c_v = \text{konst.}$

$$Q_{12} = mc_v \frac{n-\kappa}{n-1} (T_2 - T_1) = mc_n (T_2 - T_1), \quad c_n = c_v \frac{n-\kappa}{n-1} \quad (5.32)$$

In dieser Gleichung wurde die spezifische Wärmekapazität bei einer polytropen Zustandsänderung durch  $c_n$  gekennzeichnet.

Es ist nun sehr interessant festzustellen, dass alle in diesem Abschnitt behandelten Zustandsänderungen durch den funktionalen Zusammenhang nach Gl. (5.30) beschrieben werden können, indem man einfach den Exponenten  $n$  variiert. Man erhält allgemein

---

Isobare:	$n = 0$	
Isochore:	$n \rightarrow \infty$	
Isotherme:	$n = 1$	(5.33)
Reversibel Adiabate:	$n = \kappa$	

### 5.1.2 Gemische idealer Gase

Bei vielen technischen Prozessen besteht das Arbeitsmedium aus einem Gemisch von Gasen (z.B. bei der Verwendung von Luft). Nachfolgend wird gezeigt, wie sich solche Gemische thermodynamisch beschreiben lassen.

#### 5.1.2.1 Definitionen

Bevor wir die Zustandsgleichungen und Zustandsänderungen für Gemische idealer Gase besprechen, sollen zunächst einige allgemeine Definitionen angegeben werden. Gemische aus zwei Gasen bezeichnet man als binäre Gemische, haben sie drei Komponenten, so bezeichnet man sie als ternäre Gemische. Gemische mit vielen Komponenten bezeichnet man als polynäre Gemische. Nimmt man an, dass sich  $K$  verschiedene Komponenten in dem Gesamtsystem befinden, so ergibt sich die Gesamtmasse  $m$  aus den Einzelmassen der Komponenten  $m_i$  zu

$$m = \sum_{k=1}^K m_k \quad (5.34)$$

Entsprechendes gilt für die Gesamt molmenge des Stoffes  $n$ , wenn die Molmenge des  $i$ -ten Stoffes  $n_i$  ist

$$n = \sum_{k=1}^K n_k \quad (5.35)$$

Der Massenanteil  $\xi_i$  des  $i$ -ten Stoffes und der Molanteil  $\psi_i$  des  $i$ -ten Stoffes sind durch die folgenden Definitionen gegeben

$$\xi_i = \frac{m_i}{m}, \quad \psi_i = \frac{n_i}{n} \quad (5.36)$$

Summiert man die Molanteile oder die Massenanteile über alle Komponenten auf, so muss die Summe natürlich immer eins ergeben. Dies folgt sofort aus den Gln. (5.34) und (5.35). Der Partialdruck  $p_i$  der Komponente  $i$  wird durch die folgende Gleichung definiert, wobei  $p$  der Gesamtdruck des Gemisches ist

$$p_i = \psi_i p \quad (5.37)$$

Die mittlere Molmasse des Gemisches ist definiert durch

$$M_G = \frac{m}{n} = \frac{\sum_{k=1}^K M_k n_k}{n} \quad (5.38)$$

Zwischen den Molanteilen und Massenanteilen besteht der folgende Zusammenhang

$$\xi_i = \frac{M_i n_i}{\sum_{k=1}^K M_k n_k} = \frac{M_i}{M_G} \psi_i \quad (5.39)$$

### 5.1.2.2 Zustandsgleichungen für Gemische idealer Gase

Wir betrachten nun ein Gemisch idealer Gase, das aus  $K$  Komponenten besteht. Nach der **Hypothese von Dalton** wirkt ein Gemisch idealer Gase in einem Behälter so auf die Wände, als ob die Komponenten unabhängig voneinander vorhanden wären. Dies ist plausibel, da bei idealen Gasen keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vorliegen und die Komponenten sich nicht gegenseitig beeinflussen können. Nehmen wir also an, dass jede Komponente des Gemisches das gesamte Volumen ( $V$ ) ausfüllt und dass alle Komponenten im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen, also alle die gleiche Temperatur haben, so kann man für die  $i$ -te Komponente des Gemisches und auch für das gesamte Gemisch die thermische Zustandsgleichung (4.24) schreiben als

$$p_i V = m_i R_i T, \quad p_i V = n_i R_m T, \quad pV = mR_G T \quad (5.40)$$

Summiert man nun über alle Komponenten des Gemisches, so erhält man

$$\sum_{k=1}^K p_k = p \quad (5.41)$$

$$R_G = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^K m_k R_k = \sum_{k=1}^K \xi_k R_k \quad (5.42)$$

Es ist also ersichtlich, dass man für das ideale Gasgemisch einfach eine mittlere spezifische Gaskonstante des Gemisches definieren kann und damit die thermische Zustandsgleichung eines Gemisches identisch ist zu der thermischen Zustandsgleichung eines reinen Stoffes. Weiterhin erkennt man aus Gl. (5.41), dass beim Einsetzen der Definitionsgleichung für den Partialdruck nach Gl. (5.37) diese Gleichung identisch erfüllt wird.

Die kalorischen Eigenschaften von Gemischen idealer Gase lassen sich auch sehr einfach ableiten. Hierzu bestimmen wir zunächst die innere Energie und die Enthalpie des Gemisches aus den einzelnen Anteilen der Komponenten (für konstante Werte von  $c_v$  und  $c_p$ ). Man erhält

$$\begin{aligned} U_G &= \sum_{k=1}^K U_k = \sum_{k=1}^K m_k u_k = \sum_{k=1}^K c_{vk} m_k T + U_0 \\ H_G &= \sum_{k=1}^K H_k = \sum_{k=1}^K m_k h_k = \sum_{k=1}^K c_{pk} m_k T + H_0 \end{aligned} \quad (5.43)$$

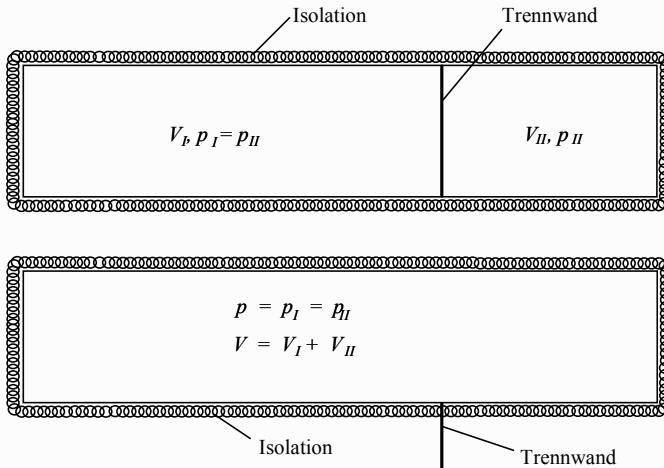
Hieraus folgt für die spezifischen Wärmekapazitäten eines Gemisches

$$\begin{aligned} c_{vG} &= \sum_{k=1}^K c_{vk} \xi_k \\ c_{pG} &= \sum_{k=1}^K c_{pk} \xi_k \end{aligned} \quad (5.44)$$

Aus allen oben stehenden Gleichungen wird klar, dass man Gemische idealer Gase ganz genau so behandeln kann, als ob man es mit einem reinen idealen Gas zu tun hätte. Damit stellen die hier vorgestellten Gleichungen eine Ergänzung der im vierten Kapitel angegebenen Zustandsgleichungen für ideale Gase dar. Zum Abschluss wollen wir uns nun noch die Änderung der Entropie bei der Vermischung von idealen Gasen genauer ansehen.

### 5.1.2.3 Entropieerhöhung bei der Vermischung idealer Gase

Die Vermischung von Gasen ist ein irreversibler Prozess, bei dem die Entropie ansteigt. Dieser Prozess ist weiterhin ein sehr gutes Beispiel zur Demonstration der Vorgehensweise zur Berechnung von Entropiedifferenzen. Wir wollen die Berechnung der Entropieerhöhung nachfolgend für ein binäres Gemisch zeigen. Beide Gase sind zunächst in zwei separaten Kammern mit den Volumina  $V_I$  und  $V_{II}$  eingeschlossen (siehe Abb. 5.6), die durch eine Wand voneinander getrennt sind.



**Abb. 5.6:** Irreversible Vermischung zweier Gase.

Der Behälter ist nach außen hin gut isoliert. Beide Gase (Index I, II) haben die gleiche Temperatur  $T_I = T_{II} = T$  und die gleichen Drücke  $p_I = p_{II} = p$ . Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird die Trennwand entfernt und die Gase mischen sich irreversibel. Die beiden Gase nehmen nun das gesamte Volumen  $V$  ein. Da es sich bei beiden Stoffen um ideale Gase handelt, bleibt die Temperatur während des Mischungsprozesses konstant.

Zur Berechnung der Entropieänderung gehen wir von der Definitionsgleichung der Entropie aus (Gl. 3.22). Für den vorliegenden Prozess müssen wir also eine gedachte, reversibel übertragene Wärme berechnen. Allerdings tritt bei diesem Beispiel nach außen hin keine Wärme auf, da die Wände des Behälters adiabat sind. Beachtet man aber, dass der gesamte Prozess isotherm abläuft, so findet man aus dem ersten Hauptsatz für das Gesamtsystem, Gl. (5.11)

$$Q_{12} = -W_{V,12} \quad \text{bzw. } S_2 - S_1 = \frac{Q_{12}}{T} = \frac{-W_{V,12}}{T} \quad (5.45)$$

Damit müssen wir nur noch die ebenfalls gedachte übertragene Arbeit bestimmen, um die Entropieänderung für die Vermischung zu erhalten. Diese ergibt sich für die isotherme Zustandsänderung gemäß Gl. (5.21), indem man sich vorstellt, dass man z.B. zwei Kolben im System hat, die die Trennwand in Abb. 5.6 bilden. Diese Kolben sind jeweils nur halbdurchlässig für genau die Gasart in der Kammer. zieht man die Kolben nach rechts bzw. links, so entsteht allmählich eine Kammer mit dem gesamten Volumen und die Gasmoleküle mischen sich. Für die Volumenänderungsarbeit erhält man

$$-W_{V,12} = p_I V_I \ln\left(\frac{V}{V_I}\right) + p_{II} V_{II} \ln\left(\frac{V}{V_{II}}\right) \quad (5.46)$$

Damit ergibt sich für die Entropieerhöhung

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} p_I V_I \ln\left(\frac{V}{V_I}\right) + \frac{1}{T} p_{II} V_{II} \ln\left(\frac{V}{V_{II}}\right) \quad (5.47)$$

Für den realen Mischungsprozess kompensieren sich gerade die gedachte Wärme und die gedachte Arbeit, so dass der Mischungsprozess ohne Austausch von Prozessgrößen isotherm verläuft.

Da am Anfang die Drücke gleich waren ( $p_I = p_{II} = p$ ), erhält man unter Verwendung der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase für jede Komponente nach Gl. (4.24) schließlich

$$S_2 - S_1 = R_m [n \ln n - n_I \ln n_I - n_{II} \ln n_{II}] \quad (5.48)$$

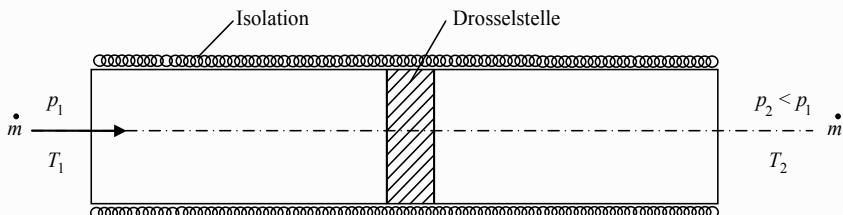
oder für  $K$  verschiedene Gaskomponenten

$$S_2 - S_1 = R_m \left[ n \ln n - \sum_{k=1}^K n_k \ln n_k \right] \quad (5.49)$$

Die Entropiedifferenz nach Gl. (5.49) kann man auch einfach formal berechnen, in dem man die beiden Gaskomponenten einzeln betrachtet und für jede Komponente die Entropieerhöhung bei der isothermen Expansion nach Gl. (4.36) bestimmt.

### 5.1.3 Die adiabate Drosselung

Als ein Beispiel zur Anwendung der im dritten Kapitel dargestellten Hauptsätze auf ein offenes System, wollen wir im Folgenden eine adiabate Drosselstelle in einem Rohr betrachten. Die Drosselstelle entsteht z.B. dadurch, dass wir einen porösen Pflropfen in das Rohr einbringen oder auch dadurch, dass eine Blende im Rohr montiert wird. Durch diese Einbauten kommt es zu einer Druckabsenkung von  $p_1$  im Bereich der Einströmung auf  $p_2$  im Bereich der Ausströmung.



**Abb. 5.7:** Adiabate Drosselung eines kontinuierlich fließenden Gasstroms in einem Rohr.

Zur Untersuchung des hier dargestellten offenen Systems gehen wir von dem ersten Hauptsatz nach Gl. (3.4) aus. Beachtet man, dass die gleiche Masse pro Zeit links ins Rohr einströmt und rechts das Rohr wieder verlässt, dass es bei dem gut nach außen isolierten Rohr keinen Wärmestrom nach außen gibt und auch, dass bei unserem Beispiel keine technische Arbeit aus dem System entnommen wird, so erhält man aus Gl. (3.4)

$$h + \frac{c^2}{2} + gz = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 = h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \quad (5.50)$$

Setzen wir nun weiterhin voraus, dass keine Höhenunterschiede auftreten und dass die Änderung der kinetischen Energien zwischen Eintritt und Austritt zu vernachlässigen ist (dies gilt generell wenn die Geschwindigkeiten im Rohr nicht zu groß sind), so ergibt sich

$$h_1 = h_2 \quad \text{bzw.} \quad dh = 0 \quad (5.51)$$

Diese Gleichung zeigt uns, dass die Enthalpie bei einer adiabaten Drosselung konstant bleibt. Diese Zustandsänderung bezeichnet man deshalb auch als **isenenthalpe Zustandsänderung**. Da beim idealen Gas die Enthalpie nur von der Temperatur abhängt (siehe z.B. Gl.(4.31)), folgt sofort

$$T_1 = T_2 \quad (5.52)$$

Das hier beschriebene Experiment bezeichnet man als den **Joule-Thomson Versuch**. Es soll hier noch erwähnt werden, dass aus Gl. (5.51) nur für das ideale Gas sofort Gl. (5.52) folgt. Für ein reales Gas kann sich die Temperatur sehr wohl bei einer adiabaten Drosselung ändern. Dies wird im nächsten Abschnitt dieses Kapitels ausführlich diskutiert.

Für diese isotherme Zustandsänderung lässt sich die spezifische Entropieerhöhung für ideale Gase mit Hilfe von Gl. (4.34) berechnen. Man erhält

$$s_2 - s_1 = R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) = R \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) \quad (5.53)$$

## 5.2 Reale Gase

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurden verschiedene Anwendungsbeispiele für ideale Gase diskutiert. Im folgenden Abschnitt werden einige Beispiele für ein reales Gas behandelt. Um die grundsätzliche Vorgehensweise zu demonstrieren wird die van der Waals-Gleichung zur Beschreibung des Verhaltens des Gases herangezogen.

### 5.2.1 Einfache Zustandsänderungen realer Gase

Wiederum gehen wir von einem einkomponentigen Gas aus. Für dieses können sich nach Gl. (4.1) die thermischen Zustandgrößen  $p$ ,  $V$  und  $T$  ändern. Genau wie in Abschnitt 5.1.1 behandeln wir hier die Zustandsänderungen bei denen  $p$ ,  $V$  oder  $T$  konstant gehalten werden und eine reversibel adiabate Zustandsänderung.

#### 5.1.1.1 Die isobare Zustandsänderung ( $p = \text{konstant}$ )

Für die isobare Zustandsänderung findet man aus der thermischen Zustandsgleichung (4.37)

$$\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \text{konst.}, \quad \frac{RT_1}{v_1-b} = \frac{RT_2}{v_2-b} - \frac{a}{v_2^2} + \frac{a}{v_1^2} \quad (5.54)$$

Man erkennt sofort aus Gl. (5.54), dass für den Fall  $a = b = 0$  die Beziehung (5.10) für das ideale Gas erhalten wird. Für die Volumenänderungsarbeit nach Gl. (3.18) ergibt sich wieder Gl. (5.12), da ja der Druck konstant bleibt. Verwendet man den ersten Hauptsatz nach Gl. (5.11), so folgt mit Hilfe von Gl. (4.47) für ein van der Waals - Gas mit  $c_v = \text{konst.}$

$$q_{12} = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = h_2 - h_1 = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} + c_v(T_2 - T_1) + p(v_2 - v_1) \quad (5.55)$$

Man erkennt, dass im Unterschied zum idealen Gas die ersten zwei Summanden auf der rechten Seite hinzugekommen sind.

Die Entropieänderung bei dieser Zustandsänderung lässt sich mit Hilfe der Gl. (4.50) bestimmen, indem man die Temperatur mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung ersetzt. Man erhält

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right) \quad (5.56)$$

### 5.2.1.2 Die isochore Zustandsänderung ( $V = \text{konstant}$ )

Bei der isochoren Zustandsänderung bleibt das Volumen konstant. Aus Gl. (4.37) folgt für diese Zustandsänderung

$$\frac{p + a / v_1^2}{RT} = \text{konst.}, \quad \frac{p_1 + a / v_1^2}{p_2 + a / v_1^2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (5.57)$$

Setzt man in dieser Gleichung  $a = 0$ , so erhält man Gl. (5.16). Die Volumenänderungsarbeit ist für die isochore Zustandsänderung gleich null. Die zugeführte Wärme wird vollständig zur Erhöhung der inneren Energie des Systems benutzt. Aus Gl. (5.11) erhält man mit Hilfe von Gl. (4.47) für  $c_v = \text{konst.}$

$$u_2 - u_1 = q_{12} = c_v(T_2 - T_1) \quad (5.58)$$

Die Entropieänderung für diese Zustandsänderung lässt sich wiederum aus Gl. (4.50) bestimmen. Es ergibt sich

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (5.59)$$

Diese Gleichung ist formal identisch zu Gl. (5.19). Hieraus sieht man, dass der Verlauf einer Isochoren für das van der Waals - Gas im  $T,S$ -Diagramm gleich aussieht, wie der eines idealen Gases.

### 5.2.1.3 Die isotherme Zustandsänderung ( $T = \text{konstant}$ )

Bei der isothermen Zustandsänderung bleibt die Temperatur konstant. Aus Gl. (4.37) folgt für diese Zustandsänderung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \text{konst.}, \quad \frac{\left(p_1 + \frac{a}{v_1^2}\right)}{\left(p_2 + \frac{a}{v_2^2}\right)} = \frac{(v_2 - b)}{(v_1 - b)} \quad (5.60)$$

Die Volumenänderungsarbeit bei der isothermen Zustandsänderung lässt sich wieder aus Gl. (3.18) berechnen

$$\begin{aligned} w_{V,12} &= - \int_1^2 p dv = -R \int_1^2 \left( \frac{RT_1}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT_1 \ln \left( \frac{v_2-b}{v_1-b} \right) + \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1} \\ \text{bzw. } W_{V,12} &= m \left\{ RT_1 \ln \left( \frac{v_2-b}{v_1-b} \right) + \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1} \right\} \end{aligned} \quad (5.61)$$

Aus dem ersten Hauptsatz, Gl. (5.11), folgt für die übertragene spezifische Wärme

$$q_{12} = -w_{V,12} + u_2 - u_1 = RT_1 \ln \left( \frac{v_2-b}{v_1-b} \right) \quad (5.62)$$

Für die Entropiedifferenz bei dieser Zustandsänderung ergibt sich schließlich aus Gl. (4.50)

$$s_2 - s_1 = R \ln \left( \frac{v_2-b}{v_1-b} \right) \quad (5.63)$$

#### 5.2.1.4 Die adiabate Zustandsänderung ( $Q_{12} = 0$ )

Bei der adiabaten Zustandsänderung wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Für diesen Fall lautet der erste Hauptsatz in differenzieller Form

$$dU = \delta W_{V,12} \quad \text{bzw. } du = \delta w_{V,12} \quad (5.23)$$

Setzen wir in Gl. (5.23) die Definition der Volumenänderungsarbeit nach Gl. (3.18) und die Beschreibung der inneren Energie nach Gl. (4.45) ein, so folgt

$$c_v(T) dT + \frac{a}{v^2} dv = -p dv \quad (5.64)$$

In Gl. (5.64) muss nun noch  $p$  aus der thermischen Zustandsgleichung (4.37) ersetzt werden, damit man die Gleichung integrieren kann. Damit erhält man

$$c_v(T) \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{v-b} \quad \text{bzw. } \int_1^2 c_v(T) \frac{dT}{T} = R \ln \left( \frac{v_1-b}{v_2-b} \right) \quad (5.65)$$

Setzen wir die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen als konstant voraus, so lässt sich das Integral in Gl. (5.65) leicht bestimmen und es ergibt sich

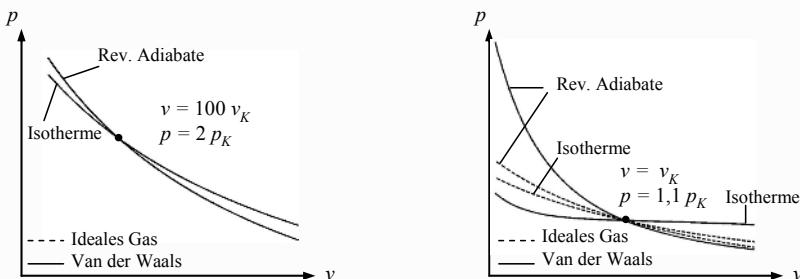
$$c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = R \ln \left( \frac{v_1-b}{v_2-b} \right), \quad \text{bzw. } T(v-b)^{R/c_v} = \text{konst.} \quad (5.66)$$

Diese Gleichung zeigt beim Vergleich mit Gl. (4.49) wieder, dass für die reversibel adiabate Zustandsänderung die Änderung der Entropie gleich null ist. Eliminiert man aus obiger Gleichung noch die Temperatur mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung, so folgt schließlich

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)^{(c_v + R)/c_v} = \text{konst.} \quad (5.67)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der entsprechenden Beziehung für das ideale Gas, Gl. (5.28), so erkennt man, dass für den Grenzfall  $a = b = 0$  und  $c_v + R = c_p$  die Gleichungen ineinander übergehen. Weiterhin erkennt man an Gl. (5.67), dass es anders als beim idealen Gas hier nicht mehr möglich ist, alle einfachen Zustandsgleichungen mittels eines Bildungsgesetzes gemäß Gl. (5.29) zu beschreiben. Würde man z.B. in Gl. (5.67) den Exponenten  $(c_v + R)/c_v$  durch  $n$  ersetzen, so könnte man durch diese Gleichung die Isotherme ( $n=1$ ) und die Adiabate ( $n=(c_v + R)/c_v$ ) beschreiben, nicht aber die Isobare und die Isochore.

Zum Abschluss dieses Abschnitts sei noch der Unterschied zwischen dem idealen Gasverhalten und dem realen Gasverhalten anhand eines Beispiels demonstriert. Hierzu betrachten wir Zustandsänderungen durch zwei ausgezeichnete Punkte für den Stoff Kohlendioxid. Der erste ausgezeichnete Punkt ist weit vom kritischen Punkt entfernt ( $p = 2p_K, v = 100v_K$ ), der zweite Punkt ist nahe am kritischen Punkt ( $p = 1,1p_K, v = v_K$ ). Man sieht an Abb. 5.8 sehr deutlich, dass die Isotherme und die reversibel Adiabate, die durch den Punkt weit weg vom kritischen Punkt gehen für das reale und ideale Gas praktisch gleich sind, während deutliche Unterschiede im Verlauf der Kurven für den Punkt sehr nahe am kritischen Punkt auftreten.



**Abb. 5.8:** Zustandsänderungen im  $p, v$ -Diagramm für ein reales und ideales Gasverhalten.

### 5.2.2 Die adiabate Drosselung

Wir betrachten nun nochmals die adiabate Drosselung, allerdings jetzt für ein reales Gas. Hierzu gehen wir von Gl. (5.51) aus, die besagt, dass die Enthalpie bei der adiabaten Drosselung konstant bleibt.

$$h_1 = h_2 \quad \text{bzw.} \quad dh = 0 \quad (5.51)$$

Aus dem totalen Differenzial der Enthalpie findet man

$$dh = c_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (5.68)$$

Aus Gl. (5.68) und Gl. (B.4) im Anhang B erhält man die Temperaturänderung bei der adiabaten Drosselung

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = - \frac{1}{c_p} \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{c_p} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \quad (5.69)$$

Den Differenzialquotienten auf der linken Seite der Gleichung bezeichnet man als **isenthalpen Drosselkoeffizienten**, **adiabaten Drosselkoeffizienten** oder auch als **Joule-Thomson-Koeffizienten**. Er wird normalerweise mit  $\delta_h$  bezeichnet. Der Differenzialquotient auf der rechten Seite wird **isothermer Drosselkoeffizient** genannt und mit  $\delta_T$  bezeichnet. Damit ergibt sich aus Gl. (5.69)

$$\delta_h = - \frac{\delta_T}{c_p} \quad (5.70)$$

Der isenthalpe Drosselkoeffizient  $\delta_h$  gibt uns an, wie sich die Temperatur bei der adiabaten Drosselung mit der einhergehenden Druckänderung verändert. Diese Größe soll im Folgenden bestimmt werden. Der isotherme Drosselkoeffizient lässt sich noch anders ausdrücken. Hierzu gehen wir von Gl. (3.56) aus. Diese lautet für den Fall ohne chemische Reaktionen für spezifische Größen

$$dh = vdp + Tds \quad (5.71)$$

Aus dieser Gleichung erhält man den isothermen Drosselkoeffizienten zu

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = \delta_T = v + T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \quad (5.72)$$

Mit Hilfe der Maxwellschen Beziehung nach Gl. (3.74) lässt sich der zweite Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung umformen. Damit ergibt sich für den isenthalpen Drosselkoeffizienten schließlich

$$\delta_h = - \frac{v}{c_p} (1 - \beta T) \quad (5.73)$$

An dieser Gleichung erkennt man sehr schön, dass es keine Temperaturänderung bei der adiabaten Drosselung für ein ideales Gas gibt, da der isobare Ausdehnungskoeffizient hierfür  $\beta = 1/T$  ist. Für ein reales Gas (van der Waals-Gas) kann der isobare Ausdehnungskoeffizient durch Gl. (4.42) beschrieben werden. Damit ergibt sich aus Gl. (5.73)

$$\delta_h = -\frac{v}{c_p} \left( \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2 - T(v-b)Rv^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \right) \quad (5.74)$$

Aus Gl. (5.74) ist ersichtlich, dass es bei der adiabaten Drosselung eines van der Waals-Gases zu einer Temperaturänderung kommen kann. Um herauszufinden, ob es bei einer adiabaten Drosselung zu einer Temperaturerhöhung ( $\delta_h < 0$ ) oder einer Abkühlung ( $\delta_h > 0$ ) kommt, ist es sinnvoll die Kurve zu bestimmen, für die gerade keine Temperaturveränderung stattfindet, für die also  $(1-\beta T) = 0$  ist. Diese Kurve bezeichnet man als **Joule-Thomson Inversionslinie**. Man erhält sie aus Gl. (5.74) durch Nullsetzen des Klammerausdrucks auf der rechten Seite. Hieraus ergibt sich

$$RTv^3 - 2a(v-b)^2 - T(v-b)Rv^2 = 0, \quad \text{bzw.} \quad \frac{RT}{2} = \frac{a}{b} \frac{(v-b)^2}{v^2} \quad (5.75)$$

oder unter Verwendung der bezogenen Größen nach Gl. (4.40)

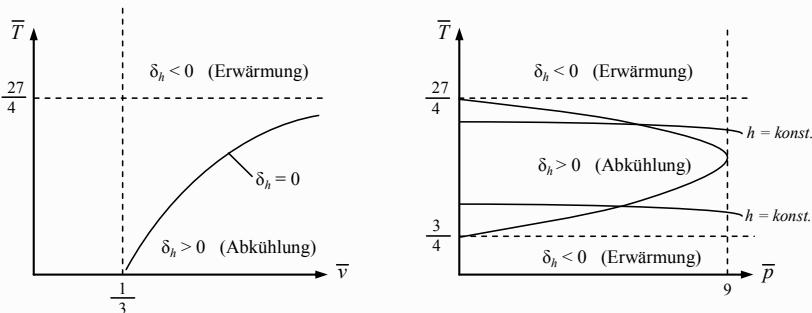
$$\frac{4}{27} \bar{T} = \frac{(3\bar{v}-1)^2}{9\bar{v}^2} \quad (5.76)$$

Ersetzt man in Gl. (5.76) das bezogene, spezifische Volumen durch die thermische Zustandsgleichung nach Gl. (4.41), so lässt sich die Inversionslinie auch in Abhängigkeit von  $\bar{p}$  und  $\bar{T}$  angeben. Man erhält

$$\bar{p} = 24\sqrt{3\bar{T}} - 12\bar{T} - 27 \quad (5.77)$$

In Abb. 5.9 ist der Verlauf der Inversionslinie für ein van der Waals-Gas nach den Gln. (5.76 – 5.77) in einem  $\bar{T}, \bar{v}$  - bzw. in einem  $\bar{p}, \bar{T}$  -Diagramm dargestellt. In diesen Diagrammen sind auch die Bereiche eingetragen, für die sich ein Gas bei der adiabaten Drosselung erwärmt oder abkühlt.

Hält man sich in dem Bereich auf, in dem die Temperatur des Gases bei einer adiabaten Drosselung sinkt, so kann man durch wiederholte Anwendung dieser Prozedur das Gas so stark abkühlen, dass es sich verflüssigt. Dies ist die Grundlage des **Luftverflüssigungsverfahrens nach Linde** (siehe Kapitel 7.2.2.4). Ist man in dem Bereich, in dem das Gas bei einer adiabaten Drosselung die Temperatur erhöht, so kann es bei leicht entzündlichen Gasen unter Umständen sogar zu einer Selbstzündung durch die adiabate Drosselung kommen (z.B. Wasserstoff bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck, der aus einer Gasflasche in die Umgebung ausströmt).



**Abb. 5.9:** Verlauf der Joule-Thomson Inversionslinie in einem  $\bar{T}, \bar{v}$  - und in einem  $\bar{p}, \bar{T}$  - Diagramm. Weiterhin enthält das Diagramm die Bereiche der Erwärmung und der Abkühlung bei der adiabaten Drosselung.

## 5.3 Der reale Stoff im Nassdampfgebiet

Im letzten Abschnitt haben wir uns mit der Beschreibung eines realen Gases mit Hilfe der van der Waals-Zustandsgleichung beschäftigt. Im vierten Kapitel haben wir hierzu gesehen, dass diese Beschreibung nicht mehr unbedingt sinnvoll ist, wenn man eine Substanz im Nassdampfgebiet beschreiben will. Deshalb haben wir im vierten Kapitel einfache Zusammenhänge für diesen Bereich angegeben.

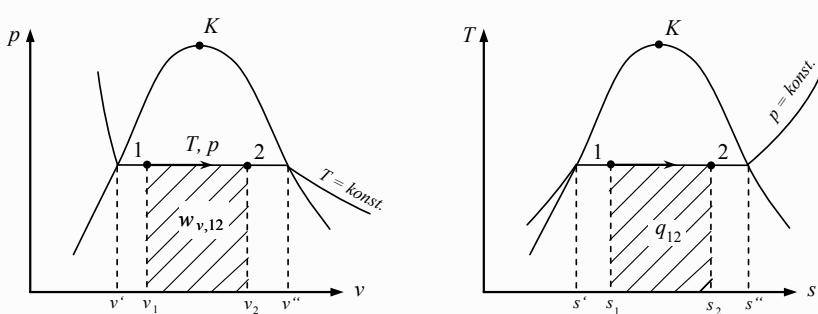
Im Folgenden wollen wir uns nun einfache Zustandsänderungen im Nassdampfgebiet und deren Beschreibung mit Hilfe der Hauptsätze der Thermodynamik ansehen.

### 5.3.1 Einfache Zustandsänderungen im Nassdampfgebiet

Ähnlich wie schon in den beiden vorangegangenen Abschnitten betrachten wir auch hier wieder die einfachen Zustandsänderungen, für die die Zustandsgrößen  $p$ ,  $V$  oder  $T$  konstant sind und weiterhin eine adiabate Zustandsänderung.

#### 5.3.1.1 Die isobare Zustandsänderung ( $p = \text{konstant}$ )

Bei der isobaren Zustandsänderung bleibt der Druck konstant. In Abb. 5.10 ist eine isobare Zustandsänderung in einem  $p, v$ - und in einem  $T, s$ -Diagramm skizziert.



**Abb. 5.10:** Isobare Zustandsänderungen im Nassdampfgebiet dargestellt im  $p,v$ -Diagramm und im  $T,s$ -Diagramm.

Man erkennt an der Darstellung in Abb. 5.10, dass im Nassdampfgebiet für eine isobare Zustandsänderung auch gleichzeitig die Temperatur konstant bleibt und wir es somit mit einer isobar-isothermen Zustandsänderung zu tun haben. Die zugeführte spezifische Wärme ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz und den Beziehungen nach Gl. (4.51) zu

$$q_{12} = T(s_2 - s_1) = T(s'' - s')(x_2 - x_1) \quad (5.78)$$

Die geleistete spezifische Volumenänderungsarbeit berechnet sich aus der Gl. (3.18) und Gl. (4.51) zu

$$w_{v,12} = -\int_1^2 pdv = -p(v_2 - v_1) = -p(v'' - v')(x_2 - x_1) \quad (5.79)$$

Zur Berechnung der Zustandsänderung von 1 nach 2 müssen also entweder die spezifischen Volumina oder die Dampfgehalte gegeben sein.

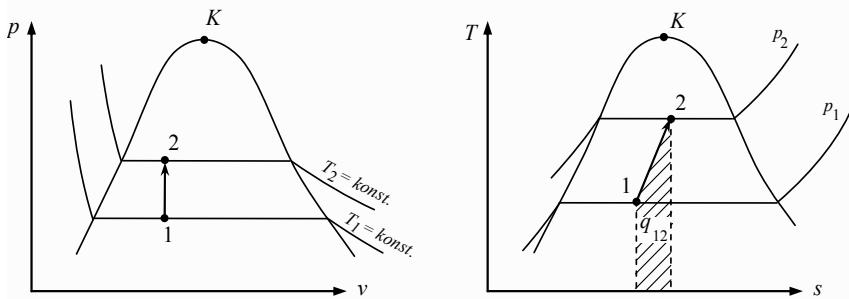
### 5.3.1.2 Die isochore Zustandsänderung ( $V = \text{konstant}$ )

Bei der isochoren Zustandsänderung bleibt das Volumen konstant. In Abb. 5.11 ist eine isochore Zustandsänderung in einem  $p,v$ - und in einem  $T,s$ -Diagramm skizziert.

Die zugeführte spezifische Wärme ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz und den Beziehungen nach Gl. (4.51) zu

$$q_{12} = u_2 - u_1 = u'_2 + x_2(u''_2 - u'_2) - u'_1 - x_1(u''_1 - u'_1) \quad (5.80)$$

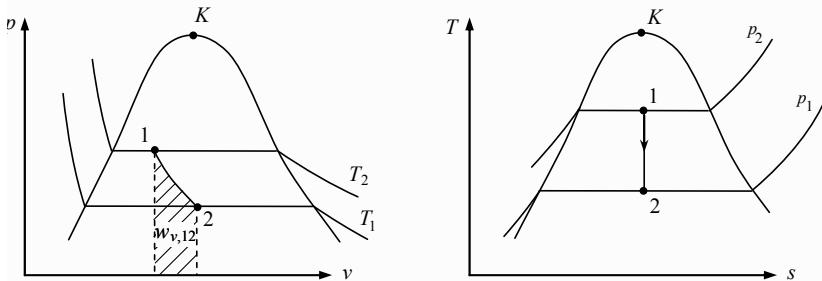
Die geleistete spezifische Volumenänderungsarbeit ist für diese Zustandsänderung gleich null.



**Abb. 5.11:** Isochore Zustandsänderungen im Nassdampfgebiet, dargestellt im  $p,v$ -Diagramm und im  $T,s$ -Diagramm.

### 5.3.1.3 Die adiabate Zustandsänderung ( $Q_{12} = 0$ )

Bei der adiabaten Zustandsänderung wird keine Wärme zu- oder abgeführt. Weiterhin setzen wir wieder voraus, dass die Zustandsänderung reibungsfrei abläuft. In Abb. 5.12 ist eine reversibel adiabate Zustandsänderung in einem  $p,v$ - und in einem  $T,s$ -Diagramm skizziert.



**Abb. 5.12:** Reversibel adiabate Zustandsänderungen im Nassdampfgebiet, dargestellt im  $p,v$ -Diagramm und im  $T,s$ -Diagramm.

Man erkennt, dass die Entropie bei dieser Zustandsänderung gleich bleibt ( $s_2 = s_1$ ). Da keine Wärme zugeführt wird  $q_{12} = 0$ , erhält man für die spezifische Volumenänderungsarbeit

$$w_{v,12} = u_2 - u_1 = u'_2 + x_2 (u''_2 - u'_2) - u'_1 - x_1 (u''_1 - u'_1) \quad (5.81)$$

**Verständnisfragen:**

1. Welche Zustandsgrößen bleiben jeweils bei einer isobaren, isothermen, isochoren, isenthalpen, reversibel adiabaten und polytropen Zustandsänderung eines idealen Gases konstant?
2. Welche Zustandsgrößen bleiben jeweils bei einer isobaren, isothermen, isochoren, isenthalpen, reversibel adiabaten und polytropen Zustandsänderung eines realen Stoffes im Nassdampfgebiet konstant?
3. Wie groß ist der thermische Wirkungsgrad einer Carnot Maschine, die zwischen den beiden Temperaturen 1200 K und 300 K betrieben wird?
4. Was ist leichter: trockene Luft (Luft ohne Wasserdampf) oder feuchte Luft (Luft mit Wasserdampf)? Beide Komponenten (Luft und Wasserdampf) dürfen als ideales Gas behandelt werden.
5. Betrachten Sie eine adiabate Drosselung in einem mit Gas durchströmten, horizontal liegenden Rohr! Das Gas strömt mit hohen Geschwindigkeiten durch das Rohr. Wie lautet für diesen Fall der erste Hauptsatz für dieses offene System?
6. Wie sind der isenthalpe und der isotherme Drosselkoeffizient definiert? Was sagt der isenthalpe Drosselkoeffizient aus?
7. Zeichnen Sie eine isenthalpe Zustandsänderung im Nassdampfgebiet in einem  $p,v$ - und in einem  $T,s$ -Diagramm ein und berechnen Sie die umgesetzte Volumenänderungsarbeit!
8. Bei einer reversibel adiabaten Zustandsänderung im Nassdampfgebiet ist der Ausgangspunkt 1 vollständig bekannt ( $s_1, x_1, v_1, p, T$ ). Vom Zustand 2 ist der Druck bekannt (und somit die Größen an den Grenzkurve ' , ' ). Berechnen Sie den Dampfgehalt  $x_2$ !

## 6 Maximale Arbeit und Exergie

Aus dem ersten Gleichgewichts postulat nach Kapitel 2.3.1 folgt, dass ein System, das sich mit seiner Umgebung im thermischen Gleichgewicht befindet (Zustand  $u$ ), nicht in der Lage ist, aus sich heraus Arbeit zu leisten. Wollen wir ein solches System in einen Zustand 1 bringen, der sich von dem Umgebungszustand unterscheidet, so müssen wir dem System Energie zuführen. Im Umkehrschluss folgt daraus, dass ein System, das sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, in der Lage ist, Arbeit zu leisten. Wir stellen uns nun die Frage, welche Arbeit wir im reversiblen Fall minimal aufwenden müssen (beispielsweise beim Befüllen einer Taucherpressluftflasche), um ein System einmalig vom Zustand  $u$  in den Zustand 1 zu bringen bzw. wie viel Arbeit kann ein System (beispielsweise eine gefüllte Druckluftflasche) maximal leisten, wenn es einmalig vom Zustand 1 ausgehend reversibel in den Umgebungszustand  $u$  überführt wird.

Eine ähnliche Problemstellung ergibt sich, wenn ein kontinuierlich durchströmtes System mit seiner Umgebung Wärme austauscht und eine Netto-Arbeit abführt, wie es z.B. bei konventionellen geothermischen oder solaren Wärmekraftwerken der Fall ist. Hier stellt sich die Frage, zu welchem Anteil die zugeführte Wärme bestenfalls (ohne Verluste) in Arbeit überführt werden kann.

Die angesprochenen Fragen lassen sich durch eine sinnvolle Kombination des ersten und zweiten Hauptsatzes beantworten, wie wir es im Folgenden diskutieren werden. Die reversible Arbeit, die ein System maximal leisten kann bzw. die wir minimal aufwenden müssen, wird **Exergie**<sup>1</sup> genannt. Der Anteil der Energie, der nicht in nutzbare Arbeit umgewandelt werden kann, wird mit dem Begriff **Anergie** bezeichnet. Demzufolge besteht die innere Energie der Umgebung zu hundert Prozent aus Anergie. Obwohl die Exergie nach dieser Definition oberflächlich betrachtet eine Prozessgröße zu sein scheint, ist sie tatsächlich eine Zustandsgröße, da sie nicht vom (reversiblen) Prozessweg, sondern nur vom Zustand des Systems (und natürlich dem gegebenen Umgebungszustand mit der konstanten Temperatur  $T_u$  und dem konstanten Druck  $p_u$ ) abhängt. Es existiert daher für jeden Systemzustand nur eine einzige maximale gewinnbare Arbeit.

Aus dem bisher Gesagten können wir also folgende Schlüsse ziehen: Nur bei reversibler Prozessführung bleibt die Exergie konstant und kann entsprechend bilanziert werden. Bei allen irreversiblen Prozessen wird Exergie unwiederbringlich in Anergie umgewandelt. Es ist unmöglich, Anergie in Exergie umzuwandeln. Daraus ergeben sich nun die folgenden Definitionen:

---

<sup>1</sup> Der Begriff Exergie wurde von Zoran Rant (1904-1972) vorgeschlagen. Er leitet sich ab von den lateinischen Worten „ex ergon“ = aus einem System gewinnbare Arbeit.

**Exergie ist der Anteil der Energie, der sich in einer gegebenen Umgebung durch eine reversibl Prozessführung vollständig in nutzbare Arbeit umwandeln lässt. Anergie ist der Anteil der Energie, der sich unter keinen Umständen in nutzbare Arbeit umwandeln lässt. Die Energie eines Systems ist die Summe aus Exergie und Anergie.**

Die Exergie ist wie die Energie eine extensive Zustandsgröße (die allerdings zudem vom Umgebungszustand abhängt). Mit einem Massenstrom wird also auch Exergie (bzw. Anergie) transportiert; man spricht von einem **Exergiestrom**. Exergieströme können auch bei der Übertragung von Arbeit und Wärme auftreten.

## 6.1 Exergie eines offenen Systems

Betrachten wir das in Abb. 6.1 abgebildete offene, instationäre System, das mit  $N$  Wärmebehältern unterschiedlicher Temperaturniveaus in Wechselwirkung steht. Zudem soll das System mit seiner Umgebung pro Zeiteinheit Energie in Form von Wärme,  $\dot{Q}_u$ , und in Form von Volumenänderungsarbeit,  $-p_u dV_{System}/dt$ , austauschen. Der Zustand der Umgebung ändert sich nicht (konstante Temperatur  $T_u$  und konstanter Druck  $p_u$ ).

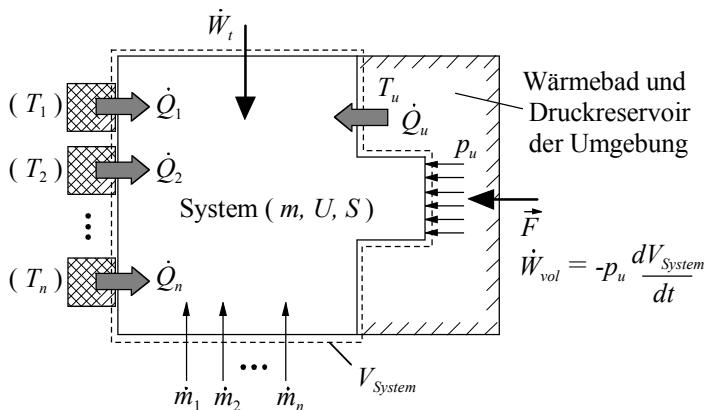
$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ U + m \left( \frac{c^2}{2} + gz \right) \right\}_{System} &= \sum_{j=1}^K \left[ \dot{m}_j \left( h + \frac{c^2}{2} + gz \right)_j \right]_{\text{über Systemgrenze}} \\ &+ \sum_{l=1}^N \dot{Q}_{\text{Wärmebehälter } l} + \dot{Q}_u + \dot{W}_t - p_u \frac{dV_{System}}{dt} \end{aligned} \quad (6.1)$$

Außerdem treten insgesamt  $K$  Massenströme über die Systemgrenze, die von entsprechenden Energieströmen begleitet werden. Die weiterhin auftretende technische Leistung,  $P_t = \dot{W}_t$ , kann unterschiedliche Formen annehmen, wie z.B. Wellenleistung oder elektrische Leistung.

Stellen wir für das so beschriebene System eine Bilanz der Gesamtenergie basierend auf Gl. (3.4) und eine Bilanz der Entropie mit Hilfe von Gl. (3.32) auf, so erhalten wir die Gln. (6.1) und (6.2). In beiden Bilanzen ist der Term, der den Wärmeaustausch mit der Umgebung beschreibt, gesondert dargestellt.

$$\frac{dS_{System}}{dt} = \sum_{j=1}^K \left( \dot{m}_j s_j \right)_{\text{über Systemgrenze}} + \sum_{l=1}^N \frac{\dot{Q}_{\text{Wärmebehälter } l}}{T_{\text{Wärmebehälter } l}} + \frac{\dot{Q}_u}{T_u} + \left( \dot{S}_{prod} \right)_{im System} \quad (6.2)$$

Eliminieren wir nun aus der Energie- und der Entropiebilanz diesen Umgebungswärmestrom und lösen die so erhaltene Beziehung nach der abgegebenen technischen Arbeit pro Zeiteinheit auf, so ergibt sich Gl. (6.3).



**Abb. 6.1:** Ein offenes, instationäres System, das mit mehreren Wärmebehältern und mit seiner Umgebung in Wechselwirkung steht.

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (6.3) berücksichtigt die Auswirkungen auf die Arbeit infolge der zeitlichen Änderungen von Zustandsgrößen des Systems. Die Summe des zweiten Terms beschreibt die Konsequenzen durch den Energietransfer infolge von über die Systemgrenze tretenden Massenströmen. Die Summe des dritten Terms beinhaltet die Wechselwirkungen mit den Wärmereservoirs. Der letzte Term repräsentiert entropieproduzierende Reibungsvorgänge innerhalb des Systems. Da wir nach der vom System abgegebenen technischen Leistung (einer *wegabhängigen* Prozessgröße) aufgelöst haben, bedeutet ein *positiver numerischer Wert* als Summe aller vier Terme der rechten Seite, dass das System Arbeit an der Umgebung leistet, d.h. wir gewinnen Arbeit. Da die Umgebungstemperatur und die produzierte Entropie immer positive Werte annehmen, bedeutet dies wiederum, dass der letzte Term immer die gewinnbare Arbeit reduziert. In anderen Worten: wenn der letzte Term gleich null ist, gewinnen wir die maximal mögliche Arbeit aus dem betrachteten System.

$$\begin{aligned}
 -\dot{W}_t = & -\frac{d}{dt} \left\{ U + m \left( \frac{c^2}{2} + gz \right) + p_u V - T_u S \right\}_{\text{System}} \\
 & + \sum_{j=1}^K \left[ \dot{m}_j \left( h + \frac{c^2}{2} + gz - T_u s \right)_j \right]_{\text{über Systemgrenze}} \\
 & + \sum_{l=1}^N \left( 1 - \frac{T_u}{T_{\text{Wärmebehälter } l}} \right) \dot{Q}_{\text{Wärmebehälter } l} - T_u (\dot{S}_{\text{prod}})_{\text{im System}}
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Da die Umgebungstemperatur nach dem dritten Hauptsatz immer größer als null ist, kann die maximale Arbeit nur dann gewonnen werden, wenn keine Entropie produziert wird, d.h., wenn die Prozessführung reversibel ist. An dieser Stelle wird die große Bedeutung der Entropie deutlich. Jede produzierte Entropie (die wir mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes berechnen können) reduziert die Arbeitsfähigkeit und damit die Effizienz eines Systems. Je größer die produzierte Entropie ist, desto geringer ist die Effizienz des Systems. Das wirklich beeindruckende an dieser Herleitung ist jedoch, dass dies für alle Systeme gilt, die durch diese sehr allgemeine Beziehung beschrieben werden können. Fassen wir das Ergebnis zusammen: Die maximal gewinnbare Arbeit bzw. die minimal aufzuwendende Arbeit hängt *nicht* vom Prozessweg ab, sondern nur vom Systemzustand und ist deshalb eine Zustandsgröße, die wir **Exergie**,  $-W_{ex}$ , nennen. Wir erhalten sie für eine nicht näher spezifizierte Prozessführung, die nur die Bedingung der **Reibungsfreiheit** bzw. der **Reversibilität** erfüllen muss.

$$\begin{aligned} -\dot{W}_{ex} = & \left( -\dot{W}_t \right)_{rev} = -\frac{d}{dt} \left\{ U + m \left( \frac{c^2}{2} + gz \right) + p_u V - T_u S \right\}_{System} \\ & + \sum_{j=1}^K \left[ \dot{m}_j \left( h + \frac{c^2}{2} + gz - T_u S \right)_j \right]_{\text{über Systemgrenze}} \\ & + \sum_{l=1}^N \left( 1 - \frac{T_u}{T_{\text{Wärmebehälter } l}} \right) \dot{Q}_{\text{Wärmebehälter } l} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Von besonderer technischer Relevanz ist ein **offenes, stationäres System**, durch das nur ein einziger Massenstrom hindurch tritt. Der Massenstrom besitzt am Eintritt den Zustand 1 und verlässt das System in dem Zustand  $u$ , der sich im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Außer mit der Umgebung wird keine Wärme ausgetauscht und Änderungen von kinetischer und potenzieller Energie können vernachlässigt werden. Für einen solchen Fall kann man Gl. (6.4) vereinfachen, um die maximale von dem System *kontinuierlich* abgegebene Arbeit pro Zeiteinheit zu berechnen

$$-\dot{W}_{ex,lu} = \dot{m} \left[ h_1 - h_u - T_u (s_1 - s_u) \right] \quad (6.5)$$

Man spricht im Zusammenhang mit dieser Gleichung auch von der **Exergie der Enthalpie** (des Zustands 1 des eintretenden Massenstroms). Während des beschriebenen Prozesses tauscht das System reversibel mit der Umgebung Wärme aus. Je nach Richtung des Wärmetransportes ergibt sich eine unterschiedliche bestmögliche Arbeit (Exergie) im Vergleich zu der Enthalpiedifferenz zwischen Ein- und Austrittszustand des Massenstroms.

## 6.2 Exergie eines geschlossenen Systems

Betrachten wir nun ein **geschlossenes, instationäres System**, das nur mit seiner Umgebung (reversibel) Wärme austauscht und für das zudem die Änderungen von kinetischer und potenzieller Energie vernachlässigt werden können. Für ein solches System vereinfacht sich Gl. (6.4) zu folgender Beziehung

$$-\dot{W}_{ex} = -\frac{d}{dt} \{U + p_u V - T_u S\}_{System} \quad (6.6)$$

Eine Integration dieser Gleichung über das Zeitintervall vom Anfangszustand 1 bis zum Endzustand  $u$  ergibt

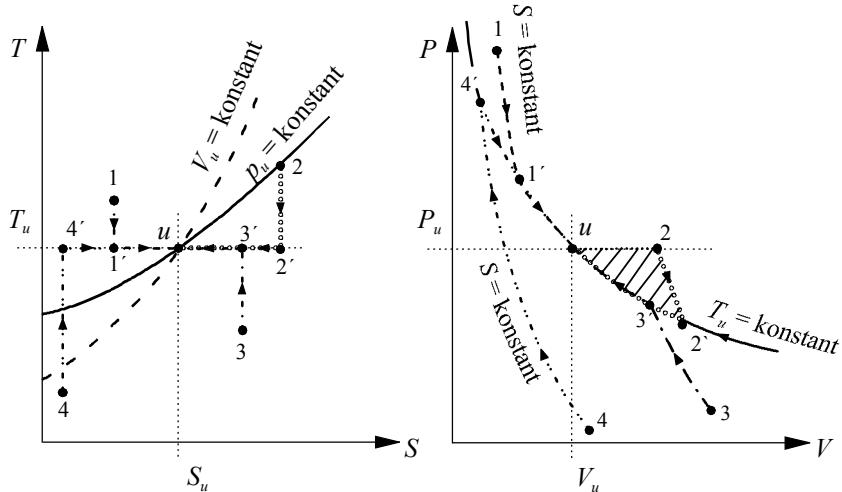
$$-W_{ex,1u} = U_1 - U_u + p_u (V_1 - V_u) - T_u (S_1 - S_u) \quad (6.7)$$

Man spricht im Zusammenhang mit dieser Gleichung auch von der **Exergie der inneren Energie** (des Anfangszustands 1 des Systems). Die Gleichung beschreibt die maximale Arbeit, die ein geschlossenes System dann leistet, wenn es durch einen *einmaligen* Prozess von einem Anfangszustand 1 reversibel ins Gleichgewicht mit seiner Umgebung (d.h. in den Zustand  $u$ ) gebracht wird. Mit der Umgebung wird dabei reversibel Energie in Form von Wärme,  $-T_u (S_1 - S_u)$ , und in Form von Volumenänderungsarbeit,  $+p_u (V_1 - V_u)$ , ausgetauscht. Je nach Richtung der Energietransfers ist die bestmögliche Arbeit (Exergie) größer oder kleiner als die Differenz der inneren Energie zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems.

Abb. 6.2 zeigt Beispiele, wie von unterschiedlichen Anfangszuständen durch einmalige reversible Zustandsänderungen (unter Austausch von Wärme und Volumenänderungsarbeit mit der Umgebung) immer der Umgebungszustand als Endzustand erreicht wird. Allen Prozessen gemeinsam ist, dass sie aus einer Abfolge von zwei Arten von Zustandsänderungen bestehen. Die erste Zustandsänderung ist immer eine reversibel adiabate Zustandsänderung (Kompression oder Expansion), die auf Umgebungstemperaturniveau endet. Dies ist notwendig, da nur bei Umgebungstemperatur die anschließende zweite Zustandsänderung, ein isothermer Wärmeaustausch mit der Umgebung (bei  $T = T_u$ ), ebenfalls reversibel durchgeführt werden kann. Dies liegt daran, dass der „Wärmebehälter Umgebung“ bei  $T_u = \text{konst.}$  zur Verfügung steht und wir nur bei einer isothermen Zustandsänderung mit  $T = T_u$  keine Entropie produzieren.

Bei den Zustandsänderungen  $1' \rightarrow u$  und  $4' \rightarrow u$  wird von der Umgebung Wärme zugeführt. Die Abfolge der Zustandsänderungen  $2 \rightarrow 2' \rightarrow u$ ,  $3 \rightarrow 3' \rightarrow u$  sowie  $4 \rightarrow 4' \rightarrow u$  hat eine Nettoverdichtung des Systems durch die Umgebung zur Folge. In all diesen Fällen wird dem System Energie durch die Umgebung zugeführt. Jedoch wird nur bei der Abfolge der Zustandsänderungen  $4 \rightarrow 4' \rightarrow u$  dem System von der Umgebung sowohl Energie in Form von Wärme als auch in Form von Volumenänderungsarbeit zugeführt, so dass man nur für diese Abfolge von Zustandsänderungen sicher sagen kann, dass hier die maximale Arbeit (Exer-

(gie) des Systems größer ist als die Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand der inneren Energie.



**Abb. 6.2:** Beispiele für reversible Zustandsänderungen geschlossener Systeme mit verschiedenen Anfangszuständen unter Energieaustausch mit der Umgebung. Der Systemendzustand ist immer der Umgebungszustand (Zustand  $u$ ).

Die Abfolge der Zustandsänderungen  $2 \rightarrow 2' \rightarrow u$  stellt die Prozessführung dar, um die maximale Arbeit aus Heißgasen zu gewinnen. Hierbei wird ein Gas, dessen Anfangszustand durch eine hohe Temperatur und Umgebungsdruck gekennzeichnet ist, einmalig (und natürlich reversibel) auf Umgebungszustand gebracht. Die Nettoarbeit, die bei diesem Prozess abgegeben wird, ist durch die schraffierte Fläche im  $p,V$ -Diagramm von Abb. 6.2 repräsentiert. Die Zustandsänderung  $2 \rightarrow 2'$  ist eine adiabate Expansion unter Arbeitsabgabe, während die Zustandsänderung  $2' \rightarrow u$  eine isotherme Kompression mit Wärmeabgabe und Arbeitsaufnahme darstellt. Zudem führt die Umgebung dem System noch Volumenänderungsarbeit durch die Nettoverdichtung von  $2$  nach  $u$  zu. Die Summe aus diesen Arbeiten ergibt die maximale Arbeit bzw. Exergie des Zustands  $2$ . Verhält sich das Heißgas wie ein ideales Gas, so lässt sich die Exergie des Zustands  $2$  mit Hilfe von Gl. (6.7) berechnen zu

$$-W_{ex,2u} = mc_p T_u \left[ \frac{T_2}{T_u} - 1 - \ln\left(\frac{T_2}{T_u}\right) \right] \quad (6.8)$$

Die ersten beiden Terme in der eckigen Klammer stellen gemeinsam die Änderung der inneren Energie und die Volumenänderungsarbeit der Umgebung dar, während der Logarithmus den Wärmeaustausch mit der Umgebung beschreibt.

## 6.3 Exergie der Wärme

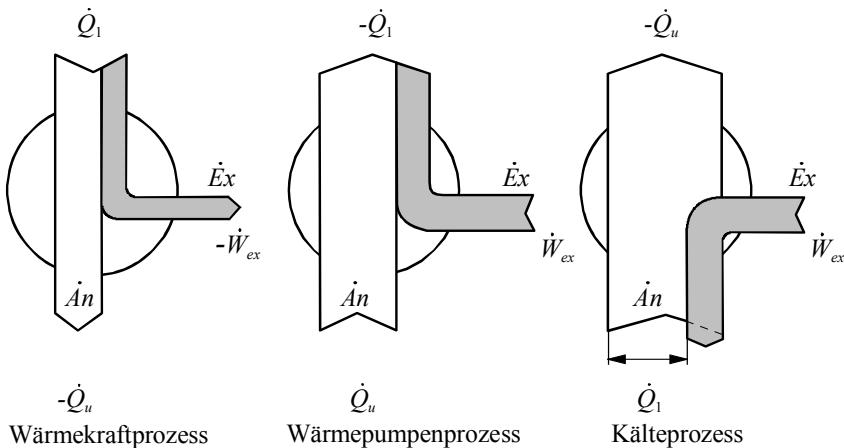
Wir betrachten nun ein **geschlossenes, stationäres System**, bei dem neben der Wärmeübertragung mit der Umgebung nur mit einem weiteren Wärmebehälter eine Wärmeübertragung stattfindet (der Wärmestrom  $\dot{Q}_1$  bei konstanter Temperatur  $T_1$ ). Für diesen Fall reduziert sich Gl. (6.4) auf die schon für den Carnot-Prozess bekannte Beziehung, die die gewinnbare Arbeit pro Zeiteinheit und die zugeführte Wärme pro Zeiteinheit mit dem thermischen Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses  $\eta_{th,C}$  zueinander in Relation setzt.

$$-\dot{W}_{ex} = \left(1 - \frac{T_u}{T_1}\right) \dot{Q}_1 = \eta_{th,C} \dot{Q}_1 \quad (6.9)$$

bzw. integriert über eine Zeiteinheit

$$-W_{ex} = \left(1 - \frac{T_u}{T_1}\right) Q_1 = \eta_{th,C} Q_1 \quad (6.10)$$

Man spricht im Zusammenhang mit dieser Gleichung von der **Exergie der Wärme**. Je nach Richtung des Wärmestroms  $\dot{Q}_1$  und je nach Lage des Temperaturniveaus  $T_1$  in Relation zur Umgebungstemperatur  $T_u$  wollen wir hier drei technisch relevante Fälle unterscheiden: den Wärmekraftprozess, den Wärmepumpenprozess und den Kälteprozess. Diese werden noch detailliert in Kapitel 7 besprochen. Im Folgenden wird an dieser Stelle nur kurz der jeweils ideale reversible Vergleichsprozess diskutiert.



**Abb. 6.3:** Darstellung von Exergie- und Anergieströmen für drei technisch relevante reversible Prozesse.

### 6.3.1 Der Wärmekraftprozess

Ein arbeitsleistender Prozess, der durch eine Wärmezufuhr auf einem über der Umgebungstemperatur liegenden Temperaturniveau gekennzeichnet ist (und dadurch angetrieben wird), nennen wir Wärmekraftprozess. In diesem Fall ist die abgegebene Leistung ( $-\dot{W}_{ex}$ ) der Nutzen und die zugeführte Wärme pro Zeiteinheit  $\dot{Q}_1$  der Aufwand. Für den reversiblen Prozess wird die Exergie des zugeführten Wärmestromes vollständig in gewinnbare technische Leistung umgewandelt. Der Carnot-Faktor ( $1 - T_u/T_1$ ) ist positiv und kleiner als eins. Das heißt, es kann auch im günstigsten Fall nur ein Teil der zugeführten Wärme in Arbeit umgewandelt werden. Diesen Teil bezeichnen wir als Exergie bzw. bezogen auf die Zeiteinheit als Exergiestrom. Den restlichen Teil des Wärmestroms, die Anergie pro Zeiteinheit, muss für eine stationäre Prozessführung als nicht weiter verwendbarer Wärmestrom ( $-\dot{Q}_u$ ) auf Umgebungstemperaturniveau an die Umgebung abgeführt werden. Die Exergie- und Anergieströme eines reversiblen Wärmekraftprozesses sind im linken Diagramm von Abb. 6.3 dargestellt.

### 6.3.2 Der Wärmepumpenprozess

Einen arbeitsverbrauchenden Prozess, der durch eine Wärmeabfuhr auf einem über der Umgebungstemperatur liegenden Temperaturniveau gekennzeichnet ist, nennen wir Wärmepumpenprozess. In diesem Fall ist der abgegebene Wärmestrom ( $-\dot{Q}_1$ ), der zu Heizzwecken verwendet wird, der Nutzen und die zugeführte Leistung  $\dot{W}_{ex}$  der Aufwand. Für den reversiblen Prozess wird die Exergie der zugeführten Leistung, deren umgesetzte Energie zu 100 Prozent aus Exergie besteht (z.B. elektrische Energie), in einen Teil des abgegebenen Wärmestroms umgewandelt. Der Carnot-Faktor ( $1 - T_u/T_1$ ) ist positiv und kleiner als eins. Das heißt, in diesem Fall ist der abgeführte Wärmestrom größer als die zugeführte Leistung. Den restlichen Teil des abgeführten Wärmestroms, der zu 100 Prozent aus Anergie besteht, wird durch eine „kostenlose“ Wärmezufuhr  $\dot{Q}_u$  durch die Umgebung geliefert. Wärme wird von Umgebungstemperaturniveau auf ein höheres Temperaturniveau „gepumpt“. Mit anderen Worten: der abgeführte Wärmestrom ( $-\dot{Q}_1$ ) setzt sich additiv aus der Exergie der zugeführten Leistung  $\dot{W}_{ex}$  und der Anergie des aus der Umgebung zugeführten Wärmestroms  $\dot{Q}_u$  zusammen. Die Exergie- und Anergieströme eines reversiblen Wärmepumpenprozesses sind im mittleren Diagramm von Abb. 6.3 dargestellt.

### 6.3.3 Der Kältemaschinenprozess

Einen arbeitsverbrauchenden Prozess, der durch eine Wärmezufuhr auf einem unter der Umgebungstemperatur liegenden Temperaturniveau gekennzeichnet ist, nennen wir Kältemaschinenprozess. In diesem Fall ist der aus einem Kühlraum aufgenommene Wärmestrom  $\dot{Q}_1$ , der zur Kühlung dieses Raumes dient, der Nut-

zen und die der Kältemaschine zugeführten Leistung  $\dot{W}_{ex}$  der Aufwand. Für den reversiblen Prozess wird die Exergie der zugeführten Leistung, deren umgesetzte Energie zu 100 Prozent aus Exergie besteht (z.B. elektrische Energie), dem zu kühlenden Raum zugeführt. Der Carnot-Faktor  $(1 - T_u/T_1)$  ist negativ und kann beliebige Werte kleiner als null annehmen. Das heißt, in diesem Fall kann der Wärmestrom, der der Kältemaschine aus dem Kühlraum zugeführt wird, größer als die zugeführte Leistung sein. Es muss Arbeit aufgewendet werden, um dem zu kühlenden Raum Exergie zuzuführen und Wärme bzw. Anergie zu entziehen. Die Differenz der Beträge aus dem dem Kühlraum zugeführten Exergiestrom und dem abgeführten Anergiestrom ist der der Kältemaschine zugeführte Wärmestrom  $\dot{Q}_1$ . Der aus dem Kühlraum aufgenommene Anergiestrom (der größer ist als der Wärmestrom  $\dot{Q}_1$ ) wird als Wärmestrom ( $-\dot{Q}_u$ ) an die Umgebung abgegeben. Dieser ist die Summe aus der zugeführten Arbeit pro Zeit und aus dem vom Kühlraum zugeführten Wärmestrom. Die Exergie- und Anergieströme eines reversiblen Kältemaschinenprozesses sind im rechten Diagramm von Abb. 6.3 dargestellt.

## 6.4 Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten

Jeder Prozess in der Natur und der Technik ist mit Irreversibilitäten bzw. Reibung verbunden. Die bei einem beliebigen irreversiblen Prozess zwischen einem System, das sich in einem definierten Systemzustand befindet, und seiner Umgebung ausgetauschten Arbeit pro Zeit wird durch Gl. (6.3) beschrieben. Die zu dem betreffenden Systemzustand gehörende maximal gewinnbare bzw. minimal aufzuwendende Arbeit nennen wir Exergie, die durch Gl. (6.4) gegeben ist. Die Differenz aus diesen beiden Größen ist der Verlust, den wir nicht nutzbringend gewinnen können bzw. den wir zuviel aufwenden müssen.

$$\dot{W}_{Virrev} = (-\dot{W}_{ex}) - (-\dot{W}_t)_{irrev} = T_u (\dot{S}_{prod})_{im \text{ System}} \quad (6.11)$$

$$W_{Virrev,12} = (-W_{ex,12}) - (-W_{t,12})_{irrev} = T_u (S_{prod,12})_{im \text{ System}} \quad (6.12)$$

Mechanische oder elektrische Energie wird auf Umgebungstemperaturniveau durch Wärmeentwicklung in innere Energie dissipiert, d.h., Exergie wird in Anergie umgewandelt. Dieser Verlust ist *unwiederbringlich* verloren und kann nicht mehr in eventuell folgenden Prozessschritten noch genutzt werden. Er wird **Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten**,  $W_{Virrev}$ , genannt und hängt nur von der Umgebungstemperatur und der produzierten Entropie ab.

Der Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten nach Gl. (6.12) ist jedoch von der Dissipationsenergie nach Gl. (3.27) zu unterscheiden. Ersterer ist die Dissipationsenergie auf Umgebungstemperaturniveau, während letztere die Dissipation auf einem Temperaturniveau beschreibt, das sich von der Umgebungstemperatur unterscheidet. Die beiden Größen stehen in folgendem Verhältnis zueinander:

$$W_{Virrev} = \frac{T_u}{T} \Psi \quad \text{bzw. pro Zeiteinheit: } \dot{W}_{Virrev} = \frac{T_u}{T} \dot{\Psi} \quad (6.13)$$

Wird Energie auf einem Temperaturniveau dissipiert, das über der Umgebungs-temperatur liegt, dann kann z.B. durch einen Carnot-Prozess ein Teil dieser Energie wieder in nutzbare Energie überführt werden, so dass in diesem Fall der Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten geringer ist als die Dissipationsenergie. Ein Beispiel hierfür ist ein hypothetischer Elektromotor eines Brennkammergebläses, der elektrische Energie bei z.B. 1000°C dissipiert. Die dissipierte Energie  $\Psi$  ist hier gleich der zugeführten elektrischen Energie. Ein Teil dieser Energie kann jedoch durch einen Carnot-Prozess, der zwischen dem Brennkammertemperaturniveau und dem Umgebungstemperaturniveau arbeitet, wieder in nutzbare Arbeit umgewandelt werden, so dass der tatsächliche Verlust, die Verlustarbeit durch Irreversibilitäten  $W_{Virr}$ , geringer ist, als die ursprünglich dissipierte Energie.

Wird hingegen Energie, z.B. in einem Kühlschrank, auf einem Temperaturniveau dissipiert, das unter dem Umgebungstemperaturniveau liegt, dann ist der Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten größer als die Dissipationsenergie, da die dissipierte Energie durch einen Kälteprozess aus dem kalten Raum auf Umgebungs-temperaturniveau transportiert werden muss. Selbst ein reversibel arbeitender linkslaufender Carnot-Prozess benötigt hierfür Antriebsenergie, die ebenso wie die dissipierte Energie verloren ist. Die Summe aus beiden ist in diesem Fall der Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten.

Ein Beispiel hierfür ist eine Lampe im Gefrierschrank in der elektrische Energie bei -20°C dissipiert. Diese dissipierte Energie muss zusätzlich zu der Wandwärmeübertragung aus dem Kühlraum entfernt werden. Dies erhöht die Antriebleistung der Kältemaschine, die die Innenraumtemperatur von -20°C aufrechterhält. Die zusätzlich aufzuwendende Antriebsarbeit ist für jeden anderen Prozess verloren und muss demzufolge zu der dissipierten Energie addiert werden, um den gesamten Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten zu bestimmen.

### **Verständnisfragen:**

1. Was versteht man unter den Begriffen Exergie und Anergie?
2. Warum besteht unsere reale Umgebung nicht nur aus Anergie?
3. Stellen Sie die Nutzarbeit, die einmalig aus einem sehr kalten Gas, das bei Umgebungsdruck vorliegt, bestenfalls gewonnen werden kann, als Fläche in einem  $p, V$ -Diagramm dar!
4. Wie unterscheiden sich Wärmekraftmaschine, Wärmepumpe und Kältemaschine hinsichtlich des jeweils auftretenden Exergiestromes?
5. Welcher Fall ist ungünstiger, wenn Reibungsverluste bei 100 K oder bei 1000 K auftreten und warum?
6. Einem Kühlschrank fließt durch Wandwärmevertragung ein gewisser Exergiestrom zu. Wird die Exergie des Kühlraums durch die so gewonnene Energie vergrößert oder verkleinert?

## 7 Technische Anwendungen

Eine technische Maschine hat immer das Ziel, durch Zustandsänderungen einen nutzbaren Effekt zu erzielen. Bei Maschinen und Anlagen zur Energiewandlung verwenden wir ein Arbeitsmedium (Flüssigkeit, Gas, Dampf), um durch gezielte thermodynamische Zustandsänderungen des Arbeitsmediums einen Nutzen zu erreichen. Mit den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Grundlagen können wir diese Vorgänge in Kraft- und Arbeitsmaschinen sowie deren Effizienz beurteilen.

**Kraftmaschinen** werden zur Umwandlung von Wärme (z.B. durch Verbrennung, Nuklearreaktionen, Solar- und Geothermie) und/oder kinetischer Energie (z.B. Wind, Wasser) in Arbeit eingesetzt, d.h. Arbeit wird abgegeben. Dazu gehören z.B. Dampfmaschinen, Motoren und Turbinen. Demgegenüber wird bei **Arbeitsmaschinen** Arbeit zugeführt, um daraus einen veränderten thermodynamischen Zustand des Arbeitsmediums zu erhalten. Typische Vertreter sind hier Kolben- und Turboverdichter, bei denen das Arbeitsmedium komprimiert und auf einen höheren Druck gebracht wird.

Technische Anlagen sollen kontinuierlich arbeiten, was durch den zyklischen Ablauf verschiedener Zustandsänderungen erreicht werden kann. Hierzu werden Arbeits- und Kraftmaschinen in einer Anlage integriert, so dass man auch von **Arbeitskraftmaschinen** sprechen kann. Ein typisches Beispiel ist eine Gasturbinenanlage, welche aus einem Verdichter, einer Brennkammer und einer Turbine besteht. Je nachdem, ob in der Summe Arbeit gewonnen oder Arbeit zugeführt wird, können wir diese Anlagen wiederum den Kraft- oder Arbeitsmaschinen zuordnen.

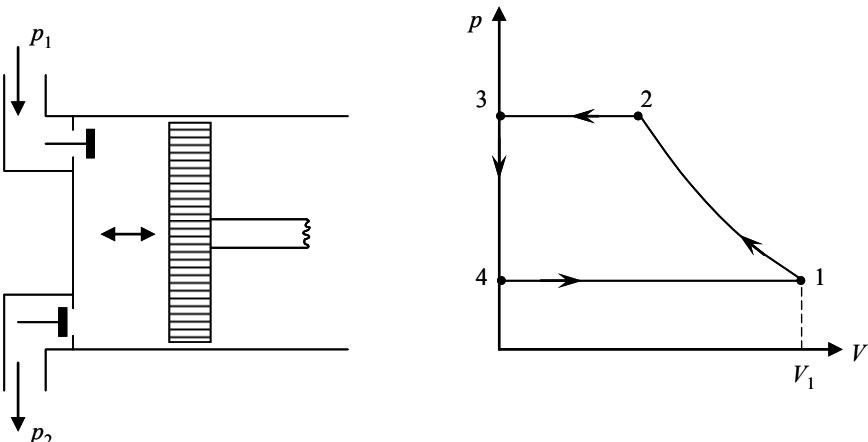
Um aus diesen Anlagen kontinuierlich technische Arbeit zu gewinnen oder Kälteleistung bereitzustellen, muss das Arbeitsmedium nach dem Durchlaufen der einzelnen Zustandsänderungen (Teilprozesse) wieder in den Anfangszustand zurückkehren, so dass wir einen **Kreisprozess** erhalten. Dabei kann das Arbeitsmedium sowohl in einem geschlossenen System enthalten sein als auch ein offenes System durchströmen.

In diesem Kapitel wollen wir zunächst Verdichter betrachten und uns dann der thermodynamischen Berechnung von Kreisprozessen (Wärmekraftprozesse, Wärmepumpen- und Kältemaschinenprozesse) widmen. Anschließend erfolgt die Beschreibung von eindimensionalen Strömungsvorgängen wie sie in Arbeitskraftmaschinen oftmals vorzufinden sind, wobei der Schwerpunkt auf kompressiblen Strömungen im Unter- und Überschall liegt. Gemische von Gasen und Dämpfen werden danach am Beispiel der feuchten Luft dargestellt. Abschließend wird das chemische Gleichgewicht bei reagierenden Gasgemischen betrachtet.

## 7.1 Verdichter

### 7.1.1 Kolbenverdichter

Kontinuierlich arbeitende Kolbenmaschinen können Arbeitsmaschinen (Kolbenverdichter) oder, wie in Kapitel 3 beschrieben, Kraftmaschinen sein, wenn aus der Entspannung des Arbeitsmediums von höherem auf niedrigeren Druck technische Arbeit gewonnen wird. Betrachten wir einen kontinuierlich arbeitenden Kolbenverdichter, welcher ein Arbeitsgas bei niedrigem Druck ansaugt und bei höherem Druck ausstößt (Abb. 7.1). Dabei wollen wir zunächst den idealisierten Fall beschreiben, bei dem das gesamte geometrische Zylindervolumen zur Förderung des Arbeitsmediums genutzt werden kann. Wir sprechen dann von einem Kolbenverdichter „ohne schädlichen Raum“.



**Abb. 7.1:** Schematische Darstellung eines Kolbenverdichters und Darstellung der Arbeitsweise im  $p, V$ -Indikatordiagramm.

Zunächst befindet sich der Kolben in seiner unteren Totpunktlage (Zustand 1), wobei das Ansaugventil geöffnet und das Auslassventil verschlossen sind. Das Arbeitsgas füllt das maximal zur Verfügung stehende Zylindervolumen ( $V_1$ ) bei dem niedrigen Ansaugdruck ( $p_1$ ) aus. Nach dem Schließen des Ansaugventils beginnt der eigentliche Verdichtungsprozess, indem der Kolben unter Arbeitszufuhr nach links geschoben wird. Beim Erreichen des gewünschten Enddrucks ( $p_2$ ) öffnet das Auslassventil und das verdichtete Arbeitsgas wird bei konstantem Druck ausgeschoben. Dabei bewegt sich der Kolben weiterhin nach links, bis er im Idealfall seine obere Totpunktlage bei vernachlässigbar kleinem Zylindervolumen ( $V_3 = 0$ ) erreicht. Das Ansaugen frischen Gases wird nun durch Verschließen des Auslassventils und gleichzeitiges Öffnen des Ansaugventils vorbereitet. Der Druck fällt dabei bei gleichem Volumen ( $V_4 = V_3$ ) auf den Ausgangsdruck ( $p_4 = p_1$ ) ab. An-

schließend erfolgt das Ansaugen bei konstantem Druck, indem der Kolben nach rechts verschoben wird, bis er sich wieder in der Ausgangslage (1) befindet.

Die zugeführte technische Arbeit ergibt sich bei Vernachlässigung der reibungsbedingten Dissipationsarbeit und vernachlässigbarer Änderungen von kinetischer und potenzieller Energie analog zur Betrachtung im vorherigen Kapitel (siehe Gl. (3.21)) zu

$$W_{t,12} = \int_1^2 V dp = p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_1^2 pdV \quad (3.21)$$

Das Integral auf der rechten Seite von Gl. (3.21) stellt die eigentliche Verdichtungsarbeit (Volumenänderungsarbeit) in einem geschlossenen System (beide Ventile geschlossen während der Zustandsänderung 1 → 2) dar. Die anderen Anteile werden als Einschiebearbeit ( $p_1 V_1$ ) bzw. Ausschiebearbeit ( $p_2 V_2$ ) bezeichnet.

Um die aufzubringende technische Arbeit aus Gl. (3.21) berechnen zu können, müssen wir etwas über den Druckverlauf  $p(V)$  während der Verdichtung aussagen, d.h. diese Zustandsänderung näher charakterisieren. Eine reversibel adiabate Verdichtung setzt einen reibungsfreien Vorgang ohne Wärmeaustausch voraus, was technisch nicht zu realisieren ist. Der Grenzfall der isothermen Verdichtung, bei welcher die aufzubringende technische Arbeit für ein gewünschtes Druckverhältnis  $p_2/p_1$  minimiert wird, würde eine ideale Systemkühlung zur Abfuhr der Verdichtungswärme erfordern. In der Praxis verwendet man deshalb eine polytrope Zustandsänderung  $pV^n = p_1 V_1^n = p_2 V_2^n = \text{konstant}$  zur Beschreibung des Verdichtungsvorgangs. Der Polytropenexponent  $n$  wird dabei in der Regel durch experimentelle Messdaten an der aktuellen Maschine bestimmt.

Mit dieser Zustandsänderung erhalten wir aus Gl. (3.21)

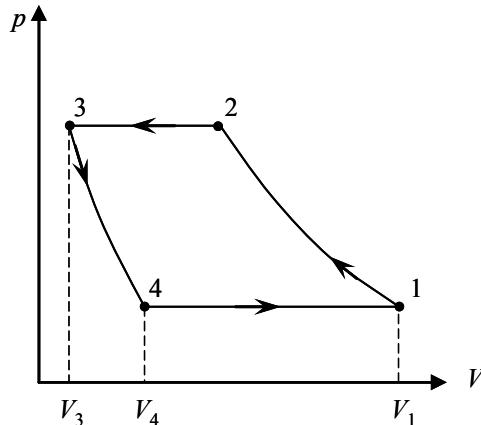
$$W_{t,12} = \int_1^2 \left( \frac{p_1 V_1^n}{p} \right)^{\frac{1}{n}} dp = \frac{n}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{n}{n-1} p_1 V_1 \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (7.1)$$

In der technischen Ausführung wird der Kolben durch die Ventileinbauten nicht am Zylinderkopf anliegen und es verbleibt ein schädlicher Raum ( $V_3 > 0$ ). Das darin eingeschlossene verdichtete Gas wird beim Zurückgehen des Kolbens zunächst expandieren, bevor frisches Gas angesaugt werden kann. Diese Entspannung mit Arbeitsabgabe soll ebenfalls als polytrope Zustandsänderung mit gleichem Polytropenexponenten betrachtet werden (Abb. 7.2).

Für die gesamte technische Arbeit ergibt sich daraus

$$W_t = W_{t,12} + W_{t,34} = W_{t,12} - |W_{t,34}| \quad (7.2)$$

und mit  $p_3 = p_2$  sowie  $p_4 = p_1$  aus Gl. (7.1)



**Abb. 7.2:** Darstellung der Arbeitsweise eines Kolbenverdichters mit schädlichem Raum ( $V_3 > 0$ ) im  $p, V$ -Diagramm.

$$W_t = \frac{n}{n-1} (p_1 V_1 - p_4 V_4) \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} p_1 (V_1 - V_4) \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (7.3)$$

Das geförderte Volumen (Ansaugvolumen  $V_1 - V_4$ ) ist also infolge des schädlichen Raumes um  $V_4$  verringert. Das Hubvolumen ist nun  $V_1 - V_3$ . Führen wir als dimensionslose Größen den Füllungsgrad  $\mu$  und eine Größe  $\varepsilon_s$  zur Charakterisierung des schädlichen Volumens ein

$$\mu = \frac{V_1 - V_4}{V_1 - V_3}, \quad \varepsilon_s = \frac{V_3}{V_1 - V_3} \quad (7.4)$$

so erhalten wir als Zusammenhang zwischen diesen Größen

$$\mu = 1 - \varepsilon_s \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \quad (7.5)$$

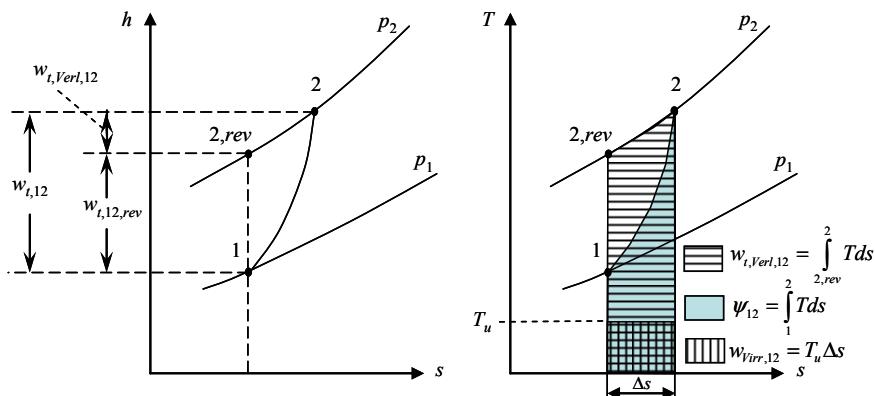
Diese Beziehung zeigt anschaulich, wie für ein gewünschtes Verdichtungsdruckverhältnis, der schädliche Raum den Füllungsgrad und damit die Fördermenge bestimmt. Bei Großverdichtern kann daher durch eine Steuerung des schädlichen Volumens (Zu- und Abschalten von zusätzlichen „schädlichen Räumen“) der geförderte Massenstrom bei konstanter Drehzahl geregelt werden.

### 7.1.2 Turboverdichter

Turboverdichter werden nach der Strömungsrichtung des Arbeitsmediums im Laufschaufelkranz als Axial-, Radial- oder Diagonalverdichter eingeteilt. Durch die Rotation der Laufschaufeln wird das angesaugte Arbeitsmedium unter Zufuhr von Arbeit zunächst beschleunigt und anschließend zur Druckerhöhung verzögert. Die thermodynamische Beschreibung über Eintritt (Ansaugen), Druckerhöhung (Verdichtung) und Austritt (Ausstoßen) kann in gleicher Weise wie für Kolbenverdichter erfolgen.

Da es sich hier um einen offenen Fließprozess handelt, werden wir im Allgemeinen spezifische Größen zur Beschreibung verwenden. Die Gehäuseabmessungen sind bei Turboverdichtern oftmals recht groß, so dass der Verdichter in guter Näherung als wärmeisoliert betrachtet werden kann und der Verdichtungsprozess im Idealfall reversibel adiabat (isentrop) ablaufen könnte. Die in der Realität auftretenden Verluste werden hier durch den sogenannten isentropen Verdichterwirkungsgrad  $\eta_{sV}$  erfasst, welcher die im reversibel adiabaten Fall aufzuwendende technische Arbeit zur wirklich aufzuwendenden technischen Arbeit für das gewünschte Druckverhältnis beschreibt (Abb. 7.3). Vernachlässigt man die kinetischen und potenziellen Energieänderungen, so erhält man

$$\eta_{sV} = \frac{w_{t,12,rev}}{w_{t,12}} = \frac{h_{2,rev} - h_1}{h_2 - h_1} \quad (7.6)$$



**Abb. 7.3:** Veranschaulichung zur Definition des isentropen Verdichterwirkungsgrads.

Für ein ideales Gas mit  $c_p = \text{konst.}$  ergibt sich

$$\eta_{sV} = \frac{T_{2,rev} - T_1}{T_2 - T_1} \quad (7.7)$$

Die im Vergleich zur reversibel adiabaten Verdichtung mehr aufzuwendende spezifische Arbeit nennt man spezifische **technische Verlustarbeit**

$$w_{t,Verl,12} = w_{t,12} - w_{t,rev,12} = h_2 - h_{2,rev} \quad (7.8)$$

Um die Enthalpiedifferenz  $h_2 - h_{2,rev}$  zu ermitteln, gehen wir von Gl. (3.56) für spezifische Größen und einem Reinstoff als Arbeitsmedium aus (siehe, Gl. (5.71))

$$dh = Tds + vdp \quad (5.71)$$

Die Integration von Gl. (5.71) entlang einer gedachten isobaren Zustandsänderung ( $dp = 0$ ) von  $2,rev \rightarrow 2$  ergibt für ein ideales Gas die gesuchte Enthalpiedifferenz

$$w_{t,Verl,12} = h_2 - h_{2,rev} = \int_{2,rev}^2 T|_{p_2=konst.} ds \quad (7.9)$$

Dieses Integral ist als Fläche in der rechten Darstellung von Abb.7.3 gezeigt. Weiterhin sind in dieser Darstellung die spezifische Dissipationsenergie nach Gl. (3.27) und der spezifische Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten nach Gl. (6.12) als Flächen zu sehen. Entsprechende Überlegungen führen bei Turbinen zur Definition des isentropen Turbinenwirkungsgrades  $\eta_{sT}$  als Verhältnis von wirklicher zu reversibel adiabater Arbeit bei der Entspannung von hohem Druck (1) zu niedrigem Druck (2 bzw.  $2,rev$ ).

$$\eta_{sT} = \frac{w_{t,12}}{w_{t,12,rev}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2,rev}} \quad (7.10)$$

Eine genauere Diskussion findet man z.B. in Traupel (2001) und Baehr und Kabelac (2006).

## 7.2 Kreisprozesse

Bei einem Kreisprozess kann, wie schon erwähnt, das Arbeitsmedium entweder in einem geschlossenen System zirkulieren oder ein offenes System durchströmen. Es stellt sich hier also die Frage, inwieweit wir diese Formen bei der Kreisprozessbetrachtung unterscheiden müssen.

Befindet sich das Arbeitsmedium in einem geschlossenen System und liegt nach einem Umlauf vollständig bei gleichem thermodynamischen Ausgangszustand vor, sprechen wir von einem geschlossenen Kreisprozess (z.B. Stirlingmotor, Dampfkraftprozess, Kältemaschinenprozess). Bei einem kontinuierlichen, stationären Betrieb ist der zirkulierende Massenstrom (Masse je Zeiteinheit) konstant. Bei offenen Kreisprozessen wird das Arbeitsmedium nach verschiede-

nen Teilprozessen abgegeben (z.B. Abgas bei Verbrennungsmotoren oder offener Gasturbinenanlage). Dieses „Ausstoßen“ können wir als Wärmeabgabe an die Umgebung betrachten und danach für das Arbeitsmedium den Umgebungszustand annehmen. Da das periodisch oder kontinuierlich eintretende Arbeitsmedium ebenfalls Umgebungsbedingungen aufweist, schließt sich der Kreisprozess. Für den geforderten kontinuierlichen Betrieb muss auch hier der angesaugte dem abgegebenen Massenstrom entsprechen. Zur verallgemeinerten Beschreibung können wir somit für beide Formen auf den Massenstrom bezogene spezifische Größen verwenden. Die interne Verbrennung bei offenen Prozessen und die Wärmeübertragung durch Wärmeübertrager bei geschlossenen Prozessen beschreiben wir gleichermaßen als Wärmezufuhr. Mit diesen Modellvorstellungen können wir offene und geschlossene Prozesse in analoger Art und Weise behandeln.

Es muss natürlich angenommen werden, dass sich die chemische Zusammensetzung des Arbeitsmediums während des Prozesses nicht ändert. Dies ist bei geschlossenen Prozessen anschaulich gegeben. Bei offenen Prozessen ist diese Annahme ebenfalls gerechtfertigt, da die eingebrachte Brennstoffmasse im Vergleich zur Masse der strömenden Luft gering ist.

Zur Berechnung des Prozessablaufes verwenden wir sogenannte **Vergleichsprozesse**, bei denen alle Zustandsänderungen des Arbeitsmittels in den Teilprozessen als reversibel angesehen werden. Die Teilprozesse werden dann durch einfache reversible Zustandsänderungen (z.B. isobar, isochor usw.) dargestellt.

Durch diese Idealisierungen erhalten wir einfache Zusammenhänge zur Auslegung und Berechnung der Kreisprozesse. Gleichzeitig stellt solch ein Vergleichsprozess den jeweils ideal erreichbaren Vorgang dar und kann somit im Vergleich zur Bewertung einer realen Anlage herangezogen werden.

Für viele Prozesse ist eine Vernachlässigung der kinetischen und der potenziellen Energieänderungen zulässig. Ausnahmen stellen hier die Triebwerksprozesse (Strahltriebwerke, Raketentriebwerk) dar. Bei Prozessen mit Gasen als Arbeitsmedium wird zur vereinfachten Ableitung der thermodynamischen Zusammenhänge oftmals ideales Gasverhalten vorausgesetzt. Dieser Aspekt wird im Folgenden noch kurz diskutiert. Bei Prozessen mit Phasenwechsel (Dampfkraftprozesse, Kältemaschinenprozesse) ist dies natürlich nicht zulässig.

Kreisprozesse werden in **rechts- und linkslaufende Prozesse** (auch Rechts- und Linksprozesse) unterschieden. Diese Bezeichnung erfolgt anhand der Abfolgerichtung der einzelnen Zustandsänderungen im  $p,v$ - oder  $T,s$ -Diagramm. Rechtsprozesse laufen „in Uhrzeigerrichtung“ und Linksprozesse „entgegen der Uhrzeigerrichtung“ in diesen Darstellungen ab. Rechtsprozesse geben in der Summe Arbeit (durch Umwandlung aus zugeführter Wärme und Arbeit) ab. Diese Prozesse stellen **Wärmekraft- und Verbrennungskraftprozesse** dar. Sie haben das Ziel, den Ausgangszustand eines Arbeitsmediums durch Verdichtung und Wärmezufuhr zu ändern, um aus dem veränderten Zustand durch Entspannung in der Summe Arbeit aus dem System abzuführen. Linksprozessen wird Arbeit zugeführt, um Wärme, welche bei einem Teilprozess zugeführt wird, bei einer höheren Temperatur in einem anderen Teilprozess abzugeben. Diese Prozesse stellen **Kälte- und Wärmepumpenprozesse** dar.

Zunächst wollen wir einige grundlegende Betrachtungen zu allgemeinen Kreisprozessen darstellen. Wir gehen von der differenziellen Form des ersten Hauptsatzes nach Gl. (3.11) aus

$$\delta q = du - \delta w = dh - \delta w_t + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + gdz \quad (7.11)$$

Betrachten wir für einen Kreisprozess die geschlossenen Kurvenintegrale, ergibt sich

$$\oint \delta q = \oint du - \oint \delta w = \oint dh - \oint \delta w_t + \oint d\left(\frac{c^2}{2}\right) + \oint gdz \quad (7.12)$$

Das geschlossene Kurvenintegral ist, wie schon in Kapitel 2 beschrieben, für jede Zustandsgröße (also auch für die spezifische innere Energie und die spezifische Enthalpie) gleich null; im Gegensatz zu den Kurvenintegralen für Prozessgrößen (Arbeit, Wärme). Da bei einem Kreisprozess nach einem Umlauf der Ausgangszustand wieder erreicht werden muss, müssen auch die Kurvenintegrale für die kinetische und potenzielle Energie gleich null werden. Somit erhalten wir

$$\oint \delta q = -\oint \delta w = -\oint \delta w_t = -w \quad (7.13)$$

Mit dieser Gleichung wird  $w$  als **spezifische Kreisprozessarbeit** eingeführt und stellt die bei einem Rechtsprozess abgegebene ( $w < 0$ ) bzw. einem Linksprozess zuzuführende ( $w > 0$ ) spezifische Arbeit dar. Sie entspricht gleichzeitig dem Kurvenintegral der spezifischen technischen Arbeit  $w_t$ . Die spezifische Kreisprozessarbeit ist nach Gl. (7.13) gleich der Summe aus den dem Arbeitsmedium zugeführten und den vom Arbeitsmedium abgegebenen spezifischen Wärmern. Das Kurvenintegral für die spezifischen Wärmern kann daher ganz allgemein in zwei Beiträge aufgeteilt werden, wobei ein Beitrag die gesamte im Kreisprozess zugeführte spezifische Wärme ( $q_{zu} > 0$ ) und der andere Beitrag die gesamte abgeführte spezifische Wärme ( $q_{ab} < 0$ ) beschreibt

$$-w = q_{zu} + q_{ab} = q_{zu} - |q_{ab}| \quad (7.14)$$

Für die hier betrachteten Prozesse setzt sich die Arbeit in einem geschlossenen System während einer Zustandsänderung (1 → 2) aus der Volumenänderungsarbeit und der reibungsbedingten Dissipationsarbeit zusammen

$$w_{12} = w_{V,12} + w_{diss,12} = -\int_1^2 pdv + w_{diss,12} \quad (7.15)$$

In einem offenen System gilt für die technische Arbeit bei Vernachlässigung der potenziellen und kinetischen Energieänderungen (siehe Gl. (3.16))

$$w_{t,12} = \int_1^2 vdp + w_{diss,12} \quad (7.16)$$

Die aus einem irreversiblen Kreisprozess erhaltene nutzbare technische Arbeit ist somit die, um die Dissipationsarbeit verringerte, Kreisprozessarbeit.

Für **reversible Kreisprozesse**, wie wir sie im Folgenden betrachten wollen, erhalten wir aus den Gleichungen (7.13) und (7.15)

$$\oint \delta q = -\oint \delta w = -\oint \delta w_v = \oint pdv = -\oint \delta w_i = -\oint vdp = -w \quad (7.17)$$

und es ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz eine einfache grafische Veranschaulichung in folgender Weise. Nach Gl. (3.22) gilt für reversible Zustandsänderungen

$$\delta q_{rev} = Tds \quad (7.18)$$

Damit sind für einen reversiblen Vergleichsprozess in der Darstellung im  $T,s$ -Diagramm die Flächen unter den Kurvenverläufen ein Maß für die zu- und abgeführten spezifischen Wärmen und die eingeschlossene Fläche veranschaulicht nach Gl. (7.18) direkt die spezifische Kreisprozessarbeit. Im  $p,v$ -Diagramm sind in entsprechender Weise (siehe Kapitel 3.3) die Flächeninhalte unter den Kurven ein Maß für die Volumenänderungsarbeit, so dass auch hier die eingeschlossene Fläche die Kreisprozessarbeit darstellt. Für die Bewertung der Qualität eines Kreisprozesses betrachten wir das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand.

Für Rechtsprozesse ist der Nutzen die abgegebene spezifische Kreisprozessarbeit ( $w < 0$ ) und der Aufwand die zugeführte spezifische Wärme ( $q_{zu} > 0$ ). Das Verhältnis ist der **thermische Wirkungsgrad** des Kreisprozesses (siehe Gl. (5.3))

$$\eta_{th} = \frac{-w}{q_{zu}} = \frac{|w|}{q_{zu}} = \frac{q_{zu} + q_{ab}}{q_{zu}} = \frac{q_{zu} - |q_{ab}|}{q_{zu}} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}} \quad (7.19)$$

Für Linksprozesse sind unterschiedliche Definitionen zweckmäßig und gebräuchlich. Bei einem Kältemaschinenprozess ist der Nutzen die im Kühlraum aufgenommene, d.h. dem Arbeitsmittel zugeführte, spezifische Wärme ( $q_{zu} > 0$ ) und der Aufwand die zugeführte spezifische Arbeit ( $w > 0$ ). Das Verhältnis dieser Größen nennt man **Leistungszahl**

$$\epsilon_K = \frac{q_{zu}}{w} \quad (7.20)$$

Bei Wärmepumpenprozessen ist der Nutzen die abgegebene spezifische Heizwärme ( $q_{ab} < 0$ ), so dass in diesem Fall die Leistungszahl durch

$$\epsilon_{WP} = \frac{|q_{ab}|}{w} \quad (7.21)$$

dargestellt wird. Die Bestimmung dieser Parameter für idealisierte Vergleichsprozesse ist eine wichtige Aufgabe der technischen Thermodynamik und soll im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Dabei ist anzumerken, dass nicht nur die Qualität (thermischer Wirkungsgrad, Leistungszahl) den Wert eines Kreisprozesses beschreibt, sondern auch die Quantität (Größe der gewinnbaren Arbeit bzw. Leistung oder der erreichbaren Kälteleistung) die praktische Ausführung bestimmt.

### **7.2.1 Wärmekraftprozesse**

Zunächst wollen wir verschiedene Wärmekraftprozesse betrachten. Bei diesen Rechtsprozessen wird dem verdichteten Arbeitsmedium Wärme durch Verbrennung oder Wärmeübertragung zugeführt und durch anschließende Entspannung in der Summe Arbeit erhalten. Diese Arbeit kann direkt zum Antrieb einer Maschine (motorische Prozesse) oder als Schubarbeit bei Triebwerksprozessen genutzt werden. Durch Energieumwandlung in einem Generator kann diese Arbeit auch zur Erzeugung elektrischer Energie in Gas- oder Dampfkraftanlagen eingesetzt werden.

#### **7.2.1.1 Seiliger-Prozess**

Der Seiliger-Prozess ist der Vergleichsprozess für Verbrennungsmotoren, da er die realen Vorgänge sehr gut annähert. Er beschreibt dabei den Otto- und den Diesel-Prozess als Spezialfälle. Wir wollen diesen Prozess hier etwas ausführlicher betrachten, um die Vorgehensweise bei der Behandlung von Vergleichsprozessen mit Gasen als Arbeitsmedium zu erläutern. Die Besonderheit des Seiliger-Prozesses liegt in der Beschreibung der Wärmezufuhr durch die Verbrennung. Diese kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Wird der Brennstoff mit der Luft vorgemischt (z.B. im Vergaser) und das angesaugte Gemisch (Kraftstoff) nach der Verdichtung z.B. durch einen Zündfunken fremdgezündet, verläuft die Verbrennung sehr rasch, so dass sich der Arbeitskolben im Zylinder während der Verbrennung fast in gleicher Position befindet und der Verbrennungsvorgang als isochore Wärmezufuhr idealisiert werden kann. Wird der Brennstoff in angesaugte und bereits hochverdichtete Luft direkt eingespritzt, kann er aufgrund der vorliegenden hohen Temperaturen selbst zünden. Hier können wir den Ablauf der Verbrennung durch den Einspritzvorgang und die Kolbenbewegung so steuern, dass eine isobare Wärmezufuhr erreicht wird.

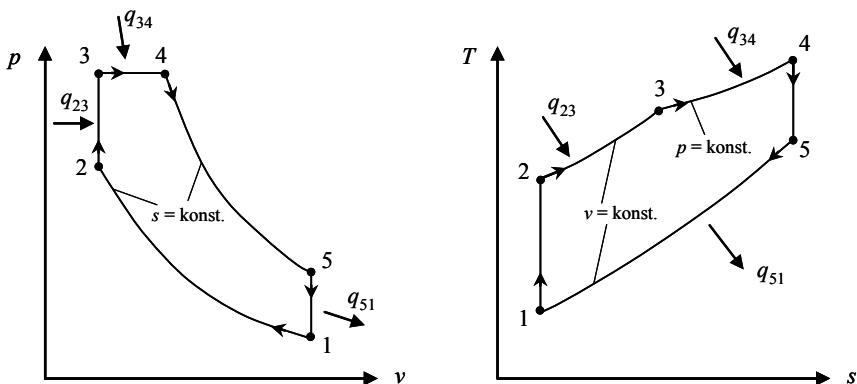


Abb. 7.4: Zustandsänderungen des Seiliger-Prozesses.

Der Seiliger-Prozess umfasst beide Möglichkeiten durch eine Aufteilung des Verbrennungsvorganges ( $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  in Abb. 7.4). Der Prozess wird durch folgende reversible Zustandsänderungen beschrieben:

- $1 \rightarrow 2$ : reversibel adiabate Verdichtung
- $2 \rightarrow 3$ : isochore Wärmezufuhr
- $3 \rightarrow 4$ : isobare Wärmezufuhr
- $4 \rightarrow 5$ : reversibel adiabate Entspannung
- $5 \rightarrow 1$ : isochore Wärmeabgabe

Die Zustandsänderungen der Verdichtung und der Wärmezufuhr werden durch folgende dimensionslose Kenngrößen zur verallgemeinerten Beschreibung charakterisiert

$$\text{Verdichtungsverhältnis:} \quad \varepsilon = v_1 / v_2 \quad (7.22)$$

$$\text{Drucksteigerungsverhältnis:} \quad \psi = p_3 / p_2 \quad (7.23)$$

$$\text{Einspritzverhältnis:} \quad \varphi = v_4 / v_3 \quad (7.24)$$

Zur Ermittlung des thermischen Wirkungsgrades müssen wir nun die zu- und abgeführten spezifischen Wärmen beschreiben

$$\begin{aligned} q_{zu,23} &= q_{23} = u_3 - u_2 && (\text{isochor}) \\ q_{zu,34} &= q_{34} = h_4 - h_3 && (\text{isobar}) \\ q_{ab} &= q_{51} = u_1 - u_5 && (\text{isochor}) \end{aligned} \quad (7.25)$$

Somit erhalten wir für den Seiliger-Prozess nach Gl. (7.19)

$$\eta_{th} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}} = 1 - \frac{u_5 - u_1}{u_3 - u_2 + h_4 - h_3} \quad (7.26)$$

Zur weiteren Analyse benötigen wir nun die Zusammenhänge zwischen den thermischen Zustandsgrößen ( $p, T, v$ ) und den kalorischen Zustandsgrößen ( $u, h$ ) für das jeweilige Arbeitsmedium. Bei Gasprozessen wird oftmals ideales Gasverhalten angenommen. Moderne Verbrennungsmotoren arbeiten mittlerweile bei sehr hohem Druck, so dass vielfach zur genauen Berechnung Realgasverhalten berücksichtigt werden muss. Dabei können wir die Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ (siehe Gl. (4.44) und Tabelle 4.2) zugrunde legen. Die entsprechende Vorgehensweise soll hier kurz skizziert werden.

Aus der allgemeinen thermodynamischen Beziehung

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (4.15)$$

folgt mit  $h = u + pv$

$$\left( \frac{\partial h}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p + v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (7.27)$$

Daraus können wir durch Differenziation der Zustandsgleichungen nach Gl. (4.44) und anschließender Integration Zusammenhänge der Form

$$\begin{aligned} h(v, T) &= h_{(iG)}(T) + f_h(a, b, c, d, v, T) \\ u(v, T) &= u_{(iG)}(T) + f_u(a, b, c, d, v, T) \end{aligned} \quad (7.28)$$

angeben. Hier stellen  $h_{(iG)}$  und  $u_{(iG)}$  die Abhängigkeiten für das ideale Gas ( $a = b = c = d = 0$ ) dar, d.h. dass in diesem Fall auch die beiden Funktionen  $f_h$  und  $f_u$  zu null werden. Die weiterhin notwendigen Beziehungen für die spezifischen Wärmekapazitäten können aus den Gleichungen (4.13) und (4.19) ermittelt werden. Damit werden nun die einzelnen Werte in Gl. (7.26) mit den thermischen Zustandsgrößen verknüpft und können weiter analysiert werden. Hierzu müssen wir in der Regel numerische Verfahren anwenden. Betrachten wir hingegen den einfachen Fall eines kalorisch idealen Gases ( $c_v$  und  $c_p$  konstant), so gilt mit den Gln. (4.29), (4.31) und (4.32)

$$\begin{aligned} q_{23} &= c_v (T_3 - T_2) \\ q_{34} &= c_p (T_4 - T_3) \\ q_{51} &= c_v (T_1 - T_5) \end{aligned} \quad (7.29)$$

Damit erhält man für Gl. (7.26) mit  $\kappa = c_p/c_v$  für ein ideales Gas

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_5 - T_1}{T_3 - T_2 + \frac{c_p}{c_v}(T_4 - T_3)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \left\{ \frac{\frac{T_5}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1 + \kappa \frac{T_3}{T_2} \left[ \frac{T_4}{T_3} - 1 \right]} \right\} \quad (7.30)$$

Die Beziehungen für die verschiedenen Temperaturverhältnisse erhalten wir nun aus der Betrachtung der einzelnen reversiblen Zustandsänderungen:

$$1 \rightarrow 2: \text{reversibel adiabate Verdichtung: } \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} = \varepsilon^{\kappa-1}$$

$$2 \rightarrow 3: \text{isochore Wärmezufuhr: } \frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} = \psi$$

$$3 \rightarrow 4: \text{isobare Wärmezufuhr: } \frac{T_4}{T_3} = \frac{v_4}{v_3} = \varphi$$

$$4 \rightarrow 5: \text{reversibel adiabate Entspannung: } \frac{T_5}{T_4} = \left( \frac{v_4}{v_5} \right)^{\kappa-1} \text{ und mit}$$

$$5 \rightarrow 1: \text{isochore Wärmeabgabe: } v_1 = v_5 \text{ daraus: } \frac{T_5}{T_4} = \left( \frac{v_4}{v_1} \right)^{\kappa-1}$$

$$\text{Mit: } \frac{v_4}{v_1} = \frac{v_4}{v_3} \frac{v_3}{v_2} \frac{v_2}{v_1} = \frac{\varphi}{\varepsilon} \quad \text{und} \quad \frac{T_5}{T_1} = \frac{T_5}{T_4} \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{\varphi}{\varepsilon} \right)^{\kappa-1} \varphi \psi \varepsilon^{\kappa-1} = \varphi^\kappa \psi$$

ergibt sich für den thermischen Wirkungsgrad

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\varphi^\kappa \psi - 1}{\varepsilon^{\kappa-1} [\psi - 1 + \kappa \psi (\varphi - 1)]} \quad (7.31)$$

### 7.2.1.2 Otto-Prozess

Beim Otto-Prozess läuft der Verbrennungsvorgang so schnell ab, dass die gesamte Wärmezufuhr als isochor beschrieben wird (Abb. 7.5). Er ist daher der Vergleichsprozess für Verbrennungsmotoren, die mit **Gleichraumverbrennung** arbeiten.

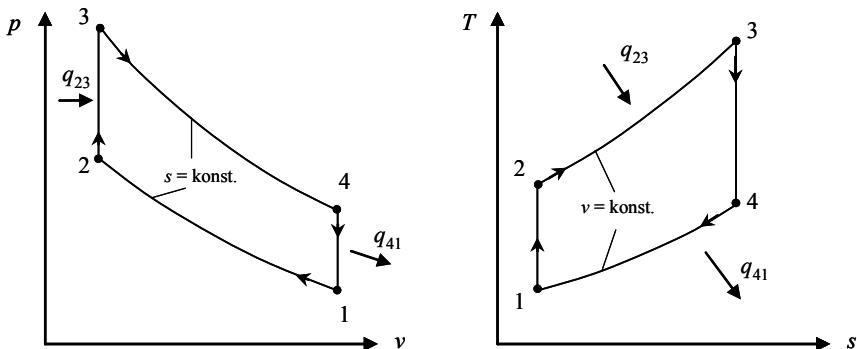


Abb. 7.5: Zustandsänderungen des Otto-Prozesses.

Der vorgemischte Kraftstoff wird angesaugt und reversibel adiabat verdichtet ( $1 \rightarrow 2$ ), bevor die Fremdzündung erfolgt. Die Verbrennung ( $2 \rightarrow 3$ ) findet bei konstantem Volumen statt und während der reversibel adiabaten Entspannung ( $3 \rightarrow 4$ ) wird Arbeit abgegeben. Das Ausstoßen der Abgase und der damit verbundene Ladungswechsel wird als isochore Wärmeabgabe ( $4 \rightarrow 1$ ) idealisiert. Im Vergleich zum Seiliger-Prozess fallen damit die Zustandspunkte 3 und 4 zum Zustandspunkt 3 des Otto-Prozesses zusammen und der Zustandspunkt 5 des Seiliger-Prozesses wird zum Zustandspunkt 4 im Otto-Prozess. Da das Einspritzverhältnis  $\varphi$  nun gleich eins ist, wird der thermische Wirkungsgrad nach Gl. (7.31)

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \quad (7.32)$$

Der thermische Wirkungsgrad des Otto-Prozesses hängt also nur vom Verdichtungsverhältnis ab und steigt mit wachsendem  $\varepsilon$  an. Bei zu hoher Verdichtung besteht allerdings die Gefahr der Selbstzündung (Klopfen).

### 7.2.1.3 Diesel-Prozess

Beim Diesel-Prozess wird der Brennstoff nach der reversibel adiabaten Verdichtung ( $1 \rightarrow 2$ ) eingespritzt und dabei wird eine **Gleichdruckverbrennung** erreicht. Die Wärmezufuhr ( $2 \rightarrow 3$ ) erfolgt also isobar. Nach der reversibel adiabaten Entspannung ( $3 \rightarrow 4$ ) wird das Ausstoßen der Abgase wiederum als isochore Wärmeabgabe ( $4 \rightarrow 1$ ) behandelt. In diesem Fall fallen die Zustandspunkte 2 und 3 des Seiliger-Prozesses formal zusammen. Nach der Verbrennung liegt der Zustandspunkt 3 des Diesel-Prozesses vor.

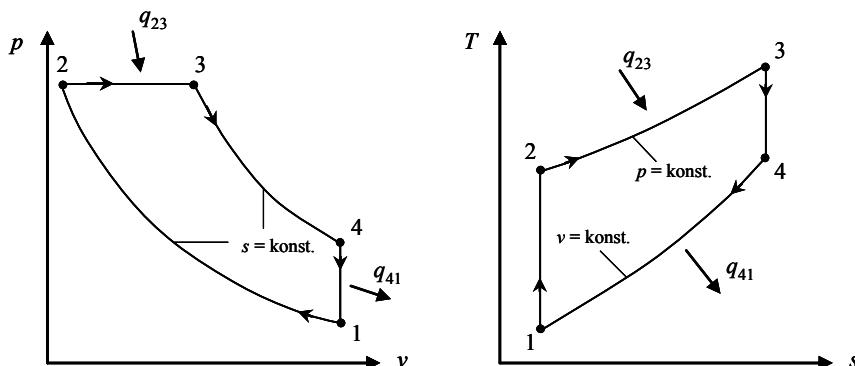


Abb. 7.6: Zustandsänderungen des Diesel-Prozesses.

Da die Wärmezufuhr isobar verläuft, wird das Drucksteigerungsverhältnis  $\psi$  gleich eins und es ergibt sich für den thermischen Wirkungsgrad aus Gl. (7.31)

$$\eta_{th} = 1 - \frac{\varphi^\kappa - 1}{\varepsilon^{\kappa-1} \kappa (\varphi - 1)} \quad (7.33)$$

Der thermische Wirkungsgrad des Diesel-Prozesses nimmt ebenfalls mit steigendem Verdichtungsverhältnis zu, aber bei gegebenem  $\varepsilon$  mit wachsendem Einspritzverhältnis ab. Dies macht sich vor allem bei kleinen Verdichtungsverhältnissen bemerkbar. Im theoretischen Grenzfall mit  $\varphi = 1$  stimmt der thermische Wirkungsgrad des Diesel-Prozesses mit dem des Otto-Prozesses überein.

### 7.2.1.4 Stirling-Prozess

Der Stirling-Prozess ist ein motorischer Vergleichsprozess mit äußerer Wärmezufluhr und innerem regenerativen Wärmeaustausch. Sein Prozessablauf wird durch zwei Isothermen ( $1 \rightarrow 2$  und  $3 \rightarrow 4$ ) und zwei Isochoren ( $2 \rightarrow 3$  und  $4 \rightarrow 1$ ) idealisiert (Abb 7.7). Um die Verdichtung ( $1 \rightarrow 2$ ) isotherm ausführen zu können, muss Wärme über die Oberfläche des Verdichtungsraumes (z.B. Zylinder) abgegeben werden. Ebenso muss für die isotherme Entspannung ( $3 \rightarrow 4$ ) über die Oberfläche eines zweiten Zylinders Wärme zugeführt werden.

Die Maschine arbeitet mit zwei Kolben (Arbeits- und Verdrängerkolben). Durch den Verdrängerkolben wird das Arbeitsgas abwechselnd zum heißen und kalten Zylinder bei gleichem Gesamtylindervolumen (isochor, d.h.  $v_4 = v_1$  und  $v_3 = v_2$ ) gefördert. Dabei durchströmt es einen Wärmetauscher. Bei der Durchströmung von  $4 \rightarrow 1$  gibt das Arbeitsgas Wärme an den Wärmetauscher ab, wobei sich dieser erwärmt. Bei der Durchströmung  $2 \rightarrow 3$  nimmt das kalte Gas Wärme von dem Wärmetauscher auf, wobei sich dieser abkühlt.

Im Idealfall ist dieser regenerative Wärmeaustausch durch die Gleichheit der Beträge der spezifischen Wärmenden, d.h.  $q_{23} = -q_{41} = |q_{41}|$  gekennzeichnet. Daher brauchen wir bei der Ermittlung des thermischen Wirkungsgrades nur die zu- und abgeföhrten spezifischen Wärmenden bei der isothermen Entspannung und Verdichtung zu betrachten.

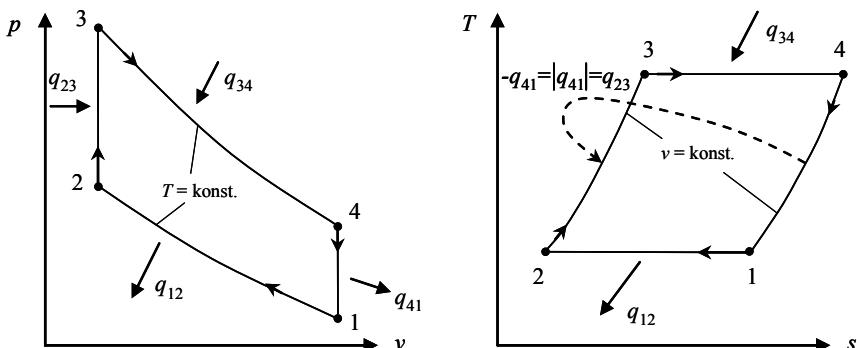


Abb. 7.7: Zustandsänderungen des Stirling-Prozesses.

Für ein ideales Gas ergibt sich mit  $v_4 = v_1$  und  $v_3 = v_2$

$$\eta_{th} = 1 - \frac{|q_{12}|}{q_{34}} = 1 - \frac{RT_1 \ln(v_1/v_2)}{RT_3 \ln(v_4/v_3)} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \quad (7.34)$$

Durch die isotherme Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr und den inneren regenerativen Wärmeaustausch ist der thermische Wirkungsgrad des Stirling-Prozesses theoretisch gleich groß wie der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses.

### 7.2.1.5 Joule-Prozess

Der Joule-Prozess (mitunter auch Joule-Brayton- oder Brayton-Prozess) ist der Vergleichsprozess für geschlossene und offene Gasturbinenanlagen sowie auch für Triebwerke. Offene Gasturbinenanlagen integrieren in einem Aggregat einen Verdichter, eine Brennkammer und eine Turbine und stoßen das Abgas nach der Turbine unter Wärmeabgabe an die Umgebung aus. Bei geschlossenen Anlagen ist die Brennkammer durch einen Wärmeübertrager ersetzt. Ein weiterer Wärmeübertrager realisiert dann die Wärmeabgabe an die Umgebung.

Die Zustandsänderungen für die Verdichtung und die Entspannung ( $1 \rightarrow 2$  und  $3 \rightarrow 4$ ) sind als reversibel adiabat idealisiert. Die Wärmezufuhr und die Wärmeabfuhr ( $2 \rightarrow 3$  und  $4 \rightarrow 1$ ) werden isobar betrachtet. Damit ist der thermische Wirkungsgrad für ein ideales Gas mit  $c_p = \text{konst.}$  als Arbeitsmittel

$$\eta_{th} = 1 - \frac{|q_{41}|}{q_{23}} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \left\{ \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1} \right\} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (7.35)$$

wobei  $T_4/T_1 = T_3/T_2$  aus den Isobaren  $p_2 = p_3$  und  $p_4 = p_1$  und der Betrachtung für die reversibel adiabaten Zustandsänderungen ( $Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{konst.}$ ) bei der Verdichtung und der Entspannung folgt.

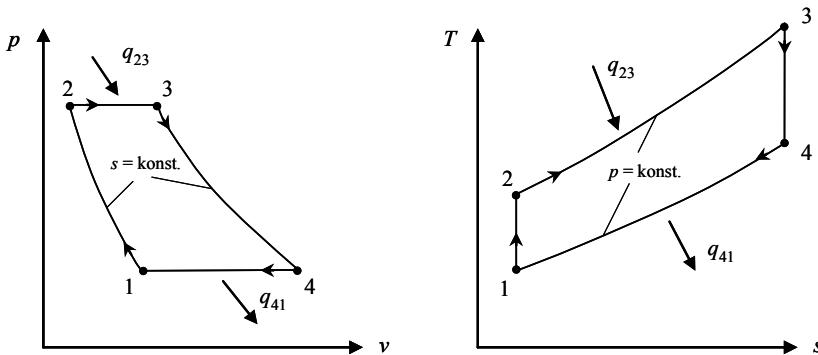


Abb. 7.8: Zustandsänderungen des Joule-Prozesses.

Der thermische Wirkungsgrad hängt damit hier nur vom Temperaturverhältnis bei der Verdichtung ab. Natürlich können wir damit aufgrund der reversibel adiabaten

Verdichtung den Wirkungsgrad auch direkt als Funktion des Verdichtungsdruckverhältnisses  $\pi = p_2/p_1$  darstellen

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} = 1 - \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (7.36)$$

Hier wollen wir uns die Frage stellen: Wie beeinflusst die maximale Temperatur  $T_3$  nach der Verbrennung (die sogenannte Turbineneintrittstemperatur) bzw. das Temperaturverhältnis  $\tau = T_3/T_1$  den Gasturbinenprozess? Dazu sehen wir uns die Kreisprozessarbeit in einer dimensionslosen Form an

$$\lambda = \frac{|w|}{c_p T_1} = \frac{c_p [(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)]}{c_p T_1} = \frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_4}{T_1} + 1 \quad (7.37)$$

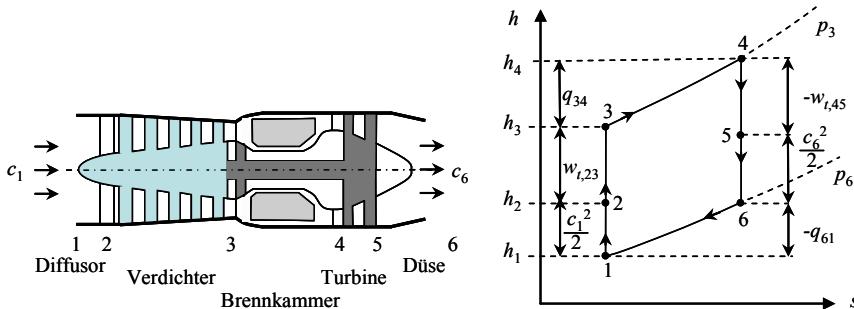
Mit  $T_4/T_1 = T_3/T_2 = (T_3/T_1)(T_1/T_2)$  folgt daraus

$$\lambda = \tau - \pi^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} - \tau \pi^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} + 1 \quad (7.38)$$

Neben dem Druckverhältnis  $\pi$  beeinflusst also auch das Temperaturverhältnis  $\tau$  die Kreisprozessarbeit. Für das Maximum der Kreisprozessarbeit bezüglich des Druckverhältnisses ( $\partial \lambda / \partial \pi = 0$ ) erhalten wir den Zusammenhang

$$\pi_{opt} = \tau^{\frac{\kappa}{2(\kappa-1)}} \quad (7.39)$$

Während der thermische Wirkungsgrad mit zunehmendem Druckverhältnis kontinuierlich ansteigt, ergibt sich für die maximale Kreisprozessarbeit ein optimaler Wert für  $\pi$ , der mit zunehmendem  $\tau$  ansteigt. Obergrenzen in der Turbineneintrittstemperatur sind hier vor allem durch die Temperaturbeständigkeit der Bauteile in der Brennkammer und der Turbine sowie der jeweiligen Kühlungstechnologie für diese Bauteile gegeben.



**Abb. 7.9:** Schematische Darstellung eines Gasturbinen-Strahltriebwerkes und Vergleichsprozess im  $h,s$ -Diagramm.

Der Joule-Prozess kann als Vergleichsprozess für Strahltriebwerke und Raketenantriebe herangezogen werden. Während bei Gasturbinenanlagen die abgegebene Arbeit in der Regel zur Umwandlung in elektrische Energie durch einen Generator eingesetzt wird, soll bei Triebwerken Schub erzeugt werden. Das bedeutet, dass z.B. bei einem Flugtriebwerk die Turbinenwellenarbeit nur verwendet wird, um den Verdichter anzutreiben. Im Unterschied zu einer Gasturbinenanlage weisen jetzt die kinetischen Energien der ein- und austretenden Massenströme deutliche Energiebeiträge auf und müssen mit berücksichtigt werden (Abb. 7.9).

Die Anströmgeschwindigkeit (Fluggeschwindigkeit) wollen wir mit  $c_1$  und die Strahlausstrittsgeschwindigkeit mit  $c_6$  bezeichnen. Die kinetische Energie am Eintritt wird im Diffusor mit Druckanstieg vollständig verzögert, was als reversibel adiabate Verdichtung ( $1 \rightarrow 2$ ,  $h_2 = h_1 + c_1^2/2$ ) beschrieben werden kann. Anschließend erfolgen eine weitere reversibel adiabate Verdichtung ( $2 \rightarrow 3$ ) durch den Turboverdichter, die isobare Verbrennung ( $3 \rightarrow 4$ ) und die reversibel adiabate Entspannung in der Turbine ( $4 \rightarrow 5$ ), wobei hier wie bisher die kinetischen Energien vernachlässigt werden. Am Turbinenaustritt wird der Massenstrom in der Düse beschleunigt, um Schub durch kinetische Energie zu erhalten. Dieser Beschleunigungsvorgang kann ebenfalls als reversibel adiabate Entspannung ( $5 \rightarrow 6$ ,  $h_5 = h_6 + c_6^2/2$ ) aufgefasst werden. Durch diese Betrachtung können wir die kinetischen Energien einfach in den Verdichtungs- bzw. Entspannungsprozess einbinden, so dass die gesamte reversibel adiabate Verdichtung von 1 nach 3 und die gesamte reversibel adiabate Entspannung von 4 nach 6 behandelt werden. Die spezifische Wärmezufuhr und die spezifische Wärmeabfuhr sind dann durch

$$q_{zu} = q_{34} = h_4 - h_3, \quad q_{ab} = q_{61} = h_1 - h_6 \quad (7.40)$$

gegeben. Wir erhalten für den thermischen Wirkungsgrad analog zu Gl. (7.35) für ein ideales Gas

$$\eta_{th} = 1 - \frac{|q_{61}|}{q_{34}} = 1 - \frac{h_6 - h_1}{h_4 - h_3} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \left\{ \frac{T_6/T_1 - 1}{T_4/T_3 - 1} \right\} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \left( \frac{1}{\pi^*} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (7.41)$$

wobei  $\pi^*$  jetzt das Druckverhältnis  $p_3/p_1$  für die gesamte Verdichtung (Diffusor und Turboverdichter) darstellt.

Mit  $w_{t,23} = h_3 - h_2 = |w_{t,45}| = h_4 - h_5$  aus der Gleichheit von Turboverdichter- und Turbinenarbeit (da diese z.B. auf einer Welle sitzen) können wir den thermischen Wirkungsgrad auch wie folgt angeben

$$\eta_{th} = \frac{|w|}{q_{zu}} = \frac{h_5 - h_6 - (h_2 - h_1)}{q_{zu}} = \frac{c_6^2 - c_1^2}{2q_{zu}} \quad (7.42)$$

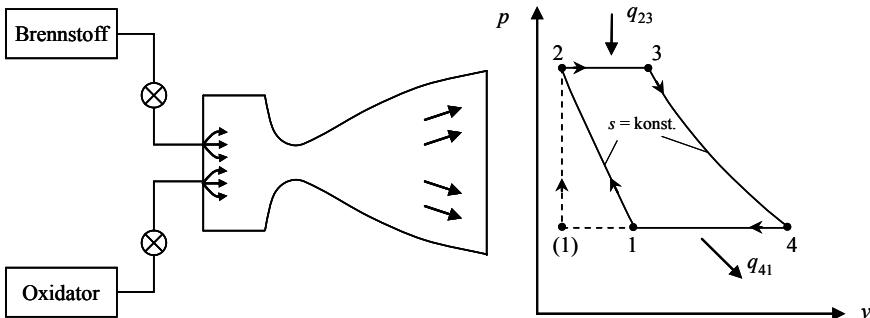
Der thermische Wirkungsgrad nach Gl. (7.41) oder Gl. (7.42) wird bei Flugtriebwerken als idealer innerer Wirkungsgrad bezeichnet. Der eigentliche Nutzen eines Triebwerkes ist jedoch die Nutzleistung als Produkt aus Schubkraft und Fluggeschwindigkeit  $c_1$ . Daraus wird der Triebwerkswirkungsgrad definiert

$$\eta_{TW} = \frac{\dot{m}(c_6 - c_1)c_1}{\dot{m}q_{zu}} = \frac{2(c_6 - c_1)c_1}{c_6^2 - c_1^2} \frac{c_6^2 - c_1^2}{2q_{zu}} = \frac{2c_1}{c_6 + c_1} \eta_{th} = \eta_V \eta_{th} \quad (7.43)$$

Wir erkennen, dass der Triebwerkswirkungsgrad um den Faktor  $\eta_V$  (Vortriebswirkungsgrad) kleiner ist als der thermische Wirkungsgrad. Der rein mechanische Vortriebswirkungsgrad ist wegen  $c_1 < c_6$  kleiner als eins. Diese Art der multiplikativen Wirkungsgradbetrachtung wird auch verallgemeinert angewendet. Betrachten wir z.B. eine Gasturbinenanlage zur Stromerzeugung (Nutzen), so können wir den effektiven Gesamtwirkungsgrad in folgender Art darstellen

$$\eta_{eff} = \frac{|W_{el}|}{q_{zu}} = \frac{|W_{theor}|}{q_{zu}} \frac{|W_{tech}|}{|W_{theor}|} \frac{|W_{mech}|}{|W_{tech}|} \frac{|W_{el}|}{|W_{mech}|} = \eta_{th} \eta_g \eta_{mech} \eta_{el} \quad (7.44)$$

Neben dem thermischen Wirkungsgrad, der die mögliche theoretische Arbeit aus der zugeführten Wärme beschreibt, gehen hier der mechanische Wirkungsgrad (z.B. Reibungsverluste in Lagern), der elektrische Wirkungsgrad (Verluste im Generator) und der Gütegrad ein. Dieser beschreibt dabei die im realen Prozess auftretenden Verluste innerhalb des Kreisprozesses. In der Praxis erfassen wir diese durch Komponentenwirkungsgrade (z.B. isentroper Verdichter- und Turbinenwirkungsgrad) oder durch angepasste Polytropenexponenten bei der Beschreibung des Verdichtungs- oder Entspannungsvorganges (z.B. Kolbenverdichter). Hier sei auf weiterführende Literatur (z.B. Traupel (2001), Küttner (1992), Baehr und Kabelac (2006)) verwiesen.



**Abb. 7.10:** Schematische Darstellung eines Raketentreibwerkes und Vergleichsprozess im  $p,v$ -Diagramm.

Der Joule-Prozess kann, wie erwähnt, auch zur Beschreibung der Vorgänge in einem Raketentreibwerk (Flüssigkeitsrakete) angewendet werden (Abb. 7.10). In den Brennraum werden aus Hochdrucktanks oder durch Pumpen verdichteter flüssiger Brennstoff und Oxidator (Sauerstoff) eingespritzt, wobei der Druck ansteigt. Die Verbrennung erfolgt wiederum isobar, bevor das Gas durch eine konvergent-divergente Düse zur Schuberzeugung ausströmt. Dabei wird Überschallgeschwindigkeit erreicht (siehe Kapitel 7.3). Dieser Ausströmungsvorgang kann wiederum als reversibel adiabate Entspannung und das Ausstoßen des Gases am Ende der Düse

als isobare Wärmeabgabe idealisiert werden. Der Druckanstieg bei der Einspritzung entspricht unserer Verdichtung und kann entweder als reversibel adiabat (isentropes Einspritzen aus Hochdrucktanks) oder wegen des unveränderlichen Flüssigkeitsvolumens als isochor (beim Einspritzen durch Pumpen) betrachtet werden.

### 7.2.1.6 Ericson-Prozess

Der Ericson-Prozess wurde ursprünglich (wie der Stirling-Prozess) für Heißluftmotoren vorgeschlagen. Die schweizerischen Ingenieure J. Ackeret und C. Keller verwendeten ihn erstmalig auch als Vergleichsprozess für eine Gasturbinenanlage mit regenerativem Wärmeaustausch (Ackeret-Keller-Prozess). Die Verdichtung ( $1 \rightarrow 2$ ) und die Expansion ( $3 \rightarrow 4$ ) wird wie beim Stirling-Prozess unter Wärmeabfuhr bzw. Wärmezufuhr isotherm realisiert. Die isobare Wärmeabgabe ( $4 \rightarrow 1$ ) wird jetzt genutzt, um dem verdichteten Arbeitsmittel über einen Wärmeübertrager isobar ( $2 \rightarrow 3$ ) Wärme zuzuführen. Im Idealfall gilt wiederum  $q_{23} = -q_{41} = |q_{41}|$ . Für den thermischen Wirkungsgrad erhalten wir für ein ideales Gas mit  $p_4 = p_1$  und  $p_3 = p_2$

$$\eta_{th} = 1 - \frac{|q_{12}|}{q_{34}} = 1 - \frac{RT_1 \ln(p_1/p_2)}{RT_3 \ln(p_4/p_3)} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \quad (7.45)$$

Durch die isotherme Wärmezufuhr und die isotherme Wärmeabfuhr sowie dem inneren regenerativen Wärmeaustausch ist auch hier der thermische Wirkungsgrad theoretisch gleich groß wie der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses.

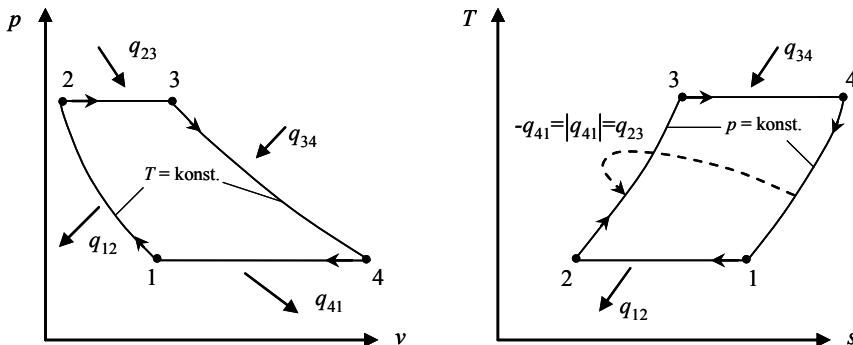
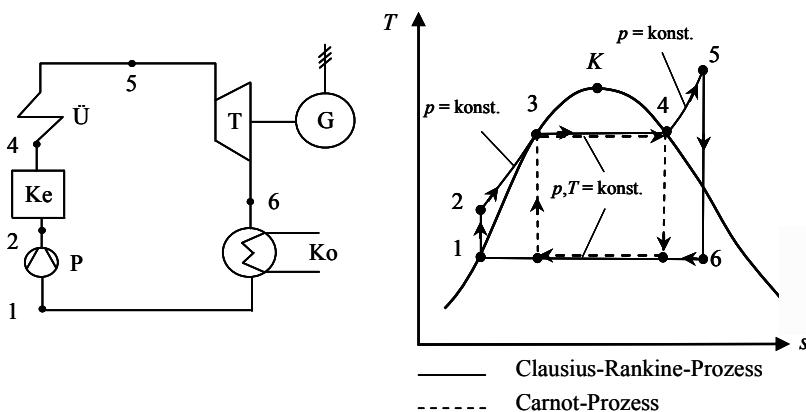


Abb. 7.11: Zustandsänderungen des Ericson-Prozesses.

### 7.2.1.7 Dampfkraftprozesse, Clausius-Rankine-Prozess

Bei Dampfkraftprozessen unterliegt das Arbeitsmedium (im Allgemeinen Wasser) innerhalb des Kreisprozesses zwei Phasenwechseln (Verdampfen und Kondensieren im Zweiphasengebiet). Hier muss das Arbeitsmedium als realer Stoff be-

schrieben und die Stoffeigenschaften z.B. über Tabellen oder komplexere Zustandsbeziehungen ermittelt werden. Bei Vorgängen mit Phasenwechsel sind im Zweiphasengebiet die Isobaren gleichzeitig auch Isothermen (siehe Kapitel 4). Damit entspricht der technisch einfacher zu realisierende isobare Wärmeaustausch dort auch einem isothermen Wärmeaustausch, so dass im Zweiphasengebiet theoretisch ein Carnot-Prozess realisierbar ist. Praktisch müssten dann die Verdichtung und die Entspannung mit einem Arbeitsmedium mit zwei Phasen durchgeführt werden. Wesentlich einfacher ist es, die Verdichtung durch Pumpen mit dem Arbeitsmedium in der flüssigen Phase durchzuführen. Die dazu aufzubringende Pumpenarbeit ist hier deutlich geringer. Ebenso ist die Entspannung in einer Turbine im Zweiphasengebiet praktisch schwierig zu realisieren, so dass der Dampf in technischen Anlagen zusätzlich überhitzt wird. Der entstehende Prozess wird als Clausius-Rankine-Heißdampfprozess bezeichnet. Er ist der Vergleichsprozess für Dampfkraftanlagen. Ohne Überhitzung würden wir den Prozess als Clausius-Rankine-Sattdampfprozess bezeichnen, da die Entspannung dann vom Sattdampfzustand des Arbeitsmediums aus beginnt. Abbildung 7.12 zeigt ein Anlagenschema und das  $T,s$ -Diagramm für den Heißdampf-Vergleichsprozess. Nach der reversibel adiabaten Druckerhöhung durch die Speisewasserpumpe ( $P$ ,  $1 \rightarrow 2$ ) erfolgt die isobare Wärmezufuhr in einem Feuerungskessel ( $Ke$ ) zunächst bis zur Siedelinie ( $2 \rightarrow 3$ ) und anschließend isobar-isotherm bis zur Taulinie, wo dann Sattdampf vorliegt ( $3 \rightarrow 4$ ). Nach der weiteren isobaren Wärmezufuhr im Überhitzer ( $\ddot{U}$ ,  $4 \rightarrow 5$ ) erfolgen die reversibel adiabate Entspannung in der Turbine ( $T$ ,  $5 \rightarrow 6$ ) und die isobare Kondensation ( $Ko$ ,  $6 \rightarrow 1$ ) mit Wärmeabfuhr bis zur Siedelinie. Die von der Turbine abgegebene Arbeit wird im Generator ( $G$ ) in elektrische Energie umgewandelt.

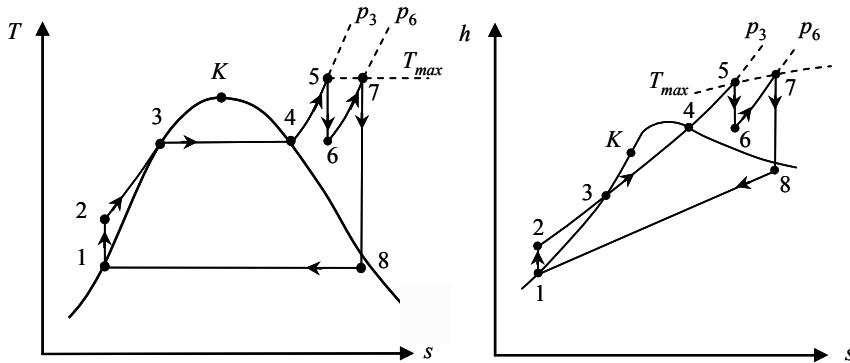


**Abb. 7.12:** Schematische Darstellung einer Dampfkraftanlage und des Clausius-Rankine-Heißdampf-Prozesses im  $T,s$ -Diagramm mit „eingeschlossenem“ Carnot-Prozess.

Für den thermischen Wirkungsgrad erhalten wir

$$\eta_{th} = 1 - \frac{|q_{61}|}{q_{23} + q_{34} + q_{45}} = 1 - \frac{h_6 - h_1}{h_5 - h_2} \quad (7.46)$$

Wie in Abb. 7.12 gezeigt, sind die Betriebsparameter durch die maximal mögliche Dampftemperatur ( $T_5$ ) mitunter so festgelegt, dass sich der Endpunkt der Entspannung (6) im Zweiphasengebiet befindet. Dann kann es in den letzten Turbinenstufen zu deutlicher Tropfenbildung und damit zur Erosion der Turbinenschaufeln kommen.



**Abb. 7.13:** Clausius-Rankine-Prozess mit Zwischenüberhitzung im  $T,s$ -Diagramm und im  $h,s$ -Diagramm.

Um dies zu vermeiden bzw. um die Größen der Tropfen zu reduzieren, führt man den Dampf nach einer Teilstrecke (in der Hochdruckturbine) nochmals Wärme zu (isobare Zwischenüberhitzung), bevor dann die Entspannung in der Niederdruckturbine beendet wird (Abb. 7.13). Durch die zusätzliche Wärmezufuhr ( $6 \rightarrow 7$  in Abb. 7.13) und Arbeitsabgabe ( $7 \rightarrow 8$ ) erhöht sich auch der thermische Wirkungsgrad, was man schön im  $h,s$ -Diagramm erkennen kann.

$$\eta_{th,ZU} = 1 - \frac{|q_{81}|}{q_{23} + q_{34} + q_{45} + q_{67}} = 1 - \frac{h_8 - h_1}{h_5 - h_2 + h_7 - h_6} \quad (7.47)$$

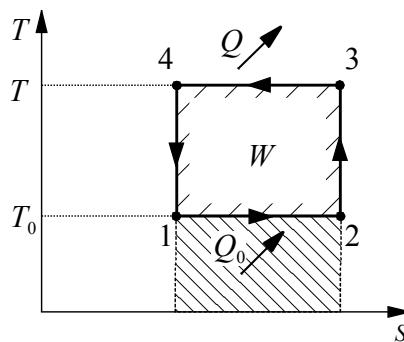
Weitere, den Wirkungsgrad steigernde, Maßnahmen sind die regenerative Speisewasservorwärmung, die mehrfache Zwischenüberhitzung und die Nutzung der Abwärme einer Gasturbine zur Dampferzeugung in kombinierten Gas- und Dampfkraftwerken (Kombikraftwerke). Hier sei auf weiterführende Literatur verwiesen (z.B. Elsner (1993), Dolezal (2001), Baehr und Kabelac (2006)).

## 7.2.2 Kälteprozesse

Der folgende Abschnitt über Kältemaschinenprozesse gehört mit Ausnahme der Luftverflüssigung nach Linde zum Gebiet der Kältetechnik. In der Literatur existieren verschiedene Definitionen für den Bereich der **Kältetechnik** in Abgrenzung zum Bereich der **Kryotechnik**. Oft wird als Trennungslinie die Siedetemperatur von Stickstoff ( $T_S = 77,4$  K bei 1 bar) verwendet. Oberhalb dieser Temperatur spricht man von Kältetechnik und unterhalb von Kryotechnik.

Eine der üblichen Aufgaben von Kältemaschinen ist die Kühlhaltung von Räumen, deren Temperatur niedriger als die der Umgebung sein soll und in die wegen zu geringer Wärmedämmung Wärme von außen einströmt. Eine andere sehr wichtige Aufgabe ist die Erzeugung von künstlichem Eis aus flüssigem Wasser. In beiden Fällen handelt es sich um einen Wärmeentzug bei überwiegend konstanten Temperaturen. Davon unterscheidet sich die Aufgabe, einen gegebenen Stoff vom Umgebungszustand auf eine tiefere Temperatur abzukühlen, weil hier der Wärmeentzug bei veränderlichen Temperaturen erfolgt.

Die dem Kühlraum oder dem gefrierenden Gut auf niedrigem Temperaturniveau  $T_0$  entzogene Wärme muss an eine Wärmesenke auf höherem Temperaturniveau  $T$  abgegeben werden. Als Wärmesenke steht normalerweise nur die Umgebung zur Verfügung. Im theoretisch einfachsten und gleichzeitig effizientesten Fall löst man diese Aufgabe, indem man zwischen den Kühlraum und der Umgebung einen linkslaufenden Carnot-Prozess schaltet, wie er in Abb. 7.14 in einem Temperatur-Entropie-Diagramm dargestellt ist.



**Abb. 7.14:** Linkslaufender Carnot-Prozess im  $T,S$ -Diagramm.

Das Arbeitsmedium, hier Kältemittel genannt, entzieht dem Kühlraum bei der Temperatur  $T_0$  die Wärme  $Q_0$ , kühlte ihn damit und gibt bei der höheren Temperatur  $T$  die Wärme  $Q$  normalerweise an die Umgebung ab. Dazu muss jedoch die Arbeit

$$W = |Q| - Q_0 \quad (7.48)$$

aufgewandt werden. Man unterscheidet verschiedene Energieformen, die zum Antrieb eines Kälteprozesses genutzt werden können. Technisch relevant sind insbesondere die folgenden:

- Kompressionskälteprozesse werden durch Zufuhr von mechanischer Arbeit angetrieben. Die hier eingesetzten mechanischen Kältemittelverdichter werden über Wellenkupplungen oder Riemen angetrieben.
- Bei Sorptionskälteprozessen erfolgt der Antrieb über Wärmeenergie. Hier wird ein thermischer Verdichter durch die Zufuhr von Wärme auf relativ hohem Temperaturniveau betrieben.
- Bei thermoelektrischen Prozessen wird direkt elektrische Energie zugeführt. Bei den so genannten Peltier-Maschinen wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen zwei Metallen unterschiedlicher Art infolge eines Stromflusses eine Temperaturdifferenz zwischen den Metallkontakte aufgebaut.
- Thermoakustische Prozesse zeichnen sich dadurch aus, dass einem Lautsprecher Energie zugeführt wird, der in einem Rohr eine stehende Welle erzeugt. Durch Kompressions- und Expansionsprozesse innerhalb dieser Welle bilden sich ein heißes und ein kaltes Ende des Rohres heraus.
- Thermomagnetische Prozesse nutzen bei der so genannten adiabatischen Entmagnetisierung den Effekt aus, dass die innere Energie eines magnetisierbaren Stoffes beim Anlegen eines Magnetfeldes sinkt, so dass die Temperatur für ein adiabates System steigt und umgekehrt.

Es existieren natürlich noch weitere Verfahren für Kälteprozesse, wie z.B. Temperaturänderungen infolge der Dehnung eines Stoffes (Gummiband) oder Separation von verschiedenen warmen Gasströmen in Wirbelrohren (Ranque-Hilsch-Rohr), jedoch haben diese bislang keine größere technische Bedeutung erlangt.

Im Folgenden soll im Wesentlichen nur auf den Kompressionskälteprozess eingegangen werden. Detaillierte und ausführliche Darstellungen anderer Verfahren zur Kälteerzeugung können der entsprechenden Fachliteratur entnommen werden (siehe z.B. Gosney (1982) oder Cube (1997)). Kompressionskältemaschinen verwenden ein kontinuierlich umlaufendes Arbeitsmittel, das **Kältemittel** genannt wird. Üblicherweise ist es ein Reinstoff seltener ein Gemisch aus verschiedenen Komponenten. Als Kältemittel bzw. Kältemittelgemisch werden in sehr vielen Fällen synthetisch hergestellte Fluorkohlenwasserstoffe verwendet, die leider meistens extreme Treibhausgase sind. Daher tragen die Leckage aus Kälte- und Klimaanlagen weltweit zu etwa 10 Prozent zu dem anthropogenen Treibhauseffekt bei. Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, dass natürlich auch für den Antrieb der Kälteanlagen Energie aufgewendet werden muss. Diese wird meistens durch das Verbrennen von fossilen Brennstoffen bereitgestellt, was mit entsprechenden CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist. Die antriebsbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen können durchaus nochmals in der gleichen Größenordnung wie die Leckagen die Erdatmosphäre belasten. Bei einem Kälteprozess ist oft der Nutzen größer als der Aufwand. Es hat sich daher eingebürgert, als ein Maß für die aufgewendete Arbeit keinen Wir-

kungsgrad, sondern die **Leistungszahl  $\varepsilon_K$**  zu benutzen (siehe Gl. (7.20)<sup>1)</sup>. Sie ist definiert als das Verhältnis der Kälteleistung<sup>2</sup>  $\dot{Q}_0$  zur aufzuwendenden Leistung  $P = \dot{W}$

$$\varepsilon_K = \frac{\dot{Q}_0}{P} \quad (7.49)$$

Beide übertragenen Leistungen werden dem Kälteprozess zugeführt, deshalb sind keine Betragsstriche notwendig. Für den linkslaufenden Carnot-Prozess nach Abb. 7.14 ergibt sich mit dieser Definition die folgende Leistungszahl

$$\varepsilon_{K,Carnot} = \frac{\dot{Q}_{0,Carnot}}{P_{Carnot}} = \frac{T_0}{T - T_0} \quad (7.50)$$

Die Leistungszahl ist umso günstiger je geringer die zu überwindende Temperaturdifferenz ( $T - T_0$ ) ist. In technisch ausgeführten Kälteanlagen liegt die Kälteleistungszahl normalerweise zwischen 2 und 4.

### 7.2.2.1 Kaltluftprozess

Von den arbeitsverbrauchenden Kältemaschinen hat die Kaltluftmaschine erst Mitte der 1870er Jahre Eingang in die technische Anwendung gefunden. Der Kaltluftprozess ist ein linkslaufender Joule-Prozess und setzt sich aus zwei isobaren und zwei reversibel adiabaten (isen tropen) Zustandsänderungen zusammen. Die Prinzipskizze eines Kaltluftprozesses ist in Abb. 7.15 dargestellt, während in Abb. 7.16 die entsprechenden Zustandsänderungen sowohl in einem  $p,v$ - als auch in einem  $T,s$ -Diagramm zu sehen sind. Ein Luftverdichter saugt kalte Luft vom Zustand 1 an und verdichtet sie reversibel adiabat von 1 nach 2, wobei der Druck von  $p_0$  auf  $p$  und die Temperatur von  $T_1$  auf  $T_2$  steigen. In einem anschließenden Kühler wird die Wärme  $Q$  isobar von 2 nach 3 an die Umgebungsluft oder das Kühlwasser abgegeben. Die abgekühlte Luft wird danach in einer Expansionsmaschine reversibel adiabat von 3 nach 4 entspannt, wobei sich wieder der Druck  $p_0$  einstellt. In einer geschlossenen Prozessführung nimmt die Luft in einem Wärmeübertrager von 4 nach 1 aus dem Kühlraum die Wärme  $Q_0$  auf, wobei sie sich maximal bis auf Kühlraumtemperatur erwärmen kann. Im  $p,v$ -Diagramm von Abb. 7.16 stellt die Fläche 12ab die aufzuwendende spezifische Verdichterarbeit  $w_V$  dar und die Fläche 34ab die gewinnbare spezifische Expansionsarbeit  $w_E$ .

<sup>1</sup> In der Kältebranche wird hierfür der Begriff **Kälteleistungszahl** bzw. der englische Begriff **COP** (Coefficient of Performance) verwendet.

<sup>2</sup> Der Begriff Kälteleistung ist in der Kältebranche üblich aber natürlich thermodynamisch nicht präzise. Genau genommen müssten wir von der Wärmemenge sprechen, die dem zu kühlenden Raum pro Zeiteinheit entzogen wird.

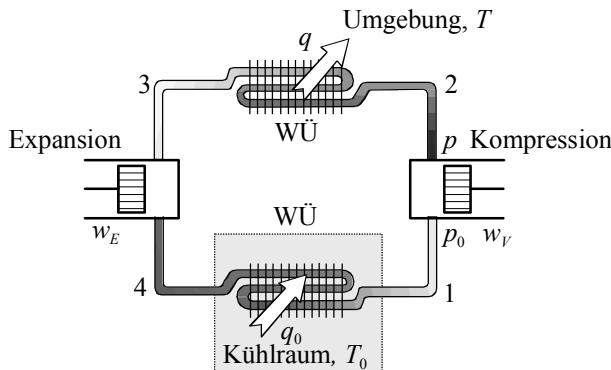


Abb. 7.15: Prinzipskizze eines Kaltluftprozesses.

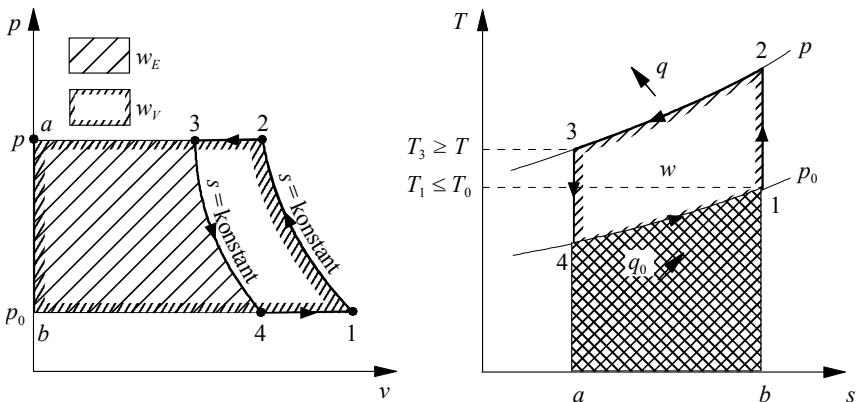
Insgesamt muss für den Prozess die spezifische Arbeit  $w = w_V - |w_E|$  aufgewendet werden. Die im Kühlraum isobar von 4 nach 1 aufgenommene spezifische Wärme  $q_0$  (Fläche 41ba) und die von 2 nach 3 isobar abgegebene spezifische Wärme  $q$  (Fläche 23ab) sind ebenfalls in Abb. 7.16 im  $T,s$ -Diagramm dargestellt. Wegen des Wärmeübergangs in den Wärmeübertragern muss die KühlLuft- bzw. Kühlwassertemperatur  $T$  stets unter oder höchsten gleich der tiefsten Temperatur der Zustandsänderung 2→3 liegen. Ebenfalls muss die Kühlraumtemperatur  $T_0$  stets über oder höchstens gleich der höchsten Temperatur der Zustandsänderung 4→1 sein. Die Drücke  $p$  und  $p_0$  können in einem geschlossenen Prozess frei gewählt werden, sie müssen jedoch so weit auseinander liegen, dass durch die adiabate Verdichtung mindestens die Temperaturdifferenz  $T - T_0$  überbrückt wird.

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} > \frac{T}{T_0} \quad (7.51)$$

In dieser Relation kann bestenfalls  $T_1 = T_0$  und  $T_3 = T$  sein. Der entsprechende offene Joule-Prozess kann als Unter- oder als Überdruck-Prozess ausgeführt werden. Bei dem Unterdruck-Prozess liegt der Druck  $p$  auf dem Umgebungsdruckniveau und Luft wird aus der Umgebung im Zustand 3 angesaugt und nach Durchlaufen des Prozesses im Zustand 2 wieder in die Umgebung ausgeblasen. Bei dem Überdruck-Prozess ist der Druck  $p_0$  der Umgebungsdruck und es wird Luft im Zustand 1 aus dem Kühlraum angesaugt und im Zustand 4 wieder in diesen ausgeblasen.

Im Kühlraum wird von dem Arbeitsmedium Luft als ideales Gas die spezifische Wärmemenge  $q_0$  von 4 nach 1 aufgenommen ( $c_p = \text{konst.}$ )

$$q_0 = c_p (T_1 - T_4) \quad (7.52)$$



**Abb. 7.16:** Die Zustandsänderungen eines Kaltluftprozesses in einem  $p,v$ - und einem  $T,s$ -Diagramm.

An die Umgebung wird die spezifische Wärmemenge  $q$  von 2 nach 3 abgegeben.

$$q = c_p (T_3 - T_2) \quad (7.53)$$

Wendet man den ersten Hauptsatz auf einen stationären Kaltluftprozess an, so ergibt sich, dass die insgesamt aufzuwendende Arbeit gleich der negativen Summe aller übertragenen Wärmen ist (siehe Gl. (7.18))

$$w = w_V + w_E = -(q + q_0) \quad (7.54)$$

Die Leistungszahl für den Kaltluft-Prozess erhält man nach einiger Rechnung zu

$$\varepsilon_{K, \text{Kaltluft}} = \frac{1}{\left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} - 1} \quad (7.55)$$

Man sieht, dass mit größer werdendem Druckunterschied die Leistungszahl abnimmt. Der Kaltluftprozess weist gegenüber dem Carnot-Prozess ein wesentlich größeres Druckverhältnis und damit eine deutlich kleinere Leistungszahl auf. Weiterhin wirkt es sich nachteilig auf die Kälteleistungszahl des Kaltluftprozesses aus, dass sich, wie Gl. (7.54) zu entnehmen ist, die aufzuwendende spezifische Arbeit aus der Differenz zweier großer Beträge,  $w_V$  und  $w_E$ , ergibt. Eine Vergrößerung der Verdichterarbeit und eine Verkleinerung der Expansionsarbeit um nur wenige Prozent, z.B. durch mechanische Reibung, kann zur Folge haben, dass die spezifische Differenzarbeit  $w$  vervielfacht wird.

Für den Bereich normaler Kälte- und Klimaanwendungen (oberhalb von ca.  $-40^\circ\text{C}$ ) werden wegen der verhältnismäßig günstigeren Leistungszahl überwiegend Kaltdampfprozesse eingesetzt, die im folgenden Abschnitt beschrieben wer-

den. Ähnlich wie bei der Wärmekraftmaschine kann man auch bei dem Joule-Kaltluftprozess eine interne Wärmeübertragung zur Effizienzverbesserung einsetzen. Diese hat insbesondere zur Folge, dass die Leistungszahl des Kaltluftprozesses deutlich weniger von der Kühlraumtemperatur abhängig ist als die des entsprechenden Kaltdampfprozesses. Für Kälteanwendungen bei sehr tiefen Temperaturen werden überwiegend Kaltluftprozesse und für Normalkühlung und Klimatisierung überwiegend Kaltdampfprozesse eingesetzt.

### 7.2.2.2 Kaltdampfprozess

Die meisten kommerziell eingesetzten stationären und mobilen Kälte- und Klimaanlagen arbeiten nach dem Kaltdampfprinzip. Die Kaltdampfmaschine stellt gegenüber der Kaltluftmaschine insofern eine energetische Verbesserung dar, als die Zustandsänderungen des linkslaufenden Kreisprozesses im Wesentlichen im Nassdampfgebiet stattfinden. In diesem Gebiet gelingt es, wie beim rechtslaufenden Clausius-Rankine-Prozess, die isobaren Zustandsänderungen der Wärmeübertragung auch isotherm stattfinden zu lassen. Im Gegensatz zum Clausius-Rankine-Prozess wird die Expansionsmaschine jedoch durch eine wesentlich kostengünstigere (fest eingestellte oder regelbare) Drossel ersetzt. Wegen der anlagenseitigen Kosteneinsparung nimmt man die Effizienzeinbuße in Kauf.

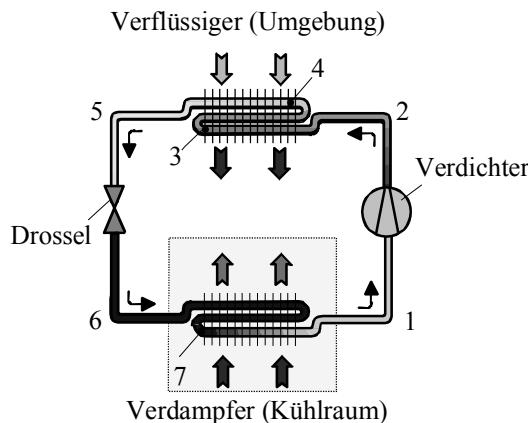
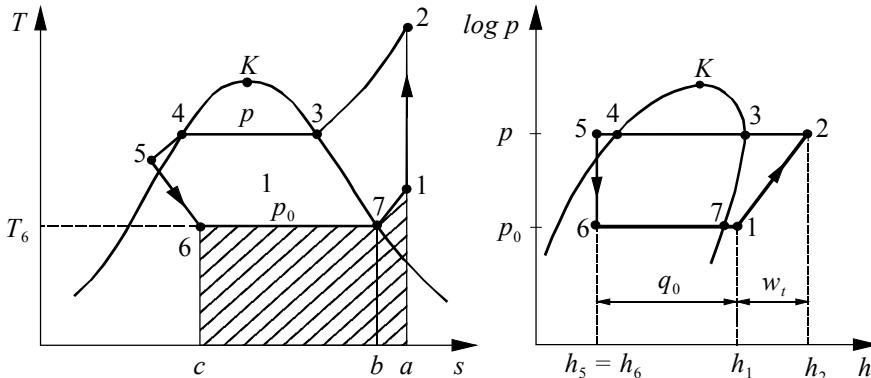


Abb. 7.17: Prinzipskizze eines Kaltdampfprozesses.

Die Prinzipskizze eines Kaltdampfprozesses, der auch **Evans-Perkins-** oder **Plank-**Prozess genannt wird, ist in Abb. 7.17 dargestellt. In Abb. 7.18 sind die dazugehörigen Zustandsänderungen sowohl in einem  $T,s$ - als auch in einem  $\log p,h$ -Diagramm zu sehen. Der Kaltdampf-Prozess besteht aus folgenden Zustandsänderungen: Infolge der Zustandsänderung von 1 nach 2 wird überhitzter Kältemittel-Dampf vom Verdichter angesaugt und reversibel adiabat von  $p_0$  auf  $p$  verdichtet. Nach dem Verdichter wird das Kältemittel zuerst in einer isobaren Wärmeabfuhr von 2 nach 3 bis zur Taulinie abgekühlt. Es schließt sich im selben Wärmeübertrager, dem **Verflüssiger**, in der ebenfalls isobaren Zustandsänderung von 3

nach 4 die vollständige Verflüssigung an. Dieser folgt die isobare Unterkühlung der Flüssigkeit von 4 nach 5. In dem nach dem Verflüssiger angeordneten **Expansionsventil** (Drossel) wird die Kältemittelflüssigkeit bei entsprechender Druckreduzierung von  $p$  auf  $p_0$  ins Nassdampfgebiet hinein von 5 nach 6 gedrosselt. Im **Verdampfer** erfolgt nun die vollständige isobare Verdampfung des Flüssigkeitsanteils  $(1 - x)$  von 6 nach 7 mit einer anschließenden ebenfalls isobaren Überhitzeung von 7 nach 1, womit der Prozess geschlossen wird.



**Abb. 7.18:** Die Zustandsänderungen eines Kaltdampfprozesses in einem  $T,s$ - und einem  $\log p,h$ -Diagramm.

Die Drosselung erfolgt längs einer im  $T,s$ -Diagramm mit negativer Steigung geneigten Isenthalpen von 5 nach 6 (eine senkrechte Linie im  $\log p,h$ -Diagramm). Die im Verdampfer von dem Kältemittel aus dem Kühlraum aufgenommene spezifische Wärmemenge  $q_0 = q_{61} = q_{67} + q_{71}$  ist damit kleiner als bei einem Kälteprozess, der anstelle einer Drossel eine Expansionsmaschine enthalten würde. Hierfür wäre die entsprechende reversibel adiabate Zustandsänderung eine senkrechte Linie im  $T,s$ -Diagramm und eine Kurve mit positiver Steigung im  $\log p,h$ -Diagramm. Die von dem Kälteprozess aus dem Kühlraum aufgenommene spezifische Wärme entspricht der Fläche 671ac6 im  $T,s$ -Diagramm. Um diese Fläche zu vergrößern, legt man den Verflüssiger so aus, dass dort auch eine Unterkühlung (von 4 nach 5) der Flüssigkeit stattfindet. Eine solche Maßnahme ist im Vergleich der jeweils erzielten Effizienzsteigerung wesentlich kostengünstiger als der Einsatz einer sehr aufwändigen und damit teuren Expansionsmaschine, die für eine effiziente Expansion ins Zweiphasengebiet hinein ausgelegt sein müsste.

Bedingt durch die grundsätzlich irreversible Drosselung ist der Kaltdampfprozess immer irreversibel, was ihn von den bisher betrachteten Kreisprozessen unterscheidet. Damit hängt die Leistungszahl von dem verwendeten Kältemittel ab. Dies ist bei reversiblen Kreisprozessen nicht der Fall. Im (kältemittelspezifischen)  $\log p,h$ -Diagramm lassen sich sowohl die spezifische Verdichterarbeit als auch die in Verflüssiger und Verdampfer umgesetzten spezifischen Wärmen als Enthalpie-differenzen ablesen. Die Leistungszahl für diesen Prozess ergibt sich zu

$$\varepsilon_{K, \text{Kaldampf}} = \frac{q_0}{|q| - q_0} = \frac{q_0}{w_t} = \frac{h_1 - h_6}{h_2 - h_1} \quad (7.56)$$

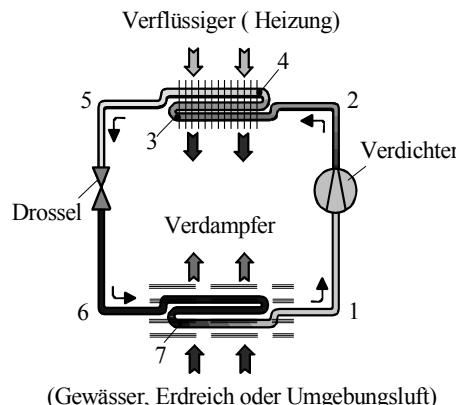
Die Kälteleistung ergibt sich mit dem umgewälzten Kältemittelmassenstrom  $\dot{m}$  zu

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}(h_1 - h_6) \quad (7.57)$$

### 7.2.2.3 Wärmepumpe

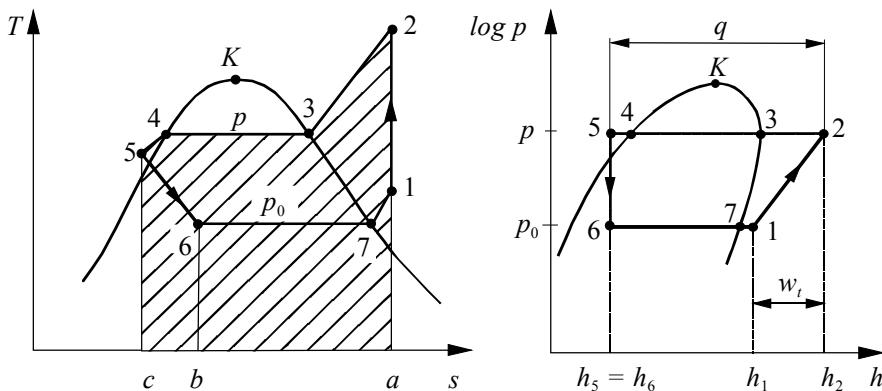
Der Wärmepumpenprozess ist im Prinzip ein Kälteprozess, bei dem nicht mehr die auf tiefem Temperaturniveau zugeführte Wärme, sondern die auf hohem Temperaturniveau abgeführte Wärme der Nutzen ist. Die Wärmepumpe und ihre generelle Funktionsweise sollen hier am Beispiel des Kaldampfprozesses erläutert werden. Sie ist mit ihren prinzipiellen Komponenten in Abb. 7.19 skizziert. Wärme wird im Verdampfer auf niedrigem Temperaturniveau kostengünstig der Umgebung (Erdreich, Wasserquelle, Luft) entzogen. Durch den Wärmepumpenprozess wird dann Heizwärme im Verflüssiger auf höherem Temperaturniveau zu Heizzwecken zur Verfügung gestellt. Die Heizwärme entspricht in dem  $T,s$ -Diagramm von Abb. 7.20 der Fläche 2345ca2. Zudem ist in Abb. 7.20 der Wärmepumpen-Kaldampfprozess in einem  $\log p, h$ -Diagramm zu sehen, in dem die zugeführte spezifische Verdichterarbeit und die abgeführte spezifische Heizwärme als Strecken eingetragen sind. Bei der Wärmepumpe wird die Leistungszahl mit der Heizwärme (Nutzen) des Verflüssigers gebildet und Wärmezahl genannt

$$\varepsilon_{WP} = \frac{|q|}{|q| - q_0} = \frac{|q|}{w_t} = \frac{h_2 - h_5}{h_2 - h_1} = 1 + \varepsilon_K \quad (7.58)$$



**Abb. 7.19:** Prinzipskizze einer Wärmepumpe, die auf dem Kaldampfprozess basiert.

Die Wärmezahl gibt an, um welchen Faktor die Heizleistung größer ist als die zugeführte mechanische oder elektrische Leistung, um den Verdichter anzutreiben. Je nach Einsatzbedingungen kann sie bei handelsüblichen Wärmepumpen deutlich über 3 liegen.



**Abb. 7.20:** Die Zustandsänderungen eines Wärmepumpe-Kaltdampfprozesses in einem  $T,s$ - und einem  $\log p,h$ -Diagramm.

Die Heizleistung ergibt sich mit dem umgewälzten Kältemittelmassenstrom  $\dot{m}$  zu

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_5) \quad (7.59)$$

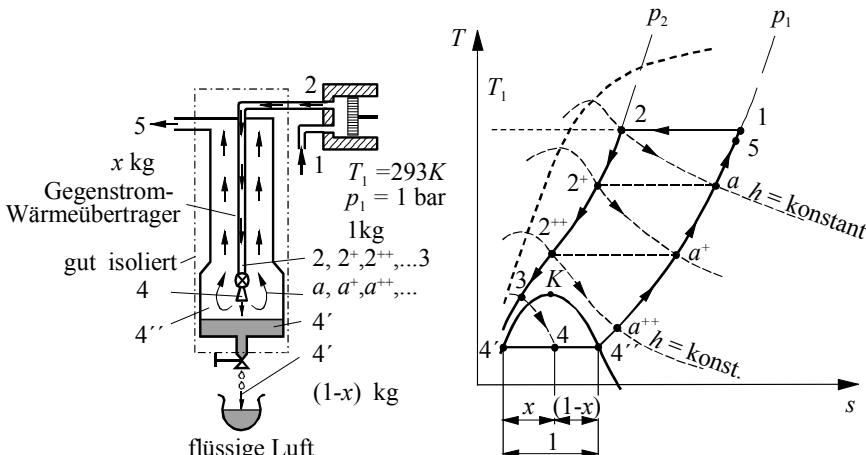
#### 7.2.2.4 Luftverflüssigung nach Linde

Um Luft unter Umgebungszustand zu verflüssigen, muss sie bei einem Druck von 1,013 bar auf unter  $-192,3^{\circ}\text{C}$  ( $80,9\text{ K}$ ) abgekühlt werden. Grundsätzlich kann man dies durch Verdichtung, Kühlung, inneren Wärmeaustausch und Entspannung der Luft erreichen. Der wesentliche Gedanke von Carl Paul Gottfried Linde (1842-1934) bestand darin, den Drosselleffekt (siehe Kap. 5) mit Hilfe eines Gegenstromwärmeübertragers so zu verwenden, dass eine Luftverflüssigung nicht nur in großem Ausmaß möglich, sondern zudem das Verfahren besonders wirtschaftlich wurde.

Das grundsätzliche Verfahren der Luftverflüssigung nach Linde ist in Abb. 7.21 dargestellt. Der Vergleichsprozess entspricht dem so genannten linkslaufenden Ericson-Prozess mit Drosselung (siehe Kap. 7.2.1.6). Die Luft vom Umgebungszustand 1 wird verdichtet und auf die Umgebungstemperatur (Kühlwasser-temperatur) zurückgekühlt, was als isotherme Verdichtung auf den Zustand 2 ( $p_2$  etwa 50 bis 200 bar) angesehen werden kann. Mit diesem Zustand tritt die Druckluft in den Gegenstromwärmeübertrager ein, kühlt sich im stationären Betrieb durch einen Wärmeaustausch mit der bereits entspannten und abgekühlten Luft ab, bevor sie das Drosselventil (Zustand 3) erreicht.

Im Anfahrzustand wird die warme Luft gar nicht abgekühlt, so dass die Luft vom Zustand 2 isenthalp in den Zustand  $a$  gedrosselt wird. Die Temperatur  $T_a$  liegt nur unwesentlich unter der Umgebungstemperatur  $T_1$ . Es wird aber die gesamte Luft vom Zustand  $a$  in den Gegenstromwärmeübertrager geleitet. Sie kühlt die neu ankommende Luft vom Zustand 2 bis zum Zustand  $2^+$  (bestenfalls bis zur Temperatur  $T_a$ ) ab, wobei diese sich selbst bis zum Zustand 5 (bestenfalls bis 1) erwärmt. Drosselt man die bis  $2^+$  vorgekühlte Luft ab, so gewinnt man eine bereits tiefere Temperatur im Zustand  $a^+$ . Diese entspannte Luft kühlt nun wiederum die neu ankommende Luft bis zum Zustand  $2^{++}$  und man erreicht jetzt bei der Drosselung  $a^{++}$  und so weiter. Das heißt, die Anlage arbeitet selbstergend und erreicht nach einiger Zeit von selbst sehr tiefe Temperaturen. Wenn vor dem Drosselventil der Zustand 3 erreicht ist, führt die Drosselung ins Nassdampfgebiet (Zustand 4), d.h., die entspannte Luft zerfällt in trockengesättigten Dampf  $4''$  und in siedende Flüssigkeit  $4'$ .

Öffnet man das Ablassventil, so kann die Menge  $(1-x)$  kg verflüssigte Luft (Zustand  $4'$ ) pro kg angesaugte Luft (Zustand 1) der Anlage entnommen werden. Setzt man die Strecke  $4' - 4''$  im  $T,s$ -Diagramm von Abb. 7.24 gleich eins, so wird sie durch den Zustandspunkt 4 im Verhältnis  $(1-x)$  kg flüssige Luft zu  $x$  kg dampfförmige Luft geteilt. Die Menge der in dem Gegenstromwärmeaustauscher zurückströmende entspannte Luft von trockengesättigtem Zustand wird natürlich durch die Entnahme geringer, darf aber nie gegen null gehen, so dass aus 1 kg angesaugter Luft niemals 1 kg flüssige Luft erzeugt werden kann. Die Verhältnisse lassen sich optimieren und man kann mit Hilfe des ersten Hauptsatzes feststellen, wieviel kg flüssiger Luft aus 1 kg angesaugter Luft gewonnen werden können.



**Abb. 7.21:** Prinzipskizze und Prozessführung im  $T,s$ -Diagramm der Luftverflüssigung nach Linde.

Wir wenden den ersten Hauptsatz für ein offenes, stationäres System, das aus Gegenstromwärmeübertrager, Drossel und Abscheidevorrichtung besteht (gestrichelte Linie in Abb. 7.21) an. Dem System wird 1 kg verdichtete Luft vom Zustand 2

zugeführt. Es entweichen  $(1 - x)$  kg flüssige Luft vom Zustand 4' und  $x$  kg dampfförmige Luft vom Zustand 5. Im Idealfall bei unendlich großen Wärmeaustauscherflächen wir der Zustand 5 den Umgebungszustand 1 erreichen. Ist der Wärmeübertrager nach außen gut wärmegedämmt, so wird mit der Umgebung keine Wärme ausgetauscht. Für diesen Fall lautet der erste Hauptsatz für ein offenes, stationäres System

$$h_2 = (1 - x) h_{4'} + x h_5 \quad (7.60)$$

Hieraus lässt sich der Flüssigkeitsanteil bzw. die Ausbeute  $(1 - x)$  berechnen zu

$$(1 - x) = \frac{h_s - h_2}{h_s - h_{4'}} \leq \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{4'}} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{kg Flüssigkeit} \\ \text{kg Ansaugluft} \end{array} \right] \quad (7.61)$$

Es fällt auf, dass die Ausbeute an flüssiger Luft nicht von den Zuständen vor und hinter der Drossel abhängt, sondern nur vom Zustand 2 der verdichteten Luft nach dem Verdichter, dem Umgebungszustand 1 und dem Zustand 4' der gewonnenen flüssigen Luft. In Tab. 7.1 sind Beispiele für den Flüssigkeitsanteil in Abhängigkeit vom Enddruck angegeben.

**Tabelle 7.1.** Flüssigkeitsanteil und Verdichterarbeit (Umgebungszustand  $p_u = 1$  bar und  $T_u = 288$  K).

Enddruck	200	250	350	bar
Flüssigkeitsanteil $(1 - x)$	0,093	0,105	0,118	$\frac{\text{kg Flüssigkeit}}{\text{kg Ansaugluft}}$
Spez. Verdichterarbeit	436	455	486	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg Ansaugluft}}$

## 7.3 Eindimensionale Strömungsvorgänge

Die strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen spielt in der Thermodynamik eine wichtige Rolle, so z.B. bei der Durchströmung in Gas- und Dampfturbinen, in Turboverdichtern oder in Raketenantrieben. Ist die Strömungsgeschwindigkeit klein und liegen nur geringe Temperatur- und Druckunterschiede im Vergleich zur Absoluttemperatur und dem Absolutdruck vor, kann eine Volumenänderung für das strömende Medium (Fluid) während der Bewegung vernachlässigt werden. Damit lassen sich Gase und Dämpfe ähnlich wie Flüssigkeiten als so genannte **inkompressible** Fluide betrachten. Diesen Bereich der Strömungslehre bezeichnen

wir durch den Bezug zu Flüssigkeiten als Hydrodynamik, wobei die Dichte des Fluids längs einer Fluidteilchenbahn als unveränderlich angesehen wird.

Vorgänge mit erheblichen Volumen- und Dichteänderungen, welche in Gasen und Dämpfen bei hohen Geschwindigkeiten und Druckänderungen auftreten können, werden dem Gebiet der Gasdynamik zugeordnet. Wir sprechen dann von **kompressiblen** Strömungen. Dieses Gebiet verbindet somit strömungsmechanische und thermodynamische Betrachtungen, z.B. bei der Behandlung stationärer Fließprozesse. Das unterschiedliche Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten lässt sich anschaulich anhand des in Kapitel 4 definierten isothermen Kompressibilitätsfaktors (Gl. (4.10)) zeigen

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.10)$$

zeigen. Für Wasser beträgt  $\chi_{\text{Wasser}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ . Für Luft als ideales Gas ergibt sich

$$\chi = \frac{1}{p} \quad (7.62)$$

Für  $p = 1 \text{ bar}$  ist somit  $\chi_{\text{Luft}} = 1 \text{ bar}^{-1}$  und damit 20000 mal größer als  $\chi_{\text{Wasser}}$ .

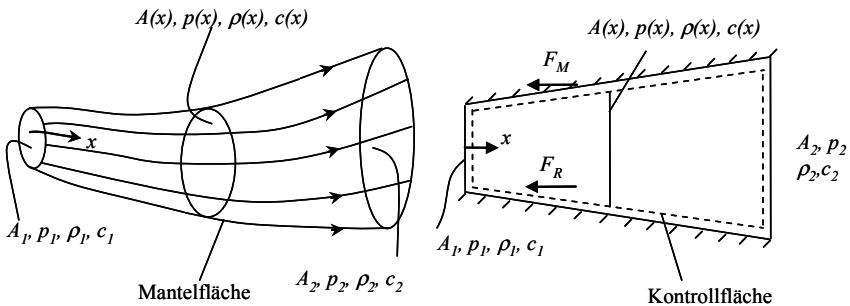
Große Druck- und Dichteänderungen treten bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Gase auf. Im Folgenden soll die Frage: „Was ist eine hohe Strömungsgeschwindigkeit?“ näher erläutert werden. Dabei wird der Begriff der **Schallgeschwindigkeit** definiert und die Unterscheidung zwischen Unterschall- und Überschallströmungen eingeführt.

Es werden einige Grundzüge der Gasdynamik dargestellt, wobei wir zur Vereinfachung eindimensionale Modelle betrachten. Anschließend werden einige Vorgänge durch die Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Strömung kompressibler Fluide und die Energieumwandlung bei der Durchströmung von Kanälen mit veränderlichem Querschnitt beschrieben. Strömungen, bei denen sich die Geschwindigkeits-, Druck- und Dichtewerte entlang der Strömung fast sprunghaft ändern, werden wir am Ende dieses Abschnitts behandeln. Die damit verbundenen Zustandsänderungen bezeichnet man als **Verdichtungsstöße**.

### 7.3.1 Stationäre Fadenströmung

Kontinuierliche Strömungsprozesse z.B. durch Rohre, Düsen oder Turbinen können als stationäre Fließprozesse beschrieben werden. Durch die stationäre Betrachtung hängen alle Strömungs- und Zustandsgrößen (z.B. Geschwindigkeit, Dichte, Druck) nur vom Ort und nicht von der Zeit ab. Sind weiterhin Änderungen dieser Größen über dem Strömungsquerschnitt vernachlässigbar oder im Detail nicht von Interesse, so ist eine eindimensionale Betrachtung (Änderungen der mittleren Strömungs- und Zustandsgrößen nur in Strömungsrichtung  $x$ ) zulässig.

Dieses Konzept, welches als Ausgangspunkt eine Stromröhre betrachtet, ermöglicht uns eine vereinfachte Analyse vieler technischer Strömungsvorgänge. Eine **Stromröhre** ist ein räumliches Gebilde, dessen Mantelfläche durch Stromlinien gebildet wird (Abb. 7.22).



**Abb. 7.22:** Stromröhre bei stationärer Strömung und differenzielles Kontrollvolumen in einer Kanalströmung.

Als **Stromlinien** bezeichnen wir Kurven im Strömungsfeld, deren Tangentenrichtung mit den Richtungen der örtlichen Geschwindigkeitsvektoren übereinstimmen. Bei einer Stromröhre verläuft somit der Geschwindigkeitsvektor überall tangential zur Mantelfläche, so dass kein Fluid durch die Mantelfläche hindurch tritt. Im Allgemeinen kann sich die Gestalt einer Stromröhre zeitlich ändern. Betrachtet man jedoch eine stationäre Strömung, so verhält sich eine Stromröhre wie ein fest begrandeter Kanal.

Für Strömungen in Kanälen, bei denen sich der Querschnitt  $A(x)$  nur allmählich ändert, können die Strömungs- und Zustandsgrößen über dem Querschnitt als konstant angesehen und durch die Änderungen auf einem, für die gesamte Strömung mittleren **Stromfaden** in  $x$ -Richtung repräsentiert werden. Man spricht dann von einer **stationären Fadenströmung**. Für diese Fadenströmung gilt in jedem Querschnitt die Kontinuitätsgleichung (siehe Abb. 7.22)

$$\dot{m} = \rho_1 c_1 A_1 = \rho_2 c_2 A_2 = \rho c A = \text{konstant} \quad (7.63)$$

Dabei können die Größen  $\rho$ ,  $c$  und  $A$  Funktionen von  $x$  sein. Schreibt man diese Beziehung in differenzieller Form, ergibt sich

$$\frac{d(\rho c A)}{dx} = \frac{dp}{dx} c A + \frac{dc}{dx} \rho A + \frac{dA}{dx} \rho c = \frac{dp}{dx} \frac{\dot{m}}{\rho} + \frac{dc}{dx} \frac{\dot{m}}{c} + \frac{dA}{dx} \frac{\dot{m}}{A} = 0 \quad (7.64)$$

bzw.

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dc}{c} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (7.65)$$

Für die in einem Kontrollvolumen eingeschlossene Masse muss weiterhin der **Impulssatz** gelten. Die Differenz des pro Zeiteinheit in das Kontrollvolumen eintre-

tenden und aus dem Kontrollvolumen austretenden Impulses muss gleich der auf das Kontrollvolumen wirkenden Kräfte sein

$$\rho_1 c_1^2 A_1 + p_1 A_1 = \rho_2 c_2^2 A_2 + p_2 A_2 + F_V + F_R + F_M \quad (7.66)$$

wobei  $F_V$  die Volumenkräfte (z.B. Schwerkraefteinfluss),  $F_R$  die Reibungskräfte an der Wand und  $F_M$  die auf den Mantel ausgeübte Druckkraft bei veränderlicher Querschnittsfläche beschreiben. Vernachlässigt man die Volumenkräfte ( $F_V = 0$ ) und betrachtet eine reibungsfreie Strömung ( $F_R = 0$ ), so erhält man mit  $F_M = pdA$  in differenzieller Form

$$\frac{d(\rho c^2 A)}{dx} = -\frac{d(pA)}{dx} + p \frac{dA}{dx} \quad (7.67)$$

Mit

$$\frac{d(\rho c^2 A)}{dx} = \frac{dc}{dx} (\rho c A) + \frac{d(\rho c A)}{dx} c = -\frac{dp}{dx} A - \frac{dA}{dx} p + p \frac{dA}{dx} \quad (7.68)$$

und Gl. (7.62) ergibt sich daraus entlang eines Stromfadens

$$\rho c d c + dp = 0 \quad (7.69)$$

Die allgemeinen Beziehungen nach Gln. (7.65) und (7.69) sollen jetzt zur Herleitung der **Schallgeschwindigkeit** herangezogen werden.

Schall breitet sich als Schallwelle aus, welche eine Druck- und Dichteschwankung kleiner Amplitude ist. Unser Ohr erkennt Druckänderungen anhand der Größe und Frequenz als Ton oder Geräusch. Die naheliegende Frage ist daher: „Mit welcher Geschwindigkeit erreicht eine Druckänderung unser Ohr; also wie groß ist die Geschwindigkeit des Schalls?“. Die Schallgeschwindigkeit wird als Ausbreitungsgeschwindigkeit einer kleinen Druckstörung  $dp$  definiert. Betrachtet man z.B. ein ruhendes Gas in einem Kanal mit konstantem Querschnitt ( $dA = 0$ ) und einen, im Kanal beweglichen Kolben, so kann eine sehr kleine Druckstörung durch eine plötzliche kleine Bewegung des Kolbens hervorgerufen werden. Dadurch wird im Kanal eine schwache ebene Druckwelle erzeugt, deren Wellenfront sich in das ruhende Gas hineinbewegt. Dieser Ausbreitungsprozess ist zeitabhängig. Wählt man nun ein Bezugssystem, welches sich mit der Wellenfront mitbewegt, so wird ein Beobachter (der „auf der Wellenfront sitzt“) mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Druckwelle angestromt. Damit kann der Vorgang stationär betrachtet werden. Für diesen stationären Vorgang müssen an der Wellenfront die Massenerhaltung (Gl. (7.65)) und die Impulserhaltung (Gl. (7.69)) gelten. Für  $dA = 0$  ergibt sich aus Gl. (7.69) unter Verwendung von Gl. (7.65)

$$c^2 = \frac{dp}{d\rho} \quad (7.70)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Druckwelle entspricht also der Wurzel aus  $dp/d\rho$ . Durch eine Schallwelle wird das Fluid abwechselnd verdichtet und ent-

spannt. Da die Schwingungen in einer Schallwelle sehr klein sind, können wir die Druck- und Dichteänderungen als reversibel und adiabat (isentrop) beschreiben. Die Schallgeschwindigkeit wollen wir mit  $c_s$  bezeichnen.

$$c_s^2 = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad \text{bzw.} \quad c_s = \sqrt{\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s} \quad (7.71)$$

Die Schallgeschwindigkeit in einem Fluid kann also bei Kenntnis der Beziehung  $p = p(\rho, s)$  direkt aus Gl. (7.71) bestimmt werden. Liegen diese Werte in Form von Diagrammen oder Tabellen (z.B. für Wasserdampf) vor, so kann die Schallgeschwindigkeit näherungsweise durch den Übergang zu Differenzen und gegebenenfalls durch Interpolation für konstante Entropiewerte ermittelt werden

$$c_s^2 \approx \left( \frac{\Delta p}{\Delta \rho} \right)_s \quad \text{für } \Delta p, \Delta \rho \rightarrow 0 \quad (7.72)$$

Ist für ein Fluid die thermische Zustandsgleichung  $p = p(T, v)$  bekannt, so lässt sich der Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit wie folgt umformen. Mit  $\rho = 1/v$  erhält man aus Gl. (7.71)

$$c_s^2 = -v^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \quad (7.73)$$

Mit

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (7.74)$$

der Maxwell-Beziehung (Gl. (3.74))

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v \quad (3.74)$$

und der Definition der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen und für eine reversible Zustandsänderung (Gl. (4.22))

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v} \quad (4.22)$$

ergibt sich

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{T}{c_v} \right) + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (7.75)$$

Daraus folgt mit Gl. (7.73)

$$c_s^2 = v^2 \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \frac{T}{c_v} - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right] \quad (7.76)$$

als allgemeine Beziehung für die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit. Als Beispiel findet man für ein van der Waals-Gas mit der thermischen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.37)$$

die Schallgeschwindigkeit aus

$$c_s^2 = \left( \frac{R}{c_v} + 1 \right) \left( v^2 \frac{RT}{(v-b)^2} \right) - \frac{2a}{v} \quad (7.77)$$

Für ein ideales Gas mit der thermischen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v} = \rho RT \quad (4.24)$$

ergibt sich die Schallgeschwindigkeit mit  $R = c_p - c_v$  und  $\kappa = c_p/c_v$  zu

$$c_s^2 = \kappa RT \quad \text{bzw.} \quad c_s = \sqrt{\kappa RT} \quad (7.78)$$

Dieser Zusammenhang für den Spezialfall des idealen Gases ergibt sich auch direkt für eine reversibel adiabate Zustandsänderung ( $p/\rho^\kappa = \text{konst.}$ ) mit der thermischen Zustandsgleichung ( $p = \rho RT$ ) aus Gl. (7.71)

$$c_s = \sqrt{\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s} = \sqrt{\frac{p}{\rho^\kappa} \kappa \rho^{\kappa-1}} = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa RT} \quad (7.79)$$

Ist bei einem Fliessprozess die Strömungsgeschwindigkeit  $c$  eines Gases kleiner als die Schallgeschwindigkeit  $c_s$ , so liegt eine Unterschallströmung vor. Bei einer Überschallströmung ist die Strömungsgeschwindigkeit  $c$  größer als die Schallgeschwindigkeit  $c_s$ . Das Verhältnis der lokalen Geschwindigkeit  $c$  zur Schallgeschwindigkeit  $c_s$  am jeweiligen Ort zeigt also an, ob lokal eine Unterschallströmung ( $c/c_s < 1$ ) oder eine Überschallströmung ( $c/c_s > 1$ ) vorliegt. Dieses dimensionslose Geschwindigkeitsverhältnis wird zu Ehren des österreichischen Physikers Ernst Mach (1838-1916) als **Machzahl Ma** bezeichnet.

$$Ma = \frac{c}{c_s} = \frac{\text{Strömungsgeschwindigkeit}}{\text{Schallgeschwindigkeit}} \quad (7.80)$$

Damit lassen sich verschiedene Strömungsbereiche einfach klassifizieren:

$Ma \ll 1$  - inkompressible Unterschallströmung

$Ma < 0,2$  - Unterschallströmung, inkompressible Betrachtung zulässig

- $0,2 < Ma < 1$  - kompressible Unterschallströmung
- $Ma \sim 1$  - transsonische Strömung
- $Ma > 1$  - Überschallströmung
- $Ma \gg 1$  - Hyperschallströmung (üblicherweise  $Ma > 5$ ).

### 7.3.2 Adiabate Strömungsvorgänge

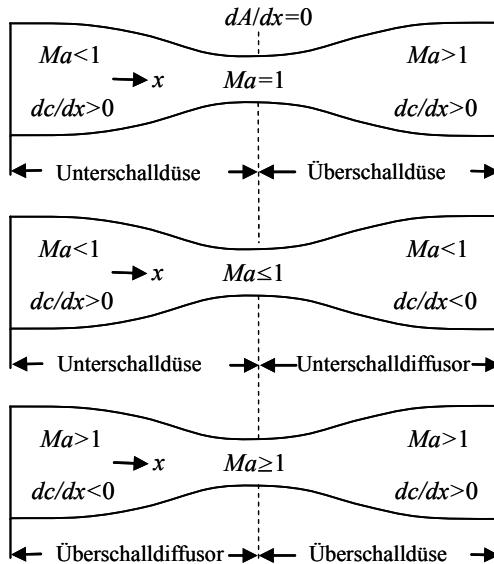
Für eine reibungsfreie und adiabate Strömung lässt sich Gl. (7.69) mit der Definition der Machzahl wie folgt darstellen

$$\frac{dp}{\rho} = - \frac{c^2}{(dp/d\rho)_s} \frac{dc}{c} = - \frac{c^2}{c_s^2} \frac{dc}{c} = -Ma^2 \frac{dc}{c} \quad (7.81)$$

Diese Gleichung zeigt, dass in einer Unterschallströmung ( $Ma < 1$ ) die relative Dichteänderung ( $d\rho/\rho$ ) betragsmäßig kleiner als die relative Geschwindigkeitsänderung ( $dc/c$ ) ist. In einer Überschallströmung liegt gerade der umgekehrte Fall vor. Für sehr kleine Machzahlen ist eine Dichteänderung vernachlässigbar und die Strömung kann, wie anfangs schon erwähnt, als inkompressibel aufgefasst werden. Führt man Gl. (7.81) in die Kontinuitätsgleichung (7.64) ein, so erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen der relativen Geschwindigkeitsänderung und der relativen Änderung der Querschnittsfläche

$$(Ma^2 - 1) \frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} \quad (7.82)$$

Im Unterschallbereich ( $Ma < 1$ ) bewirkt demnach eine Querschnittsverengung ( $dA < 0$ ) eine Strömungsbeschleunigung ( $dc > 0$ ). Im Überschallbereich ( $Ma > 1$ ) muss zur Strömungsbeschleunigung ( $dc > 0$ ) der Querschnitt erweitert werden ( $dA > 0$ ). In einem Kanal mit konstantem Querschnitt ( $dA = 0$ ) wird nach Gl. (7.82) eine als reversibel und adiabat betrachtete Strömung weder beschleunigt noch verzögert. Durch Reibungseffekte und Wärmeaustausch verändert sich diese Situation. Hier sei auf die weiterführende Literatur (z.B. Oswatitsch (1952), Shapiro (1953), Becker (1985), Spurk (1993)) verwiesen. Beim Übergang von einer Unterschall- zu einer Überschallströmung muss nach Gl. (7.82) die Querschnittsänderung ( $dA$ ) beim Schalldurchgang ( $Ma = 1$ ) gleich null sein, damit die Geschwindigkeit  $c$  endlich bleibt. Hier liegt der engste Strömungsquerschnitt vor, in welchem die **Stromdichte** ( $\rho c$ ) nach der Kontinuitätsgleichung ein Maximum aufweist. Um eine Strömung im Unterschallbereich zunächst auf Schallgeschwindigkeit zu beschleunigen, muss der Strömungsquerschnitt abnehmen. Soll nach dem Schalldurchgang die Strömung weiter beschleunigt werden, muss der Strömungsquerschnitt wieder zunehmen. Eine Überschallströmung lässt sich somit in einem konvergent-divergenten Kanal erzeugen, welcher nach dem schwedischen Turbinenbauer Gustav de Laval (1845-1913) als **Lavaldüse** bezeichnet wird. Mit diesen Betrachtungen lassen sich die verschiedenen möglichen Strömungsformen in konvergent-divergenten Kanälen wie in Abb. 7.23 illustrieren.



**Abb. 7.23:** Strömungsformen in einem konvergent-divergenten Kanal.

Wird im engsten Querschnitt ( $dA/dx = 0$ ) Schallgeschwindigkeit erreicht, so verläuft die Strömung anschließend im Überschall (oberer Fall in Abb. 7.23). Wird dagegen eine maximale Machzahl kleiner eins erreicht, so bleibt die Strömung im gesamten Kanal im Unterschall (mittlerer Fall in Abb. 7.23). Wird der Kanal schon mit Überschall angeströmt und bleibt die Strömung im engsten Querschnitt im Überschallbereich, so wird die Strömung anschließend wieder im Überschall beschleunigt (unterer Fall in Abb. 7.23). Man spricht daher im Unterschallbereich bei einer Querschnittsverengung von einer Düse (Strömung beschleunigt) und bei einer Querschnittserweiterung von einem Diffusor (Strömung verzögert). Diese Bezeichnungen beziehen sich auf die Beschleunigung bzw. Verzögerung der Strömung, nicht auf die geometrische Form. Im Überschall weist eine Düse daher eine Querschnittserweiterung (Strömung beschleunigung) und ein Diffusor eine Querschnittsverengung (Strömungsverzögerung) auf. Bei einer Laval-Düse stellt sowohl der Unterschallbereich als auch der Überschallbereich eine Düse dar (oberer Fall in Abb. 7.23).

Betrachten wir nun den ersten Hauptsatz der Thermodynamik für eindimensionale, stationäre Fließprozesse (Gl. (3.11))

$$w_{t,12} + q_{12} = h_2 - h_1 + \left( \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} \right) + g(z_2 - z_1) \quad (3.11)$$

Berücksichtigt man in dieser Gleichung die vereinfachenden Bedingungen:

- reibungsfreie Strömung und keine Übertragung technischer Arbeit ( $w_{t,12} = 0$ ),
- adiabate Berandung ( $q_{12} = 0$ ),

- keine äußeren Kräfte und keine Änderung der potenziellen Energie ( $g(z_2-z_1)=0$ ), so folgt

$$h_1 + \frac{c_1^2}{2} = h_2 + \frac{c_2^2}{2} = \text{konstant} \quad (7.83)$$

Diese Beziehung gilt für beliebige Stoffe und besagt, dass bei den getroffenen Annahmen entlang eines Stromfadens  $h + c^2/2$  erhalten bleibt. Eine Geschwindigkeitsänderung hat somit immer eine Änderung der spezifischen Enthalpie zur Folge. Nach dieser Beziehung können wir jedem Strömungszustand ( $h, c$ ) einen so genannten **Ruhe- oder Kesselzustand** zuordnen, in dem die Geschwindigkeit null ist. Dieser Zustand wird mit dem Index „0“ gekennzeichnet und die entsprechenden Zustandsgrößen (z.B.  $h_0, T_0$ ) werden **Ruhe- oder Totalgrößen** genannt in Unterscheidung zu den lokalen, statischen Größen (z.B.  $h, T$ ).

$$h_0 = h + \frac{c^2}{2} \quad (7.84)$$

Schreibt man Gl. (7.83) mit dieser Beziehung in differenzieller Form

$$d(h + \frac{c^2}{2}) = dh + cdc = 0 \quad (7.85)$$

und eliminiert mittels Gl. (7.69) den Term  $cdc$ , so ergibt sich

$$dh - \frac{1}{\rho} dp = 0 \quad (7.86)$$

Dies entspricht dem ersten Hauptsatz in der Form

$$Tds = dh - vdp = dh - \frac{1}{\rho} dp = 0 \quad (5.71)$$

für eine reversibel adiabate (isentrope) Zustandsänderung ( $ds = 0$ ). Für die betrachtete adiabate *und* reversible Fadenströmung liefern also die Impuls- und die Energiegleichung identische Aussagen. Daher haben wir die Energiegleichung bei den bisherigen Betrachtungen auch noch nicht benötigt. Dies ist *nicht* der Fall für reibungsbehaftete Strömungen und bei Vorgängen mit Wärmeaustausch. Für ein kalorisch ideales Gas ( $c_v, c_p = \text{konstant}$ ) folgt aus Gl. (7.83)

$$c_p T_2 + \frac{c_2^2}{2} = c_p T_1 + \frac{c_1^2}{2} \quad \text{bzw.} \quad c_p T_0 = c_p T + \frac{c^2}{2} \quad (7.87)$$

Für ein ideales Gas mit  $c_p = \kappa R / (\kappa - 1)$  und Gl. (7.78) erhalten wir

$$\frac{\kappa}{\kappa-1} RT_0 = \frac{\kappa}{\kappa-1} RT + \frac{c^2}{2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\kappa-1}{2} \frac{c^2}{\kappa RT} = 1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2 \quad (7.88)$$

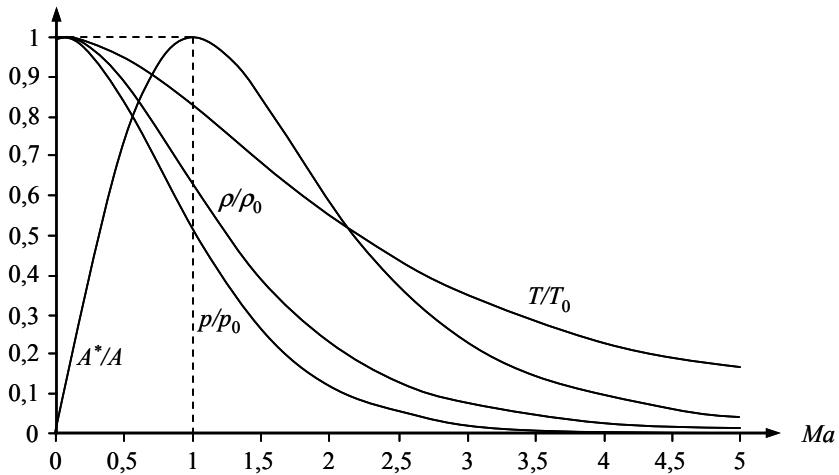


Abb. 7.24: Zustandsgrößen als Funktion der Machzahl für ein ideales Gas ( $\kappa = 1,4$ ).

Wird der Strömungsvorgang nach den getroffenen Annahmen als reversibel und adiabat betrachtet, folgt aus der Isentropenbeziehung für ein ideales Gas

$$\frac{p_0}{p} = \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2 \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (7.89)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2 \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (7.90)$$

Der Verlauf dieser Verhältnisse für ein ideales Gas mit  $\kappa = 1,4$  ist in Abhängigkeit von der lokalen Machzahl in Abb. 7.24. gezeigt.

Uns interessiert natürlich auch der Zustand, an welchem lokal gerade Schallgeschwindigkeit vorliegt, d.h. die lokale Machzahl gerade  $Ma = 1$  ist. Dieser Zustand wird als „**kritischer Zustand**“ und die dort vorliegenden Zustandsgrößen werden als „**kritische Größen**“ bezeichnet. Diesen Größen ordnen wir den Hochindex „\*“ zu. Aus den Gln. (7.87, 7.88) ergibt sich mit  $Ma = 1$

$$\frac{T^*}{T_0} = \frac{2}{\kappa+1}, \quad \frac{p^*}{p_0} = \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}, \quad \frac{\rho^*}{\rho_0} = \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (7.91)$$

Für  $\kappa = 1,4$  (z.B. Luft als ideales Gas) erhält man aus Gl. (7.91) die Zahlenwerte

$$\frac{T^*}{T_0} = 0,833, \quad \frac{p^*}{p_0} = 0,528, \quad \frac{\rho^*}{\rho_0} = 0,634 \quad (7.92)$$

Wenn das Druckverhältnis  $p/p_0$  in einer Strömung den kritischen Wert  $p^*/p_0$  unterschreitet, so kann an diesem Ort Überschallströmung vorliegen. Dieser Zu-

stand lässt sich jedoch, wie bereits beschrieben, nicht mit einer beliebigen Düsengeometrie erreichen, da bei der adiabaten Strömung mit einer Geschwindigkeitsänderung auch immer eine Dichteänderung verbunden ist. Betrachtet man die lokale Stromdichte ( $\rho c$ ) und bezieht sie auf den kritischen Zustand, so folgt aus der Massenerhaltung

$$\dot{m} = \rho c A = \rho^* c^* A^* = \rho^* c_s^* A^* \quad (7.93)$$

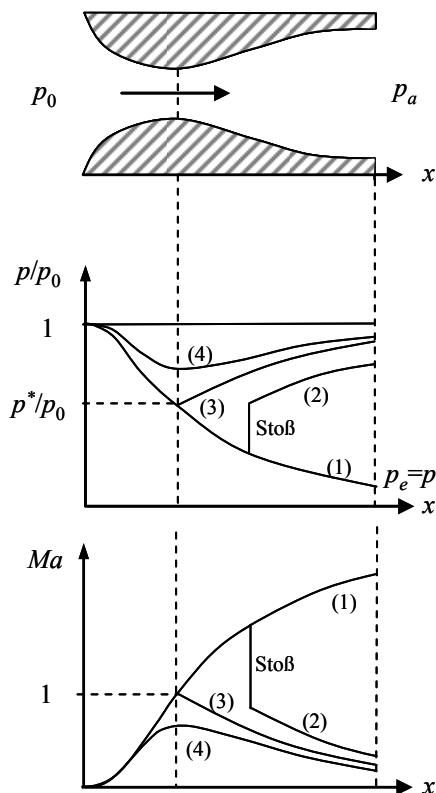
wobei  $A^*$  den „kritischen Querschnitt“ und  $c_s^*$  die Schallgeschwindigkeit in diesem Querschnitt bezeichnet. Dies ist der Querschnitt, in welchem die Strömungsgeschwindigkeit gerade die entsprechende Schallgeschwindigkeit ( $c^* = c_s^*$ ) erreicht, die lokale Machzahl also gleich eins ist. Das Verhältnis

$$\frac{A}{A^*} = \frac{\rho^* c^*}{\rho c} = \frac{\rho^*}{\rho_0} \frac{\rho_0}{\rho} \frac{c_s^*}{c} \quad (7.94)$$

kennzeichnet den Verlauf des lokalen Strömungsquerschnitts im Vergleich zum kritischen Querschnitt. Mit den Gln. (7.89, 7.90) kann dieses Verhältnis für ein ideales Gas in Abhängigkeit von der lokalen Machzahl angegeben werden

$$\left( \frac{A}{A^*} \right)^2 = \frac{1}{Ma^2} \left\{ \frac{2}{\kappa+1} \left( 1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2 \right) \right\}^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \quad (7.95)$$

Dieser Verlauf ist ebenfalls in Abb. 7.24 dargestellt. Hier zeigt sich wiederum, dass zum Erreichen einer Überschallströmung die Querschnittsfläche der Düse nach dem kritischen Querschnitt ( $A^*$ ) zunehmen muss, d.h.  $A^*/A$  muss kleiner als eins sein. Durch die gegebenen Beziehungen wird der statische Druck  $p_e$  am Ende eines Kanals mit einer Lavaldüse formal festgeschrieben. Entspricht dieser Druck nicht dem Außendruck  $p_a$ , so werden sich unterschiedliche Zustände einstellen. In Abb. 7.25 sind verschiedene Druckverläufe für die Strömung in einer Lavaldüse dargestellt. Für den oberen Fall in Abb. 7.23 (Schalldurchgang im engsten Querschnitt) und mit  $p_e = p_a$  stellt sich der Druckverlauf nach Kurve (1) ein. Der Enddruck  $p_e$  ist genau dem Außendruck  $p_a$  angepasst. Erhöhen wir nun den Außen druck, so muss sich die Überschallströmung mit Druckänderung auf kleinstem Raum an diese Bedingungen anpassen. Dies geschieht durch einen so genannten **Verdichtungsstoß**, bei dem sich die Entropie erhöht. Das Gas wird daher im Verdichtungsstoß nicht isentrop komprimiert. Nach dem Verdichtungsstoß ist die Strömung im Unterschall und wird mit einem entsprechenden kontinuierlichen Druckanstieg weiter verzögert (Kurve (2)). Bei weiterer Erhöhung des Außendrucks wandert der Verdichtungsstoß weiter in die Düse hinein und wird dabei schwächer (kleinerer Drucksprung). Wird dabei der engste Querschnitt erreicht, so ist die Stärke des Verdichtungsstoßes und damit der Drucksprung auf null abgeklungen und es herrscht überall Unterschallströmung (Kurve (3)). Ist der Außen druck so groß, dass an keiner Position das kritische Druckverhältnis (Gl. (7.91)) überhaupt erreicht wird, verläuft die Strömung überall im Unterschall (Kurve (4)) und mittlerer Fall in Abb. 7.23).



**Abb. 7.25:** Druck- und Machzahlverlauf bei der Durchströmung einer Lavaldüse bei verschiedenen Gegendräcken.

### 7.3.3 Zustandsänderungen über einen Verdichtungsstoß

Wir haben gesehen, dass Verdichtungsstöße nur in Überschallströmungen auftreten können. Über eine vernachlässigbar kleine Strecke hinweg (Stoßdicke in der Größenordnung von einigen Moleküldurchmessern) verändern sich die Werte von Druck, Temperatur und Dichte nahezu sprunghaft, wobei sich die Geschwindigkeit verringert. Damit kann ein Verdichtungsstoß für unsere Betrachtungen als Unstetigkeit in den Zustandsgrößen angesehen werden. Hier soll nur der **gerade** oder **senkrechte Verdichtungsstoß** (Abb. 7.26) betrachtet werden, bei dem die Stoßfront und die Geschwindigkeitsrichtung senkrecht zueinander stehen. In diesem Fall geht die Überschallströmung irreversibel in eine Unterschallströmung über. Allgemeinere Stoßvorgänge sind z.B. in Oswatitsch (1952) oder Shapiro (1953) beschrieben.

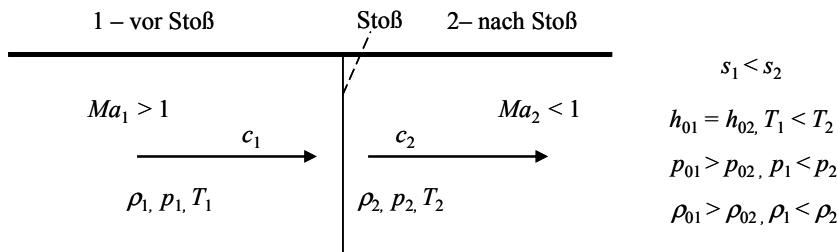


Abb. 7.26: Zustandsänderungen über den senkrechten Verdichtungsstoß.

Da der Stoß vernachlässigbar dünn ist, kann kein Wärmeaustausch mit der Berandung stattfinden und die Zustandsänderung kann wiederum als adiabat betrachtet werden. Damit gilt für die Totalenthalpie  $h_{01} = h_{02}$ . Bei einer adiabaten, *irreversiblen* Zustandsänderung steigt die Entropie an ( $s_1 < s_2$ ) und der Totaldruck nimmt ab ( $p_{01} > p_{02}$ ). Der statische Druck und die statische Dichte steigen dagegen über den Stoß an, wodurch sich die Bezeichnung „Verdichtungsstoß“ erklärt.

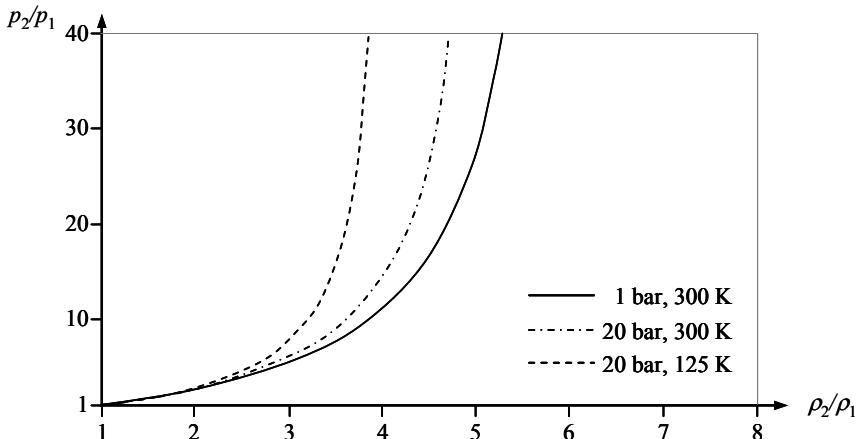
Die Entstehung eines Verdichtungsstoßes kann mit der vereinfachten Betrachtung zur Schallgeschwindigkeit verknüpft werden. Betrachten wir wiederum einen beweglichen Kolben in einem Kanal, jetzt aber den Fall, dass der Kolben mehrfach ruckartig bewegt wird, so werden wir aufeinanderfolgende Druckwellen endlicher Stärke beobachten. Nachfolgende Druckwellen breiten sich dabei schneller aus, da das zunächst ruhende Gas durch die vorangegangenen Druckwellen bereits verdichtet und damit bei adiabaten Bedingungen schon erwärmt wurde (höhere Schallgeschwindigkeit). Die Druckwellen höherer Geschwindigkeit holen nun die Druckwellen geringerer Geschwindigkeit ein, wobei ein Überholen nicht möglich ist. Es entsteht eine Wellenfront, in welcher sich die Zustandsgrößen über eine vernachlässigbar kleine Strecke hinweg deutlich ändern. In einer Überschallströmung bewegt sich eine derartige Wellenfront mit einer Geschwindigkeit fort, die größer ist als die Schallgeschwindigkeit des ruhenden Gases. Der Druckanstieg an der Wellenfront ist nicht mehr klein gegenüber dem absoluten Druck des Gases und die Wellenfront stellt eine so genannte Stoßwelle dar. Betrachtet man diese Stoßwelle wiederum in einem mitbewegten Koordinatensystem als „stationäre Stoßwelle“, so kann der Vorgang als ruhender Verdichtungsstoß (Abb. 7.26) analysiert werden. Mit Hilfe der Erhaltungsgleichungen können die Strömungs- und Zustandsgrößen nach dem Stoß aus denen vor dem Stoß berechnet werden. Aus den Erhaltungssätzen für Masse (Gl. (7.63)), Impuls (Gl. (7.66)) und Energie (Gl. (7.83)) folgt für den geraden Stoß

$$\begin{aligned} \rho_1 c_1 &= \rho_2 c_2 \\ \rho_1 c_1^2 + p_1 &= \rho_2 c_2^2 + p_2 \\ h_1 + \frac{c_1^2}{2} &= h_2 + \frac{c_2^2}{2} \end{aligned} \tag{7.96}$$

Kennt man für das betrachtete Fluid die kalorische Zustandsgleichung  $h = h(p, \rho)$ , so lassen sich aus Gl. (7.96) die Größen nach dem Stoß ( $p_2$ ,  $\rho_2$ ,  $c_2$ ) aus den Größen vor dem Stoß ( $p_1$ ,  $\rho_1$ ,  $c_1$ ) ermitteln. Die Temperatur folgt aus der thermischen Zustandsgleichung. Eliminiert man aus diesen Beziehungen die Geschwindigkeiten, ergibt sich eine Beziehung für die thermodynamischen Zustandsgrößen vor und nach dem Stoß

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} (p_2 - p_1) \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) = (p_2 - p_1) \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2) \quad (7.97)$$

Die Enthalpiedifferenz über dem Stoß entspricht also der Druckdifferenz mal dem mittleren spezifischen Volumen. Die Beziehung (7.97) wird als **Hugoniot-Gleichung** bezeichnet (benannt nach dem französischen Ingenieur P. Hugoniot (1851-1887)) und gilt für beliebige Stoffe. Die beschriebene Ermittlung der Zustandsgrößen nach dem Stoß erfordert im Allgemeinen eine iterative Lösung unter Verwendung von tabellierten Stoffdaten. Für ein van der Waals-Gas lässt sich eine iterativ zu lösende implizite Gleichung ableiten, welche im Anhang C beschrieben ist. Nach der Bestimmung aller Parameter können wir dann für verschiedene Anströmgeschwindigkeiten z.B. das Druckverhältnis  $p_2/p_1$  über dem Dichteverhältnis  $\rho_2/\rho_1$  auftragen. Diese Darstellung wird **Hugoniotkurve** genannt. In Abb. 7.27 ist dieser Zusammenhang für ein van der Waals-Gas ( $p_k = 33,9$  bar,  $T_k = 126,2$  K,  $c_v = 744,8$  J/(kg K),  $R = 296,8$  J/(kg K),  $a = 174,6$  Pa m<sup>6</sup>/kg<sup>2</sup>,  $b = 0,00138$  m<sup>3</sup>/kg) für verschiedene Zustandsbedingungen gezeigt. Jeder Punkt der Kurve entspricht dabei einer bestimmten Stoßwellengeschwindigkeit (Machzahl). Im Vergleich zu Umgebungsbedingungen ( $p = 1$  bar,  $T = 300$  K) ändern sich die Stoßparameter bei höherem Druck (z.B.  $p = 20$  bar,  $T = 300$  K) und zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt (z.B.  $p = 20$  bar,  $T = 125$  K) deutlich.



**Abb. 7.27:** Hugoniotkurve für ein van der Waals-Gas bei verschiedenen Zustandsbedingungen ( $p_1, T_1$ ).

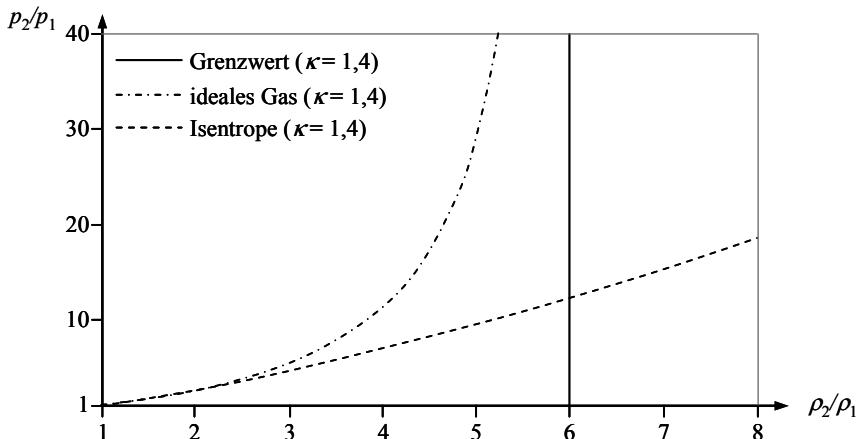


Abb. 7.28: Hugoniotkurve und Isentrope für ein zweiatomiges ideales Gas.

Für ein kalorisch ideales Gas lassen sich hingegen wiederum einfache geschlossene Beziehungen angeben. Mit

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) = \frac{\kappa}{\kappa-1} \left( \frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) \quad (7.98)$$

erhält man aus Gl. (7.96) einen Zusammenhang zwischen dem Druck- und dem Dichteverhältnis über einen senkrechten Stoß

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{\rho_2}{\rho_1} - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} - \frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad \text{oder} \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\kappa+1)(p_2/p_1) + (\kappa-1)}{(\kappa-1)(p_2/p_1) + (\kappa+1)} \quad (7.99)$$

Die Darstellung dieser Gleichung ist für ein ideales zweiatomiges Gas ( $\kappa=1,4$ ) in Abb. 7.28 gezeigt. Aus dem Vergleich von Abbn. 7.27 und 7.28 erkennen wir, dass das betrachtete van der Waals-Gas (wie die meisten Gase) bei Umgebungsbedingungen recht gut als ideales Gas angenähert werden kann. Dies ist nicht der Fall bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen. Für ein ideales Gas geht das Druckverhältnis nach Gl. (7.99) für  $\rho_2/\rho_1 \rightarrow (\kappa+1)/(\kappa-1)$  gegen unendlich. Noch größere Werte für das Dichteverhältnis würden zu unphysikalischen negativen Druckverhältnissen führen. Somit stellt der Wert  $(\kappa+1)/(\kappa-1)$  die physikalische Grenze für das maximal erreichbare Dichteverhältnis dar. Für ein zweiatomiges Gas mit  $\kappa=1,4$  erhält man daraus  $(\rho_2/\rho_1)_{max} = 6$ , wie in Abb. 7.28 gezeigt. In Abb. 7.28 ist zusätzlich noch der Verlauf für eine reversibel adiabate (isentrope) Zustandsänderung gezeigt, d.h.  $p_2/p = (\rho_2/\rho_1)^\kappa$ . Diese Beziehung nähert sich der Hugoniotkurve für schwache Stöße (kleine Druck- und Dichteverhältnisse) an. Für

den Grenzfall  $\rho_2/\rho_1 \rightarrow 1$  und damit  $p_2/p_1 \rightarrow 1$  sind die Funktionswerte und die ersten beiden Ableitungen der Hugoniotkurve und der Isentropen identisch.

Mit den Erhaltungsgleichungen (7.96), der Gl. (7.97), und der Beziehung für die Schallgeschwindigkeit (Gl. (7.78)) lassen sich die Verhältnisse der Zustandsgrößen vor und nach dem Stoß für ein ideales Gas so darstellen, dass sie nur von der Anströmmachzahl  $Ma_1 = c_1/c_{S1}$  und dem Isentropenexponenten  $\kappa$  abhängen. Die damit erhaltenen Gleichungen werden als **Stoßbeziehungen für ein ideales Gas** bezeichnet und erlauben eine einfache Ermittlung der Änderungen der Zustandsgrößen für diesen Fall. Diese sollen hier als Ergebnis angegeben werden

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\kappa Ma_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (7.100)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\kappa + 1)Ma_1^2}{2 + (\kappa - 1)Ma_1^2} \quad (7.101)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{[2\kappa Ma_1^2 - (\kappa - 1)][2 + (\kappa - 1)Ma_1^2]}{(\kappa + 1)^2 Ma_1^2} \quad (7.102)$$

Aus Gl. (7.101) erkennt man, dass der Grenzfall  $\rho_2/\rho_1 \rightarrow (\kappa + 1)/(\kappa - 1)$  einer Situation mit unendlich großer Anströmmachzahl  $Ma_1$  entspricht. Mit den ermittelten Zustandsgrößen nach dem Stoß können wir nun auch die Machzahl nach dem Stoß  $Ma_2 = c_2/c_{S2}$  bestimmen

$$Ma_2^2 = \frac{(\kappa - 1)(Ma_1^2 - 1) + (\kappa + 1)}{2\kappa(Ma_1^2 - 1) + (\kappa + 1)} \quad (7.103)$$

Abschließend wollen wir noch die Entropiezunahme über den Stoß betrachten. Hat man die Zustandsgrößen vor und nach dem Stoß bestimmt, können im Allgemeinen wiederum Stoffdatentabellen zur Ermittlung der Entropieänderung über den Stoß herangezogen werden. Diese basieren u.a. auf der numerischen Integration der allgemeinen thermodynamischen Beziehungen (siehe Gln. (4.15), (4.23))

$$ds = \frac{1}{T}(c_v dT + pdv) \quad \text{bzw.} \quad ds = \frac{1}{T}(c_p dT - vdp) \quad (7.104)$$

Für ein van der Waals-Gas mit konstantem,  $c_v$  lässt sich Gl. (7.104) direkt integrieren (Gl. (4.50))

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \right) \quad (4.50)$$

Für ein ideales Gas erhält man (mit  $b = 0$ )

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right), \quad s_2 - s_1 = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (4.35)$$

Wir können die Differenz der spezifischen Entropie auch über die jeweiligen Kesselzustände beschreiben, da die Strömung vor und nach dem Stoß als reversibel und adiabat angesehen wird ( $s_2 = s_{02}$ ,  $s_1 = s_{01}$ ). Da auch der Stoßvorgang als adiabat betrachtet wird ( $h_{01} = h_{02}$ ) folgt daraus für ein ideales Gas ( $T_{01} = T_{02}$ )

$$s_2 - s_1 = s_{02} - s_{01} = c_p \ln\left(\frac{T_{02}}{T_{01}}\right) - R \ln\left(\frac{p_{02}}{p_{01}}\right) = -R \ln\left(\frac{p_{02}}{p_{01}}\right) \quad (7.105)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, wie die Entropiezunahme bei dem irreversiblen Stoßvorgang mit dem Totaldruckverlust ( $p_{02} < p_{01}$ ) verbunden ist.

## 7.4 Gas-Dampf Gemische: Feuchte Luft

In Kapitel 5.1.2 haben wir schon Gemische idealer Gase kennengelernt und gesehen, dass man ein Gemisch idealer Gase ganz genauso wie ein reines ideales Gas behandeln kann, wenn man nur die thermodynamischen Stoffdaten des Gemisches verwendet. So ist z.B. trockene Luft im Wesentlichen ein Gemisch aus den zwei idealen Gaskomponenten Stickstoff (etwa 80 Vol.%) und Sauerstoff (etwa 20 Vol.%). Der Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften infolge aller anderen Komponenten, wie z.B. Kohlendioxid oder Argon, kann normalerweise vernachlässigt werden.

In diesem Abschnitt wollen wir nun unsere Betrachtungen auf sogenannte **Gas-Dampf-Gemische** erweitern, die sich von den Gemischen idealer Gase dadurch unterscheiden, dass neben den idealen Gaskomponenten noch mindestens ein Stoff im Gemisch vorliegt, der alle Aggregatzustände (fest, flüssig und dampfförmig) annehmen und die entsprechenden Phasenänderungen (Verdampfen bzw. Verdunsten, Kondensieren, Schmelzen, Gefrieren, Sublimieren und Desublimieren) durchlaufen kann. Der technisch wohl wichtigste Vertreter der Gas-Dampf-Gemische ist das Gemisch aus der idealen Gaskomponente *trockene Luft*<sup>3</sup> und der realen Komponente H<sub>2</sub>O mit den möglichen Aggregatzuständen fest (Eis), flüssig (Wasser) und gasförmig (Dampf). Es reicht jedoch für die Genauigkeitsansprüche normaler technischer Anwendungen völlig aus, den Wasserdampf als ideales Gas zu beschreiben. Bedeutende technische Anwendungen für dieses Gas-Dampf-Gemisch sind neben der Klimatechnik, die Luftkonditionierung zum einen in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM), die zum Protonentransport feuchte Luft benötigen, und zum anderen in Kaltluftklimaanlagen, deren Energieeffizienz sich durch Wassereinspritzung im Verdichter erhöht. Weiterhin ist der Prozess des Beschlagens von Fensterscheiben z.B. in Fahrzeugen zu nennen, welcher durch eine entsprechende Auslegung der Heizungs-, Lüftungs- und Klimaanlage möglichst verhindert werden soll. Der technisch relevante Temperaturbereich

<sup>3</sup> Natürlich ist trockene Luft kein Reinstoff, sondern ein Gemisch aus idealen Gasen. Der Einfachheit halber soll die trockene Luft in diesem Abschnitt aber als pseudo Reinstoff mit den entsprechenden Stoffdaten eines reinen idealen Gases behandelt werden (siehe Anhang D).

all dieser Anwendungen reicht etwa von  $-60^{\circ}\text{C}$  bis zu  $+100^{\circ}\text{C}$ . In diesem Abschnitt wollen wir uns auf die Diskussion von isobaren Prozessen bei einem Umgebungsdruck von 1 bar beschränken.

### 7.4.1 Die relevanten Konzentrationsmaße

Für Gemische muss eine vollständige Beschreibung des thermodynamischen Zustandes immer eine Angabe zur Konzentration enthalten. Einige wichtige Konzentrationsmaße, wie Massen- und Molanteil sowie Partialdruck, haben wir schon in Kapitel 5.1.2.1 kennengelernt. Zur Beschreibung von Zuständen feuchter Luft haben sich zwei Konzentrationsmaße bewährt, die im Folgenden beschrieben werden. Der **Wassergehalt**  $x$  (bitte nicht mit dem Dampfanteil verwechseln, der ebenfalls mit  $x$  bezeichnet wird) ist definiert als das Massenverhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu trockener Luft

$$x = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_L} \quad \text{mit der Dimension} \left[ \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg trockene Luft}} \right] \quad (7.106)$$

Es gilt also:  $x = 0$  für trockene Luft und  $x \rightarrow \infty$  für reines Wasser. Da  $\text{H}_2\text{O}$  im System die drei Aggregatzustände fest (Index  $E$  für Schnee oder Eis), flüssig (Index  $W$  für flüssiges Wasser) und dampfförmig (Index  $D$  für Dampf) annehmen kann, setzt sich der Wassergehalt aus drei Summanden zusammen

$$x = x_D + x_W + x_E \quad (7.107)$$

Der Summand  $x_D$  wird auch **Dampfgehalt** genannt und ist, wie wir später noch sehen werden, für ungesättigte Luft identisch mit dem Wassergehalt  $x$ . Das Konzentrationsmaß  $x$  ist sinnvoll gewählt, da sich für ein System feuchter Luft durch Wassereinspritzung oder Auskondensation sehr wohl die Wassermenge, normalerweise aber nicht die Menge der trockenen Luft ändern kann.

Das zweite wichtige Konzentrationsmaß ist die **relative Feuchte**  $\varphi$ , die definiert ist als das Verhältnis von Partialdruck des Dampfs  $p_D$  zum Dampfdruck von Wasser  $p_s$  bei der herrschenden Temperatur, der in diesem Zusammenhang auch Sättigungspartialdruck genannt wird

$$\varphi = \frac{p_D}{p_s} \quad (7.108)$$

Es gilt also:  $\varphi = 0$  für trockene Luft und  $\varphi = 1$  für gesättigte Luft, das ist feuchte Luft im Zustand mit der maximal möglichen aufnehmbaren Dampfmenge.

Der Partialdruck des Dampfes in dem Gemisch der feuchten Luft ist gemäß der Gln. (5.27) und (5.30) von Luft- und Wassermenge im System sowie Druck und Temperatur abhängig, während der Dampfdruck von reinem Wasser nach den

Gln. (4.8) oder (4.9) nur eine Funktion der Temperatur ist<sup>4</sup> (in diesem Fall die Temperatur der feuchten Luft). Das heißt, im Gegensatz zu dem Wassergehalt  $x$ , der nur durch die Luft- und Wassermengen im System festgelegt wird, ist die relative Feuchte  $\varphi$  zudem noch von Druck und Temperatur abhängig. Die beiden Konzentrationsmaße sind natürlich nicht unabhängig voneinander, sondern lassen sich wie folgt ineinander umrechnen. Nach den Gln. (5.30) und (5.31) gilt

$$p_L V = m_L R_L T \quad \text{und} \quad p_D V = m_D R_D T \quad \text{sowie} \quad p = p_L + p_D \quad (7.109)$$

Setzt man dies in die Definitionsgleichung des Wassergehalts (7.106) ein, so ergibt sich der Wassergehalt für *ungesättigte* Luft<sup>5</sup>

$$x = x_D = \frac{m_D}{m_L} = \frac{R_L}{R_D} \frac{p_D}{p_L} = \frac{R_L}{R_D} \frac{p_D}{p - p_D} = 0,622 \frac{p_D}{p - p_D} \quad (7.110)$$

Für *gesättigte* Luft gilt eine entsprechende Relation für den Sättigungsgehalt<sup>6</sup>

$$x_s = \frac{m_{D,\max}}{m_L} = 0,622 \frac{p_s}{p - p_s} \quad (7.111)$$

## 7.4.2 Die Dichte der feuchten Luft

Die Dichte der ungesättigten feuchten Luft ist der Quotient aus Gesamtmasse und Gesamtvolumen

$$\rho = \frac{m_{\text{ges}}}{V} = \frac{m_L + m_D}{V} = \frac{m_L}{V} + \frac{m_D}{V} = \rho_L + \rho_D = \frac{p_L}{R_L T} + \frac{p_D}{R_D T} \quad (7.112)$$

Mit der Bedingung nach Gl. (7.109), dass die Summe der Partialdrücke den Gesamtdruck ergeben ( $p_L = p - p_D$ ), folgt

$$\rho = \frac{p}{R_L T} - \left( \frac{1}{R_L} - \frac{1}{R_D} \right) \frac{p_D}{T} \quad (7.113)$$

<sup>4</sup> Tatsächlich ist der Sättigungsdruck in einem Gemisch nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Absolutdruck abhängig. Dieser Gemischeinfluss ist aber für die feuchte Luft nur sehr gering, so dass wir ihn hier vernachlässigen können.

<sup>5</sup> Für ungesättigte Luft ist der Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft geringer als der Dampfdruck von Wasser bei der herrschenden Temperatur  $p_D < p_s(T)$  und  $\varphi < 1$ . Die hier benötigten Stoffdaten sind dem Anhang D zu entnehmen.

<sup>6</sup> Für gerade gesättigte und übersättigte Luft ist der Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft gleich dem Dampfdruck von Wasser bei der herrschenden Temperatur  $p_D = p_s(T)$ ,  $\varphi = 1$  und  $x_s = x_s(T)$ .

Mit Hilfe einer massengewichteten spezifischen Gaskonstanten  $R_{ges}$  für das Gemisch der feuchten Luft kann man die Dichte auch direkt aus der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches berechnen

$$\rho = \frac{P}{R_{ges} T} = \frac{1+x}{R_L + x R_D} \frac{P}{T} \quad \text{mit} \quad R_{ges} = \frac{R_L + x R_D}{1+x} \quad (7.114)$$

Da das Wassermolekül leichter ist als die Moleküle von Stickstoff oder Sauerstoff, ist Wasserdampf (als ideales Gas betrachtet) pro Volumen leichter als Stickstoff und Sauerstoff. Folglich nimmt die Dichte der feuchten Luft mit steigendem Wassergehalt ab ( $R_D > R_L$ ). Feuchtere Luft steigt auf, dies ist für Kühltürme und in der Meteorologie von Bedeutung.

Für übersättigte Luft ( $x > x_s$ ) gelten die oben stehenden Gleichungen natürlich nicht mehr. Hier kann man näherungsweise mit folgender Relation rechnen

$$\rho = \frac{1+x}{R_L + x_s R_D} \frac{P}{T} \quad (7.115)$$

Hierbei berechnet sich der Gesamtwassergehalt aus der Summe der Beiträge von gesättigtem Dampf und flüssigem Wasser:  $x = x_s + x_W$ .

### 7.4.3 Die Enthalpie der feuchten Luft

Während wir für die Berechnung der Dichte der feuchten Luft die thermische Zustandsgleichung herangezogen haben, benötigen wir nun für die Beschreibung der Enthalpie der feuchten Luft die kalorische Zustandsgleichung. Hier müssen wir zuerst den **Enthalpie-Nullpunkt** festlegen. Wir wählen willkürlich den Enthalpie-Nullpunkt für trockene Luft und flüssiges Wasser bei 0 °C. Die Enthalpie ist eine extensive Zustandsgröße und lässt sich leicht aus der Summe der massengewichteten Einzelbeiträge von trockener Luft und Wasser in allen drei Aggregatzuständen berechnen. Für den eingangs genannten Temperaturbereich können die Stoffwerte in guter Näherung als konstant angenommen werden. Mit Gl. (4.31) berechnen wir die massenspezifische Enthalpie der idealen Gase trockene Luft und Wasserdampf. Für flüssiges Wasser und Eis gelten analoge Gleichungen (spez. Wärmekapazität  $c$  mal Celsius-Temperatur  $t$ ). Bedingt durch den gewählten Nullpunkt, müssen wir für die Aggregatzustände Eis und Dampf die entsprechenden Phasenübergangswärmen (Schmelzwärme  $r_E$  bzw. Verdampfungswärme  $r_D$ ) berücksichtigen. Bezogen auf 1 kg trockene Luft oder  $(1+x)$  kg feuchte Luft ergibt sich somit die folgende spezifische Enthalpie der feuchten Luft<sup>7</sup>

$$h = c_{pL} t + x_D (c_{pD} t + r_D) + x_W c_W + x_E (c_E t - r_E) \quad (7.116)$$

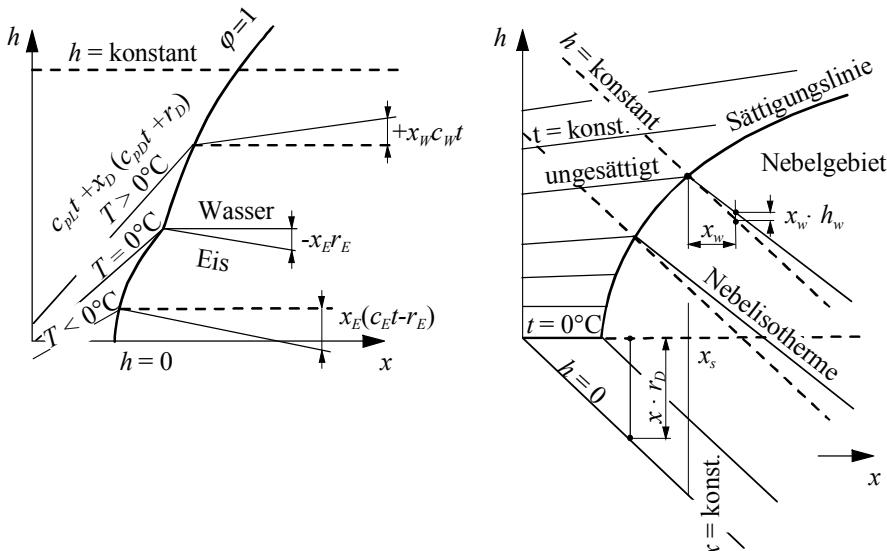
Für ungesättigte und gerade gesättigte Luft gilt:  $x_D \leq x_s$  und  $x_W = 0$  sowie  $x_E = 0$ . Steigt der Wassergehalt in der Luft über den Sättigungsgehalt hinaus an

<sup>7</sup> Die Stoffdaten sind Anhang D zu entnehmen.

bzw. wird die sogenannte **Taupunktstemperatur** unterschritten, so kondensiert für  $t \geq 0$  flüssiges Wasser in Form von feinen Nebeltröpfchen in der Luft aus. Bei tieferen Temperaturen ( $t \leq 0$ ) bilden sich feine Eis- oder Schneekristalle in der Luft. Für solche übersättigten Zustände, die im sogenannten **Nebelgebiet** liegen, gilt:  $x_D = x_s$  und  $x_W > 0$  bzw.  $x_E > 0$ . Bei genau  $0^\circ\text{C}$  können sowohl Nebeltröpfchen als auch Eiskristalle (als auch beide Aggregatzustände zusammen) in der übersättigten Luft auftreten. Wichtig für die korrekte Bestimmung der Enthalpie ist, dass der Nullpunkt der Gehalte an flüssigem Wasser und Eis jeweils bei dem Sättigungsgehalt liegt, also für  $t > 0^\circ\text{C}$ :  $x_W = x - x_s$  bzw. für  $t < 0^\circ\text{C}$ :  $x_E = x - x_s$ .

#### 7.4.4 Das $h,x$ -Diagramm nach Mollier

Um Zustände und Zustandsänderungen feuchter Luft grafisch darzustellen, verwendet man häufig das  $h,x$ -Diagramm nach Mollier, das die durch Gl. (7.116) beschriebene Enthalpie  $h$  über dem Wassergehalt  $x$  aufträgt. Das Diagramm hat zwei wesentliche Bereiche, den Bereich der ungesättigten Luft und das Nebelgebiet, welche durch die **Sättigungslinie** getrennt sind. Für die Sättigungslinie gilt  $x = x_s$ , d.h.  $\varphi = 1$ . In Abb. 7.29 ist qualitativ auf der linken Seite ein **geradwinkliges** und auf der rechten Seite ein **schiefwinkliges**  $h,x$ -Diagramm dargestellt. Ein quantitatives schiefwinkliges  $h,x$ -Diagramm findet man im Anhang E.



**Abb. 7.29:** Grundsätzlicher Aufbau eines geradwinkligen (links) und eines schiefwinkligen (rechts)  $h,x$ -Diagramms nach Mollier.

Gemäß Gl. (7.116) sind Isothermen in dieser Darstellung Geraden, deren Steigungen in den jeweiligen Gebieten gleich den Enthalpien des Wassers in den drei Aggregatzuständen sind. Im ungesättigten Gebiet ist die Steigung gleich der Dampfenthalpie  $(\partial h/\partial x)_t = h_D = c_{pD} + r_D$ , im Nebelgebiet für Temperaturen  $t \geq 0^\circ\text{C}$  gleich der Enthalpie des flüssigen Wassers  $(\partial h/\partial x)_t = h_w = c_w t$  und für Temperaturen  $t \leq 0^\circ\text{C}$  gleich der Enthalpie des Eises  $(\partial h/\partial x)_t = h_E = c_E t - r_E$ . Durch die hohe Verdampfungsenthalpie unterscheiden sich die Enthalpien von Dampf und Wasser bzw. Eis deutlich, was zu einem ausgeprägten Knick der Isothermen entlang der Sättigungslinie führt.

Da die Enthalpien temperaturabhängig sind, fächern sie sich mit steigenden Temperaturen etwas auf. Für  $0^\circ\text{C}$  kann das Wasser sowohl in Form von Nebeltröpfchen als auch in Form von Eiskristallen in der übersättigten Luft vorliegen. Für diese Temperatur gibt es also zwei Isothermen. Die Steigung der einen Isothermen (für reine Nebeltröpfchen) ist gemäß der Definition des Enthalpie-Nullpunktes gleich null. Entsprechend ist die Steigung der anderen Isothermen (für reine Eiskristalle) gleich  $-r_E$ . Treten sowohl Nebeltröpfchen als auch Eiskristalle gemeinsam auf (nasser Schnee), so liegen die Zustände zwischen diesen beiden Geraden.

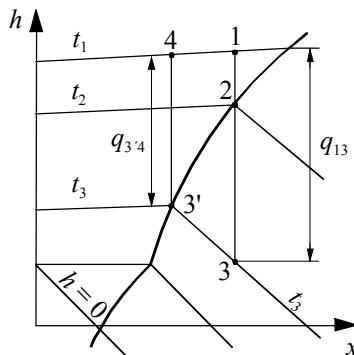
Das geradwinklige  $h,x$ -Diagramm hat den Nachteil, dass das technisch wichtige ungesättigte Gebiet nur einen relativ schmalen Streifen des gesamten Diagramms ausmacht. Durch eine schiefwinklige Darstellung gelingt es, diesen Bereich weiter auszuweiten. Dies wird dadurch erreicht, dass die Isotherme für  $0^\circ\text{C}$  im ungesättigten Gebiet so nach unten verschoben wird, dass sie horizontal verläuft. Dies bedeutet, dass jeder Punkt des gesamten Diagramms um den Betrag  $xr_D$  vertikal nach unten verschoben wird. Linien konstanter Enthalpie verlaufen dann, parallel zur Nebel(tröpfchen)isotherme für  $0^\circ\text{C}$ , von links oben nach rechts unten, wie in Abb. 7.29 (rechts) zu sehen ist.

Infolge der druckunabhängigen Enthalpie ist das ungesättigte Gebiet auch für andere Drücke gültig, lediglich die Sättigungslinie, d.h. der Knick in den Isothermen, verschiebt sich, da der Partialdruck natürlich druckabhängig ist. Mit sinkendem Druck verschiebt sich die Sättigungslinie nach rechts, wie man auch in dem  $h,x$ -Diagramm im Anhang E sehen kann.

## 7.4.5 Die wichtigsten Zustandsänderungen feuchter Luft

### 7.4.5.1 Die Wärmeübertragung

Führt man ungesättigter feuchter Luft Wärme zu, so erhöhen sich Temperatur und Enthalpie, wie wir es von dem Verhalten idealer Gase gewohnt sind. Der Wassergehalt bleibt konstant und die relative Feuchte verringert sich entsprechend der Temperaturerhöhung.

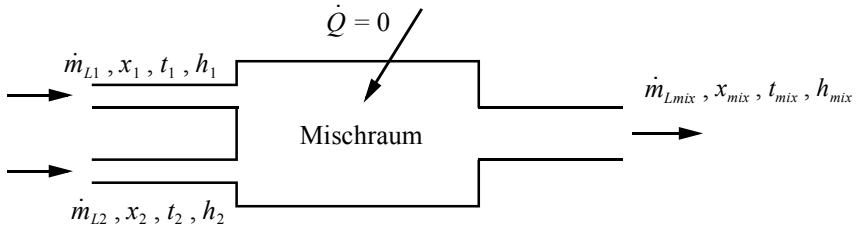


**Abb. 7.30:** Wärmeabfuhr mit Entfeuchtung, Taupunkt.

Das Gleiche gilt auch in umgekehrter Richtung für eine Wärmeabfuhr. Jedoch nur bis zu der Stelle, wo die Sättigungslinie bzw. der Taupunkt erreicht wird (Punkt 2 in Abb. 7.30). Entzieht man weiter Wärme, so kondensiert Wasser aus und es bilden sich feine Nebeltröpfchen. Der Zustand wandert senkrecht nach unten ins Nebelgebiet. Aus dem einphasigen Zustand der ungesättigten feuchten Luft ist jetzt ein zweiphasiger Zustand aus gasförmiger gesättigter Luft (mit  $\varphi = 1$ ) und flüssigem Wasser (mit  $x \rightarrow \infty$ ) geworden. Führt man vom Zustand 1 in Abb. 7.30 beginnend insgesamt die spezifische Wärme  $q_{13} = h_3 - h_1$  ab, so ergibt sich der zweiphasige Zustand 3, wenn das Wasser in Form von feinen Nebeltröpfchen in dem Luftvolumen verbleibt. Scheidet man jedoch das auskondensierte Wasser an kalten (Wärmeübertrager-)Oberflächen ab und entzieht es dem Volumen, dann bleibt gerade gesättigte Luft des Zustands 3' zurück. Die abgeschiedene Wassermenge ist dann gleich dem Gehalt des flüssigen Wassers des (gedachten) Zustands 3:  $x_w = x_1 - x_{3'}$ . Nach diesem Prinzip funktioniert die Luftentfeuchtung von Klimaanlagen. Heizt man, nachdem man das ausgeschiedene Wasser abgeführt hat, die verbleibende feuchte Luft wieder auf, so erreicht man in Punkt 4 wieder die ursprüngliche Temperatur ( $t_4 = t_1$ ). Die nun zugeführte Wärme  $q_{3'4} = h_4 - h_{3'}$  ist jedoch geringer als die ursprünglich abgeführte Wärme  $q_{13}$ , da die abgeschiedene Wassermasse nicht mit erwärmt werden muss. Alle isobar ausgetauschten Wärmemengen sind nach dem ersten Hauptsatz gleich Enthalpiedifferenzen, die als Strecken im  $h,x$ -Diagramm abgelesen werden können.

#### 7.4.5.2 Die Mischung ohne und mit Wärmeübertragung

Mischt man in einem adiabaten Mischraum zwei verschieden feuchte Luftströme 1 und 2, so ergibt sich ein Mischnluftstrom (Mischzustand mit dem Index  $mix$ ), wie es in Abb. 7.31 zu sehen ist.



**Abb. 7.31:** Die Mischung von zwei feuchten Luftströmen

Zur Bestimmung der drei Unbekannten des Mischzustandes: Massenstrom der trockenen Luft, Wassergehalt und Enthalpie bzw. Temperatur können wir nun drei *Bilanzen* aufstellen: die Stoffbilanz der trockenen Luft, die Stoffbilanz des Wassers und natürlich die Energiebilanz (der erste Hauptsatz).

$$\text{Trockene Luft:} \quad \dot{m}_{L1} + \dot{m}_{L2} = \dot{m}_{Lmix} \quad (7.117)$$

$$\text{Wasser:} \quad \dot{m}_{L1}x_1 + \dot{m}_{L2}x_2 = \dot{m}_{Lmix}x_{mix} \quad (7.118)$$

$$\text{Energie:} \quad \dot{m}_{L1}h_1 + \dot{m}_{L2}h_2 = \dot{m}_{Lmix}h_{mix} \quad (7.119)$$

Mit den Anteilen der beiden trockenen Luft-Zuströmen

$$l_1 = \frac{\dot{m}_{L1}}{\dot{m}_{L1} + \dot{m}_{L2}} \quad \text{und} \quad l_2 = \frac{\dot{m}_{L2}}{\dot{m}_{L1} + \dot{m}_{L2}} \quad (7.120)$$

ergibt sich

$$x_{mix} = l_1x_1 + l_2x_2 \quad (7.121)$$

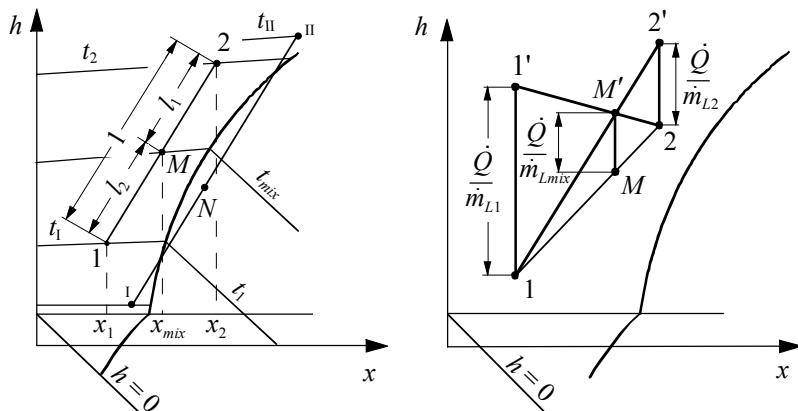
$$h_{mix} = l_1h_1 + l_2h_2 \quad (7.122)$$

Den Mischungsprozess können wir sehr gut im  $h,x$ -Diagramm darstellen, wie es auf der linken Seite von Abb. 7.32 zu sehen ist.

Mit  $l_1 + l_2 = 1$  lassen sich die Luftstromanteile umformen zu

$$l_1 = \frac{x_2 - x_{mix}}{x_2 - x_1} \quad \text{und} \quad l_2 = \frac{x_1 - x_{mix}}{x_2 - x_1} \quad (7.123)$$

Das bedeutet, dass der gesuchte Misch-Zustandspunkt (Punkt  $M$  in Abb. 7.32 links) auf einer geraden Verbindungsgeraden zwischen den Eintrittszustandpunkten 1 und 2, der **Mischungsgeraden**, liegt. Wir erhalten ihn durch Teilung der Geraden im Verhältnis  $l_1 : l_2$  (Hebelgesetz).



**Abb. 7.32:** Der Mischungsprozess (links adiabat und rechts mit Wärmezufuhr) im  $h,x$ -Diagramm.

Aus der Mischung zweier ungesättigter Luftströme kann unter bestimmten Bedingungen ein Mischzustand entstehen, der übersättigt ist, wie die Mischung der Zustände I und II zum Zustand N in Abb. 7.32 links zeigt. Ein Beispiel für solche Mischungen sind heißer und feuchter Rauch, der aus einem Schornstein in eine kalte Umgebung aufsteigt und sich mit ihr vermischt.

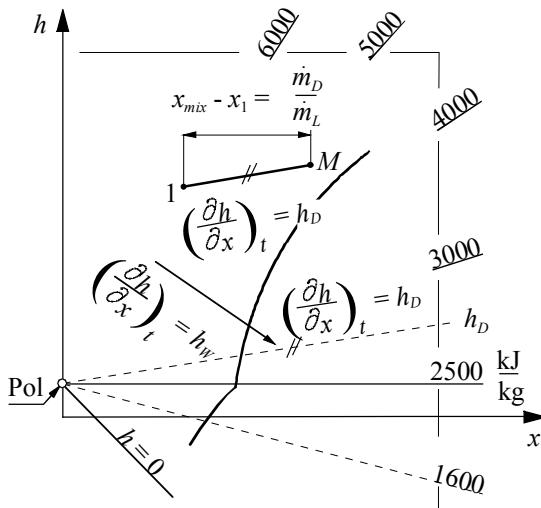
Führt man die Mischung nicht adiabat durch, sondern überträgt man während der Mischung noch einen bestimmten Wärmestrom  $\dot{Q}$ , so ist es gleichgültig, ob man diesen Wärmestrom vor der Mischung an einen der beiden Zuströme überträgt oder während oder nach der Mischung dem Mischstrom zu- bzw. abführt. Bedingt durch die unterschiedlichen Bezugs-Massenströme ergeben sich unterschiedliche spezifische Enthalpiedifferenzen infolge der Wärmeübertragung.

$$h_1 - h_1 = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{L1}}, \quad h_{2'} - h_2 = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{L2}}, \quad h_{mix'} - h_{mix} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{mix}} \quad (7.124)$$

Der endgültige Zustandpunkt  $M'$  der Mischung mit Wärmeübertragung muss aber aus Energieerhaltungsgründen natürlich immer identisch sein. Die Wärmeübertragung vor, während bzw. nach der Mischung lässt sich ebenfalls sehr schön im  $h,x$ -Diagramm darstellen, wie wir in Abb. 7.32 rechts sehen können.

#### 7.4.5.3 Die Dampf- bzw. Wassereinspritzung

Wollen wir Luft (des Zustands 1 in Abb. 7.33) befeuchten, was z.B. in einer Klimaanlage geschieht, so werden wir flüssige Wassertröpfchen oder Dampf einspritzen. Diesen Mischprozess können wir jedoch nicht so einfach, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ins  $h,x$ -Diagramm eintragen, da reines Wasser einen Wassergehalt von Unendlich besitzt ( $x \rightarrow \infty$ ). Für diesen technisch wichtigen Fall müssen wir einen anderen Weg beschreiten.



**Abb. 7.33:** Einspritzen von flüssigem Wasser bzw. Dampf.

Wir stellen wiederum eine Stoffbilanz für Wasser und eine Energiebilanz entsprechend den Gln. (7.118) und (7.119) auf, nur mit dem Unterschied, dass der zweite Zustrom in Abb. 7.31 nun aus reinem Wasser mit dem Massenstrom  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  und der auf die Wassermasse (!) bezogenen spezifischen Enthalpie  $h_{\text{H}_2\text{O}}$  (mit der Dimension [ $\text{kJ/kg H}_2\text{O}$ ]) besteht. Natürlich ist hier der trockene Luftstrom des Mischungszustandes gleich dem trockenen Luftstrom des Zustromes 1.

$$\text{Wasser:} \quad \dot{m}_{L1}x_1 + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{L1}x_{\text{mix}} \quad (7.125)$$

$$\text{Energie:} \quad \dot{m}_{L1}h_1 + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}h_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{L1}h_{\text{mix}} \quad (7.126)$$

Aus diesen beiden Gleichungen können wir den Wassermassenstrom eliminieren und nach der Wasserenthalpie auflösen

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{h_{\text{mix}} - h_1}{x_{\text{mix}} - x_1} = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_t \quad (7.127)$$

Der rechte Teil dieser Gleichung gilt streng genommen natürlich nur für infinitesimal kleine Wassereinspritzmengen. Er liefert uns aber ein wichtiges Resultat. Obwohl wir den Zustand des Wassers, das einem feuchten Luftstrom des Zustandes 1 zugemischt wird, nicht in das  $h,x$ -Diagramm eintragen können, ist es doch möglich, die Richtung dieser Zustandsänderung zu bestimmen. Die Zustandsänderung einer Wassereinspritzung bewegt sich im  $h,x$ -Diagramm entlang einer Geraden mit der Steigung der Wasserenthalpie. Der Mischzustand  $M$  ergibt sich dann grafisch einfach durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit der Vertikalen, die durch die insgesamt zugeführte Wassermenge bestimmt ist  $x_{\text{mix}} - x_1 = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} / \dot{m}_{L1}$ ,

wie in Abb. 7.33 zu sehen ist. Um die Steigung der Wassereinspritzgeraden leichter in einem schiefwinkligen  $h,x$ -Diagramm eintragen zu können, ist es mit einem **Randmaßstab** versehen, der ebenfalls in Abb. 7.33. dargestellt ist. Von dem **Pol** aus ziehen wir eine Gerade zu der Markierung des Randmaßstabs mit dem Enthalpiewert des eingespritzten Wassers. Für flüssiges Wasser ergeben sich Geraden, die wegen der geringen Enthalpie von links oben nach rechts unten verlaufen. Bei einer Dampfeinspritzung, die bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Dampfenthalpie von  $2500\text{ [kJ/kg H}_2\text{O]}$  erfolgt, verläuft die Gerade natürlich horizontal. Höhere Dampfenthalpien ergeben leicht nach rechts oben ansteigende Geraden. Haben wir die Steigung der Geraden auf diese Weise bestimmt, müssen wir sie nur noch parallel in den Zustandspunkt 1 der zuströmenden Luft verschieben (siehe Abb. 7.33).

#### 7.4.5.4 Der Verdunstungsvorgang

Eine besondere Form der Wassereinspritzung ist die Verdunstung (Verdampfung bei Partialdruck). Infolge der Verdunstung wird die Luft unmittelbar über der Wasseroberfläche Wasser aufnehmen und eine Zustandsänderung entlang einer Wassereinspritzgeraden mit der Steigung der Enthalpie des verdunstenden Wassers durchführen. Der Wassermenge, an dessen Oberfläche der Verdunstungsvorgang stattfindet, wird durch die Verdunstung Energie entzogen, was eine Temperaturabsenkung zur Folge hat. Gleichzeitig wird dem Wasser aber durch die auftretende Temperaturdifferenz konvektiv Wärme zugeführt. Wir stellen uns nun die Frage, welche Endtemperatur das Wasser annehmen wird, an dessen Oberfläche die Verdunstung auftritt, wenn der Zustand der Luft, die sich in angemessenem Abstand über der Wasseroberfläche befindet, unverändert bleiben soll. Gesucht ist also z.B. die Wassertemperatur eines Freibads, über das Wind einer bestimmten Temperatur und Feuchte weht. Da die genaue analytische Lösung dieses Problems recht komplex ist, wollen wir uns hier auf eine mehr qualitative Beschreibungsweise der grundsätzlich auftretenden Phänomene beschränken.

Luft des fest vorgegebenen Zustands 1 ( $t_1, x_1$ ) streicht über eine Wasseroberfläche, wie in Abb. 7.34 links zu sehen ist. Dabei mischen sich Luftballen des Zustands 1 mit Luftballen, die sich kurz vorher noch direkt über der Wasseroberfläche befanden und daher einen gesättigten Luftzustand 2 ( $\varphi_2 = 1$ ) besitzen. Der sich einstellende Mischzustand 3 liegt auf der Mischgeraden zwischen 1 und 2, wie in Abb. 7.34 rechts zu sehen ist. Ein Luftballen des Zustands 3 wird sich nun wieder zurück zur Wasseroberfläche bewegen und dort eine Weile verharren. Der unmittelbare Kontakt mit der Wasseroberfläche führt zur Verdunstung, was eine Zustandsänderung in Richtung der Sättigungslinie entlang der Wassereinspritz- bzw. Verdunstungsgeraden mit der Steigung der Wassenthalpie zur Folge hat.

Nach kurzer Zeit wird der Luftballen den gesättigten Zustand 2' erreichen. Nachdem der Luftballen wieder die Wasseroberfläche verlassen hat, wird er sich mit Luft des Zustands 1 vermischen und es wird ein Zustand 3' entstehen, worauf wiederum an der Wasseroberfläche durch Wasseraufnahme ein Zustand 2'' folgt.

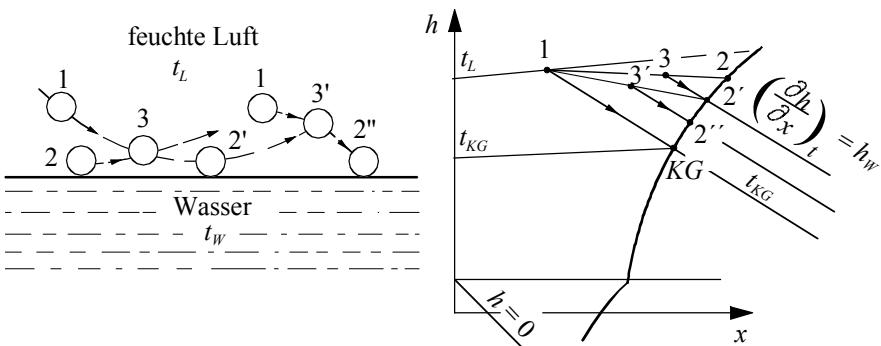


Abb. 7.34: Der Verdunstungsvorgang im  $h,x$ -Diagramm.

Der stationäre Endzustand wird dann erreicht, wenn die Mischgerade und die Verdunstungsgerade parallel verlaufen. Beide Geraden fallen dann aufeinander und bilden die Verlängerung einer Nebelisothermen, die im Punkt  **$KG$** , der **Kühlgrenze** des Zustands 1, die Sättigungslinie schneidet und die in der Verlängerung durch den Zustandspunkt 1 geht (siehe ebenfalls Abb. 7.34 rechts). Mit anderen Worten: die beiden physikalischen Effekte Mischung (konvektiver einphasiger Wärmetransport) und Verdunstung (Wärme- und Stofftransport mit Phasenwechsel) legen die stationäre Endtemperatur des Wassers fest, die wir **Kühlgrenztemperatur** nennen. Der Effekt, dass Wasser sich abkühlt, wenn (ungesättigte) Luft darüber weht, wurde schon in der Antike zur Kühlung, z.B. von Wein, ausgenutzt.

Streicht ein Luftstrom des Eintrittszustands 1 über eine Wasserfläche, dann strebt der Austrittszustand der Luft ebenfalls die Kühlgrenze  $KG$  an, d.h. die Luft kühlt sich ab. Nach diesem Prinzip funktionieren ganz einfache Verdunstungskühler, die lediglich Luft durch ein feuchtes Vlies blasen.

## 7.5 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen treten auf, wenn sich Atome oder Moleküle von Komponenten (Stoffen) in einem System zu neuen Komponenten gruppieren bzw. aufteilen. Solche Umwandlungsprozesse und die Beschreibung der entstehenden Zusammensetzungen im Gleichgewichtszustand sollen uns nun beschäftigen. Da bei chemischen Reaktionen die Vorgänge oftmals innerhalb eines Systems stattfinden, betrachten wir im Folgenden geschlossene Systeme. Bei einem geschlossenen System findet kein Stofftransport über die Systemgrenzen hinweg statt. Der Anteil jeder Komponente innerhalb des Systems kann sich somit nur durch die Umwandlung einer anderen Komponente im System verändern.

Jedoch kann, wie in Kapitel 3 bereits erwähnt wurde, eine chemische Reaktion von bestimmten Ausgangsstoffen zu bestimmten Endstoffen durch einen Vergleichsvorgang mit Stoffaustausch, bei dem die Ausgangsstoffe aus dem System entnommen und die Endstoffe dem System zugeführt werden, dargestellt werden.

Betrachten wir ein System aus verschiedenen Gasen, welche miteinander reagieren und somit eine neue Verbindung bilden können. Beispielhaft wollen wir ein System bestehend aus Stickstoff ( $N_2$ ) und Wasserstoff ( $H_2$ ) heranziehen. Diese beiden Komponenten können zur Komponente Ammoniak ( $NH_3$ ) reagieren



Andererseits kann Ammoniak auch in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen, so dass eine Reaktion prinzipiell immer in beide Richtungen (Hin- und Rückreaktion) verläuft. Dies wird durch den Doppelpfeil in Gl. (7.128) veranschaulicht. Wir bezeichnen dabei die Komponenten auf der linken Seite von Gl. (7.128) als Ausgangsstoffe (**Edukte**) und die Komponenten auf der rechten Seite als Endstoffe (**Produkte**), wobei sich dies natürlich auf die jeweilig betrachtete Reaktionsgleichung bezieht. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen nehmen mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Teilchen zu. Da Hin- und Rückreaktion gleichzeitig ablaufen und einander entgegen wirken, werden bei fortschreitender Hinreaktion immer mehr Teilchen der Reaktionsprodukte (z.B.  $NH_3$ ) vorliegen, die dann für eine Rückreaktion zur Verfügung stehen. Irgendwann wird nun ein Zustand erreicht, bei dem die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion ist. Dieser Zustand wird **chemisches Gleichgewicht** genannt. Zur Untersuchung dieses Gleichgewichtszustandes verwenden wir statt Gl. (7.128) die mathematische Form



oder als verallgemeinerte **stöchiometrische Beziehung**

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \dots + \nu_i B_i + \dots + \nu_K B_K = \sum_{k=1}^K \nu_k B_k = 0 \quad (7.130)$$

Hierin beschreiben die  $B_i$  den jeweiligen Stoff und die  $\nu_i$  die Molzahl dieses Stoffes innerhalb der Reaktion. Die  $\nu_i$  werden als **stöchiometrische Koeffizienten** bezeichnet.

Die Tatsache, dass der Umsatz einer Komponente in einem geschlossenen System immer einen äquivalenten Umsatz der anderen Komponenten erfordert, kann durch die Gleichheit der Änderungen der jeweiligen Molzahlen bezogen auf die stöchiometrischen Koeffizienten angegeben werden

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots = \frac{dn_K}{\nu_K} = \text{konstant} = d\lambda \quad (7.131)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die **Reaktionslaufzahl**. Diese kann so normiert werden, dass sie den Wert „0“ annimmt, wenn nur Ausgangsstoffe vorliegen und den Wert „1“, wenn die Ausgangsstoffe vollständig umgesetzt wurden. Chemische Reaktionen laufen also im Allgemeinen nicht vollständig ab und jede chemische Reaktion hat eine Gleichgewichtslage, welche von den Zustandsgrößen und dem betrachteten Reaktionsgemisch abhängt. Der jeweiligen Gleichgewichtslage ist ein bestimmter Wert der Reaktionslaufzahl zugeordnet.

Es stellt sich nun die Frage, wie wir die Lage des Gleichgewichtes und damit die Anteile der beteiligten Komponenten in Abhängigkeit der Zustandsgrößen festlegen können. Dieser Frage soll im Folgenden nachgegangen werden. Dabei ist der Gleichgewichtszustand kein Ruhezustand. Als Beobachter stellen wir im Gleichgewicht keine makroskopischen Änderungen fest, d.h. der Anteil der einzelnen Komponenten erscheint unveränderlich. Dies kommt aber nur daher, dass im Gleichgewicht die Hinreaktion genauso schnell verläuft wie die entsprechende Rückreaktion, so dass genauso viele Teilchen der Produkte gebildet werden, wie wieder in die Edukte zerfallen. Man bezeichnet diesen Zustand daher auch als dynamisches Gleichgewicht. Hier interessieren uns jedoch nicht die genaue Darstellung der einzelnen Reaktionsvorgänge oder deren Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese Betrachtungen werden in der Kinetik der chemischen Reaktionen durchgeführt (z.B. Warnatz u.a. (1999)). Für die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes ist eine detaillierte Kenntnis über die Vorgänge bis zum Erreichen des Gleichgewichtes und im Gleichgewichtszustand nicht notwendig.

### 7.5.1 Chemisches Gleichgewicht - Massenwirkungsgesetz

Das in Kapitel 3 eingeführte chemische Potenzial

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j \neq n_i} = \mu_i(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.36)$$

ist eine intensive Zustandsgröße. Liegt ein Unterschied im chemischen Potenzial für einen Stoff vor, so gibt es eine treibende Kraft für einen Stoffaustausch. So wird ein System bei gegebener Temperatur und Druck mit einer höheren Teilchenkonzentration ein höheres chemisches Potenzial haben als ein System mit einer kleineren Teilchenkonzentration bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Das chemische Potenzial lässt sich nach Gln. (3.60), (3.65) und (3.70) auch mit den thermodynamischen Potenzialen Enthalpie ( $H$ ), freie Energie ( $F$ ) und freie Enthalpie ( $G$ ) in Zusammenhang setzen

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} \quad (7.132)$$

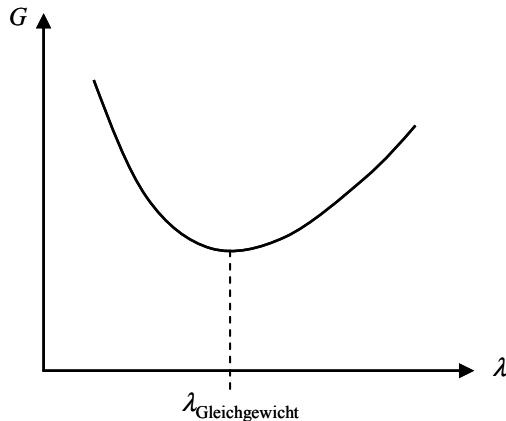
Die thermodynamischen Potenziale nehmen für gegebene Bedingungen bei geschlossenen Systemen im Gleichgewicht ein Minimum an. Betrachten wir z.B. eine Reaktion, die bei konstantem Druck ( $dp = 0$ ) und konstanter Temperatur ( $dT = 0$ ) abläuft, so gilt für die Änderung der freien Enthalpie nach Gl. (3.66)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k = \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (7.133)$$

und mit  $dG = 0$  sowie Gl. (7.131) folgt

$$\sum_{k=1}^K \mu_k d n_k = \sum_{k=1}^K \mu_k (\nu_k d \lambda) = \sum_{k=1}^K \mu_k v_k = 0 \quad (7.134)$$

als Bedingung für das chemische Gleichgewicht. Die gleiche Aussage erhalten wir, wenn wir die anderen Fundamentalgleichungen der thermodynamischen Potenziale bezüglich ihrer Minimaleigenschaften betrachten.



**Abb. 7.35:** Freie Enthalpie als Funktion der Reaktionslaufzahl für ein reagierendes Gemisch bei  $p$  und  $T$  gleich konstant.

Abb. 7.35 zeigt schematisch den Verlauf der freien Enthalpie als Funktion der Reaktionslaufzahl bei einer isobar-isothermen Reaktion. Die Bedingung (7.134) legt somit die jeweilige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für das chemische Gleichgewicht fest.

Zur weiteren Auswertung dieses Zustandes müssen wir die chemischen Potenziale der einzelnen Komponenten und ihre Abhängigkeiten von z.B. Druck und Temperatur kennen. Hier wollen wir von der Darstellung (siehe Gl. (3.70))

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \substack{n_j \neq n_i}} = \mu_i (p, T, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (3.70)$$

ausgehen. Das chemische Potenzial  $\mu_i$  einer Komponente  $i$  in einer Mischphase hängt danach vom Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischphase ab. Die Bestimmung von  $\mu_i$  ist eine Aufgabe der chemischen Thermodynamik (z.B. Prigogine und Defay (1962), Kortüm und Lachmann (1981), Stephan und Mayinger (1999)). Wir wollen hier die grundlegenden Zusammenhänge für den Fall einer homogenen (gleich verteilten) Mischphase aus gasförmigen Komponenten betrachten.

Für einen reinen Stoff (eine Komponente) entspricht das chemische Potenzial nach (3.70) und (3.71) der molaren freien Enthalpie dieses Stoffes

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m \quad (7.135)$$

Betrachten wir für den Reinstoff die Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur noch Gl. (3.69)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (3.69)$$

so erhalten wir nach Integration von  $p^+$  bis  $p$  und mit  $G = nG_m$

$$\begin{aligned} G(p, T) &= G(p^+, T) + \int_{p^+}^p V d\tilde{p} \\ \mu(p, T) &= \mu(p^+, T) + \frac{1}{n} \int_{p^+}^p V d\tilde{p} \end{aligned} \quad (7.136)$$

Für ein *ideales Gas* mit  $pV = nR_m T$  ergibt sich daraus

$$\mu(p, T) = \mu(p^+, T) + R_m T \ln \left( \frac{p}{p^+} \right) \quad (7.137)$$

mit einem zunächst willkürlich gewählten Bezugsdruck  $p^+$ . Wählt man dafür den Standarddruck ( $p^+ = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$ ), so wird  $\mu(p^+, T)$  als **Standardpotenzial** bezeichnet und ist nur noch eine Funktion der Temperatur. Diese einfache Darstellungsweise gilt auch für ein *reales Gas*, wenn man den Einfluss der zwischenmolekularen Wechselwirkungen durch einen fiktiven Druck  $f$  erfasst. Diesen bezeichnen wir als **Fugazität** des reinen **realen Gases** und definieren ihn als

$$\mu(p, T) = \mu(p^+, T) + R_m T \ln \left( \frac{f}{p^+} \right) \quad (7.138)$$

Damit können wir die einfache mathematische Darstellung für das chemische Potenzial und die Verwendung eines Standardpotenziales auch für reale Gase beibehalten. Die Fugazität eines realen Gases muss allerdings nun für den jeweiligen realen Stoff ermittelt werden und ist im Allgemeinen eine Funktion von Druck und Temperatur. Bei hinreichend kleinem Druck verhalten sich reale Gase wie ideale Gase. Die Fugazität entspricht dann dem Gasdruck

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (7.139)$$

Sehen wir uns jetzt ein Gemisch idealer Gase (**ideales Gemisch**) beim Gemischdruck  $p$  an. Als Druck der Komponente  $i$  im Gemisch müssen wir nun (siehe (5.37)) den Partialdruck  $p_i = \psi_i p$  und für das Standardpotenzial weiterhin dasjeni-

ge der reinen Komponente betrachten. Das chemische Potenzial der Komponente  $i$  im idealen Gemisch wird also durch

$$\mu_i = \mu_{0i}(p^+, T) + R_m T \ln \left( \frac{p_i}{p^+} \right) \quad (7.140)$$

beschrieben, wobei der Index „ $0$ “ die Verwendung des chemischen Potenzials des **Reinstoffes** angibt. Mit  $p_i = \psi_i p$  erhalten wir daraus mit Gl. (7.137)

$$\mu_i = \mu_{0i}(p^+, T) + R_m T \left[ \ln \left( \frac{p}{p^+} \right) + \ln \left( \frac{p_i}{p} \right) \right] = \mu_{0i}(p, T) + R_m T \ln \psi_i \quad (7.141)$$

Das chemische Potenzial eines idealen Gases in einem idealen Gemisch unterscheidet sich also von der reinen Komponente  $i$  um den Term  $R_m T \ln \psi_i$  aufgrund der Mischung. Für einen Reinstoff ( $p_i = p$ ,  $\psi_i = 1$ ) sind beide Werte identisch.

Wenden wir uns nun wieder der Bedingung des chemischen Gleichgewichts in einem idealen Gemisch zu. Einsetzen von Gl. (7.141) in Gl. (7.134) ergibt

$$\sum_{k=1}^K \mu_k v_k = 0 = \sum_{k=1}^K \mu_{0k}(p, T) v_k + R_m T \sum_{k=1}^K v_k \ln \psi_k \quad (7.142)$$

Mit

$$\sum_{k=1}^K v_k \ln \psi_k = \sum_{k=1}^K \ln \psi_k^{v_k} = \ln \prod_{k=1}^K \psi_k^{v_k} \quad (7.143)$$

erhalten wir

$$\prod_{k=1}^K \psi_k^{v_k} = \exp \left\{ -\frac{1}{R_m T} \sum_{k=1}^K v_k \mu_{0k}(p, T) \right\} = \exp \left\{ -\frac{1}{R_m T} \sum_{k=1}^K v_k G_{m,k}(p, T) \right\} \quad (7.144)$$

da das chemische Potenzial eines reinen Stoffes, wie bereits erwähnt, der molaren freien Enthalpie dieses Stoffes entspricht. Die rechte Seite von Gl. (7.144) ist nur eine Funktion des Druckes und der Temperatur. Diesen Ausdruck bezeichnen wir als **Gleichgewichtskonstante**  $K(p, T)$  des sogenannten **Massenwirkungsgesetzes**

$$K(p, T) = \prod_{k=1}^K \psi_k^{v_k} \quad (7.145)$$

Das Massenwirkungsgesetz beschreibt die Lage des Gleichgewichtes und den dann vorliegenden Zusammenhang zwischen den äußeren Variablen ( $p, T$ ) und der Zusammensetzung ( $\psi_i$ ) für die jeweilige chemische Reaktion. Je größer die Gleichgewichtskonstante ist, um so mehr überwiegen im Gleichgewichtszustand die Produkte und je kleiner die Gleichgewichtskonstante ist, um so mehr überwiegen im Gleichgewichtszustand die Edukte. Stellen wir das Massenwirkungsgesetz in Abhängigkeit der Partialdrücke dar

$$K(p, T) = \prod_{k=1}^K \left( \frac{p_k}{p} \right)^{\nu_k} = \prod_{k=1}^K (p_k^{\nu_k} p^{-\nu_k}) = p^{-\sum \nu_k} \prod_{k=1}^K p_k^{\nu_k} \quad (7.146)$$

ergibt sich

$$K(p, T) p^{\sum \nu_k} = \prod_{k=1}^K p_k^{\nu_k} = p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} p_3^{\nu_3} \dots p_K^{\nu_K} = K'(T) \quad (7.147)$$

mit einem neuen Parameter  $K'(T)$ . Dieser ist unabhängig vom Druck und ermöglicht damit eine einfache Erfassung der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage. Im Unterschied zur Gleichgewichtskonstanten  $K(p, T)$  des Massenwirkungsgesetzes weist  $K'(T)$  eine, von der jeweiligen Reaktionsgleichung abhängige, Dimension auf, wie die Anwendung von Gl. (7.147) auf unsere Reaktionsgleichung (7.128) zeigt

$$K'(T) = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{\psi_{\text{NH}_3}^2}{\psi_{\text{N}_2} \psi_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{p^2} \quad (7.148)$$

Für ein Gemisch *realer Gase* wird das chemische Potenzial in Anlehnung an Gl. (7.138) für jede Gemischkomponente mit einem fiktiven Partialdruck  $f_i$  beschrieben

$$\mu_i = \mu_{0i}(p, T) + R_m T \ln \left( \frac{f_i}{p} \right) \quad (7.149)$$

Für das **verallgemeinerte Massenwirkungsgesetz** (siehe z.B. Stephan und Mayinger (1999)) erhalten wir dann

$$K'(T) = \prod_{k=1}^K f_k^{\nu_k} = f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} f_3^{\nu_3} \dots f_K^{\nu_K} \quad (7.150)$$

wobei  $K'(T)$  beim Standarddruck genau so definiert ist wie für den Fall der Reaktionen idealer Gasgemische.

## 7.5.2 Das Prinzip des kleinsten Zwanges

Das **Prinzip des kleinsten Zwanges** wurde von dem französischen Chemiker H. L. le Chatelier (1850-1936) und dem deutschen Physiker K. F. Braun (1850-1918) formuliert und beschreibt die Reaktion eines Systems im chemischen Gleichgewicht aufgrund von Veränderungen in Druck, Temperatur oder Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Verallgemeinert kann es folgendermaßen angegeben werden:

**Wird auf ein im Gleichgewichtszustand befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen ein Zwang ausgeübt, so verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts in solcher Weise, dass die Wirkung der Änderung verkleinert wird.**

Im folgenden Abschnitt wollen wir uns dazu ansehen, wie eine Druck- bzw. Temperaturänderung für ein Gemisch im chemischen Gleichgewicht die Gleichgewichtslage verschiebt. Dazu betrachten wir zunächst die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom Druck bei gegebener Temperatur. Aus Gl. (7.147) erhalten wir zunächst durch Differenziation

$$\frac{1}{K} \left( \frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = \frac{K'(T)}{K} \left( -\sum \nu_k \right) \frac{p^{-\sum \nu_k}}{p} = \frac{-\sum \nu_k}{p} \quad (7.151)$$

und nach anschließender Integration von  $p_1$  bis  $p_2$

$$K(p_2, T) = K(p_1, T) \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\sum \nu_k} \quad (7.152)$$

Ist die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten positiv (Molzahlen der Endstoffe größer als Molzahlen der Ausgangsstoffe), so nimmt die Gleichgewichtskonstante bei steigendem Druck ( $p_2 > p_1$ ) ab und die Gleichgewichtslage verschiebt sich in Richtung größerer Mengen der Ausgangsstoffe. Es kommt somit zu einer Volumenabnahme. Ist die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten negativ (Molzahlen der Endstoffe kleiner als Molzahlen der Ausgangsstoffe), so nimmt die Gleichgewichtskonstante bei steigendem Druck ( $p_2 > p_1$ ) zu und die Gleichgewichtslage verschiebt sich in Richtung größerer Mengen der Endstoffe. Es kommt wiederum zu einer Volumenabnahme. Daher weicht das System einem durch Druckerhöhung erzeugten Zwang immer durch eine Verringerung des Volumens aus. Für eine Druckabnahme ergibt sich in gleicher Weise eine Volumenvergrößerung.

Betrachten wir nun den Einfluss einer Temperaturänderung bei konstantem Druck. Mit  $dp = 0$  gilt nach Gl. (3.70)

$$\left( \frac{\partial G_{m,i}}{\partial T} \right)_p = -S_{m,i} \quad (7.153)$$

und mit der molaren Enthalpie  $H_{m,i} = G_{m,i} + TS_{m,i}$  aus Gl. (7.146)

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R_m T^2} \sum_{k=1}^K \nu_k G_{m,k} - \frac{1}{R_m T} \sum_{k=1}^K \nu_k S_{m,k} = \frac{1}{R_m T^2} \sum_{k=1}^K \nu_k H_{m,k} = \frac{\Delta H_R}{R_m T^2} \quad (7.154)$$

Der Term  $\Delta H_R$  gibt hier die Enthalpieänderung des Systems für einen Umsatz von  $\nu_i$  Mol der  $i$ -ten Komponente an und entspricht für ein isobares System, der bei der

Reaktion, übertragenen Wärme (**Reaktionsenthalpie**). Diese entspricht dem negativen Wert der sogenannten **Wärmetönung** (an die Umgebung freigesetzte **Reaktionswärme**) eines idealen Gasgemisches. Eine Reaktion, bei der Wärme abgegeben wird ( $\Delta H_R < 0$ ), bezeichnen wir als **exotherm**. Eine Reaktion, bei der Wärme zur Aufrechterhaltung der Reaktion zugeführt werden muss ( $\Delta H_R > 0$ ), bezeichnen wir als **endotherm**.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass für einen bestimmten Temperaturbereich die Reaktionsenthalpie als konstant angesehen werden kann, erhalten wir durch Integration der Gl. (7.154) von  $T_1$  nach  $T_2$

$$\ln\left(\frac{K(p, T_2)}{K(p, T_1)}\right) = \frac{\Delta H_R}{R_m} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_R}{R_m} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (7.155)$$

Eine Temperaturerhöhung ( $T_2 > T_1$ ) begünstigt daher die Bildung der Produkte bei einer endothermen Reaktion ( $\Delta H_R > 0; K(p, T_2) > K(p, T_1)$ ). Da bei einer endothermen Reaktion Wärme zugeführt werden muss, weicht das System (erhöhter Wärmebedarf) auch hier dem äußeren Zwang (Temperaturerhöhung) aus. Demgegenüber begünstigt eine Temperaturverringerung ( $T_2 < T_1$ ) die Bildung der Produkte bei einer exothermen Reaktion ( $\Delta H_R < 0; K(p, T_2) > K(p, T_1)$ ). Bei einer exothermen Reaktion wird Wärme freigesetzt, so dass auch hier das System auf den äußeren Zwang (Temperaturverringerung) durch eine entgegenwirkende Veränderung (Wärmefreisetzung) reagiert, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist.

### 7.5.3 Das Gesetz der konstanten Wärmesummen

Einen Zusammenhang zwischen der Reaktionswärme und den thermodynamischen Zustandsgrößen erhalten wir aus dem ersten Hauptsatz. Danach gilt für isochore Prozesse

$$U_2 - U_1 = Q_{12} = \Delta H_R \quad (7.156)$$

Bei isobaren Prozessen ergibt sich

$$H_2 - H_1 = Q_{12} = \Delta H_R \quad (7.157)$$

Die Reaktionswärmen sind also nur von den Zustandsgrößen und damit nur vom Ausgangs- und Endzustand und nicht vom Weg der Reaktion abhängig. Diese Tatsache wurde bereits 1840 von dem Chemiker Germian Henri Hess (1802 – 1850) beschrieben und wird auch als **Gesetz der konstanten Wärmesummen** (Satz von Hess) bezeichnet. Die Reaktionswärmen können somit entsprechend den stöchiometrischen Gleichungen addiert werden. Als praktische Bedeutung des Satzes ergibt sich, dass wir mit seiner Hilfe die Reaktionswärmen von Reaktionen, die ex-

perimentell schwierig zu realisieren sind, aus bekannten Reaktionswärmen anderer Reaktionen berechnen können.

### **Verständnisfragen:**

#### **Kapitel 7.1:**

1. Bestimmen Sie die allgemeine Beziehung für die, bei einer reversibel polytropen Verdichtung von  $p_1$ ,  $T_1$  auf  $p_2$  abgegebene Wärme für ein ideales Gas unter Verwendung des ersten Hauptsatzes!
2. Was versteht man unter dem „schädlichen Raum“ bei einem Kolbenverdichter?
3. Wie kann man bei Großverdichtern den geförderten Volumenstrom bei konstanter Drehzahl des Antriebsmotors regeln?
4. Wie ist der isentrope Verdichterwirkungsgrad definiert?
5. Wie ist der isentrope Turbinenwirkungsgrad definiert? Veranschaulichen Sie diesen in einem  $h,s$ -Diagramm!

#### **Kapitel 7.2:**

1. Nennen Sie Beispiele für Arbeitsmaschinen und für Kraftmaschinen! Wie unterscheiden wir diese?
2. Unter welchen Annahmen können geschlossene und offene Prozesse in gleicher Weise als Kreisprozesse behandelt werden? Was kennzeichnet einen Vergleichsprozess?
3. Vergleichen Sie den thermischen Wirkungsgrad des Otto- und des Dieselprozesses bei gleichem Verdichtungsverhältnis  $\varepsilon$  und skizzieren Sie diesen Vergleich in einem  $T,s$ -Diagramm! Die Zustandspunkte 1 und 4 seien identisch für beide Prozesse. Vergleichen Sie anschließend beide Prozesse unter der Bedingung gleicher Maximaltemperatur  $T_3$ ! Welche Aussage ergibt sich für diesen Fall?
4. Zeigen Sie, dass bei einem idealen Joule-Prozess, der bei optimalem Druckverhältnis (Maximum der Kreisprozessarbeit) betrieben wird, die Temperaturen nach der Verdichtung  $T_2$  und nach der Entspannung  $T_4$  gleich sind!
5. Wieso entsprechen die thermischen Wirkungsgrade des Stirling- und des Ericson-Prozesses dem Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses?
6. Welche Maßnahme reduziert bei Dampfkraftprozessen die Erosion der Turbinenbeschaufelung?
7. Welche verschiedenen Arten von Kälteprozessen kennen Sie, die sich insbesondere durch die unterschiedlichen Formen der zugeführten Antriebsenergie unterscheiden?
8. In welchem Bereich liegen die typischen Kühlraumtemperaturen für Kaltluft- und Kaltdampfprozesse?
9. Welcher Prozess bei den Wärmekraftmaschinen entspricht dem Kaltdampfprozess bei den Kälteanlagen?

**Kapitel 7.3:**

1. Welche der Gleichungen in Kapitel 7.3 sind nicht nur für ideale Gase sondern auch für reale Gase gültig?
2. Zeigen Sie, dass die Beziehung für die Schallgeschwindigkeit eines van der Waals-Gases (Gl. (7.77)) für  $a = b = 0$  in die Beziehung für ein ideales Gas (Gl. (7.78)) übergeht!
3. Anhand welcher Kennzahl lassen sich Unter- und Überschallströmungen unterscheiden?
4. Warum wird bei einer Lavaldüse sowohl der konvergente Kanalteil als auch der divergente Kanalteil als Düse bezeichnet?
5. Unter welcher Voraussetzung kann in einer Lavaldüse eine Überschallströmung erreicht werden? Wie groß ist dann die Geschwindigkeit an der engsten Stelle der Lavaldüse?
6. Zeigen Sie, dass für den Grenzfall  $\rho_2/\rho_1 \rightarrow 1$  die Funktionswerte  $p_2/p_1$  und die ersten beiden Ableitungen der Hugoniotkurve und der Isentropen identisch sind!
7. Wie ist der Totaldruckverlust beim Stoßvorgang mit der Entropiezunahme über den senkrechten Verdichtungsstoß verknüpft?

**Kapitel 7.4:**

1. Warum steigt feuchte Luft nach oben?
2. Wie ändert sich das  $h,x$ -Diagramm infolge einer Druckänderung und warum?
3. Warum werden beschlagene Fensterscheiben im Auto ganz schnell frei von ihrem Beschlag, wenn man die Autoklimaanlage einschaltet?
4. Was versteht man unter der Kühlgrenztemperatur?
5. Wo funktioniert ein Verdunstungskühler besser in Phoenix, Arizona, oder in Miami, Florida, und warum?

**Kapitel 7.5:**

1. Geben Sie die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser an!
2. In einem Reaktionsgefäß ist im Anfangszustand 10 kmol Gemisch aus Stickstoff N<sub>2</sub> und Wasserstoff H<sub>2</sub> enthalten. Das Gemisch ist nach dem Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese (NH<sub>3</sub>-Bildung) reaktionsfähig. Wie viele Mole N<sub>2</sub> und wie viele Mole H<sub>2</sub> sind im Anfangszustand enthalten, wenn das Gemisch in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt? Wie viele Mole wären von jeder der drei Reaktionskomponenten vorhanden, wenn die Reaktion vollständig abgelaufen gedacht ist?
3. Was versteht man unter einer exothermen und was unter einer endothermen Reaktion?
4. Was besagt das Prinzip des kleinsten Zwanges für die Reaktion 2CO – 2C – O<sub>2</sub> = 0?

# Anhang A: Einfache mathematische Hilfsmittel

In dem folgenden Anhang sind verschiedene mathematische Zusammenhänge, die in der Thermodynamik häufig gebraucht werden zusammengestellt. Es handelt sich hierbei vor allem um die Differentialrechnung für Funktionen zweier Veränderlicher. Ein gewisses Maß an Übung in dieser Differentialrechnung ist sinnvoll und nützlich, um charakteristische Begriffe und Ableitungen in der Thermodynamik besser verstehen zu können. Für eine vertiefte und erweiterte Darstellung der hier betrachteten Zusammenhänge sei der Leser auf Bronstein und Semendjajew (1981) und Harbath et al. (1987) verwiesen.

## A.1 Funktionen zweier Veränderlicher

Beginnen wir unsere Betrachtungen mit Funktionen zweier Veränderlicher. Wie wir im vierten Kapitel gesehen haben, existiert für einfache Systeme der Zusammenhang

$$F(p, v, T) = 0 \quad (4.1)$$

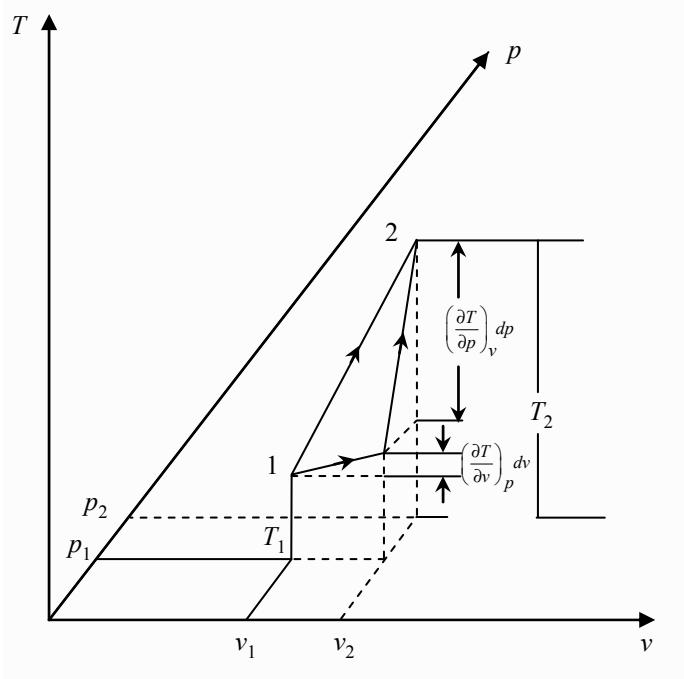
Diesen Zusammenhang bezeichnen wir als thermische Zustandsgleichung. Lösen wir Gl. (4.1) nach einer Zustandsgröße auf, so erhält man:

$$\begin{aligned} T &= f_1(p, v) \\ p &= f_2(T, v) \\ v &= f_3(p, T) \end{aligned} \quad (A.1)$$

Als Beispiele einer solchen Gleichung können wir die thermische Zustandsgleichung für ein ideales Gas, Gl. (4.24), oder die für ein reales Gas, Gl. (4.37), betrachten. Für ein System gegebener Masse  $m$  können wir also z.B. die Temperatur nach Gl. (A.1) als Funktion des Druckes und des spezifischen Volumens darstellen. Tragen wir die Temperatur über den Achsen Druck und spezifisches Volumen auf, so erhalten wir eine Fläche im Raum.

### A.1.1 Das totale Differenzial und Beziehungen zwischen den partiellen Ableitungen

Stellen wir uns nun vor, dass wir uns auf dieser Fläche an einem Punkt 1 befinden und in verschiedene Richtungen bewegen. Machen wir also einen Schritt in eine beliebige Richtung zu einem Punkt 2, so ändert sich die Temperatur. Dabei haben wir den Druck und das spezifische Volumen auch verändert. Wir können nun auch zu dem gleichen Punkt 2 gelangen, indem wir zunächst eine Größe in Gl. (A.1), z.B. den Druck konstant halten und einen Schritt in Richtung eines veränderlichen spezifischen Volumens machen. Dabei ändert sich die Temperatur bei festem Druck. Anschließend halten wir dann das spezifische Volumen konstant und machen wieder einen Schritt zum Punkt 2. Dabei ändert sich die Temperatur bei festgehaltenem, spezifischen Volumen. Für kleine Änderungen können wir das auch schreiben als



**Abb. A.1:** Darstellung der totalen Änderung der Temperatur als Funktion des Druckes und des spezifischen Volumens.

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv \quad (\text{A.2})$$

Die Gl. (A.2) bezeichnet man als das totale Differenzial der betrachteten Zustandsgröße. Die gesamte oder **totale Änderung** der Temperatur setzt sich also zusammen aus den teilweisen oder partiellen Temperaturänderungen in  $v$ - und  $p$ -Richtung. Dies ist in Abb. A.1 verdeutlicht.

In den **partiellen Ableitungen** der Größe  $T$  nach  $p$  und  $v$  in Gl. (A.2) haben wir einen Index hinzugefügt, der uns die konstant gehaltenen Größen anzeigen. Das bedeutet, dass die partielle Änderung der Temperatur mit dem Druck bei konstantem spezifischen Volumen durch  $(\partial T / \partial p)_v$  gegeben ist.

Betrachten wir eine Schichtlinie  $T = \text{konstant}$ , so ist  $dT$  in Gl. (A.2) natürlich gleich Null und es ergibt sich der Zusammenhang

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p / \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \quad (\text{A.3})$$

zwischen den partiellen Ableitungen der einzelnen Größen. Setzen wir in Gl. (A.2)  $dv = 0$ , so finden wir den Zusammenhang

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 1 / \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \quad (\text{A.4})$$

Setzt man in Gl. (A.2)  $dp = 0$ , so ergibt sich analog

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 1 / \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \quad (\text{A.5})$$

Für jede analytische Funktion kann man zeigen (siehe z.B. Bronstein und Semendjajew (1981) oder Harbarth et al. (1987)), dass man die zweiten Ableitungen nach den beiden Variablen vertauschen kann (**Satz von Schwarz**). Es gilt also

$$\frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \quad (\text{A.6})$$

Jede Zustandsgröße hat ein totales Differenzial. Das bedeutet, dass man für jede Zustandsgröße eine analoge Gleichung zu Gl. (A.2) schreiben kann. Man erhält z.B. für die spezifische innere Energie  $u$  das totale Differenzial dieser Größe zu

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \quad (\text{A.7})$$

Ersetzt man im ersten Hauptsatz die reversibel übertragene, spezifische Wärme ( $\delta q_{\text{rev}} = T ds$ ) mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes, so erhält man für die spezifische innere Energie aus Gl. (3.41)

$$du = Tds - pdv \quad (\text{A.8})$$

Die beiden Gln. (A.7-A.8) müssen nun die gleiche Aussage liefern. Vergleicht man Gl (A.7) mit Gl. (A.8), so erhält man eine sogenannte **Maxwellsche Beziehung**.

**hung** nach Gl. (3.74) wenn man fordert, dass die zweiten Ableitungen nach den beiden Variablen vertauscht werden dürfen (Gl. (A.6))

$$\frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v = \frac{\partial}{\partial s} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \quad (\text{A.9})$$

Die Maxwellsche Beziehung resultiert also direkt aus der Möglichkeit die zweiten partiellen Ableitungen zu vertauschen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wollen wir noch die Transformation auf neue Veränderliche betrachten. Dies ist in der Thermodynamik ein oft gebrauchtes Hilfsmittel. Nehmen wir an, dass wir eine Zustandsgröße in Abhängigkeit zweier anderer Zustandsgrößen ausgedrückt haben

$$u = u(p, v) \quad (\text{A.10})$$

Wir benötigen jedoch die spezifische innere Energie nicht in Abhängigkeit des Druckes und des spezifischen Volumens, sondern in Abhängigkeit der spezifischen Entropie und der Temperatur.

$$u = u(s, T) \quad (\text{A.11})$$

Wir wollen nun die Transformationsregeln angeben, um eine Ableitung der inneren Energie nach  $p$  oder  $v$  durch die neuen Variablen auszudrücken. Man erhält

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_v + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \quad (\text{A.12})$$

bzw.

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_p = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_p + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \quad (\text{A.13})$$

Man erkennt also, dass die Änderung der Größe im „alten Koordinatensystem“ auf der linken Seite der Gleichung durch die Änderung der Größen „im neuen Koordinatensystem“ auf der rechten Seite der Gleichung ausgedrückt wird. Dieses Ausdrücken der Ableitungen einer Größe nach anderen (z.B. besser messbaren) Zustandsgrößen wird sehr häufig in der Thermodynamik benutzt.

## A.1.2 Bestimmung von Differenzialkoeffizienten

Wir wollen uns in diesem Abschnitt eine effiziente Methode zur Ermittlung von partiellen Ableitungen ansehen. Dies soll am Beispiel der Bestimmung der drei Größen isobarer Ausdehnungskoeffizient ( $\beta$ ), isochorer Spannungskoeffizient ( $\gamma$ ) und isothermer Kompressibilitätskoeffizient ( $\chi$ ) nach Gl. (4.10) exemplarisch gezeigt werden.

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ \gamma &= \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \\ \chi &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T\end{aligned}\tag{4.10}$$

Nehmen wir an, dass wir z.B. den isobaren Ausdehnungskoeffizienten für ein van der Waals-Gas bestimmen wollen. Hier ist die thermische Zustandsgleichung durch

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT\tag{4.37}$$

gegeben. Zur Bestimmung von  $\beta$  könnten wir nun z.B. Gl. (4.37) nach  $v$  auflösen und dann die partielle Ableitung bestimmten. Das wäre jedoch sehr umständlich und bei komplexeren Zustandsgleichungen wie Gl. (4.37) oftmals gar nicht mehr machbar. Wir wollen hier den Weg der impliziten Differenziation beschreiben. Dazu schreiben wir die Zustandsgleichung in der Form von Gl. (4.1) und leiten die Gleichung partiell nach der Temperatur ab. Man erhält

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left\{ \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) - RT \right\} = 0\tag{A.14}$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left\{ \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) \right\} - R &= 0 \\ \frac{-2a}{v^3} (v - b) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - R &= 0 \\ \frac{-2a}{v^3} (v - b) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{RT}{(v - b)} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - R &= 0\end{aligned}\tag{A.15}$$

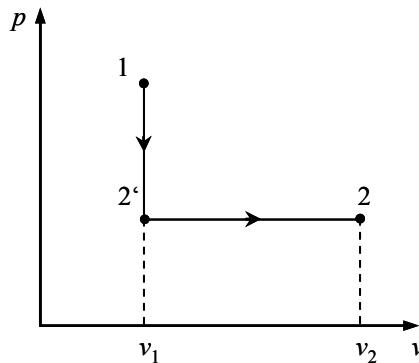
Lösen wir nun Gl. (A.15) nach dem gesuchten Differenzialquotienten  $(\partial v / \partial T)_p$  auf, so erhält man für  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{(v - b) R v^2}{R T v^3 - 2a(v - b)^2}\tag{A.16}$$

Diese Beziehung ist identisch zur Relation für  $\beta$  nach Gl. (4.40). Andere Differenzialquotienten lassen sich ganz analog bestimmen.

## A.2 Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Im zweiten Kapitel haben wir Zustandsgrößen und Prozessgrößen eingeführt. Wir haben gesagt, dass eine Zustandsgröße nur vom Anfangspunkt 1 und dem Endpunkt 2 der Zustandsänderung abhängt, während eine Prozessgröße auch vom Weg von 1 nach 2 abhängt. Zur Verdeutlichung des Unterschieds beider Größenarten haben wir für die differenzielle Änderung einer beliebigen Zustandsgröße  $Z$  das Differenzial  $dZ$  benutzt, während wir für die Änderung einer Prozessgröße  $P$  das Symbol  $\delta P$  benutzen. Wir wollen uns hier noch einmal den prinzipiellen Unterschied beider Größenarten an einem Beispiel klar machen. Dazu betrachten wir eine Zustandsänderung eines idealen Gases mit konstanten Stoffgrößen  $c_p$  und  $c_v$  vom Punkt 1 nach 2. Hierbei soll die Temperatur an beiden Zustandspunkten gleich sein. Das spezifische Volumen soll allerdings im zweiten Punkt  $v_2 = 3v_1$  sein. Dies ist in Abb. A.2 dargestellt



**Abb. A.2:** Darstellung zweier Zustände 1 und 2 und verschiedener Zustandsänderungen im  $p,v$ -Diagramm.

Nehmen wir nun an, dass wir den Punkt 2 von 1 aus erreichen, in dem wir zunächst eine isochore Zustandsänderung und danach eine isobare Zustandsänderung durchführen. Für die spezifische Volumenänderungsarbeit erhält man aus Gl. (2.7)

$$\delta w_V = -p \, dv, \quad w_{V,12} = - \int_1^2 p \, dv \quad (\text{A.17})$$

Da die spezifische Volumenänderungsarbeit eine Prozessgröße ist, hängt die berechnete spezifische Volumenänderungsarbeit bei dieser Zustandsänderung von der speziellen Zustandsänderung (also dem Weg) von  $1 \rightarrow 2$  ab. Wählen wir also zunächst die isochore Zustandsänderung ( $v = \text{konst.}$ ), von  $1 \rightarrow 2'$ , so erhält man aus Gl. (A.17)  $w_{V,12'} = 0$ , während für die isobare Zustandsänderung ( $p' = \text{konst.}$ )  $w_{V,2'2} = p'(v_1 - v_2)$  folgt. Hierbei müssen wir den Druck  $p'$  so wählen, dass er dem Druck  $p_2$  entspricht. Damit ergibt sich auf diesem Weg für die spezifische Volumenänderungsarbeit:

$$w_{V,12}^* = -p_2(v_2 - v_1) = -RT_2 \left( 1 - \frac{v_1}{v_2} \right) \quad (\text{A.18})$$

Da für beide Zustände (1, 2) die gleiche Temperatur herrschen soll, können wir auch mittels einer isothermen Zustandsänderung von 1 → 2 gelangen. Für diese Zustandsänderung erhalten wir die spezifische Volumenänderungsarbeit

$$w_{V,12}^{**} = -RT_1 \ln(v_2 / v_1) \quad (\text{A.19})$$

Wir erkennen sofort, dass beide spezifische Volumenänderungsarbeiten sich deutlich unterscheiden. Dies zeigt sehr schön die Wegabhängigkeit der Prozessgröße Arbeit.

Die Entropie ist eine Zustandsgröße und deshalb nicht vom Weg abhängig. Berechnen wir nun die Entropieänderung von 1 → 2 für die beiden oben angegebenen Wege. Wichtig ist hierbei, dass wir diese Wege reversibel wählen müssen, so wie es in der Definitionsgleichung der Entropie nach Gl. (3.22) angegeben ist. Für den ersten Weg von 1 → 2 (isochor, isobar) setzt sich die Entropieänderung aus den beiden Anteilen zusammen. Man erhält mit Hilfe der Gl. (4.36)

$$s_2 - s_1 = (s' - s_1) + (s_2 - s') = c_v \ln\left(\frac{T'}{T_1}\right) + c_p \ln\left(\frac{T_2}{T'}\right) \quad (\text{A.20})$$

Diese Gleichung kann man vereinfachen, wenn man beachtet, dass  $R = c_p - c_v$  und für unser Beispiel  $T_2 = T_1$  gilt. Damit erhält man

$$s_2 - s_1 = R \ln\left(\frac{T_1}{T'}\right) = R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (\text{A.21})$$

Führt man die isotherme Zustandsänderung von 1 → 2 durch, so erhält man unter Verwendung von Gl. (4.36)

$$s_2 - s_1 = R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (\text{A.22})$$

Man sieht, dass dies die gleiche Entropiedifferenz ist, die wir auch schon in Gl. (A.21) ausgerechnet haben. Dies zeigt uns, dass die Entropiedifferenz eine wegunabhängige Größe darstellt.

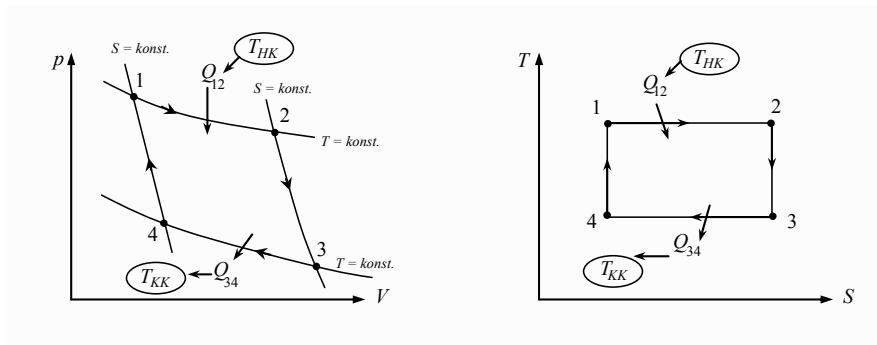
Knüpfen wir hier an die im Abschnitt A.1.1 gemachten Ausführungen über das totale Differenzial an. Wir sehen also sehr schön, dass die Zustandsgröße ein totales Differenzial besitzt und deshalb wegunabhängig ist. Eine Prozessgröße besitzt kein totales Differenzial und bleibt deshalb immer wegabhängig.

### A.3 Geschlossene Kurvenintegrale

Wie wir im Abschnitt A.2 gesehen haben, hängt eine Zustandsgröße von zwei anderen Zustandsgrößen ab. Das bedeutet, dass man bei der Integration einer Zustandsgröße diese in Abhängigkeit von anderen Größen im Integral erhält. Als Kurvenintegrale bezeichnet man nun Integrale, die längs eines Kurvenstücks im Raum ausgewertet werden müssen. Die Form der Kurve wird hierbei durch die beiden Veränderlichen beschrieben. Bei vielen Anwendungen der Thermodynamik müssen Kurvenintegrale ausgewertet werden. So sind alle Auswertungen des Integrals für die Volumenänderungsarbeit nach Gl. (3.18) eigentlich Kurvenintegrale. Eine besondere Bedeutung haben in der Thermodynamik die sogenannten geschlossenen Kurvenintegrale, bei denen der Endpunkt der Kurve mit dem Anfangspunkt zusammen fällt. Diese sind bei der Auswertung von Kreisprozessen von großer Wichtigkeit. Hierbei gilt für jede Zustandsgröße, dass das geschlossene Kurvenintegral dieser Größe gleich Null ist

$$\oint dZ = 0 \quad (2.1)$$

Wir wollen uns die Auswertung eines geschlossenen Kurvenintegrals am Beispiel eines Carnot-Prozesses nach Abb. 5.1 einmal zur Verdeutlichung der Vorgehensweise etwas genauer ansehen.



**Abb. 5.1:** Rechtslaufender Carnot Kreisprozess im  $p,V$ -Diagramm und im  $T,S$ -Diagramm.

Wir betrachten hierzu für diesen Kreisprozess exemplarisch die Änderung der spezifischen Entropie. Nehmen wir an, dass der Prozess mit einem idealen Gas als Arbeitsfluid betrieben wird, so ergeben sich die einzelnen Entropiedifferenzen

$$s_2 - s_1 = -R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (\text{A.23})$$

$$s_3 - s_2 = 0 \quad (\text{A.24})$$

$$s_4 - s_3 = -R \ln\left(\frac{p_4}{p_3}\right) \quad (\text{A.25})$$

$$s_1 - s_4 = 0 \quad (\text{A.26})$$

Da die beiden Drücke  $p_4$  und  $p_1$  sowie  $p_2$  und  $p_3$  über reversale adiabate Zustandsänderungen miteinander verknüpft sind, kann man für die Druckverhältnisse nach Gl. (5.28) auch schreiben

$$\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{T_4}{T_1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad \text{und} \quad \frac{p_3}{p_2} = \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (\text{A.27})$$

Da nun  $T_4 = T_3$  und  $T_2 = T_1$  ist, folgt

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} \quad (\text{A.28})$$

Setzt man Gl. (A.28) in Gl. (A.23) ein, so sieht man, dass die Summe der Entropiedifferenzen über den Kreisprozess gleich Null wird. Dies bestätigt uns Gl. (2.1).

Knüpfen wir auch hier wieder an die Betrachtungen im Abschnitt A.1.1 an. Wir sehen deutlich, dass die wegunabhängige Zustandsgröße, die ein totales Differenzial besitzt, beim Durchlaufen eines geschlossenen Kurvenintegrals wieder den Ausgangswert annimmt. Betrachten wir z.B. die Temperatur eines Fluidteilchens, das im Arbeitsmedium eines Carnot-Prozesses verwendet wird. Natürlich erreicht die Temperatur dieses Teilchens nach Durchlaufen aller Zustandsänderungen wieder den Ausgangswert. Ganz anders verhält sich die Prozessgröße Arbeit oder die Prozessgröße Wärme. Durchlaufen wir den Kreisprozess einmal von  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  so wird Wärme in Arbeit umgewandelt und die beiden Prozessgrößen Arbeit und Wärme haben sich beim Durchlaufen des geschlossenen Kurvenintegrals (Kreisprozess) geändert.

## Anhang B: Thermodynamische Zustandsfunktionen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Molmengen

Im Folgenden sind einige thermodynamische Zustandsfunktionen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Molmengen zusammengestellt.

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_j} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n_j} dp + \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{T,p, \substack{n_j \neq n_k}} dn_k \quad (\text{B.1})$$

$$dS = \left\{ \frac{nC_{p,m}}{T} \right\} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_j} dp + \sum_{k=1}^K \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,n_j} dn_k \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} dU = & \left\{ nC_{p,m} - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_j} \right\} dT - \left\{ p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n_j} + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_j} \right\} dp \\ & + \sum_{k=1}^K \left\{ \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,n_j} - p \left( \frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{T,p, \substack{n_j \neq n_k}} \right\} dn_k \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$dH = nC_{p,m}dT + \left\{ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_j} \right\} dp + \sum_{k=1}^K \left\{ \mu_k - T \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,n_j} \right\} dn_k \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} dF = & - \left\{ S + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_j} \right\} dT - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n_j} dp \\ & + \sum_{k=1}^K \left\{ \mu_k - p \left( \frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{T,p, \substack{n_j \neq n_k}} \right\} dn_k \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k \quad (\text{B.6})$$

In diesen Relationen tritt die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck,  $C_{p,m}$ , auf. Generell sind die molaren bzw. spezifischen Wärmekapazitäten bei kon-

stantem Druck oder Volumen, die durch die Gln. (4.19) und (4.22) definiert werden, abhängig von Temperatur und Druck bzw. spezifischem Volumen. Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist eine Zustandsgröße, die wir als vollständiges Differenzial in Abhängigkeit von Temperatur und Druck schreiben können

$$dC_{p,m} = \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial T} \right)_{p,n_j} dT + \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_{T,n_j} dp \quad (\text{B.7})$$

Die partielle Ableitung nach dem Druck können wir mit Hilfe der Definitionsgleichung für die Wärmekapazität bei konstantem Druck (4.19), die wir mit molaren Größen schreiben, und dem Satz von Schwarz (3.73) umformen

$$\left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_{T,\psi_j} = T \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{p,\psi_j} \right]_{T,\psi_j} = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_{T,\psi_j} \right]_{p,\psi_j} \quad (\text{B.8})$$

Im nächsten Schritt verwenden wir die Maxwell Relation (3.77), um die partielle Ableitung der Entropie durch eine partielle Ableitung des Volumens zu ersetzen

$$\left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_{T,\psi_j} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{p,\psi_j} \right]_{p,\psi_j} = -T \left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_{p,\psi_j} \quad (\text{B.9})$$

Nun integrieren wir diese Beziehung über den Druck von 0 bis  $p$

$$\int_0^p \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_{T,\psi_j} d\tilde{p} = C_{p,m} = (C_{p,m})_{p=0} - T \int_0^p \left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_{p,\psi_j} d\tilde{p} \quad (\text{B.10})$$

Die Integrationskonstante  $(C_{p,m})_{p=0}$  ist die Wärmekapazität bei  $p = 0$ , d.h. bei unendlich niedrigem Druck. Bei sehr niedrigen Drücken verhält sich ein Fluid aber wie ein ideales Gas. Die Integrationskonstante ist also nichts anderes als die Wärmekapazität des betrachteten Fluids in dem Bereich des Phasenraums in dem es dem idealen Gasgesetz folgt, d.h. die Wärmekapazität des idealen Gases. Entsprechend unserer mathematischen Herleitung hängt die Wärmekapazität des idealen Gases nur noch von der Temperatur aber nicht mehr vom Druck ab.

$$C_{p,m} = (C_{p,m})_{\text{ideales Gas}} - T \int_0^p \left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_{p,\psi_j} d\tilde{p} \quad (\text{B.11})$$

Mit einer ganz analogen Herleitung erhalten wir eine entsprechende Beziehung für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

$$C_{v,m} = (C_{v,m})_{\text{ideales Gas}} + T \int_{\infty}^{V_m} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V_m,\psi_j} d\tilde{V}_m \quad (\text{B.12})$$

An diesen Gleichungen erkennen wir, dass sich die Wärmekapazität aus zwei Anteilen zusammensetzt, einem **Idealgasanteil**, der nur abhängig von der Temperatur ist, und einem Integralterm, der **Realgaskorrektur** genannt wird und der von Temperatur und Druck bzw. spezifischem Volumen abhängt.

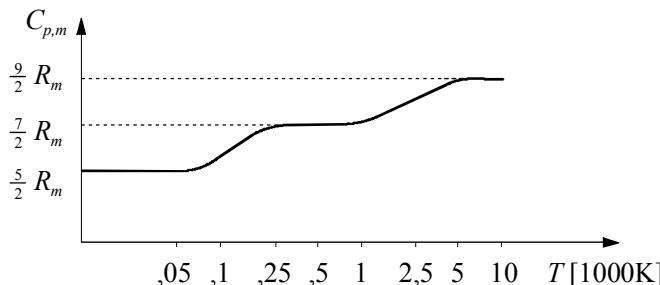
Die Realgaskorrektur lässt sich mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung berechnen während sich die Wärmekapazität eines idealen Gases mit den Mitteln der Quantenmechanik und der Statistischen Thermodynamik eindeutig herleiten lässt. Auf diese (zugegeben etwas umfangreiche) Herleitung wollen wir an dieser Stelle nicht eingehen, sondern nur einige grundsätzliche Anmerkungen zu den physikalischen Zusammenhängen angeben. Die genaue Herleitung findet man z.B. bei Sommerfeld (1977) oder auch bei Köhler (2005).

Die innere Energie und die Wärmekapazität sind Zustandsgrößen, die die Energiespeicherung auf molekularem Niveau beschreiben. Nach dem **Gleichverteilungssatz** der klassischen Statistischen Mechanik besitzen die Atome und Moleküle die Fähigkeit, Energie in verschiedenen **Energiemoden** bzw. **Freiheitsgraden** zu speichern. Der hier verwendete Begriff Freiheitsgrad hat jedoch nichts mit dem Freiheitsgrad der Gibbschen Phasenregel zu tun. Die Energiespeicherung der Freiheitsgrade kann **quadratischen Energiebeiträgen** zugeordnet werden, welche proportional zum Quadrat einer Geschwindigkeit oder einer Verschiebung sind (siehe Anhang D). Die Wärmekapazität setzt sich aus der Summe aller relevanten quadratischen Energiebeiträge zusammen. Jeder voll angeregte quadratische Energiebeitrag addiert den Wert von  $R_m/2$  zum Betrag der molaren Wärmekapazität hinzu. Wir unterscheiden bei den Freiheitsgraden Translation, Rotation, Vibration und Elektronenbeitrag. Letzterer ist nur bei extrem hohen Temperaturen ( $10^4$  K und mehr) von Bedeutung und soll daher hier nicht weiter erwähnt werden.

Die **Translationsfreiheitsgrade** hingegen sind bei jedem Temperaturniveau effektiv und beziehen sich auf die Bewegungen der Moleküle in den drei Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und daher auch mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Jeder der drei Raumrichtungen lässt sich ein quadratischer Geschwindigkeits-Energiebeitrag zuordnen. Diese quadratischen Energiebeiträge sind wie gesagt immer effektiv und tragen insgesamt mit dem konstanten Wert von  $3/2 R_m$  zur molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen bei. Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist um  $R_m$  größer als diese, so dass der Basiswert der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck  $5/2 R_m$  beträgt, wie in Abb. B1 für das Wasserstoffmolekül zu sehen ist. Alle Gasmoleküle - ob einatomig oder mehratomig - besitzen die drei translatorischen Freiheitsgrade.

Mehratomige Moleküle besitzen zudem noch **Rotationsfreiheitsgrade**, da sie um ihren Mittelpunkt rotieren können. Lineare Moleküle, wie z.B. Kohlendioxid, können bei der Rotation um zwei Achsen und nichtlineare Moleküle, wie z.B. Wasser, können bei der Rotation um drei Achsen signifikant Energie einspeichern. Die Rotation um eine Achse entspricht einem Rotationsfreiheitsgrad, dem ein quadratischer Geschwindigkeits-Energiebeitrag mit einer Energie von  $R_m/2$  zugeordnet ist. Jedoch steht diese Energiespeicherfähigkeit nicht im gesamten Temperaturbereich zur Verfügung, da quantenmechanisch begründet Rotationsfreiheitsgrade erst oberhalb einer bestimmten Temperatur effektiv werden. Man sagt, die

Rotationsfreiheitsgrade sind bei tiefen Temperaturen „eingefroren“. Diese Freiheitsgrade werden erst effektiv, wenn bestimmte Schwellentemperaturen überschritten werden, wodurch die Energiespeicherfähigkeit und damit die Wärmekapazität eines idealen Gases temperaturabhängig werden. In Abb. B1 kann man sehen, wie am Beispiel des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  ab einer bestimmten Temperatur die zwei Rotationsfreiheitsgrade gemeinsam „aufgetaut“ werden und damit mit steigender Temperatur die Wärmekapazität zunimmt. Ab etwa 80 K wird die Speicherfähigkeit der Rotationsfreiheitsgrade wahrnehmbar. Erst bei Temperaturen von etwas über 200 K sind die Rotationsfreiheitsgrade vollständig effektiv.



**Abb. B1:** Prinzipieller Verlauf der temperaturabhängigen Wärmekapazität des Wasserstoffmoleküls (ohne den Einfluss von ortho- und para-Wasserstoff).

Zudem besitzen mehratomige Moleküle noch die Möglichkeit Energie zu speichern, indem ihre einzelnen Atome zueinander vibrieren. Die Anzahl  $n_{vib}$  der **Vibrationsfreiheitsgrade** hängt von der Anzahl der Atome  $n_{Atome}$  in einem Molekül und der Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade  $n_{rot}$  (2 oder 3) ab und berechnet sich wie folgt

$$n_{vib} = 3n_{Atome} - 3 - n_{rot} \quad (\text{B.13})$$

Jeder Vibrationsfreiheitsgrad besitzt sowohl einen quadratischen Geschwindigkeits-Energiebeitrag als auch einen quadratischen Verschiebungs-Energiebeitrag, so dass ihm eine Energie von jeweils  $R_m$  zugeordnet ist. Ein zweiatomiges Gas, wie z.B. Wasserstoff, besitzt zwei Rotationsfreiheitsgrade und demnach nur einen Vibrationsfreiheitsgrad. Dieser hat eine Energiespeicherfähigkeit von  $R_m$ . Jedoch steht die Vibrations-Energiespeicherfähigkeit genau wie die der Rotation nicht im gesamten Temperaturbereich zur Verfügung, da auch die Vibrationsfreiheitsgrade erst ab einer bestimmten Schwellentemperatur beginnen effektiv zu werden. In Abb. B1 können wir am Beispiel des Wasserstoffmoleküls sehen, wie der Vibrationsfreiheitsgrad etwa zwischen 700 K und 6000 K „aufgetaut“ wird und zu einer Steigerung der Wärmekapazität führt. Man erkennt aus dieser Abbildung, dass es bestimmte Temperaturbereiche gibt, in denen die Wärmekapazität konstant ist, und dass andere Bereiche existieren, in denen sich die Wärmekapazität (zum Teil beträchtlich) mit der Temperatur ändert.

## Anhang C: Ermittlung der Hugoniot-Gleichung für ein van der Waals-Gas

In Kapitel 7.3 haben wir die Hugoniot-Gleichung (Gl. (7.97)) kennengelernt. Diese gilt für beliebige Stoffe. Die in Kapitel 7.3 beschriebene Ermittlung der Zustandsgrößen nach dem Stoß erfordert im Allgemeinen eine iterative Lösung unter Verwendung von tabellierten Stoffdaten. Für ein van der Waals-Gas lässt sich eine iterativ zu lösende implizite Gleichung ableiten, welche nachfolgend beschrieben ist. Für andere thermische Zustandsgleichungen kann die hier gezeigte Vorgehensweise analog durchgeführt werden.

Wir beginnen die Ableitungen mit der Definition der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen nach Gl. (4.22). Aus dieser Gleichung erhält man

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (C.1)$$

Ersetzt man im ersten Hauptsatz die reversibel übertragene Wärme durch den zweiten Hauptsatz, so ergibt sich

$$Tds = du + pdv \quad (C.2)$$

Die spezifische innere Energie,  $u = u(T, v)$ , ist eine Zustandsgröße und besitzt deshalb ein totales Differenzial. Dieses ist gegeben durch

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (C.3)$$

Aus Gl. (C.2) folgt

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \quad (C.4)$$

Setzt man Gl. (C.1) in Gl. (C.3) ein, so erhält man

$$du = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \right] dv \quad (C.5)$$

Aus der Maxwell-Beziehung nach Gl. (3.76) folgt

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (C.6)$$

Setzen wir diese Gleichung in Gl. (C.5) ein, so ergibt sich

$$du = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (C.7)$$

Für ein van der Waals-Gas erhält man aus Gl. (4.37)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (C.8)$$

Setzt man Gl. (C.8) in Gl. (C.7) ein, so erhalten wir

$$du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv \quad (C.9)$$

Nach der Integration der Gl. (C.9) mit dem Bezugswert „0“

$$u = u_0 + c_v(T - T_0) + a \left( \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) \quad (C.10)$$

und mit der Definition der spezifischen Enthalpie  $h$  nach Gl. (2.8) ergibt sich aus Gl. (C.10)

$$h = u_0 + c_v(T - T_0) + a \left( \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) + p v \quad (C.11)$$

und daraus für die Enthalpiedifferenz

$$h_2 - h_1 = c_v(T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (C.12)$$

Beachten wir weiterhin, dass  $v = 1/\rho$  ist, so folgt

$$h_2 - h_1 = c_v(T_2 - T_1) - a(\rho_2 - \rho_1) + \frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \quad (C.13)$$

Führen wir die Dichte auch in Gl. (C.8) ein, so ergibt sich

$$p = \frac{RT\rho}{1-b\rho} - a\rho^2 \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{(p + a\rho^2)(1-b\rho)}{R\rho} \quad (C.14)$$

Mit Gl. (C.14) folgt aus Gl. (C.12)

$$h_2 - h_1 = c_v \left[ \frac{(p_2 + a\rho_2^2)(1-b\rho_2)}{R\rho_2} - \frac{(p_1 + a\rho_1^2)(1-b\rho_1)}{R\rho_1} \right] - a(\rho_2 - \rho_1) + \frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \quad (\text{C.15})$$

Dieser Ausdruck muss der allgemeinen Hugoniot-Gleichung (7.97) entsprechen

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(p_2 - p_1) \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{C.16})$$

Das Gleichsetzen von Gl. (C.15) und Gl. (C.16) ergibt nun eine Gleichung für  $p_2$  als Funktion von  $\rho_2$ ,  $\rho_1$  und  $p_1$ .

## Anhang D: Stoffwerte und Tabellen

In dem folgenden Anhang sind verschiedene Stoffwerte und Tabellen zusammengefasst, die für die Berechnungen sehr hilfreich sind.

### D.1 Stoffwerte einiger Gase

In Tabelle D.1 sind Stoffwerte einiger Gase angegeben. Die Werte für die Dichte, die spezifische Wärme bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sind für den Normzustand ( $T_n = 273,15 \text{ K}$ ,  $p_n = 102325 \text{ Pa}$ ) angegeben.

**Tabelle D.1.** Stoffwerte einiger Gase.

Bezeichnung	Symbol	Molmasse [kg/kmol]	Gaskonstante [J/kg/K]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
Acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,038	319,3	1,16
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17,031	488,2	0,76
Argon	Ar	39,948	208,1	1,76
Äthan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,070	276,5	1,34
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,124	143,0	2,67
Chlor	Cl <sub>2</sub>	56,108	117,3	3,17
Chlorwasserstoff	HCl	70,906	228,0	1,62
Helium	He	4,003	2077,0	0,18
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	44,010	188,9	1,95
Kohlenmonoxid	CO	28,010	296,8	1,23
Luft	-	28,964	287,1	1,28
Methan	CH <sub>4</sub>	16,043	518,3	0,71
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,097	188,5	1,99
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	31,999	259,8	1,41
Stickstoff	N <sub>2</sub>	28,013	296,8	1,23
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	2,016	4124,2	0,09
Xenon	Xe	131,30	63,3	5,82

**Tabelle D.2.** Stoffwerte einiger Gase.

Bezeichnung	Symbol	$c_p$ [J/kg/K]	$c_v$ [J/kg/K]	$\kappa = c_p / c_v$
Acetylen	$C_2H_2$	1616	1278	1,26
Ammoniak	$NH_3$	2056	1526	1,35
Argon	Ar	519	309	1,68
Äthan	$C_2H_6$	1650	1355	1,22
Butan	$C_4H_{10}$	1599	1410	1,13
Chlor	$Cl_2$	473	343	1,38
Chlorwasserstoff	HCl	795	556	1,43
Helium	He	5200	3124	1,66
Kohlendioxid	$CO_2$	816	618	1,32
Kohlenmonoxid	CO	1038	739	1,40
Luft	-	1006	718	1,40
Methan	$CH_4$	2165	1638	1,32
Propan	$C_3H_8$	1549	1331	1,16
Sauerstoff	$O_2$	909	647	1,40
Stickstoff	$N_2$	1038	739	1,40
Wasserstoff	$H_2$	14050	9926	1,42
Xenon	Xe	159	93	1,71

## D.2 Stoffwerte einiger ausgewählter Stoffe

**Tabelle D.3** Stoffdaten für einige ausgewählte Stoffe.

Name	chemische Formel	Molmasse [kg/mol]	Normal-siedepunkt [°C]	kritische Temperatur [°C]	kritischer Druck [MPa]
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	2,02	-252,9	-240,0	1,32
Helium	He	4,00	-268,9	-268,0	0,23
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17,03	-33,3	132,3	11,33
Wasser	H <sub>2</sub> O	18,02	100,0	373,9	22,06
Luft	78% N <sub>2</sub> , 21% O <sub>2</sub> , 1% Ar, +	28,96	-194,2	-140,4	3,84
Kohlen-dioxid	CO <sub>2</sub>	44,01	-78,4	31,0	7,38
Methan	CH <sub>4</sub>	16,04	-161,5	-82,6	4,60
Äthan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	-88,6	32,2	4,87
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,10	-42,1	96,7	4,25
R134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	102,03	-26,1	101,1	4,06

## D.3 Dampftafel

Nachfolgend sind die thermodynamischen Eigenschaften des Wasserdampfes (Sättigungszustände) zusammengestellt.

### D.3.1 Temperaturtafel

**Tabelle D.4.** Temperaturtafel (Zusammenhang zwischen Sättigungsdruck, Sättigungstemperatur und dem spezifischen Volumen auf der Grenzkurve).

$t$ [°C]	$p$ [bar]	$v'$ [kg/m³]	$v''$ [kg/m³]
0,0	0,0061	0,00100	206,3489
5,0	0,0087	0,00100	147,1205
10,0	0,0123	0,00100	106,3952
15,0	0,0170	0,00100	77,9637
20,0	0,0234	0,00100	57,8386
25,0	0,0317	0,00100	43,4094
30,0	0,0424	0,00100	32,9391
35,0	0,0562	0,00101	25,2550
40,0	0,0737	0,00101	19,5549
45,0	0,0958	0,00101	15,2834
50,0	0,1233	0,00101	12,0513
55,0	0,1574	0,00101	9,5831
60,0	0,1992	0,00102	7,6816
65,0	0,2501	0,00102	6,2045
70,0	0,3116	0,00102	5,0478
80,0	0,4736	0,00103	3,4097
90,0	0,7011	0,00104	2,3614
100,0	1,0133	0,00104	1,6728

**Tabelle D.5.** Temperaturtafel (Zusammenhang zwischen Sättigungstemperatur und den spezifischen Enthalpien und Entropien auf der Grenzkurve).

$t$ [°C]	$h'$ [kJ/kg]	$h''$ [kJ/kg]	$s'$ [kJ/kg/K]	$s''$ [kJ/kg/K]
0,0	0,0	2500,5	0,0000	9,1545
5,0	21,1	2509,7	0,0764	9,0234
10,0	42,0	2518,9	0,1512	8,8985
15,0	63,0	2528,1	0,2244	8,7793
20,0	83,9	2537,3	0,2963	8,6652
25,0	104,8	2546,4	0,3670	8,5561
30,0	125,6	2555,5	0,4364	8,4516
35,0	146,5	2564,5	0,5046	8,3514
40,0	167,4	2573,5	0,5718	8,2553
45,0	188,2	2582,4	0,6380	8,1631
50,0	209,1	2591,3	0,7031	8,0745
55,0	230,0	2600,1	0,7672	7,9893
60,0	250,9	2608,8	0,8305	7,9074
65,0	271,9	2617,4	0,8928	7,8286
70,0	292,8	2625,9	0,9542	7,7526
75,0	313,8	2634,2	1,0148	7,6794
80,0	334,7	2642,5	1,0747	7,6088
90,0	376,8	2658,7	1,1920	7,4749
100,0	418,9	2674,4	1,3063	7,3500

### D.3.2 Drucktafel

**Tabelle D.6.** Drucktafel (Zusammenhang zwischen Sättigungsdruck, Sättigungstemperatur und dem spezifischen Volumen auf der Grenzkurve).

$p$ [bar]	$t$ [°C]	$v'$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$v''$ [kg/m <sup>3</sup> ]
0,01	6,95	0,00100	129,2093
0,03	24,10	0,00100	45,6775
0,06	36,19	0,00101	23,7484
0,08	41,54	0,00101	18,1107
0,10	45,84	0,00101	14,6798
0,30	69,12	0,00102	5,2308
0,50	81,34	0,00103	3,2407
0,80	93,51	0,00104	2,0870
1,00	99,63	0,00104	1,6936
2,00	120,23	0,00106	0,8852
3,00	133,54	0,00107	0,6054
4,00	143,63	0,00108	0,4621
6,00	158,84	0,00110	0,3155
8,00	170,41	0,00112	0,2403
10,00	179,88	0,00113	0,1944
20,00	212,37	0,00118	0,0996
30,00	233,84	0,00122	0,0667
50,00	263,92	0,00129	0,0394
70,00	285,80	0,00135	0,0273
100,00	310,96	0,00145	0,0180
130,00	330,81	0,00157	0,0128
150,00	342,12	0,00166	0,0105
170,00	352,26	0,00178	0,0085
200,00	365,71	0,00205	0,0059
210,00	369,79	0,00225	0,0050
220,00	373,67	0,00257	0,0040
221,20	374,15	0,00320	0,0032

**Tabelle D.7.** Drucktafel (Zusammenhang zwischen Sättigungsdruck und den spezifischen Enthalpien und Entropien auf der Grenzkurve).

$p$ [bar]	$h'$ [kJ/kg]	$h''$ [kJ/kg]	$s'$ [kJ/kg/K]	$s''$ [kJ/kg/K]
0,01	29,3	2513,3	0,1058	8,9732
0,03	101,0	2544,7	0,3543	8,5754
0,06	151,4	2566,7	0,5207	8,3283
0,08	173,8	2576,3	0,5922	8,2266
0,10	191,7	2583,9	0,6489	8,1480
0,30	289,1	2624,4	0,9435	7,7657
0,50	340,4	2644,7	1,0906	7,5903
0,80	391,6	2664,3	1,2325	7,4300
1,00	417,4	2673,8	1,3022	7,3544
2,00	504,6	2704,6	1,5295	7,1212
3,00	561,3	2723,2	1,6711	6,9859
4,00	604,5	2736,5	1,7758	6,8902
6,00	670,2	2755,2	1,9301	6,7555
8,00	720,6	2768,0	2,0448	6,6594
10,00	762,2	2777,5	2,1372	6,5843
20,00	908,0	2800,6	2,4455	6,3422
30,00	1007,8	2805,5	2,6438	6,1890
50,00	1154,0	2794,6	2,9189	5,9735
70,00	1267,0	2771,1	3,1202	5,8113
100,00	1407,1	2725,6	3,3584	5,6155
130,00	1530,5	2662,8	3,5579	5,4338
150,00	1609,1	2610,1	3,6818	5,3109
170,00	1690,7	2547,3	3,8073	5,1784
200,00	1823,6	2415,6	4,0096	4,9371
210,00	1895,2	2335,2	4,1140	4,8024
220,00	1995,0	2224,4	4,2590	4,6230
221,20	2107,4	2107,4	4,4429	4,4429

## D.4 Feuchte Luft

Für Kapitel 7.3 werden verschiedene Zahlenwerte zur Berechnung von Zuständen feuchter Luft benötigt. Diese sind in der Tabelle D.8 zusammengestellt:

**Tabelle D.8.** Zahlenwerte zur Berechnung von Zuständen feuchter Luft.

Bezeichnung	Formel-zeichen	Zahlen-wert	Dimension
Molmasse der Luft	$M_L$	28,96	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
Molmasse des Wassers	$M_{\text{H}_2\text{O}}$	18,02	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
spezifische Gaskonstante der Luft	$R_L$	0,287	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
spezifische Gaskonstante des Dampfes	$R_D$	0,461	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
spezifische Wärmekapazität der Luft	$c_{pL}$	1,006	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
spezifische Wärmekapazität des Dampfes	$c_{pD}$	1,92	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
spezifische Wärmekapazität des Wassers	$c_W$	4,182	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
spezifische Wärmekapazität des Eises	$c_E$	2,1	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 0 °C	$r_D$	2500	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
Schmelzenthalpie des Eises bei 0 °C	$r_E$	334	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

## D.5 Umrechnungstabellen

Die folgenden Tabellen fassen Umrechnungen für verschiedene Einheiten für Kraft, Druck und Energie zusammen.

**Tabelle D.9.** Umrechnungstabelle für verschiedene Einheiten für die Kraft.

Kraft	N	kp	lb
1 N = 1 kg m/s <sup>2</sup>	1	0,1020	0,2248
1 kp	9,807	1	2,205
1 lb	4,448	0,4536	1

**Tabelle D.10.** Umrechnungstabelle für verschiedene Einheiten für den Druck.

Druck	bar	atm	Torr	psi
1 bar = $10^5$ Pa	1	0,9969	750,1	14,50
1 atm	1,013	1	760	14,70
1 Torr	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,316 \cdot 10^{-3}$	1	$1,934 \cdot 10^{-2}$
1 psi	$6,895 \cdot 10^{-2}$	$6,805 \cdot 10^{-2}$	51,71	1

**Tabelle D.11.** Umrechnungstabelle für verschiedene Einheiten für die Energie.

Energie	J	kpm	kcal	kWh
1J = 1Ws= 1Nm	1	0,1020	$2,388 \cdot 10^{-4}$	$2,778 \cdot 10^{-7}$
1 kpm	9,807	1	$2,342 \cdot 10^{-3}$	$2,724 \cdot 10^{-6}$
1 kcal	4186,8	426,9	1	$1,163 \cdot 10^{-3}$
1 kWh	$3,6 \cdot 10^6$	$3,671 \cdot 10^5$	859,8	1

## D.6 Energiearten und Energieformen

**Tabelle D.12.** Beispiele für Energiearten.

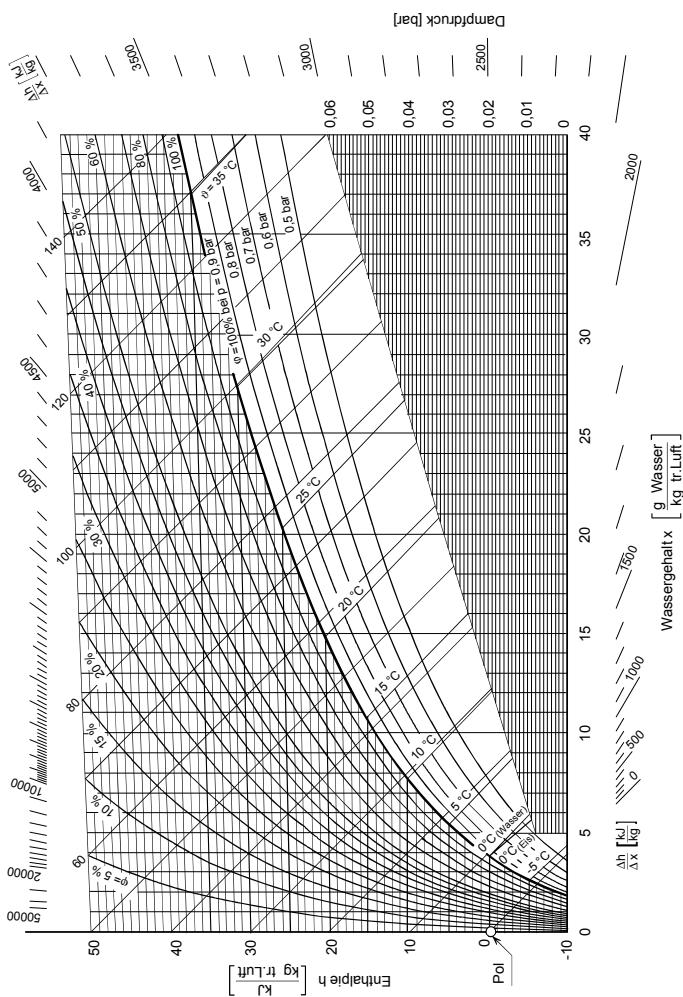
Bezeichnung	Beziehung	Variable
kinetische Energie einer Masse	$\frac{1}{2} mc^2$	$m$ - Masse $c$ - Geschwindigkeit
Rotationsenergie einer Drehmasse	$\frac{1}{2} I\omega^2$	$I$ - Trägheitsmoment $\omega$ - Winkelgeschwindigkeit
Energie einer Feder	$\frac{1}{2} kx^2$	$k$ - Federkonstante $x$ - Federausdehnung
potentielle Energie des Gravitationsfeldes	$mgz$	$m$ - Masse $g$ - Erdbeschleunigung $z$ - Höhenkoordinate
potentielle Energie im Kondensator	$\frac{1}{2} CV^2$ mit $V = \frac{Q_e}{C}$	$C$ - Kapazität $V$ - Spannung $Q_e$ - elektrische Ladung
magnetische Energie einer Spule	$\frac{1}{2} LI^2$	$L$ - Selbstinduktion $I$ - Stromstärke

**Tabelle D.13.** Beispiele für Energieformen der Arbeit (die Differenziale der Energieformen sind nur als Beträge dargestellt).

Bezeichnung	Beziehung	Variable
Verschiebearbeit	$Fdr$	$F$ - Kraft $dr$ - Verschiebung
Translationsarbeit	$cdI$	$c$ - Geschwindigkeit $dI$ - Impulsänderung
Rotationsarbeit	$\omega dL$	$\omega$ - Winkelgeschwindigkeit $dL$ - Drehimpulsänderung
Arbeit einer Feder	$kxdx$	$k$ - Federkonstante $dx$ - Änderung der Feder- ausdehnung
Arbeit eines Gravitationsfeldes	$mgdz$	$m$ - Masse $g$ - Erdbeschleunigung $dz$ - Höhenänderung
Arbeit eines galvanischen Elementes	$VdQ_e$ mit $V = \frac{Q_e}{C}$	$C$ - Kapazität $V$ - Spannung $dQ_e$ - Ladungsänderung
Arbeit einer elektrischen Induktivität	$LIdI$	$L$ - Selbstinduktion $dI$ - Änderung der Stromstärke
Volumenänderungsarbeit	$pdV$	$p$ - Druck $dV$ - Volumenänderung
Oberflächenänderungsarbeit	$\sigma dA$	$\sigma$ - Oberflächenspannung $dA$ - Oberflächenänderung
Arbeit des Stofftransports bzw. der Stoffumwandlung	$\mu_i dn_i$	$\mu_i$ - chemisches Potenzial $dn_i$ - Molmengenänderung der Komponente $i$

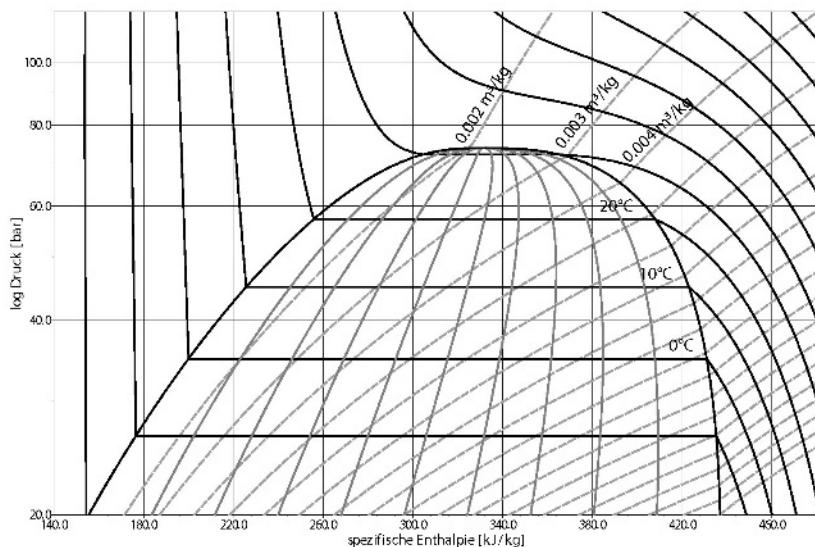
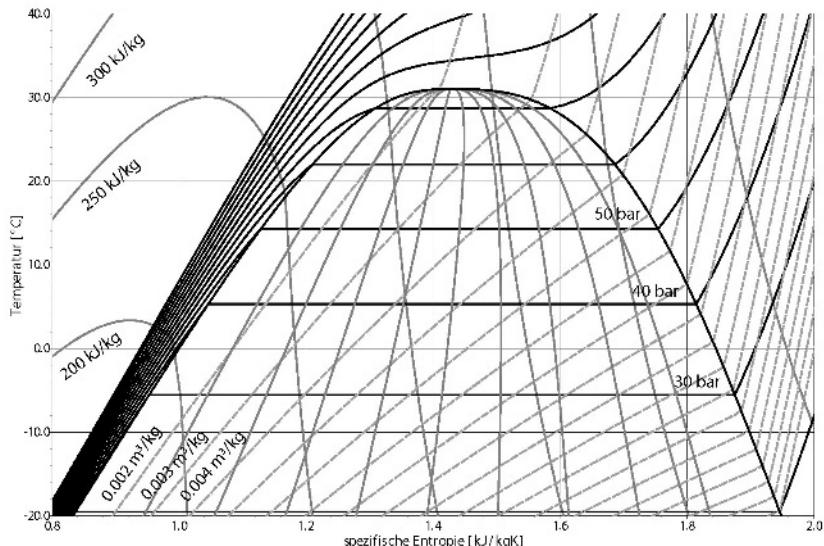
## Anhang E: Diagramme

## E.1 Mollier $h,x$ -Diagramm für feuchte Luft

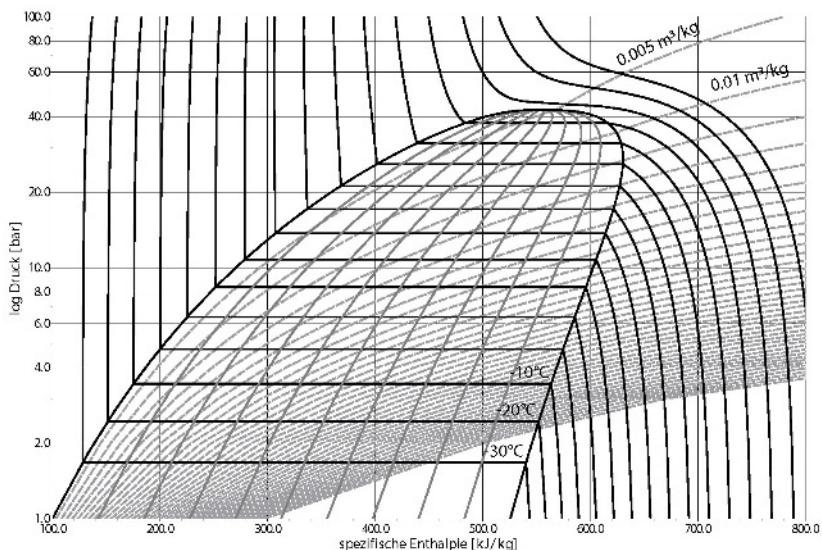
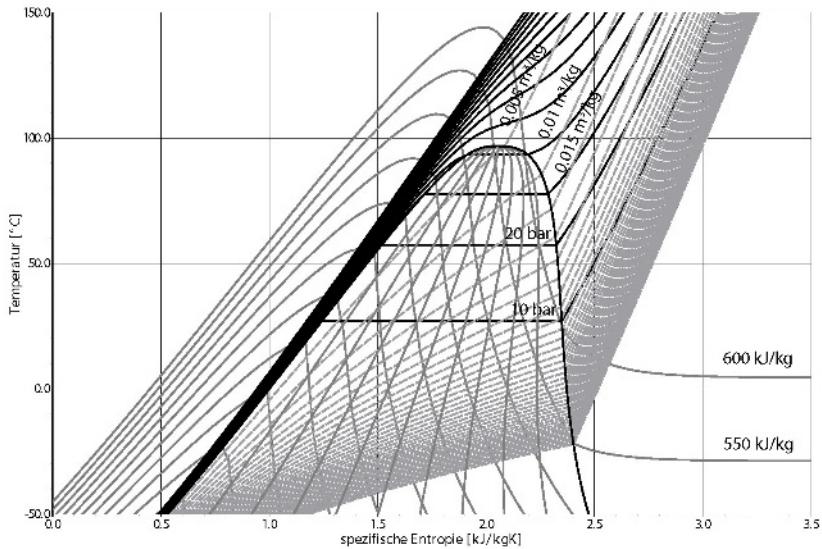


## E.2 T,s- und log p,h-Diagramm für Kohlendioxid

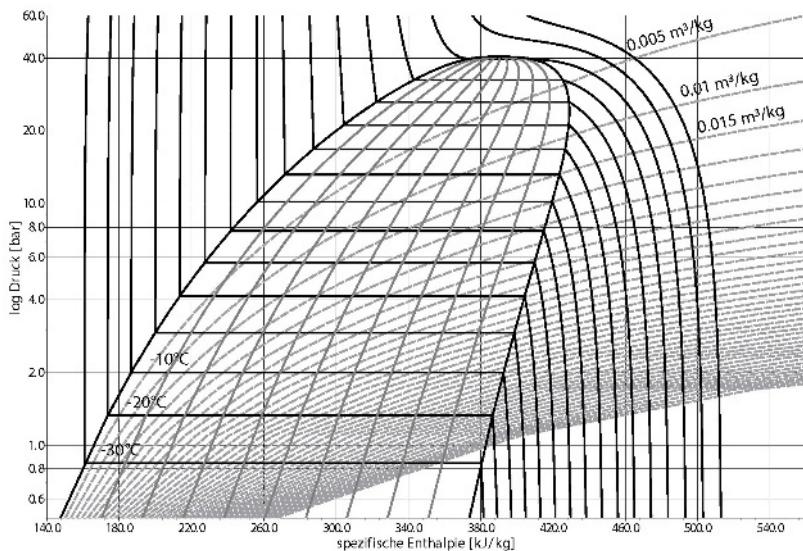
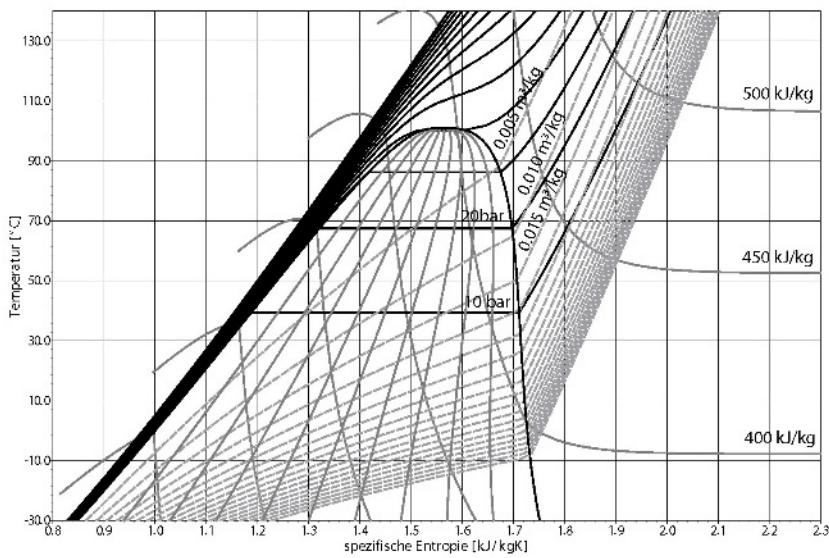
Von der Homepage der Firma TLK Thermo GmbH ([www.tlk-thermo.com](http://www.tlk-thermo.com)) kann der StateViewer frei heruntergeladen werden, um die folgenden (und andere) Diagramme zu erzeugen.



### E.3 T,s- und log p,h-Diagramm für Propan



### E.4 T,s- und log p,h-Diagramm für R134a



# Literatur

- Baehr HD, Kabelac S (2006) Thermodynamik. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 13. Auflage.
- Becker E (1985) Technische Thermodynamik. Teubner, Stuttgart.
- Bronstein IN, Semendjajew KA (1981) Taschenbuch der Mathematik. Harri Deutsch, Frankfurt.
- Callen HB (1960) Thermodynamics. John Wiley & Sons, New York, London.
- Cube HL von (1997) Lehrbuch der Kältetechnik. C. F. Müller, Karlsruhe.
- Dolezal R (2001) Kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Elsner N (1993) Grundlagen der Technischen Thermodynamik. Akademie Verlag GmbH, Berlin, 8. Auflage.
- Falk G, Ruppel W (1976) Energie und Entropie. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Feynman RP (1995) Six easy pieces. Perseus Books, Cambridge, MA.
- Frohn A (1989) Einführung in die Technische Thermodynamik. Aula Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage.
- Gosney WB (1982) Principles of Refrigeration. Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- Grigull U (1977) Technische Thermodynamik. de Gruyter, Berlin, New York, 3. Auflage.
- Gyftopoulos EP, Beretta GP (1991) Thermodynamics. Foundation and Application. Macmillian Publishing Company.
- Hahne E (1993) Technische Thermodynamik. Addison-Wesley, Bonn, 2. Auflage.
- Harbarth K, Riedrich T, Schirotzek W (1987) Differentialrechnung für Funktionen mit mehreren Veränderlichen. Mathematik für Ingenieure, Naturwissenschaftler, Ökonomen und Landwirte, Band 4, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Köhler J (2005) Thermodynamics and Statistics. Vorlesungsmanuskript, Technische Universität Braunschweig.
- Kortüm G, Lachmann H (1981) Einführung in die chemische Thermodynamik. Verlag Chemie Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.
- Küttner KH (1992) Kolbenverdichter. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Modell M, Reid RC (1983) Thermodynamics and Its Applications. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 2. Auflage.
- Neugebauer G, Kluge G (1994) Grundlagen der Thermodynamik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

- Oswatitsch K (1952) Gasdynamik. Springer, Berlin.
- Prigogine I, Defay R (1962) Chemische Thermodynamik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Reif F (1965) Fundamentals of statistical and thermal physics. McGraw-Hill, Boston.
- Reiss H (1996) Methods of Thermodynamics. Dover Publications, Mineola, New York.
- Shapiro AH (1953) The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow. New York, The Ronald Press Company.
- Sommerfeld A (1977) Thermodynamik und Statistik. Vorlesung Theoretische Physik, Band V, Harri Deutsch, Frankfurt.
- Spurk JH (1992) Dimensionsanalyse in der Strömungslehre. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Spurk JH (1993) Strömungslehre. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage.
- Stephan K, Mayinger F (1999) Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Straumann N (1986) Thermodynamik. Lecture Notes in Physics, Band 265, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Traupel W (1977) Thermische Turbomaschinen. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage.
- Vehkamäki H (2006) Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Warnatz J, Mass U, Dibble RW (1999) Combustion. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage.

# Index

- absoluter Nullpunkt 34
- adiabate Drosselung 78, 83
- Adiabatenexponent 72
  - auch Isentropenexponent 146
- Anergie 89
- Arbeit 3, 9
  - maximale 89
  - technische 21, 24
- Arbeitskraftmaschine 99
- Arbeitsmaschine 99
- Arbeitsverlust durch Irreversibilitäten 97
- Bilanzgleichung 20
- Brownsche Molekularbewegung 14
- Carnot-Prozess 65
- Chemische Reaktion 158
- Clausius-Clapeyronsche Gleichung 52
- Dampfdruckkurve 52
- Dampfgehalt 50, 148
- Dampfkraftprozess 118
- Desublimationslinie 48
- Differenzialkoeffizient 172
- Dissipation 20
- Dissipationsarbeit 22
- Dissipationsenergie 29
- Drosselkoeffizient
  - adiabater 83
  - isenthalper 83
  - isothermer 83
- Edukte 159
- endotherm 166
- Energie 9, 17
  - freie 11, 40
  - innere 9, 19, 40
  - kinetische 9, 18
  - potenzielle 9, 19
- Enthalpie 11, 40
  - freie 11, 40
  - partiell molare 36
- Enthalpie-Nullpunkt 150
- Entropie 11, 27
- Entropieproduktionsrate 30
- Entropieströmungsrate 30
- Erhaltungssätze 13
- Erstarrungslinie 48
- Eulersche Gleichung 40
- Energie 89
  - der inneren Energie 93
  - der Wärme 95
- exotherm 166
- Expansionsventil 126
- Fadenströmung 132
- Feuchte Luft 147
- Fugazität 162
- Fundamentalgleichung 54
- Gas
  - ideales 50, 55
  - reales 50, 57, 79
  - van der Waals 57
- Gas-Dampf Gemische 147
- Gemisch idealer Gase 75
- Gesetz der konstanten Wärmesummen 167
- Gibbs-Duhem Gleichung 40
- Gibbssche Fundamentalgleichung 36
- Gibbssche Phasenregel 50
- Gleichdruckverbrennung 112
- Gleichgewicht
  - chemisches 159
  - thermisches 7, 17
- Gleichgewichtsbedingungen 52
- Gleichgewichtskonstante 163
- Gleichgewichtspostulat
  - erstes 7
  - zweites 8

- Gleichraumverbrennung 111  
Gleichverteilungssatz 181
- h,x*-Diagramm nach Mollier 151  
geradwinkliges 151  
schiefwinkliges 151
- Hauptsatz der Thermodynamik  
dritter 33  
erster 18  
nullter 8, 15  
zweiter 27
- Heißkörper 65  
Hugoniot- Gleichung 144  
Hypothese von Dalton 75
- Impulssatz 133  
inkompressibel 48, 131  
Irreversibilität 97
- isentroper Turbinenwirkungsgrad 104  
isentroper Verdichterwirkungsgrad 103  
isobarer Ausdehnungskoeffizient 53  
isochorer Spannungskoeffizient 53  
isothermer Kompressibilitätskoeffizient 53
- Joulescher Überströmversuch 55  
Joule-Thomson Inversionslinie 84  
Joule-Thomson Versuch 79  
Joule-Thomson-Koeffizient 83
- Kältemaschinenprozess 96, 120  
Kältemittel 122  
Kältetechnik 120  
Kaltkörper 66  
Kolbenverdichter 100  
kompressibel 132  
Kraftmaschine 99  
Kreisprozess 6, 99, 104  
Carnot 65  
reversibler 107  
kritische Größen 140  
kritischer Punkt 51  
kritischer Zustand 140  
Kryotechnik 120  
Kühlgrenze 158  
Kühlgrenztemperatur 158  
Kurvenintegral 176
- Lavaldüse 137  
Leistung
- technische 25  
Leistungszahl 107, 122  
Linksprozess 105  
Luftverflüssigung 85  
nach Linde 129
- Machzahl 136  
Massenstrom 25  
Massenwirkungsgesetz 160  
Maxwellsche Beziehungen 44, 172  
Maxwellsche Gerade 62  
Maxwellscher Dämon 31  
Mehrstoffsysteme 37  
Mischungsgerade 154  
molare Größe 12  
Molmasse 12  
Molmenge 12
- Nassdampf 61  
Nassdampfgebiet 50, 85  
Nebelgebiet 151
- Oberflächenkräfte 14
- Partialdruck 74  
partielle Ableitung 171  
Perpetuum mobile  
erster Art 18  
zweiter Art 30
- Phase 4
- Potenzial  
chemisches 35, 160  
thermodynamisches 38
- Prinzip des kleinsten Zwanges 165
- Produkte 161
- Prozess 6  
Carnot-Prozess 121  
Clausius-Rankine-Prozess 118  
Diesel-Prozess 112  
Ericson-Prozess 118  
Gasturbinenprozess 115  
Joule-Prozess 114  
Kaltdampfprozess 126  
Kaltluftprozess 123  
Otto-Prozess 111  
Seiliger-Prozess 108  
Stirling-Prozess 113  
Wärmepumpenprozess 96, 128
- Prozessgröße 6, 174  
spezifische 11

- Raketentriebwerk 117  
 Reaktionsenthalpie 166  
 Reaktionslaufzahl 159  
 Reaktionswärme 166  
 Rechtsprozess 105  
 reduzierte Variablen 58  
 regenerativer Wärmeaustausch 113, 118  
 relative Feuchte 148  
 Rotationsfreiheitsgrade 181  
 Ruhe- oder Kesselzustand 139  
 Ruhe- oder Totalgrößen 139
- Sättigungslinie 151  
 Satz von Schwarz 171  
 Schallgeschwindigkeit 132  
 Schmelzlinie 48  
 Siedelinie 48  
 spezifische Kreisprozessarbeit 106  
 spezifische Wärmekapazität  
     bei konstantem Druck 54  
     bei konstantem Volumen 53  
 Standardpotenzial 162  
 stöchiometrische Beziehung 159  
 stöchiometrische Koeffizienten 159  
 Stoff 47  
     realer 47, 61  
 Stoffmenge 35  
 Stoßbeziehungen für ein ideales Gas 146  
 Strahltriebwerk 115  
 Stromdichte 137  
 Stromfaden 133  
 Stromlinien 133  
 Stromröhre 133  
 Sublimationslinie 48  
 System 3  
     abgeschlossenes 3  
     adiabates 3, 21  
     einfaches 23  
     geschlossenes 3, 23  
     geschlossenes, instationäres 24  
     geschlossenes, stationäres 95  
     heterogenes 4  
     homogenes 4  
     offenes 4  
     offenes, instationäres 20  
     offenes, stationäres 24  
     thermodynamisches 3  
 Systemgrenze 3
- Taulinie 48  
 Taupunktstemperatur 151  
 technische Verlustarbeit 104  
 Temperatur 7, 15  
     Celsius 8  
     Kelvin 9  
     thermodynamische 9  
 thermischer Wirkungsgrad 107  
 totale Änderung 171  
 Translationsfreiheitsgrade 181  
 Transport  
     diffusiver 13  
     konvektiver 13  
 Tripellinie 48  
 Tripelpunkt 51  
 Turboverdichter 103
- überkritisches Fluid 51  
 Umgebung 3
- Verdampfer 126  
 Verdampfungsenthalpie  
     spezifische 52  
 Verdichter 100  
 Verdichtungsstoß 141  
     gerader oder senkrechter 142  
 Verflüssiger 126  
 Vergleichsprozess 105  
 Vibrationsfreiheitsgrade 182  
 Volumenänderungsarbeit 10, 21
- Wahrscheinlichkeit  
     thermodynamische 27  
 Wärme 3, 10  
     reduzierte 67  
 Wärmekraftprozess 96, 108  
 Wärmepumpe 128  
 Wärmetönung 166  
 Wassergehalt 148
- Zustandsänderung 5  
     adiabate 71, 81, 87  
     feuchter Luft 154  
     ideal Gase 68  
     irreversibel 28  
     isenthalpe 78  
     isobare 6, 68, 79, 86  
     isochoore 6, 69, 80, 86  
     isotherme 70, 80

- polytrop 73
- quasistatische 6
- realer Gase 79
- realer Stoffe 85
- reversibel 28
- Zustandsfläche 49
- Zustandsgleichung 52
  - kalorische 39, 53, 54
  - kanonische 54
  - thermische 39, 50
  - van der Waals-Typ 59
- Zustandsgröße 5, 6, 174
  - extensive 11
  - intensive 11
  - spezifische 11