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

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

Skriptum
Technische Thermodynamik
für
Chemieingenieure und Verfahrenstechniker

K. Schaber

Technische Thermodynamik II

Neue Prüfungsordnung
Sommersemester 2000

17. Dezember 1999

Kapitel 13

Reale Gase

13.1 Molekulare Deutung des realen Gasverhaltens

a) Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in realen Gasen

Die Modellvorstellung des realen Gases unterscheidet sich von der des Massenpunktgases in zweierlei Hinsicht:

- Das Eigenvolumen der Moleküle verringert das frei verfügbare Volumen für Moleküle um das sogenannte Kovolumen. Dies entspricht in etwa dem Volumen der Flüssigkeit bei niedrigen Drücken.
- Zwischen den Molekülen werden Wechselwirkungen (WW) zugelassen.

Man definiert die Kraft K als Ableitung eines Potentials. Im einfachsten Fall eines kugelsymmetrischen Potentials ist die Kraft nur eine Funktion des Molekülabstandes r:

$$K(r) = -\frac{d\varphi(r)}{dr} \tag{13.1}$$

$\varphi(r)$ = WW-Potential zwischen zwei Molekülen nach Abb. 13.1.1

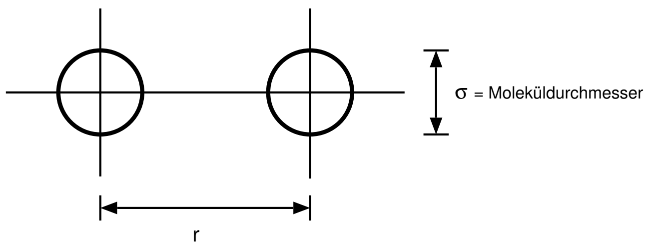


Abbildung 13.1.1: Wechselwirkungen zwischen Molekülen

Den realen Verlauf eines kugelsymmetrischen WW-Potentials zeigt Abb. 13.1.2. Bei kleinen Abständen r wird eine abstoßende Kraft wirksam, bei größeren Abständen ziehen sich die Moleküle an.

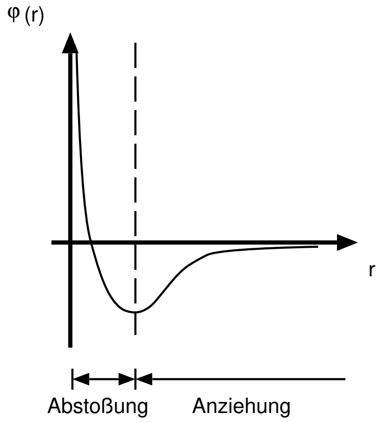


Abbildung 13.1.2: Reales Wechselwirkungspotential

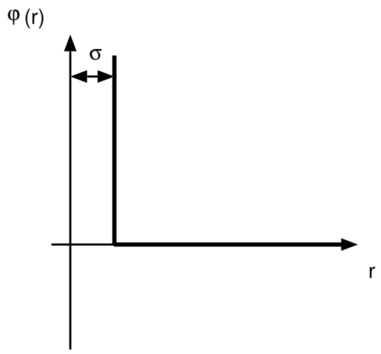


Abbildung 13.1.3: Starrkugelgas

Einen Extremfall einer Potentialfunktion bildet das sog. Starrkugelgas, Abb. 13.1.3.

Beim Starrkugelgas gilt:

$$\begin{aligned} r > \sigma: &\quad K = 0 \\ r < \sigma: &\quad K = \infty \end{aligned}$$

Die zwischen Molekülen wirksamen Kräfte lassen sich wie folgt interpretieren:

- Abstoßung: Bei gegenseitiger Berührung der Elektronenhüllen ($r = \sigma$) bzw. bei leichter Überlappung ($r < \sigma$) werden sehr starke abstoßende Kräfte wirksam.
- Anziehung: Schließt man geladene Teilchen (Ionen) aus, lassen sich drei Arten der anziehenden WW zwischen Molekülen unterscheiden:
  - Die WW permanenter Dipole, Quadrupole bzw. generell von permanenten Multipolen.
  - Die WW von permanenten Dipolen mit unpolaren Molekülen durch Induktion von Dipolen aufgrund von Ladungsverschiebungen (Polarisation). Im Endeffekt handelt es sich dabei wieder um eine Dipol-Dipol-WW.

– Die Dispersionswechselwirkung aufgrund von kurzzeitig auftretenden unsymmetrischen Ladungsverteilungen in unpolaren Molekülen, Abb. 13.1.4. Auch hier handelt es sich wieder um eine WW von (kurzzeitig auftretenden) Dipolen.

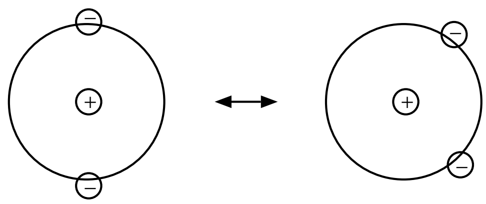


Abbildung 13.1.4: Unsymmetrische Ladungsverteilung

Die potentiellen Energien der anziehenden WW sind je nach Molekülaufbau in der Regel komplizierte Funktionen der jeweiligen Raumwinkel und lassen sich aus elektrostatischen Gesetzen im Falle der Dipol- bzw. Multipolwechselwirkungen bzw. aus der Quantentheorie im Falle der Dispersionswechselwirkung näherungsweise berechnen. Für praktische Berechnungen in der molekularen Thermodynamik benutzt man effektive sphärische Potentialfunktionen, die über beide Raumwinkel gemittelt sind.
Die Rechnungen ergeben dann für die anziehenden WW zweier permanenter Dipole, eines induzierten Dipols mit einem permanenten Dipol, sowie für die Dispersions-WW eine Proportionalität des Potentials φ zur negativen 6. Potenz des Abstandes.

$$\varphi_{\text{Anziehung}} \sim r^{-6}$$

(siehe: Hirschfelder, Curtiss, Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley, New York, 1954)

Diese Abhängigkeit ist die Grundlage sog. empirischer Potentialfunktionen, deren bekannteste das sog. Lennard-Jones-Potential mit zwei charakteristischen Potentialparametern ε und σ ist:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{13.2}$$

σ = Teilchendurchmesser
$\frac{\varepsilon}{k}$ = charakteristische Temperatur
k = Boltzmann-Konstante

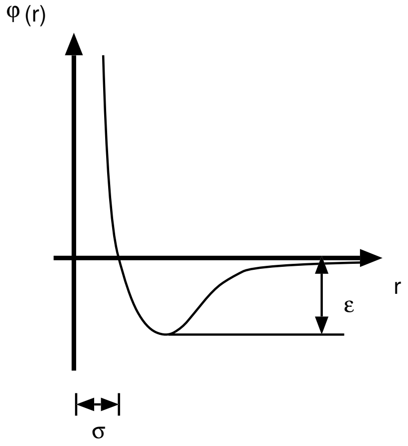


Abbildung 13.1.5: Lennard-Jones (6,12) Potential

Beispiel: Helium $\sigma[\text{Å}] = 2,58$; $\frac{\varepsilon}{k}[K] = 10$; $(1\text{Å} = 10^{-10}m)$

Eine Möglichkeit das Realverhalten bzw. die Abweichung vom Idealverhalten phänomenologisch (makroskopisch) zu beschreiben ist die Virialgleichung (siehe Gleichung (3.6)).

Mit der Definition des Realgasfaktors Z

$$\boxed{Z = \frac{pv}{RT}} \tag{13.3}$$

schreibt man die Virialgleichung:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \cdots \tag{13.4}$$

B, C, D = zweiter, dritter, vierter Virialkoeffizient

Die Virialgleichung stellt eine Reihenentwicklung um das Entwicklungszentrum "ideales Gas" ($\varrho \to 0$) in Potenzen von $1/v$ bzw. ϱ dar.

Mit dem Instrumentarium der molekularen Thermodynamik (Statistische Thermodynamik) lassen sich zumindest für einfachere Moleküle Virialkoeffizienten mit Hilfe von zwischenmolekularen Potentialen, wie z.B. dem Lennard-Jones-Potential berechnen.

Typische Verläufe des Realfaktors Z der Gase Helium und SF_6 in Abhängigkeit von der molaren Dichte zeigt Abbildung 13.1.6.

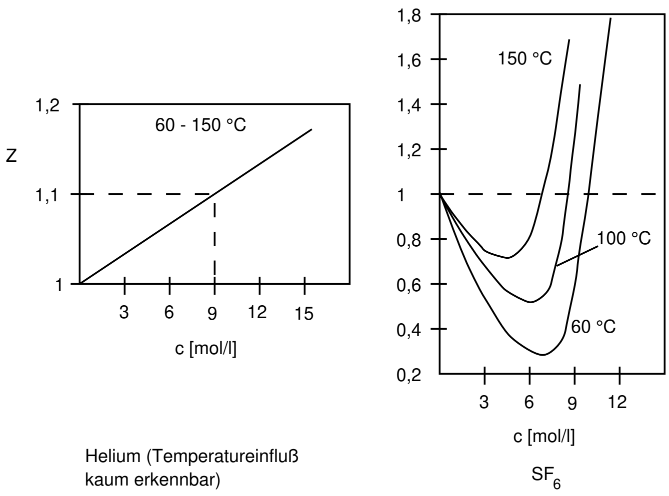


Abbildung 13.1.6: Realfaktoren Z von Helium und von SF_6 als Funktion der molaren Dichte bei verschiedenen Temperaturen (Dissertation R. Freyhof, Universität Karlsruhe 1986)

13.2 Die Zustandsgleichung von van der Waals und das Korrespondenzprinzip

Die Zustandsgleichung von van der Waals (vdW) lautet:

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT} \tag{13.5}$$

a, b sind für jedes Gas charakteristische Konstanten:

- b ist das Kovolumen und
- a der sog. Kohäsionsdruck. Er berücksichtigt, daß die anziehende WW den Druck auf die Wände vermindert. Man muß also statt des beobachteten Druckes einen höheren Wert einsetzen. Eine hohe Dichte erhöht die Wirkung der anziehenden Kräfte zusätzlich. Daher steht v^2 im Nenner des Kohäsionsdrucks.

Der van der Waals-Gleichung liegt die molekulare Modellvorstellung eines Starrkugelgases mit anziehender Dipol-WW zugrunde (Abb. 13.2.1).

Es läßt sich in der Statistischen Thermodynamik begründen, daß b und a Funktionen der Potentialparameter σ und ε sind. Im Falle von b gilt die einfache Proportionalität $b \sim \sigma$.

Formt man Gleichung (13.5) um, erhält man:

$$(pv^2 + a)(v - b) = RTv^2$$

$$\boxed{v^3 - v^2\left(\frac{RT}{p} + b\right) + v\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0} \tag{13.6}$$

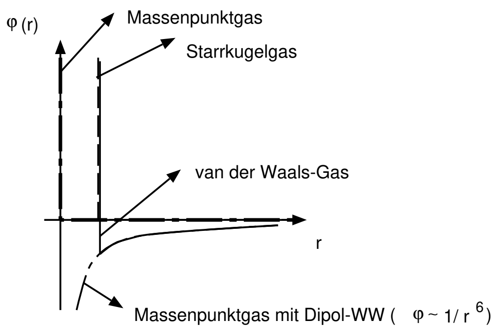


Abbildung 13.2.1: Wechselwirkungspotential der van-der-Waals-Gleichung im Vergleich mit anderen Modellvorstellungen

Die van-der-Waals-Gleichung enthält also das Volumen in der dritten Potenz. Man spricht deshalb von einer kubischen Zustandsgleichung.

Man kann die vdW-Gleichung auch in Virialform darstellen:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ pv &= RT\left\{\frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv}\right\} \end{aligned}$$

Reihenentwicklung von $\frac{v}{v-b}$:

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \cdots$$

Zweiter Virialkoeffizient nach vdW:

$$\boxed{B_{vdW} = b - \frac{a}{RT}} \tag{13.7}$$

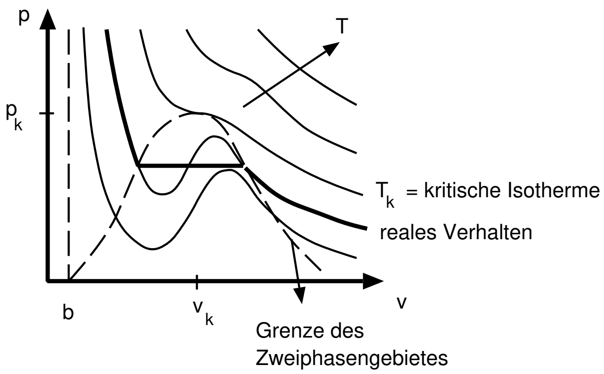


Abbildung 13.2.2: Isothermen der vdW-Gleichung

Der Verlauf der Isothermen der vdW-Gleichung ist in Abb. 13.2.2 dargestellt. Bemerkenswert ist, daß mit einer Gleichung Gas- und Flüssigphase beschrieben werden.

Der Wert $v = b$ ist die Asymptote für alle Isothermen. Ein kleineres Volumen als das Kovolumen ist für ein Starrkugelgas nicht möglich.
Für vorgegebene Werte von p hat die Gleichung (13.6) drei reelle Wurzeln, falls $p < p_k$ (p_k = kritischer Druck). Dies entspricht allerdings nicht realem Stoffverhalten im Naßdampfgebiet. Der reale Verlauf einer Isotherme im Naßdampfgebiet ist in Abb. 13.2.2 skizziert. Um zusätzlich das reale Verhalten im Naßdampfgebiet richtig zu beschreiben, benötigt man über die Kenntnis einer kubischen Zustandsgleichung hinaus noch ein zusätzliches Kriterium, das in der Lage ist, jeder Isotherme den richtigen Dampfdruck $p_S(T)$ zuzuordnen. Dies ist das Kriterium der Flächengleichheit oder Maxwell-Kriterium.
Das Maxwell-Kriterium fordert, daß die in Abb. 13.2.3 dargestellten Flächen F_I und F_{II} gleich sind.

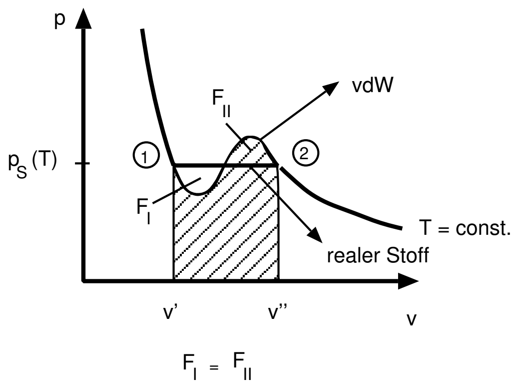


Abbildung 13.2.3: Maxwell-Kriterium

Beweis des Maxwell-Kriteriums:

a) Entropiedifferenz für vdW: $s_2 - s_1$

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} \quad ; T = const. \text{ längs der Isotherme}$$

$$s_2 - s_1 = \frac{u_2 - u_1}{T} + \frac{1}{T}\int\limits_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

Zur Auswertung des Integrals muß für p die vdW-Gleichung eingesetzt werden.

b) Entropiedifferenz des realen Stoffes bei T=const.

$$s_2 - s_1 = \frac{h'' - h'}{T} = \frac{u'' - u'}{T} + \frac{p}{T}(v'' - v')$$

Es gilt:

$$v_1 = v' \quad v_2 = v''$$
$$u_1 = u' \quad u_2 = u''$$

Aus dem Vergleich von a) und b) folgt unter der Voraussetzung, daß $s_2 - s_1$ in beiden Fällen gleich sein muß:

$$p\,(v_2 - v_1) \stackrel{!}{=} \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

und damit $F_I = F_{II}$.

Die vdw-Isothermen haben im Naßdampfgebiet allerdings zumindest stückweise eine reale Bedeutung. Sie kennzeichnen nämlich die Zustände des übersättigten (unterkühlten) Dampfes beim Überschreiten der Taulinie und Zustände der überhitzten Flüssigkeit (Abb. 13.2.4).

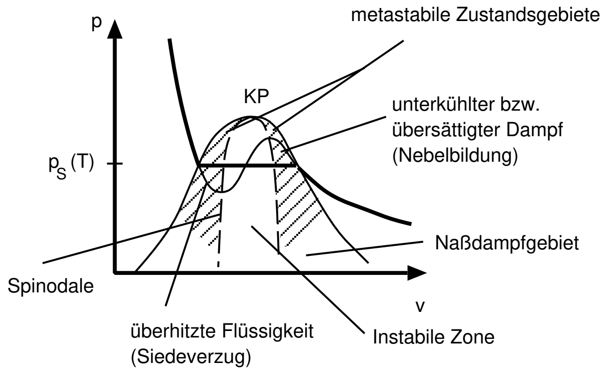


Abbildung 13.2.4: Metastabile Zustandsbereiche

Metastabile Zustände sind keine stabilen Gleichgewichtszustände. Kleine Störungen bewirken einen Übergang zum stabilen Gleichgewicht. Trotzdem haben sie große Bedeutung in der Technik (Nebelbildung aus übersättigten Gasphasen, Siedeverzug bei Flüssigkeiten). Die metastabilen Bereiche können sich theoretisch maximal bis zu beiden Extrema der Isotherme erstrecken. In der Praxis lassen sich diese jedoch nicht erreichen. Wird ein gewisser weit unterhalb dieser Wendepunkte liegender Sättigungsgrad überschritten, kommt es zu sog. spontanen Phasenwechselvorgängen. Es setzen also spontane Nebelbildung bzw. spontanes Sieden ein und das System bewegt sich auf thermodynamisch stabile Gleichgewichtszustände zu.

Das Zustandsgebiet zwischen den beiden Wendepunkten der vdW-Isotherme ist prinzipiell instabil und hat somit keine reale Bedeutung.

Die vdw-Gleichung kann auf die kritischen Zustandsgrößen p_k, v_k, T_k normiert werden. Im kritischen Punkt hat die Isotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente (dreifache Nullstelle ist auf einen Punkt entartet).

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0 \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0 \tag{13.8}$$

Am kritischen Punkt ist $p = p_k$, $T = T_k$ und $v = v_k$. Damit lautet die vdW-Gleichung:

$$p_k = \frac{RT_k}{v_k - b} - \frac{a}{v_k^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = -\frac{RT_k}{(v_k - b)^2} + \frac{2a}{v_k^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = \frac{2RT_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6a}{v_k^4} = 0$$

Drei Gleichungen für die drei Unbekannten T_k, p_k, v_k.
Lösung:

$$\boxed{\begin{aligned} v_k &= 3b \\ T_k &= \frac{8a}{27bR} \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned}} \tag{13.9}$$

$$\boxed{\begin{aligned} b &= \frac{v_k}{3} \\ a &= 3p_k v_k^2 \\ R &= \frac{8}{3}\frac{p_k v_k}{T_k} \end{aligned}} \tag{13.10}$$

Somit sind die vdW-Koeffizienten aus kritischen Daten berechenbar.

Setzt man (13.10) in (13.5) ein und führt folgende Parameter ein,

$$\frac{p}{p_k} = p_r \quad ; \quad \frac{v}{v_k} = v_r \quad ; \quad \frac{T}{T_k} = T_r$$

die man als <u>normierte</u> ("<u>reduzierte</u>") Zustandsgrößen bezeichnet, erhält man die <u>normierte Form</u> der <u>vdW-Gleichung</u>:

$$\boxed{\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r} \tag{13.11}$$

Dies ist eine universelle Form der thermodynamischen Zustandsgleichung und entspricht einem <u>Ähnlichkeitsgesetz</u>.
<u>Stoffeigenschaften</u> sind nur in den kritischen Daten enthalten. Man nennt diese Darstellung

(13.11) das klassische Korrespondenzprinzip (= Theorem der übereinstimmenden Zustände).

Wenn p_r, T_r für zwei Stoffe gleich sind, so sind auch die Werte für v_r gleich:

$$v_r = v_r(p_r, T_r) \tag{13.12}$$

Der kritische Realfaktor beträgt:

$$Z_k^{vdW} = \frac{p_k\, v_k}{R\, T_k} = \frac{3}{8} = 0,375 \tag{13.13}$$

Die Gleichung von van der Waals (vdW) beschreibt reales Stoffverhalten zwar qualitativ richtig, ist aber für den praktischen Gebrauch zu ungenau . Dies wird u.a. aus der nachstehenden Tabelle mit Werten von kritischen Realfaktoren deutlich.

Reale experimentelle Werte für Z_k:

		polare Moleküle:	
He :	0,3	CH_3Cl :	0,258
H_2 :	0,304	CH_3OH :	0,22
C_2H_6 :	0,267	NH_3 :	0,238
C_6H_{14} :	0,260	H_2O :	0,224

Heute benutzt man modifizierte kubische Zustandsgleichungen, die das Verhalten realer Stoffe besser beschreiben. Eine der ältesten und bekanntesten dieser Gleichungen ist die Zustandsgleichung von Redlich-Kwong (1949):

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}\right)(v-b) = RT \tag{13.14}$$

In ihrer ursprünglichen Form ist diese Gleichung allerdings nicht wesentlich besser als die von van der Waals, da auch hier das einfache klassische Korrespondenzprinzip nach Gleichung (13.12) gilt.
Eine nennenswerte Verbesserung erreicht man erst durch die Erweiterung des klassischen Korrespondenzprinzips, indem man zusätzliche Korrespondenzparameter einführt und damit Realitäten im Molekülaufbau, wie z.B. die Abweichung von der Kugelgestalt der Moleküle, berücksichtigt.
Ein bekannter Ansatz besteht z.B. in der additiven Erweiterung des Realfaktors in der Form:

$$Z = Z_{RK}(p_r, T_r) + \Delta Z(p_r, T_r, \omega)$$

mit ω = Azentric-Faktor nach Pitzer

Der Faktor ω wird dabei aus experimentellen Daten der Dampfdruckkurve nach folgender Rechenvorschrift bestimmt:

$$\omega = -\log p_s(T_r = 0,7) - 1 \tag{13.15}$$

Moderne kubische Zustandsgleichungen, wie z.B. die Gleichungen von Redlich-Kwong-Soave oder von Peng-Robinson, beinhalten das erweiterte Korrespondenzprinzip bereits in Form von Funktionen $F(\omega, T_r)$:

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{R(v+b)}F$$

$$F = T^{-1,5} \qquad \text{original RK}$$

$$F = F(T_r, \omega) \quad \text{Redlich-Kwong-Soave (1972)}$$

Peng-Robinson (1976):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Theta(T,\omega)}{v(v+b)+b(v-b)}$$

Merke: Wesentlicher Vorteil aller kubischen Zustandsgleichungen ist, daß Gasphase und Flüssigkeit mit einer Gleichung, d.h. mit einem Parametersatz, beschreibbar sind.
Mit Hilfe des Maxwell-Kriteriums ist darüberhinaus auch das Zweiphasengebiet und somit die Dampfdruckkurve berechenbar.

13.3 Kalorische Eigenschaften realer Gase

Nachstehend sollen zunächst einige wichtige Beziehungen zwischen Differentialquotienten ohne Herleitung bereitgestellt werden (vgl. einschlägige Lehrbücher der Mathematik).

Totales Differential einer Funktion $f(x,y)$:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \qquad \text{(I)}$$

Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}$$

bzw. ausführlicher

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x \qquad \text{(II)}$$

Wenn $z(x,y)$ eine weitere Zustandsfunktion ist, dann gilt

- a) für die Variation von x bei konstantem z:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad \text{(III)}$$

Weiterhin gelten folgende Zusammenhänge:

- b)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad \text{(IV)}$$

- c)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad \text{(V)}$$

- d)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad \text{(VI)}$$

Gleichung (VI) ist die Eulersche Kettenformel und folgt aus b) und c).

Die vorstehenden Formeln werden benutzt, um einige wichtige Beziehungen für kalorische Zustandsfunktionen zu entwickeln.

Aus Thermodynamik I ist bekannt:

$$dh = c_p\,dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \tag{13.16}$$

$$du = c_v\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \tag{13.17}$$

Im folgenden werden sinnvolle Integrationswege zur Berechnung von $\Delta h = h_2 - h_1$ diskutiert (Abb. 13.3.1).

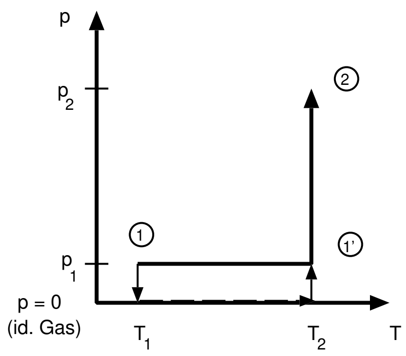


Abbildung 13.3.1: Integrationswege

Zustandsgrößen sind weg<u>un</u>abhängig, d.h. der Integrationsweg $1 \to 2$ ist frei wählbar.

Ein möglicher Integrationsweg ist $1 \to 1' \to 2$:

$$\Delta h = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} c_p(p_1, T)\,dT}_{1\to 1'} + \underbrace{\int_{p_1}^{p_2} \left[v(p, T_2) - T_2\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp}_{1'\to 2} \tag{13.18}$$

Dieser Weg ist aber nur dann sinnvoll, wenn die Größe $c_p(p_1, T)$ bekannt ist.

Eine alternativer Weg führt über den Grenzzustand $p_0 = 0$, wenn $c_p^0 = c_p(p = 0, T)$ bekannt ist.

c_p^0 = spezifische Wärmekapazität des idealen Gases

Nachstehend sollen noch einige Zusammenhänge zwischen kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen angegeben werden.

Aus der Fundamentalgleichung $dh = T\,ds + v\,dp$ folgt:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad \text{(Kettenregel)}$$

$$\boxed{c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p} \tag{13.19}$$

Das totale Differential $s(T, p)$ lautet:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

Setzt man in die Fundamentalgleichung $ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}\,dp$ Gl. (13.16) ein, so folgt:

$$ds = \frac{c_p}{T}\,dT + \left[\frac{v}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp - \frac{v}{T}\,dp$$

$$\boxed{ds = \frac{c_p}{T}\,dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp} \tag{13.20}$$

ds ist ein totales Differential von $s(T, p)$.

Aus dem Koeffizientenvergleich der vorstehenden totalen Differentiale ergibt sich:

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

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

Aus dem Satz von Schwarz folgt:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

$$\rightarrow \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p} \tag{13.21}$$

In ähnlicher Weise folgt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v} \tag{13.22}$$

Für viele Aufgabenstellungen ist es sinnvoll, Zustandsgrößen z.B. h und c_p in <u>Ideal-</u> und <u>Realanteile</u> (Abb. 13.3.2) zu zerlegen:

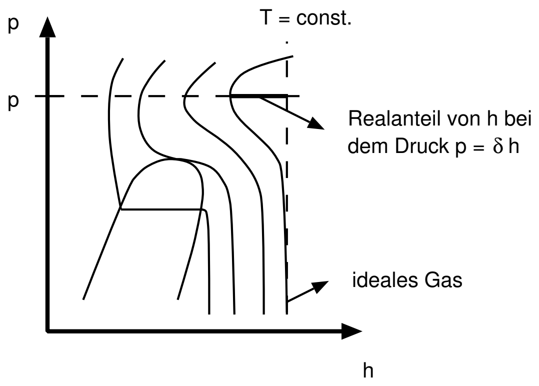


Abbildung 13.3.2: Realanteil von h

$$h(T,p) = \underbrace{h(T,p=0)}_{\text{Idealanteil}} + \delta h(p,T) \tag{13.23}$$

Mit (13.16) ist

$$\delta h(p,T) = \int_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \tag{13.24}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p^{\text{id.Gas}} + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p^{\text{real}}$$

$$c_p(T,p) = c_p^{ideal}(T) + \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p \left[\int_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp\right]$$

$$c_p(T,p) = c_p^{id}(T, p=0) + \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

$$\boxed{c_p(T,p) = c_p^{id}(T, p=0) - T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp} \tag{13.25}$$

Gleichung (13.25) folgt auch unmittelbar aus Gleichung (13.16).

Den Verlauf von c_p über p zeigt Abb. 13.3.3:

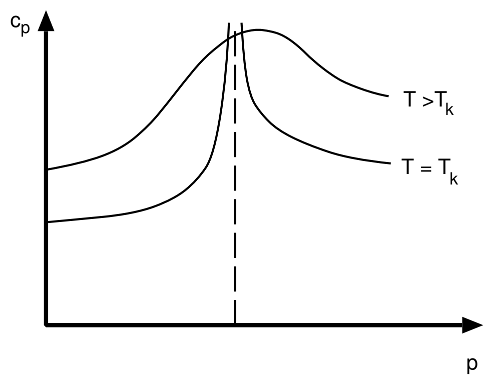


Abbildung 13.3.3: Verlauf von c_p über p

Am kritischen Punkt $(T = T_k, p = p_k)$ geht $c_p \to \infty$.

Ein allgemeiner auch für reale Gase geltender Zusammenhang zwischen c_p und c_v kann man wie folgt herleiten:

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

$$h = u + pv$$

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Aus den Beziehungen über partielle Ableitung benutzt man Gl.(III). Mit $x \to T$, $y \to v$, $z \to p$ und $f \to u$ folgt:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Hierin ist:

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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left[T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}_{=p\beta} - p\right]$$

mit $\beta =$ Spannungskoeffizient

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\alpha$$

mit $\alpha =$ Ausdehnungskoeffizient

$$c_p - c_v = c_v + [Tp\beta - p]\, v\alpha + pv\alpha - c_v$$

Nach Vereinfachung lautet die Gleichung:

$$c_p - c_v = vTp\alpha\beta$$

Mit $\beta = \frac{1}{p}\frac{\alpha}{\chi}$ folgt:

$$\boxed{c_p - c_v = vT\frac{\alpha^2}{\chi}} \tag{13.26}$$

Im Sonderfall des idealen Gases ergibt sich:

$$\begin{aligned}
v &= \frac{RT}{p} \\
\alpha &= \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v}\frac{R}{p} \\
\chi &= -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{v}\frac{RT}{p^2}
\end{aligned}$$

$$\rightarrow c_p - c_v = Tv\frac{R^2p^2v}{v^2p^2RT} = R$$

Kapitel 14

Drosselung realer Gase und Luftverflüssigung

14.1 Differentieller und integraler Drosseleffekt

Wir betrachten die Drosselung eines realen Gases in einer Blende und nehmen in guter Näherung an, daß beim Drosseln (Entspannen) die Änderung der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann.

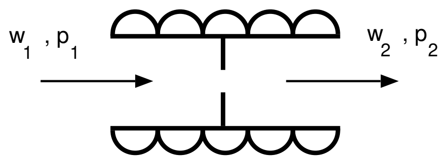


Abbildung 14.1.1: Adiabate Drosselung

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

$$\rightarrow \Delta h = 0 \quad \text{bzw.} \quad dh = 0$$

ideales Gas: $h(T) \rightarrow dT = 0$

reales Gas: $h(p, T) \rightarrow dT \neq 0$

Der Verlauf der Isothermen im p-h-Diagramm verdeutlicht, daß bei realen Gasen durch Drosselung erhebliche Abkühlungen möglich sind. Man bezeichnet dieses Phänomen als Joule-Thomson-Effekt.

Je nach Ausgangspunkt der Drosselung ist auch eine Erwärmung möglich.

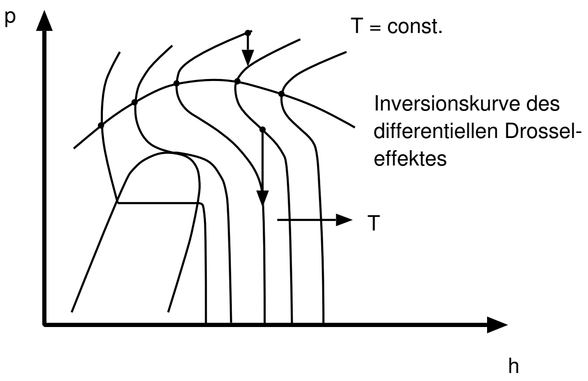


Abbildung 14.1.2: Isenthalpe Drosselung im p-h-Diagramm

Man unterscheidet zwei Drosseleffekte:

a) <u>differentieller Drosseleffekt</u>

Es wird ein Drosselvorgang mit infinitesimal kleinem Wert Δp untersucht:

Bei adiabater Drosselung gilt immer $dh = 0$. Somit ist

$$dh = c_p\,dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \stackrel{!}{=} 0$$

Hieraus folgt die Definition mit dem selbsterklärenden Differentialquotienten $(\partial T/\partial p)_h$:

$$\boxed{\mu_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{1}{c_p}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]} \tag{14.1}$$

$\mu_h =$ <u>Joule-Thomson-Koeffizient</u>

$\mu_h = 0$ Inversionskurve des differentiellen Drosseleffektes
$\mu_h > 0$ Abkühlung
$\mu_h < 0$ Erwärmung

Einsetzen der vdW-Gleichung mit reduzierten Größen in Gl. (14.1) ergibt

$$\boxed{p_r = \frac{18}{v_r} - \frac{9}{v_r^2}} \tag{14.2}$$

und liefert somit eine allgemeine Bestimmungsgleichung für die Inversionskurve $\mu_h = 0$. Der Verlauf der Inversionskurve ist in den Abb. 14.1.2 und 14.1.3 skizziert.

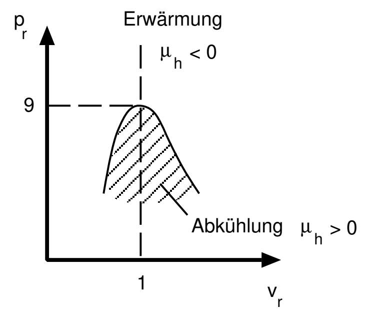


Abbildung 14.1.3: Inversionskurve des differentiellen Drosseleffektes

b) integraler Drosseleffekt

Für einen Drosselvorgang über eine endliche Druckdifferenz $\Delta p = p_2 - p_1$ gilt generell:

$$(\Delta T)_h = T_2(p_2, h_1) - T_1(p_1, h_1) \tag{14.3}$$

$$p_2 < p_1$$

Der Wert von $(\Delta T)_h$ ist abhängig vom Zustand 1 und von p_2.
Vereinbarung: $p_2 = 0$ (Zustand des idealen Gases)

Hieraus ergibt sich die Definition des integralen Drosseleffektes:

$$(\Delta T)_{h,p_2=0} = T_2(0, h_1) - T_1(p_1, h_1) \tag{14.4}$$

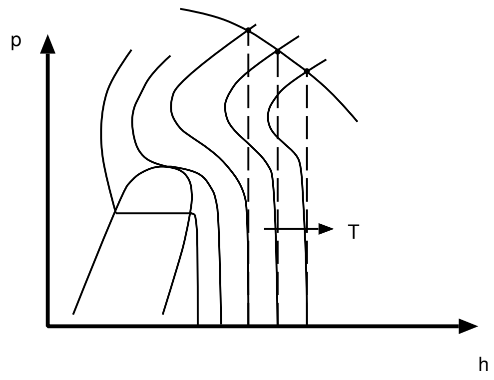


Abbildung 14.1.4: Inversionskurve des integralen Drosseleffektes

Die Inversionskurve des integralen Drosseleffektes zeigt Abb. 14.1.4.

Erfolgt ein Drosselvorgang von einem Punkt oberhalb der Inversionskurve, erwärmt sich das Gas, $(\Delta T)_{h,p_2=0} > 0$.

Erfolgt die Drosselung von einem Punkt unterhalb der Inversionskurve , kühlt sich das Gas ab, $(\Delta T)_{h,p_2=0} < 0$.

Am Beispiel Luft ist die Kurve $(\Delta T)_h$ in Abb. 14.1.5 als Funktion des Ausgangsdrucks p_1 dargestellt.

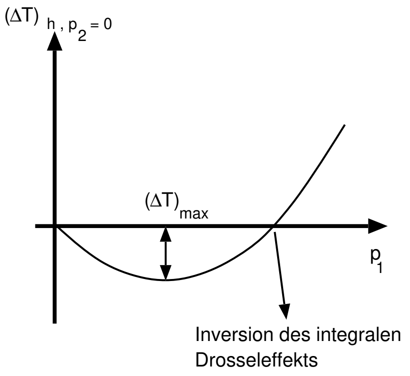


Abbildung 14.1.5: Integraler Drosseleffekt von Luft als Funktion des Ausgangsdrucks p_1

Die charakteristischen Punkte liegen für Luft wie folgt:

$$\begin{array}{lll} 300\,K,\ p_1 = 420\,bar & \rightarrow & (\Delta T)_{h,max} = -45\,K \\ 300\,K,\ p_1 = 1400\,bar & \rightarrow & (\Delta T)_h = 0 \end{array}$$

14.2 Gasverflüssigung

Entscheidend für den technischen Aufwand bei der Gasverflüssigung ist die Lage des kritischen Punktes. Dies wird an folgenden Beispielen demonstriert:

a) NH_3

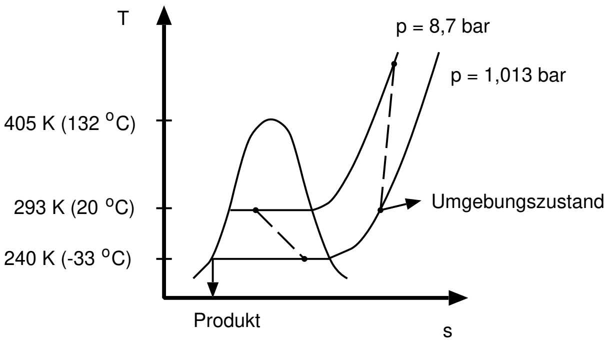


Abbildung 14.2.1: T-s-Diagramm von NH_3

Bei NH_3 ist der Prozeß relativ einfach: Verdichten auf ca. 10 bar, Abkühlen auf Umgebungstemperatur, Drosseln.

b) Luft
Der kritische Punkt liegt bei $-147\,^oC$. Ein einfacher Prozeß wie in a) scheidet aus.

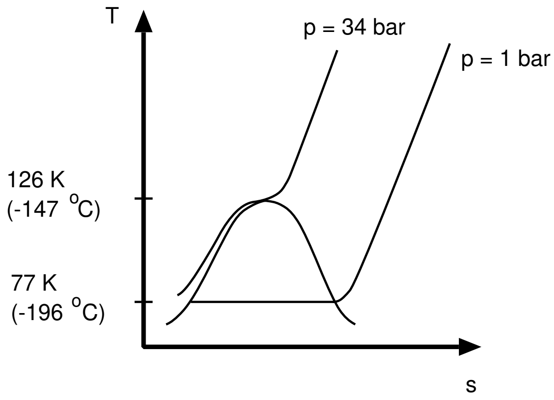


Abbildung 14.2.2: T-s-Diagramm von Luft

Linde-Verfahren:

Das Prinzip des Linde-Verfahrens zeigen die Abb. 14.2.3 und 14.2.4.
Luft wird mehrstufig (nahezu isotherm) auf einen überkritischen Druck verdichtet und dann im Gegenstrom zu kalter, nicht verflüssigter Luft abgekühlt. Am Punkt 3 wird die Luft isenthalp auf Umgebungsdruck gedrosselt. Dabei entsteht ein Anteil z flüssige Luft im Sättigungszustand und ein Anteil (1-z) trocken gesättigte Luft, die im Gegenstrom zur abzukühlenden Luft geführt wird. Die zur Wärmeübertragung im Gegenstromwärmeaustauscher nötigen Temperaturdifferenzen sind in den Abbildungen dargestellt.

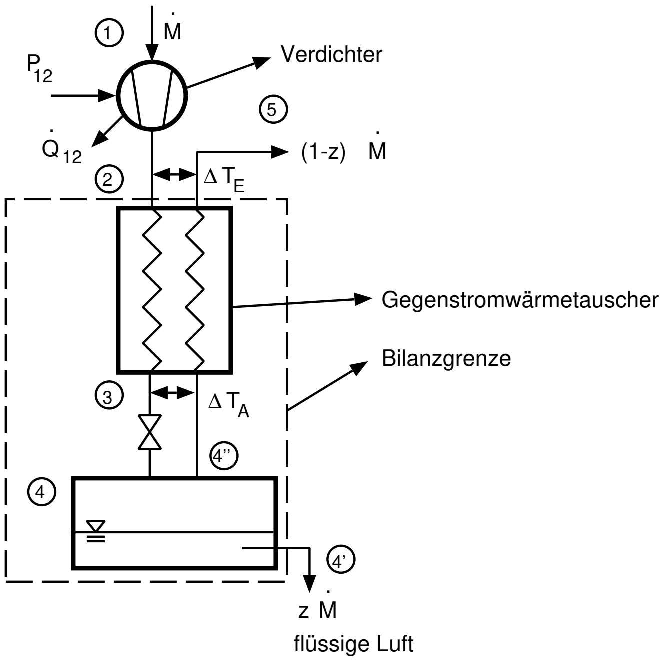


Abbildung 14.2.3: Linde-Verfahren

ΔT_A, ΔT_E: Temperaturdifferenzen zur Wärmeübertragung

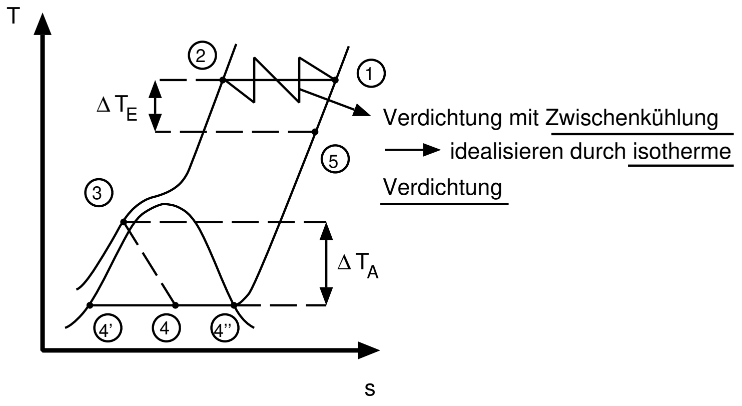


Abbildung 14.2.4: Linde-Verfahren im T-s-Diagramm

Bilanz um Gegenströmer und Verflüssiger:

$$\underbrace{\dot{Q}}_{=0} + \underbrace{P}_{=0} = \sum_{Aus} \dot{M}_j h_j - \sum_{Ein} \dot{M}_i h_i$$

$$(1-z)\dot{M}h_5 + z\dot{M}h_{4'} = \dot{M}h_2$$

"Ausbeute" = Anteil der verflüssigten Luft

$$\boxed{z = \frac{h_5 - h_2}{h_5 - h_{4'}}}$$

Die obige Prozeßbeschreibung gilt für den stationären Betrieb der Anlage.

Wie aber kühlt man beim Anfahren einer solchen Anlage nach der Kompression das Gas auf niedrige Temperaturen ab, wenn noch keine kalte Luft zur Verfügung steht?
In diesem Falle erfolgt eine allmähliche Abkühlung des komprimierten Gases durch den (integralen) Drosseleffekt, bis schließlich der stationäre Endzustand erreicht ist.
Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß der Verdichtungsendpunkt (p_2, T_2) unterhalb der integralen Inversionskurve liegt.
Dies zeigt die große Bedeutung des Joule-Thomson-Effektes für die Luftverflüssigung.

Kapitel 15

Charakterisierung von Mischphasen und Konzentrationsgrößen

Eine molekular disperse homogene Mischphase, die aus K Komponenten besteht, ist charakterisiert durch

- K Molzahlen (= "Stoffmengenzahlen") n_i der einzelnen Komponenten, $i = 1 \ldots K$

oder durch

- K Teilmassen m_i der einzelnen Komponenten, $i = 1 \ldots K$

Die Molzahl ist ein Maß für die Zahl der Einzelteilchen einer Materiemenge, vgl. Kap. 3:

1 Mol = Materiemenge, die aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht wie 12 g Kohlenstoff des Isotops $^{12}\mathrm{C}$ ($\approx\ 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen pro Mol)

Die Gesamtmasse der Phase setzt sich additiv aus den Massen der einzelnen Komponenten zusammen. Gleiches gilt für die Molzahlen.

$$\boxed{m = \sum_{1}^{K} m_k} \tag{15.1}$$

$$\boxed{n = \sum_{1}^{K} n_k} \tag{15.2}$$

$$\begin{array}{lcl} k & = & \text{Summationsindex} \\ m & = & \text{Gesamtmasse} \\ n & = & \text{Gesamtmolzahl} \end{array} \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\} \text{einer Phase}$$

$$\boxed{\frac{m_i}{n_i} = M_i} \quad \text{Molmasse der Komponente } i \tag{15.3}$$

$$\boxed{\frac{m}{n} = M} \quad \text{(mittlere) Molmasse der Mischphase} \tag{15.4}$$

Eine der wesentlichen Aufgaben der Thermodynamik der Gemische besteht in der Berechnung von Gleichgewichtszuständen in mehrphasigen Systemen, z.B. in zweiphasigen Dampf-Flüssigkeits-Systemen gemäß Abb. 15.1.

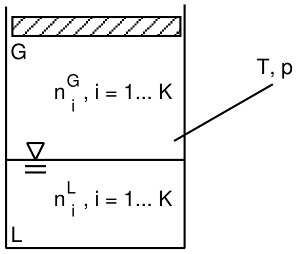


Abbildung 15.1: Zweiphasiges Dampf-Flüssigkeits-System

Dabei ist jede der beiden homogenen Phasen G und L durch eine Gleichung wie (15.1) oder (15.2) charakterisiert. Die Zusammensetzung sowie die Gesamtmassen m^L und m^G bzw. n^L und n^G sind dabei in der Regel verschieden. Ebenso verschieden sind die jeweiligen mittleren Molmassen M^L und M^G.

15.1 Einführung von Konzentrationsgrößen

Zur Charakterisierung von Mischphasen ist es oft zweckmäßiger Konzentrationsmaße, also bezogene Größen, anstelle der absoluten Größen m_i und n_i zu benutzen. Folgende Größen finden dabei Verwendung:

a) <u>Molanteile:</u> x_i, y_i $[-]$

$$x_i = \frac{n_i^L}{n^L} = \quad \text{Molanteil der Komponente } i \text{ in einer flüssigen Phase (L)} \tag{15.5}$$

$$n^L = \sum_1^K n_k^L$$

$$y_i = \frac{n_i^G}{n^G} = \text{Molanteil der Komponente } i \text{ in einer flüssigen Gasphase (L)} \tag{15.6}$$

$$n^G = \sum_1^K n_k^G$$

Es gelten die Schließbedingungen:

$$\sum_1^K x_k = 1 \quad ; \quad \sum_1^K y_k = 1 \tag{15.7}$$

b) Massenanteile: ξ_i^G, ξ_i^L $[-]$

$$\xi_i = \frac{m_i}{m} = \text{Massenanteil} \tag{15.8}$$

$$m = \sum_1^K m_k$$

Schließbedingung: $$\sum_1^K \xi_i = 1 \tag{15.9}$$

c) Molkonzentration: c_i^L, c_i^G in $\left[\frac{mol}{l}\right]$ bzw. $\left[\frac{kmol}{m^3}\right]$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \text{Molkonzentration der Komponente } i \tag{15.10}$$

$$\sum_1^K c_k = \frac{n}{V} = c \tag{15.11}$$

d) Partialdichte: ϱ_i^L, ϱ_i^G in $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

$$\varrho_i = \frac{m_i}{V} = \text{Partialdichte bzw. Massenkonzentration} \tag{15.12}$$

$$\sum_1^K \varrho_k = \frac{m}{V} = \varrho \tag{15.13}$$

e) Massenbeladung: Y_i, X_i
Bei vielen Prozessen bleibt die Menge n_1 oder die Masse m_1 einer bestimmten Komponente 1 unverändert, während sich n_i bzw. m_i $(i > 1)$ ändern.
Beispiel: Feuchte Luft
In diesem Fall ist es zweckmäßig, mit Beladungen zu rechnen.

z.B.: Massenbeladungen einer Gasphase

$$Y_i = \frac{m_i^G}{m_1^G} \tag{15.14}$$

m_1^G = Trägerkomponente, z.B. Luft bei Wasserdampf-Luft-Gemischen
1 = Inertgas

Massenbeladung einer flüssigen Phase

$$X_i = \frac{m_i^L}{m_1^L} \tag{15.15}$$

f) Molalität $\tilde{m}_i$ in mol/kg Lösunsgsmittel

Auch die Molalität ist ein Beladungsmaß. Sie wird häufig in der Thermodynamik chemischer Reaktionen benutzt.

$$\tilde{m}_i \equiv [i] = \frac{n_i}{m_1} \tag{15.16}$$

1 = Lösungsmittel (z.B. Wasser)

g) Partialdruck p_i

Auch der Partialdruck einer Komponente i in einem Gasgemisch ist letztendlich als Konzentrationsmaß interpretierbar. Dieser wird ausführlich im nächsten Kapitel behandelt.

h) Normmassenkonzentration ϱ_{Ni}

In der Technik und in den Gesetzen zur Emissionsminderung (BImSchG, TA-Luft) benutzt man als Konzentrationsmaß die Normmassenkonzentration.

$$\varrho_{Ni} = \frac{m_i}{V_N} \quad \text{z.B. in} \quad \frac{mg}{m_N^3} \tag{15.17}$$

Bezugsvolumen ist also das Normvolumen, das eigentlich ein Mengenmaß darstellt.

$$V_N = V(1,01325\,bar,\ 0\,^oC) \tag{15.18}$$

15.2 Beziehungen zwischen Konzentrationsmaßen

a) Molanteile und Massenanteile:

Aus (15.3) folgt:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Division durch n:

$$x_i M_i = \frac{m_i}{n} \tag{15.19}$$

Summation:

$$\sum_k x_k M_k = \frac{1}{n}\sum_k m_k = \frac{m}{n} = M$$

$$\boxed{M = \sum_k x_k M_k = \frac{m}{n}} \tag{15.20}$$

Molmasse einer Mischphase
(mittlere Molmasse)

aus (15.19):

$$x_i = \frac{1}{m_i}\frac{m_i}{m}\frac{m}{n} = \frac{1}{M_i}\xi_i M$$

$$\boxed{\xi_i = \frac{M_i}{M}x_i} \tag{15.21}$$

$$\boxed{x_i = \frac{M}{M_i}\xi_i} \tag{15.22}$$

Die Glg. (15.21) und (15.22) sind die allgemeinen Beziehungen zu Umrechnung von Molanteilen in Massenanteile bzw. umgekehrt. Entsprechend der eingeführten Nomenklatur bestehen folgende Zuordnungen:

$$x_i \longrightarrow \xi_i^L$$
$$y_i \longrightarrow \xi_i^G$$

Im Fall (15.22) muß man x_i bei bekannten Werten ξ_i berechnen. Hierzu benötigt man $M = M(\xi_i)$.

$$\frac{1}{M} = \frac{n}{m} = \frac{1}{m}\sum_k n_k = \sum_k \frac{n_k}{m}\frac{m_k}{m_k}$$

mit: $\quad \frac{m_k}{m} = \xi \quad$ und $\quad \frac{n_k}{m_k} = \frac{1}{M_k}$

$$\boxed{\frac{1}{M} = \sum_k \frac{\xi_k}{M_k}} \tag{15.23}$$

Beispiel: Zweistoffgemisch ($k = 2$)

$$x_1 + x_2 = 1 \quad ; \quad \xi_1 + \xi_2 = 1$$

$$x_1 = \frac{\xi_1}{M_1 \left(\frac{\xi_1}{M_1} + \frac{\xi_2}{M_2} \right)} \tag{15.24}$$

$$x_2 = \frac{\xi_2}{M_2 \left(\frac{\xi_1}{M_1} + \frac{\xi_2}{M_2} \right)} \tag{15.25}$$

b) Molkonzentrationen und Molanteile

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n} \frac{n}{V} = x_i c$$

$$\boxed{x_i = \frac{c_i}{c}} \tag{15.26}$$

c) Massenkonzentration und Massenanteile

$$\varrho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{m_i}{m} \frac{m}{V} = \xi_i \varrho$$

$$\boxed{\xi_i = \frac{\varrho_i}{\varrho}} \tag{15.27}$$

d) Molanteile in Normmassenkonzentration

Wir betrachten zunächst die Umrechnung von Molanteilen in Massenkonzentrationen ϱ_i

$$\varrho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{m_i \, n_i \, n}{n_i \, V \, n} = y_i \, M_i \frac{1}{\overline{\overline{V}}} \tag{15.28}$$

$$\overline{\overline{V}} = \frac{1}{c} = \text{ molares Volumen}$$

Übergang zur Normmassenkonzentration:

$$\varrho_{Ni} = y_i \frac{M_i}{\overline{\overline{V}}_N} \tag{15.29}$$

$\overline{\overline{V}}_N$ ist das molare Normvolumen, das für alle idealen Gase gleich ist.

$$\overline{\overline{V}}_N = \frac{V_N}{n} = 22,4136 \frac{m_N^3}{kmol} \tag{15.30}$$

Die nachstehende Tabelle 15.2.1 enthält eine Umrechnungstabelle aller oben definierten Konzentrationsmaße.

gesucht / gegeben	$y_i =$	$\xi_i =$	$c_i =$	$\varrho_i =$	$p_i =$ [1]	$\tilde{Y}_i =$	$Y_i =$	$[i]$
Molanteil $y_i = \frac{n_i}{n}$	—	$y_i \frac{M_i}{M}$	$y_i c$	$y_i M_i c$	$y_i p$	$\frac{y_i}{y_1}$	$\frac{M_i}{M_1} \frac{y_i}{y_1}$	$\frac{x_i}{M - \sum_2^k x_j M_j}$
Massenanteil $\xi_i = \frac{m_i}{m}$	$\xi_i \frac{M}{M_i}$	—	$\xi_i \frac{\varrho}{M_i}$	$\xi_i \varrho$	$\xi_i \frac{Mp}{M_i}$	$\frac{\xi_i}{\xi_1} \frac{M_1}{M_i}$	$\frac{\xi_i}{\xi_1}$	$\frac{\xi_i/M_i}{1 - \sum_2^k \xi_j}$
Mol-konzentration $c_i = \frac{n_i}{V}$	$\frac{c_i}{c}$	$c_i \frac{M_i}{\varrho}$	—	$c_i M_i$	$c_i \mathbf{R} T$	$\frac{c_i}{c_1}$	$\frac{c_i}{c_1} \frac{M_i}{M_1}$	$\frac{c_i}{cM - \sum_2^k c_j M_j}$
Partialdichte $\varrho_i = \frac{m_i}{V}$	$\frac{\varrho_i M}{\varrho M_i}$	$\frac{\varrho_i}{\varrho}$	$\frac{\varrho_i}{M_i}$	—	$\varrho_i \frac{\mathbf{R}T}{M_i}$	$\frac{\varrho_i}{\varrho} \frac{M_1}{M_i}$	$\frac{\varrho_i}{\varrho_1}$	$\frac{\varrho_i/M_i}{\varrho - \sum_2^k \varrho_j}$
Partialdruck [1] p_i	$\frac{p_i}{p}$	$\frac{M_i p_i}{Mp}$	$\frac{p_i}{\mathbf{R}T}$	$\frac{M_i p_i}{\mathbf{R}T}$	—	$\frac{p_i}{p_1}$	$\frac{p_i M_i}{p_1 M_1}$	—
Molbeladung $\tilde{Y}_i = \frac{n_i}{n_1}$	$\frac{\tilde{Y}_i}{1+\sum_2^k \tilde{Y}_j}$	$\frac{\tilde{Y}_i M_i}{M_1 + \sum_2^k \tilde{Y}_j M_j}$	$c \frac{\tilde{Y}_i}{1+\sum_2^k \tilde{Y}_j}$	$\frac{\tilde{Y}_i \varrho M_i}{M(1+\sum_2^k \tilde{Y}_j)}$	$\frac{\tilde{Y}_i p}{1+\sum_2^k \tilde{Y}_j}$	—	$\tilde{Y}_i \frac{M_i}{M_1}$	
Massenbeladg. $Y_i = \frac{m_i}{m_1}$	$\frac{M}{M_i} \frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$	$\frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$	$\frac{\varrho}{M_i} \frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$	$\varrho \frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$	$\frac{pMY_i}{M_i\left(1+\sum_2^k Y_j\right)}$	$Y_i \frac{M_1}{M_i}$	—	—
Molalität [2] $[i] = \frac{n_i}{m_1} = \tilde{m}_i$	$\frac{[i]M}{1+\sum_2^k [j] M_j}$	$\frac{[i]M_i}{1+\sum_2^k [j] M_j}$	$\frac{[i]\varrho}{1+\sum_2^k [j] M_j}$	$\frac{[i]M_i \varrho}{1+\sum_2^k [j] M_j}$	—	—	—	—

[1] nur für ideale Gase

[2] nur für wäßrige Lösungen mol/kg W (Komp. 1 = Wasser)

$M = \sum_1^k y_i M_i$ bzw. $1/M = \sum_1^k (\xi_i / M_i)$

M_i = Molmasse Komponente i

$\varrho = m/V$ Dichte der Phasen

$n = \sum_1^k n_j$ $\quad m = \sum_1^k m_j$

$c = n/V$ ideales Gas: $c = \frac{p}{\mathbf{R}T}$

$c_1 = n_1/V$

$\mathbf{R} = 8.314\, kJ/(kmol\, K) = 0.08134\, bar\, m^3/(kmol\, K)$

Indices: 1 Bezugskomponente (Trägergas/Wasser)

In Flüssigkeiten werden anstelle y und Y die Zeichen x und X benutzt.

Abbildung 15.2.1: Umrechnungstabelle für Konzentrationen

Kapitel 16

Gemische idealer Gase

16.1 Thermische und kalorische Zustandsgrößen

Wir betrachten eine ideale Gasphase aus K Komponenten: $n_i \equiv n_i^G$; $n \equiv n^G$
Ideales Gas: Massenpunktgas, d.h. jede Komponente verhält sich als ob die andere nicht vorhanden wäre.
Voraussetzung dafür ist, daß die Teilchendichte entsprechend klein ist.

Insgesamt gesehen verhält sich die Mischung wie ein ideales Gas:

$$pV = n\mathbf{R}T \tag{16.1}$$

Wäre eine Komponente i allein in V bei der Temperatur T vorhanden, würde sie entsprechend der geringeren Menge $n_i < n$ einen geringeren Druck p_i ausüben, der als Partialdruck p_i bezeichnet wird.

$$p_i V = n_i \mathbf{R}T \quad ; \quad i = 1 \cdots K \tag{16.2}$$

Summation:

$$\sum_k p_k V = \sum_k n_k \mathbf{R}Tb$$

Vergleich mit (16.2) ergibt das Gesetz von Dalton:

$$\boxed{p = \sum_1^K p_k} \tag{16.3}$$

Der Gesamtdruck eines Gemisches idealer Gase ist gleich der Summe der Drücke der Einzelgase, wenn diese bei der Temperatur T das Volumen V des Gemisches einnehmen.

Die Division von (16.2) durch (16.1) führt zu:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$\boxed{p_i = y_i p} \tag{16.4}$$

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V} = \frac{mRT}{V}$$

mit R = individuelle Gaskonstante

$$R = \frac{n}{m}\mathbf{R} = \frac{\mathbf{R}}{M}$$

mit M = mittlere Molmasse des Gemisches

$$p_i V = m_i R T$$

Summation:

$$pV = T\sum_1^k m_k R_k$$

Andererseits gilt: $pV = mRT$

$$\rightarrow R = \frac{\sum_k m_k R_k}{m} = \sum_k \xi_k R_k \tag{16.5}$$

R = mittlere individuelle Gaskonstante eines Gemisches

Die kalorischen Zustandsgrößen von Gemischen idealer Gase bzw. von idealen Gemischen generell lassen sich durch einfache Addition der Einzelbeiträge der jeweiligen Komponenten berechnen. Hierin spiegelt sich der Tatbestand wider, daß sich jede Komponente so verhält, als wäre sie in Form eines reinen Stoffes im jeweils betrachteten Volumen allein vorhanden.

$$\boxed{\begin{aligned} U &= \sum_1^K n_k \overline{U}_k \\ \overline{U} = \frac{U}{n} &= \sum_1^K y_k \overline{U}_k \end{aligned}} \tag{16.6}$$

bzw. bei Division durch m:

$$\boxed{\begin{aligned} U &= \sum_1^K m_k u_k \\ u &= \sum_1^K \xi_k u_k \end{aligned}}$$

Ebenso gilt:

$$\begin{aligned} c_v &= \sum_k \xi_k c_{v_k} \\ \overline{C}_v &= \sum_k y_k \overline{C}_{v_k} \end{aligned} \tag{16.7}$$

und:

$$H = \sum n_k \overline{H}_k = \sum_k m_k h_K \tag{16.8}$$

$$h = \sum_k \xi_k h_k \tag{16.9}$$

$$\overline{H} = \sum_k y_k \overline{H}_k$$

$$c_p = \sum_k \xi_k c_{p_k} \tag{16.10}$$

Die Gleichungen (16.6) bis (16.10) gelten nicht nur für Gemische idealer Gase, sondern für ideale Mischungen generell. Diese liegen vor, wenn sich beispielsweise in Flüssigkeiten die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen praktisch nicht unterscheiden.

16.2 Mischungsentropie

Zwei ideale Gase A und B, die zunächst durch eine Wand getrennt sind, sollen adiabat gemischt werden.

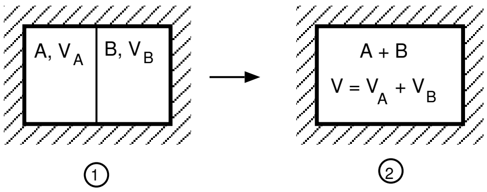


Abbildung 16.2.1: Adiabates Mischen

Der Zustand vor der Vermischung ist wie folgt charakterisiert:

$$p_{A_1} = p_{B_1} = p_1$$

$$T_{A_1} = T_{B_1} = T_1$$

Wie groß sind p_2, T_2 nach der Vermischung, wenn also die Trennwand beseitigt ist und sich ein Konzentrationsausgleich eingestellt hat?

1.HS:

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

$$\Delta U = 0 \;\rightarrow\; U_2 = U_1$$

U ist bei idealen Gasen und Gasmischungen nur eine Funktion der Temperatur. Folglich ist $T_2 = T_1$.

$$\begin{aligned} p_1 V_A = n_A \mathbf{R} T_1 &= n_A \mathbf{R} T_2 = p_{A_2} V \\ p_1 V_B = n_B \mathbf{R} T_1 &= n_B \mathbf{R} T_2 = p_{B_2} V \\ \sum: \quad p_1 \underbrace{(V_A + V_B)}_{V} &= \underbrace{(p_{A_2} + p_{B_2})}_{p_2} V \end{aligned}$$

$$\rightarrow p_2 = p_1$$

Ideales Mischungsverhalten

(Anmerkung: Bei realen Gasen ist $p_2 \neq p_1$)

Entropieänderung beim adiabaten Mischen:
Nach Entfernen der Wand vermischen sich A und B vollständig (Erfahrung). Dies ist ein spontan ablaufender irreversibler Vorgang, der mit einer Entropieerzeugung verbunden ist.

Zur Berechnung der Mischungsentropie wählt man einen reversiblen Ersatzweg:

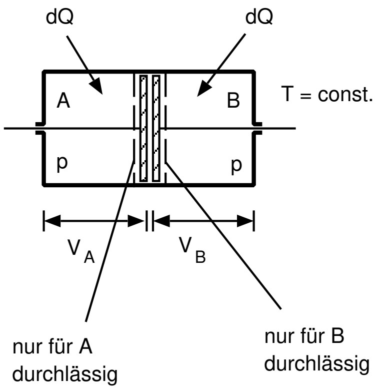


Abbildung 16.2.2: Reversibles Mischen: Zustand vor der Expansion

Wir betrachten dazu einen Behälter (Abb. 16.2.2) mit zwei ideal halbdurchlässigen, reibungsfrei gleitenden Kolben.
Die Gase A und B werden dann ausgehend von ihren Anfangsdrücken reversibel isotherm bis zu ihren Partialdrücken, bei denen sie im Gemisch vorliegen, expandiert. Die beiden Kolben bewegen sich nach außen. Nach der Expansion nehmen beide Gase das Volumen V ein.

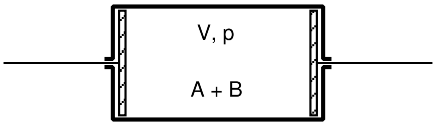


Abbildung 16.2.3: Reversibles Mischen: Zustand nach Expansion und Vermischung

Für jedes Teilsystem (A,B) gilt:

$$dU = dQ + dL$$

reversibel isotherm: $dU = c_v dT \rightarrow dT = 0 \rightarrow dU = 0$

$$\begin{aligned} dQ_{rev} &= T\,dS \\ dL_{rev} &= -p\,dV \end{aligned}$$

$$T\,dS - p\,dV = 0$$

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

S ist eine extensive, sprich additive Zustandsgröße, woraus folgt:

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{1}{T} p_A\,dV_A + \frac{1}{T} p_B\,dV_B$$

$$\Delta S_M = \int\limits_{V_A}^{V} \frac{p_A}{T}\,dV_A + \int\limits_{V_B}^{V} \frac{p_B}{T}\,dV_B$$

$$p_A V_A = n_A \mathbf{R} T \quad ; \quad \tfrac{p_A}{T} = n_A \mathbf{R} \tfrac{1}{V_A}$$

$$\Delta S_M = n_A \mathbf{R} \int\limits_{V_A}^{V} \frac{dV_A}{V_A} + n_B \mathbf{R} \int\limits_{V_B}^{V} \frac{dV_B}{V_B}$$

$$\Delta S_M = \mathbf{R}\left[n_A \ln\frac{V}{V_A} + n_B \ln\frac{V}{V_B}\right] > 0 \tag{16.11}$$

ΔS_M ist die Entropiezunahme beim Vermischen. Die Entropie ist Zustandsgröße und als solche nur durch Anfangs- und Endzustand bestimmt. Der Prozeßweg (hier: reversibler Ersatzweg) ist unerheblich!

Definition: $\Delta S_M =$ Mischungsentropie

Die Gesamtentropie einer idealen Mischphase beim Druck p und der Temperatur T beträgt somit:

$$\boxed{S = n_A\overline{S}_A(p,T) + n_B\overline{S}_B(p,T) + \Delta S_M(p,T)} \tag{16.12}$$

mit $n_A\overline{S}_A, n_B\overline{S}_B$ = Entropie der reinen Stoffe und ΔS_M = Mischungsentropie

Gleichung (16.12) soll nun noch umgeformt werden:

$$V = \frac{n_A\mathbf{R}T}{p_A} \qquad ; \qquad V_A = \frac{n_A\mathbf{R}T}{p_{A_1}}$$

mit p_A = Partialdruck nach Vermischung und p_{A_1} = Druck vor dem Vermischen

Als Voraussetzung galt: $p_{A_1} = p_{B_1} = p =$ Gesamtdruck

$$\begin{aligned} \frac{V_A}{V} &= \frac{n_A\,\mathbf{R}\,T\,p_A}{p\,n_A\,\mathbf{R}\,T} = \frac{p_A}{p} = y_A \\ \frac{V_B}{V} &= \frac{p_B}{p} = y_B \end{aligned} \tag{16.13}$$

Einsetzen in Gleichung (16.11) und Division durch $n = n_A + n_B$ ergibt:

$$\boxed{\Delta\overline{S}_M = -\mathbf{R}\left[y_A \ln y_A + y_B \ln y_B\right]} \tag{16.14}$$

Erweiterung auf K Komponenten führt zu:

$$\boxed{\Delta\overline{S}_M = -\mathbf{R}\sum_{k=1}^{K} y_k \ln y_k} \tag{16.15}$$

Zum besseren Verständnis der Mischungsentropie nachstehend noch eine alternative Herleitung:

Für ein Gemisch idealer Gase gilt nach Dalton: $p = p_A + p_B$

$$S = S_A + S_B$$

S_A, S_B = Entropien der Komponenten A, B in der Mischung, also bei der Temperatur T und den Partialdrücken p_A, p_B.

$$S = n_A\overline{S}_A(T,p_A) + n_B\overline{S}_B(T,p_B) \tag{16.16}$$

$$\overline{S} = y_A\overline{S}_A(T,p_A) + y_B\overline{S}_B(T,p_B) \tag{16.17}$$

Sinnvoller ist aber ein Ausdruck $\overline{S}_i(p,T)$ und nicht $\overline{S}_i(p_i,T)$, da p_i nicht direkt meßbar ist.

Der Unterschied zwischen Reinstoff- und Gemischgrößen bei idealen Gasen liegt nur im Druck (Reinstoff: p ; Gemisch: p_i).

Die Entropieänderung $\Delta\overline{S}_i$ einer Komponente beim Übergang von $p_i \to p$ bei $T = const.$ kann man mit bekannten Beziehungen berechnen:

$$\Delta\overline{S}_i = \overline{S}_i(p_i,T) - \overline{S}_i(p,T) = \int \overline{C}_p \underbrace{\frac{dT}{T}}_{=0} - \mathbf{R} \ln \frac{p_i}{p}$$

$$\overline{S}_i(p_i,T) = \overline{S}_i(p,T) - \mathbf{R} \ln y_i \tag{16.18}$$

Einsetzen in Gl. (16.17) liefert:

$$\overline{S}(p,T,y_i) = y_A \overline{S}_A(p,T) + y_B \overline{S}_B(p,T) - \mathbf{R}\left[y_A \ln y_A + y_B \ln y_B\right] \tag{16.19}$$

Hinweis: In der Gemischthermodynamik führt man zur Unterscheidung von molaren Reinstoff- und Gemischgrößen folgende Bezeichnungen ein:

- $S_i \to$ molare Gemischgröße, d.h. Komponente i liegt bei einem Molanteil x_i bzw. y_i vor: $S_i = S_i(T,p,x_i)$. Die exakte Bezeichnung lautet: partielle molare Größe
- $S_{0i} \to$ molare Reinstoffgröße bei p,T der Komponente i (x_i bzw. y_i =1)

Mit diesen neuen Bezeichnungen lautet Gl. (16.19):

$$\overline{S}(p,T,y_i) = y_A\, S_{0A}(p,T) + y_B\, S_{0B}(p,T) - \mathbf{R}\left[y_A \ln y_A + y_B \ln y_B\right] \tag{16.20}$$

Hierin ist:

$\overline{S}(p,T,y_i) =$ gesamte molare Entropie des Gemisches

$y_A\, S_{0A}(p,T) + y_B\, S_{0B}(p,T) =$ molare Reinstoffgrößen gewichtet mit Molanteilen

$\mathbf{R}\left[y_A \ln y_A + y_B \ln y_B\right] =$ Mischungsgröße

Kapitel 17

Gas-Dampf-Gemische / feuchte Luft

In Natur und Technik spielen Gas-Dampf-Gemische, insbesondere feuchte Luft, eine wichtige Rolle. Beispielhaft genannt seien die Atmosphäre und meteorologische Erscheinungen, sowie für technische Prozesse die Klimatisierung, die Trocknung, Verbrennungsvorgänge (Rauchgas-Wasserdampfgemische) und die Rauchgasreinigung.

17.1 Modellvorstellungen und Definitionen

Gas-Dampf-Gemische sind ein erstes Beispiel für Phasengleichgewichte von Gemischen. Dabei geht man davon aus, daß die Gasphase aus zwei Komponenten besteht, nämlich dem inerten, d. h. in der flüssigen Phase unlöslichen Trägergas ("Gas") und der kondensierbaren Komponente ("Dampf"). Die flüssige Phase besteht nur aus einer Komponente, nämlich dem kondensierten Dampf.
Typisch für nahezu alle technischen Anwendungen und auch für atmosphärische Vorgänge ist, daß Zustandsänderungen in einem Druckbereich um 1 bar ("atmosphärisch") und in einem Temperaturbereich zwischen $-20°C$ und $100°C$ ablaufen.

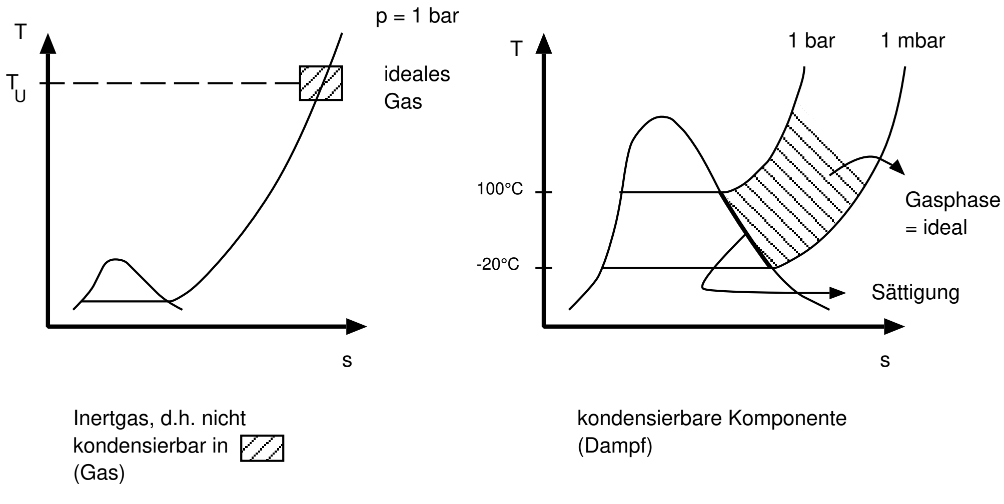


Abbildung 17.1.1: Zustandsbereiche von Gas und Dampf in Gas-Dampf-Gemischen

Diese Tatsache ermöglicht eine einfache thermodynamische Beschreibung von Gas-Dampf-Gemischen, der folgende Modellannahmen zugrunde liegen:

I. Die Gasphase ist ein Gemisch idealer Gase. Die kondensierbare Komponente (Wasserdampf, Index W) verhält sich also wie ein ideales Gas, ist aber kondensierbar.

II. Das Inertgas (Luft, Index L) ist unlöslich in der kondensierbaren Komponente (Wasser), d.h. die flüssige Phase besteht nur aus einer Komponente ($x_W = 1$).

III. Falls Kondensat, also eine flüssige Phase vorhanden ist, gilt im Sättigungszustand ($\stackrel{\triangle}{=}$ Phasengleichgewicht) nach Abbildung 17.1.2, daß unabhängig vom Gesamtdruck der Sättigungspartialdruck p_{WS} des Wasserdampfes gleich dem Sättigungsdampfdruck des reinen Wassers $p_S(T)$ ist.

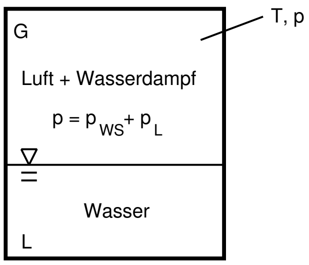


Abbildung 17.1.2: Phasengleichgewicht eines Gas-Dampf-Gemisches

Anmerkung zur Bezeichnung $p_S(T)$:
Eigentlich müsste man schreiben: $p_{0WS}(T)$. Dabei kennzeichnen die Indizes:

0	=	reine Komponente
W	=	Wasser
S	=	Sättigungszustand

Hier, d.h. in Kapitel 17, soll aber der Einfachheit halber die Bezeichnung $p_S(T)$ verwendet werden. Genau genommen ist dann, wenn der Gesamtdruck $p \gg p_{WS}$ ist, der Sättigungspartialdruck eine Funktion von Druck und Temperatur ($p_{WS}(T,p)$). Allerdings ist die Druckabhängigkeit von p_{WS} im betrachteten Zustandsbereich vernachlässigbar.
Die Bedeutung dieser Annahme wird noch einmal in Bild 17.1.3 illustriert.

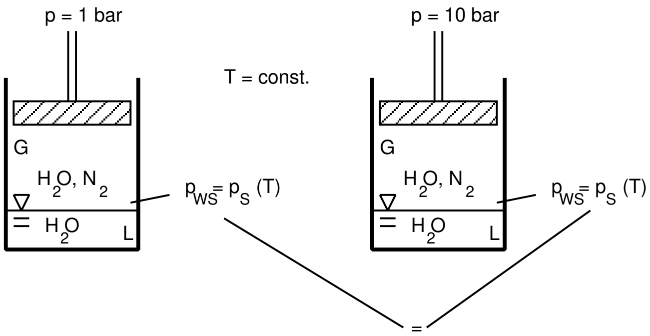


Abbildung 17.1.3: Modellvorstellung gesättigter Gas-Dampf-Gemische (gesättigt $\equiv$ Phasengleichgewicht) bei verschiedenen Gesamtdrücken p

Gemäß der Modellannahme III gilt somit:

$$\boxed{p_{WS} = p_S(T)} \tag{17.1}$$

p_{WS} = Partialdruck von Wasser im Sättigungszustand S (Phasengleichgewicht)
$p_S(T)$ = (Sättigungs-)Dampfdruck von reinem Wasser

Gleichung (17.1) ist die Grundgleichung gesättigter Gas-Dampf-Gemische.

Im Gegensatz dazu gilt für ungesättigte G-D-Gemische

$$\boxed{p_W < p_{WS} = p_S(T)} \tag{17.2}$$

Im Falle ungesättigter G-D-Gemische ist keine Flüssigkeit vorhanden. Es liegt nur ein Gemisch idealer Gase vor (Kapitel 16).

Beispiel:
$t = 20°C, \quad p_{WS} = ?$
$\longrightarrow$ DDK von reinem Wasser
$p_S(20°C) = 23{,}37\,mbar$
$p_L = p - p_{WS}$ *bei* $p = 1\,bar$
$\longrightarrow p_L = 977\,mbar$

Zur Charakterisierung von Gas-Dampf-Gemischen bzw. von feuchter Luft werden folgende **Bezeichnungen und Größen** verwendet:

p	=	Gesamtdruck (in der Regel atmosphärisch)
p_W, p_L	=	Partialdrücke der kondensierbaren Komponente (Wasser) und des Inertgases (Luft)
$p_S(T)$	=	Sättigungsdampfdruck von Wasser ≡ DDK reines Wasser
Y	=	Wasser(dampf)beladung des Gas-Dampf-Gemisches in kg Wasser / kg trockene Luft
Y_S	=	Wasserbeladung im Sättigungszustand
M_W	=	$18{,}015\,kg/kmol$, Molmasse Wasser ($\approx 18\,kg/kmol$)
M_L	=	$28{,}95\,kg/kmol$, Molmasse Luft ($\approx 29\,kg/kmol$)
R_W	=	$0{,}4615\,kJ/(kgK)$, Gaskonstante Wasser
R_L	=	$0{,}2872\,kJ/(kgK)$, Gaskonstante Luft
c_{pW}	=	$1{,}852\,kJ/(kgK)$, spez. Wärmekapazität des Wasserdampfes
c_{p_L}	=	$1{,}005\,kJ/(kgK)$, spez. Wärmekapazität von Luft
c_W	=	$4{,}19\,kJ/(kgK)$, spez. Wärmekapazität des flüssigen Wassers
r	=	$2502\,kJ/kg$, Verdampfungenthalpie des Wassers bei $0°C$ (= Kondensationsenthalpie)
r_E	=	$333\,kJ/kg$, Erstarrungsenthalpie des Eises (=Schmelzenthalpie)
c_E	=	$2{,}05\,kJ/(kgK)$, spez. Wärmekapazität des Eises

Alle spezifischen Wärmekapazitäten werden als konstant angenommen.
$c_{p_i} \neq c_{p_i}(T)$; $c_i \neq c_i(T)$

17.2 Konzentrationsmaße und Umrechnungen

Bei Prozessen mit feuchter Luft bleibt die Masse m_L bzw. der Massenstrom $\dot{M}_L$ des Inertgases unverändert. Dies legt nahe, die Beladung Y als Konzentrationsmaß zu benutzen. Zur Kennzeichnung ungesättigter Gemische benutzt man darüberhinaus die relative Feuchte φ.

Definition:

$$\boxed{\varphi = \frac{p_W}{p_S(T)}} \tag{17.3}$$

Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen Y und p_W hergeleitet:
Es gilt laut Definition:

$$\boxed{Y = \frac{m_W}{m_L} = \frac{\dot{M}_W}{\dot{M}_L}} \tag{17.4}$$

Für die einzelnen Komponenten gilt das ideale Gasgesetz.

$$\begin{aligned} p_W V &= m_W R_W T \\ p_L V &= m_L R_L T \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \left.\begin{aligned} m_W &= \frac{p_W V}{R_W T} \\ m_L &= \frac{p_L V}{R_L T} \end{aligned}\right\} \text{in} \quad (17.4)$$

$$Y = \frac{m_W}{m_L} = \frac{p_W V R_L T}{R_W T p_L V} = \frac{p_W R_L}{R_W p_L} = \frac{p_W M_W \mathbf{R}}{(p - p_W)\mathbf{R} M_L} = \frac{p_W M_W}{(p - p_W) M_L}$$

beachte: $\mathbf{R} = R_i M_i$

$$\boxed{Y = \frac{M_W}{M_L} \, \frac{p_W}{p - p_W}} \tag{17.5}$$

$$\boxed{Y = 0,622 \frac{p_W}{p - p_W}} \quad \text{für Wasserdampf-Luft-Gemische} \tag{17.6}$$

Im Sättigungszustand gilt: $p_W = p_{WS} = p_S(T)$

$$\boxed{Y_S = 0,622 \frac{p_S(T)}{p - p_S(T)}} \tag{17.7}$$

Umrechnen von $Y \longleftrightarrow \varphi$

$$Y = 0,622 \frac{\varphi p_S(T)}{p - \varphi p_S(T)}$$

$$\boxed{Y = 0,622 \frac{p_S(T)}{\frac{p}{\varphi} - p_S(T)}} \tag{17.8}$$

bzw:
$$\boxed{\varphi = \frac{Y}{0,622 + Y} \; \frac{p}{p_S(T)}} \tag{17.9}$$

Umrechnung: Molanteile $\longleftrightarrow$ Beladung

$$Y = 0,622 \frac{\frac{p_W}{p}}{1 - \frac{p_W}{p}} \quad ; \quad y_W = \frac{p_W}{p}$$

$$\boxed{Y = 0,622 \frac{y_W}{1 - y_W}} \tag{17.10}$$

17.3 Tauen und Verdunsten

Wir betrachten den Abkühlvorgang eines Gas-Dampf-Gemisches bei konstantem Gesamtdruck p in einem p_W-t-Diagramm, Abbildung 17.3.1.

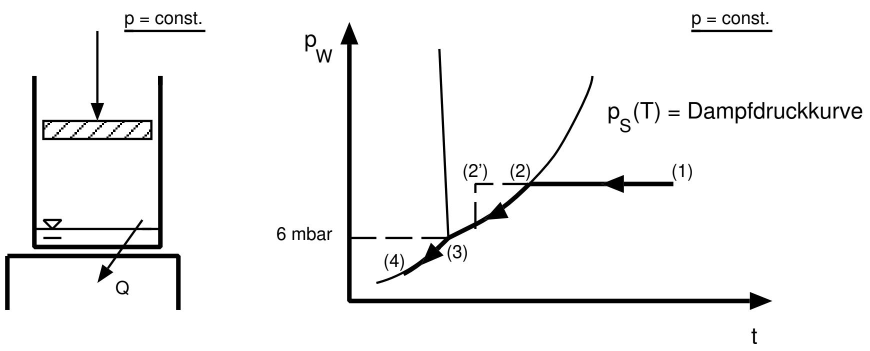


Abbildung 17.3.1: Abkühlen eines Gas-Dampf-Gemisches

(1): Das Gemisch ist ungesättigt (nur Gasphase)
$Y < Y_S$; $p_W < p_S(T)$

(1)→(2): Beim Abkühlen bleibt $p_W = const.$ bis die Sättigungslinie $p_S(T)$ erreicht ist.
Es gilt: $p_W V = m_W R_W T$, T und V sinken
wobei: $y_W = \frac{n_W}{n_W + n_L} = \frac{p_W}{p} = const.$

(2): Der Taupunkt des Gemisches mit Partialdruck p_W wird erreicht.
Tauen = Kondensieren in Anwesenheit eines Inertgases.

(1)→(2'): Unter bestimmten Umständen sind auch Übersättigungszustände möglich.
Der Punkt (2') liegt im metastabilen Gebiet.

(2)→(3): Weiteres Abkühlen führt zur Kondensatbildung (Entstehung einer flüssigen Phase $\longrightarrow$ Phasengleichgewicht). Die flüssige Phase liegt dabei oft teilweise als Nebel (= fein dispergierte Flüssigkeit in einem Gas) vor. Der Nebelbildung geht immer eine - wenn auch oft geringfügige - Übersättigung voraus. Während des Kühlvorgangs bleibt die Gasphase gesättigt, d.h. es gilt in jedem Punkt $p_W = p_S(T)$. Die Temperatur t sinkt. Ebenso sinken $p_S(t)$ und p_W.

(3): bei $t = 0°C$ wird der Tripelpunkt erreicht, Abbildung 17.3.2.
Es liegt dann ein Dreiphasengleichgewicht G-L-Eis vor.

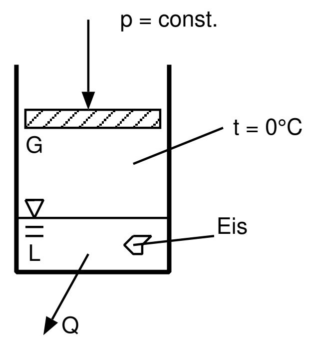


Abbildung 17.3.2: Dreiphasengleichgewicht

Bei weiterer Wärmeabfuhr bleibt die Temperatur t konstant bis das letzte Wasser gefroren ist.

(3)→(4): Weiteres Abkühlen führt zu Temperaturen unterhalb von $0°C$. Es liegt ein Gleichgewicht Eis - gesättigte Luft vor (Reifbildung).
$p_W = p_S(T)$
$\hookrightarrow$ Sublimationsdruckkurve

Umgekehrter Vorgang: Verdunsten (Verdampfen in Anwesenheit eines Inertgases)

Hinweis: Der Vorgang ist ebenso vollkommen analog im Y-t-Diagramm darstellbar, Abbildung 17.3.3.

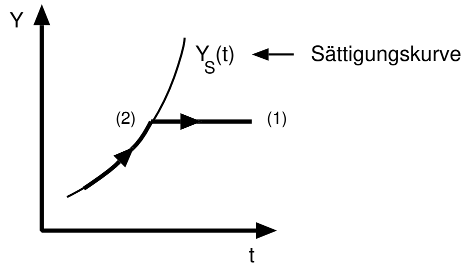


Abbildung 17.3.3: Abkühlen im Y-t-Diagramm

17.4 Spezifisches Volumen feuchter Luft

Als Bezugsgröße für das Volumen feuchter Luft ist die Masse der trockenen Luft m_L zweckmäßig.
Definition:

$$v_{1+Y} = \frac{V}{m_L} = \frac{\text{Volumen der feuchten Luft}}{\text{Masse der trockenen Luft}} \tag{17.11}$$

Die gewöhnliche Definition des spezifischen Volumens zum Vergleich:
$v = \frac{V}{m_L + m_W}$ = spezifisches Volumen feuchter Luft

$$\boxed{v = \frac{\frac{V}{m_L}}{1+Y} = \frac{v_{1+Y}}{1+Y}}$$

$$v_{1+Y} = v(1+Y) = (1+Y)\frac{1}{\varrho}$$

$$\boxed{v_{1+Y} = \frac{1+Y}{\varrho}} \tag{17.12}$$

Gesetz von Dalton:

$$\begin{aligned} p &= p_W + p_L \\ p &= \frac{m_W R_W T}{V} + \frac{m_L R_L T}{V} \\ pV &= T(m_W R_W + m_L R_L) \qquad | : m_L \\ v_{1+Y} &= \frac{R_L T}{p}(1 + Y\frac{R_W}{R_L}) \end{aligned}$$

$$\boxed{v_{1+Y} = \frac{R_L T}{p}(1 + 1,608Y)} \tag{17.13}$$

Volumenstrom:

$$\boxed{\dot{V} = \dot{M}_L \, v_{1+Y}} \tag{17.14}$$

mit: $\dot{M}_L$ = Massenstrom trockener Luft = Trägergasstrom

17.5 Spezifische Enthalpie feuchter Luft

Festlegen eines Enthalpienullpunktes zur Darstellung von h in Tabellen/Diagrammen:

$$\Delta H_i = H_i - H_i^\circ$$

$\hookrightarrow$ Nullpunktsenthalpie der Komponente i

$$H_i = \Delta H_i + H_i^\circ$$

Enthalpie des Gemisches W-L (ideales Gemisch)

$$H = m_W \Delta h_W + m_W h_W^\circ + m_L \Delta h_L + m_L h_L^\circ$$

Beispiel: ideale Gase

$$H = m_W c_{pW}(T - T_{0W}) + m_W h_W^\circ + m_L c_{p_L}(T - T_{0L}) + m_L h_L^\circ$$

Zustandsänderung von 1 $\longrightarrow$ 2 $\quad m_W, m_L = const.$

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ \Delta H &= m_W c_{pW}(T_2 - T_{0W}) + m_W h_W^\circ - m_W c_{pW}(T_1 - T_{0W}) - m_W h_W^\circ + m_L \ldots \end{aligned}$$

Fazit: T_{0W}, T_{0L}, h_W°, h_L° entfallen bei Differenzbildung. Dies gilt auch dann, wenn Wasser aus der Gasphase auskondensiert.

Enthalpienullpunkte in Gemischen sind somit beliebig und unabhängig voneinander festlegbar.

Voraussetzung: keine chemische Reaktionen, d.h. ein Stoff darf nicht verschwinden.

Wahl der Enthalpienullpunkte:

Luft: $h_L = 0$ bei $t = 0°C$

$\hookrightarrow h_L = c_{p_L} t$

Wasser: $h_W = 0$ für flüssiges Wasser bei $t = 0°C$

siehe Abbildung 17.5.1

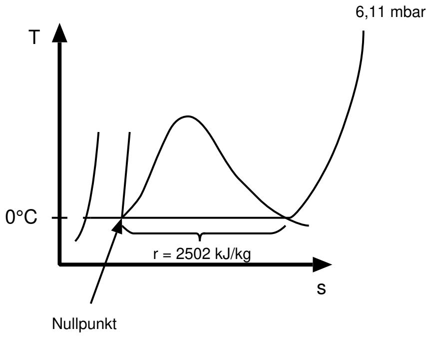


Abbildung 17.5.1: Enthalpienullpunkt von Wasser

Allgemein gilt für Gas-Dampf-Gemische (ideale Gemische):

$$H = m_L h_L + m_W h_W$$

Zweckmäßig ist der Bezug auf m_L:

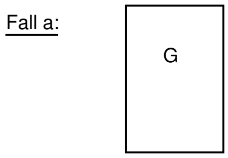
$$\boxed{h_{1+Y} = \frac{H}{m_L} = h_L + Y h_W} \tag{17.15}$$

$h_L = c_{p_L} t$ (gemäß Nullpunktsvereinbarung)

h_W: Unterscheidung von 4 Fällen

a) Wasser ist dampfförmig; feuchte Luft ist ungesättigt.

$$\begin{aligned} Y &\leq Y_S \\ h_W &= r + c_{p_W} t \end{aligned}$$



Erinnerung: c_{p_W} ist ein Mittelwert bzw. unabhängig von T und p.

Um auf Wasserdampf der Temperatur t zu kommen, muß man zuerst Wasser bei $0°C$ verdampfen und dann auf t aufheizen.
Somit ergibt sich für die Enthalpie ungesättigter feuchter Luft $Y < Y_S$

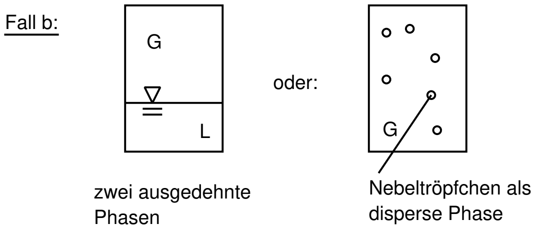
$$\boxed{h_{1+Y} = c_{p_L} t + Y(r + c_{p_W} t)} \tag{17.16}$$

Am Taupunkt $Y = Y_S$ gilt:

$$h_{1+Y_S} = c_{p_L} t + Y_S(r + c_{p_W} t) \tag{17.17}$$

$Y_S(t)$ ist nach Gleichung (17.7) berechenbar.

b) gesättigte feuchte Luft enthält flüssiges Wasser (z.B. als Nebel) $\quad Y > Y_S$
(Phasengleichgewicht G-L)
Y ist nunmehr eine auf alle Phasen bezogene Gesamtbeladung.
Die gesamte spezifische Enthalpie setzt sich additiv aus den Enthalpien der gesättigten Gasphase und der flüssigen Phase zusammen.

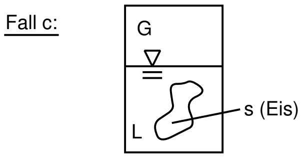


$$\boxed{h_{1+Y} = c_{p_L} t + Y_S(r + c_{p_W} t) + (Y - Y_S) c_W t} \tag{17.18}$$

$$\begin{aligned} Y - Y_S &= \text{Anteil des flüssigen Wassers} \\ c_W &= \text{spezifische Wärmekapazität von Wasser} \end{aligned}$$

Für $Y_S(t)$ gilt Gleichung (17.7).

c) gesättigte feuchte Luft hat die Temperatur $t = 0°C$ und enthält Wasser und Eis
(Phasengleichgewicht G-L-Eis am Tripelpunkt)



$$h_{1+Y} = c_{p_L} t + Y_S(r + c_{p_W} t) + (Y - Y_S)(\underbrace{\xi_W c_W t}_{\text{Wasser}} - \underbrace{\xi_E r_E}_{\text{Eis}})$$

ξ_E, ξ_W = Massenanteile Wasser und Eis in der kondensierten Phase
$\xi_E = 1 - \xi_W$
$Y - Y_S$ = Anteil der gesamten kondensierten Phase (Wasser + Eis)

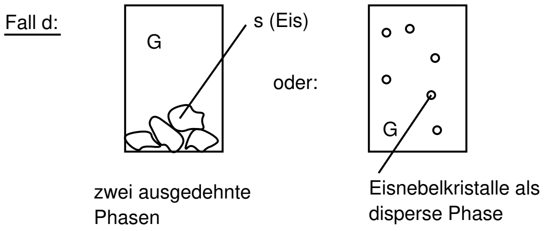
$-r_E$: r_E ist positiv einzusetzen und wird abgezogen, weil die Enthalpie des Eises lt. Definition negativ ist (Nullpunkt: flüssiges Wasser bei $0°C$!)

Da (lt. Überschrift im Fall c) $t = 0°C$ ist, gilt somit am Tripelpunkt (3 Phasen):

$$\boxed{h_{1+Y} = r Y_S - (Y - Y_S) \xi_E r_E} \tag{17.19}$$

d) gesättigte feuchte Luft hat die Temperatur $t < 0°C$ und enthält Eis (Eisnebel)

$$\boxed{h_{1+Y} = c_{p_L}t + Y_S(r + c_{pW}t) - (Y - Y_S)(r_E - c_Et)} \tag{17.20}$$



17.6 Das h-Y-Diagramm für feuchte Luft (Mollier-Diagramm)

Anmerkung: In älteren Darstellungen findet man die Bezeichnung h-x-Diagramm.
Mollier hat 1923 ein h_{1+Y}-Y-Diagramm bei $p = const.$ (meist 1 bar) vorgeschlagen. Entsprechend den Gleichungen (17.16) - (17.20)gilt:

$$h_{1+Y} \sim Y \text{ bei } t = const.$$

Somit sind Isothermen im h_{1+Y}-Y-Diagramm Geraden. Allerdings ist bei $Y < Y_S$ (17.16) der Verlauf verschieden von $Y > Y_S$ (17.18). Die Isothermen haben Knickpunkte bei $Y = Y_S$. Um günstigere Darstellungen der Isothermen zu ermöglichen, hat Mollier ein schiefwinkliges Diagramm vorgeschlagen, in dem die Linien konstanter Enthalpie $h_{1+Y} = const.$ (= Isenthalpen) geneigte Geraden sind, Abbildung 17.6.1 und 17.6.2.

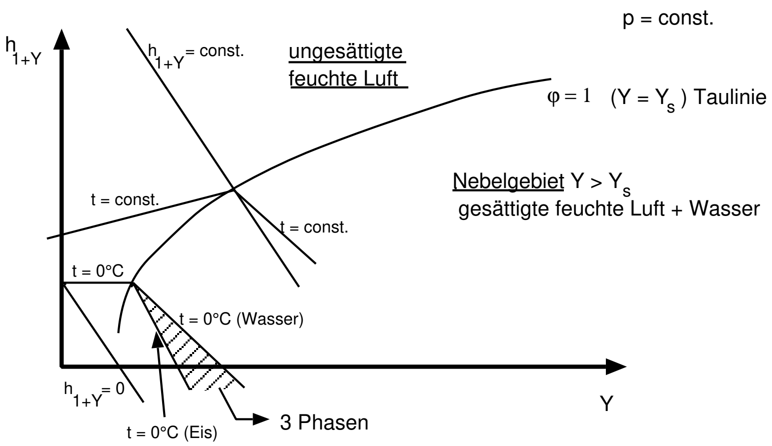


Abbildung 17.6.1: Mollier h_{1+Y}-Y-Diagramm

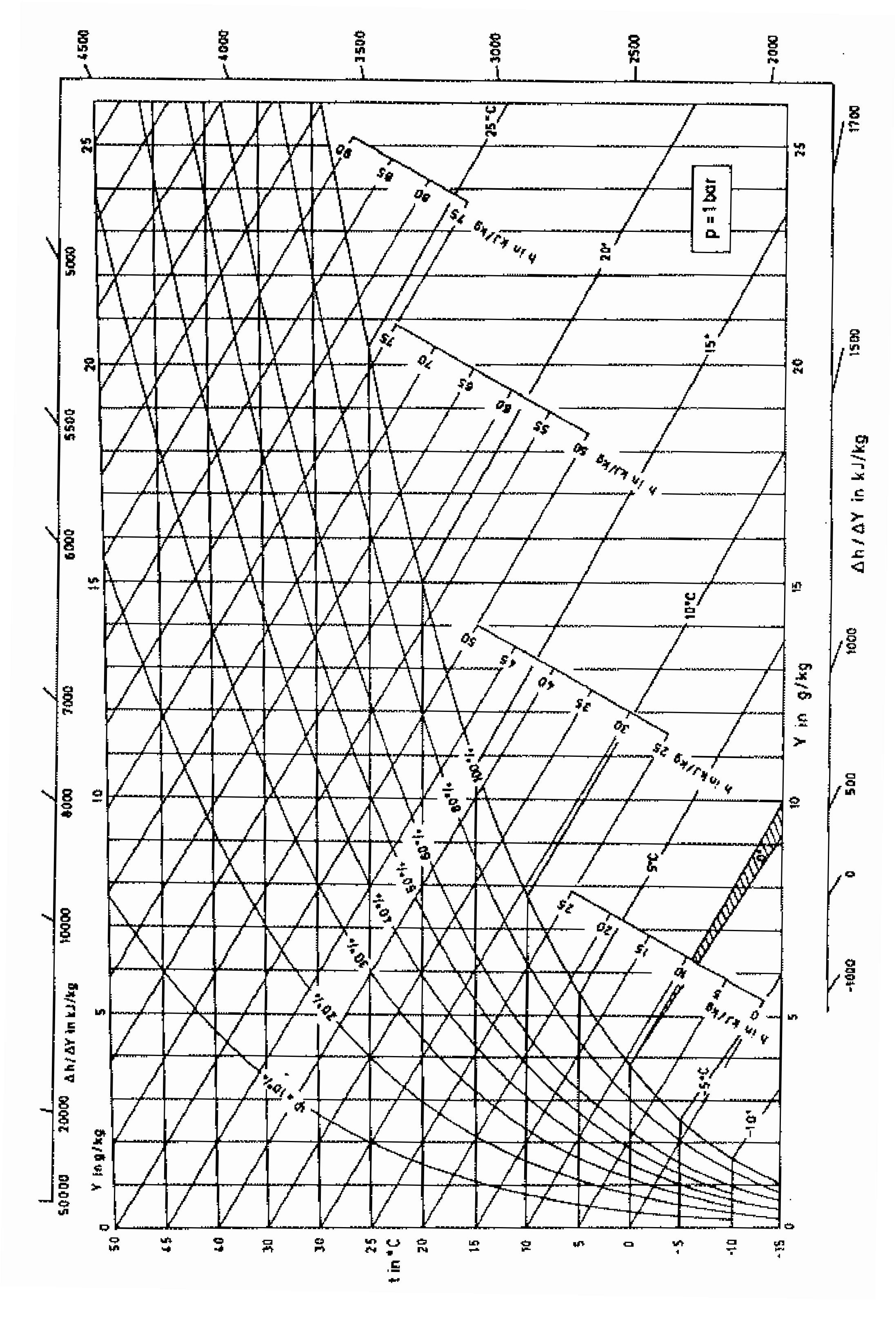


Abbildung 17.6.2: Mollier h_{1+Y}-Y-Diagramm für Wasserdampf-Luft bei $p = 1\,bar$

Im Nebelgebiet verlaufen die Isothermen flacher als Isenthalpen. Der Grund hierfür liegt im Enthalpieanteil der Flüssigkeit. Das Mollier-Diagramm gilt nur für $p = const.$. Bei Änderung von

p verschiebt sich die Kurve $\varphi = 1$, bzw. Y_S verändert sich entsprechend der Gleichung (17.7).

$$Y_S = \frac{M_W}{M_L} \frac{p_S(t)}{p - p_S(t)}$$

Wenn p steigt, wird Y_S kleiner.
Bei höheren Drücken kann Luft weniger Feuchtigkeit aufnehmen!
Vorsicht ist bei Rauchgasen geboten. Aufgrund des hohen CO_2-Anteils ist dort die Molmasse des Inertgases I höher.

$$M_I \simeq 30 \, \frac{kg}{mol} \quad \text{(Vergleich Luft: } M_L = 29 \, \frac{kg}{mol}\text{)}$$

Der Vorfaktor in Gleichung (17.7) ändert sich von $0,622$ auf $0,6$. In diesem Fall ist Y_S kleiner als bei Luft.

17.7 Prozesse mit feuchter Luft

Prinzipiell gelten immer die in Kapitel 5 hergeleiteten Bilanzgleichungen.
Bei Vernachlässigung der kinetischen und potentiellen Energie E_{kin} und E_{pot} lautet der 1. HS für einen von mehreren Stoffströmen stationär durchflossenen Kontrollraum:

$$\boxed{\dot{Q} + P = \sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_{Li} h_{1+Y_i} - \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M}_{Lj} h_{1+Y_j}} \tag{17.21}$$

Massenbilanzen:
Teilmassenbilanz Luft:

$$\boxed{\sum_{Aus} \dot{M}_{Li} = \sum_{Ein} \dot{M}_{Lj}} \tag{17.22}$$

Teilmassenbilanz Wasser:

$$Y = \frac{\dot{M}_W}{\dot{M}_L} \quad \longrightarrow \quad \dot{M}_W = Y \dot{M}_L$$

$$\boxed{\sum_{Aus} \dot{M}_{Li} Y_i = \sum_{Ein} \dot{M}_{Lj} Y_j} \tag{17.23}$$

In manchen Fällen treten noch zusätzliche Stoffströme $\dot{M}_W$ auf, die nur aus reinem Wasser bestehen ($\dot{M}_L = 0 \longrightarrow Y \to \infty$). Dann ist es sinnvoll, die Wasserbilanz zu erweitern und Gleichung (17.23) wie folgt zu formulieren:

$$\sum_{Aus} \dot{M}_{Wn} + \sum_{Aus} \dot{M}_{Li} Y_i = \sum_{Ein} \dot{M}_{Wm} + \sum_{Ein} \dot{M}_{Lj} Y_j \tag{17.24}$$

a) Adiabates Mischen feuchter Luft

Zwei feuchte Luftströme werden adiabat gemischt, Abbildung 17.7.1.

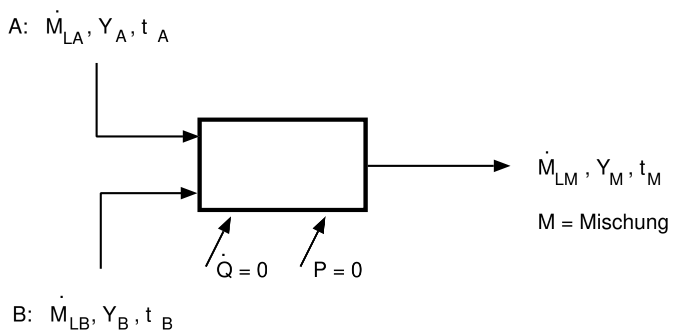


Abbildung 17.7.1: Adiabates Mischen feuchter Luftströme

Luftbilanz: $\dot{M}_{LA} + \dot{M}_{LB} = \dot{M}_{LM}$

Wasserbilanz: $\dot{M}_{LA} Y_A + \dot{M}_{LB} Y_B = (\dot{M}_{LA} + \dot{M}_{LB}) Y_M$

Energiebilanz: $\dot{M}_{LA} h_{1+Y_A} + \dot{M}_{LB} h_{1+Y_B} = (\dot{M}_{LA} + \dot{M}_{LB}) h_{1+Y_M}$

$$\boxed{\frac{Y_M - Y_B}{Y_A - Y_M} = \frac{h_{1+Y_M} - h_{1+Y_B}}{h_{1+Y_A} - h_{1+Y_M}} = \frac{\dot{M}_{LA}}{\dot{M}_{LB}} = \frac{m_{LA}}{m_{LB}}} \tag{17.25}$$

Bilanzen sind linear in den Größen Y bzw. h_{1+Y}. Folglich liegen die Punkte A, B und M auf einer Geraden.

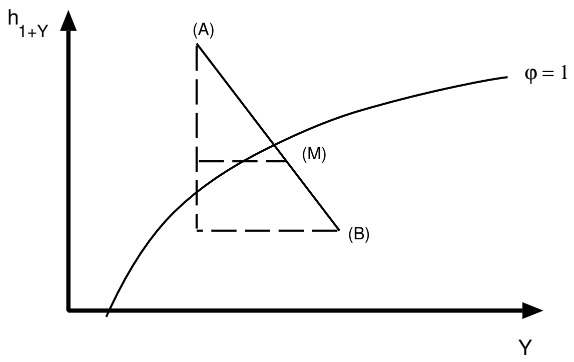


Abbildung 17.7.2: Mischungsvorgang im h_{1+Y}-Y-Diagramm

Der Mischungspunkt M liegt also auf der Verbindungsgeraden $\overline{AB}$, Abbildung 17.7.2.
Aus der Dreiecksgeometrie folgt:

$$\boxed{\frac{\dot{M}_{LA}}{\dot{M}_{LB}} = \frac{Y_M - Y_B}{Y_A - Y_M} = \frac{\overline{MB}}{\overline{AM}}} \tag{17.26}$$

Dies ist das sogenannte Gesetz der abgewandten Hebelarme ("Hebelgesetz"), da beispielsweise dem Stoffstrom A der von A abgewandte Hebelarm $\overline{MB}$ entspricht.

b) Wärmezufuhr im h_{1+Y}-Y-Diagramm

Einem feuchten Luftstrom soll Wärme zugeführt werden, Abbildung 17.7.3.

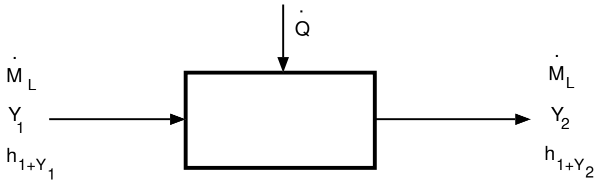


Abbildung 17.7.3: Wärmezufuhr

1. HS: $\dot{Q} = \dot{M}_L(h_{1+Y_2} - h_{1+Y_1})$
Massenbilanz: $Y_1 = Y_2 = Y = const.$
Im h_{1+Y}-Y-Diagramm ist der Prozeßweg eine senkrechte Gerade, Abbildung 17.7.4.

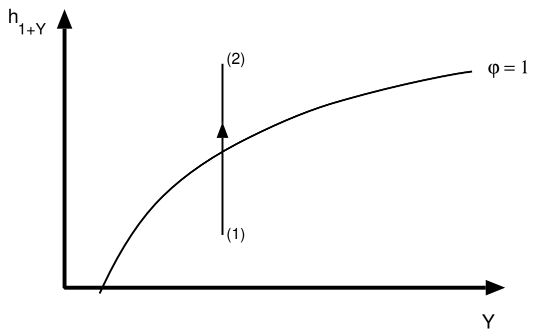


Abbildung 17.7.4: Prozeßweg bei Wärmezufuhr

c) Zusatz von Wasser oder Wasserdampf

Bei Zusatz von reinem Wasser oder von Wasserdampf zu feuchter Luft gilt die Massenbilanz in der Variante (17.24).

Massenbilanz: $\dot{M}_L Y_1 + \dot{M}_W = \dot{M}_L Y_2$
$\rightarrow \quad \dot{M}_W = \dot{M}_L(Y_2 - Y_1)$

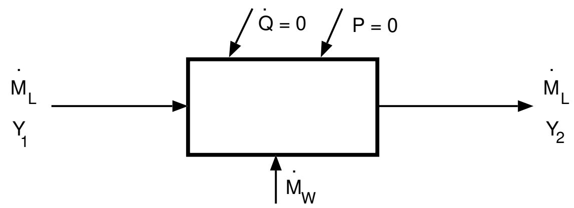


Abbildung 17.7.5: Zusatz von reinem Wasser

Erinnerung: Die Größe Y beinhaltet beim Bilanzieren sowohl Wasserdampf in der Gasphase als auch Wasser, das als Flüssigkeit oder Eis im Luftstrom enthalten ist.

Energiebilanz: $\dot{M}_L h_{1+Y_1} + \dot{M}_W h_W = \dot{M}_L h_{1+Y_2}$
Einsetzen der Massenbilanzgleichung ergibt:

$$\frac{h_{1+Y_2} - h_{1+Y_1}}{Y_2 - Y_1} = h_W \tag{17.27}$$

bzw.

$$\boxed{\frac{dh_{1+Y}}{dY} = h_W} \tag{17.28}$$

h_W läßt sich als Punkt nicht im h_{1+Y}-Y-Diagramm darstellen, da reines Wasser $Y \to \infty$ bedeutet. Man kann aber die Richtung des Prozeßweges angeben (vgl. (17.28)).
Im h_{1+Y}-Y-Diagramm benutzt man hierzu den Randmaßstab $\frac{\Delta h}{\Delta Y}$.
Konstruktionsvorschrift:
Pol $(0°C, Y = 0)$ mit Randmaßstab verbinden $\longrightarrow$ Parallele durch Startpunkt 1, Abbildung 17.7.6.

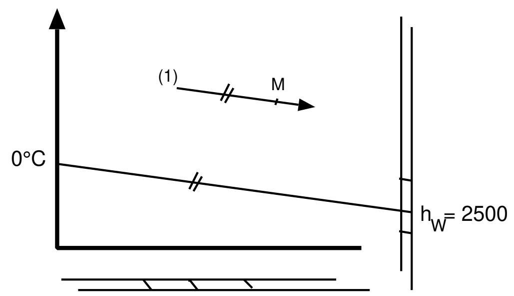


Abbildung 17.7.6: Konstruktion des Prozeßweges mit Hilfe des Randmaßstabes

d) Kühlgrenze

Eines der wichtigsten Phänomene in Systemen, in denen Gas-Dampf-Gemische mit einer Flüssigkeit in Kontakt stehen, ist die sogenannte Kühlgrenze. Wir behandeln diese Erscheinung zunächst einmal rein phänomenologisch anhand von Beobachtungen in verschiedenen Versuchsanordnungen.

1. Versuch:

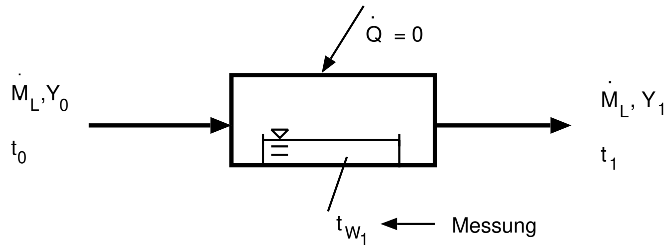


Abbildung 17.7.7: Versuchsanordnung zur Kühlgrenze

Luft streicht über Wasser, Abbildung 17.7.7.
Für $\tau \rightarrow \infty$, also im stationären Zustand, stellt sich im Wasser eine Beharrungstemperatur ein, d.h. die Wassertemperatur t_W bleibt konstant bis der letzte Tropfen verdunstet ist.

$$t_{W_1} = t_W = const \qquad \text{für} \qquad \tau \rightarrow \infty$$

Die Beharrungstemperatur t_W ist dabei verschieden von t_0 und t_1

$$t_W \neq t_0 \quad ; \quad t_W \neq t_1$$

2. Versuch:
Der Lufteintrittszustand bleibt wie bei Versuch 1 (Y_0, t_0). Die Austauschfläche A zwischen Gas und Flüssigkeit wird aber erhöht. Dies ist durch eine Intensivierung des Kontaktes zwischen Gasphase und Flüssigphase, z.B. durch Umpumpen und Verteilen über Tropfkörper erreichbar. Als Folge davon verdunstet eine größere Wassermenge, Abbildung 17.7.8.

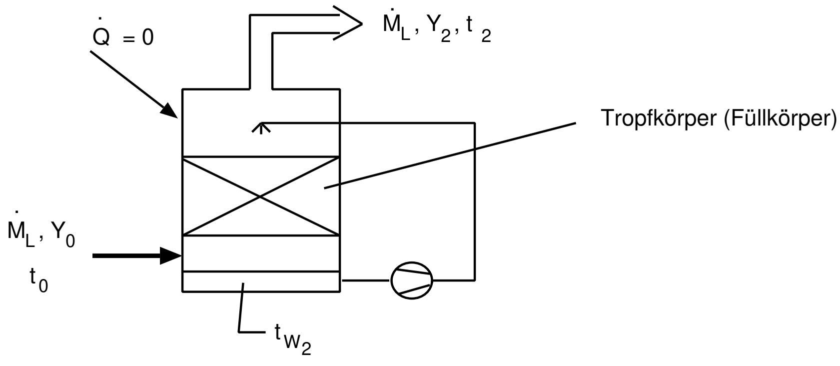


Abbildung 17.7.8: Füllkörperkolonne

Beobachtung: Bei $\tau \rightarrow \infty$ tritt die gleiche Erscheinung wie bei Versuch 1 auf.
$t_{W_2} = t_{W_1} = t_W = const.$
Dies gilt, obwohl $Y_2 > Y_1$ und $t_2 < t_1$ sind.

3. Versuch:
   Extreme Intensivierung des Austausches L-G, indem Füllkörperschüttung stark erhöht wird: A $\rightarrow \infty$
   $\longrightarrow$ Luft sättigt sich nahezu vollkommen mit Wasserdampf ($\varphi \rightarrow 100\%$)

   Beobachtung: $\underline{t_{W_3} = t_{W_2} = t_{W_1} = t_W = const.}$
   wobei gilt: $t_3 < t_2$, aber $t_3 \rightarrow t_W$
   $Y_3 \rightarrow Y_S(t_W) > Y_2$

   In diesem Fall (A $\rightarrow \infty$) liegt eine sogenannte ideale Gleichgewichtsstufe vor.
   Definition der idealen Gleichgewichtsstufe (siehe Kapitel 11.3):
   Austretende Stoffströme stehen im Phasengleichgewicht, d.h. der Luftstrom ist bei t_W mit Wasserdampf gesättigt.

Fazit: Bei gleichen Gaseintrittsbedingungen (Y_0, t_0) stellt sich im stationären Zustand stets die gleiche Wassertemperatur ein, unabhängig vom Gasaustrittszustand. Man nennt diese Temperatur: Kühlgrenztemperatur t_{KG}

Achtung: Dies gilt nur für Wasserdampf-Luft-Gemische. Bei z.B. Alkohol-Luft-Gemischen stellt sich wohl auch eine sogenannte adiabate Beharrungstemperatur ein, die aber von t_2, also von A, abhängt und ungleich t_{KG} ist.

Da beim System Wasser-Luft die Fälle 1–3 im Endergebnis identisch ($t_W = t_{KG}$) sind, liegt es nahe, t_W über Fall 3 zu berechnen, denn hierfür stehen alle Informationen, auch über den Luftzustand im Austritt zur Verfügung. Die Berechnung erfolgt über die Bilanz um einen Apparat gemäß Abbildung 17.7.9.

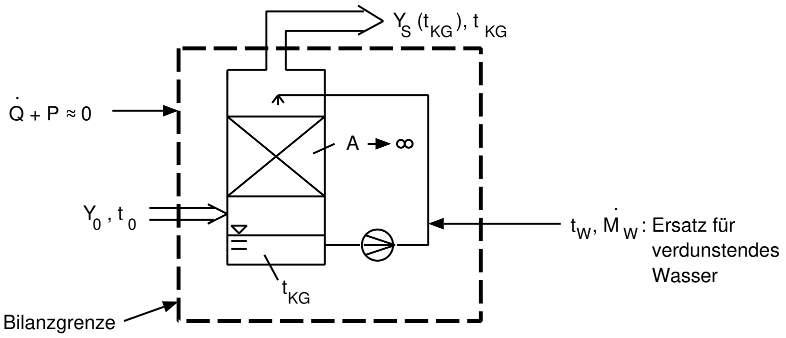


Abbildung 17.7.9: Modellsystem zur Berechnung der Kühlgrenztemperatur

$$
\begin{aligned}
\dot{M}_L h_{1+Y_{KG}} &= \dot{M}_L h_{1+Y_0} + \dot{M}_W c_W t_W \\
\dot{M}_W &= \dot{M}_L (Y_{KG} - Y_0)
\end{aligned}
$$

$$
\boxed{\frac{h_{1+Y_{KG}} - h_{1+Y_0}}{Y_{KG} - Y_0} = c_W t_W} \qquad (17.29)
$$

Weiterhin gilt:

$$\boxed{Y_{KG} = \frac{M_W}{M_L}\frac{p_S(t_{KG})}{p - p_S(t_{KG})}} \qquad (17.30)$$

t_{KG} ist aus (17.29) und (17.30) iterativ berechenbar.

Sonderfall: Bei einer kleinen verdunstenden Flüssigkeitsmenge ist
$c_W t_W(Y_{KG} - Y_0) << h_{1+Y_0}$,
dann gilt in guter Näherung:
$h_{1+Y_{KG}} \approx h_{1+Y_0}$

Bestimmung von t_{KG} im h_{1+Y}-Y-Diagramm:
Unter der Annahme: $t_W = t_{KG}$ kann man die Kühlgrenztemperatur im h_{1+Y}-Y-Diagramm bestimmen. Die Annahme bedeutet, daß der Ausgleich der verdunstenden Flüssigkeitsmenge durch Flüssigkeit gleicher Temperatur wie t_{KG} ersetzt wird.

$$\boxed{\frac{\Delta h_{1+Y}}{\Delta Y} = \frac{dh_{1+Y}}{dY} = c_W t_{KG}} \qquad (17.31)$$

Die Zustandsänderung verläuft ausgehend von (Y_0, t_0) in Richtung $c_W t_{KG}$.

Behauptung:
$c_W t_{KG}$ ist die Steigung der ins untersättigte Zustandsgebiet verlängerten Nebelisothermen bei $t = t_{KG}$ durch Y_0, t_0.

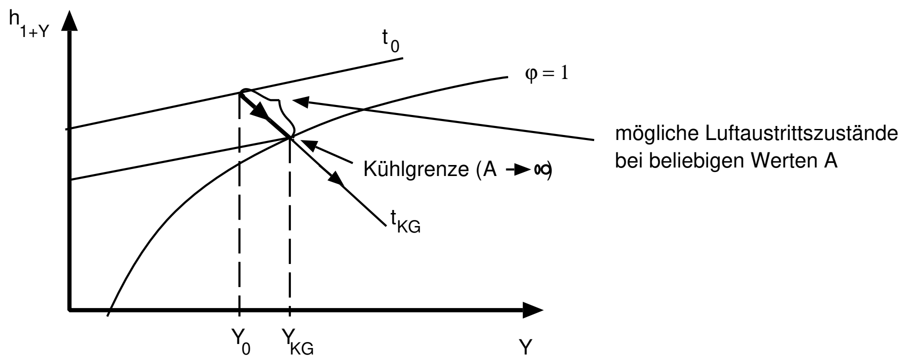


Abbildung 17.7.10: Graphische Bestimmung der Kühlgrenztemperatur t_{KG}

Das bedeutet: Die Zustandsänderung der Luft erfolgt auf der Geraden identisch mit der verlängerten Nebelisothermen durch Y_0, t_0, Abbildung 17.7.10.

Beweis:

Im Nebelgebiet gilt:

$$h_{1+Y} = c_{p_L}t + Y_S(r + c_{p_W}t) + (Y - Y_S)c_W t$$

$$\left.\frac{dh_{1+Y}}{dY}\right|_{t=t_{KG}} = c_W t_{KG} \qquad \text{Steigung der Nebelisothermen}$$

Der Vergleich mit Gleichung (17.29)

$$\frac{dh_{1+Y}}{dY} = \frac{\Delta h_{1+Y}}{\Delta Y} = c_W t = c_W t_{KG}$$

zeigt die Identität beider Gleichungen. Voraussetzung für Gültigkeit der Konstruktion ist die Annahme: Die Zufuhr von Frischwasser $\dot{M}_W$ zum Ausgleich der Verdunstungsverluste erfolgt bei $t_W = t_{KG}$, Abb. 17.7.11, im stationären Fall von außen (Systemgrenze I), im instationären Fall aus dem Reservoir der verdunstenden Flüssigkeit (Systemgrenze II).

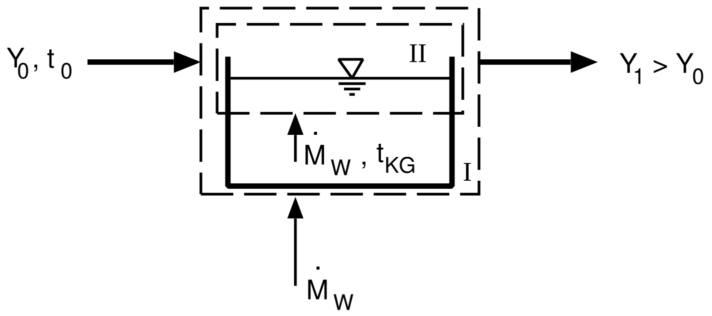


Abbildung 17.7.11: Modellvorstellug zur Bestimmung der Kühlgrenztemperatur im h_{1+Y}-Y-Diagramm

- Physikalische Deutung der Kühlgrenze:

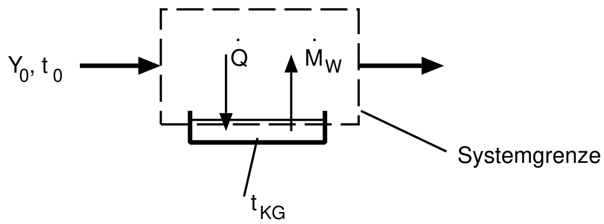


Abbildung 17.7.12: Physikalische Deutung der Kühlgrenze

Es findet ein gekoppelter Wärme- und Stoffaustausch statt.

$$\dot{Q} = \dot{M}_W \Delta h_V = \dot{M}_W (h''_W - h'_W)$$

Der von Luft an Wasser übergehende Wärmestrom $\dot{Q}$ dient gerade dazu, die Verdampfungsenthalpie des übergehenden Wasserstroms aufzubringen.

- Feuchtemessung mit Aspirationspsychrometer:

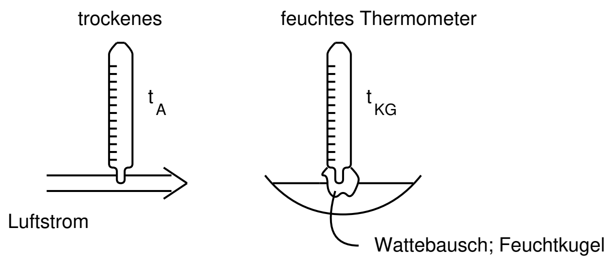


Abbildung 17.7.13: Aspirationspsychrometer

Mit der in Abbildung 17.7.13 dargestellten Versuchsanordnung kann man die Luftfeuchte bestimmen. Am trockenen Thermometer wird die Temperatur t_A abgelesen, am feuchten Thermometer die zugehörige Kühlgrenztemperatur. Mit Hilfe des h_{1+Y}-Y-Diagramms läßt sich dann die Ausgangsbeladung ermitteln.

Konstruktion: Nebelisotherme t_{KG} verlängern, bis $t_A \longrightarrow Y_A$ ablesen.

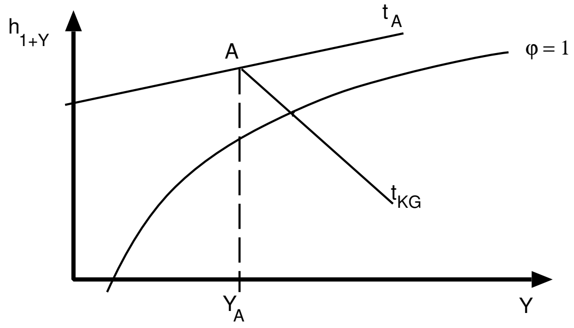


Abbildung 17.7.14: Bestimmung der Wasserdampfbeladung Y_A

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß Gl. (17.29) zur Berechnung der adiabaten Beharrungstemperatur (Kühlgrenztemperatur) auch dann folgt, wenn man ein isobares offenes System gemäß Abbildung 17.7.15 zugrunde legt.

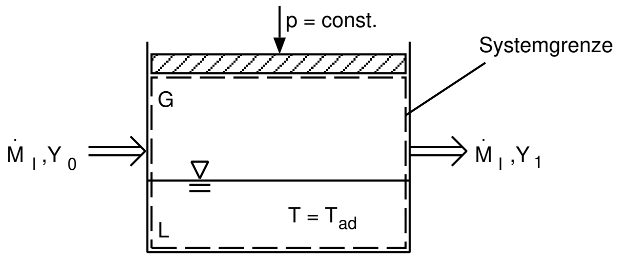


Abbildung 17.7.15: Allgemeine Modellvorstellung eines instationären offenen Systems zur Herleitung der adiabaten Beharrungstemperatur. Mit abnehmendem Flüssigkeitsspiegel bewegt sich der Kolben nach unten (p=const.).

Das offene System wird mit dem 1. HS wie folgt beschrieben (vgl. Thermodynamik I):

$$dU = dL + dQ + \sum_j h_j \, dm_j \tag{17.32}$$

$dL =$ Nutzarbeit ohne Verschiebearbeit der Stoffströme

$$\begin{aligned} dQ &= 0 \quad \text{(adiabat)} \\ dL &= -p \, dV \\ dU &= -p \, dV + \sum_j h_j \, dm_j \end{aligned}$$

$$dU + p \, dV = dH \Big|_p = \sum_j h_j \, dm_j \tag{17.33}$$

Zunächst soll die linke Seite dieser Gleichung berechnet werden:

$$\begin{aligned} dU &= dU^L + dU^G \\ dV &= dV^L + dV^G \end{aligned}$$

Die adiabate Beharrungstemperatur T_{ad} der Flüssigkeit sei bereits erreicht. Beim Absenken des Flüssigkeitsspiegels bleibt das Gasvolumen konstant: $dV^G = 0$. Somit ist auch $dU^G = 0$.

Es folgt für die Enthalpieänderung des Kontrollraumes:

$$\begin{aligned} dH\Big|_p &= dU^L + p \, dV^L = dH^L \\ dH^L &= d(m^L \, h^L) = m^L \underbrace{dh^L}_{=0} + h^L \, dm^L \end{aligned}$$

$$dh^L = 0, \text{ da } T = T_{ad} \text{ und } p = const.$$

$$\begin{aligned} h^L &= c_L t_{ad} \quad \text{(Normierung auf } 0^oC\text{)} \\ dH^L &= c_L t_{ad} \, dm^L \end{aligned}$$

Die Massenbilanz ergibt:

$$\frac{dm^L}{d\tau} = \dot{M}_I (Y_1 - Y_0)$$

bzw.

$$\begin{aligned} dm^L &= (Y_1 - Y_0) \, dm_I \\ dH\Big|_p = dH^L &= c_L t_{ad} (Y_1 - Y_0) \, dm_I \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung (17.33):

$$\begin{aligned} c_L t_{ad}(Y_1 - Y_0)\, dm_I = \sum_j h_j\, dm_j &= \sum h_{(1+Y)_j}\, dm_{Ij} \\ &= (h_{1+Y_1} - h_{1+Y_0})\, dm_I \end{aligned}$$

Kürzen von dm_I und Umschreiben ergibt die mit (17.29) identische Gleichung:

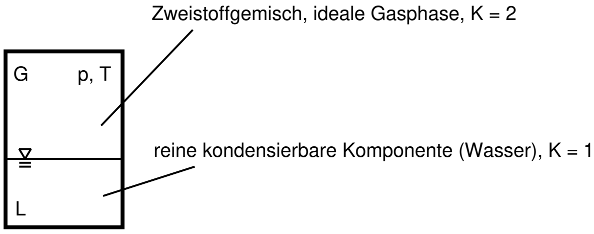
$$\frac{h_{1+Y_1} - h_{1+Y_0}}{Y_1 - Y_0} = c_L t_{ad} \tag{17.34}$$

Kapitel 18

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte von Zweistoffsystemen

Im Rahmen dieser Vorlesung beschränken wir uns auf Phasengleichgewichte von Zweistoffsystemen (= binäre Systeme). Die Zahl der Komponenten ist also K = 2.
Im allgemeinen Fall sind dabei die Stoffe (1) und (2) vollständig (oder zumindest teilweise) ineinander löslich. In Abb. 18.1 sind die Unterschiede gegenüber der bereits behandelten Gas-Dampf-Gemische verdeutlicht.

a) Gas-Dampf-Gemische



b) binäre Gemische mit ineinander löslichen Komponenten

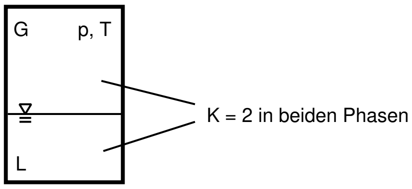


Abbildung 18.1: Modellvorstellungen binärer Gemische

→ Stoffe (1) und (2) sind vollständig ineinander löslich!

18.1 Ideale Gemische und das Gesetz von Raoult

Das ideale Gemisch ist der einfachste Sonderfall des Phasengleichgewichts G-L, Abb. 18.1.1.

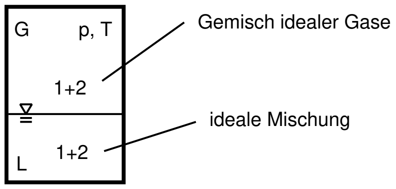


Abbildung 18.1.1: Ideales Gemisch

Definition einer idealen Mischung: Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen 1-1 und 2-2 sind gleich denen zwischen 1-2, d.h. es treten keine unterschiedlichen Wechselwirkungen der vermischten Stoffe im Vergleich zu den reinen Komponenten auf.

Ausgangspunkt zur Ableitung eines Gesetzes für ideale Mischungen ist das Phasengleichgewicht eines reinen Stoffes (1), Abb. 18.1.2. Für den reinen Stoff (1) gilt dann: $p = p_1 = p_{1s}(T) \rightarrow$ Gesamtdruck = Partialdruck = Sattdampfdruck der reinen Komponente 1

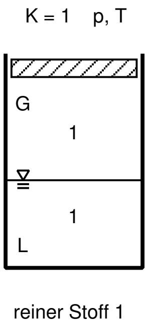


Abbildung 18.1.2: Phasengleichgewicht eines reinen Stoffes

Anmerkung zur Kennzeichnung: Die korrekte Bezeichnung für den Dampfdruck eines reinen Stoffes im Sinne der Gemischthermodynamik ist eigentlich p_{ois}. In diesem Kapitel soll der Einfachheit halber p_{is} verwendet werden.

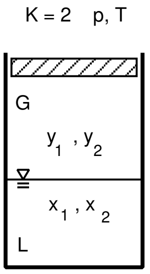


Abbildung 18.1.3: Phasengleichgewicht eines Gemisches

Im Gemisch (Abb. 18.1.3) liegt (1) nicht mehr mit dem Molanteil $x_1 = 1$, sondern mit $x_1 < 1$ vor. Somit ist Komponente (1) nicht mehr für den vollen Druck p verantwortlich, sondern nur für den Partialdruck p_1. Ebenso Komponente (2).

Einfacher Ansatz für eine ideale Mischung:

$$p_1 = x_1 p_{1s}(T) \tag{18.1}$$

$p_{1s} =$ Sattdampfdruck der reinen Komponente (1),

d.h. es wird mit dem Molanteil x_1 gewichtet.

Ebenso gilt für (2):

$$p_2 = x_2 p_{2s}(T) \tag{18.2}$$

$p_{2s} =$ Sattdampfdruck der reinen Komponente (2)

Allgemein gilt für Mischungen aus K Komponenten:

$$\boxed{p_i = x_i p_{is}(T)} \tag{18.3}$$

Gesetz von Raoult

Grenzfall: $x_i \to 1$ (reiner Stoff) $\to p_i = p_{is}(T)$

In der Gasphase gilt das Gesetz von Dalton:

$$p_1 + p_2 = p \tag{18.4}$$

$\frac{p_i}{p} = y_i \to$ einsetzen in (18.3)

$$\to \boxed{y_i = \frac{p_{is}(T)}{p} x_i} \tag{18.5}$$

andere Schreibweise des Raoultschen Gesetzes: Raoult-Dalton-Gesetz

Für binäre Gemische gilt:

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 = 1 \quad &; \quad x_2 = 1 - x_1 \\ y_1 + y_2 = 1 \quad &; \quad y_2 = 1 - y_1 \end{aligned} \tag{18.6}$$

Sinnvolle Definition:
$x \equiv x_1$: (1) = leichtersiedende Komponente (LS), d.h die Komponente mit dem höheren Dampfdruck bei $T = const.$, bzw. mit der geringeren Siedetemperatur bei $p = const.$

Beispiel: Benzol - Toluol $p = 1\,bar$

$$\begin{aligned} t_{s,Benzol} &= 79,7\,^oC \leftarrow LS \\ t_{s,Toluol} &= 110,1\,^oC \end{aligned}$$

Definition:

$$\begin{aligned} x \equiv x_1 \quad &; \quad x_2 = 1 - x \\ y \equiv y_1 \quad &; \quad y_2 = 1 - y \\ 1 = LS & \end{aligned} \tag{18.7}$$

Einsetzen der Gleichungen (18.1) und (18.2) in (18.4) liefert:

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = x_1 p_{1s}(T) + x_2 p_{2s}(T) \\ p &= x p_{1s}(T) + (1 - x) p_{2s}(T) \end{aligned}$$

$$\boxed{p = x(p_{1s} - p_{2s}) + p_{2s}} \tag{18.8}$$

$p = p(x, T)$ ist die Siedelinie eines idealen Zweistoffgemisches.

Die Darstellung im p-x-Diagramm bei $T = const.$ zeigt Abb. 18.1.4.

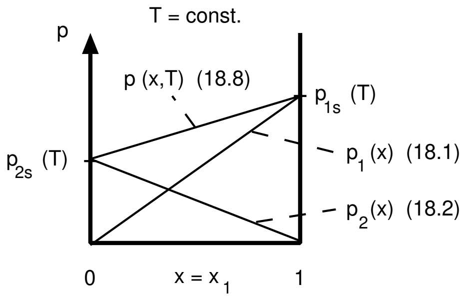


Abbildung 18.1.4: Siedelinie und Partialdruckverläufe eines idealen binären Gemisches

Man erkennt, daß der Dampfdruck eines Gemisches bei $T = const.$ eine Funktion des Flüssigkeitsmolanteils x ist, d.h. ein Gemisch siedet nicht bei $\underline{p, T = const.}$

Merke: Die Siedelinie eines idealen Zweistoffgemisches $p(x,T)$ ist im p-x-Diagramm eine Gerade.

Jedem Molanteil x entspricht ein Molanteil y in der Gasphase. Allgemein gilt $x \neq y$.

Frage: Bei welchem Druck beginnt ein gasförmiges Gemisch $(y_1 + y_2)$ bei $T = const.$ zu kondensieren?
Gesucht: $p(y,T) = ?$

$$y = \frac{p_{1s}(T)}{p} x \;\rightarrow\; x = y \frac{p}{p_{1s}}$$

Einsetzen in Gleichung (18.8) ergibt:

$$p = y \frac{p}{p_{1s}} (p_{1s} - p_{2s}) + p_{2s}$$

$$p = yp - yp \frac{p_{2s}}{p_{1s}} + p_{2s}$$

$$p \left(1 - y + y \frac{p_{2s}}{p_{1s}} \right) = p_{2s}$$

$$\boxed{p(y,T) = \frac{p_{2s}}{1 - y + y \frac{p_{2s}}{p_{1s}}}} \tag{18.9}$$

Gleichung (18.9) ist die Taulinie eines idealen Zweistoffgemisches.
Die Taulinie ist im p-x,y-Diagramm eine gekrümmte Kurve (auch bei idealen Gemischen!), Abb. 18.1.5.

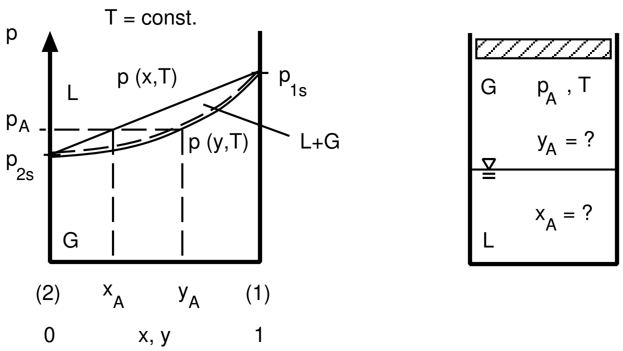


Abbildung 18.1.5: Siede- und Taulinie eines idealen Zweistoffgemisches im p-x,y-Diagramm

Die Siedelinie p(x,T) repräsentiert bei einem gegebenen Druck p_A die Flüssigkeitszusammensetzung x_A des Phasengleichgewichts.
Die Taulinie p(y,T) repräsentiert bei einem gegebenen Druck p_A die Gasphasenzusammensetzung

des Gleichgewichts.

Komponente 1 ist die leichtersiedende Komponente. Es gilt dann $y > x$.

Meist ist p vorgegeben und man fragt nach der Siedetemperatur des Gemisches: Eine Transformation $p(x, T) \rightarrow T(x, p)$ ist analytisch nicht möglich, da $p_s(T)$ eine komplizierte Temperaturfunktion ist. Die Transformation muß numerisch durchgeführt werden. Man erhält dann ein Diagramm entsprechend Abb. 18.1.6.

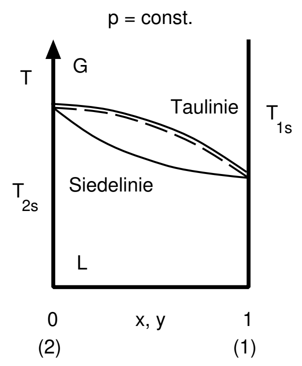


Abbildung 18.1.6: T-x,y-Diagramm

Im T-x,y-Diagramm sind Siede- und Taulinien auch bei idealen Gemischen gekrümmte Kurven!

Vergleich zum p-x,y-Diagramm:

$\rightarrow$ Niedriger Dampfdruck p_{2s} der reinen Komponente 2 (schwerer siedender Stoff) bedeutet höhere Siedetemperatur T_{2s}.

$\rightarrow$ Im T-x,y-Diagramm liegt die <u>Taulinie oben</u> (bei höheren Werten T).

$\rightarrow$ Im p-x,y-Diagramm liegt die Taulinie <u>unten</u>.

Siede- und Kondensationsvorgänge lassen sich im T-x,y-Diagramm übersichtlich darstellen, Abb. 18.1.7.

Als Ausgangspunkt wählen wir ein flüssiges Gemisch mit dem Molanteil x_0, das erwärmt wird (Punkt A).

- Das Gemisch beginnt bei T_1 zu sieden.
- Der erste entstehende Dampf hat den Molanteil $y = y_1$.
- Bei T besitzt die Gasphase den Molanteil y und die flüssige Phase den Molanteil x
- Siedende: $T = T_2$; $y = x_0$
- Der letzte verdampfende Tropfen hat die Zusammensetzung $x = x_2$

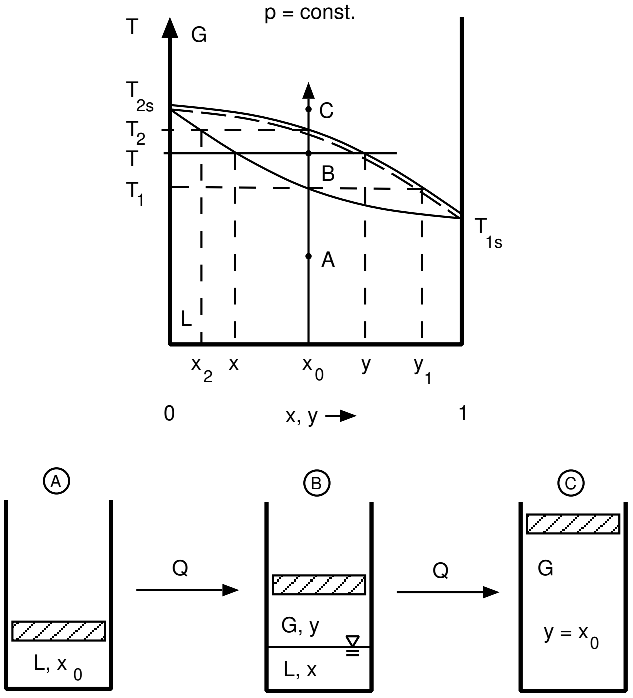


Abbildung 18.1.7: Sieden und Kondensieren im T-x,y-Diagramm

Merke: Im Gegensatz zu einem reinen Stoff siedet ein Gemisch im allgemeinen bei $p = const.$ in einem Temperaturintervall.

Während des Verdampfens (Kondensierens) ändern sich die Zusammensetzungen der Phasen:

L: $x_0 \rightarrow x_2$
G: $y_1 \rightarrow x_0$

18.2 Reale Gemische bei niedrigen Drücken und das verallgemeinerte Gesetz von Raoult

Bei niedrigen Drücken kann die Gasphase als ideal betrachtet werden (Gemisch idealer Gase).

In der flüssigen Phase treten jedoch im allgemeinen unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auf. Man spricht dann von einer realen Flüssigkeitsphase.

Einführung eines Korrekturfaktors in das originale Raoultsche Gesetz zur Berücksichtigung realer Effekte:

$$\boxed{p_i = \gamma_i \, x_i \, p_{is}(T)} \tag{18.10}$$

Verallgemeinertes Gesetz von Raoult

$$\gamma_i = \gamma_i \left(T, p, x_1 \ldots x_{k-1}\right) \tag{18.11}$$
$$= \text{Aktivitätskoeffizient}$$

Fundamentale Strategie der Thermodynamik zur Beschreibung realer Systeme:

- Wahl eines Bezugszustandes: z.B. ideales Verhalten (z.B. ideales Gas, ideales Gemisch)
- Das Realverhalten wird durch Korrekturfaktoren berücksichtigt.

Darstellung realer Siedelinien im p-x,y-Diagramm, Abb. 18.2.1.

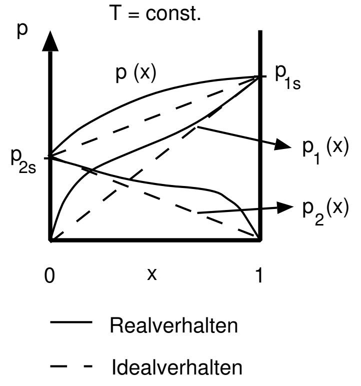


Abbildung 18.2.1: Reales System im p-x,y-Diagramm

Für beide Stoffe gilt das verallgemeinerte Raoultsche Gesetz:

$$\begin{aligned} p_1 &= x\gamma_1 p_{1s} \\ p_2 &= (1-x)\gamma_2 p_{2s} \end{aligned} \tag{18.12}$$

Grenzfälle für γ_i:

a) für $x_1 \equiv x \to 1 \Rightarrow \gamma_1 \to 1$
für $x_2 \equiv (1-x) \to 1 \Rightarrow \gamma_2 \to 1$

Generell gilt:

$$\boxed{x_i \to 1 \Rightarrow \gamma_i \to 1}$$

Merke: Die realen Kurven für die Partialdrücke münden bei $x_i \to 1$ asymptotisch in die (ideale) Raoultsche Gerade.

b) $x_i \to 0$: Stoff i liegt in unendlicher (idealer) Verdünnung vor.

In diesem Fall nimmt γ_i einen konstanten Wert an, der nur noch von T abhängt.

$$\gamma_i \to \gamma_i^\infty(T) \text{ bei } x_i \to 0$$

$$\gamma_i^\infty(T) = \underline{\text{Aktivitätskoeffizient}} \text{ bei } \underline{\text{unendlicher Verdünnung}}$$

Warum ist $\gamma_i^\infty(T)$ nur eine Funktion von T?
Eigentlich gilt bei $K = 2$: $\gamma_i(T, p, x_i)$. Geht $x \to 0$, so liegt überwiegend Stoff (2) vor. $x_2 \to 1 \Rightarrow \gamma_i^\infty \neq f(x)$.
Da aber "nur" noch Stoff (2) vorliegt, also praktisch ein reiner Stoff im Phasengleichgewicht, gilt:

$$p \approx p_{2s}(T)$$

Der Druck ist somit eine Temperaturfunktion und es gilt $\gamma_i^\infty(T)$.

Woher erhält man Werte für γ_i bzw. γ_i^∞?
Aus molekulartheoretisch begründeten Ansätzen mit Konstanten, die an Meßwerte angepaßt werden.

z.B. Ansatz von Margules:

$$\boxed{\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left(A_{12} + 2\left(A_{21} - A_{12}\right) x_1\right) \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left(A_{21} + 2\left(A_{12} - A_{21}\right) x_2\right) \end{aligned}} \tag{18.13}$$

Die praktische Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten wird in der nachfolgenden Vorlesung "Chemische Thermodynamik" behandelt.

18.3 Phasengleichgewicht und Mengenbilanz

Im folgenden sollen typische Grundaufgaben der Verfahrenstechnik am Beispiel des Verdampfens einer Flüssigkeit behandelt werden.

a) geschlossenes System:

Wie groß sind y, x bei einer bestimmten Temperatur T?
und
Wie verhalten sich die Molmengen n^G und n^L?

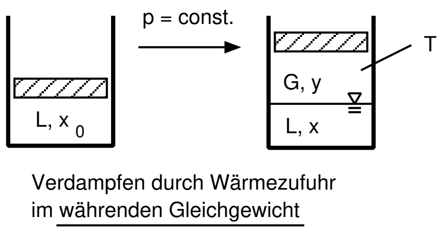


Abbildung 18.3.1: Verdampfen im geschlossenen System

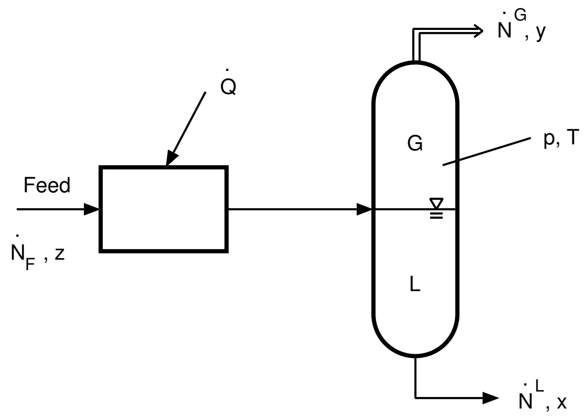


Abbildung 18.3.2: Verdampfen und Phasentrennung im offenen System

b) offenes System (stationär durchströmtes System)

Der Feedstrom eines Gemisches mit einem mittleren Molanteil z wird isobar bis zu einer Temperatur T erhitzt. Wie verhalten sich die Stoffströme $\frac{\dot{N}^G}{\dot{N}^L}$?

Annahme: Es liegt eine ideale Trennstufe ($\equiv$ ideale Gleichgewichtsstufe) vor.

Definition der idealen Gleichgewichtstufe: Die austretenden Ströme $\dot{N}^G, \dot{N}^L$ befinden sich im Phasengleichgewicht bei p, T des Apparates.

Definition des mittleren Molanteils z:

$$z = \frac{\text{Mole i in L + Mole i in G}}{\text{gesamte Molmenge in Feed}}$$

$$z_i = \frac{n_{iF}^L + n_{iF}^G}{n_F} = \frac{\dot{N}_{iF}^L + \dot{N}_{iF}^G}{\dot{N}_F} \tag{18.14}$$

a) geschlossenes System

Den ersten Teil der Grundaufgabe kann man mit dem T-x,y-Diagramm lösen, Abb. 18.3.3.

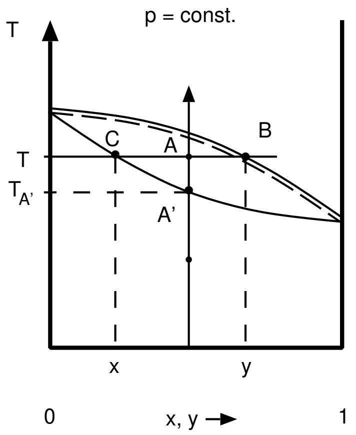


Abbildung 18.3.3: Phasenzerfall im T-x,y-Diagramm

Die Verbindung von Massenbilanz und Gleichgewicht ergibt das sog. Hebelgesetz.

$$\boxed{n_{ges} = n^L + n^G} \tag{18.15}$$

Gesamtmengenbilanz

$n_{ges} = n_{ges,0}$: Menge bleibt beim Verdampfen gleich.
<u>Bilanz über Komponente 1:</u>

$$n_{ges,1} = n_1^L + n_1^G$$

$$x = \frac{n_1^L}{n^L} \;\; ; \;\; y = \frac{n_1^G}{n^G}$$

$$x_0 = \frac{n_{ges,1}}{n_{ges}}$$

$$\boxed{n_{ges}\, x_0 = n^L\, x + n^G\, y} \tag{18.16}$$

Teilmengenbilanz

Einsetzen von (18.15) in (18.16) ergibt:

$$\boxed{\frac{n^G}{n^L} = \frac{x_o - x}{y - x_0} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}} \tag{18.17}$$

<u>Gesetz der abgewandten Hebelarme</u> ("Hebelgesetz")

$$n^G \to x_0 - x$$

$$n^L \to y - x_0$$

$\Rightarrow$ daher die Bezeichnung "abgewandt"

Beispiel: Siedebeginn bei A' in Abb. 18.3.3

$$C \equiv A' \to \overline{AC} = 0 \Rightarrow n^G = 0$$

b) offenes System
Gesamtbilanz:

$$\boxed{\dot{N}_F = \dot{N}^G + \dot{N}^L} \tag{18.18}$$

Bilanz über Komponente i:

$$\dot{N}_{iF} = \dot{N}_i^G + \dot{N}_i^L$$

$$z_i = \frac{\dot{N}_{iF}}{\dot{N}_F} \quad ; \quad x_i = \frac{\dot{N}_i^L}{\dot{N}^L} \quad ; \quad y_i = \frac{\dot{N}_i^G}{\dot{N}^G}$$

Teilmengenbilanz:

$$\boxed{\dot{N}_F \, z_i = \dot{N}^G \, y_i + \dot{N}^L \, x_i} \tag{18.19}$$

(18.19) in (18.18) einsetzen:

$$\frac{\dot{N}^G}{\dot{N}^L} = \frac{n^G}{n^L} = \frac{z - x}{y - z} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$$

Gleiches Ergebnis wie in a), wenn $x_0 = z$ gesetzt wird.

Fazit: Ein stationär durchströmtes System ist formal gleich zu behandeln, wie ein geschlossenes System bei p,T.

18.4 Die Enthalpie realer Mischungen und Enthalpiediagramme binärer Systeme

Zur Berechnung der molaren Enthalpie $\overline{H}$ realer Mischphasen benutzt man den folgenden Ansatz:

$$\overline{H} = \underbrace{\sum_k x_k\, H_{0k}(p,T)}_{\text{Idealanteil}} + \underbrace{\Delta\overline{H}_M(p,T,x_1\cdots x_{K-1})}_{\text{Realanteil}} \qquad (18.20)$$

Die Struktur der Gleichung ist einfach: Man ergänzt die Enthalpie der molanteilig gemittelten Reinstoffgrößen H_{0i} um einen Mischungsterm, der konzentrationsabhängig ist und in Kalorimetern gemessen werden kann. Man mischt dabei Stoffströme reiner Stoffe bei $p = const.$ und mißt die Wärme, die ab- bzw. zuzuführen ist, damit gerade wieder die Ausgangstemperatur T erreicht wird. Die Mischungsenthalpie $\Delta\overline{H}_M$ entspricht somit der zu- oder abzuführenden Wärme bei isotherm isobarer Mischung, Abb. 18.4.1.

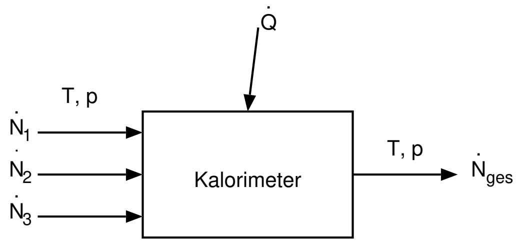


Abbildung 18.4.1: Bestimmung der Mischungsenthalpie in einem Kalorimeter.

$\Delta\overline{H}_M > 0$ endotherme Mischung (Wärmezufuhr)
$\Delta\overline{H}_M < 0$ exotherme Mischung (Wärmeabfuhr)

Ist über den gesamten Konzentrationsbereich $\Delta\overline{H}_M = 0$, liegt eine ideale Mischung vor (vgl. Kap. 17).

Im Falle von Zweistoffgemischen kann man Enthalpiediagramme konstruieren, in denen in anschaulicher Weise Prozesse dargestellt werden können.
Dabei ist es üblich, Massenanteile als Konzentrationsmaß zu verwenden.

$$\boxed{h(p,T,\xi) = \xi\, h_{01} + (1-\xi)\, h_{02} + \Delta h_M(p,T,\xi)} \qquad (18.21)$$

$\Delta h_M(p,T,\xi)$ = spezifische Mischungsenthalpie
ξ = Massenanteil der leichtersiedenden Komponente

Nullpunktsvereinbarung: Enthalpienullpunkte reiner Stoffe sind unabhängig voneinander frei wählbar, wenn keine chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten ablaufen (→ Kap. 17.5).
Häufige Wahl: $0\,^oC, 1\,atm.$

a) h-ξ-Diagramm für konstanten Druck
Gasphase: ideale Vermischung

$$h^G = (h^G_{01} - h^G_{02})\xi^G + h_{02}$$

$\rightarrow$ Isothermen im überhitzten Gebiet (G) sind Geraden.

Flüssigphase: real, Isothermen gekrümmt
Im h-ξ-Diagramm sind die Isothermen im Naßdampfgebiet im allgemeinen geneigte Geraden, entsprechend der unterschiedlichen Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase (nur bei azeotropen Systemen ist die Naßdampfisotherme am azeotropen Punkt eine senkrechte Gerade!).

Die Konstruktion der Isotherme im Naßdampfgebiet erfolgt mit einer Hilfslinie, Abb. 18.4.2.

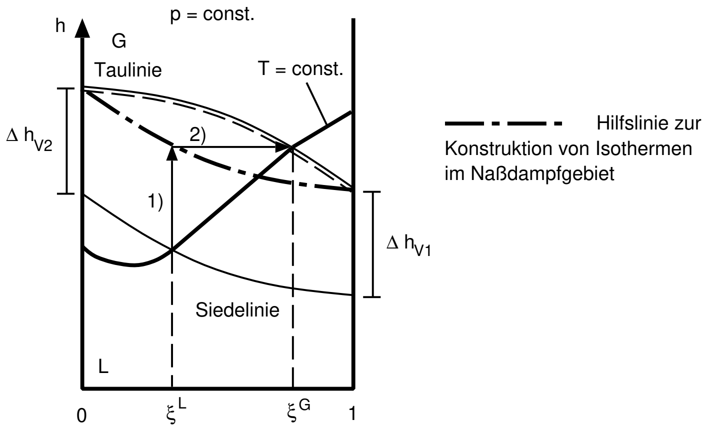


Abbildung 18.4.2: h-ξ-Diagramm eines binären Gemisches bei p = const.

Δh_{Vi} = Verdampfungsenthalpien der reinen Komponenten

Konstruktion der Isothermen im Naßdampfgebiet:
1) Man zeichnet eine Senkrechte durch den Schnittpunkt Isotherme/Siedelinie bis zur Hilfslinie.
2) Anschließend zeichnet man eine waagerechte Linie bis zur Taulinie.

b) Erweiterung auf beliebige Drücke:
Bei der Erweiterung auf beliebige Drücke geht man wie folgt vor:

- Die Flüssigkeit wird als inkompressibel betrachtet $\rightarrow$ die Flüssigkeitsisothermen sind somit druckunabhängig.
- Siede- und Taulinien werden für verschiedene Drücke eingezeichnet, incl. der Hilfslinien.
- Die Isothermen sind nur bis unterhalb der jeweils zugehörigen Siedelinie gültig. Oberhalb dieser Siedelinie beginnt das Naßdampfgebiet.

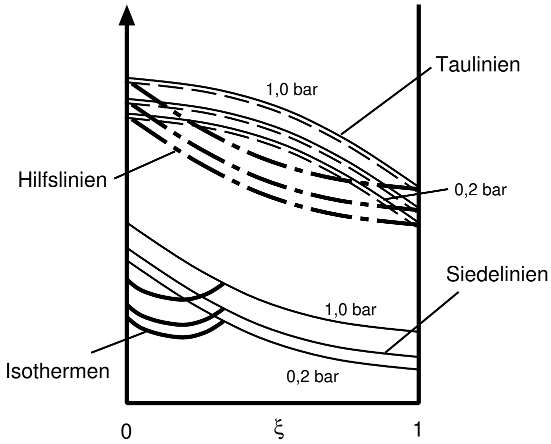


Abbildung 18.4.3: h-ξ-Diagramm für beliebige Drücke

Prozesse im h-ξ-Diagramm

a) Mischen von Stoffströmen:

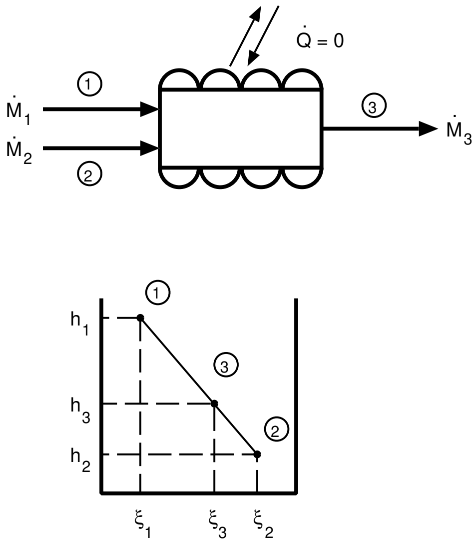


Abbildung 18.4.4: Mischen von Stoffströmen

1.HS für stationär durchflossene Systeme und Massenbilanz:
Massenbilanz:

$$\dot{M}_1 + \dot{M}_2 = \dot{M}_3$$

Energiebilanz ($\dot{Q} = 0, P = 0$):

$$\dot{M}_1 h_1 + \dot{M}_2 h_2 = \dot{M}_3 h_3$$

$$\dot{M}_1 h_1 + \dot{M}_2 h_2 = \dot{M}_1 h_3 + \dot{M}_2 h_3$$

$$\frac{\dot{M}_1}{\dot{M}_2} = \frac{h_3 - h_2}{h_1 - h_3} = \frac{\overline{23}}{\overline{13}} \tag{18.22}$$

Massenbilanz über Komponente 1:

$$\xi_1 \dot{M}_1 + \xi_2 \dot{M}_2 = \xi_3 \dot{M}_3$$

$$\rightarrow \frac{\dot{M}_1}{\dot{M}_2} = \frac{\xi_3 - \xi_2}{\xi_1 - \xi_3} = \frac{\overline{23}}{\overline{13}} \tag{18.23}$$

$\rightarrow$ Gültigkeit des Hebelgesetzes für $h, \dot{M}$

Das Hebelgesetz gilt, da Massen- und Energiebilanzen linear in ξ bzw. h sind.

b) Adiabate Entspannung (Drosselung) eines Gemisches

Entspannungsverdampfung = adiabater Flash

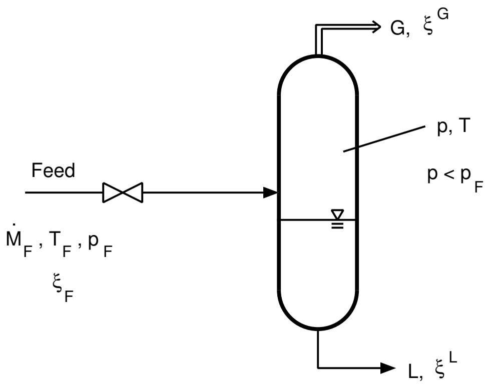


Abbildung 18.4.5: Entspannungsverdampfung

Ein flüssiges binäres Gemisch wird von p_F auf p entspannt. Welche Werte von T, ξ^G, ξ^L stellen sich dabei ein?

$$\dot{M}_F = \dot{M}^G + \dot{M}^L$$

	adiabate Entspannung:	$l_t = 0, q = 0, w_1 = w_2, z_2 = z_1$
=	isenthalpe Drosselung:	$h = const.$

$$z = \frac{\text{Mole LS in G + Mole LS in L}}{\text{gesamte Molmenge}}$$

$$\text{LS} = \text{Leichtersiedendes}$$

$$\rightarrow z = const.$$

$$\underbrace{\dot{M}_F h_F}_{\text{Feed}} = \underbrace{\dot{M}^G h^G + \dot{M}^L h^L}_{\text{Naßdampf nach Entspannung}} = \dot{M}_F \left(\underbrace{\frac{\dot{M}^G}{\dot{M}^F}}_{\xi^G} h^G + \underbrace{\frac{\dot{M}^L}{\dot{M}^F}}_{\xi^L} h^L \right)$$

→ Enthalpie und mittlerer Massenanteil (Massenanteil LS über beide Phasen $= \xi_F$) bleiben gleich.
Folglich verschiebt sich der Feedpunkt (h_F, ξ_F) im h-ξ-Diagramm bei der Drosselung nicht, d.h. dieser Punkt repräsentiert auch den Zustand nach der Drosselung.
Dahingegen verschieben sich aber Siede- und Taulinie, Abb. 18.4.6.

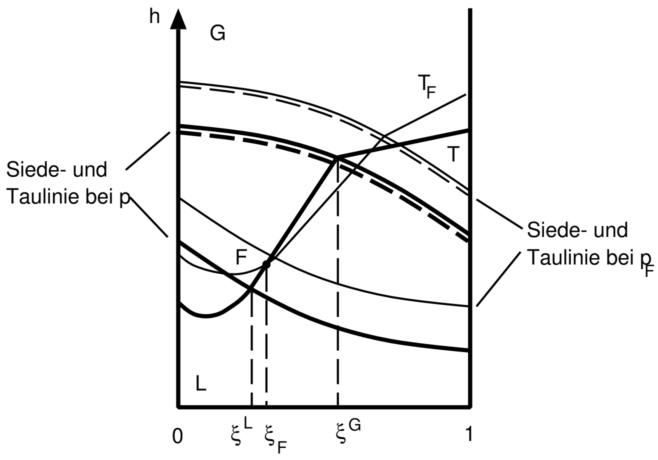


Abbildung 18.4.6: Adiabate Drosselung im h-ξ-Diagramm

F liegt nach der Drosselung im Naßdampfgebiet! Um T zu bestimmen muß man die Isotherme suchen, die im Naßdampfgebiet durch F geht.

Kapitel 19

Technische Verbrennung

Bei technische Verbrennungsvorgängen (Oxidationsprozesse) kann man in guter Näherung davon ausgehen, daß die Brennstoffe wie z.B. Kohle, Öl oder Gas vollständig zu $\mathrm{CO_2}$ und $\mathrm{H_2O}$ (eventuell auch zu $\mathrm{SO_2}$, etc.) umgesetzt werden. Die Annahme einer vollständig ablaufenden chemischen Reaktion erlaubt eine einfache und praxisnahe Berechnung des Stoff- und Energieumsatzes. Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht bei unvollständigen Reaktionen entfallen somit bei technischen Verbrennungsvorgängen.
Das allgemeine Schema einer technischen Feuerung zeigt Abb. 19.1.

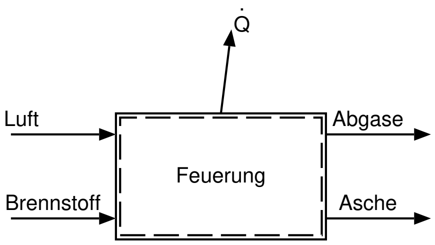


Abbildung 19.1: Schema einer technischen Feuerung als stationär durchströmter Kontrollraum.

19.1 Stoffumsatz

Basis zur Berechnung des Stoffumsatzes bei chemischen Reaktionen ist die sog. stöchiometrische Gleichung. Sie ist eine Stoffmengenbilanz und läßt sich allgemein wie folgt darstellen:

$$\sum_k \nu_i \, X_k = 0 \tag{19.1}$$

X_k = Reaktionspartner (Moleküle) bzw. Stoffmenge in kmol
ν_i = stöchiometrische Koeffizienten [-]
$\nu_i > 0$ für entstehende Stoffe (Verbrennungsprodukte)
$\nu_i < 0$ für verschwindende Stoffe (Brennstoffe, Sauerstoff)

Für die folgenden Formeln werden Zahlenwerte der Molmassen mit einer Genauigkeit von drei Nachkommastellen verwendet.

Stoff	Molmasse [kg/kmol]
C	12,011
H_2	2,016
O_2	31,999
S	32,064
N_2	28,013
Luft	28,964 ($y_{O_2} = 0,21, \xi_{O_2} = 0,323$, Rest N_2)

Die grundlegenden Verbrennungsgleichungen für die vollständige Verbrennung lauten:

$$\begin{aligned} \mathrm{C} + \mathrm{O}_2 &= \mathrm{CO}_2 \\ \text{d.h.}\quad 1\,kmol\,(=12,011\,kg)\ \mathrm{C} + 1\,kmol\,(=31,999\,kg)\ \mathrm{O}_2 &= 1\,kmol\,(=44,010\,kg)\ \mathrm{CO}_2 \\ \text{bzw. bezogen auf 1 kg C:}\quad 1\,kg\ \mathrm{C} + 2,664\,kg\ \mathrm{O}_2 &= 3,664\,kg\ \mathrm{CO}_2 \end{aligned} \tag{19.2}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{H}_2 + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 &= \mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ 1\,kmol\,(=2,016\,kg)\ \mathrm{H}_2 + \frac{1}{2}\,kmol\,(=15,999\,kg)\ \mathrm{O}_2 &= 1\,kmol\,(=18,015\,kg)\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \\ 1\,kg\ \mathrm{H}_2 + 7,936\,kg\ \mathrm{O}_2 &= 8,936\,kg\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} \end{aligned} \tag{19.3}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{S} + \mathrm{O}_2 &= \mathrm{SO}_2 \\ 1\,kmol\,(=32,064\,kg)\ \mathrm{S} + 1\,kmol\,(=31,999\,kg)\ \mathrm{O}_2 &= 1\,kmol\,(=64,063\,kg)\ \mathrm{SO}_2 \\ 1\,kg\ \mathrm{S} + 0,998\,kg\ \mathrm{O}_2 &= 1,9998\,kg\ \mathrm{SO}_2 \end{aligned} \tag{19.4}$$

Brennstoffzusammensetzung:

Technische Brennstoffe sind in der Regel Gemische aus brennbaren und nicht brennbaren Bestandteilen. Es ist üblich insbesondere feste und flüssige Brennstoffe durch sog. Elementaranalysen zu charakterisieren. Man gibt dabei die Massenanteile der jeweiligen Elemente an. Als Symbole werden die folgenden Buchstaben benutzt.

$$c + h + o + n + s + w + a = 1 \tag{19.5}$$

Massenanteil:	c	=	Kohlenstoff (kg C pro kg Brennstoff)
	h	=	Wasserstoff (kg $\mathrm{H_2}$ pro kg Brennstoff)
	o	=	Sauerstoff (kg $\mathrm{O_2}$ pro kg Brennstoff)
	n	=	Stickstoff (kg $\mathrm{N_2}$ pro kg Brennstoff)
	s	=	Schwefel (kg S pro kg Brennstoff)
	w	=	Wasser (kg $\mathrm{H_2O}$ pro kg Brennstoff)
	a	=	Asche (kg Asche pro kg Brennstoff)

Als Asche werden alle nicht brennbaren Bestandteile außer w,o und n bezeichnet (z.B. Mineralstoffe).

Gasförmige Brennstoffe werden dahingegen in der Regel durch Molanteile bzw. Volumenanteile charakterisiert. Da die gasförmigen Brennstoffe als Gemische idealer Gase betrachtet werden, sind Volumen- und Molanteile gleich.
Der Sauerstoff- bzw. Luftbedarf und die Verbrennungsgaszusammensetzung bei der Verbrennung pro kg Brennstoff wird basierend auf den Verbrennungsgleichungen (19.2) - (19.4) berechnet. In den folgenden Betrachtungen wird der im Brennstoff enthaltene Stickstoff (n) vernachlässigt.

a) Feste und flüssige Brennstoffe, von denen eine Elementaranalyse (c, h, s, o, usw. als Gewichtsanteile der Elemente) vorliegt:

Mindestsauerstoffbedarf (=stöchiometrischer Sauerstoffbedarf) in kg/kg Br:

$$o_{min} = 2,664\,c + 7,936\,h + 0,998\,s - o \tag{19.6}$$

Der im Brennstoff enthaltene Sauerstoff reduziert den Mindestsauerstoffbedarf.

Mindestluftbedarf in kg/kg Br:

$$l_{min} = o_{min}/0,232 \tag{19.7}$$

Realer technischer Luftbedarf in kg/kg Br:

$$l = \lambda\, l_{min} \tag{19.8}$$

mit λ = Luftverhältnis

l ist die trockene Luftmenge. Eventuell in der Luft enthaltene Luftfeuchtigkeit findet hier keine Berücksichtigung.

Die trockene Rauchgasmenge (Rauchgas ohne Wasserdampf) – auch trockene Verbrennungsgasmenge oder trockene Abgasmenge genannt – ist gleich der realen Luftmenge l + der Brennstoffmenge vermindert um das entstehende Wasser und um das im Brennstoff enthaltene Wasser. Außerdem enthält das Abgas keine Aschebestandteile.
Die trockene Rauchgasmenge $\tilde{m}^{tr}_{Rg}$ pro kg Brennstoff beträgt somit:

$$\tilde{m}^{tr}_{Rg} = \frac{\lambda}{0,232}\,o_{min} + c + s + o + h + w + a - 8,973\,h - a - w$$

$$\tilde{m}^{tr}_{Rg} = \frac{\lambda}{0,232}\,o_{min} + c + s + o - 7,936\,h \tag{19.9}$$

Die Tilde ~ charakterisiert den Bezug pro kg Brennstoff.

Das im Wasser enthaltene Rauchgas in kg W/kg Br setzt sich zusammen aus der Luftfeuchte der Verbrennungsluft, dem durch Verbrennung von $\mathrm{H_2}$ entstehenden Wassers und dem im Brennstoff enthaltenen Wasser:

$$\tilde{m}_W = \frac{Y_l\,\lambda}{0,232}\,o_{min} + 8,936\,h + w \tag{19.10}$$

Y_l = Wasserbeladung der Verbrennungsluft in kg W/kg tr. Luft

Mit (19.9) und (19.10) kann man die Wasserdampfbeladung Y_{Rg} des Rauchgases berechnen:

$$Y_{Rg} = \frac{\tilde{m}_W}{\tilde{m}_{Rg}^{tr}} \tag{19.11}$$

Die pro kg Brennstoff entstehende Stoffmenge des Rauchgases $\tilde{n}_{Rg}^{tr}$ berechnet sich aus den Stoffmengen des zugeführten Stickstoffes und den Molmengen der entstehenden trockenen Verbrennungsprodukte vermehrt um den Restsauerstoffgehalt.

$$\tilde{n}_{Rg}^{tr} = \frac{\lambda\,o_{min}}{0,232}\frac{1}{M_L}\,y_{\mathrm{N_2}} + 3,664\,c\,\frac{1}{M_{\mathrm{CO_2}}} + 1,998\,s\frac{1}{M_{\mathrm{SO_2}}} + (\lambda-1)\,o_{min}\frac{1}{M_{\mathrm{O_2}}}$$

Zur Vereinfachung der Gleichung multiplizieren wir mit $\frac{M_{\mathrm{SO_2}}}{1{,}998}$:

Mit $y_{\mathrm{N_2}} = 0,79,\ y_{\mathrm{O_2}} = 0,21,\ M_{\mathrm{O_2}} = 31,999$ kg/kmol, $M_{\mathrm{CO_2}} = 44,01$ kg/kmol, $M_{\mathrm{SO_2}} = 64,063$ kg/kmol, $M_{\mathrm{N_2}} = 28,013$ kg/kmol ergibt sich:

$$32,064\,\tilde{n}_{Rg}^{tr} = (4,77\,\lambda - 1)\,o_{min} + 2,669\,c + s \tag{19.12}$$

Die Molmasse des trockenen Rauchgases ist:

$$M_{Rg}^{tr} = \frac{\tilde{m}_{Rg}^{tr}}{\tilde{n}_{Rg}^{tr}} = \frac{32,064\,\tilde{m}_{Rg}^{tr}}{(4,77\,\lambda-1)\,o_{min} + 2,669\,c + s} \tag{19.13}$$

Der Sauerstoffanteil (Vol-%) im trockenen Rauchgas ist:

$$y_{\mathrm{O_2}} = \frac{o_{min}(\lambda-1)M_{Rg}^{tr}}{31,999\,\tilde{m}_{Rg}^{tr}} \tag{19.14}$$

b) Gasförmige Brennstoffe (Erdgas)

Die Zusammensetzung gasförmiger Brennstoffe wird in Volumenanteilen (= Molanteilen) angegeben ($y_{\mathrm{KW}},\ y_{\mathrm{N_2}},\ y_{\mathrm{CO_2}}$). Im folgenden wird Erdgas als Brennstoff angenommen.

Die stöchiometrischen Verbrennungsgleichungen für Erdgaskomponenten ergeben sich wie folgt:

$$\mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{O_2} = \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \tag{19.15}$$

$$\mathrm{C_2H_6} + 3,5\,\mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{CO_2} + 3\,\mathrm{H_2O} \tag{19.16}$$

$$\mathrm{C_3H_8} + 5\,\mathrm{O_2} = 3\,\mathrm{CO_2} + 4\,\mathrm{H_2O} \tag{19.17}$$

Die Kenngrößen Sauerstoffbedarf und Rauchgasmenge werden jetzt auf kmol Brennstoff bezogen.

Sauerstoffbedarf $\overline{O}_{min}$ in kmol $\mathrm{O_2}$ pro kmol Brennstoff:

$$\overline{O}_{min} = 2y_{\mathrm{CH_4}} + 3,5y_{\mathrm{C_2H_6}} + 5y_{\mathrm{C_3H_8}} \tag{19.18}$$

Luftmenge $\overline{L}$ in kmol pro kmol Brennstoff:

$$\overline{L} = \lambda\frac{\overline{O}_{min}}{0,21} \tag{19.19}$$

Die trockene Rauchgasmenge $\overline{n}^{tr}_{Rg}$ in kmol pro <u>kmol Brennstoff</u> ergibt sich wie folgt:

$$\overline{n}^{tr}_{Rg} = \underbrace{\frac{\lambda\overline{O}_{min}}{0,21}}_{\text{Luft}} \underbrace{-2\,y_{\mathrm{CH_4}} - 3,5\,y_{\mathrm{C_2H_6}} - 5\,y_{\mathrm{C_3H_8}}}_{\overline{O}_{min}} + \underbrace{y_{\mathrm{CH_4}} + 2\,y_{\mathrm{C_2H_6}} + 3\,y_{\mathrm{C_3H_8}}}_{\text{gebildetes } \mathrm{CO_2}} + \underbrace{y_{\mathrm{CO_2}} + y_{\mathrm{N_2}}}_{\text{inerte Brennstoffbestandteile}}$$

$$\overline{n}^{tr}_{Rg} = \frac{\lambda\overline{O}_{min}}{0,21} + y_{\mathrm{CO_2}} + y_{\mathrm{N_2}} - y_{\mathrm{CH_4}} - 1,5\,y_{\mathrm{C_2H_6}} - 2\,y_{\mathrm{C_3H_8}} \tag{19.20}$$

Wasser im Rauchgas in kmol/kmol Brennstoff:

$$\overline{n}_W = 2\,y_{\mathrm{CH_4}} + 3\,y_{\mathrm{C_2H_6}} + 4\,y_{\mathrm{C_3H_8}} + \underbrace{\frac{\lambda\overline{O}_{min}\,M_L\,Y_l}{0,21\,M_W}}_{\text{Verbrennungsluftfeuchte}}$$

$$\overline{n}_W = 2\,y_{\mathrm{CH_4}} + 3\,y_{\mathrm{C_2H_6}} + 4\,y_{\mathrm{C_3H_8}} + 7,66\,\lambda\,Y_l\,\overline{O}_{min} \tag{19.21}$$

$$Y_l = \text{Wasserdampfbeladung der Verbrennungsluft}$$

Mittlere Molmasse des trockenen Rauchgases:
Aus (19.20) ergibt sich zunächst $\overline{m}^{tr}_{Rg}$ in kg/kmol Brennstoff:

$$\begin{aligned}\overline{m}^{tr}_{Rg} &= \frac{\lambda\overline{O}_{min}}{0,21}\,M_L - \overline{O}_{min}M_{O_2} + M_{\mathrm{CO_2}}(y_{\mathrm{CO_2}} + y_{\mathrm{CH_4}} + 2\,y_{\mathrm{C_2H_6}} + 3\,y_{\mathrm{C_3H_8}})\\ &\quad + M_{\mathrm{N_2}}y_{\mathrm{N_2}}\end{aligned}$$

$$\overline{m}_{Rg}^{tr} = \overline{O}_{min}(138\,\lambda - 32) + 44\,(y_{\mathrm{CO_2}} + y_{\mathrm{CH_4}} + 2\,y_{\mathrm{C_2H_6}} + 3\,y_{\mathrm{C_3H_8}}) + 28\,y_{\mathrm{N_2}} \qquad (19.22)$$

in kg/kmol Brennstoff.

$$M_{Rg}^{tr} = \frac{\overline{m}_{Rg}^{tr}}{\overline{n}_{Rg}^{tr}} \qquad (19.23)$$

Sauerstoffanteil im trockenen Rauchgas:

$$y_{\mathrm{O_2}} = \frac{(\lambda - 1)\overline{O}_{min}}{\overline{n}_{Rg}^{tr}} \qquad (19.24)$$

19.2 Energetik der Verbrennungsprozesse

19.2.1 Bilanzierung mit dem 1. Hauptsatz

Eine technische Feuerung wird als stationärer Fließprozeß behandelt entsprechend dem in Abbildung 19.2.1 dargestellten Schema.

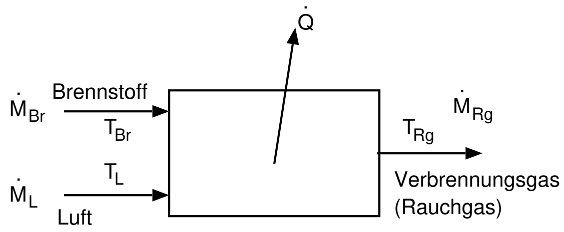


Abbildung 19.2.1: Schema einer technischen Feuerung.

Die Änderungen von potentieller und kinetischer Energie werden vernachlässigt.
Alle gasförmigen Stoffe werden als ideal angesehen.
Die Druckabhängigkeit der spezifischen Brennstoffenthalpie kann ebenfalls vernachlässigt werden.
Ebenso wird der Energieinhalt eventuell auftretender Asche nicht berücksichtigt.
Demnach lautet der 1. HS:

$$\dot{Q} = \dot{M}_{Rg}\,h_{Rg}(T_{Rg}) - \dot{M}_{Br}\,h_{Br}(T_{Br}) - \dot{M}_L\,h_L(T_L) \qquad (19.25)$$

oder bezogen auf die Masse des Brennstoffs m_B:

$$\tilde{q} = \tilde{m}_{Rg}\,h_{Rg}(T_{Rg}) - h_{Br}(T_{Br}) - \lambda\,l_{min}\,h_L(T_L) \qquad (19.26)$$

Bei der Berechnung des Energieumsatzes vernachlässigen wir die Wasserdampfbeladung der Verbrennungsluft.

Da sich in Gleichung (19.26) die Enthalpien h_{Rg}, h_{Br} und h_L auf verschiedene Stoffe beziehen, heben sich die Enthalpiekonstanten nicht heraus. Gl. (19.26) ist also in der Form nicht auswertbar. Die Einführung eines willkürlich ausgewählten Bezugszustandes bei der Temperatur T_0 ergibt:

$$\begin{aligned} \tilde{q} \;=\; & \tilde{m}_{Rg}\,[h_{Rg}(T_{Rg}) - h_{Rg}(T_0)] - [h_{Br}(T_{Br}) - h_{Br}(T_0)] - \\ & \lambda\, l_{min}\,[h_L(T_L) - h_L(T_0)] - [h_{Br}(T_0) + \lambda\, l_{min}\, h_L(T_0) - \tilde{m}_{Rg} h_{Rg}(T_0)] \end{aligned} \tag{19.27}$$

Die ersten drei Terme von Gl. (19.27) enthalten nun Enthalpiedifferenzen der jeweiligen Stoffe, die in gewohnter Weise unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit berechnet werden können:

$$\Delta h = \int c_p\, dT$$

Der letzte Term enthält die Enthalpien der verschiedenen Stoffe bei konstanter Temperatur T_0. Wir schreiben hierfür:

$$\boxed{\Delta\tilde{h}(T_0) = h_{Br}(T_0) + \lambda\, l_{min}\, h_L(T_0) - \tilde{m}_{Rg}\, h_{Rg}(T_0)} \tag{19.28}$$

$\Delta\tilde{h}(T_0)$ ist die spezifische Verbrennungsenthalpie. Die physikalische Bedeutung dieser Größe wird deutlich, wenn man in Gl. (19.27) alle Temperaturen gleich setzt: $T_{Br} = T_{Rg} = T_L = T_0$. Dann gilt:

$$-\tilde{q} = \Delta\tilde{h}(T_0)$$

Die Verbrennungsenthalpie ist also die bei der Verbrennung frei werdende Wärme, wenn die Verbrennungsgase auf die Temperatur abgekühlt werden, mit der Luft und Brennstoff zugeführt werden. Sie ist somit eine <u>direkt</u> in einem Verbrennungskalorimeter <u>meßbare Größe</u>.
Aus der Definitionsgleichung für die Verbrennungsenthalpie folgt, daß diese eine <u>Eigenschaft des Brennstoffs</u> ist und nicht davon abhängt, ob die Verbrennung mit Luft oder reinem Sauerstoff erfolgt. Da die Bilanzierung bei konstanter Temperatur T_0 erfolgt, heben sich die Enthalpien aller nicht an der Reaktion beteiligten Komponenten heraus, wie sich leicht nachweisen läßt, wenn man die beiden letzten Terme in Gl. (19.28) aufsplittet:

$$\begin{aligned} \lambda\, l_{min}\, h_L(T_0) &= \lambda \frac{o_{min}}{\xi_{\mathrm{O_2}}} (\xi_{\mathrm{O_2}} h_{\mathrm{O_2}} + \xi_{\mathrm{N_2}} h_{\mathrm{N_2}}) \\ &= (\lambda - 1) \frac{o_{min}}{\xi_{\mathrm{O_2}}} h_L(T_0) + \frac{o_{min}}{\xi_{\mathrm{O_2}}} (\xi_{\mathrm{O_2}} h_{\mathrm{O_2}} + \xi_{\mathrm{N_2}} h_{\mathrm{N_2}}) \\ &= (\lambda - 1)\, l_{min} h_L(T_0) + o_{min} h_{\mathrm{O_2}} + l_{min} \xi_{\mathrm{N_2}} h_{\mathrm{N_2}}(T_0) \end{aligned}$$

$$\tilde{m}_{Rg} h_{Rg}(T_0) = \tilde{m}_V h_V(T_0) + \tilde{m}_{\mathrm{N_2}} h_{\mathrm{N_2}}(T_0) + (\lambda - 1)\, l_{min} h_L(T_0)$$

$\tilde{m}_V$ = stöchiometrische Verbrennungsgasmenge bezogen auf 1 kg Brennstoff
$\tilde{m}_{\mathrm{N_2}}$ = Stickstoffmenge bei rein stöchiometrischer Verbrennung bezogen auf 1kg Brennstoff

$$\tilde{m}_{\mathrm{N}_2} = l_{min}\,\xi_{\mathrm{N}_2} = \frac{o_{min}}{\xi_{\mathrm{N}_2}}\,\xi_{\mathrm{N}_2}$$

Eingesetzt in Gleichung (19.28) erhält man:

$$\boxed{\Delta\tilde{h}(T_0) = h_{Br}(T_0) + o_{min}\,h_{\mathrm{O}_2} - \tilde{m}_V\,h_V(T_0)} \tag{19.29}$$

Gl. (19.29) enthält nur noch die Stoffmengen der stöchiometrischen Verbrennungsgleichung. Somit ist nachgewiesen, daß $\Delta\tilde{h}(T_0)$ nur vom Brennstoff abhängt.

19.2.2 Verbrennungsenthalpie und Heizwerte

Verbrennungsenthalpien sind beim Standardzustand $t_0 = 25\,^oC$ (und $p = 1\,bar$) vertafelt.
Man unterscheidet dabei zwei Definitionen:

- Den unteren Heizwert $\Delta\tilde{h}_u(T_0)$.

  Er wird in Übereinstimmung mit der DIN-Norm oft nur als Heizwert bezeichnet.
  Er entspricht dem Betrag der Verbrennungsenthalpie, wenn das bei der Verbrennung entstehende Wasser gasförmig vorliegt. In technischen Feuerungen wird im allgemeinen im Abgas der Taupunkt nicht unterschritten. Für diese Anwendung ist es also sinnvoll mit $\Delta\tilde{h}_u$ zu rechnen.

- Den oberen Heizwert $\Delta\tilde{h}_o(T_0)$, auch Brennwert genannt.

  Er entspricht der Verbrennungsenthalpie bei Kondensation des entstehenden Wasserdampfes.

Der obere Heizwert ist also gleich dem unteren Heizwert + der Verdampfungsenthalpie des entstehenden Wassers bei T_0.

Verbrennungsenthalpien bzw. Heizwerte sind nur sehr schwach von der Temperatur abhängig.
Im Bereich $0 - 100\,^oC$ wird in technischen Berechnungen die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt.

Typische Heizwerte einiger fester und flüssiger Brennstoffe:

Stoff	$\Delta\tilde{h}_u$ in MJ/kg Br
Holz	15,3
Braunkohlebriketts	19,3
Steinkohle (Ruhr)	30
Benzin	43,5
Diesel	42,7
Heizöl EL	42,7

Heizwerte von gasförmigen Brennstoffen:

Stoff	$\Delta\tilde{H}_u$ in MJ/kmol
CH_4	802,3
C_2H_6	1255,6
C_3H_8	2043,8

19.3 Adiabate Verbrennungstemperatur

Die adiabate Verbrennungstemperatur ergibt sich prinzipiell aus der Gleichung (19.27) unter Annahme von $q = 0$. Die adiabate Verbrennungstemperatur $T_{V,ad}$ ist dabei die Temperatur des aufgeheizten Rauchgases T_{Rg}.
Physikalisch anschaulich bedeutet dies, daß zunächst die bei einer Verbrennung und Abkühlung auf T_0 freiwerdende Wärme q (= Verbrennungsenthalpie) berechnet wird. Mit dieser Wärme q erfolgt dann anschließend die Aufheizung des Rauchgases R auf $T_{V,ad}$.

$$\tilde{m}_{Rg}\,[h_{Rg}(T_{Rg}) - h_{Rg}(T_0)] - [h_{Br}(T_{Br}) - h_{Br}(T_0)] - \lambda\, l_{min}\,[h_L(T_L) - h_L(T_0)] - \Delta\tilde{h}(T_0) = 0$$

Unter der vereinfachenden Annahme $T_{Br} = T_L = T_0 = 298,15\,K$ gilt:

$$\tilde{m}_{Rg} \int\limits_{T_0}^{T_{V,ad}} c_{p,Rg}(T)\,dT = \Delta\tilde{h}(T_0) \tag{19.30}$$

Zur Auswertung der Gleichung muß $c_{p,Rg}(T)$ bekannt sein. Die Menge des Rauchgases wird gemäß Kap. 19.1 bestimmt.

Hinweis: Die mit Gl. (19.30) bestimmten adiabaten Verbrennungstemperaturen liegen in der Regel zu hoch, weil die Dissoziation der Verbrennungsprodukte bei hohen Temperaturen nicht berücksichtigt wurde.
Um realistische adiabate Verbrennungstemperaturen berechnen zu können, benötigt man das Instrumentarium der unvollständig ablaufenden chemischen Reaktionen, das erst in der Vorlesung "Chemische Thermodynamik" behandelt wird.

Anhang A

Formelsammlung Thermodynamik I/II

Bilanzen für Energie und Masse

- ruhende und geschlossene Systeme:

  1. Hauptsatz: $q_{12} + l_{12} = u_2 - u_1$ bzw. $dQ + dL = dU$

  Arbeit : $l_{12} = -\int_1^2 p\,dv + (l_{diss})_{12}$ (einfaches System, Arbeitskoordinate V)

- stationär durchströmte Kontrollräume:

  Massenerhaltung: $\dot{M} = \rho w A =$ const

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

  techn. Arbeit: $l_{t12} = \int_1^2 v\,dp + (l_{diss})_{12} + \frac{1}{2}\left(w_2^2 - w_1^2\right) + g\,(z_2 - z_1)$

  1. Hauptsatz für einen von mehreren Stoffströmen stationär durchströmten Kontrollraum:

$$\dot{Q} + P = \left[\sum_i \dot{M}_i \left(h_i + \frac{w_i^2}{2} + g z_i\right)\right]_{Austritt} - \left[\sum_j \dot{M}_j \left(h_j + \frac{w_j^2}{2} + g z_j\right)\right]_{Eintritt}$$

  $h = u + p\,v$ $\quad P = \dot{M}\,l_t$ $\quad \dot{Q} = \dot{M} q$

- offene Systeme mit veränderlicher Stoffmenge (dw, dz $\approx$ 0)

  dU = dQ + dL$_t + \sum_i h_i\ dm_i$

  L_t = Nutzarbeit (= Wellenarbeit + Volumenänderungsarbeit ohne Verschiebearbeit der Stoffströme + ...)

Fundamentalgleichung für Einstoffsysteme / Entropie

- $u(s, v)$: $du = T ds - p\,dv$
- $h(s, p)$: $dh = T ds + v\,dp$

2. Hauptsatz und Entropiebilanz

$dS = d_aS + d_iS$ $\quad$ d_aS = Entropieströmung $\quad$ d_iS = Entropieerzeugung
$d_iS > 0$ bei irreversiblen Prozessen; $\quad$ $d_iS = 0$ bei reversiblen Prozessen
Geschlossenes System: $\quad$ $dQ = T\, d_aS$

Entropiebilanz eines von mehreren Stoffströmen stationär durchströmten Kontrollraums für Wärmequellen (oder Senken) bei T=const.:

$$\sum_{\text{Austritt}} \dot{M}_k s_k = \sum_{\text{Eintritt}} \dot{M}_j s_j + \sum_n \left(\frac{\dot{Q}}{T}\right)_n + {}_i\dot{S}$$

Exergie

Exergie der Wärme: $\quad ex_Q = (1 - T_u/T)\, q$
Exergie eines geschlossenen Systems: $\quad ex = u_1 - u_u - T_u\,(s_1 - s_u) + p_u\,(v_1 - v_u)$
Exergie eines Stoffstromes: $\quad ex_t = h_1 - h_u - T_u\,(s_1 - s_u) + w_1^2/2 + g\,(z_1 - z_u)$
Exergieverlust: $\quad dex_v = T_u\, d_is; \qquad \dot{E}x_v = T_u\, {}_i\dot{S}$

Exergiebilanz eines stationär durchströmten Kontrollraums:

$$\sum_{Austritt} \dot{M}_k\, ex_{t,k} = \sum_{Eintritt} \dot{M}_j\, ex_{t,j} + \sum_i \dot{E}x_{Q,i} + P - \dot{E}x_v$$

Zustandsgleichungen, Stoffeigenschaften reiner Stoffe

$u(T,v)$: $$du = c_v\, dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv$$

$h(T,p)$: $$dh = c_p\, dT + \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Ausdehnungskoeffizient
$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

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

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

$$\beta = \frac{1}{p} \cdot \frac{\alpha}{\chi}$$

Ideale Gase:

$$pV = n\mathbf{R}T \qquad pV = mRT \qquad pv = RT$$

$R = \mathbf{R}/M$ $\qquad$ M = Molmasse

$\mathbf{R}$ = 8.314 kJ/(kmol · K) = 0.08314 bar m^3/(kmol · K)

Molares Normvolumen: $\overline{V}_N = \overline{V}\,(1atm, 0\,^oC) = 22,4136\; m^3/kmol$

dh = c_p dT   du = c_v dT

Wenn c_p bzw. c_v im betrachteten Temperaturbereich konstant sind, gilt:

$$u_2 - u_1 = c_v\,(T_2 - T_1) \qquad h_2 - h_1 = c_p\,(T_2 - T_1)$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \qquad s_2 - s_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

$$c_p - c_v = R$$

Reale Gase (z.B. van-der-Waals): $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T$

Naßdampf: Dampfanteil: $x = m''/(m' + m'')$

$'$ = siedende Flüssigkeit $''$ = gesättigter Dampf

$h = h' + x\,(h'' - h')$ analog für v,s und u

Dgl. einer Phasengrenzkurve: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$

bzw Clausius Clapeyron: $h'' - h' = r = T\,(v'' - v')\left(\frac{dp}{dT}\right)$

Zustandsänderungen und Prozesse

Reversibel adiabater (= isentroper) Prozeß (c_p, c_v = const.):

$$p\,v^\kappa = \text{const} \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \qquad \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

Reversibel polytroper Prozeß: $p\,v^n$ = const; n$\neq$ 1

$$l_{t_{12}} = \frac{n}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]; \qquad l_{12} = -\frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right]$$

Konzentrationsgrößen von Mischphasen

hochgestellte Indices:	L = flüssige Phase	G = Gasphase	
Molanteile	$x_i = n_i^L/n^L$	$y_i = n_i^G/n^G$	$n = \sum n_k$
Massenanteile	$\xi_i^L = m_i^L/m^L$	$\xi_i^G = m_i^G/m^G$	$m = \sum m_k$
Molkonzentrationen	$c_i = n_i/V$	$\sum c_k = c = n/V$	
Molmasse Gemisch	$M = \sum x_k M_k = m/n$		
bzw.	$1/M = \sum (\xi_k/M_k)$		

Umrechnungen: $\xi_i = \frac{M_i}{M} x_i \qquad x_i = \frac{c_i}{c}$

Gemische idealer Gase

- Dalton: $p_i V = n_i \mathbf{R} T \qquad \sum p_k = p$
- Partialdruck $p_i = y_i p$
- $\bar{H}(p, T, y_1, \cdots, y_{k-1}) = \sum y_k H_{ok}(p, T) \qquad \bar{C}_p(p, T, y_i) = \sum y_k C_{pok}$
- $\bar{S}(p, T, y_1, \cdots, y_{k-1}) = \sum y_k S_{ok}(p, T) - \mathbf{R} \sum y_k \ln y_k$
- $H_{ok}, C_{pok}, S_{ok} =$ molare Reinstoffgrößen
- $\Delta \bar{S}_M^{ideal} = -\mathbf{R} \sum y_k \ln y_k =$ Mischungsentropie einer idealen Mischung

Gas-Dampf-Gemische / feuchte Luft

$p_w, p_L =$ Partialdrücke Wasser, Luft $\qquad p_s(T) =$ Sättigungsdampfdruck von Wasser

$Y = m_w / m_L = \dot{M}_w / \dot{M}_L =$ Masse Wasser / Masse trockene Luft

$$Y = \frac{M_w}{M_L} \frac{p_w}{p - p_w}; \qquad Y_s = \frac{M_w}{M_L} \frac{p_s(t)}{p - p_s(t)}$$

$$\varphi = p_w / p_s(t) = \frac{p}{p_s(t)} \frac{Y}{M_w / M_L + Y} = \text{rel. Feuchte}$$

$v_{1+Y} = V / m_L = \frac{R_L T}{p} (1 + Y\, M_L / M_w)\,; \qquad M_L = 29$ kg/kmol ; $M_w = 18$ kg/kmol

$h_{1+Y} = \ldots\ldots$

- ungesättigte feuchte Luft: $h_{1+Y} = H / m_L = c_{p,L}\, t + Y (r + c_{p,w}\, t)$
- gesättigte feuchte Luft mit flüssigem Wasser (Nebeltröpfchen):
  $h_{1+Y} = c_{pL}\, t + Y_s (r + c_{pw}\, t) + (Y - Y_s)\, c_w\, t$
- gesättigte feuchte Luft von $t = 0^o$C enthält Wasser und Eis mit Massenanteil ξ_E
  $h_{1+Y} = r Y_s - (Y - Y_s) \xi_E r_E$
- gesättigte feuchte Luft $t < 0^o$C mit Eisnebel:
  $h_{1+Y} = c_{p,L}\, t + Y_s\, (r + c_{pw}\, t) - (Y - Y_s)\, (r_E - c_E\, t)$

mit $c_{pL} = 1$ kJ/(kg K); $c_{pw} = 1.85$ kJ/(kg K); $c_w = 4.19$ kJ/(kg K)
$r = 2502$ kJ/kg; $r_E = 333$ kJ/kg; $c_E = 2.05$ kJ/(kg K)

Berechnung der Kühlgrenztemperatur t_{KG}:

$$\frac{h_{1+Y_{KG}} - h_{1+Y_0}}{Y(t_{KG}) - Y_0} = c_w\, t_w \qquad t_w = \text{Temp. Frischwasser}$$

Binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte

Gesetz von Raoult (ideale Gemische): $p_i = x_i \, p_{is}(T)$

Verallgemeinertes Gesetz von Raoult: $p_i = x_i \, \gamma_i \, p_{is}(T)$

Enthalpie einer Mischung: $\bar{H}\,(p, T, x) = x_1 \, H_{o1}\,(p, T) + x_2 \, H_{o2}\,(p, T) + \Delta\bar{H}_M\,(p, T, x)$

$\Delta\overline{H}_M =$ Mischungsenthalpie

Technische Verbrennung

a) Stoffumsatz bei festen Brennstoffen:

- Mindestsauerstoffbedarf in kg/kg Brennstoff:

$$o_{min} = 2,664\; c + 7,936\; h + 0,998\; s - o$$

- Luftmenge in kg/kg Brennstoff:

$$l = \lambda o_{min}/0,232$$

- trockene Rauchgasmenge in kg/kg Brennstoff:

$$\tilde{m}_{Rg}^{tr} = \frac{\lambda}{0,232}\, o_{min} + c + s + o - 7,936\, h$$

- Wasser im Rauchgas in kg/kg Brennstoff:

$$\tilde{m}_W = \frac{Y_l\, \lambda}{0,232}\, o_{min} + 8,936\, h + w$$

- Molmasse des trockenen Rauchgases:

$$M_{Rg}^{tr} = \frac{32,064\, \tilde{m}_{Rg}^{tr}}{(4,77\, \lambda - 1)\, o_{min} + 2,669\, c + s}$$

b) Stoffumsatz bei gasförmigen Brennstoffen (Erdgas):

- Mindestsauerstoffbedarf in kmol/kmol Brenngas

$$\overline{O}_{min} = 2y_{\mathrm{CH_4}} + 3,5y_{\mathrm{C_2H_6}} + 5y_{\mathrm{C_3H_8}}$$

- Luftmenge in kmol/kmol Brenngas:

$$\overline{L} = \lambda \frac{\overline{O}_{min}}{0,21}$$

- trockene Rauchgasmenge in kmol/kmol Brenngas:

$$\overline{n}_{Rg}^{tr} = \frac{\lambda \overline{O}_{min}}{0,21} + y_{\mathrm{CO_2}} + y_{\mathrm{N_2}} - y_{\mathrm{CH_4}} - 1,5\, y_{\mathrm{C_2H_6}} - 2\, y_{\mathrm{C_3H_8}}$$

- Wasser im Rauchgas in kmol/kmol Brenngas:

$$\overline{n}_W = 2\, y_{\mathrm{CH_4}} + 3\, y_{\mathrm{C_2H_6}} + 4\, y_{\mathrm{C_3H_8}} + 7,66\, \lambda\, Y_l\, \overline{O}_{min}$$

- Molmasse des trockenen Rauchgases:

$$M_{Rg}^{tr} = \frac{1}{\overline{n}_{Rg}^{tr}} \left[\overline{O}_{min}(138\,\lambda - 32) + 44\,(y_{\mathrm{CO_2}} + y_{\mathrm{CH_4}} + 2\, y_{\mathrm{C_2H_6}} + 3\, y_{\mathrm{C_3H_8}}) + 28\, y_{\mathrm{N_2}}\right]$$

c) <u>Energetik:</u>

- Verbrennungsenthalpie bezogen auf 1 kg Brennstoff

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{h}(T_0) &= h_{Br}(T_0) + \lambda\, l_{min}\, h_L(T_0) - \tilde{m}_{Rg}\, h_{Rg}(T_0) \\ &= h_{Br}(T_0) + o_{min}\, h_{\mathrm{O_2}} - \tilde{m}_V\, h_V\,(T_0) \end{aligned}$$

Rg = Rauchgas; V = stöchiometrisches Verbrennungsgas

Unterer Heizwert $\Delta\tilde{h}_u(25\,^oC)$: Verbrennungswasser ist gasförmig
Oberer Heizwert $\Delta\tilde{h}_o(25\,^oC)$: Verbrennungswasser ist flüssig

Physikalische Einheiten

1 bar = 10^5 N/m^2 = 10^5 Pa = 10^5 J/m^3

1 atm = 760 Torr = 1.01325 bar

1 J = 1 Nm = 1 Ws