



„Crashkurs“ Thermodynamik

M. Sc. Kevin Suta

Prof. Dr. Michael Seidel

examio GmbH

Vorwort

Dieser Crashkurs ist stark an das Buch „Keine Panik vor Thermodynamik!“ von Dirk Labuhn und Oliver Romberg angelehnt und lässt sich als eine kompakte, eigenständige Zusammenfassung der 6. Auflage verstehen (mit weiteren Ergänzungen und Interpretationen von Herrn Prof. Dr. Michael Seidel und mir, herzlichen Dank an dieser Stelle!).

Sämtliche Abbildungen stammen (mit wenigen Ausnahmen) aus diesem Buch.

1 Grundlagen

1.1 Der Begriff der Energie

- wird gerne auch mal als allgemeine „Energielehre“ bezeichnet
- Alles um uns herum ist entweder oder enthält Energie
- Oft nicht einfach zu erkennen, da in verschiedenen Formen oder latent
- Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, sie wird nur **umgewandelt**

1.2 Bilanzen

- Das Objekt unserer „Begierde“ bildet unser **System** (auch **Bilanzraum**)
 - Mathematisch gesprochen ein *Volumen*
- Rest außerhalb der Systemgrenzen ist die **Umgebung**
- Schnittstelle bzw. Grenzlinie bildet die **Systemgrenze (Bilanzraumgrenze)**

Zum Aufstellen einer Bilanz müssen 3 Fragen beantwortet werden:

- Was geht in das System *hinein*?
- Was geht *hinaus*?
- Was ändert sich *im System*?

Beispiel Kaffeemaschine:

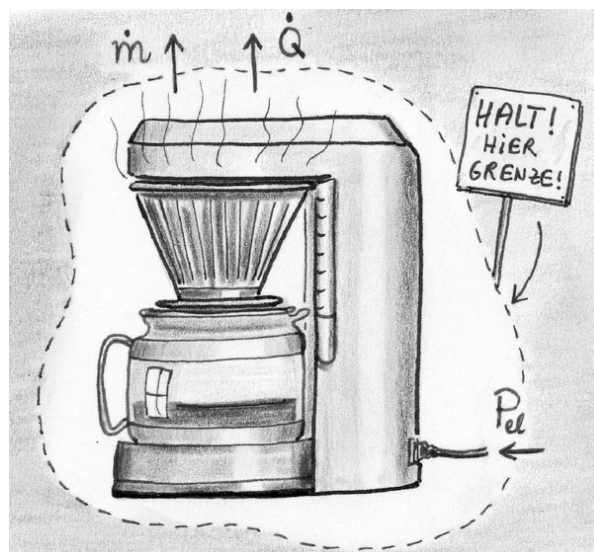


Abb.: System und Umgebung am Beispiel einer Kaffeemaschine.

Die Thermodynamik „möchte“ zwei Dinge von diesem System erfahren:

1. Zustand im Inneren des Systems

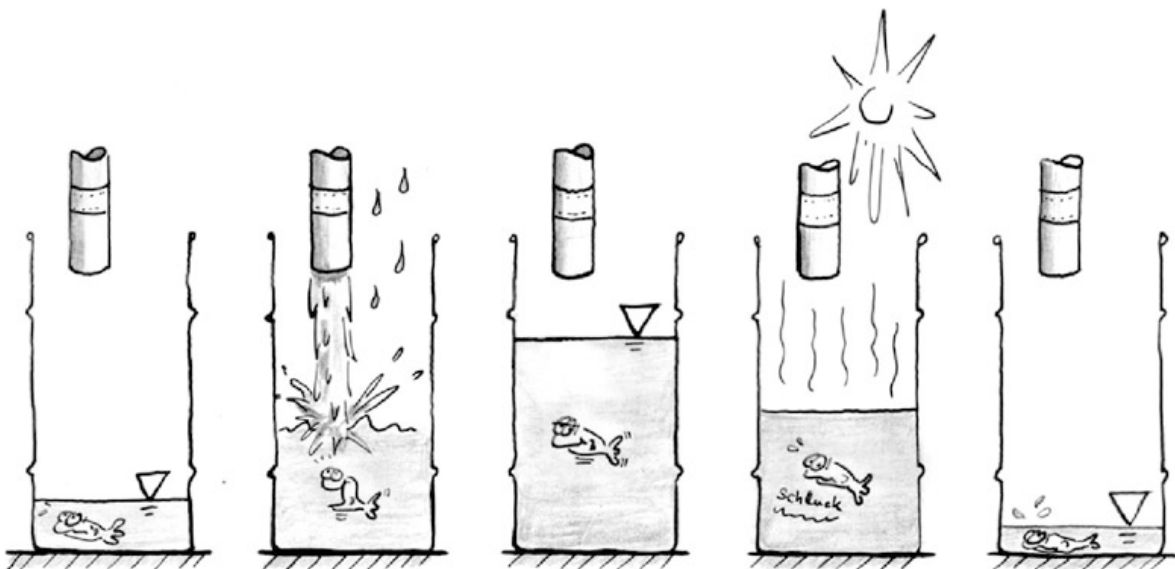
- Hierzu benötigen wir die **Stoffgesetze** in Form von **Zustandsgleichungen**, die den Zustand mathematisch abbilden können

2. Energieaustausch zwischen dem System und seiner Umgebung

- All jene realen Größen die **zum** System oder davon **weg** zeigen (siehe Beispiel Kaffeemaschine)
- Pfeile werden analog zur Statik gesetzt (Energiezufuhr / -abfuhr)

1.3 Zustands- und Prozessgrößen

- Das Innere eines Systems wird durch seinen momentanen Zustand beschrieben
- dessen Änderungen durch sogenannte Prozesse, die am / im System ablaufen



Zustand 1 --> Prozess 1 --> Zustand 2 --> Prozess 2 --> Zustand 3

Frage: Was ist „der Zustand“ eines Systems?

Beispiel: Wasser in einer Regentonne; ungeachtet dessen, was mit dem Wasser in der Tonne passiert, es befindet sich vor und nach „Bearbeitung“ in einem (thermodynamischen) Zustand.

Dieser Zustand wird durch sogenannte Zustandsgrößen beschrieben (Druck, Temperatur, Volumen, Masse).

Passiert dem Wasser in der Tonne bspw. über eine längere Zeitspanne nichts, so befindet sich das System im **Gleichgewichtszustand**. Gleichgewicht herrscht immer dann, wenn am und im System keine Veränderung stattfindet.

Kurzum, ein Zustand ist nur ein „Snapshot“ eines Systems, also wie das System zu einem bestimmten Zeitpunkt aussieht (den **wir** definieren).

Demgegenüber nennen wir Veränderungen am System einen *Prozess*.

- Beispiel für einen Prozess 1: Ansammeln von zusätzlichem Wasser in der Regentonne aufgrund eines Regenschauers (Wassermenge nimmt zu).
- Beispiel für einen Prozess 2: Aufnahme von Wärme infolge von Sonneneinstrahlung

Zusammengefasst:

- Ein *Zustand* wird durch *Zustandsgrößen* beschrieben, ein *Prozess* durch *Prozessgrößen*.
- Zwischen zwei Zuständen steht immer ein Prozess bzw. zwei Zustände werden immer durch einen Prozess getrennt (so wie zwei Sätze durch einen Punkt).

1.3.1 Masse und Stoffmenge

Masse m wird in kg angegeben.

Stoffmenge n = Anzahl Teilchen in mol

- mol stellt streng genommen KEINE Einheit dar!
- 1 mol = $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen (so wie ein Dutzend = 12), auch bekannt als **Avogadro-Konstante N_A**

Umrechnung zwischen m und n erfolgt über die molare Masse M (M in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$m = M \cdot n$$

Entweder ist die molare Masse M in der Aufgabenstellung gegeben, ansonsten selber berechnen!

Chemische Summenformel muss bekannt sein, unter Zuhilfenahme des PSE kann über das jeweilige Atomgewicht der einzelnen Atome das Gesamtgewicht des Moleküls berechnet werden.

Beispiel:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 2 \cdot 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 16 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Verändern sich Masse oder Stoffmenge eines Systems (z. B. bei Zuströmen oder Abströmen über die Systemgrenzen), dann arbeiten wir mit einem Massenstrom \dot{m} (in kg s^{-1}) oder Molstrom \dot{n} (in mol s^{-1}):

$$\dot{m} = \frac{dm}{d\tau}$$

oder

$$\dot{n} = \frac{dn}{d\tau}$$

1.3.2 Spezifische, intensive und extensive Größen

- spezifisch = Größe auf seine Masse oder Stoffmenge (bspw. Volumen, Arbeit, Leistung, Wärmestrom, Energie, Entropie)
- absolute Größe wird mit Großbuchstaben angegeben, spezifische Größe mit einem Kleinbuchstaben (bspw. Volumen V , spez. Volumen v usw.)
- bezogen auf Stoffmenge mit einem horizontalen Strich als Akzent oberhalb

Unterscheidung zwischen **intensiver** und **extensiver** Größe sei am folgenden Bild veranschaulicht:

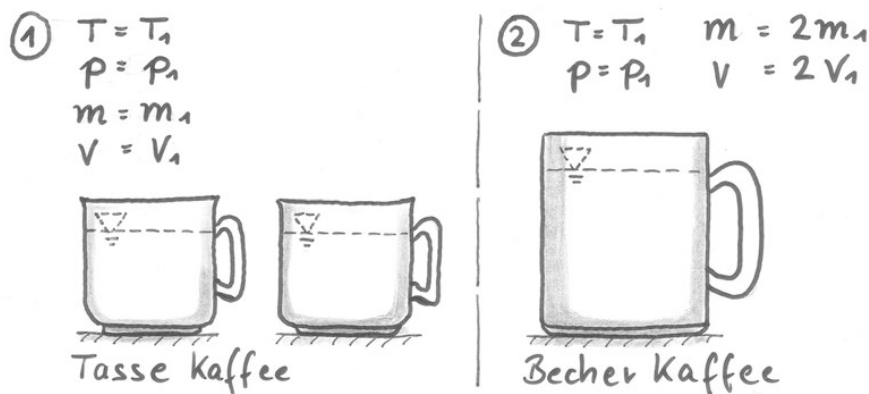


Abb.: Vergleich von Zustandsgrößen bei Kaffeetassen

Wir vergleichen zwei kleine Tassen mit einem großen Becher Kaffee, der die gleiche Füllmenge wie die zwei kleinen Tassen aufnehmen kann. Die Tasse bzw. der Becher bilden jeweils ein System ab, dessen Systemgrenzen unterschiedlich ausfallen.

Wir schütten den Kaffee aus den zwei kleinen Tassen in den großen Becher und vergleichen den Vorher-/Nachher-Zustand:

- Der Becher fasst doppelt so viel Inhalt wie eine Tasse
- Stoffmenge ebenfalls verdoppelt
- Volumen verdoppelt
- Temperatur T ändert sich **nicht**
- Druck p bleibt ebenfalls **unverändert**

Die Größen, die sich bei Änderung des Systems ebenfalls geändert haben, nennen sich **extensive** Zustandsgrößen, unveränderliche sind **intensive** Zustandsgrößen.

Intensive Zustandsgrößen = unabhängig von der Größe des Systems

Extensive Zustandsgrößen = abhängig von der Größe des Systems

Hinweis: Extensive Zustandsgrößen können zu intensiven Größen umgerechnet werden!

Beispiel:

*Volumen bezogen auf die Masse des Systems liefert das **spezifische Volumen** (systemunabhängig)*

Masse durch Volumen = Dichte (Materialkenngröße)

Druck und **Temperatur** sind **intensive** Zustandsgrößen! (wichtig bei der Erstellung von Phasendiagrammen...)

- Unterscheidung zwischen *absolutem* und *relativem* Druck
- Bei Rechnungen mit der Temperatur unbedingt zwischen *Kelvin*- und *Celsius*-Skala unterscheiden!

1.4 Arten der Zustandsänderungen

Das Präfix „Iso-“ (zu griechisch ἴσος- (isos-)) bedeutet „gleich“.

Suffix beschreibt die Art der Zustandsänderung bzw. was während des ablaufenden Prozesses **unverändert** bleibt.

Also:

- isobar - Druck bleibt gleich
- isotherm - Temperatur bleibt gleich
- isochor - Volumen bleibt gleich
- isentrop - Entropie bleibt gleich
- isenthalp - Enthalpie bleibt gleich

Dazu später mehr...

2 Thermische Zustandsgleichungen

Beschreiben den Zustand eines Systems.

Thermische Zustandsgleichungen enthalten nur das **spezifische Volumen v** , den **Druck p** und die **Temperatur T** .

2.1 Ideales Gasgesetz

Einfachste Variante der thermischen Zustandsgleichungen ist das ideale Gasgesetz.

Bildet eine streng idealisierte Form eines realen Gases und gilt auch **nur** für Gase!

- Berücksichtigt keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte der Gasmoleküle aufeinander, keine Rotationen oder Vibrationen, ausschließlich Translation im Raum

Gilt nur für moderate Drücke und Temperaturen, kann keine Extremszenarien abbilden (bspw. Drücke > 10 bar). **Muss in der Prüfung beachtet werden!!!**

Formel: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ oder $p v = R T$ (mit $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

2.2 Inkompressibles Fluid

Vorstellung eines inkompressiblen Fluids besagt, dass ein Fluid sein Volumen nicht durch Einwirkung eines Drucks allein ändert (kann sich aber dennoch durch Wärmedehnung ändern!)

In dem Fall gilt:

$$v = v_0 = \text{konst.}$$

Modell kann **nur für Flüssigkeiten** angewendet werden (so wie das ideale Gasgesetz nur für Gase).

2.3 Zustandsdiagramme

Auch „Phasendiagramme“; beschreiben Aggregatzustände in Abhängigkeit von p , v oder T (und noch einiges mehr...)

Eine **Phase** ist per Definition ein Gebiet, in dem alle Zustandsgrößen gleich sind (und damit ortsunabhängig).

Zwischen verschiedenen Phasen liegen **Phasengrenzen**.

Änderung eines Aggregatzustandes ist ein **Phasenwechsel**.

Meist werden Phasendiagramme zweidimensional abgebildet, häufig nur mit dem Druck als Funktion der Temperatur:

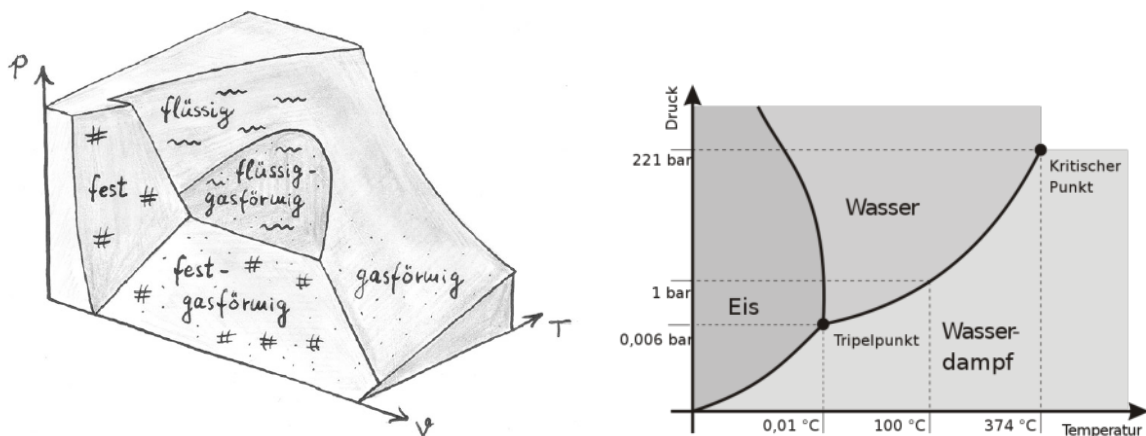


Abb.: Zustandsdiagramm von Wasser mit beispielhafter Projektionsebene.

Linien, die strikt parallel zu eine der Koordinatenebenen verlaufen (und damit senkrecht zur dritten Koordinatenachse) beschreiben ein „iso“-Gebiet (Isolinien), also ein Gebiet mit konstanter Zustandsgröße.

Für die Thermodynamik besonders interessant; das Gebiet, in dem *flüssig* und *fest gleichzeitig* vorliegen, das sog. „Nassdampfgebiet“.

2.3.1 p,v-Diagramm

Betrachtet man ein Gebiet konstanter (gleichbleibender) Temperatur, erhält man eine Projektion des p,v-Diagramms an dieser Stelle (wie eine Ebene bei der Bildbearbeitung). Die **Temperatur T** dient hierbei als **Parameter**.

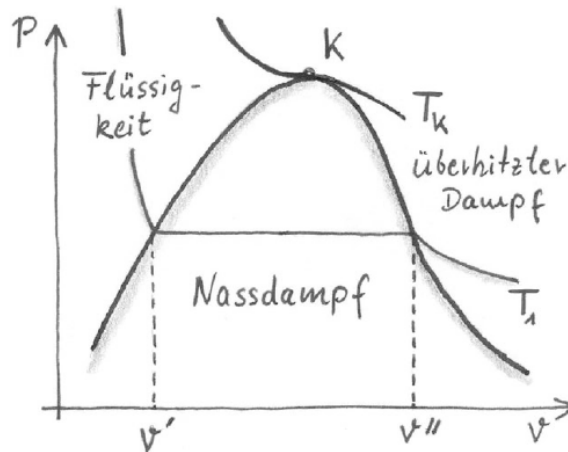


Abb.: p,v-Diagramm im Nassdampfgebiet.

Der Punkt K beschreibt das sogenannte „kritische Fluid“, in dem die Aggregatzustände **flüssig** und **gasförmig** nicht mehr voneinander unterschieden werden können.

Der linke Arm beschreibt hierbei die sog. Siedelinie, der rechte Arm die Taulinie. Es handelt sich also streng genommen um zwei Linien, die im Punkt K zusammenlaufen!

Oberhalb des kritischen Punktes sind beide Phasen ebenfalls nicht mehr zu unterscheiden, daher nennt sich dieser Zustand „überkritisch“.

Die Isotherme T_K , die durch den kritischen Punkt K läuft, nennt sich „**kritische Isotherme**“.

Verringern wir das spezifische Volumen (und erhöhen damit die Dichte, siehe Formel oben), dann erhalten wir irgendwann eine Flüssigkeit. Dieser Bereich ist wie oben beschrieben das „Nassdampfgebiet“ (da hier Nassdampf vorherrscht).
Bereich erinnert an „umgedrehte Parabel“.

Ist der Stoff überkritisch ($p > p_K$ oder $T > T_K$), dann wird die Phase als Fluid bezeichnet, da wir nicht wissen, „was es ist“. Wir gehen an der Stelle von einem Zweiphasengebiet aus (flüssig + gasförmig).

Ideales Gasgesetz gilt im Bereich hoher Temperaturen und niedriger Drücke (rechts vom Nassdampfgebiet). Verlauf der Isotherme erinnert an eine Hyperbel und das bestätigt auch das ideale Gasgesetz:

$$p = RT \cdot v^{-1}$$

Das Gesetz beschreibt p als Funktion von v .

Inkompressibles Fluid finden wir dort, wo die Isothermen nahezu senkrecht verlaufen (bei hohen Drücken im Flüssigkeitsgebiet, spez. Volumen ist dort klein).

Info: Phasen beschreiben Orte einheitlicher Aggregatzustände ODER chemischer Zusammensetzung (kann sich auch auf Kristallmodifikation beziehen). So können zwei Feststoffkomponenten (zwei unterschiedliche Materialien) eine chemische Verbindung eingehen und damit **eine** Phase ausbilden, müssen sie aber nicht.

Bei binären Legierungssystemen spielt Konzentration (indirekt Stoffmenge und Volumen) ebenfalls eine Rolle.

2.3.2 T,v-Diagramm

Zweite Betrachtungsmöglichkeit ist die T,v-Ebene, hierbei ist logischerweise p der Parameter für die T,v-Projektionen.

Daher sehen wir im T,v-Diagramm nun **Isobaren**, wenn wir eine Projektionsebene entlang der p -Achse betrachten.

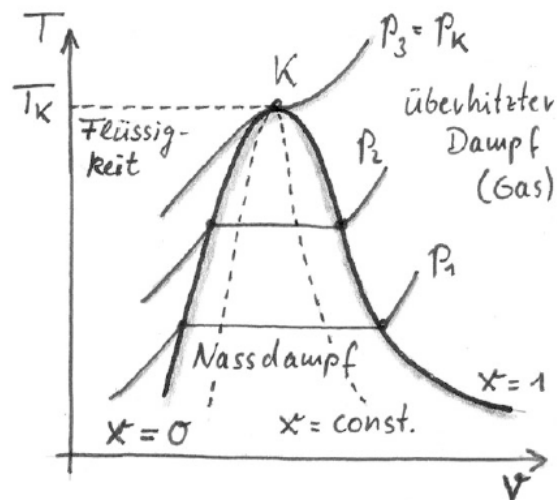


Abb.: T,v-Diagramm mit Isobaren

Ebenfalls wieder zu sehen sind der kritische Punkt K , Siedelinie (links davon mit $x=0$) und Taulinie (rechts davon mit $x=1$).

Die thermische Zustandsgleichung hierbei lautet:

$$T = p \cdot R^{-1} \cdot v$$

T und v haben also einen **proportionalen** Zusammenhang, besser gesagt ist T eine lineare Funktion von v , damit haben wir für konstanten Druck eine **Gerade** mit der Steigung p/R .

Somit haben wir Isobaren in den Gültigkeitsgrenzen des idealen Gasgesetzes (bspw. für p_1 und p_2 rechts des Nassdampfgebiets der Fall, sofern nicht zu hoch).

2.3.3 p,T-Diagramm mit Antoine-Gleichung

Weitere Möglichkeit zur Projektion, diesmal ist v der Parameter.

Im p,v - oder T,v -Diagramm sind die Projektionsebenen Flächen, bei Projektion entlang v erhalten wir allerdings nur Linien, daher finden wir die „typischen“ Phasen-diagramme wie folgt vor:

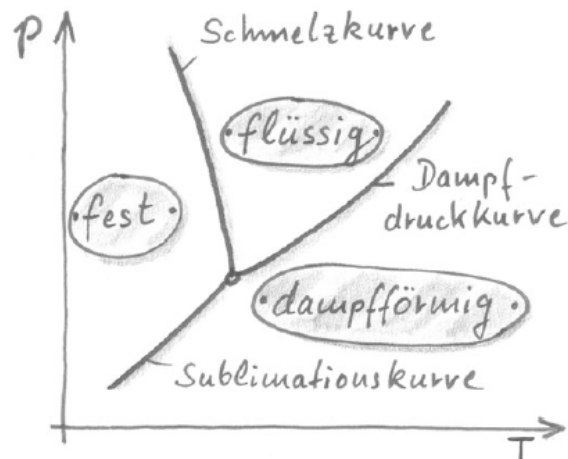


Abb.: p,T-Diagramm für Wasser.

Verdampfen = Phasenwechsel von flüssig zu dampfförmig

Kondensieren = umgekehrter Prozess

Sublimieren = direkter Phasenübergang von fest zu gasförmig (Gegenteil ist die Re- oder Desublimation)

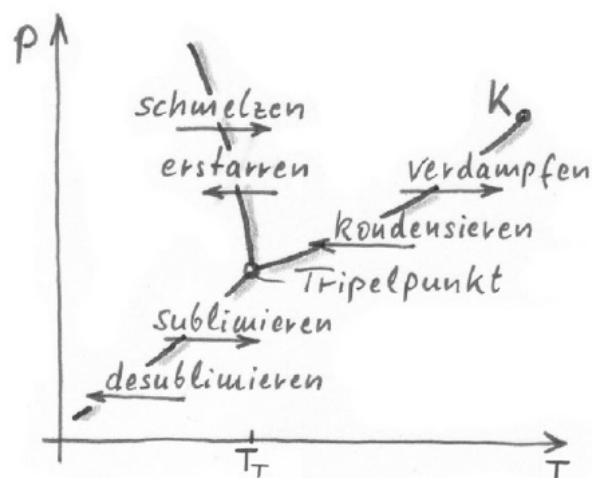


Abb.: p,T-Diagramm für Wasser mit Phasenübergängen.

Für technische Anwendungen wichtig ist der Übergang von flüssig zur gasförmigen Dampfphase.

- Die dazugehörige Kurve nennt sich „**Dampfdruckkurve**“.
- Ihr Verlauf gibt an, bei welchem Druck $p(T)$ in Abhängigkeit von T ein betrachteter Stoff (bspw. Wasser) siedet.
- Dieser Druck wird dann häufig als **Siede-** oder **Dampfdruck** bezeichnet

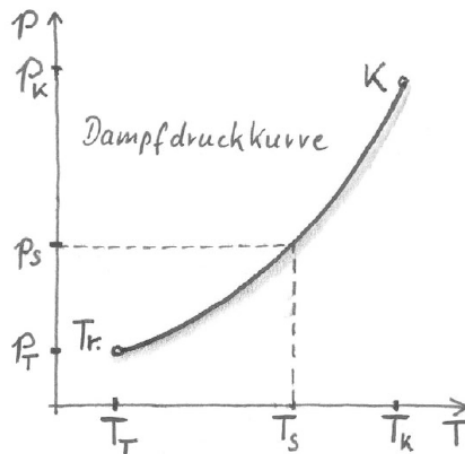


Abb.: p,T-Diagramm mit Dampfdruckkurve.

Zur Berechnung des Dampfdrucks p_s (in bar) als Funktion von T_s (in °C) bedient man sich der sog. Antoine-Gleichung:

$$\log_{10}(p_s) = A - B \cdot (C + T_s)^{-1}$$

Hinweis: Tatsächlich werden für die Berechnung keine SI-Einheiten verwendet!

2.4 Nassdampfgebiet

Stellen wir uns einen Kochtopf mit kochendem Wasser und Deckel drauf vor. Wir haben im Topf kein reines Wasser, sondern ein Gemisch aus Wasser und Luft.

Für uns interessant wäre eine Größe, mit der wir die Anteile von Luft und Wasser angeben könnten; der sog. „**Dampfmassegehalt**“ x :

$$x = \frac{m''}{m} = \frac{m''}{m' + m''}$$

Daraus folgt durch Äquivalenzumformung:

$$m'' = x \cdot m \quad (\text{Dampfmasse})$$

$$m' = (1 - x) \cdot m \quad (\text{Masse der Flüssigkeit})$$

Unterschiedlich dagegen fallen die spezifischen Volumina v' und v'' aus (da die Dichten ebenfalls unterschiedlich ausfallen, Kehrwert usw. ...)

Eine thermische Zustandsgleichung liefert wie oben erwähnt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und spez. Volumen, das nutzen wir hier aus.

Wir gehen davon aus, dass wir die Masse m kennen. Liegt x als Dampfanteil vor, dann muss $1-x$ als Flüssigkeit vorliegen. Damit gilt für das spez. Volumen:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V' + V''}{m}$$

Setzt man für die Volumina das Produkt aus Masse und spezifischem Volumen ein, bekommen wir den folgenden Ausdruck:

$$v = \frac{m' \cdot v' + m'' \cdot v''}{m} = (1-x) \cdot v' + x \cdot v''$$

Die Berechnung gilt nicht nur streng genommen für unseren Kochtopf (beispielsweise könnte man diese Berechnung auch für ein Feuerzeug mit Benzin und Gas durchführen). Egal wie voll oder „leer“ der Kochtopf oder das Feuerzeug sind, das Volumen V bleibt unverändert.

Das **spezifische Volumen**, also Volumen bezogen auf Masse, **steigt** jedoch kontinuierlich während des Prozesses **an!**

Temperatur ändert sich währenddessen nicht, also *isotherme* Zustandsänderung.

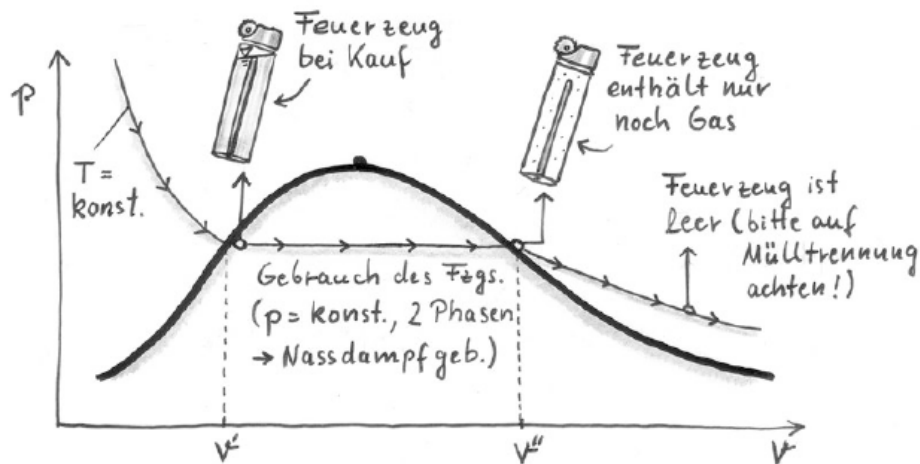


Abb.: Beispiel Feuerzeug im p,v-Diagramm.

2.5 Kubische Zustandsgleichungen

Allgemein gilt:

Je größer der Anwendungsbereich einer Zustandsgleichung gewählt wird, umso komplizierter wird das Modell, um die Realität noch sinnvoll abbilden zu können.

Eine Gleichung, die uneingeschränkt für alle drei Aggregatzustände gilt, wäre äußerst komplex und aufwändig zu berechnen. Für zwei Aggregatzustände (flüssig + gasförmig) noch okay...

Eine typische kubische Zustandsgleichung ist die van-der-Waals-Gleichung:

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

Info: Nicht auf Anhieb erkennbar, würde man aber die Gleichung mit v^2 erweitern, so stünde v^3 auf der linken Seite der Gleichung, daher kubisch.

Gleichung ist Erweiterung des idealen Gasgesetzes, sofern man a und $b = 0$ setzt, daher ist diese Gleichung im Grunde eine Verallgemeinerung, mit

a = Kohäsionsdruck

b = Eigenvolumen des Fluids

- Werte entweder in der Aufgabe gegeben oder müssen abgelesen werden

Weitere Gleichung dieser Art ist die Redlich-Kwong-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \right) \cdot (v-b) = RT$$

Ähnlich aufgebaut, liefert aber etwas genauere Ergebnisse als die van-der-Waals-Gleichung.

2.6 Lineare Interpolation

Falls Zustandsgleichungen nicht ausreichen, kann man nötige Stoffdaten auch aus sog. **Dampf tafeln** ablesen. Sind Druck und Temperatur bspw. bekannt, so lässt sich das spezifische Volumen an der entsprechenden Stelle ablesen.

Meist werden in Thermodynamik-Klausuren Werte vorgegeben, bspw. für einen Druck von 1 bar und Temperaturen von 10 °C, 20 °C usw.

Gesucht wird dann aber das Volumen bei 1 bar und einem Wert dazwischen (z. B. 13,75 °C)!

Der nötige Wert lässt sich dann aber mit Hilfe von linearer Interpolation einfach bestimmen:

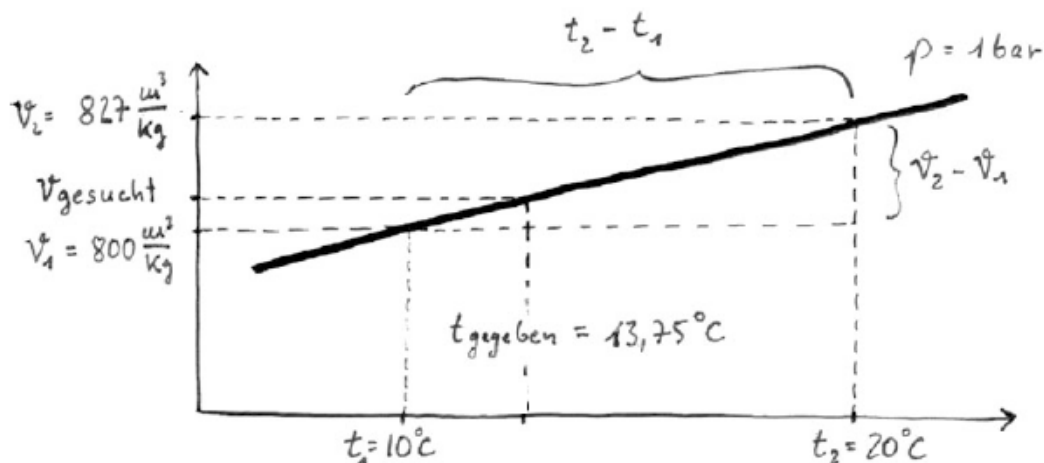


Abb.: Lineare Interpolation für v,t-Auftragung.

Info: Das Verfahren lässt sich auch analog anwenden, wenn wir bspw. die Temperatur aus gegebenem Druck und spez. Volumen bestimmen wollen.

3 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Technisch gesehen gibt es noch einen „Nullten Hauptsatz“, der aber meist ausgelassen wird. Der 0. Hauptsatz besagt, dass zwei thermodynamische Systeme auch untereinander im Gleichgewicht stehen müssen, wenn sie mit einem dritten System im Gleichgewicht stehen (trivial... ja ja).

Bsp.: Wenn $A = B$ und $B = C$, dann folgt logischerweise $A = C$.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bilanziert nun die Energie eines Systems. In Worten wie folgt:

Änderung (Delta) der Systemenergie = zugeführte Energie (aus der Umgebung) minus abgegebene Energie (an die Umgebung)

Die Energie wird in der SI-Einheit Joule angegeben. Umrechnen von SI-Einheiten in andere SI-Einheiten sollte sitzen!!!

Nun zu ein paar Vokabeln:

Die Systemenergie

setzt sich zusammen aus der inneren, kinetischen und potentiellen Energie:

$$E_{\text{Sys}} = U + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

Meist werden kinetische und potentielle Energie vernachlässigt, der Fokus liegt auf der inneren Energie. Kinetische und potentielle Energie sind schon aus der Dynamik bekannt.

Innere Energie

beschreibt den Zustand im Systeminneren, quasi die Bewegungsenergie der Teilchen innerhalb des Systems. Indiziert Translations-, Rotations- und Vibrationsenergie der Teilchen.

Die Anteile der Bewegungsformen hängen von p und T ab.

Um den Zusammenhang zwischen U , p und T herzustellen, benötigen wir die sog. „kalorischen Zustandsgleichungen“ (später).

Arbeit

Arbeit ist die Leistung integriert nach der Zeit, also:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt$$

Meistens nicht so aufwändig wie hier, daher reicht das Produkt aus „Leistung mal Zeit“:

$$W = P \cdot \Delta t$$

Arbeit wird „verrichtet“, auch wenn die Einheit streng genommen gleich der der Energie ist, damit ist Arbeit eine Prozessgröße. Sie ist die „reingesteckte“ und genutzte Leistung in einem System in Abhängigkeit der Zeit.

Einfach vorzustellen: Steht mir mehr Leistung in einer Zeitspanne zur Verfügung, kann ich mehr Arbeit verrichten (ein Auto kann bei höherer Leistung (streng genommen Leistungsgewicht) in der gleichen Zeit mehr Weg zurücklegen als ein leistungsschwaches Fahrzeug usw.).

Wärme

Analog zur Beziehung zwischen Arbeit und Leistung stehen Wärme und Wärmestrom.

Wird einem System Wärmestrom über eine gewisse Zeitspanne zugeführt, so entsteht **Wärme(-menge)**:

$$Q = \dot{Q} \cdot \Delta t$$

Auch die Wärme hat die Einheit der Energie, Joule (J), der Wärmestrom hingegen Joule pro Sekunde ($J s^{-1}$) und damit Watt. Wie oben könnte man die Wärme auch

als Integral des Wärmestroms nach der Zeit auffassen (falls wir einen stark nicht-linearen Wärmestromverlauf hätten, müssten wir so agieren).

Spezifische Energie des Massenstroms

Jede Masse in einem System hat Energie (siehe U , E_{kin} und E_{pot}). Um den **Energiestrom** zur Bilanzierung im Rahmen des 1. Hauptsatzes hinzukriegen, müssen wir den **Massenstrom** mit der **spezifischen Energie** multiplizieren.

Der 1. Hauptsatz sieht dann wie folgt aus:

$$\frac{dE_{\text{Sys}}}{d\tau} = \sum \dot{Q} + \sum P + \sum (\dot{m}e)$$

Ist der Prozess uninteressant bzw. will man nur die Zustände vorher / nachher vergleichen, dann ändert sich die Formel wie folgt ab:

$$E_{\text{Sys},2} - E_{\text{Sys},1} = \sum Q_{12} + \sum W_{12} + \sum (me)$$

Per Vorzeichenkonvention wird geklärt, ob dem System Energie zugeführt oder abgeführt wird.

Es gilt:

+ = geht ins System hinein

- = geht aus dem System heraus

Wie in der Statik zeichnet man in der Thermodynamik am System zunächst alle Prozessgrößen an den Systemgrenzen ein, egal ob gegeben oder nicht.

Die Systemgrenzen müssen im Vorfeld geklärt werden, entweder von euch selbst oder durch die Aufgabenstellung.

Pfeile zeigen in das System, wenn Energie reingeht und aus dem System heraus, wenn Energie abgeht.

Berechnung erfolgt im Schichtprinzip, alle Prozessgrößen werden in die Gleichung eingetragen, was nicht gegeben ist, wird in Nebenrechnungen bestimmt (Unterebene) und anschließend in die aufgestellte Gleichung eingesetzt.

Wie in der Statik auch bestimmt die Pfeilrichtung das Vorzeichen für die Bilanzierung.

Kommt bei der Berechnung am Ende ein anderes Vorzeichen heraus, heißt das, dass ihr die Pfeilrichtung ursprünglich falsch angenommen hattet. Am besten dann korrigieren, um anschließende Rechenfehler zu vermeiden.

3.1 Vereinfachungen

Meist sind wichtige Schlüsselwörter in der Aufgabenstellung gegeben (wie bei anderen Rechenaufgaben auch).

Ein System ist **offen**, wenn mindestens ein Massenstrom hinein oder hinaus gehen kann

- Beispiel Wasser in **offenem** Kochtopf: Wasser kann hinein, Dampf kann hinaus
- Systemgrenze ist die Topfinnenwand (die das Wasser von der Umgebung trennt) und die Grenzschicht Wasser / Luft, also die Wasseroberfläche
- Instationäres Problem, da Wassergehalt mit der Zeit sinkt

Ein System ist **geschlossen**, wenn Massenströme nicht über die Systemgrenzen hinein oder hinaus gelangen können

- In unserem Fall bei einem Deckel auf dem Kochtopf
- Alle **Massenströme** \dot{m} fallen **weg**
- Alle ein- oder austretenden Massen in Abhängigkeit der Zeit genauso
- Bestehende Masse im System

Ein System ist **adiabat**, wenn die Grenzen nun auch **wärmeundurchlässig** sind

- In unserem Beispiel, wenn wir das Wasser in eine Thermoskanne gießen und dicht versiegeln würden
- **Thermoskanne** wäre gleichzeitig ein **geschlossenes** System
- **Massenströme** \dot{m} und **Wärmeströme** \dot{Q} fallen damit **weg**

WICHTIG: Nicht jedes adiabate System ist zwingend gleichzeitig geschlossen!!

Wenn ein System nun auch **keine Arbeit** (z. B. in Form von elektrischer Energie) mehr durchlassen kann, dann handelt es sich um ein **abgeschlossenes** System

- Beispiel Tauchsieder in Thermoskanne
- **Leistungen P und Arbeiten W** fielen damit auch **weg**

Ein Problem ist **stationär**, wenn sich ein **Zustand** über einen betrachteten Zeitraum **nicht ändert** (bspw. Massenströme bleiben über die Zeit konstant)

- Beispiel Kochtopf: Wenn genauso viel Wärme in den Kochtopf mit Wasser hineingeht wie abtransportiert wird, dann ist das System stationär.
- Damit verschwinden alle Ableitungen nach der Zeit $\left(\frac{d}{dt}\right)$
- Gleichzeitig **verschwinden Differenzen** zweier Zustandsgrößen (Delta), da über Zeitraum nicht verändert, also
$$\text{Zustandsgröße 1} = \text{Zustandsgröße 2}$$
- Prozessgrößen jedoch nicht unbedingt gleich Null! (bspw. Wärmeströme)

3.2 Wärme und Arbeit

Es existieren zahlreiche Formen der Arbeit in der Thermodynamik: Volumenänderungsarbeit, Nutzarbeit, technische Arbeit, Reibungsarbeit, Dissipationsarbeit usw.

Volumenänderungsarbeit W_V

Wird durch Kraft verrichtet, um das Volumen eines Körpers entgegen seines Drucks zu verändern (bspw. Luftpumpe)

Mathematisch gesprochen wirkt eine **Kraft F** entlang einer **Strecke s** auf die **Fläche A** und wirkt einem bestehenden **Druck p** entgegen.

Arbeit ist mechanisch betrachtet das Produkt aus Kraft mal Weg (oder Integral der Kraft entlang des Weges), also:

$$W = F \cdot s$$

Kraft = Druck mal Fläche, also schreiben wir

$$W = p(s) \cdot A \cdot s = p(s) \cdot \Delta V$$

Wichtig zu merken: Wenn Arbeit am System verrichtet wird, geht Energie hinein, daher ist die Volumenänderungsarbeit **positiv**.

Volumen im System wird bei Kompression aber kleiner, daher wird der Ausdruck für die Volumenarbeit (rechte Seite der Gl.) **negativ**.

Daraus folgt:

$$W = -p(s) \cdot \Delta V$$

Druck ist eine Funktion des Weges! Gilt nur nicht, wenn die Volumenänderung im Vergleich zum Volumen klein ist.

Wie gesagt ist der genauere Ansatz eine Integration entlang des Weges:

$$W_{V,12} = - \int_1^2 p(s) A \, ds = - \int_1^2 p(s) \, dV$$

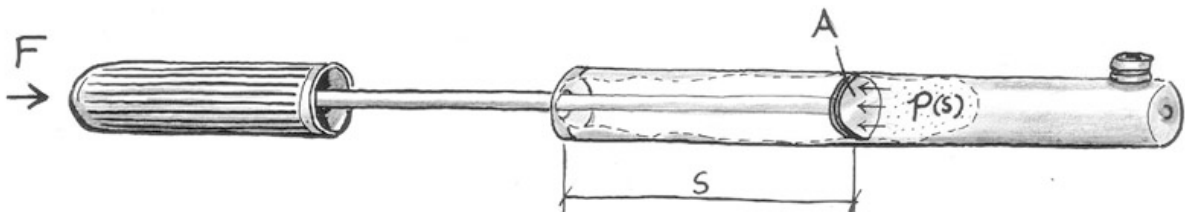
1 = vorher, 2 = nachher.

Nutzarbeit W_N

Im Gegensatz zur Volumenänderungsarbeit wird hierbei der Umgebungsdruck mit beachtet:

$$W_{N,12} = - \int_1^2 p(s) dV - p_U(V_1 - V_2)$$

Beide Formen treten nur in *geschlossenen* Systemen auf. Im Falle aber eine Luftpumpe muss zum Einströmen von Luft das System als *offen* betrachtet werden:



Technische Arbeit W_t

Im Gegensatz zur Volumenänderungsarbeit wird hierbei der Umgebungsdruck mit beachtet:

$$W_{t,12} = \int_1^2 V dp$$

Andere Formen der Arbeit wie Dissipations- oder Reibungsarbeit sind Verlustarbeiten, die per Definition irreversibel sind. Arbeiten, die sich zurückholen lassen, wären reversibel.

Jede Arbeit setzt sich aus reversiblen und irreversiblen Anteilen zusammen, so erhalten wir durch folgenden Ausdruck die **Gesamtarbeit W_{12}** :

$$W_{12} = W_{12,\text{rev}} + W_{12,\text{diss}}$$

3.3 Der 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme

Geschlossenes System; Massenströme = 0.

$$E_{\text{Sys},2} - E_{\text{Sys},1} = Q_{12} + W_{12}$$

3.4 Der 1. Hauptsatz für offene Systeme

Offenes System heißt Massenströme können hinein- und / oder hinausgelangen. Gleichzeitig kann die spezifische innere Energie u über die Systemgrenzen wandern.

Häufiger findet die **Enthalpie** h Anwendung in thermodynamischen Berechnungen, die die innere Energie und Volumenänderungsarbeit zusammenfasst:

$$h = u + pv$$

Damit ändert sich (ohne Herleitung) die Berechnung vorher / nachher zu:

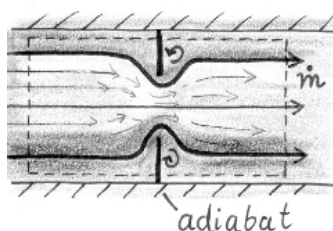
$$E_{\text{Sys},2} - E_{\text{Sys},1} = Q_{12} + W_{12} + \sum (mh)$$

Diese Art des Prozesses wird **Fließprozess** genannt, da Masse hier über die Systemgrenzen „fließt“.

3.4.1 Klassischer stationärer Fließprozess

Klassisches Beispiel ist eine stationäre und adiabate Strömung eines Fluids mit Massenstrom \dot{m} durch ein Rohr.

Entlang des Strömungsweges kann es zu Druckverlusten infolge von Reibungen oder durch Auftreffen auf eine Drossel kommen (siehe Bild):



Aufgrund Massenbilanz ist Masseneingangsstrom = Massenausgangsstrom.

Aufgrund des Druckabfalls erhöht sich der Volumenstrom \dot{V} nach der Blende.

Da der Rohrquerschnitt aber unverändert bleibt, muss sich zum Erhalt der Massenströme die Strömungsgeschwindigkeit erhöhen. Es gilt:

$$0 = \dot{m} \left(h_{\text{ein}} + \frac{c_{\text{ein}}^2}{2} - h_{\text{aus}} + \frac{c_{\text{aus}}^2}{2} \right)$$

Daraus folgt:

$$h_{\text{ein}} + \frac{c_{\text{ein}}^2}{2} = h_{\text{aus}} + \frac{c_{\text{aus}}^2}{2}$$

Gängiger ist die Aufstellung der Massenbilanz:

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \dot{m}_{\text{aus}}$$

Es gilt ferner:

$$\dot{m} = \rho \cdot A \cdot c$$

also:

$$\rho_{\text{ein}} \cdot A_{\text{ein}} \cdot c_{\text{ein}} = \rho_{\text{aus}} \cdot A_{\text{aus}} \cdot c_{\text{aus}}$$

Hierbei handelt es sich um die bekannte **Kontinuitätsgleichung**, oder „Konti“-Gleichung.

3.4.2 Instationärer Fließprozess

Gesuchte Energiebilanz für diesen Zustand lautet allgemein:

$$\frac{dE_{\text{Sys}}}{dt} = \dot{Q} + P + \sum (mh)$$

Im Falle vernachlässigbarer potentieller und kinetischer Energie (bspw. System auf gleicher Höhe, System ruht) kann die Systemenergie E_{sys} allein durch die innere Energie U ausgedrückt werden.

3.5 Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{|\text{Ergebnis}|}{\text{Aufwand}}$$

Meist der energetische oder thermische Wirkungsgrad, der Verluste bei Pumpen, Turbinen oder anderen Aggregaten zur Erwirkung von Zustandsänderungen berücksichtigt.

Kann nur zwischen 0 und 1 liegen.

4 Kalorische Zustandsgleichungen

Bisher bekannt sind die innere Energie U und die Enthalpie H . In den meisten thermodynamischen Berechnungen sind aber häufig nicht die absoluten Größen, sondern nur deren **Änderungen** interessant für uns.

Zu diesem Zweck müssen wir uns mit dem Begriff der **Wärmekapazität** beschäftigen.

Beeinflusst wird die Wärmekapazität durch das Material und die Masse, Werte können meist in einschlägigen Tabellenwerken gefunden werden.

Unterschieden wird zwischen der massenbezogenen, spezifischen Wärmekapazität (Einheit $\text{J} / (\text{kg K})$) und der Wärmekapazität in Abhängigkeit der realen Masse (Einheit J / K).

Zusätzlich muss unterschieden werden, ob der Körper sich während seiner Erwärmung frei thermisch ausdehnen kann oder nicht. Dementsprechend unterscheiden wir zwischen der **isochoren** und **isobaren spezifischen Wärmekapazität**.

Die spezifische isobare Wärmekapazität ist durch ein p im Index erkennbar. Das p auf beiden Seiten deutet auf die Druckkonstanz hin:

$$c_p(p,T) = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p$$

Wird der Körper hingegen beim Erwärmen eingezwängt und dadurch an thermischer Ausdehnung gehindert, so betrachten wir eine isochore Zustandsänderung und damit die isochore Wärmekapazität wie folgt:

$$c_v(v,T) = \left(\frac{du}{dT} \right)_v$$

4.1.1 Kalorische Zustandsgleichungen idealer Gase

Zusammenhang zwischen c_p und c_v :

$$c_p(T) = c_v(T) + R$$

Wollen wir die Enthalpieänderung berechnen, dann brauchen wir:

$$c_p(T) = \frac{dh}{dT}$$

Nach $h(t)$ integrieren (Integrationskonstante berücksichtigen!):

$$h(T) = \int_{T_0}^T c_p(T) dT + h_0$$

Bei Zustandsänderungen suchen wir die Differenz der Enthalpien von 1 nach 2:

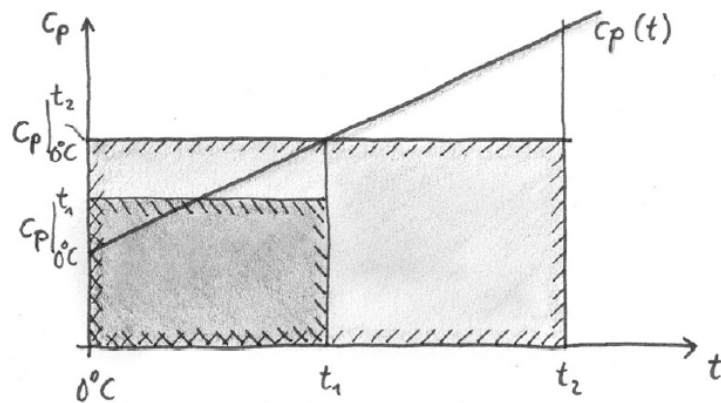
$$h_2 - h_1 = \int_{T_0}^T c_p(T) dT + h_0$$

Für mittlere Wärmekapazitäten gilt:

$$h_2 - h_1 = \tilde{c}_p(T_2 - T_1) \quad \text{oder} \quad u_2 - u_1 = \tilde{c}_v(T_2 - T_1)$$

$$\tilde{c}_p|_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT$$

Will man die mittlere Kapazität auf ein Temperaturintervall für eine eigene Problemstellung anwenden, so ändert sich die Formel wie folgt:



$$\tilde{c}_p|_{t_1}^{t_2} = \frac{\tilde{c}_p|_{0^\circ\text{C}}^{t_2} \cdot t_2 - \tilde{c}_p|_{0^\circ\text{C}}^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1}$$

4.1.2 Zustandsänderungen beim idealen Gas

Wichtig an dieser Stelle nochmal die Formeln für das ideale Gas, für die Volumenänderungsarbeit und die technische Arbeit als Fundament für verschiedene Arten von Zustandsänderungen:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$W_{v,12} = - \int_1^2 p \, dv \quad \text{bzw.} \quad W_{t,12} = \int_1^2 v \, dp$$

4.1.2.1 Isotherme Zustandsänderungen

Allgemein gilt:

$$p_1 \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T_1 \quad \text{und} \quad p_2 \cdot V_2 = n_2 \cdot R \cdot T_2$$

Isotherm heißt keine Temperaturänderung von 1 nach 2:

$$T_2 = T_1 = T$$

Damit kommen wir zum **Gesetz von Boyle-Mariotte**:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{konst.}$$

Der 1. Hauptsatz für diese Zustandsänderung lässt sich für geschlossene Systeme (Volumenänderungsarbeit) und für offene Systeme (technische Arbeit) wie folgt aufstellen:

$$u_2 - u_1 = q_{12} + w_{v,12} \quad \text{und} \quad h_2 - h_1 = q_{12} + w_{t,12}$$

Im Falle einer isothermen Zustandsänderung sind sowohl innere Energie als auch Enthalpie konstant, deren Änderungen damit also 0.

$$0 = q_{12} + w_{v,12} \quad \text{und} \quad 0 = q_{12} + w_{t,12}$$

Die Volumenänderungsarbeit für geschlossene Systeme:

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p \, dv$$

Ersetzen wir den Druck p in Abhängigkeit von v , dann ergibt sich:

$$w_{v,12} = - \int_1^2 \frac{RT}{v} \, dv = w_{v,12} = - RT \int_1^2 \frac{1}{v} \, dv = -RT \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

Mit Hilfe von Boyle-Mariotte bedeutet das für den oberen Ausdruck:

$$w_{v,12} = -RT \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

Und aufgrund Vorzeichenkonvention:

$$q_{12} = +RT \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

4.1.2.2 Isochore Zustandsänderungen

$$V_2 = V_1 = V$$

aus dem idealen Gasgesetz folgt:

$$\frac{v}{R} = \frac{T_1}{p_1} \quad \text{und} \quad \frac{v}{R} = \frac{T_2}{p_2}$$

also:

$$\frac{T_1}{p_1} = \frac{T_2}{p_2} = \text{konst.}$$

(entspricht in äquivalenter Form dem Gesetz von Amontons)

Bei gleichbleibendem Volumen im geschlossenen System wird keine Volumenänderungsarbeit verrichtet. Der 1. Hauptsatz wird daher zu:

$$q_{12} = u_2 - u_1 = c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

Beim offenen System fällt technische Arbeit wie folgt an:

$$w_{t,12} = \int_1^2 v \, dp = v \cdot (p_2 - p_1)$$

4.1.2.3 Isobare Zustandsänderungen

$$p_2 = p_1 = p$$

aus dem idealen Gasgesetz folgt:

$$\frac{p}{R} = \frac{T_1}{v_1} \quad \text{und} \quad \frac{p}{R} = \frac{T_2}{v_2}$$

also:

$$\frac{T_1}{v_1} = \frac{T_2}{v_2} = \text{konst.}$$

(Gesetz von Gay-Lussac in äquivalenter Form)

Bei gleichbleibendem Druck kann sich bei Wärmezufuhr sowohl die innere Energie ändern als auch Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht werden.

Ausgetauschte Arbeit im geschlossenen System ist Volumenänderungsarbeit.

$$u_2 - u_1 = c_V \cdot (T_2 - T_1) = (c_P - R) \cdot (T_2 - T_1)$$

Daraus folgt:

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p \, dV = p \cdot (v_2 - v_1)$$

Und mit Hilfe des ersten Hauptsatzes:

$$u_2 - u_1 = q_{12} + w_{v,12}$$

$$q_{12} = u_2 - u_1 - w_{v,12} = (c_P - R) \cdot (T_2 - T_1) + p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$q_{12} = c_P(T_2 - T_1) + (pv_2 - RT_2) - (pv_1 - RT_1)$$

Aus dem idealen Gasgesetz geht hervor:

$$pv - RT = 0$$

und damit ergibt sich die Wärme zu

$$q_{12} = c_P(T_2 - T_1)$$

In offenen Systemen ist die technische Arbeit gleich 0, da am Eintritt und Austritt konstanter Druck herrscht. Von 1 nach 2 findet also keine Druckänderung statt, damit wird dp zu 0 und das Integral der technischen Arbeit ebenfalls!

$$w_{t,12} = \int_1^2 v \, dp = 0$$

4.1.2.4 Isentrope Zustandsänderungen

Isentrop = Entropie darf sich nicht ändern, wann haben wir so eine Zustandsänderung?

Wenn Zustandsänderung **adiabat** und **reversibel** abläuft (also keine „irreversiblen“ Verluste).

Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme:

$$w_{v,12} = u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1)$$

Daraus ergibt sich nach Definition der Arbeit $w_{v,12}$ für geschlossene Systeme

$$\frac{du}{dt} = - \frac{pdV}{dt}$$

und damit:

$$du = - p dV$$

p mit Hilfe des idealen Gasgesetzes umrechnen in:

$$c_v dT = - \frac{RT}{V} dv$$

Mit $c_p = c_v + R$ wissen wir nach Trennen der Variablen und Äquivalenzumformung zu R:

$$- \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

Damit haben wir den Isentropenexponenten κ hergeleitet:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

Aus der obigen Gleichung wird dann

$$-(\kappa-1) \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

und damit nach Trennung der Variablen:

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{(\kappa-1)} = \frac{T_1}{T_2}$$

Weitere Zusammenhänge, die sich daraus herleiten lassen:

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

Zusammengefasst:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{(\kappa-1)} = \Leftrightarrow \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\left(\frac{\kappa-1}{\kappa}\right)}$$

4.1.3 Kalorische Zustandsgleichung für inkompressible Fluide

Hier gilt $c_p = c_v = c$, da das spezifische Volumen v_0 konstant ist und somit auch die isobare und isochore Wärmekapazität:

$$h_2 - h_1 = c (T_2 - T_1) + v_0 (p_2 - p_1)$$

5 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Bezieht sich vor allem auf die Entropiebilanz, hier in Worten:

Änderung der Entropie im System =

- + aus der Umgebung zugeführte Entropie
- an die Umgebung abgegebene Entropie
- + während des Prozesses erzeugte Entropie

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{Rev}}}{T}$$

Die Entropie, die während eines Prozesses erzeugt wird, kann bspw. eine Entropieproduktion in Abhängigkeit der Zeit sein, also ein Entropiestrom, eine Erzeugungsrate oder irreversibel erzeugte Entropie, bezeichnet mit S^{irr} .

Für einen realen Prozess gilt immer: $S^{\text{irr}} > 0$

Entropie kann **nur erzeugt** und nicht vernichtet werden.

Einige Merkhilfen:

- Ist ein Prozess stationär, so bleibt die Entropie konstant, also ändert sich nicht. Damit gilt $S_2 - S_1 = 0$ und $dS/dt = 0$
- Beim irreversiblen Prozess gilt $S^{\text{irr}} > 0$
- Beim reversiblen Prozess gilt $S^{\text{irr}} = 0$

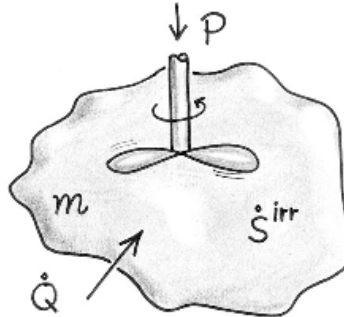
$S^{\text{irr}} < 0$ gibt es entweder nicht oder der betrachtete Prozess kann bei einem solchen Ergebnis so nicht ablaufen!

5.1 Der 2. Hauptsatz allgemein

$$S_{\text{Sys},2} - S_{\text{Sys},1} = S_{Q,12} + S_{\text{diss},12} + S_{m,12} + S_{12}^{\text{irr}} = \frac{Q_{12}}{T} + \frac{W_{\text{diss},12}}{T} + m_{12} + S_{12}^{\text{irr}}$$

5.2 T,s-Diagramm

Für ein besseres Verständnis der Entropieänderung bei einem Prozess sei das folgende kartoffelartige Kontinuum gegeben, begrenzt an der Konturlinie:



Das dargestellte Fluid erfährt gleichzeitig einen Wärmestrom und Wellenarbeit infolge eines Propellers. Entropiebilanz lautet für diesen Fall bei uns:

$$\frac{dS_{\text{sys}}}{dT} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}^{\text{irr}}$$

Die einzige Quelle für Entropieproduktion hier ist die eingehende Leistung P. Der Dissipationsanteil dieser Leistung ist für die hinzukommende Entropie im Inneren des Systems. Daraus folgt:

$$m \frac{dS}{dT} = m \left(\frac{\dot{q}}{T} + \frac{P_{\text{Diss}}}{mT} \right)$$

Masse auf beiden Seiten wegekürzen und Trennen der Variablen:

$$T ds = \dot{q}dT + \frac{P_{\text{Diss}}}{m} dT$$

Anschließend integrieren liefert:

$$\int_1^2 T ds = q_{12} + w_{\text{Diss},12}$$

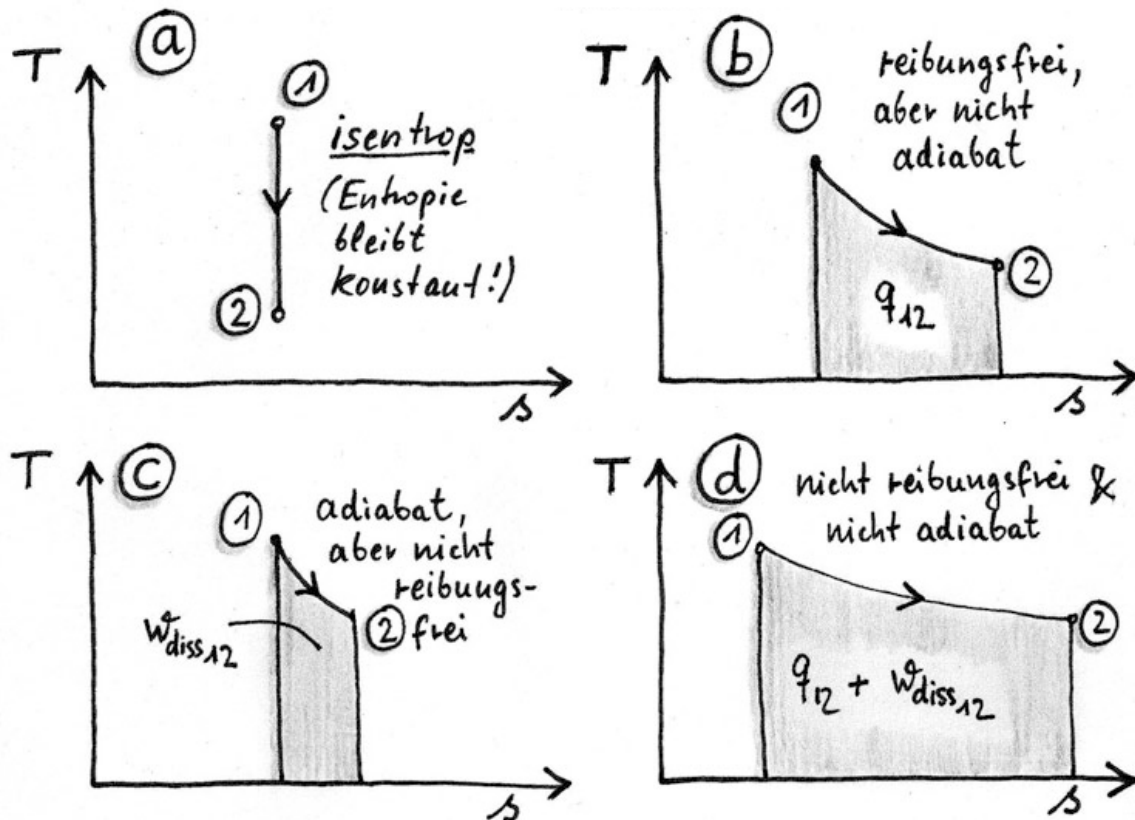


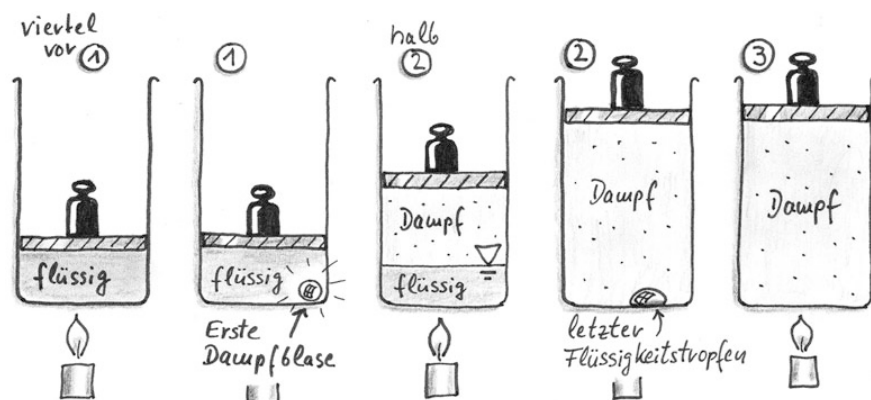
Abb.: Darstellung von (isentropen) Zustandsänderungen im T,s-Diagramm

- Wenn die Fläche Null ist, dann ist die Kurve eine senkrechte Linie und die zugehörige Zustandsänderung ist demzufolge isentrop.
- Ein wichtiger Fall, denn hier wird ausschließlich eine Wärmemenge als Fläche im T,s-Diagramm dargestellt. Damit ist zum Beispiel ein Verdampfungsvorgang durch Wärmezufuhr leicht zu visualisieren.
- Hier ist die Fläche unter der Kurve nur durch die dissipierte Leistung zustande gekommen, da die zugeführte Wärme q_{12} Null ist.
- Das ist der allgemeinste und damit auch der schwierigste Fall, weil nur **eine** Fläche im Diagramm zu sehen ist und man daher nicht erkennen kann, welchen Anteil die Wärme und welchen die dissipierte Energie daran jeweils haben.

Wichtige Stichpunkte für Klausuraufgaben:

- Ein Prozess, der adiabat und reversibel ist, der ist immer und automatisch auch isentrop.
- Ein Prozess, der isentrop ist, muss nicht unbedingt adiabat und reversibel sein. Eine durch Dissipation erzeugte Entropie kann mit einem rausgehenden Wärmestrom aus dem System entfernt werden.
- Wenn ein Prozess isentrop und adiabat ist, dann ist er auch reversibel.
- Wenn ein Prozess isentrop und reversibel ist, dann ist er auch adiabat.

5.3 Energie und Entropie im Nassdampfgebiet



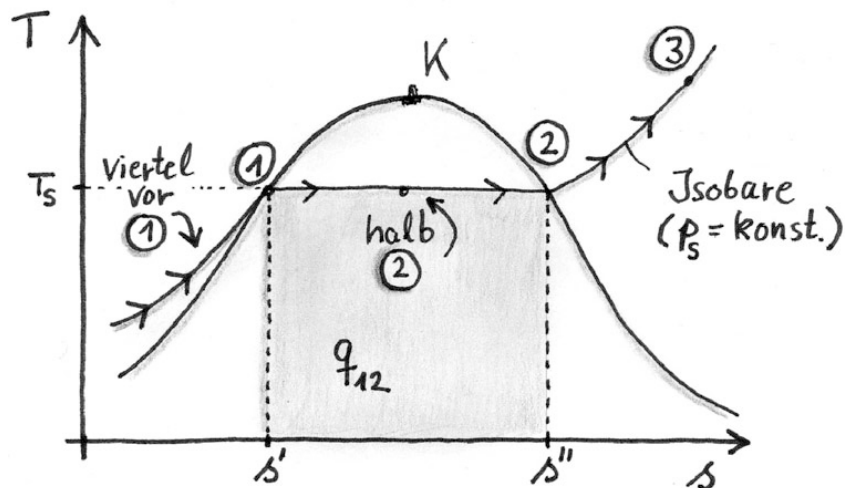
Beispiel einer isobaren Verdampfung

Wichtig für uns ist, was bei der Verdampfung zwischen den Zuständen 1 und 2 passiert. Die Energiebilanz für das verdampfende Fluid lautet:

$$U_2 - U_1 = p_S (V_2 - V_1) + Q_{12}$$

Auflösen nach Q_{12} , Ausmultiplizieren, durch die Masse m teilen, um spezifische Größen zu erhalten, mit $p_1 = p_2 = p_S$:

$$q_{12} = h_2 - h_1$$



Per Definition von vornhin liegt Zustand 1 auf der Siedelinie und Zustand 2 auf der Taulinie. Statt der Indizes 1 und 2 wird meist von dort an ' und '' verwendet.

Integral entspricht der Fläche des grauen Rechtecks im Bild. Durch besagte Integration erhalten wir die Verdampfungsenthalpie Δh_V :

$$\Delta h_V = h'' - h' = T_S (s'' - s')$$

Mit Hilfe der Berechnung des spezifischen Volumens im Nassdampfgebiet und der inneren Energie

$$v = (1-x) v' + x v''$$

$$u = (1-x) u' + x u''$$

und damit für die Enthalpie

$$h = (1-x) h' + x h'' = h' + x (h'' - h') = h' + x \Delta h_V$$

und Entropie:

$$s = (1-x) s' + x s'' = s' + x (s'' - s') = s' + x \frac{\Delta h_V}{T}$$

Voraussetzung zur Berechnung der Größen im Nassdampfgebiet ist die Kenntnis über den Dampfgehalt x im System.

5.4 Das h,s-Diagramm

Oft auch bekannt als Mollier-Diagramm:

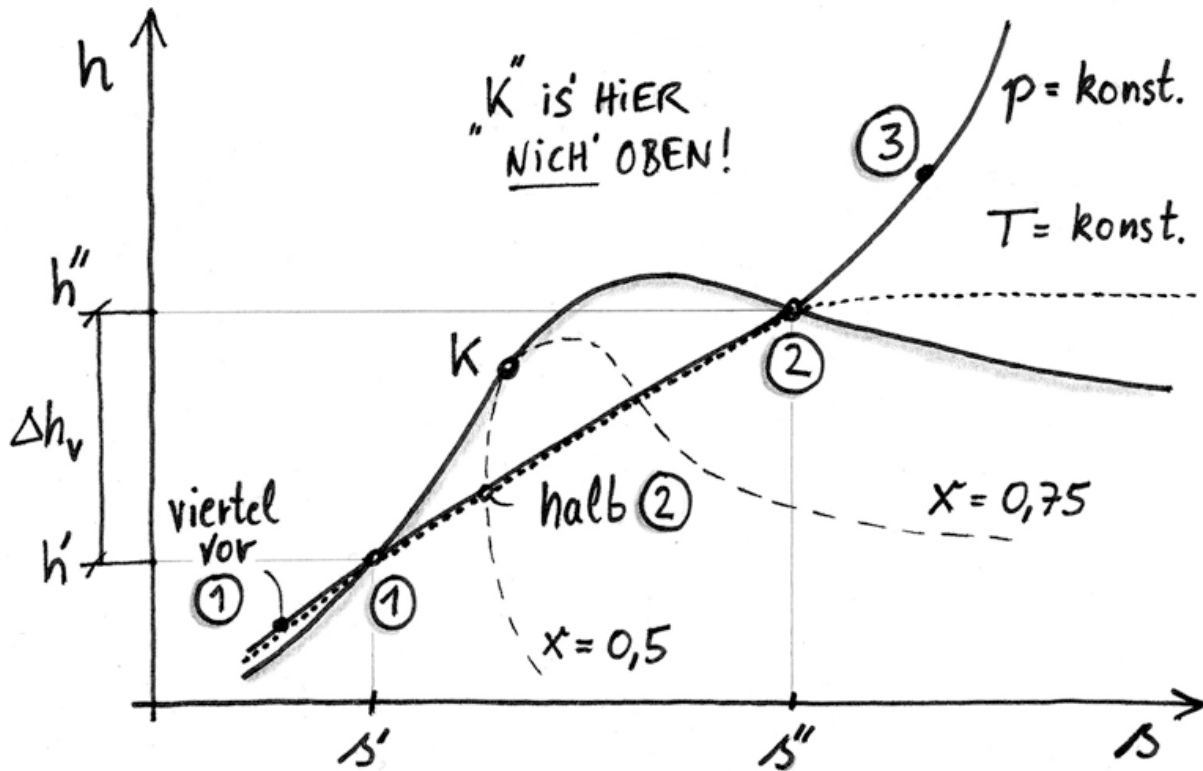


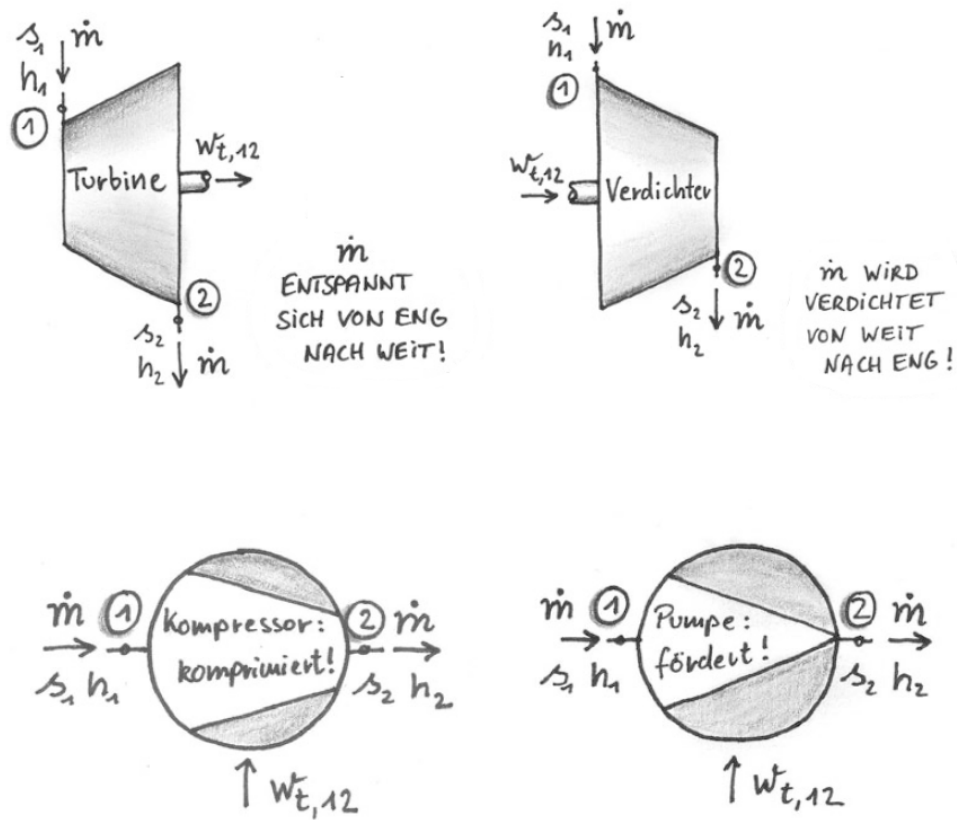
Abb.: h,s-Diagramm zu unserem Problem weiter oben.

Besonderheiten im Vergleich zum T,s-Diagramm:

- Der kritische Punkt liegt im h,s-Diagramm nicht oben auf der Grenze des Nassdampfgebietes, sondern seitlich links.
- Links vom kritischen Punkt liegt die Siedelinie, rechts die Taulinie.
- Die Isobaren haben im h,s-Diagramm einen durchweg glatten Verlauf.
- Die Isothermen haben an den Grenzen zum Nassdampfgebiet Knicke.
- Isothermen und Isobaren laufen im Nassdampfgebiet zwar zusammen, aber nicht waagrecht.

5.5 Turbinen und Verdichter

Schematische Zusammenfassung wichtiger Bauteile in der Thermodynamik:



An dieser Stelle wichtig der isentrope Wirkungsgrad; er beschreibt das Verhältnis der von einer Turbine tatsächlich gelieferten Arbeit im Vergleich zur Arbeit, die sie leisten würde, wenn sie reversibel wäre:

$$\eta_{s,T} = \frac{W_{t,12}}{W_{t,12,rev}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1}$$

Der Verdichtergrad (gilt für Pumpen, Kompressoren) beschreibt genau das umgekehrte Verhältnis:

$$\eta_{s,v} = \frac{W_{t,12,rev}}{W_{t,12}} = \frac{h_{2'} - h_1}{h_2 - h_1}$$

Beispiel:

Wenn man auf diesem Weg zum Beispiel eine reversible technische Arbeit berechnet, dann lässt sich mit dem isentropen Wirkungsgrad die reale technische Arbeit berechnen.

Als Beispiel wird die Verdichtung eines Massenstroms $\dot{m} = 0,1 \text{ kg/s}$ eines idealen Gases mit $R_L = 0,2871 \text{ kJ/(kgK)}$ und mit konstanter Wärmekapazität $c_p = 1,004 \text{ kJ/(kgK)}$ betrachtet, dessen Druck von $p_1 = 1,013 \text{ bar}$ auf $p_2 = 9,5 \text{ bar}$ erhöht wird.

Die Temperatur der Luft vor dem Verdichten ist $t_1 = 20 \text{ °C}$. Gefragt ist die erforderliche Antriebsleistung des Verdichters bei einem isentropen Verdichterwirkungsgrad $\eta_{s,v} = 0,9$.

Wichtige Information zur Lösung ist gleichbleibende Entropie in der Luft. Daraus folgt für die Entropie-Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$s_2 - s_1 = 0 = c_p \cdot \ln \frac{T_2'}{T_1} - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

So bekommen wir für den isentropen Betrieb die Temperatur am Austritt:

$$T_2' = T_1 \cdot \exp\left(\frac{R}{c_p} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}\right) = 293,15 \text{ K} \cdot \exp\left(\frac{0,2871}{1,004} \cdot \ln \frac{9,5}{1,013}\right) = \mathbf{556 \text{ K}}$$

Daraus lässt sich die Antriebsleistung mit Hilfe des ersten Hauptsatzes berechnen (unter Beachtung der realen Entropieänderung):

$$P = \frac{1}{\eta_{s,v}} \cdot \dot{m} \cdot c_p (T_2' - T_1) = \frac{1}{0,9} \cdot 0,1 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 1,004 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \cdot (556 - 293,15) \text{ K} = \mathbf{29,32 \text{ kW}}$$

6 Kreisprozesse

Unterschieden wird zwischen Kreisprozessen, bei denen

- ein Wärmestrom hinein geht und eine Leistung herauskommt
- eine Leistung eingeht und ein Wärmestrom herauskommt

Bei einem Kreisprozess gelangt das Fluid nach einiger Zeit an seine ursprüngliche Stelle zurück und erfährt somit einen Zyklus.

Ist der Prozess obendrauf stationär, so muss an jeder Stelle derselbe Zustand herrschen wie beim letzten Aufenthalt eines Volumenelementes des Fluids an eben jener Stelle.

Je nachdem, wie das Arbeitsfluid einen bestimmten Prozess im p,v -Diagramm durchläuft, unterscheiden wir zwischen „linkslaufend“ (gegen den UZS) und „rechtslaufend“ (im UZS).

Beispiel: Wärmekraftmaschinen rechtslaufend, Kältemaschinen linkslaufend

6.1 Der Carnot-Prozess

Sadi Carnot widmete sich der Aufgabe, den Wirkungsgrad von Dampfmaschinen zu verbessern. Damit der dortige Kreisprozess reversibel ablaufen kann, durchläuft das Arbeitsfluid folgende Zustandsänderungen im Zyklus:

1 → 2: isotherme Wärmeaufnahme: Der Wärmeübergang passiert bei unendlich kleiner Temperaturdifferenz. Die Entropie erhöht sich zwar, es wird aber keine Entropie zusätzlich erzeugt.

2 → 3: isentrope Expansion: Das Volumen des Arbeitsfluids nimmt zu, Druck und Temperatur nehmen ab. Das passiert adiabat, also ohne dass ein Wärmestrom fließt und reibungsfrei, also ohne dass Energie dissipiert wird. Aus „adiabat“ und „reversibel“ folgt dann „isentrop“.

3 → 4: isotherme Wärmeabgabe: Auch hier passiert der Wärmeübergang bei unendlich kleiner Temperaturdifferenz, damit nur die Entropie aus dem System hinaus geht, die ohnehin mit der Wärme geht, aber keine Entropie dabei erzeugt wird.

4 → 1: isentrope Kompression: Das Arbeitsfluid wird verdichtet, wobei Druck und Temperatur steigen. Das passiert ebenfalls adiabat und ohne dass Energie dissipiert wird.

Alle Arbeitsschritte laufen nur dann so wie beschrieben ab, wenn sie unendlich viel Zeit haben und die Maschinen dafür unendlich groß wären.

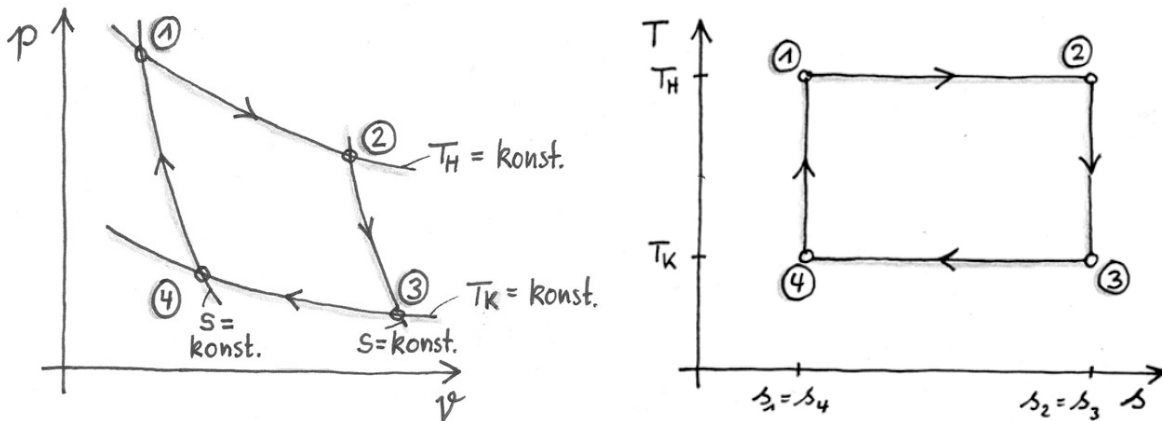


Abb.: Der Carnot-Prozess im p,v- und T,s-Diagramm

6.2 Der Joule-Prozess

Ebenfalls idealisiert, kann in guter Näherung in Gasturbinenanlagen realisiert werden. Man unterscheidet zwischen dem offenen und geschlossenen Joule-Prozess:

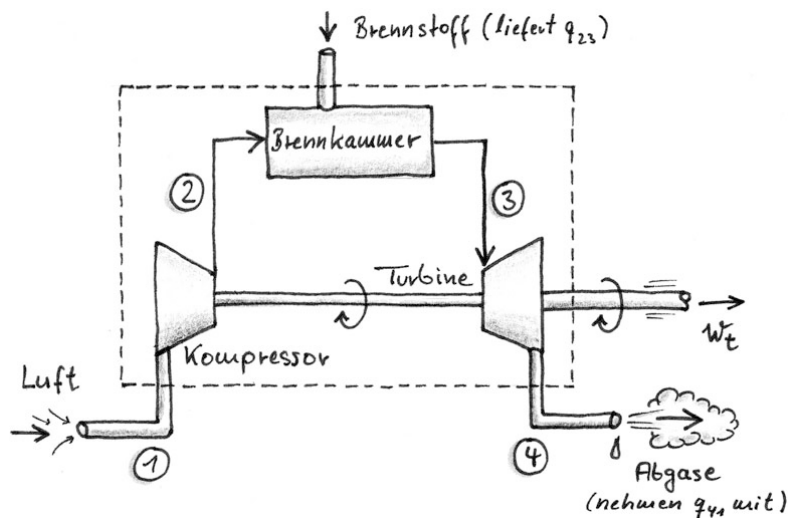


Abb.: Offener Joule-Prozess.

- Luft wird aus der Umgebung angesaugt
- Luft wird verdichtet, in der Brennkammer mit Brennstoff vermischt und abgefeuert
- Durch Verbrennung wird dem Arbeitsgas Wärme zugeführt
- Anschließend wird das Arbeitsgas in der Turbine entspannt, Abgase gelangen durch einen „Auspuff“ an die Umgebung

- Wärmeabfuhr erfolgt mit dem abgegebenen Gas
- Ein Quasi-Kreisprozess, der die Umgebung als Systemgrenze versteht

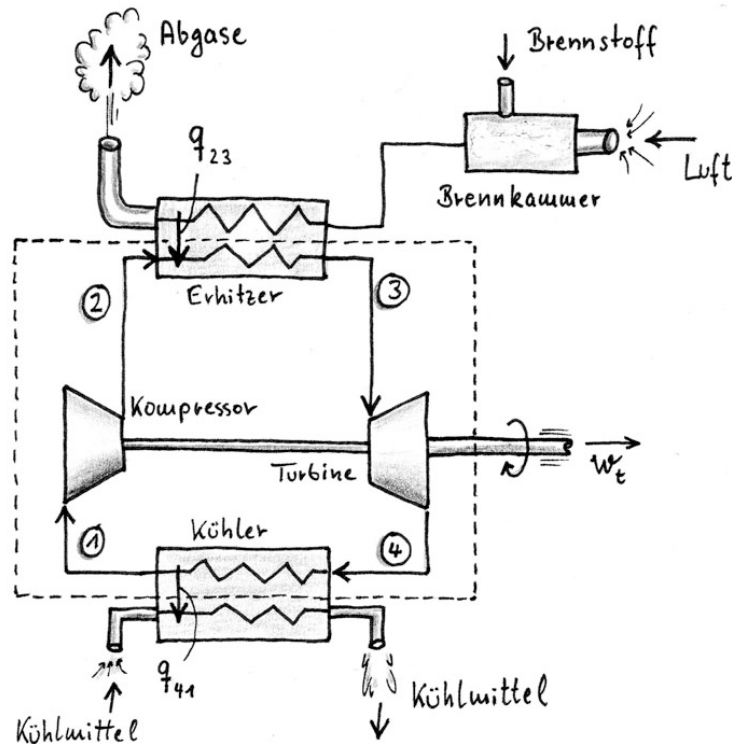


Abb.: Geschlossener Joule-Prozess

- Arbeitsmedium wird hier im geschlossenen Kreislauf geführt
- Wärme wird außerhalb des Bilanzraums in einer Brennkammer erzeugt und dann mit einem Wärmeübertrager in den Kreislauf eingebracht
- Wärmeabfuhr wird über einen zweiten Wärmetauscher realisiert, der als Kühler fungiert

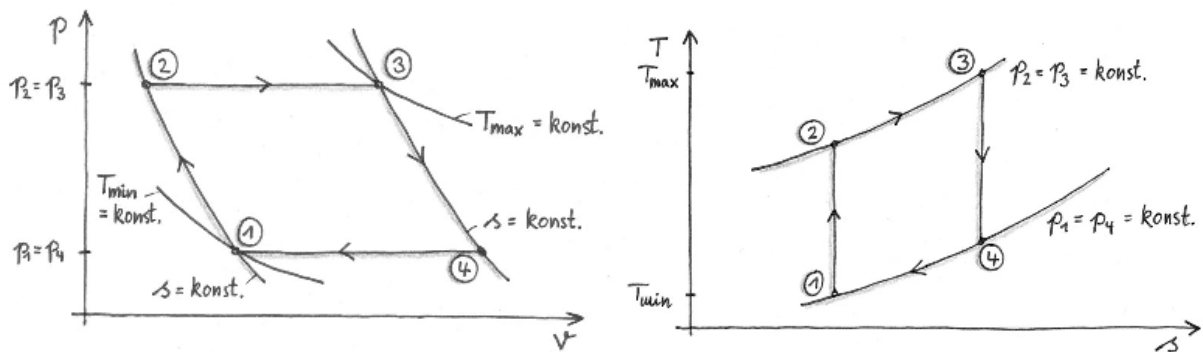
In beiden Varianten durchläuft das Arbeitsmedium beim (idealen) Joule-Prozess folgende Zustandsänderungen:

1 → 2: isentrope Kompression: Das Gas wird reversibel verdichtet, dabei erhöhen sich sein Druck und die Temperatur.

2 → 3: isobare Wärmeaufnahme: Der Druck bleibt unverändert, während die Wärme q_{23} aufgenommen wird.

3 → 4: isentrope Expansion: Das Gas expandiert reversibel, dabei sinken sein Druck und die Temperatur.

4 → 1: isobare Wärmeabgabe: Der Druck bleibt unverändert, während die Wärme q_{41} abgegeben wird.



Für weitere Kreisprozesse gerne in den Band „Keine Panik vor Thermodynamik!“ reinschauen...

7 Zusammensetzung feuchter Luft

- Menge an Wasser in der Luft wird durch den **Wassergehalt x** angegeben
- Sehr ähnlich zum Dampfgehalt, aber nicht das Gleiche (wie wir gleich sehen werden)!

Definition des Wassergehalts:

$$x = \frac{m_W}{m_L} = \frac{m_{W,D} + m_{W,F} + m_{W,E}}{m_L}$$

Wir sehen also, dass der Wassergehalt das Verhältnis der **gesamten Wassermasse** zur Luftmasse darstellt. Damit eingeschlossen sind der Dampfgehalt, flüssiges Kondensat und als Eis vorliegendes Wasser.

- Funktioniert analog für die Massenströme, drückt auch dort den gleichen Zusammenhang aus.

Feuchte Luft ist ein Gemisch idealer Gase, daher können wir mit dem Wasserdampfpartialdruck arbeiten.

Wir setzen den tatsächlichen Partialdruck des Wasserdampfs ins Verhältnis zu dem im Sättigungszustand und erhalten damit ein Verhältnis zweier Partialdrücke, definiert als relative Feuchte:

$$\varphi = \frac{p_{W,D}}{p_S}$$

Der Sättigungspartialdruck ist der maximale Partialdruck, den das Wasser bei einer bestimmten Temperatur T annehmen kann.

Zusätzliches Wasser würde bei entsprechender Temperatur kondensieren oder als Eis resublimieren (hängt auch von der vorherrschenden Temperatur selbst und teilweise vom Druck ab).

- $\varphi = 0$ bedeutet *trockene* Luft
- $\varphi = 1$ bedeutet *gesättigte* Luft

- $0 < \varphi < 1$ bedeutet *ungesättigte feuchte Luft*

Zweite wichtige Größe in diesem Kontext ist die Wasserdampfbeladung $x_{W,D}$, die dem Wassergehalt sehr ähnlich ist:

$$x_{W,D} = \frac{m_{W,D}}{m_L}$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes lässt sich der Zusammenhang umschreiben zu:

$$x_{W,D} = \frac{M_{W,D}}{M_L} \left(\frac{p_{W,D}}{p - p_{W,D}} \right)$$

Stoffdaten zur Berechnung finden sich meist in Tabellenwerken oder sind in Klausuraufgaben gegeben!

7.1 Stoffwerte feuchter Luft

Wenn man die Gesamtmasse der feuchten Luft bestimmen will, dann geht das mit einer einfachen Massenbilanz (feuchte Luft ist gleich trockene Luft plus Wasser) und der Definition des Wassergehaltes:

$$m_{\text{feuchte Luft}} = m_L + m_W = (1+x) m_L$$

Der Massenanteil des **gebundenen** Wassers in der Luft kann sich bei Zustandsänderungen ebenfalls ändern (bspw. infolge von Kondensation).

Bei Berechnung mit spezifischen Größen setzt man daher das Volumen der feuchten Luft zur Masse der trockenen Luft in Beziehung, berücksichtigt durch den Index „1+x“:

$$v_{1+x} = \frac{V}{m_L}$$

Unter Zuhilfenahme des Gesetzes von Dalton

$$p = p_L + p_{W,D}$$

und des idealen Gasgesetzes lassen sich Abhängigkeiten zu Drücken, Temperaturen und spezifischen Gaskonstanten herstellen.

7.2 Zustandsänderungen feuchter Luft

Das „Mollier“-Diagramm oder auch h_{1+x}, x -Diagramm dient zur Behandlung von Zustandsänderungen von feuchter Luft.

Hierbei gilt:

- Senkrechte Achse bezeichnet die auf die Masse der trockenen Luft bezogene spezifische Enthalpie h_{1+x}
- Horizontale Achse zeigt die Wasserbeladung x

WICHTIG: Tatsächlich verläuft die x -Achse im Mollier-Diagramm nicht strikt horizontal, sondern **schräg**.

Die Darstellung, die wir im 2D sehen, ist lediglich eine Projektion der schrägen Achse.

Zwecks Übersichtlichkeit verläuft die Isotherme für $t = 0^\circ\text{C}$ waagrecht, die eingezeichnete Linie mit $h_{1+x} = \text{konst.}$ schräg (und nicht ebenfalls waagrecht, wie normalerweise üblich bei einer Auftragung von h über ...)

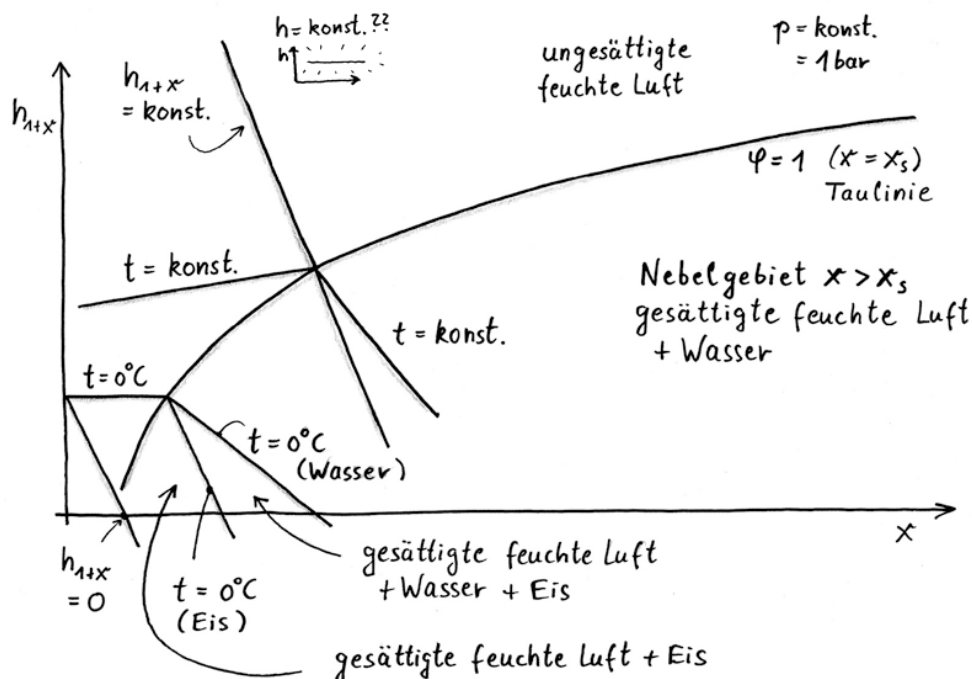


Abb.: Das Mollier-Diagramm.

Anhang: Was tun, wenn Du für die Lösung der Aufgabe keinen Ansatz findest? (mit freundlicher Genehmigung von Herrn Prof. Dr. Michael Seidel)

1. Anfertigung einer Skizze (die Zeichnung ist ohnehin die Sprache des Ingenieurs)

Eine Skizze hilft dir zu erkennen, ob es sich um eine Zustandsänderung oder einen Prozess handelt!

bei Zustandsänderung:

- Eine Störung bewirkt den Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen neuen Gleichgewichtszustand.
- Über die Art der Störung wird oft nicht viel gesagt. Gegeben sind meistens nur die thermischen Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, Volumen oder spezifisches Volumen oder Dichte).
- Du kannst Zustandsgleichungen verwenden, die besonders einfach sind, wenn es sich beim Arbeitsmittel um **ideales** Gas handelt.
- Welche Zustandsgröße bleibt bei der Zustandsänderung eventuell konstant?

bei Prozess:

- Hier kommen quantifizierbare Prozessgrößen (Arbeit und Wärme) ins Spiel, die über ein thermodynamisches System bilanziert werden können.
- **Wie lege ich die Grenzen für das thermodynamische System fest?**
- Zustands- und Prozessgrößen müssen an der Systemgrenze eindeutig definiert sein!

Handelt es sich um ein offenes oder geschlossenes System?

- geschlossenes System:

energetischer Zustand wird durch die innere Energie U charakterisiert, über die Systemgrenze tritt Volumenänderungsarbeit

- offenes System:

energetischer Zustand wird durch die Enthalpie H charakterisiert, über die Systemgrenze tritt technische Arbeit

Kennzeichen eines offenen Systems:

→ Es existiert eine direkte Verbindung zur Umgebung ($p = \text{konstant}$)

oder

→ Das System wird von einem Stoff durchströmt (Massen- oder Volumenstrom gegeben)!

2. Wenn das thermodynamische System zweckmäßig festgelegt wurde:

2.1 Wie kann ich das Arbeitsmittel vereinfacht beschreiben?

Modell (ideales Gas, Wasserdampf, reibungsfrei strömende Fluide)

2.2 Auf versteckte Hinweise achten!

Zum Beispiel bedeutet „im physikalischen Normzustand“ ein gegebener

Druck von $p_n = 1,01325 \text{ bar}$ und eine gegebene Temperatur von $t_n = 0 \text{ °C}$!

2.3 Mit Nebenrechnungen weitere Größen verfügbar machen!

Beliebt: Aus Volumenstrom in m^3/s einen Massenstrom in kg/s machen!

- bei Gas: $\dot{m} = \rho \cdot \dot{V}$ mit Dichte aus Grundgl. für ideales Gas $\rho = \frac{p}{R_i \cdot T}$

- bei Dampf $\dot{m} = \frac{\dot{V}}{v}$ mit spezifischem Volumen v aus Wasserdampf tabel

3. Bei Kreisprozessen gehst Du wie folgt vor:

3.1 Identifizieren, welcher Kreisprozess gemeint ist und welche Zustandsänderungen dort ablaufen!

Beispiel Carnot-Prozess mit zwei Isothermen und zwei Isentropen

3.2 Tabelle anfertigen! Für jeden Eckpunkt des Prozesses wird eine Zeile vorgesehen mit Spalten für die Zustandsgrößen Volumen V oder v , Druck p und Temperatur T oder t !

3.3 In die Tabelle die gegebenen Größen eintragen! Gleichzeitig überlegen, bei welcher Zustandsänderung welche Größen konstant bleiben und die Tabelle entsprechend ergänzen!

3.4 Für alle Zeilen, die jeweils zwei Zustandsgrößen enthalten, die zugehörige dritte bestimmen und eintragen!

3.5 Für jeweils aufeinander folgende Zeilen liegt die Art der Zustandsänderung fest! Auf dieser Basis prüfen, wie jetzt die noch fehlenden Zustandsgrößen berechnet werden können!

Liegen für jeden Eckpunkt des Prozesses die Werte aller Zustandsgrößen vor, sind solche Größen wie Kreisprozessarbeit, thermischer Wirkungsgrad, zu- und abgeführte Wärmen leicht zu berechnen. Dieses aufwendige Verfahren funktioniert immer, kostet aber vielleicht in der Klausur zu viel Zeit!

Hat man die Berechnung von thermodynamischen Kreisprozessen gut geübt und überschaut das erforderliche Instrumentarium, kommt man meist mit einer geringeren Zahl von Rechenschritten zum Ziel.

Eine Kontrolle, ob man die Zustandsdaten eines Kreisprozesses mit dem Arbeitsmittel ideales Gas richtig berechnet hat, erhält man über

$$\frac{p \cdot V}{T} = m R_i$$

oder

$$\frac{p \cdot v}{T} = R_i$$

Der Term auf der rechten Gleichungsseite stellt für den zyklischen Ablauf des Kreisprozesses eine Konstante dar.

Die jeweils linke Gleichungsseite mit den Parametern p , V , T für jede Zeile in der Tabelle muss immer den gleichen (konstanten) Wert ergeben!