

# Thermodynamik Skriptum

Bachelorstudiengänge Mechatronik/Umwelt und Technik

2023

Prof (FH) Dr.-Ing. Markus Preißinger

illwerke vkw Stiftungsprofessor für Energieeffizienz

Forschungszentrum Energie

Fachhochschule Vorarlberg

31. August 2023

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Grundlagen</b>	<b>6</b>
1.1	Was ist Thermodynamik? . . . . .	6
1.2	System und Systemgrenzen . . . . .	7
1.3	Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen . . . . .	9
1.3.1	Zustandsgrößen . . . . .	9
1.3.2	Zustandsgleichungen . . . . .	10
1.3.3	0. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	11
1.4	Zustandsänderungen und Prozesse . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>13</b>
2.1	Formulierung durch Postulate . . . . .	13
2.2	Energieformen . . . . .	13
2.2.1	Kinetische und potenzielle Energie . . . . .	14
2.2.2	Innere Energie . . . . .	14
2.2.3	Arbeit und Wärme . . . . .	15
2.3	Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik als Energiebilanzgleichungen	19
2.3.1	Energiebilanzgleichung für geschlossene Systeme . . . . .	20
2.3.2	Energiebilanzgleichung für offene Systeme . . . . .	20
2.3.3	Energiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>23</b>
3.1	Entropie und Entropiebilanzen . . . . .	23
3.1.1	Die Formulierung des 2. Hauptsatzes durch Postulate . . . . .	23
3.1.2	Entropiebilanzgleichung für ein geschlossenes System . . . . .	24
3.1.3	Entropiebilanzgleichung eines offenen Systems . . . . .	24
3.1.4	Entropiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse . . . . .	24
3.1.5	Unterschied 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik am Beispiel Kraftwerk	25
3.2	Die Entropie als Zustandsgröße . . . . .	26
3.2.1	Die Entropie reiner Stoffe . . . . .	26
3.2.2	Fundamentalgleichungen . . . . .	27
3.3	Anwendungen des 2. Hauptsatzes . . . . .	27
3.3.1	Die Irreversibilität des Wärmeübergangs . . . . .	27
3.3.2	Carnot-Wirkungsgrad . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Exergie und Anergie</b>	<b>31</b>
4.1	Exergie eines Systems . . . . .	31
4.1.1	Exergie der inneren Energie . . . . .	32
4.1.2	Exergie der kinetischen und potenziellen Energie . . . . .	32
4.1.3	Exergie der gesamten Energie eines Systems . . . . .	33
4.2	Exergiestrom des Wärmestroms . . . . .	33

4.3	Exergie eines Stoffstroms . . . . .	33
4.4	Exergiebilanz für das offene System mit Irreversibilitäten . . . . .	33
4.5	Exergetischer Wirkungsgrad . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Thermodynamische Eigenschaften von Stoffen</b>	<b>36</b>
5.1	$p, v, T$ -Zustandsfläche . . . . .	36
5.2	Ideale Gase . . . . .	37
5.2.1	Reinstoffe . . . . .	37
5.2.2	Gemische idealer Gase . . . . .	38
5.3	Reale Gase . . . . .	40
5.4	Inkompressible Flüssigkeiten . . . . .	40
5.5	Wasserdampf . . . . .	41
5.6	Feuchte Luft als Mischung idealer Gase . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Anwendung der Hauptsätze auf ideale Gase</b>	<b>45</b>
6.1	Zustandsänderungen idealer Gase im $p, v$ -Diagramm . . . . .	45
6.1.1	Isochore Zustandsänderung . . . . .	45
6.1.2	Isobare Zustandsänderung . . . . .	46
6.1.3	Isotherme Zustandsänderung . . . . .	46
6.1.4	Isentrope Zustandsänderung . . . . .	47
6.1.5	Polytrope Zustandsänderung . . . . .	48
6.2	Vergleich zwischen $p, v$ -Diagramm und $T, s$ -Diagramm . . . . .	49
6.3	Kreisprozesse im $p, v$ - und $T, s$ -Diagramm . . . . .	50
<b>7</b>	<b>Thermodynamik der VKM</b>	<b>53</b>
7.1	Motorvergleichsprozesse . . . . .	53
7.2	Anwendung des 1. Hauptsatzes auf offene Systeme und stationäre Fließprozesse .	54
7.2.1	Die technische Arbeit bei Strömungsprozessen . . . . .	54
7.2.2	Übersicht über wichtige technische Komponenten . . . . .	56
7.2.3	Komponenten zur Druckänderung (adiabat) . . . . .	57
7.2.4	Komponenten der Wärmeübertragung . . . . .	57
7.3	Gasturbinenprozess . . . . .	58
<b>8</b>	<b>Thermodynamik der Wärmekraftmaschine</b>	<b>60</b>
8.1	Rankine Cycle . . . . .	60
8.1.1	Einfacher Rankine Cycle . . . . .	60
8.1.2	$T, s$ -Diagramm und $h, s$ -Diagramm . . . . .	61
8.2	Optimierungsmaßnahmen für den Rankine Cycle . . . . .	62
8.2.1	Auswirkungen des unteren und oberen Prozessdrucks . . . . .	62
8.2.2	Überkritischer Prozess . . . . .	62
8.2.3	Zwischenüberhitzung . . . . .	63
8.2.4	Speisewasservorwärmung . . . . .	63
8.2.5	Kraft-Wärme-Kopplung . . . . .	64
8.2.6	Reale Kraftwerke: . . . . .	64
8.3	Organic Rankine Cycle . . . . .	65

<b>9</b>	<b>Thermodynamik des Heizen und Kühlen</b>	<b>66</b>
9.1	Wärmepumpe und Kältemaschine . . . . .	66
9.1.1	Wärmepumpe . . . . .	66
9.1.2	Kältemaschine . . . . .	67
9.2	Klimaanlagen . . . . .	68
9.2.1	Das Enthalpie,Wasserbeladungs-Diagramm: $h^*, X$ -Diagramm . . . . .	68
9.2.2	Zustandsänderungen im $h^*, X$ -Diagramm . . . . .	70
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>72</b>

# Vorwort

Nach vielen Jahren des Zweifels über die Herausgabe eines vollumfänglichen Skriptes, haben mich im letzten Jahr verschiedene Argumente zum Umdenken bewegt. Auf Grund der eng getakteten Stundenpläne an einer Fachhochschule und auf Grund des Angebots von berufsbegleitenden Studiengängen erscheint es sinnvoll, ein Skript zur Verfügung zu stellen, das es den Studierenden ermöglicht, sich selbstständig die Vorlesungsinhalte anzueignen. Daher wurde das im Jahr 2017/2018 erstmalig erstellte Skript für die Lehrveranstaltung *Thermodynamik* im B.Sc. Studiengang Mechatronik der Fachhochschule Vorarlberg für den Jahrgang 2019/2020 noch einmal komplett überarbeitet und für den Jahrgang 2020/2021 sowie den Jahrgang 2021/2022 noch einmal leicht angepasst. Gemeinsam mit einem der vielen Standardwerke der Thermodynamik (einige sind im Literaturverzeichnis angegeben [1–7]) sollten die Studierenden mit diesem Skript in der Lage sein, die wichtigsten Grundlagen, Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge der Technischen Thermodynamik zu erfassen, zu verstehen und anzuwenden. Das vorliegende Skript wird ergänzt durch das Übungsskript *Übungen zur Lehrveranstaltung Thermodynamik*, in dem sich auf dem Stoff aufbauend Übungsaufgaben sowie Hausaufgaben für die Klausurvorbereitung befinden.

Drei Personen meines Forschungszentrums möchte ich an dieser Stelle besonders danken: Herr Dr. Peter Kepplinger hatte im Sommersemester 2017 die Idee einer vorlesungsbegleitenden Übersicht der wichtigsten Begriffe und Diagramme. Dieses Skript lieferte die ersten Impulse für das nun vorliegende und deutlich erweiterte Skript. Herr Gerhard Huber hat das Skript Korrektur gelesen und wichtige Impulse hinsichtlich Verständlichkeit und Konsistenz geben. Frau Helena Gössler möchte ich für die vielen Diagramme und Illustrationen danken, die sie für mich umgesetzt hat.

Einige weitere Illustrationen und Grafiken wurden dem Werk von Moran et al. [8] entnommen, die dankenswerterweise vom Verlag für den Zweck eines auf diesem Werk basierenden Unterrichts zur Verfügung gestellt wurden.

Eine Weitergabe des Skriptes an Dritte ist hiermit ausdrücklich untersagt.

Im Wintersemester 2021 wurde dieses Skriptum von den Lehrbeauftragten für den neuen Studiengang Umwelt und Technik (insbesondere Herr Dr.-Ing. Elias Eder) angepasst und dient somit nun übergreifend für die Bachelorstudiengänge Mechatronik sowie Umwelt und Technik.

*Prof. (FH) Dr.-Ing. Markus Preißinger*

Dornbirn, am 21.09.2022

# 1 Einführung und Grundlagen

## 1.1 Was ist Thermodynamik?

Die Thermodynamik ist eine grundlagenorientierte Wissenschaft, die sich mit den grundlegenden Eigenschaften von *Energie*, deren Erscheinungsformen und deren Umwandlung beschäftigt. Die Thermodynamik kann daher auch als *allgemeine Energielehre/Energiethorie* bezeichnet werden.

Da die beiden Hauptgrößen der Thermodynamik, die *Energie* und die *Entropie* nicht direkt gemessen werden können, beschäftigt sich die Thermodynamik zudem mit messbaren Größen der Materie (z.B. Temperatur, Druck, ...) und leitet dabei das energetische und entropische Verhalten von Materie ab. Die Thermodynamik kann daher zusätzlich als *allgemeine Materialtheorie* bezeichnet werden.

Die Energietechnik und die Verfahrenstechnik profitieren somit gleichermaßen von den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik.

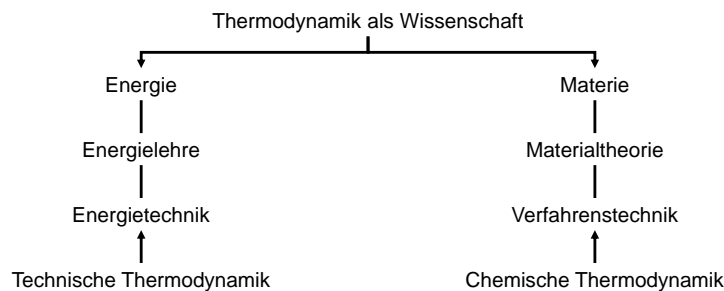


Abbildung 1.1: Thermodynamik als Wissenschaft

**Hinweis 1:** Der Schwerpunkt unseres Moduls ist die phänomenologische *Technische Thermodynamik (TTD)*, welche vereinfacht annimmt, dass sich Systeme bzw. Teilsysteme als Phase mit örtlich unabhängigen Zustandsgrößen beschreiben lassen. Somit entfallen die Differentiale nach dem Ort und es ergeben sich stark vereinfachte Bilanzgleichungen. Diese Art der thermodynamischen Betrachtung hat ihren Ursprung Anfang des 19. Jahrhunderts, als sich Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler erstmalig mit Kraft- und Arbeitsmaschinen beschäftigt haben. Damals suchte man Wege, mit wenig makroskopischen Systemgrößen (z.B. Druck, Temperatur, ...) einen zugrundeliegenden Prozess zu beschreiben. Mit dieser vereinfachten ortsunabhängigen Betrachtungsweise gelang es, die Funktionsweise technischer Systeme zu beleuchten und letztendlich mittels einer thermodynamischen Betrachtung zu verstehen.

**Hinweis 2:** Die *TTD* ist zudem eher dem Bereich der Energiethorie statt der Materialtheorie zuzuordnen. Unser Ziel ist es daher, thermodynamische Vorgänge in technischen Prozessen

zu beschreiben und zu bewerten. Die stärker materialorientierte Chemische Thermodynamik (CTD) wird nur am Rande erwähnt.

### Take-home messages

- ⇒ Die Thermodynamik ist eine allgemeine Energielehre aber auch eine Materiallehre.
- ⇒ Die Thermodynamik liefert wichtige Erkenntnisse für die Energietechnik und die Verfahrenstechnik.
- ⇒ Die beiden Hauptgrößen der Thermodynamik, die Energie und die Entropie können nicht gemessen werden.
- ⇒ Unser Modul geht von der vereinfachten Annahme aus, dass Systeme als Phase mit örtlich unabhängigen Zustandsgrößen beschrieben werden können.

### Lernziele

Die Studierenden können die Thermodynamik innerhalb der Ingenieurwissenschaften einordnen. Sie wissen, dass die Technische Thermodynamik ein vereinfachter Ansatz der Betrachtung thermodynamischer Systeme ist.

## 1.2 System und Systemgrenzen

Ein *thermodynamisches System* ist ein zweckmäßig definierter Raum, welcher durch eine *Systemgrenze* von der *Umgebung* abgetrennt ist. Die Systemgrenze kann dabei willkürlich gewählt werden. Eine geschickte Wahl der Systemgrenze kann dazu führen, dass komplexe Probleme sich in einfache Systeme unterteilen lassen (z.B. wenn in einem Teilsystem bei geschickter Wahl der Systemgrenze die Temperatur konstant bleibt).

Zudem können Systeme unterschiedlich eingeteilt werden. Die am häufigsten verwendete Einteilung in der Thermodynamik basiert auf der Fähigkeit von Systemen, Energie über die Systemgrenze zu übertragen bzw. Stoffe auszutauschen. Es werden dabei *offene*, *geschlossene* und *isolierte (abgeschlossene)* Systeme unterschieden.



Abbildung 1.2: Offenes System mit der Möglichkeit der Energieübertragung und des Stoffaustausches (Beispiel: Schwimmbecken)

Sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften innerhalb des Systems konstant, so handelt es sich um ein *homogenes* System. Ansonsten spricht man von einem *heterogenen* System. Bei heterogenen Systemen können sich die Eigenschaften des Systems kontinuierlich ändern (z.B. konstante Temperaturverteilung) oder sprunghaft (z.B. Phasenänderung von gasförmig auf flüssig).



Abbildung 1.3: Geschlossenes System mit der Möglichkeit der Energieübertragung aber ohne Möglichkeit des Stoffaustausches (Beispiel: Handwärmer)



Abbildung 1.4: Isoliertes (abgeschlossenes) System ohne Möglichkeit der Energieübertragung und des Stoffaustausches (Beispiel: idealisierte Thermoskanne)

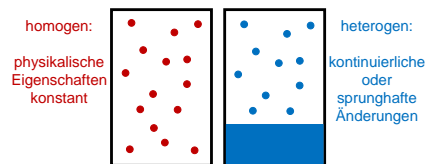


Abbildung 1.5: Homogenes System (links) und heterogenes System (rechts)

### Take-home messages

- ⇒ Die Systemgrenze, die das System von der Umgebung trennt, kann willkürlich gewählt werden
- ⇒ Wird die Systemgrenze zweckmäßig definiert, so können sich Probleme vereinfachen
- ⇒ Es gibt offene, geschlossene und abgeschlossene/isolierte Systeme; die Unterscheidung basiert auf der Eigenschaft des Energie- und/oder Stoffaustausches.
- ⇒ Es gibt homogene und heterogene Systeme; bei heterogenen Systemen können sich die Eigenschaften kontinuierlich oder sprunghaft ändern.

### Lernziele

Die Studierenden können die unterschiedlichen Arten von Systemen unterscheiden und können sich zweckmäßig Systemgrenzen definieren.



## 1.3 Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

### 1.3.1 Zustandsgrößen

Zur Beschreibung eines Systems und dessen Eigenschaften werden sogenannte Zustandsgleichungen verwendet. Man unterscheidet *extensive*, *intensive* und *spezifische Zustandsgrößen*. Extensive Zustandsgrößen sind dabei abhängig von der Größe des Systems, wobei bei einer gedachten Teilung des Systems die Summe der Zustandsgrößen der Teilsysteme gleich der Zustandsgröße des Gesamtsystems ist. Bei intensiven Zustandsgrößen ist die Zustandsgröße im Teilsystem gleich der Zustandsgröße im Gesamtsystem.

$$Z = Z_A + Z_B + Z_C + \dots \quad (\text{für extensive ZG}) \quad (1.1)$$

$$Z = Z_A = Z_B = Z_C = \dots \quad (\text{für intensive ZG}) \quad (1.2)$$

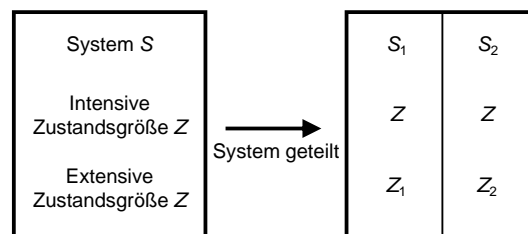


Abbildung 1.6: Zustandsgröße bei Teilung eines Systems

Bereits an dieser Stelle sollen die wichtigsten Zustandsgrößen der TTD mit ihren üblichen Einheiten genannt werden. Einige der Zustandsgrößen sind dabei bereits aus der Schule/dem täglichen Leben bekannt, andere werden im Laufe der Vorlesung eingeführt und definiert.

- Bekannte Zustandsgrößen
  - $T$ : (Absolute) Temperatur (in K)
  - $\vartheta$ : Temperatur (in  $^{\circ}C$ )
  - $p$ : Druck (in Pa oder bar)  $10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ bar}$
  - $V$ : Volumen (in  $\text{m}^3$ )
- (Noch) unbekannte Zustandsgrößen
  - $H$ : Enthalpie (in kJ)
  - $S$ : Entropie (in kJ/K)
  - $U$ : Innere Energie (in kJ)

Manche extensive Zustandsgrößen können in spezifische Zustandsgrößen umgewandelt werden, in dem man durch eine *Systemgröße* (z.B. Masse, Molmenge, Volumen) dividiert. Spezifische Zustandsgrößen werden klein geschrieben:

$$z = Z/m \quad (1.3)$$

Durch den Bezug auf eine Systemgröße wird die extensive Zustandsgröße  $Z$  zu einer intensiven Zustandsgröße  $z$ . Häufig verwendete intensive Zustandsgrößen sind die bisher kennengelernten extensiven Zustandsgrößen bezogen auf die Masse des Systems.

- Wichtige intensive Zustandsgrößen sind demnach:
  - $v$ : Spezifisches Volumen (in  $\text{m}^3/\text{kg}$ )
  - $h$ : Spezifische Enthalpie (in  $\text{kJ}/\text{kg}$ )
  - $s$ : Spezifische Entropie (in  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ )
  - $u$ : Spezifische innere Energie (in  $\text{kJ}/\text{kg}$ )

### 1.3.2 Zustandsgleichungen

Um ein System vollständig zu charakterisieren, werden für einfache Systeme (z.B. homogenes, reines Gas) lediglich zwei voneinander unabhängige intensive Zustandsgrößen benötigt. Der formelmäßige Zusammenhang (Materialgesetz) nennt sich *Zustandsgleichung*:

$$z = f(x, y) \quad (1.4)$$

Steht  $z$  für die Temperatur in einem System, so spricht man von einer thermischen Zustandsgleichung. Die wohl bekannteste (und einfachste) thermische Zustandsgleichung ist das ideale Gasgesetz in seinen drei Formen:

$$T = T(p, v_m) = \frac{p \cdot v_m}{R} \quad (1.5)$$

$$p = p(T, v_m) = \frac{T \cdot R}{v_m} \quad (1.6)$$

$$v_m = v_m(T, p) = \frac{T \cdot R}{p} \quad (1.7)$$

Hier ist zu beachten, dass das ideale Gasgesetz in den Gleichungen 1.5, 1.6 und 1.7 mit dem molaren Volumen  $v_m$  und über die allgemeine Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  definiert wurde. Für ein spezifisches Gas (z.B. Helium (He)) mit einem absoluten Volumen  $V$  ergibt sich:

$$p \cdot V = m \cdot R_{\text{He}} \cdot T \quad (1.8)$$

Indem durch die Masse des Gases dividiert wird, kann das ideale Gasgesetz auch über das spezifische Volumen und die spezifische Gaskonstante ausgedrückt werden:

$$p \cdot v = R_{\text{He}} \cdot T \quad (1.9)$$

mit

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.10)$$

**Hinweis zu Gleichung 1.8: wie fast immer in der TTD ist die absolute Temperatur in K und nicht die Temperatur in °C einzusetzen.**

### 1.3.3 0. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Zustandsgröße *Temperatur* nimmt eine besondere Stellung in der Thermodynamik ein, weil der Mensch durch das Wärmeempfinden des Körpers eine Temperatur qualitativ einschätzen kann. Das Wärmeempfinden des Menschen führt daher direkt auf den *0. Hauptsatz der Thermodynamik* [1]:

Zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem Dritten stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

Oder formelmäßig dargestellt:

$$T_A = T_B \wedge T_A = T_C \Rightarrow T_B = T_C \quad (1.11)$$

## 1.4 Zustandsänderungen und Prozesse

Wirkt auf einen thermodynamischen Zustand (1) ein äußerer Einfluss in dessen Folge sich eine oder mehrere Zustandsgröße verändern und sich der Zustand (2) ergibt, so spricht man von einer *Zustandsänderung (ZAE)*.

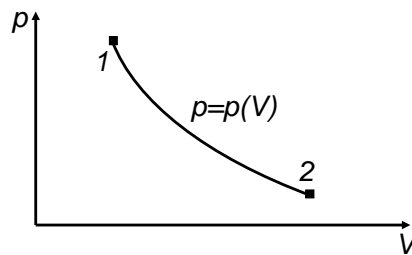


Abbildung 1.7: Expansion eines Gases vom Zustand 1 zum Zustand 2 als Beispiel für eine beliebige Zustandsänderung in einem  $pV$ -Diagramm

In Anlehnung an die Einführung der Zustandsgrößen, gibt es auch Zustandsänderungen die allgemein bekannt sind und solche, die erst während der Vorlesung eingeführt werden.

- Bekannte Zustandsänderungen
  - isotherme ZAE:  $T = \text{const.}$
  - isobare ZAE:  $p = \text{const.}$
  - isochore ZAE:  $v = \text{const.}$
- (Noch) unbekannte Zustandsgrößen
  - isenthalpe ZAE:  $h = \text{const.}$
  - isentrope ZAE:  $s = \text{const.}$

Reihen sich mehrere Zustandsänderungen aneinander, so spricht man von einem *Prozess*. Ein Spezialfall ist dabei der Kreisprozess, ein Prozess aus beliebig vielen Zustandsänderungen an deren Ende wieder der Anfangszustand erreicht wird, d.h. alle Zustandsgrößen am Ende des Kreisprozesses entsprechen den Zustandsgrößen zu Beginn des Kreisprozesses:

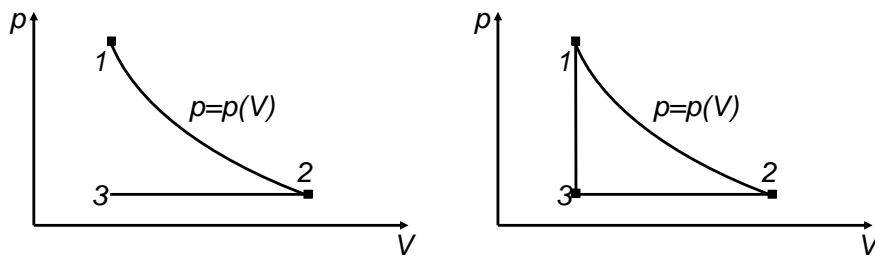


Abbildung 1.8: Prozess bestehend aus isothermer und isobarer Zustandsänderungen (links) sowie Kreisprozess bestehend aus isothermer, isobarer und isochorer Zustandsänderungen (rechts)

$$\oint Z = 0 \quad (1.12)$$

### Take-home messages

- ⇒ Thermodynamische Zustände und Systeme lassen sich über Zustandsgrößen beschreiben; dabei werden extensive, intensive und spezifische Zustandsgrößen unterschieden
- ⇒ Zustandsänderungen treten in Folge äußerer Einflüsse auf und ergeben nacheinander geschaltet thermodynamische Prozesse.
- ⇒ Der thermodynamische Kreisprozess ist ein wichtiger Sonderfall, bei dem am Ende alle Zustandsgrößen ihren Ausgangswert erreichen.
- ⇒ Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt das thermische Gleichgewicht von Systemen.

### Lernziele

Die Studierenden können die Begriffe Zustandsgröße, Zustandsgleichung und Prozess erläutern und kennen die unterschiedlichen Arten von Zustandsgrößen. Zudem ist ihnen der Sonderfall des Kreisprozesses bekannt und sie kennen die Relevanz des 0. Hauptsatzes der Thermodynamik.

# 2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

## 2.1 Formulierung durch Postulate

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik wird häufig als *Energieerhaltungssatz* bezeichnet, da er das physikalische Gesetz der Erhaltung der Energie in einer Energiebilanzgleichung darstellt. Der 1. Hauptsatz umfasst drei Postulate [1]:

1. Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße  $E$ .
2. Die Energie eines Systems kann sich nur durch Energietransport (Verrichten von Arbeit, Übergang von Wärme, Transport von Materie) über die Systemgrenze hinweg ändern.
3. Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, sie unterliegt damit einem Erhaltungssatz.

Ähnlich zum 0. Hauptsatz der Thermodynamik kann der 1. Hauptsatz der Thermodynamik nicht bewiesen werden, es handelt sich lediglich um Postulate, die bisher nicht widerlegt werden konnten.

## 2.2 Energieformen

Um den ersten Hauptsatz der Thermodynamik als Bilanzgleichung zu formulieren, benötigt man zunächst ein Verständnis der verschiedenen Energieformen. Herwig et al. [7] haben hierfür eine Aufteilung nach Abbildung 2.1 vorgenommen.

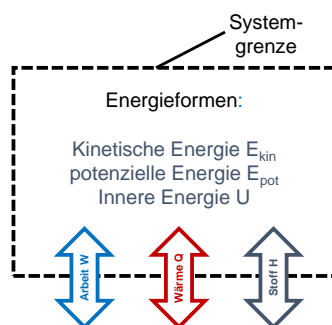


Abbildung 2.1: Energieformen nach Herwig [7]

Die Energie innerhalb eines Systems kann demnach als kinetische Energie, potenzielle Energie oder innere Energie vorkommen. Über die Systemgrenze kann Energie zu- oder abgeführt werden, in dem Arbeit verrichtet wird, Wärme übertragen wird oder es zu einer Stoffübertragung kommt. Eine erste Formulierung des ersten Hauptsatzes zwischen dem Zustand 1 und 2 wäre demnach:

$$E_2 - E_1 = E_{\text{kin},2} - E_{\text{kin},1} + E_{\text{pot},2} - E_{\text{pot},1} + U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12} + H_{12} \quad (2.1)$$

Im folgenden wird auf die einzelnen Terme genauer eingegangen.

### 2.2.1 Kinetische und potenzielle Energie

Die potenzielle Energie wird durch die räumliche Anordnung von Körper und Umgebung hervorgerufen (z.B. Schneekugel auf einem Berg). Die kinetische Energie eines Körpers tritt in Folge einer relativen Bewegung zum System auf (z.B. Schneekugel, der den Berg hinunter rollt). Die Formeln hierzu sollten aus der Physik bzw. der Mechanik bekannt sein:

$$E_{\text{pot}} = mgz \quad (2.2)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.3)$$

Die Summe aus potenzieller Energie und kinetischer Energie wird meist als äußere Energie bezeichnet:

$$E_{\text{a}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} \quad (2.4)$$

**Hinweis:** Die Änderung der äußeren Energien wird in der TTD meist vernachlässigt, da sich die Geschwindigkeit bzw. die Höhe von thermodynamischen Systemen im Regelfall nicht ändert (ein Kraftwerk „bewegt“ sich nicht).

### 2.2.2 Innere Energie

Zusätzlich zur kinetischen und zur potenziellen Energie hat jeder Körper eine innere Energie  $U$ . Auf molekularer Ebene ist die innere Energie  $U$  die Summe aus intramolekularen und intermolekularen Energien. Diese Summe wird mit einer einzigen extensiven Zustandsgröße  $U$  beschrieben. Auf makroskopischer Ebene kann man die innere Energie daher als Differenz von Gesamtenergie und äußeren Energien (kinetische/potenzielle Energie) sehen:

$$U := E - E_{\text{a}} = E - E_{\text{kin}} - E_{\text{pot}} \quad (2.5)$$

Die spezifische innere Energie ( $u = U/m$ ) hängt dabei von der Temperatur und dem spezifischen Volumen des Systems ab. Sie kann daher mittels zwei unabhängigen intensiven Zustandsgrößen beschrieben werden. Es ergibt sich die kalorische Zustandsgleichung

$$u = u(T, v). \quad (2.6)$$

Die kalorische Zustandsgleichung ist dabei ähnlich aufgebaut wie die bereits bekannte thermische Zustandsgleichung  $p = p(T, v)$  aus Gleichung 1.6. Die spezifische innere Energie kann als Zustandsfunktion ebenfalls als vollständiges Integral dargestellt werden:

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv \quad (2.7)$$

Die partielle Ableitung

$$c_v(T) := \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (2.8)$$

wird als isochore spezifische Wärmekapazität bezeichnet.

Für ein ideales Gas hängt die spezifische innere Energie lediglich von der Temperatur, nicht aber vom spezifischen Volumen ab und es ergibt sich für die Zustandsänderung von Zustand 1 zu Zustand 2:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v \, dT = c_v \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.9)$$

Das zweite Gleichheitszeichen setzt dabei voraus, dass sich die Stoffkonstante  $c_v$  (isochore Wärmekapazität) nicht mit der Temperatur ändert. Diese Vereinfachung kann häufig - aber nicht immer - angenommen werden (es ist stets zu beurteilen, mit welcher Genauigkeit man die Änderung der inneren Energie berechnen will bzw. muss). Gleichung 2.9 gilt natürlich auch allgemein für isochore Zustandsänderungen (vgl. hierzu noch einmal Gleichung 2.7).

### 2.2.3 Arbeit und Wärme

Im Gegensatz zur inneren Energie treten die Energieformen *Arbeit* ( $W$ ) und *Wärme* ( $Q$ ) beim Übergang über die Systemgrenzen auf. Es handelt sich daher um *Prozessgrößen* und nicht um Zustandsgrößen, d.h. ein System (z.B. ein Körper) hat in einem gewissen Zustand zwar eine innere Energie (oder eine Temperatur, einen Druck, ...), nicht jedoch eine „Wärme“ oder eine „Arbeit“. Diese Energieformen treten nur auf, wenn der Körper mit der Umgebung oder einem anderen System interagiert (z.B. wenn er erhitzt wird). Daher gibt es thermodynamisch gesehen auch keinen „Wärmespeicher“, sondern nur einen thermischen Energiespeicher (wobei in der Umgangssprache der Begriff „Wärmespeicher“ häufig verwendet wird).

Es ist zudem wichtig zu erkennen, dass eine Prozessgröße stets wegababhängig ist, eine Zustandsgröße ist jedoch wegunabhängig. Das bedeutet, dass eine Zustandsgröße nur vom Anfangspunkt 1 und vom Endpunkt 2 abhängt, eine Prozessgröße jedoch auch vom Weg von 1 nach 2. Für die differentielle Änderung verwenden wir daher in der Regel das Differenzial  $dZ$  für eine Zustandsgröße  $Z$  und das Symbol  $\delta P$  für eine Prozessgröße  $P$ . Nähere Informationen können dem Anhang A.2 bei Herwig et al. [7] entnommen werden.

#### Arbeit

Aus der Schulphysik bekannt ist die Aussage „Leistung ist Arbeit pro Zeit“, mathematisch formuliert gilt daher:

$$P(t) = \frac{dW(t)}{dt} \quad (2.10)$$

$$W_{12} = \int_1^2 P(t) \, dt \quad (2.11)$$

Zudem kennt man aus der Mechanik die Definition der Arbeit über das Produkt aus einer von außen auf das System wirkenden Kraft  $\vec{F}$  und der zugehörigen Verschiebung des Angriffspunktes  $d\vec{s}$ , wonach sich ergibt:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (2.12)$$

$$W_{12} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (2.13)$$

In der Thermodynamik sind insbesondere drei Arbeiten relevant, die *Volumenänderungsarbeit*  $W_v$ , die *Technische Arbeit*  $W_t$  sowie die *Reibungsarbeit*  $W_r$ . Diese werden daher in den nächsten Absätzen noch genauer erläutert.

### Volumenänderungsarbeit

In der Thermodynamik wird häufig das Volumen eines Systems verändert, wobei die hierfür benötigte Arbeit als Volumenänderungsarbeit bezeichnet wird. Ein Beispiel hierfür der in Abbildung 2.2 dargestellte Kolben, der sich reibungsfrei in axialer Richtung in einem Zylinder bewegt und damit das Volumen im Zylinder verringert bzw. vergrößert. Die Volumenänderungsarbeit für dieses System kann aus den Kräften bestimmt werden, die auf den Kolben wirken:

$$\delta W = \vec{F} d\vec{s} = -pA d\vec{s} = pA \frac{d\vec{V}}{A} = -p d\vec{V} \quad (2.14)$$

$$W_{v,12} = - \int_1^2 p dV \quad (2.15)$$

**Hinweis:** Die Vorzeichenregel ist hier systemimmanent, d.h. wenn das System Arbeit aufnimmt, ergibt sich eine positive Volumenänderungsarbeit, wenn das System Arbeit abgibt, eine negative.

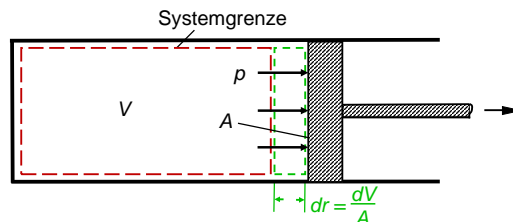


Abbildung 2.2: Reibungsfrei gelagerter Kolben in einem Zylinder

Für reale Systeme wird zuweilen statt der Volumenänderungsarbeit die *Nutzarbeit* benötigt, nämlich dann, wenn sich das System in einer Umgebung mit einem gewissen Umgebungsdruck  $p_u$  befindet. In diesem Fall muss die Gleichung 2.15 erweitert werden da nur ein Teil der Volumenänderungsarbeit, nämlich die eben genannte Nutzarbeit zur Verfügung steht:

$$W_{n,12} = - \int_1^2 (p - p_u) dV = W_{v,12} + p_u \cdot (V_2 - V_1) \quad (2.16)$$

Der zweite Term in Gleichung 2.16 nennt sich auch Verschiebearbeit (gegen die Umgebung).



## Technische Arbeit

Die technische Arbeit  $W_t$  wird in den Lehrbüchern unterschiedlich eingeführt. An dieser Stelle sollen zunächst zwei Beschreibungen der technischen Arbeit aus Lehrbüchern zitiert werden.

Treten [...] an der Systemoberfläche Schubspannungen in sich bewegenden Systemteilen auf (z.B. Torsionsschubspannungen in einer sich drehenden Welle), so werden durch diese flächenbezogene Oberflächenkräfte Arbeiten pro Zeiteinheit geleistet. Man nennt diese Arbeiten technische Arbeiten [...] [2].

Die technische Arbeit an offenen Systemen wird durch technische Apparate verrichtet, die im System bewegliche Bauteile besitzen und über eine mechanische oder elektrische Verbindung durch die Systemgrenze zur Umgebung oder zu angrenzenden Systemen verfügen [7].

Anhand dieser Definitionen ist ersichtlich, dass es unterschiedliche Methoden gibt, die technische Arbeit zu beschreiben. An dieser Stelle sollen daher nur einige leicht verständliche Aspekte der technischen Arbeit aufgelistet werden; insbesondere werden Aspekte genannt, die die technische Arbeit von der Volumenänderungsarbeit unterscheidet.

- Die technische Arbeit ist meist mit rotierenden technischen Apparaten verbunden (z.B. Pumpen, Kompressoren, Turbinen).
- Diese Apparate haben eine mechanische oder elektrische Verbindung über die Systemgrenze.
- Die technische Arbeit ist nicht mit einer Volumenänderung des Gesamtsystems verbunden. Z.B. wird der Druck eines Gases in einem Kompressor zwar erhöht, das Volumen des Kompressors ändert sich dabei aber nicht (daran erkennt man wieder einmal, wie wichtig die Wahl der Systemgrenze ist).

Die Anwendung sowie eine weiterführende Betrachtung der technischen Arbeit erfolgt in Kapitel 7.2.

## Reibungsarbeit

Für reibungsbehaftete Vorgänge tritt die Reibungsarbeit auf. Diese kann in Sonderfällen explizit berechnet werden (z.B. über einen Reibungskoeffizienten in der Mechanik), meist ist es in der TTD ausreichend zu wissen, dass es diese Arbeit gibt:

$$W_{r,12} \tag{2.17}$$

Die Reibungsarbeit wird in einigen Übungsaufgaben eine Rolle spielen und auch bei der Anwendung des  $T, s$ -Diagramms in Kapitel 6.2 wird noch einmal explizit auf die Reibungsarbeit eingegangen.

### Weitere Arten von Arbeit

Meist werden in Lehrbüchern neben den genannten drei genannten noch weitere Arbeiten erwähnt, z.B.:

1. Wellenarbeit
2. elektrische Arbeit
3. Verformungsarbeit

Diese Arbeiten können natürlich grundsätzlich auftreten, sie sind in unserer Vorlesung jedoch meist vernachlässigbar (Verformungsarbeit) oder können als Sonderform der technischen Arbeit (Wellenarbeit) bzw. als Sonderform der im folgenden Kapitel eingeführten *Wärme* (elektrische Arbeit einer Heizspirale) gesehen werden. Daher soll an dieser Stelle auf eine eingehende Betrachtung verzichtet werden.

### Wärme und Wärmestrom

Eine weitere Möglichkeit dem System Energie über die Systemgrenze hinweg zu- oder abzuführen, ist die Übertragung von Wärme. Die Wärme in einem geschlossenen System ist dabei der Teil der Energieänderung, welcher nicht als Arbeit oder Materiestrom übertragen wurde. Somit ergibt sich:

$$Q_{12} = E_2 - E_1 - W_{12} = U_2 - U_1 + E_{a,2} - E_{a,1} - W_{12} \quad (2.18)$$

Interessiert man sich für die übertragene Wärmemenge pro Zeiteinheit, so ergibt sich der Wärmestrom:

$$\dot{Q} = \frac{dQ_{12}}{dt} \quad (2.19)$$

Ein Sonderfall ist die adiabate Zustandsänderung, bei der keine Wärme zu- oder abgeführt wird, d.h.  $Q_{12} = 0$ . Ein *adiabates System* ist somit ein System, dessen Systemgrenzen vollständig isoliert sind.

Da die Erfahrung zeigt, dass Wärme nur über eine Systemgrenze übertragen werden kann, wenn zwischen dem System und der Umgebung eine Temperaturdifferenz vorhanden ist, kann Wärme wie folgt definiert werden [1]:

Wärme ist Energie, die allein auf Grund eines Temperaturunterschieds zwischen einem System und seiner Umgebung (oder zwischen zwei Systemen) über die gemeinsame Systemgrenze übertragen wird.

Folgende Hinweise sind zu beachten:

**Hinweis 1:** Wärme geht stets von dem System mit der höheren thermodynamischen Temperatur zum System mit der geringeren thermodynamischen Temperatur

**Hinweis 2:** Wärme kann nicht direkt gemessen werden sondern muss nach der Messung von Sekundärgrößen (z.B. dem Temperaturunterschied) berechnet werden.

## Enthalpie

Die Enthalpie  $H$  ist eine Hilfsgröße in der Thermodynamik, die insbesondere bei offenen Systemen ihre Bedeutung hat und die die Energieänderung auf Grund eines Stofftransportes beschreibt. An dieser Stelle soll die Enthalpie analog zur inneren Energie (vgl. Kapitel 2.2.2 formelmäßig eingeführt werden, eine nähere Herleitung befindet sich in Kapitel 2.3.2.

$$H = U + pV = m \cdot u + m \cdot pv \quad (2.20)$$

Die spezifische Enthalpie ( $h = H/m$ ) hängt dabei vom Druck und dem spezifischen Volumen bzw. von der Temperatur und dem Druck ab. Sie kann daher mittels zwei unabhängigen intensiven Zustandsgrößen beschrieben werden. Daher wird sie analog zu Gleichung 2.6 als kalorische Zustandsgleichung bezeichnet.

$$h = h(T, p). \quad (2.21)$$

Analog zur spezifischen inneren Energie (Gleichung 2.7) kann auch die spezifische Enthalpie als Zustandsfunktion durch ein vollständiges Integral dargestellt werden:

$$dh = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T dp \quad (2.22)$$

Die partielle Ableitung

$$c_p(T) := \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \quad (2.23)$$

wird als isobare spezifische Wärmekapazität bezeichnet.

Für Flüssigkeiten und Festkörper kann man die Druckabhängigkeit der Enthalpie meist vernachlässigen und es ergibt sich für die Zustandsänderung von Zustand 1 zu Zustand 2:

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p dT = c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.24)$$

Das zweite Gleichheitszeichen setzt dabei wiederum voraus, dass sich die Stoffkonstante  $c_p$  (isobare Wärmekapazität) nicht mit der Temperatur ändert. Diese Vereinfachung kann häufig - aber nicht immer - angenommen werden (es ist stets zu beurteilen, mit welcher Genauigkeit man die Änderung der spezifischen Enthalpie berechnen will bzw. muss). Gleichung gilt natürlich auch allgemein für isobare Zustandänderungen (vgl. hierzu noch einmal Gleichung 2.22).

Es ist zu beachten, dass die (spezifische) isobare Wärmekapazität  $c_p$  über das ideale Gasgesetz mit der (spezifischen) isochoren Wärmekapazität  $c_v$  und der spezifischen Gaskonstante  $R$  eines Stoffes in folgendem Zusammenhang steht:

$$c_p = c_v + R \quad (2.25)$$

## 2.3 Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik als Energiebilanzgleichungen

Die Postulate aus Kapitel 2.1 können mit den unterschiedlichen Energieformen aus Kapitel 2.2 in mathematische Formulierungen des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik in Form von Ener-

giebilanzgleichungen überführt werden. Eine erste vereinfachte Energiebilanzgleichung wurde bereits in Gleichung 2.1 dargestellt, es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, die Energiebilanzgleichungen für unterschiedlich geartete Systeme separat zu formulieren.

### 2.3.1 Energiebilanzgleichung für geschlossene Systeme

In einem geschlossenen System kann sich die Energie durch Zu- oder Abfuhr von Wärme bzw. Arbeit ändern. Somit gilt

$$E_2 - E_1 = U_2 - U_1 + E_{a,2} - E_{a,1} = Q_{12} + W_{12} \quad (2.26)$$

mit

$$W_{12} = \sum_i W_{i,12} \quad (2.27)$$

Die Änderung der äußeren Energie beinhaltet hier sowohl die kinetische als auch die potenzielle Energie nach Gleichung 2.3 und Gleichung 2.2. Bei geschlossenen Systemen (z.B. der bereits erwähnte Zylinder mit Kolben aus Abbildung 2.2) vernachlässigen wir jedoch meist die äußeren Energien und als einzige Arbeit tritt die Volumenänderungsarbeit auf. Somit ergibt sich:

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{v,12} \quad (2.28)$$

Bei bekannten Messgrößen  $p$  und  $T$  kann damit die Wärmemenge berechnet werden:

$$Q_{12} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) + \int_1^2 p \, dV \quad (2.29)$$

### 2.3.2 Energiebilanzgleichung für offene Systeme

Zusätzlich zur Zu- und Abfuhr von Energie mittels Wärme und Arbeit kann in einem offenen System Energie auch über Materie übertragen werden (Stoffaustausch). Die zu- oder abgeführte Materie hat dabei eine innere Energie sowie eine Energie auf Grund des Produkts  $pv$ , die manchmal als spezifische Strömungsenergie bezeichnet wird.

$$E_2 - E_1 = U_2 - U_1 + E_{a,2} - E_{a,1} = Q_{12} + W_{12} + \Delta m \cdot (u + pv) \quad (2.30)$$

wiederum mit

$$W_{12} = \sum_i W_{i,12} \quad (2.31)$$

Aus Gleichung 2.32 ist ersichtlich, wieso wir in Gleichung 2.20 die Enthalpie als Summe aus spezifischer innerer Energie  $u$  und dem Produkt  $pv$  eingeführt haben. Werden nämlich mehrere Massen zugeführt (Index e für ein) bzw. abgeführt (Index a für aus) und die Definition der spezifischen Enthalpie verwendet, so ergibt sich:

$$E_2 - E_1 = U_2 - U_1 + E_{a,2} - E_{a,1} = Q_{12} + W_{12} - \left( \sum m_{i,a} \cdot h_{i,a} - \sum m_{i,e} \cdot h_{i,e} \right) \quad (2.32)$$

Gehen wir nun von einem ruhenden, reibungsfreien offenen System mit konstantem Volumen aus, so verbleibt lediglich eine mögliche technische Arbeit und es ergibt sich die vereinfachte Form:

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{t,12} - m \cdot (h_2 - h_1) \quad (2.33)$$

### 2.3.3 Energiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse

In der TTD werden häufig Maschinen und Prozesse eingesetzt, die zeitlich konstant von nur einem Stoff durchströmt werden, d.h. die Masse an einströmender Materie entspricht stets der Masse an ausströmender Materie. Zudem bleibt auch die innere Energie der Materie in der Maschine bzw. im Prozess konstant, da sich ja der Ein- und Austrittszustand über die Zeit nicht ändert. Diese Art der Zustandsänderung nennt sich *Stationärer Fließprozess*, wobei die differentielle Form von Gleichung 2.32 zunächst die allgemeine Energiebilanz eines stationären Fließprozesses angibt:

$$\frac{dU}{dt} + \frac{dE_a}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} - \frac{dH}{dt} \quad (2.34)$$

mit

$$\frac{dW}{dt} = \sum_i \frac{dW_i}{dt} \quad (2.35)$$

Da die innere Energie zeitunabhängig und die Ableitung der (technischen) Arbeit nach der Zeit die (technische) Leistung ergibt, schreibt man für den stationären Fließprozess ohne Änderung äußerer Energien:

$$\dot{Q}_{12} + P_{t,12} = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (2.36)$$

#### Take-home messages

- ⇒ Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist ein *Energieerhaltungssatz*.
- ⇒ Die Postulate des 1. Hauptsatzes können in der Natur beobachtet werden.
- ⇒ In der Technischen Thermodynamik unterscheiden wir zwischen unterschiedlichen Energieformen, so z.B. äußere Energie, innere Energie, Arbeit und Wärme
- ⇒ Die innere Energie eines Systems ist wie die äußere Energie eine Zustandsgröße und kann dem System in jedem Zustand zugewiesen werden.
- ⇒ Wärme und Arbeit sind Prozessgrößen, die nur beim Übergang über die Systemgrenzen auftreten.
- ⇒ Ein Wärmestrom hat stets die Richtung von hoher thermodynamischer Temperatur zur geringeren thermodynamischen Temperatur.
- ⇒ Die spezifische Enthalpie ist eine Zustandsgröße, die sich insbesondere bei offenen Systemen und stationären Fließprozessen als zweckmäßig erweist.

- ⇒ Es gibt eine isobare und eine isochore Wärmekapazität die über die Gaskonstante ineinander überführt werden können.
- ⇒ Die Postulate des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik zusammen mit der mathematischen Formulierung der unterschiedlichen Energieformen liefern die Basis für die Energiebilanzgleichungen.
- ⇒ Es ist zweckmäßig, die Energiebilanzgleichungen separat für geschlossene Systeme, offene Systeme und stationäre Fließprozesse aufzustellen.
- ⇒ Je nach Anwendungsfall treten einige Energieformen nicht auf oder können in den Energiebilanzgleichungen vernachlässigt werden.

### **Lernziele**

Die Studierenden haben die Grundidee des ersten Hauptsatzes verstanden und wissen, dass es sich um einen Erhaltungssatz handelt. Die Studierenden können sämtliche in der Technischen Thermodynamik relevanten Energieformen erklären und für jeden Anwendungsfall erläutern, ob diese auftreten oder nicht. Die Studierenden können die Energiebilanzgleichung für geschlossene Systeme, offene Systeme und stationäre Fließprozesse aufstellen und anwenden.

# 3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Um die Postulate des 1. Hauptsatzes darzustellen, haben wir in Kapitel 2.1 die Energie als Zustandsgröße eingeführt. Diese Herangehensweise werden wir nun auch für den 2. Hauptsatz der Thermodynamik verwenden. Der 2. Hauptsatz beschäftigt sich ganz allgemein mit der Umkehrbarkeit von Prozessen. Die Umkehrbarkeit von Prozessen hat in der Energietechnik eine entscheidende Bedeutung, weil darauf aufbauend stets erläutert werden kann, wie gut ein Prozess bestenfalls funktionieren kann. Eine wichtige Größe hierbei ist die thermodynamische Temperatur. Die Postulate des 2. Hauptsatzes, die Entropie als Zustandsgröße, Entropiebilanzen und die thermodynamische Temperatur sind Bestandteil dieses Kapitels.

## 3.1 Entropie und Entropiebilanzen

Vermutlich hat jeder schon einmal eine Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik gehört (im Physik-Unterricht oder im normalen Leben) bzw. hat den 2. Hauptsatz der Thermodynamik schon einmal erlebt. Einige beispielhafte Formulierung bzw. Erfahrungswerte sind:

- Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel, d.h. kein Prozess kann vollständig rückgängig gemacht werden.
- Es gibt kein Perpetuum Mobile zweiter Art, d.h. (siehe [9]): *Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.*
- Die Unordnung im Kinderzimmer oder der WG-Küche nimmt immer zu und niemals ab.

### 3.1.1 Die Formulierung des 2. Hauptsatzes durch Postulate

Die Postulate des 2. Hauptsatzes können wie folgt formuliert werden:

1. Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße  $S$ , die Entropie.
2. Die Entropie eines Systems kann sich über die Systemgrenzen (Wärmeübertragung, Materietransport) und durch Entropieerzeugung im Inneren (irreversible Prozesse) ändern.
3. Mit jedem Wärmestrom  $\dot{Q}$  wird stets ein Entropiestrom  $\dot{S}_Q = \dot{Q}/T$  übertragen.
4. Die im Inneren erzeugte Entropie durch irreversible Prozesse ist immer positiv.

Der Entropiestrom hat dabei die Einheit W/K, die Entropie hat die Einheit J/K und die spezifische Entropie  $s = S/m$  hat die Einheit J/kgK.

### 3.1.2 Entropiebilanzgleichung für ein geschlossenes System

Betrachten wir noch einmal die Verbindung des 1. Hauptsatzes mit dem jetzt postulierten 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Der erste Hauptsatz war eine Energiebilanzgleichung, aus der hervorging, dass für die Gesamtenergie eines Systems ein Erhaltungssatz gilt. Beim zweiten Hauptsatz handelt es sich um eine Entropiebilanzgleichung, für die auf Grund der Postulate im Fall eines geschlossenen Systems gilt:

$$S_2 - S_1 = S_{Q,12} + S_{\text{irr},12} = \frac{Q_{12}}{T_{m,12}} + S_{\text{irr},12} \quad (3.1)$$

Es gibt also eine Entropieänderung auf Grund der übertragenen Wärmemenge und eine Entropieänderung auf Grund der Entropieerzeugung im Inneren. Da die thermodynamische Mitteltemperatur  $T_{m,12}$  immer größer 0 ist, folgt die Entropieerzeugung dem Vorzeichen der Wärmemenge. Die Entropieänderung auf Grund von irreversiblen Prozessen ist hingegen immer positiv. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist daher kein Erhaltungssatz, da lediglich für den Grenzfall eines reversiblen Prozesses gilt:  $S_{\text{irr},12} = 0$ .

**Hinweis** Im Vergleich zum Energietransport in Form von Wärme ist der Energietransport in Form von Arbeit **nicht** mit einer Entropieänderung verbunden.

### 3.1.3 Entropiebilanzgleichung eines offenen Systems

Für offene Systeme gehen wir analog zu der Energiebilanzgleichung in 2.3.2 vor, d.h. wir berücksichtigen in der Bilanzgleichung zusätzlichen die zu- bzw. abgeführte Materie. Damit ergibt sich folgende Entropiebilanzgleichung:

$$S_2 - S_1 = \sum_{\text{ein}} m_e s_e - \sum_{\text{aus}} m_a s_a + S_{Q,12} + S_{\text{irr},12} \quad (3.2)$$

Wir sehen jetzt, dass für ein offenes System durchaus der Fall einer negativen Entropieänderung auftreten kann. Hierzu muss jedoch mehr Entropie über eine Masse abgeführt werden als Entropie über eine Masse zugeführt wird. Diese Entropie wird aber an ein zweites System abgeführt, weswegen in Summe die Entropieänderung wieder größer wird. Es ist also nur eine Frage nach der Bilanzgrenze, die Entropie im Universum nimmt stetig zu.

### 3.1.4 Entropiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse

Der stationäre Fließprozess ist lediglich der Sonderfall eines offenen Systems in dem alle Größen nach der Zeit abgeleitet werden, die gesamte Entropieänderung aber unabhängig von der Zeit ist ( $dS/dt = 0$ ).

$$0 = \sum_{\text{ein}} \dot{m}_e s_e - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_a s_a + \dot{S}_{Q,12} + \dot{S}_{\text{irr},12} \quad (3.3)$$



### 3.1.5 Unterschied 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik am Beispiel Kraftwerk

Betrachten wir nun ein Beispiel, in dem die Unterschiede zwischen dem 1. und 2. Hauptsatz gut dargestellt werden und das noch einmal zeigt, dass es unmöglich ist, Wärme komplett in Arbeit zu wandeln (Perpetuum Mobile 2. Art).

Angenommen wir hätten ein System, in das ein Wärmestrom hineingeht, welcher vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden soll (siehe Abb. 3.1). Mit diesem System hätten wir das effizienteste Kraftwerk der Welt erfunden. Zudem würden wir mit hoher Wahrscheinlichkeit den Nobelpreis in Physik für die Widerlegung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik erhalten und genau das wollen wir uns jetzt genauer anschauen. Wir gehen zunächst vom Kraftwerk in Abbildung 3.1 aus.

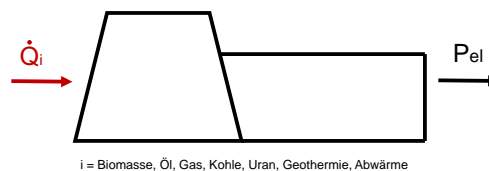


Abbildung 3.1: Darstellung eines Kraftwerks für die Umwandlung von Wärme in elektrische Energie

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik besagt zunächst

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_i - P_{el}. \quad (3.4)$$

Betrachten wir einen stationären Betriebspunkt für den  $\frac{dU}{dt} = 0$  gilt, ergibt sich direkt:

$$P_{el} = \dot{Q}_i \quad (3.5)$$

Es kommt also nicht zu einer Verletzung des 1. Hauptsatzes, vielmehr wäre es uns auf Basis des 1. Hauptsatzes möglich, so eine Anlage zu bauen. Der 2. Hauptsatz besagt jedoch folgendes:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr} \quad (3.6)$$

Auch hier betrachten wir einen stationären Betriebspunkt mit  $\frac{dS}{dt} = 0$  und es ergibt sich:

$$\dot{S}_{irr} = -\dot{S}_Q = -\frac{\dot{Q}_i}{T} \quad (3.7)$$

Wir haben aber gelernt, dass die irreversible Entropieänderung eines Systems immer positiv sein muss. Dies ist aber nicht möglich, da sowohl der Wärmestrom  $\dot{Q}_i$  als auch die thermodynamische Temperatur größer 0 sind. Somit muss es einen weiteren Energiestrom geben, der Entropie aus dem System abführt, was entweder durch Wärme- oder Materieabfuhr geschehen kann. Da wir einen Materietransport ausschließen, muss es also einen Abwärmestrom  $\dot{Q}_{ab}$  geben. Dieser ist in der aktualisierten Abbildung 3.2 dargestellt.

Mit der Einführung eines Abwärmestroms ergibt sich folgender Gleichungssatz:

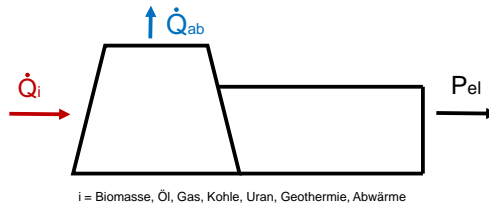


Abbildung 3.2: Darstellung eines Kraftwerks für die Umwandlung von Wärme in elektrische Energie

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_i - \dot{Q}_{ab} - P_{el} \quad (3.8)$$

$$P_{el} = \dot{Q}_i - \dot{Q}_{ab} \quad (3.9)$$

Der erste Hauptsatz ist also weiterhin erfüllt. Der 2. Hauptsatz lautet jetzt:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{Q,i} - \dot{S}_{Q,ab} + \dot{S}_{irr} \quad (3.10)$$

$$\dot{S}_{irr} = -\dot{S}_{Q,i} + \dot{S}_{Q,ab} = -\frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \frac{\dot{Q}_{ab}}{T_{ab}} \quad (3.11)$$

Es muss daher gelten, dass

$$\frac{\dot{Q}_{ab}}{T_{ab}} > \frac{\dot{Q}_i}{T_i}. \quad (3.12)$$

Da wir aus dem ersten Hauptsatz bereits wissen, dass  $\dot{Q}_{ab} < \dot{Q}_i$  ist, muss für den Wärmestrom auch gelten  $T_{ab} < T_i$ . Wir brauchen also einen Wärmestrom auf geringem Temperaturniveau (Abwärmestrom, Kühlturm Kraftwerk).

## 3.2 Die Entropie als Zustandsgröße

### 3.2.1 Die Entropie reiner Stoffe

Die Entropie spielt in der Thermodynamik eine ähnlich wichtige Rolle wie die innere Energie. Sie ist wie die innere Energie nicht direkt messbar, sondern muss über zwei voneinander unabhängige Zustandsgrößen bestimmt werden:

$$s = s(T, p) = s(T, v) \quad (3.13)$$

Ohne spezielle Herleitung sollen an dieser Stelle die zwei wichtigen und häufig verwendeten  $Tds$ -Gleichungen eingeführt werden:

$$Tds = du + pdv = dh - vdp \quad (3.14)$$

Diese Gleichungen sind insbesondere wichtig, wenn die Entropieänderung idealer Gase berechnet werden soll. Hierzu setzen wir  $du = c_v^{iG}(T)dT$  und  $p/T = R/v$ :

$$ds^{iG} = \frac{c_v^{iG}(T)}{T} dT + \frac{R}{v} dv \quad (3.15)$$

Für die Zustandsänderung von 1 nach 2 unter der Annahme einer konstanten Wärmekapazität ergibt sich demnach:

$$s_2 - s_1 = c_v^{iG} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3.16)$$

### 3.2.2 Fundamentalgleichungen

Wir haben gesehen, dass sich die Entropie als eine Funktion der inneren Energie und des spezifischen Volumens schreiben lässt:

$$s = s(u, v) \quad (3.17)$$

Das ist einerseits ungewöhnlich, weil wir mit  $u$  eine Variable haben, die nicht messbar ist. Andererseits ist die Gleichung eine Zustandsgleichung der besonderen Art, weil sie alle Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems vereint. Sie ergibt sich nämlich aus der Kombination von drei Zustandsgleichungen:

1. thermische Zustandsgleichung:  $p = p(T, v)$
2. kalorische Zustandsgleichung (über  $u$ ):  $u = u(T, v)$
3. kalorische Zustandsgleichung (über  $h$ ):  $h = h(T, p)$
4. Entropie-Zustandsgleichung  $s = s(T, v)$

Gleichungen, die diesen Aufbau (Satz von drei Zustandsgrößen  $s, u, v$ ) haben, nennt man *Fundamentalgleichung*. Man kann Fundamentalgleichungen auch mittels leicht messbarer unabhängiger Variablen  $T, v$  und  $T, p$  darstellen und erhält die spezifische *Helmholtz-Funktion* (oder spezifische freie Energie)

$$f := u - Ts = f(T, v) \quad (3.18)$$

bzw. die spezifische Gibbs-Funktion (oder spezifische freie Enthalpie)

$$g := h - Ts = g(T, p). \quad (3.19)$$

## 3.3 Anwendungen des 2. Hauptsatzes

### 3.3.1 Die Irreversibilität des Wärmeübergangs

Die irreversiblen Entropieänderungen während eines Wärmeübergangs sind ein bedeutender Vorgang in der Energietechnik. Die Verbindung mit der vorherrschenden Temperatur ist dabei besonders wichtig. Betrachten wir daher zunächst den Temperatúrausgleich zwischen zwei Systemen, die nach außen hin isoliert sind, untereinander aber Wärme übertragen können (Abb. 3.3).

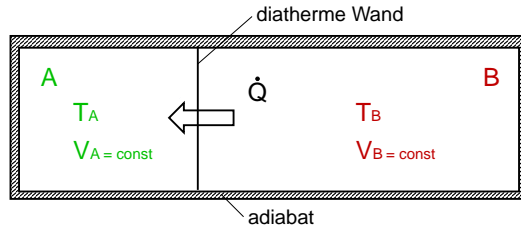


Abbildung 3.3: Wärmeübergang zwischen zwei nach außen adiabaten Systemen A und B

Für die Einzelsysteme A und B gilt jeweils, dass die irreversible Entropieänderung im Inneren des Systems 0 ist, d.h.  $\dot{S}_{\text{irr}}^A = \dot{S}_{\text{irr}}^B = 0$ . Durch die Wärmeaufnahme bzw. -abgabe gibt es aber eine Entropieänderung, d.h.:

$$\frac{dS_A}{dt} = \dot{S}_Q^A(t) = \frac{\dot{Q}_A}{T_A} \quad (3.20)$$

$$\frac{dS_B}{dt} = \dot{S}_Q^B(t) = \frac{\dot{Q}_B}{T_B} \quad (3.21)$$

Da der Wärmestrom des Teilsystems B betragsmäßig der Wärmestrom des Teilsystems A ist (B hat einen negativen Wärmestrom, A einen positiven Wärmestrom) gilt für das Gesamtsystem:

$$\dot{S}_{\text{irr}} = \sum_i \dot{S}_Q^i(t) = \frac{\dot{Q}}{T_A} - \frac{\dot{Q}}{T_B} = \dot{Q} \cdot \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \quad (3.22)$$

Wärme wird also stets vom System höherer Temperatur zum System geringere Temperatur übertragen. Das zeigt noch einmal die Wichtigkeit der thermodynamischen Temperatur.

### 3.3.2 Carnot-Wirkungsgrad

Betrachten wir wiederum eine kontinuierlich arbeitende und vollständig reversible Wärmekraftmaschine, die Nutzarbeit aus Wärme generiert (3.4).

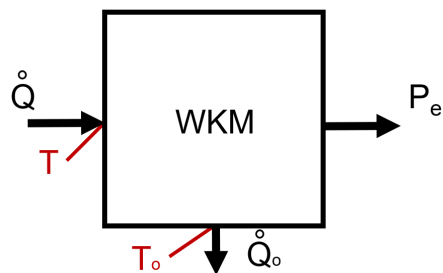


Abbildung 3.4: Prinzip einer Wärmekraftmaschine

Die Leistungsbilanz gemäß des 1. Hauptsatzes ergibt:

$$0 = \dot{Q} - \dot{Q}_0 - P_{\text{el}} \quad (3.23)$$

Definieren wir jetzt einen Wirkungsgrad für solch eine Wärmekraftmaschine als den Quotienten zwischen Nutzen (elektrische Leistung) und Aufwand (zugeführter Wärmestrom), so ergibt sich:

$$\eta_{\text{th}} := \frac{P_{\text{el}}}{\dot{Q}} = 1 - \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}} \quad (3.24)$$

Den Abwärmestrom können wir jetzt aus dem 2. Hauptsatz berechnen:

$$\dot{Q}_0 = \frac{T_0 \cdot \dot{Q}}{T} + T_0 \cdot \dot{S}_{\text{irr}} \quad (3.25)$$

Setzen wir Gleichung 3.25 in Gleichung 3.24 ein, so ergibt sich der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine zu:

$$\eta_{\text{th}} = 1 - \frac{T_0}{T} - \frac{T_0 \dot{S}_{\text{irr}}}{\dot{Q}} \quad (3.26)$$

Letztlich ergibt sich unter der Annahme eines vollständig reversiblen Prozesses ( $\dot{S}_{\text{irr}} = 0$ ) der Carnot-Wirkungsgrad (Carnot-Faktor der Wärme) als maximal möglicher Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (3.27)$$

Dies ist eine zentrale Gleichung der Thermodynamik, die jeder Ingenieurin und jedem Ingenieur geläufig sein muss um frühzeitig erste Abschätzungen für die Funktionsweise einer Wärmekraftmaschine machen zu können.

**Hinweis 1:** Eine gute Daumenregel für den in der Realität erreichbaren Wirkungsgrad im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad ist  $\eta_{\text{th}} < 0,6 \cdot \eta_c$ .

**Hinweis 2:** Man kann einen Wirkungsgrad schön rechnen, wenn man die Temperatur  $T_0$  nach Belieben definiert.

**Hinweis 3:** Die Formel 3.27 gilt nur, wenn die Wärme auf einem konstanten Temperaturniveau zu- bzw. abgeführt wird.

Da die konstante Temperatur aus Hinweis 3 meist nicht gegeben ist (Vergleiche Gaskraftwerke, Geothermie, Solarthermie etc.), wird die thermodynamische Mitteltemperatur eingeführt als die mittlere Temperatur der Wärmezufuhr- bzw. -abfuhr, die sich aus dem zweiten Hauptsatz ergibt:

$$\dot{S}_{Q_{12}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\dot{Q}}{T} = \frac{\dot{Q}_{12}}{T_m} \quad (3.28)$$

$$T_m := \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{S}_{Q_{12}}} \quad (3.29)$$

Somit gilt für eine Wärmekraftmaschine bei nicht-isothermer Wärmezufuhr:

$$\eta_c(T_0, T_m) = 1 - \frac{T_0}{T_m} \quad (3.30)$$

Bitte beachten Sie, dass auch die Wärmeabfuhr nicht-isotherm erfolgen kann. In diesem Fall müsste auch für die Wärmeabfuhr die thermodynamische Mitteltemperatur bestimmt werden.

### Take-home messages

- ⇒ Der zweite Hauptsatz beschreibt die Umkehrbarkeit von Prozessen und ist in der Energietechnik von zentraler Bedeutung.
- ⇒ Bei jeder Wärmeübertragung wird auch ein Entropiestrom übertragen
- ⇒ Die irreversible Entropieänderung eines Systems ist immer positiv.
- ⇒ Die Entropieänderung in einem offenen System kann negativ sein, dann wird aber die Entropieänderung der Umgebung in noch höherem Maße positiv sein.
- ⇒ Die Entropie kann nicht gemessen werden, sie kann aber aus messbaren Größen berechnet werden.
- ⇒ Eine Fundamentalgleichung enthält alle Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems.
- ⇒ Auf Basis des 2. Hauptsatzes kann der maximal mögliche thermische Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine, der sogenannte Carnot-Wirkungsgrad, berechnet werden.

### Lernziele

Die Studierenden haben die Grundidee des zweiten Hauptsatzes verstanden und wissen, dass es kein Perpetuum Mobile zweiter Art gibt. Die Studierenden können die Entropieänderung von reinen Stoffen berechnen und wissen, dass Fundamentalgleichungen wichtig für die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines Systems sind. Die Studierenden verstehen die Aussage des Carnot-Wirkungsgrads.

# 4 Exergie und Anergie

Gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik wissen wir, dass Energie stets erhalten bleibt und nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden kann. Es ist jedoch nicht definiert, welche Energieformen sich überhaupt technisch ineinander umwandeln lassen. Ein Maß für die Umwandelbarkeit ist dabei die Reversibilität von Prozessen, die durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik charakterisiert ist.

Wie in diesem dargestellt, spielt die Temperatur des Bezugspunktes (Umgebung) eine wichtige Rolle im Hinblick auf die entstehende Entropie (Irreversibilität) bei der Wärmeübertragung sowie den Carnot-Wirkungsgrad. Da wir insbesondere in den Gleichungen 3.27 sowie 3.30 gesehen haben, dass immer nur ein Teil der Wärme in Arbeit und damit in elektrisch Energie umgewandelt werden kann, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Begriff der Energie weiter zu differenzieren, in technisch nutzbare und technisch nicht nutzbare Energie. Aus diesem Überlegungen heraus entstanden die Begriffe Exergie und Anergie. An dieser Stelle sei die Definition von Weigand et al. übernommen:

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

Exergie ist somit eine extensive Zustandsgröße, die die Reversibilität von Prozessen bewerten lässt und somit auf Schwächen in der Prozessführung hinweisen kann. Denn Exergie wird durch Irreversibilitäten stets vernichtet und in Anergie umgewandelt. Diese Umwandlung geht mit der Erzeugung von Entropie einher.

Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik lassen sich anhand der Definition von Exergie und Anergie sehr anschaulich erläutern. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik besagt demnach, dass die Summe aus Exergie und Anergie stets erhalten bleibt. Gemäß dem 2. Hauptsatz wird bei jedem irreversiblen Vorgang Exergie zerstört und in Anergie umgewandelt. Bei reversiblen Prozessen bleibt die Exergie erhalten. Anergie kann niemals in Exergie umgewandelt werden. Die Exergie als Zustandsgröße kann niemals negativ werden. Ist ein System mit der Umgebung im Gleichgewicht, dann ist dessen Exergie  $Ex = 0$ .

## 4.1 Exergie eines Systems

Die Exergie eines Systems ist der Energieanteil eines Systems, der sich durch einen reversiblen Prozess maximal in nutzbare Arbeit umwandeln lässt. Diese setzt sich zusammen aus der Exergie der inneren Energie, sowie aus der kinetischen und potentiellen Energie (die nur aus Exergie bestehen).

### 4.1.1 Exergie der inneren Energie

Wir betrachten zur Ermittlung dieser Exergie ein geschlossenes System. Die Exergie ist definiert als die maximale Nutzarbeit, die von diesem System verrichtet werden kann, während es ins thermische und mechanische Gleichgewicht mit der Umgebung gebracht wird. Wir wenden den ersten Hauptsatz auf dieses System an und erhalten

$$Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = U_{\text{u}} - U. \quad (4.1)$$

Damit die abgegebene Wärme keine Exergieanteile mehr enthält, wird diese bei der Umgebungstemperatur  $T_{\text{u}}$  abgegeben. Somit ergibt sich für die reversibel übertragene Wärme  $Q_{\text{rev}}$

$$Q_{\text{rev}} = T_{\text{u}} \cdot (S_{\text{u}} - S). \quad (4.2)$$

Die reversible Volumenänderungsarbeit  $W_{\text{ref}}$  enthält die Nutzarbeit und die Arbeit des Umgebungsdrucks. Für die Nutzarbeit ergibt sich

$$W_{\text{n}} = - \int (p - p_{\text{u}}) \cdot dV = W_{\text{rev}} + p_{\text{u}} \cdot (V_{\text{u}} - V) \quad (4.3)$$

und für die reversible Volumenänderungsarbeit damit

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{n}} - p_{\text{u}} \cdot (V_{\text{u}} - V). \quad (4.4)$$

Die Ausdrücke für  $Q_{\text{rev}}$  und  $W_{\text{rev}}$  werden in Gleichung 4.1 eingesetzt. Somit ergibt sich für die Nutzarbeit

$$W_{\text{n}} = U_{\text{u}} - U + p_{\text{u}} \cdot (V_{\text{u}} - V) - T_{\text{u}} \cdot (S_{\text{u}} - S). \quad (4.5)$$

Der Exergiegehalt der inneren Energie entspricht dem Potential, diese Nutzarbeit zu leisten, so erhält man schließlich

$$Ex_{\text{U}} = -W_{\text{n}} = U - U_{\text{u}} + p_{\text{u}} \cdot (V - V_{\text{u}}) - T_{\text{u}} \cdot (S - S_{\text{u}}). \quad (4.6)$$

### 4.1.2 Exergie der kinetischen und potenziellen Energie

Kinetische und potenzielle Energie sind jeweils vollständig in sämtliche anderen Energieformen umwandelbar und somit als Exergie anzusehen. Die Exergie der kinetischen Energie lautet somit

$$Ex_{\text{kin}} = m \frac{v^2}{2}. \quad (4.7)$$

Analog ist die Exergie der potenziellen Energie gemäß

$$Ex_{\text{pot}} = mgz \quad (4.8)$$

definiert.



### 4.1.3 Exergie der gesamten Energie eines Systems

Somit ergibt sich die Exergie der Systemenergie gemäß Gleichung 4.9 als die Summe der Exergien von innerer Energie, kinetischer und potenzieller Energie:

$$Ex_{\text{sys}} = (U - U_0) + p_0 \cdot (V - V_0) - T_0 \cdot (S - S_0) + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (4.9)$$

Es ist darauf zu achten, dass der Index 0 der Zustandsgrößen auf den Umgebungszustand hinweist. Durch Division der Exergie durch die Masse des betrachteten Systems ergibt sich die spezifische Exergie mit der Einheit J/kg.

$$ex_{\text{sys}} = (u - u_0) + p_0 \cdot (v - v_0) - T_0 \cdot (s - s_0) + \frac{v^2}{2} + g \cdot z \quad (4.10)$$

Die Exergieänderung eines Systems zwischen zwei Zuständen lässt sich folglich durch Auswertung von Gleichung 4.9 berechnen. Es ergibt sich

$$Ex_2 - Ex_1 = (U_2 - U_1) + p_0 \cdot (V_2 - V_1) - T_0 \cdot (S_2 - S_1) + \Delta E_{\text{kin},12} + \Delta E_{\text{pot},12}. \quad (4.11)$$

## 4.2 Exergiestrom des Wärmestroms

Die Exergie eines Wärmestroms ist der Anteil dieses Wärmestroms, der unter Mitwirkung der Umgebung maximal in nutzbare Arbeit umgewandelt werden kann. Wie wir bei den Betrachtungen zum Carnotprozess zeigen konnten, entspricht dieser Anteil dem Carnot-Wirkungsgrad. Somit ergibt sich die nutzbare Exergie eines Wärmestroms mit dem Carnotwirkungsgrad zwischen dem Temperaturniveau der Umgebung und dem Temperaturniveau, bei dem der Wärmestrom zugeführt wird, zu

$$\dot{Ex}_Q = \eta_c(T_u, T) \cdot \dot{Q} = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \cdot \dot{Q} \quad (4.12)$$

## 4.3 Exergie eines Stoffstroms

Der Exergiestrom eines Stoffstroms ergibt sich anhand von Gleichung 4.13:

$$\dot{Ex}_m = \dot{m} \cdot \left[ h - h_u - T_u \cdot (s - s_u) + \frac{1}{2} \cdot (v^2 - v_u^2) + g \cdot (z - z_u) \right] \quad (4.13)$$

## 4.4 Exergiebilanz für das offene System mit Irreversibilitäten

Die zeitabhängige Exergiebilanz des offenen Systems ergibt sich bei einem nicht reversiblen Prozess gemäß:

$$\frac{dEx_{\text{sys}}}{dt} = \dot{W} + \dot{Ex}_Q + \dot{m}_{\text{ein}} \cdot ex_{m,\text{ein}} - \dot{m}_{\text{aus}} \cdot ex_{m,\text{aus}} - \dot{Ex}_v \quad (4.14)$$

Darin bezeichnet  $\dot{E}x_v$  den Exergieverlust, der die Umwandlung von Exergie in Anergie aufgrund von Irreversibilitäten berücksichtigt. Dieser Term berechnet sich mit der irreversiblen Entropieproduktion zu

$$\dot{E}x_v = T_u \cdot \dot{S}_{\text{irr}} \geq 0. \quad (4.15)$$

Nachdem die irreversible Entropieproduktion niemals kleiner 0 sein kann, gilt dies ebenso für den Exergieverlust, der immer ein positives Vorzeichen hat. Für einen stationären Fließprozess folgt aus Gleichung 4.14

$$0 = \dot{W} + \dot{E}x_Q + \dot{m}(ex_{m,\text{ein}} - ex_{m,\text{aus}}) - \dot{E}x_v. \quad (4.16)$$

## 4.5 Exergetischer Wirkungsgrad

Im Gegensatz zum thermischen Wirkungsgrad eines Kraftwerks gibt der sogenannte exergetische Wirkungsgrad Aufschluss über die eigentliche Effizienz des Kraftwerks mit Bezug auf die maximale Effizienz, die mit den vorhandenen Temperaturreservoirs erreicht werden kann.

### Beispiel

Wie wichtig der Carnot-Wirkungsgrad aus Kapitel 3.3.2 sowie die Überlegungen hinsichtlich Exergie und Anergie sind, zeigt sich anschaulich mit der Beantwortung folgender Fragestellung:

**Frage:** Sie haben als Investor die Möglichkeit, in ein Solarturmkraftwerk in Spanien zu investieren, das bei einer Temperatur des Receivers von 1200 K und einer Umgebungstemperatur von 300 K einen Wirkungsgrad von 25 % erreicht. Oder aber Sie investieren in ein Geothermiekraftwerk nahe München mit einer Thermalwassertemperatur von 400 K, dessen thermischer Wirkungsgrad bei 15 % liegt (die Umgebungstemperatur beträgt ebenfalls 300 K).

**Lösungsansatz:** Natürlich ist der thermische Wirkungsgrad des Kraftwerks in Spanien deutlich höher, Sie wollen als gute Thermodynamikerin und guter Thermodynamiker aber in die Anlage investieren, die thermodynamisch am effizientesten arbeitet. Daher vergleichen Sie nicht die thermischen Wirkungsgrade der Anlagen sondern die produzierte Exergie im Vergleich zur maximalen Exergie des Systems. Oder anders ausgedrückt: Sie bilden den Quotienten aus thermischem Wirkungsgrad und Carnot-Wirkungsgrad.

**Lösung:** Der Carnot-Wirkungsgrad des Solarkraftwerkes beträgt  $\eta_{C,\text{solar}} = 75\%$ , der des Geothermiekraftwerkes beträgt  $\eta_{C,\text{Geothermie}} = 25\%$ . Vergleichen wir jetzt aber den exergetischen Wirkungsgrad, vereinfacht definiert als

$$\eta_{ex} = \frac{\eta_{th}}{\eta_C}, \quad (4.17)$$

so ergibt sich, dass der exergetische Wirkungsgrad des Solarkraftwerks bei ca. 33 % liegt, der des Geothermiekraftwerks aber bei 60 %. Somit haben die Ingenieurinnen und Ingenieure bei der Auslegung des Geothermiekraftwerks einen deutlich besseren Job gemacht, da ein höherer Anteil der verfügbaren Exergie wirklich umgesetzt wird.

### Take-home messages

- ⇒ Exergie bezeichnet im Allgemeinen den technisch nutzbaren Anteil einer Energieform.
- ⇒ Die Summe aus Exergie und Anergie ergibt die Energie und muss stets erhalten bleiben.
- ⇒ Bei jeder irreversiblen Zustandsänderung wird Exergie zerstört und in Anergie umgewandelt.
- ⇒ Die Betrachtung von Exergie und Anergie vereint die Aussagen des 1. und 2. Hauptsatzes, in dem die Umgebung von Prozessen mitberücksichtigt wird.
- ⇒ Der exergetische Wirkungsgrad beschreibt als das Verhältnis zwischen der thermischen Effizienz und dem Carnot-Wirkungsgrad eines Kraftwerks die tatsächliche Effizienz eines solchen und zeigt Irreversibilitäten auf.

### Lernziele

Die Studierenden haben das zugrundeliegende Konzept von Exergie und Anergie verstanden und können diese Begriffe im Kontext des 1. und 2. Hauptsatzes der Thermodynamik zuordnen. Sie können den exergetischen Wirkungsgrad von Wärmekraftprozessen berechnen und sind sich der Aussage dieses Parameters bewusst.

# 5 Thermodynamische Eigenschaften von Stoffen

Obwohl wir bereits in Kapitel 1.3.2 die vereinfachte Methode der Beschreibung eines Gases über das ideale Gasgesetz kennengelernt haben, wird an dieser Stelle noch einmal ein allgemeiner Überblick über die thermodynamischen Eigenschaften von Stoffen gegeben. Das ist nötig, da in vielen Prozessen statt des idealen ein reales Gasverhalten angenommen werden muss. In Wasserdampfprozessen, die wir in Kapitel 8 kennenlernen werden, tritt Wasser zudem in mehreren Aggregatzuständen (flüssig/dampfförmig) auf. In sogenannten Eisspeichern tritt Wasser in den Aggregatzuständen Eis/Flüssigkeit auf. Auch in Wärmepumpen und Kältemaschinen (Kapitel 9.1) treten Fluide in unterschiedlichen Aggregatzuständen auf und zuletzt benötigen wir bei der Auslegung von Klimanlagen in Kapitel 9.2 die Beschreibung von Luft und Wasserdampf als Gemisch zweier Stoffe.

## 5.1 $p, v, T$ -Zustandsfläche

Die Thermodynamik lehrt, dass ein Stoff abhängig von  $p, v, T$  in den Zuständen fest, flüssig und gasförmig vorliegen kann. Bei Wasser kennen wir diese Phänomene aus der Natur, weil bei gegebenem Druck von 1 bar die Zustände lediglich 100 K auseinander liegen. Bei anderen Stoffen (z.B. Stickstoff, Sauerstoff) müssen wir bei 1 bar zu deutlich geringeren Temperaturen, um auch die Flüssigphase zu erreichen. Der Zusammenhang kann in  $p, v, T$ -Zustandsflächen dargestellt werden (Abbildung 5.1).

Im  $p, v, T$ -Diagramm aus Abbildung 5.1 können die folgenden Bereiche bzw. Punkte genauer definiert werden:

- Gasphase: hohe Temperaturen/geringe Drücke
- Nassdampfgebiet: Gleichgewicht aus Gasphase/Dampfphase und Flüssigkeit (ZAE: verdampfen/sieden, verflüssigen/kondensieren)
- Flüssigkeit: deutlich erschwerte Kompressibilität im Vergleich zur Gasphase
- Schmelzgebiet: Übergang von Flüssigphase in Feststoff (ZAE: schmelzen, erstarren)
- Feststoffgebiet: geringe Temperaturen, hohe Drücke
- Sublimationsgebiet: Übergang von der Festphase in die Gasphase (ZAE: sublimieren, desublimieren)
- Siedelinie: Die Zustandslinie, bei der die gesamte Flüssigkeit Siedetemperatur erreicht hat, es aber noch nicht zur Bildung der ersten Gasblase gekommen ist

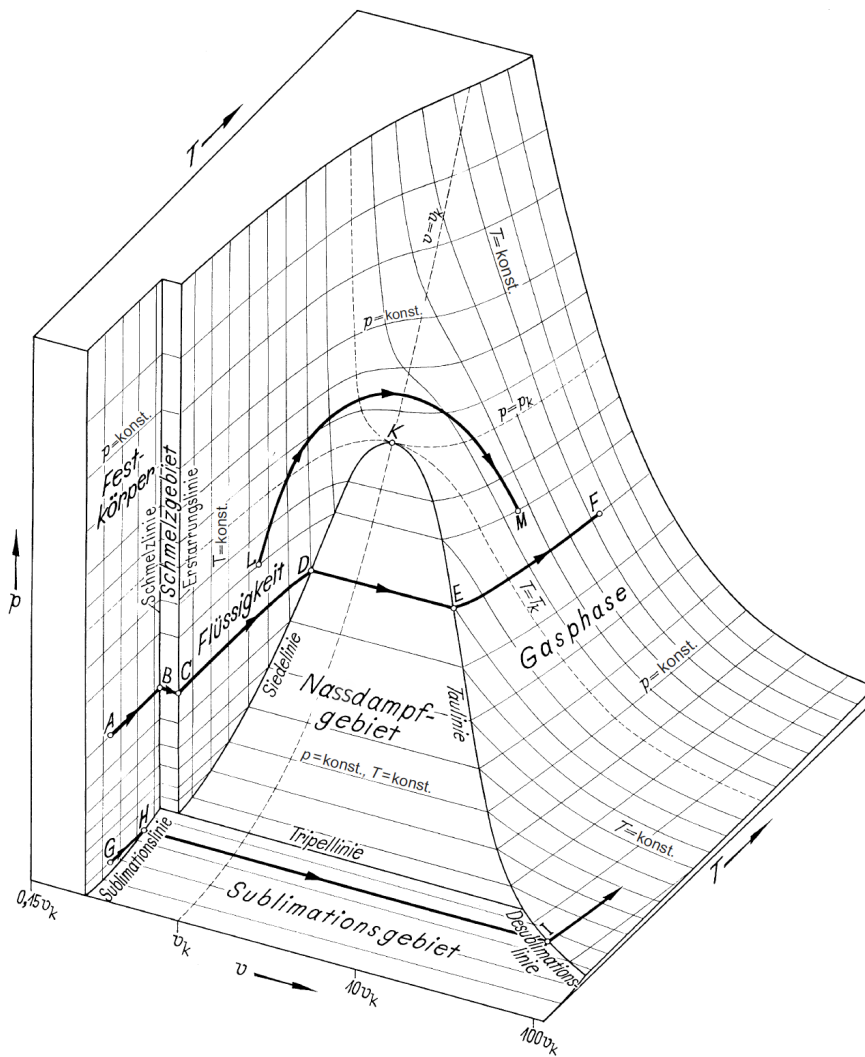


Abbildung 5.1:  $p, v, T$ -Fläche von CO<sub>2</sub> ( $v$  ist logarithmisch aufgetragen) [1]

- Taulinie: Die Zustandslinie, bei der die gesamte Gasphase die Tautemperatur erreicht hat, es aber noch nicht zur Bildung des ersten Flüssigtropfens gekommen ist
- Kritischer Punkt: Zustand, bei dem der Unterschied zwischen den Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Aggregatzustände verschwindet
- Tripelpunkt: Zustand, bei dem ein Stoff in allen drei Aggregatzuständen im Gleichgewicht koexistiert

## 5.2 Ideale Gase

### 5.2.1 Reinstoffe

Das ideale Gasgesetz für einen Reinstoff  $S$  kann in drei Varianten geschrieben werden, nämlich in der absoluten Schreibweise, der spezifischen und der molaren:

$$p \cdot V = m \cdot R_S \cdot T \quad (5.1)$$

$$p \cdot v = R_S \cdot T \quad (5.2)$$

$$p \cdot V = n \cdot R_{S,m} \cdot T \quad (5.3)$$

Mit  $R_S$  und  $R_{S,m}$  werden dabei die spezifische Gaskonstante bzw. die spezifische molare Gaskonstante bezeichnet. Die genannten Zustandsgleichungen sind genau dann gültig, wenn angenommen wird, dass es zwischen den Molekülen zu keiner Wechselwirkung kommt und dass sich die Moleküle wie Massepunkte ohne räumliche Ausdehnung charakterisieren lassen. Vereinfacht gesagt gilt das ideale Gasgesetz also in guter Näherung nur für Gase bei sehr geringer Dichte.

### 5.2.2 Gemische idealer Gase

Bisher haben wir lediglich Reinstoffe, nicht aber Gemische betrachtet. Jetzt wollen wir ebenso Gemische aus unterschiedlichen Stoffen und Komponenten betrachten. Wir wollen zudem die thermodynamischen Eigenschaften von Gemischen beschreiben. Diese hängen ab von den Eigenschaften der reinen Komponenten und vom Mengenverhältnis der Komponenten. Häufig sind Eigenschaften eine Art Mittelwert aus den Eigenschaften der Einzelkomponente gewichtet mit dem Anteil der Komponente. Es ist daher nötig, dass wir zunächst auf Größen zur Beschreibung von Gemischen eingehen.

**Molanteil:** Aus der Gesamtteilchenzahl (Gesamtmenge)

$$n = \sum_k n_k \quad (5.4)$$

kann durch Zählen der Molanteil bestimmt werden:

$$x_k = \frac{n_k}{n} \quad (5.5)$$

**Massenanteil:** Aus der Gesamtmasse kann durch wiegen der Massenanteil bestimmt werden:

$$y_k = \frac{m_k}{m} \quad (5.6)$$

**Mittlere molare Masse:** Die Umrechnung von Massenanteil und Molanteil erfolgt über die molare Masse der Einzelkomponenten

$$M_k = \frac{m_k}{n_k} \quad (5.7)$$

über die dann auch die mittlere molare Masse bestimmt werden kann:

$$\bar{M} = \sum_k x_k \cdot M_k \quad (5.8)$$

Tabelle 5.1: Molanteil und Massenanteil von Luft als idealem Gasgemisch

Komponente	Molanteil	Massenanteil
Stickstoff	0,7804	0,7546
Sauerstoff	0,2100	0,2321
Argon	0,0093	0,0128
Kohlenstoffdioxid	0,0003	0,0005
Sonstige	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$

**Beispiel Luft:** Die obigen Zusammenhänge führen bei Luft zu folgenden Werten:

**Partialdruck:** Den Partialdruck  $p_k$  kann man sich vorstellen als den Druck, den ein Manometer, das nur eine Komponente misst, anzeigen würde (siehe Abbildung 5.2).

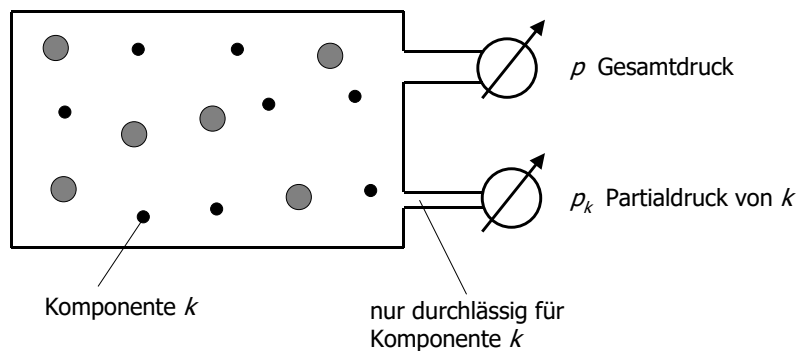


Abbildung 5.2: Graphische Darstellung des Partialdrucks

**Gesetz von Dalton:** Das Gesetz von Dalton besagt, dass der Gesamtdruck eines Gemisches idealer Gase gleich der Summe der Partialdrücke der Einzelgase ist:

$$\sum_k p_k = p \quad (5.9)$$

Mit dieser Gleichung kann dann auch das Idealgasgesetz für jede Komponente aufgestellt werden.

**Spezifische Größe des Gemisches:** Ein Gemisch kann auch über die spezifischen thermodynamischen Größen beschrieben werden, wobei alle bisher kennengelernten spezifischen Größen massenbezogen waren und wir daher mit dem Massenanteil gewichten müssen, z.B.:

$$h = \sum_k y_k \cdot h_k \quad (5.10)$$

Wichtig: diese Vorgehensweise gilt nicht für die Entropie, weil es hier zusätzlich die Mischungsentropie gibt!

## 5.3 Reale Gase

Werden Gase mit hoher Dichte betrachtet, so kann Gleichung 5.2 mit dem sogenannten Realgasfaktor  $Z$  erweitert werden:

$$pv = Z \cdot R_S T \quad (5.11)$$

Der Realgasfaktor ist dabei abhängig von Temperatur und Druck. Je tiefer die Temperatur und je höher der Druck, desto größer ist die Abweichung des realen Gases vom idealem Gas (siehe Abbildung 5.3)

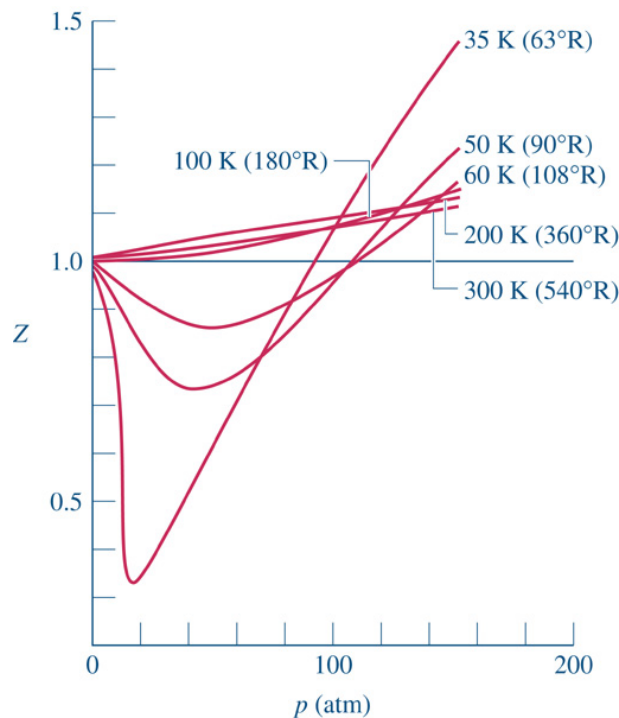


Abbildung 5.3: Realgasfaktor von Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [8]

Neben der Erweiterung des idealen Gasgesetzes über den Realgasfaktor, hat van der Waals bereits 1873 eine erweiterte thermische Zustandsgleichung eingeführt, die das Eigenvolumen der Moleküle sowie ihre Anziehungskräfte untereinander berücksichtigt. Da viele derzeit verwendete Zustandsgleichungen auf der van der Waals Gleichung basieren, soll diese zumindest genannt werden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R_S T \quad (5.12)$$

Die Parameter  $a$  und  $b$  sind dabei Stoffwerte die im Labor für jeden Stoff einzeln bestimmt werden müssen.

## 5.4 Inkompressible Flüssigkeiten

Bisher haben wir lediglich die Gasphase betrachtet und das ideale Gasgesetz als eine vereinfachte Beschreibung kennengelernt. Auch für die Beschreibung der Flüssigphase gibt es eine häufig



genutzte vereinfachte Beschreibung, nämlich das Modell der inkompressiblen Flüssigkeit. Bei dieser wird davon ausgegangen, dass gilt

$$v = \text{const.}, \quad (5.13)$$

d.h. das spezifische Volumen der Flüssigkeit ändern sich nicht mit dem Druck und der Temperatur. Bei konstanter Temperatur gilt diese Näherung über einen breiten Bereich an Drücken (bis zu mehreren MPa), bei konstantem Druck sollte die Temperaturdifferenz für die Annahme  $v = \text{const.}$  nicht größer als 20 K sein [1]. Aus den Fundamentalgleichungen kann abgeleitet werden, dass die isochore und die isobare Wärmekapazität für Flüssigkeiten identisch ist. Daher wird meist allgemein von der Wärmekapazität der Flüssigkeit gesprochen:

$$c_{\text{fl}} = c_v = c_p \quad (5.14)$$

## 5.5 Wasserdampf

Im Folgenden betrachten wir nun die Zustandsänderungen von Wasser in seinen drei Aggregatzuständen. Wir gehen von einem Eisblock aus und führen diesem isobar Wärme zu (Abbildung 5.4).

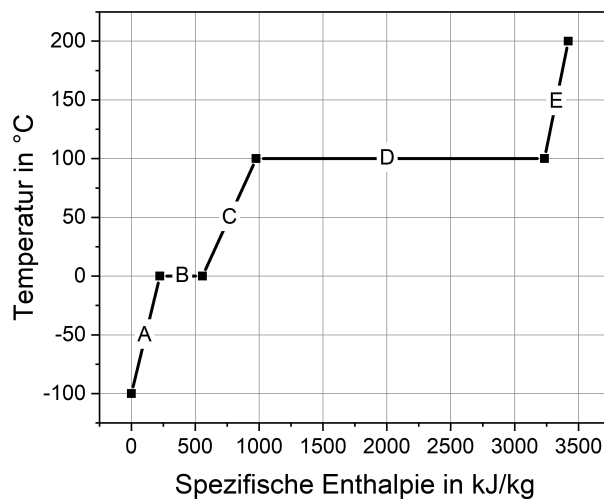


Abbildung 5.4: Temperaturänderungen bei Zugabe von Energie an einen Eisblock (isobar)

Es ergeben sich folgende Bereiche:

- A: Temperatur des Eisblocks nimmt zu
- B: Eis schmilzt, Temperatur bleibt konstant
- C: Temperatur des Wassers nimmt zu
- D: Wasser verdampft, Temperatur bleibt konstant
- E: Temperatur des Wasserdampfes steigt

Im Kapitel 8 wird insbesondere der Übergang von Wasser in die Dampfphase bedeutend sein. Daher betrachten wir diese Phasenänderung noch einmal genauer und nehmen zunächst an, dass sich Wasser bei 20°C in einem Zylinder ( $p=\text{const}=2\text{ bar}$ ) befindet. Durch Wärmezufuhr steigt die Temperatur der Flüssigkeit bis zur Siedtemperatur, das Wasser befindet sich nur auf der Siedelinie (Bezeichnung  $'$ ). Durch weitere Wärmezufuhr wird die Flüssigkeit nach und nach verdampft bis der letzte Flüssigtropfen verdampft ist. Die Gasphase befindet sich nur auf der Taulinie (Bezeichnung  $''$ ). Eine weitere Wärmezufuhr erhöht die Temperatur und gleichfalls das Volumen (das Gas dehnt sich aus).

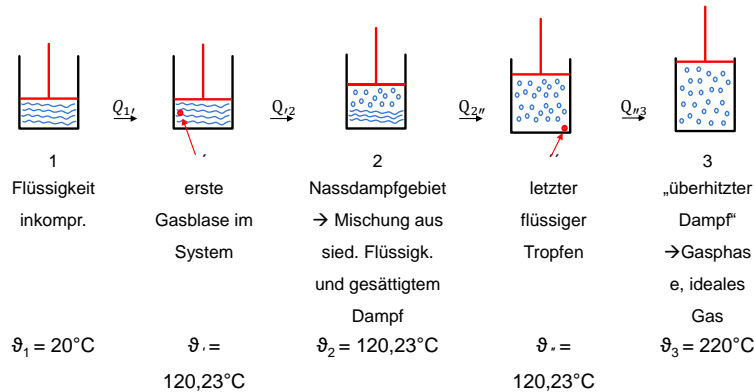


Abbildung 5.5: Zustandsänderungen bei Zugabe von Energie an Wasser in einem Zylinder; Druck: 2 bar

Im Zustand 2 ist die Temperatur und der Druck konstant. Der Zustand des Punktes 2 im Nassdampfgebiet kann also nur eindeutig beschrieben werden, wenn wir eine weitere Variable haben, nämlich den Dampfgehalt  $x$ . Dieser kann bestimmt werden über einen einfachen linearen Zusammenhang:

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{s - s'}{s'' - s'} \quad (5.15)$$

## 5.6 Feuchte Luft als Mischung idealer Gase

In der Klima- und Verfahrenstechnik sowie in der Meteorologie ist das Gemisch aus trockener Luft und Wasserdampf interessant. Diese sogenannte feuchte Luft wird in der Thermodynamik mit folgenden Annahmen beschrieben:

- Gase und auch Dampf werden als ideale Gase mit konstanter spezifischer Wärmekapazität behandelt.
- Flüssiges Wasser und Eis werden ebenfalls idealisiert (inkompressibel, konstante Wärmekapazität) behandelt.
- Gase sind nicht in Flüssigkeit gelöst.

Zur Beschreibung der feuchten Luft ist es wichtig zu wissen, dass trockene Luft je nach Temperatur und Druck nur eine bestimmte Menge an Wasserdampf aufnehmen kann. Die Aufnahmefähigkeit kann über den maximal möglichen Partialdruck  $p_d$  von Wasserdampf in Luft

beschrieben werden. Dieser sogenannte Sättigungsdampfdruck ergibt sich zum Beispiel bei einem Gesamtdruck von 1 bar und einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  zu  $p_s(20^\circ\text{C}) = 0,023$  bar. Liegt der Partialdruck von Wasser also unter dem Wert von 0,023 bar so liegt Wasser komplett dampfförmig vor.

Weitere wichtige Parameter sind die Wasserbeladung  $X$  und die relative Luftfeuchte  $\varphi$ .

$$X = \frac{m_W}{m_L} \quad (5.16)$$

$$\varphi = \frac{p_d}{p_s} \quad (5.17)$$

Beispielhafte Werte sind:

- trockene Luft:  $p_d = 0, \varphi = 0$
- feuchte Luft:  $0 < p_d \leq p_s, 0 < \varphi < 1$
- gesättigte Luft:  $p_d = p_s, \varphi = 1$

Zuletzt benötigen wir für die Rechnungen auch die spezifische Enthalpie feuchter Luft. Normalerweise würden wir die Gesamtenthalpie durch die Gesamtmasse teilen:

$$h = \frac{H}{m} = \frac{H_L + H_W}{m_L + m_W} \quad (5.18)$$

Zweckmäßiger für technische Prozesse ist es aber, die Enthalpie nur auf die Masse an trockener Luft zu beziehen (da diese meist konstant bleibt), weswegen sich ergibt:

$$\frac{H_L + H_W}{m_L} = \frac{m_L + m_W}{m_L} \cdot h = (1 + X) \cdot h := h_{1+x} = h^* \quad (5.19)$$

Um nun die Enthalpien von trockener Luft, flüssigem Wasser und Wasserdampf zu bestimmen, wird zunächst der Enthalpie-Nullpunkt bei  $T = 0^\circ\text{C}$  gewählt, d.h.

$$h_L(T = 0^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ/kg}$$

$$h_W(T = 0^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ/kg}$$

Damit ergibt sich als spezifische Enthalpie der trockenen Luft:

$$h_L(T) = c_{p,L} \cdot T \quad (5.20)$$

mit  $c_{p,L} = 1,0 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  und  $T$  in  $^\circ\text{C}$ .

Die spezifische Enthalpie des flüssigen Wassers ergibt sich zu:

$$h_W(T) = c_W \cdot T \quad (5.21)$$

mit  $c_W = 4,19 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  und  $T$  in  $^\circ\text{C}$ .

Die spezifische Enthalpie von Wasserdampf ergibt sich zu:

$$h_D(T) = c_D \cdot T + r_d \quad (5.22)$$

mit  $c_D = 1,85 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,  $T$  in  $^\circ\text{C}$  und der Verdampfungsenthalpie von  $r_d = 2502 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ .

Die Gleichungen für die spezifische Enthalpie bezogen auf die Masse an trockener Luft ergeben sich aus den obigen Formeln zu:

A) Ungesättigte feuchte Luft mit  $X = X_d$

$$h^* = h_L + X_d \cdot h_D \quad (5.23)$$

B) Gesättigte feuchte Luft mit  $X = X_s$

$$h^* = h_L + X_s \cdot h_D \quad (5.24)$$

C) Übersättigte feuchte Luft (Nebelgebiet) mit  $X = X_s + X_W$

$$h^* = h_L + X_s \cdot h_D + (X - X_s) \cdot h_W \quad (5.25)$$

# 6 Anwendung der Hauptsätze auf ideale Gase

Um zu verstehen, wie man die Hauptsätze auf technische Systeme anwendet, wollen wir im folgenden Kapitel die Anwendung der Hauptsätze mit einem idealen Gas näher betrachten. Als Basis dient daher stets das ideale Gasgesetz in seiner allgemeinen Form:

$$p \cdot v = R_S \cdot T \quad (6.1)$$

Wir gehen zudem zunächst vereinfachend davon aus, dass die isochore Wärmekapazität  $c_v$  und die isobare Wärmekapazität  $c_p$  im betrachteten Temperaturintervall konstant sind. Zuletzt beschränken wir uns in diesem Kapitel auf geschlossene Systeme.

**Anmerkung:** Bitte beachten Sie, dass es ohne weiteres möglich ist, die Gesetzmäßigkeiten in diesem Kapitel auf reale Systeme (reale Gase, temperaturabhängige Wärmekapazitäten) sowie auf offene Systeme anzuwenden.

## 6.1 Zustandsänderungen idealer Gase im $p, v$ -Diagramm

Im Folgenden werden die vier wichtigsten Zustandsänderungen idealer Gase, die isochore, die isobare, die isotherme und die isentrope Zustandsänderung vorgestellt. Zudem wird die polytrope Zustandsänderung eingeführt.

### 6.1.1 Isochore Zustandsänderung

Bei der isochoren Zustandsänderung bleibt das Volumen und damit auch das spezifische Volumen eines geschlossenen Systems konstant (Abbildung 6.1).

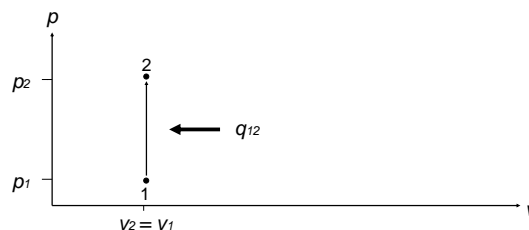


Abbildung 6.1: Isochore Zustandsänderung eines idealen Gases

Daher ergibt sich der folgende Satz an Gleichungen:

$$p = \frac{R_S T}{v} = \frac{R_S T}{\text{const.}} \quad (6.2)$$

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p dv = 0 \quad (6.3)$$

$$q_{12} = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v dT = c_v \cdot (T_2 - T_1) \quad (6.4)$$

### 6.1.2 Isobare Zustandsänderung

Bei der isobaren Zustandsänderung bleibt der Druck eines geschlossenen Systems konstant (Abbildung 6.2).

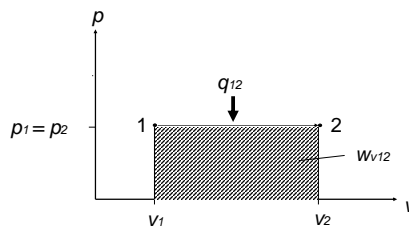


Abbildung 6.2: Isobare Zustandsänderung eines idealen Gases

Daher ergibt sich der folgende Satz an Gleichungen:

$$v = \frac{R_S T}{p} = \frac{R_S T}{\text{const.}} \quad (6.5)$$

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p dv = -p \cdot (v_2 - v_1) \quad (6.6)$$

$$q_{12} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = c_v \cdot (T_2 - T_1) + R_S \cdot (T_2 - T_1) \quad (6.7)$$

Beim zweiten Gleichheitszeichen haben wir das ideale Gasgesetz eingesetzt, sodass wir zur Definition der isobaren Wärmekapazität gelangen:

$$c_p = c_v + R_S \quad (6.8)$$

Somit gilt für die isobare Zustandsänderung eines idealen Gases:

$$q_{12} = c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (6.9)$$

### 6.1.3 Isotherme Zustandsänderung

Bei der isothermen Zustandsänderung bleibt die Temperatur eines geschlossenen Systems konstant (Abbildung 6.3).

Daher ergibt sich der folgende Satz an Gleichungen:

$$p = \frac{R_S T}{v} = \frac{R_S \cdot \text{const.}}{v} \quad (6.10)$$

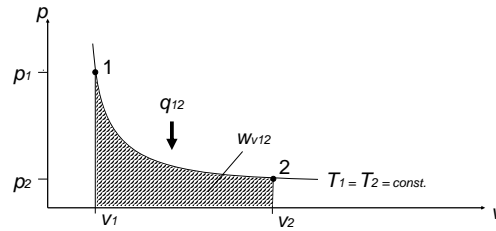


Abbildung 6.3: Isotherme Zustandsänderung eines idealen Gases

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p dv = -R_S T \int_1^2 \frac{1}{v} dv = -R_S T \ln \frac{v_2}{v_1} = R_S T \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6.11)$$

$$q_{12} = -w_{v,12} + u_2 - u_1 = -w_{v,12} \quad (6.12)$$

### 6.1.4 Isentrope Zustandsänderung

Eine isentrope Zustandsänderung ist sowohl adiabat als auch reversibel (Abbildung 6.4).

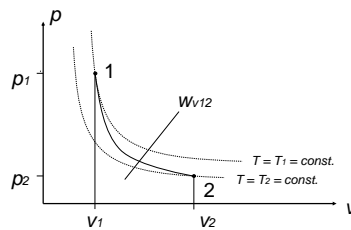


Abbildung 6.4: Isentrope Zustandsänderung eines idealen Gases

Daher ergibt sich zunächst, dass die Änderung der inneren Energie genau der Volumenänderungsarbeit entspricht:

$$u_2 - u_1 = w_{v,12} \quad (6.13)$$

In integraler bzw. differentieller Form ergibt sich:

$$\int_1^2 c_v dT = - \int_1^2 p dv \quad (6.14)$$

$$c_v dT = -p dv \quad (6.15)$$

Nach mehreren Umformungen und der Einführung des isentropen Exponenten

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R_S}{c_v} \quad (6.16)$$

ergibt sich:

$$\frac{1}{p} dp = -\kappa \cdot \frac{1}{v} dv \quad (6.17)$$

die Integration liefert dann den wichtigen Zusammenhang

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa \quad (6.18)$$

Häufig wird vereinfacht auch geschrieben:

$$p \cdot v^\kappa = \text{const.} \quad (6.19)$$

Diese Gleichung kann nach Belieben über das ideale Gasgesetz in einen Zusammenhang zwischen  $(p, T)$  oder zwischen  $(v, T)$  umgeschrieben werden.

Da  $\kappa$  von der isobaren und isochoren Wärmekapazität sowie der Gaskonstante abhängt und diese wiederum von der chemischen Struktur eines Moleküls, gelten folgende wichtigen Wertebereiche für  $\kappa$ :

$$\begin{aligned} \kappa &\approx 1,67 && \text{für ein einatomiges Gas} \\ \kappa &\approx 1,40 && \text{für ein zweiatomiges Gas} \\ \kappa &< 1,40 && \text{für ein mehratomiges Gas} \end{aligned} \quad (6.20)$$

Im Übrigen wird Luft meist als Mischung zweier zweiatomigen Gase (Sauerstoff, Stickstoff) gesehen und es wird daher mit einem Isentropenkoeffizienten von  $\kappa = 1,4$  gerechnet.

### 6.1.5 Polytrope Zustandsänderung

In der Realität wird es nicht möglich sein, dass ein Prozess vollständig adiabat ist. Es wird aber auch nicht möglich sein, so gezielt Wärme zu- oder abzuführen, dass er Prozess vollständig isotherm ist. Daher wird die reversible aber nicht-adiabate Zustandsänderung eingeführt: die polytrope Zustandsänderung.

Für diese kann ein ähnlicher Ansatz verwendet werden und es gilt:

$$p \cdot v^n = \text{const.} \quad (6.21)$$

Der Polytropenexponent kann dabei beliebige Werte zwischen  $n = 0$  und  $n \rightarrow \infty$  annehmen, wobei die Grenzfälle isobar, isochor, isotherm und isentrop in Gleichung 6.21 enthalten sind.

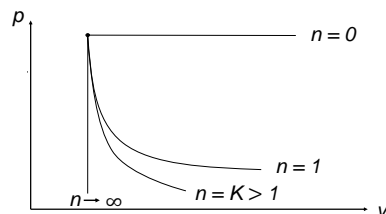


Abbildung 6.5: Darstellung aller Zustandsänderungen im  $p, v$ -Diagramm

In manchen Lehrbüchern wird auch der Fall „adiabat + nicht-reversibel“ als polytrope Zustandsänderungen bezeichnet. Das ist grundsätzlich möglich, jedoch ist es mathematisch nicht korrekt, diese Zustandsänderung im  $p, v$ -Diagramm als stetige Linie einzuzeichnen und die Volumenänderungsarbeit als Integral unter dieser stetigen Linie zu berechnen. Stattdessen würden sich Druckspitzen durch die Reibung ergeben und der Prozess könnte nicht mehr als ideale Zustandsänderung angesehen werden. Deswegen zeichnen insbesondere amerikanische Autorinnen und Autoren solche reibungsbehafteten Prozesse im  $p, v$ -Diagramm als gestrichelte Linie ein.



## 6.2 Vergleich zwischen $p, v$ -Diagramm und $T, s$ -Diagramm

Die Problematik im  $p, v$ -Diagramm ist die Unterscheidung zwischen einer isothermen, einer isentropen und einer polytropen Zustandsänderung, da all diese Zustandsänderungen eine Exponentialfunktion bilden. Sie unterscheiden sich daher nur in der Steigung, da der Exponent zwischen 1 und  $\kappa$  liegt. Es ist daher zweckmäßig das  $T, s$ -Diagramm als weiteres Diagramm einzuführen, in dem die Unterschiede zwischen diesen Zustandsänderungen klar ersichtlich werden (Abbildung 6.6).

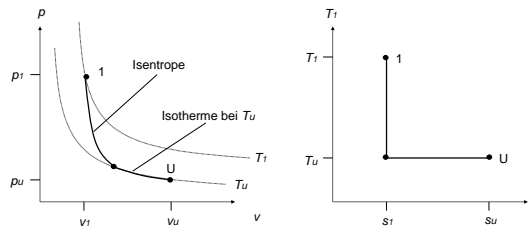


Abbildung 6.6: Darstellung einer isothermen und isentropen Zustandsänderung im  $p, v$ - und im  $T, s$ -Diagramm

Ähnlich zu Abbildung 6.5 ergeben sich dann die Zustandsänderungen gemäß Abbildung 6.7.

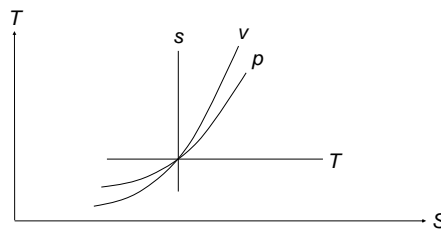


Abbildung 6.7: Darstellung aller Zustandsänderungen im  $T, s$ -Diagramm

Zudem haben wir im vorherigen Kapitel gesehen, dass es einen Zusammenhang zwischen der reversiblen Volumenänderungsarbeit und der Änderung des Volumens gibt:

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p dv \quad (6.22)$$

Dies hat uns ermöglicht, die Volumenänderungsarbeit als Fläche im  $p, v$ -Diagramm darzustellen. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik gibt es auch einen Zusammenhang zwischen der reversibel zu- oder abgeführten Wärmemenge und der Entropieänderung:

$$q_{12} = \int_1^2 T ds \quad (6.23)$$

Das ermöglicht uns, Wärmemengen im  $T, s$ -Diagramm als Flächen unter der Zustandslinie darzustellen.

Ebenso ist es möglich, die Differenzen der inneren Energie und der Enthalpie als Flächen im  $T, s$ -Diagramm darzustellen. Dies ist möglich, in dem wir

$$T ds = du + p dv \quad (6.24)$$

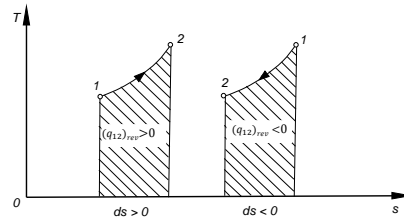


Abbildung 6.8: Darstellung der zu- (links) bzw. abgeführten (rechts) Wärmemenge bei einer Zustandsänderungen im  $T,s$ -Diagramm [1]

integrieren und für die Isochore  $dv = 0$  setzen:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 T ds \quad v = \text{const.} \quad (6.25)$$

Gleichfalls gilt für den isobaren Prozess mit der Integration von

$$T ds = dh - v dp \quad (6.26)$$

und  $dp = 0$ :

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 T ds \quad p = \text{const.} \quad (6.27)$$

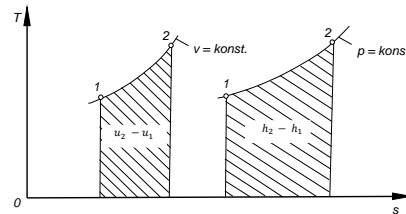


Abbildung 6.9: Die Änderung der inneren Energie bei einer isochoren Zustandsänderung sowie die Änderung der Enthalpie bei einer isobaren Zustandsänderung [1]

Zuletzt ist es auch möglich, die Reibungsarbeit einer Zustandsänderung darzustellen. Hierzu trennen wir die Arbeit in einen Teil der Arbeit, der reversibel umgesetzt wird und einen Teil der Arbeit, der als Reibungsarbeit umgesetzt wird. Da die Reibungsarbeit in Wärme umgewandelt wird, bietet sich das  $T, s$ -Diagramm für die Darstellung an. Führen wir also einem idealen Gas bei  $p_{max}$  isobar Wärme von 1 nach 2 zu und entspannen das Gas anschließend polytrop (Index  $p$ ) statt isentrop (index  $s$ ) auf  $p_{min}$ , so ergibt sich die Reibungsarbeit  $w_R$  bzw. die entstehende Reibungswärme als Fläche unter der Kurve  $\overline{23_p}$  (vgl. Abbildung 6.10).

### 6.3 Kreisprozesse im $p, v$ - und $T, s$ -Diagramm

Mit den in den vorherigen Kapiteln eingeführten Diagrammen lassen sich jetzt nicht nur Zustandsänderungen, sondern auch gesamte thermodynamische Prozesse darstellen. Eine besondere Art von Prozessen, die Kreisprozesse, haben wir schon in Kapitel 1.4 kennengelernt. Es

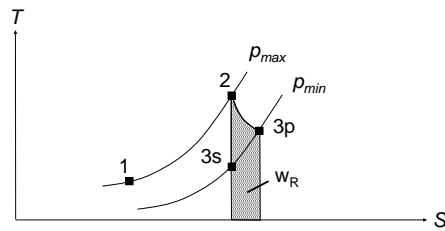


Abbildung 6.10: Graphische Darstellung der Reibungsarbeit einer polytropen Zustandsänderung als Reibungswärme im  $T, s$ -Diagramm

handelt sich dabei um beliebig viele aneinander gereihete Zustandsänderungen, an dessen Ende wieder der Anfangszustand erreicht wird.

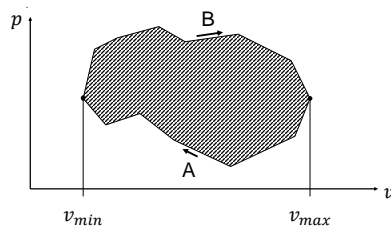


Abbildung 6.11: Ein beliebiger Kreisprozess

Grundsätzlich werden Kreisprozesse genutzt, um die Energieformen Wärme und Arbeit ineinander zu überführen. Dabei gibt es die Unterscheidung zwischen Prozessen, die aus Wärme Arbeit generieren und solchen, die über den Einsatz von mechanischer Energie Wärme oder Kälte bereitstellen. Bei den sogenannten rechtslaufenden Systemen wird Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt, Arbeit gewonnen und Abwärme auf geringem Temperaturniveau wieder abgeführt (vgl. das Kraftwerk im Beispiel in Kapitel 3.1.2). Bei den sogenannten linkslaufenden Prozessen wird Wärme auf geringerem Temperaturniveau zugeführt und nach einer weiteren Zufuhr mechanischer Arbeit auf höherem Temperaturniveau wieder an die Umgebung abgeführt (zwei bekannte Beispiele aus dem Alltag sind die Wärmepumpe bzw. der Kühlschrank).

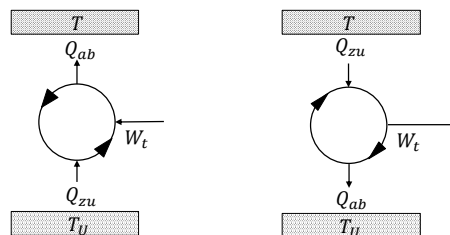


Abbildung 6.12: Linkslaufender (links) und rechtslaufender (rechts) Kreisprozess

Ein für die Thermodynamik sehr wichtiger Prozess hängt mit dem bereits in Kapitel 3.3.2 eingeführten Carnot-Wirkungsgrad zusammen. Wir haben dabei bereits gelernt, dass der Carnot-Wirkungsgrad den maximalen Anteil der Energie beschreibt, der in Exergie umgewandelt werden kann. Der Carnot-Prozess als zugehöriger thermodynamischer Kreisprozess ist als Veranschaulichung im  $p, V$ - und  $T, s$ -Diagramm dargestellt. Der Carnot-Prozess durchläuft dabei eine Abfolge aus isentropen und isothermen Zustandsänderungen und ist daher auch als  $T, s, T, s$ -

Prozess bekannt. Diese Zustandsänderungen können wir jetzt im  $p, v$ - und im  $T, s$ -Diagramm darstellen:

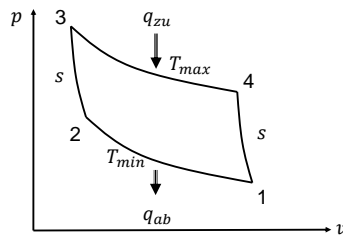


Abbildung 6.13: Carnot-Prozess im  $p, v$ -Diagramm

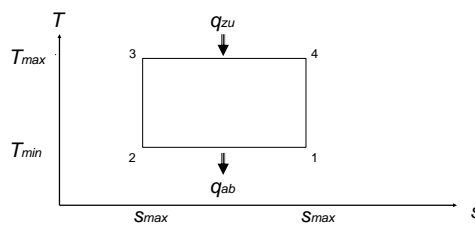


Abbildung 6.14: Carnot-Prozess im  $T, s$ -Diagramm

Wie oben und in Kapitel 3.3.2 bereits erläutert, stellt der Carnot-Prozess durch die Abfolge aus den beiden Zustandsänderungen isotherm und isentrop einen Grenzfall dar, da sein Wirkungsgrad der maximal mögliche Wirkungsgrad bei einer bestimmten Temperatur der Wärmezufuhr ( $T_{zu}$ ) und einer bestimmten Temperatur der Wärmeabfuhr ( $T_{ab}$ ) ist (siehe hierzu auch Gleichung 3.27). Die Zustandsänderungen isotherm und isentrop sind dabei Idealisierungen, die in der realen technischen Systemen nicht erreicht werden können. Isotherm würde voraussetzen, dass die Wärmeübertragungsflächen so groß sind, dass sich die Temperatur bei einer Zustandsänderungen nicht ändert. Die benötigten Wärmeübertragungsflächen wären dann aber „unendlich“ groß (und damit „unbezahlbar“). Isentrop würde voraussetzen, dass das System ideal isoliert ist bzw. dass das System so schnell arbeitet, dass es zu keiner Wärmeabgabe an die Umgebung kommt (da das System bei isentrop ja auch adiabat sein muss).

# 7 Thermodynamik der VKM

Verbrennungskraftmaschinen sind in erster Linie Motorprozesse, wir zählen aber auch die Gasturbinenprozesse dazu.

## 7.1 Motorvergleichsprozesse

Noch immer basieren weltweit über 95 % der Pkws auf Verbrennungsmotoren und dabei insbesondere auf dem Prinzip des Otto-Motors sowie des Diesel-Motors. Beide Prinzipien basieren auf einem Viertakt-Motor, wie er in Abbildung 7.1 dargestellt ist.

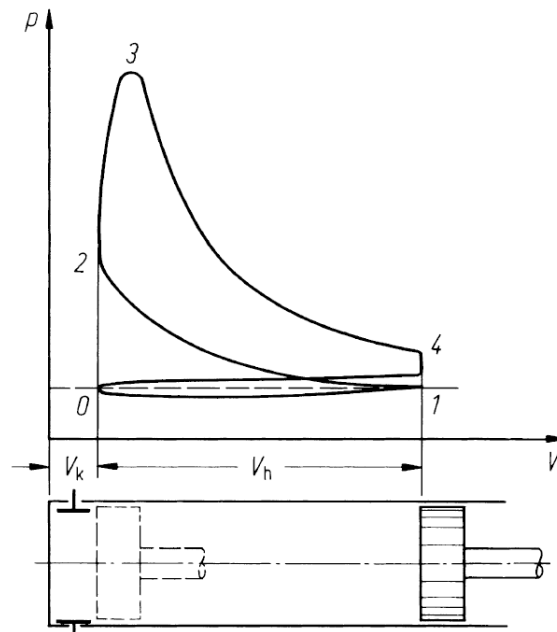


Abbildung 7.1: Ein vollständiger Durchlauf beim Kolben eines Viertaktmotors [1]

Von 0 nach 1 wird dabei das Benzin-Luftgemisch angesaugt und anschließend von 1 nach 2 verdichtet. Von 2 nach 3 erfolgt eine Wärmezufuhr, von 3 nach 4 wird das Gas entspannt. Von 4 nach 0 erfolgt dann eine Wärmeabfuhr sowie das Ausschleiben der Verbrennungsluft. Es ist ersichtlich, dass der reale Prozess keine idealen Zustandsänderungen besitzt. Meist ist es aber möglich, einen entsprechenden Motorvergleichsprozess einzuführen. Ziel eines Vergleichsprozesses ist es, reale Prozesse durch die Verwendung von einfachen Zustandsänderungen zu beschreiben. Die Annahmen sind meist, dass ein reines Gas als Arbeitsmedium verwendet und dass die Verbrennung als Wärmezufuhr behandelt wird.

Beispielhaft soll das für den Otto-Prozess nachvollzogen werden. Der Otto-Prozess ist ein *s-v-s-v*-Prozess mit folgenden Zustandsänderungen:

1 → 2:	isentropische Kompression:	Das Benzin-Luft-Gemisch wird verdichtet; Entropie bleibt konstant; es wird Arbeit zugeführt; es erfolgt keine Wärmeübertragung
2 → 3:	isochore Wärmezufuhr:	Es kommt zur Zündung und einer schnellen Verbrennung; das Volumen bleibt konstant; es wird keine Arbeit verrichtet; es wird Wärme zugeführt
3 → 4:	isentropische Expansion:	Der Kolben expandiert; es wird Arbeit abgeführt; die Entropie bleibt konstant; es wird keine Wärme übertragen
4 → 1:	isochore Wärmeabfuhr:	Das Abgas wird durch Frischgas ersetzt; es wird keine Arbeit verrichtet; es wird Wärme abgeführt

Es handelt sich also idealisiert um dieselben Zustandsänderungen wie in Abbildung 7.1, wobei das Ansaugen und das Ausschleiben vernachlässigt wird. Abbildung 7.2 zeigt den idealisierten Otto-Prozess im  $p,v$ -Diagramm.

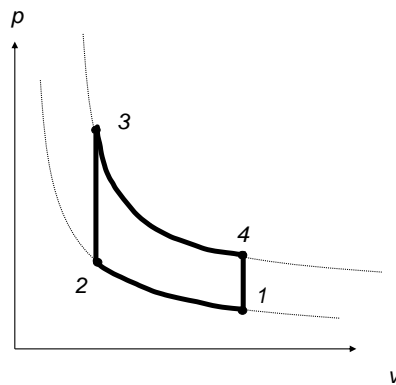


Abbildung 7.2: Otto-Motor mit idealisierten Zustandsänderungen

Weitere bekannte Vergleichsprozesse sind der Diesel-Prozess ( $s-p-s-v$ -Prozess), der Carnot-Prozess ( $T-s-T-s$ -Prozess), der Stirling-Prozess ( $T-v-T-v$ -Prozess), der Seiliger-Prozess ( $s-v-p-s-v$ -Prozess) und auch der Ericsson-Prozess ( $T-p-T-p$ -Prozess). Einige davon sind auch Bestandteil der Übungen.

## 7.2 Anwendung des 1. Hauptsatzes auf offene Systeme und stationäre Fließprozesse

### 7.2.1 Die technische Arbeit bei Strömungsprozessen

Wir haben bereits in Kapitel 7.2 den Begriff der technischen Arbeit im Vergleich zur Volumenänderungsarbeit kennengelernt. Grundsätzlich ist es ausreichend, die jeweils auftretende Arbeit über den ersten Hauptsatz zu bestimmen. Jedoch ist es möglich für einen Kolben in einem Zylinder sowohl die Volumenänderungsarbeit als auch die technische Arbeit zu bestimmen. Anhand eines technischen Verdichters wollen wir dies exemplarisch durchführen und den Zusammenhang der beiden Arbeiten darstellen. Daher verdichten wir einen Massenstrom an

Luft isentrop von 1 nach 2. Grundsätzlich müssen wir in technischen Prozessen aber nicht nur den Verdichtungsschritt betrachten, sondern auch das Ansaugen/Einschieben der Luft sowie das Ausschieben der Luft. Ein technischer Verdichtungsprozess hat daher drei Schritte, wie in den  $p, v$ -Diagrammen in Abbildung 7.3 dargestellt.

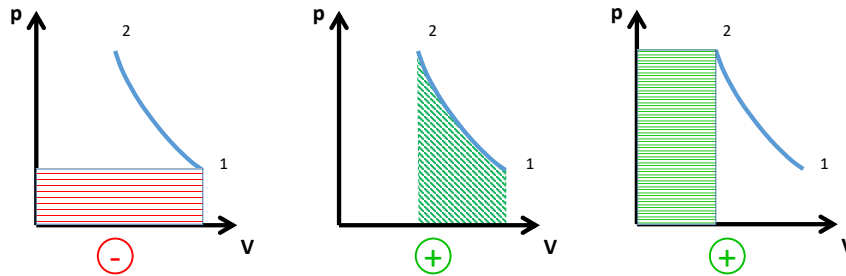


Abbildung 7.3: Einschiebearbeit, Volumenänderungsarbeit und Ausschleubarbeit eines technischen Verdichters

Addiert man alle drei Flächen unter Berücksichtigung der Vorzeichen, so ergibt sich die technische Arbeit  $w_{12}^t$  gemäß Abbildung 7.4.

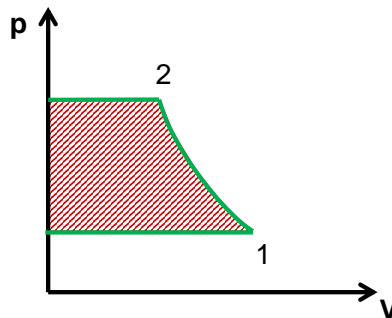


Abbildung 7.4: Technische Arbeit eines technischen Verdichters

Mit dieser graphischen Darstellung sieht man auch den formelmäßigen Unterschied zwischen der Volumenänderungsarbeit (Fläche unter der Kurve  $p(v)$ ) und der technischen Arbeit (Fläche unter der Kurve  $v(p)$ ).

$$w_{v,12} = - \int_1^2 p \, dv \quad (7.1)$$

$$w_{t,12} = \int_1^2 v \, dp \quad (7.2)$$

In Gleichung 7.2 ist vorausgesetzt, dass der Prozess adiabat und vollständig reversibel (also isentrop) ist. Wir können aber nachweisen, dass es bei realen Strömungen zu einer inneren Reibung des Fluids und damit zu einer Entropieerzeugung kommt. Diese Entropieänderung führt zu einer spezifischen Dissipationsenergie  $T \, ds_{irr}$ , die häufig auch als (innere) Reibungsarbeit bezeichnet wird. Für die technische Arbeit bei nicht-isentropen Prozessen gilt daher:

$$w_{t,12} = \int_1^2 v \, dp + w_{r,irr} \quad (7.3)$$

Wichtig ist dabei zu beachten, dass die innere Reibungsarbeit  $w_{r,irr}$  durch innere Irreversibilitäten auf Grund der Strömung an sich verursacht ist, es sind also keine äußere Reibungen, die im 1. Hauptsatz bereits mit  $w_r$  berücksichtigt sind. Anschaulich zeigt sich das bei einer Querschnittsvergrößerung in einem Rohr durch das Entstehen von Verwirbelungen (Abbildung 7.5):

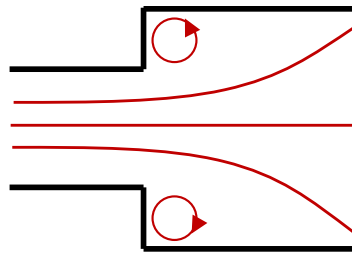


Abbildung 7.5: Darstellung der inneren Reibungsarbeit

Zusammengefasst sieht man: Bei offenen Systemen und stationären Fließprozessen wird nicht die Volumenänderungsarbeit betrachtet, sondern die technische Arbeit.

## 7.2.2 Übersicht über wichtige technische Komponenten

In der TTD werden meist Prozesse betrachtet, in denen der Druck eines Stoffes verändert wird (z.B. über Verdichter, Pumpen, Turbinen, Drosseln) bzw. in denen Wärme von außen (Kühler/Erhitzer) oder innerhalb des System (nach Außen adiabater Wärmeübertrager) übertragen wird. Die folgenden Kapitel fassen die wichtigsten Komponenten und deren formelmäßige Betrachtung zusammen. Die Symbole sind wie in Abbildung 7.6 dargestellt.

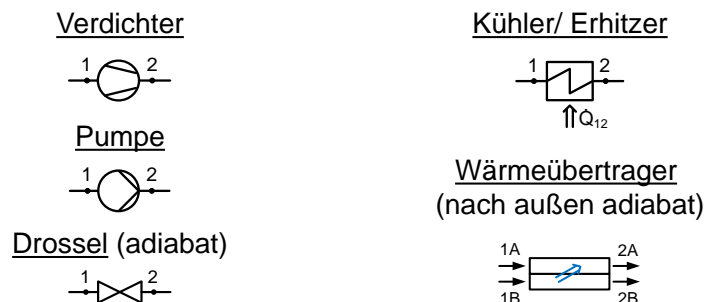


Abbildung 7.6: Technische Komponenten für stationäre Fließprozesse



### 7.2.3 Komponenten zur Druckänderung (adiabat)

#### Verdichter

Schraubenverdichter, Scrollverdichter

$$w_{t,12} = \int_2^1 v \, dp + w_r > 0 \quad (7.4)$$

$$P_{t,12} = \dot{m} \cdot w_{t,12} > 0 \quad (7.5)$$

$$P_{t,12} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) > 0 \quad (7.6)$$

#### Pumpe

Zahnradpumpe, Kolbenmembranpumpen

Für ein inkompressibles Fluid mit  $v = \text{const.}$  gilt:

$$w_{t,12} = \int_2^1 v \, dp + w_r > 0 \quad (7.7)$$

$$P_{t,12} = \dot{m} \cdot w_{t,12} > 0 \quad (7.8)$$

$$P_{t,12} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot c_F \cdot (T_2 - T_1) > 0 \quad (7.9)$$

#### Expander

Turbine, Scrollexpander, Schraubenexpander

$$w_{t,12} = \int_2^1 v \, dp + w_r < 0 \quad (7.10)$$

$$P_{t,12} = \dot{m} \cdot w_{t,12} < 0 \quad (7.11)$$

$$P_{t,12} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) < 0 \quad (7.12)$$

#### Drossel

Drosselventil

$$P_{t,12} + \dot{Q}_{12} = 0 = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (7.13)$$

Somit ergibt sich, dass eine adiabate Drossel isenthalp ist, die Enthalpie bei der Zustandsänderung also konstant bleibt:

$$h_2 = h_1 \quad (7.14)$$

### 7.2.4 Komponenten der Wärmeübertragung

#### Erhitzer/Kühler

Plattenwärmeübertrager, Rohrbündelwärmeübertrager

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}(h_2 - h_1) = \begin{cases} > 0 & \text{für einen Erhitzer} \\ < 0 & \text{für einen Kühler} \end{cases} \quad (7.15)$$

### Nach außen adiabater Wärmeübertrager

Plattenwärmeübertrager

$$\text{Teilsystem A: } \dot{Q}_{A,12} = \dot{m} \cdot (h_{2A} - h_{1A}) = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{2A} - T_{1A}) > 0 \quad (7.16)$$

$$\text{Teilsystem B: } \dot{Q}_{B,12} = \dot{m} \cdot (h_{2B} - h_{1B}) = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{2B} - T_{1B}) < 0 \quad (7.17)$$

$$Q_{A,12} = -Q_{B,12} \quad (7.18)$$

## 7.3 Gasturbinenprozess

Ein Gasturbinenprozess ist gekennzeichnet durch die Verdichtung eines Arbeitsgases (meist Luft), einer anschließenden Wärmezufuhr von Außen (meist über eine Feuerung) sowie eine abschließende Expansion des Gases (meist in einer Turbine). Nach der Turbine unterscheiden sich die beiden möglichen Arten von Gasturbinenprozessen. Bei einem offenen Gasturbinenprozess (siehe Abbildung 7.7a) wird das Arbeitsgas nach der Entspannung in der Turbine auf hohem Temperaturniveau an die Umgebung abgegeben. Beim geschlossenen Gasturbinenprozess (siehe Abbildung 7.7b) wird das Gas in einem Wärmeübertrager gekühlt, im anschließenden Verdichter erfolgt erneut eine Druckerhöhung. Um die Energie des Arbeitsgases nach der Turbine zu nutzen, wird sowohl beim offenen als auch beim geschlossenen Kreislauf meist ein Rekuperator zur internen Wärmerückgewinnung eingesetzt, der die Energie nach der Turbine zur Vorwärmung des Arbeitsgases nach dem Kompressor verwendet (Abbildung 7.8).

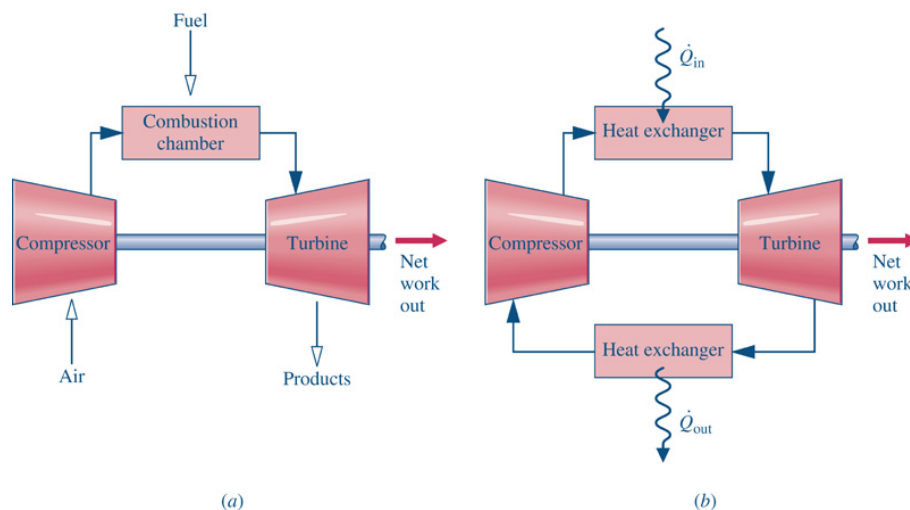


Abbildung 7.7: Offener Gasturbinenprozess (a) und geschlossener Gasturbinenprozess (b) [8]

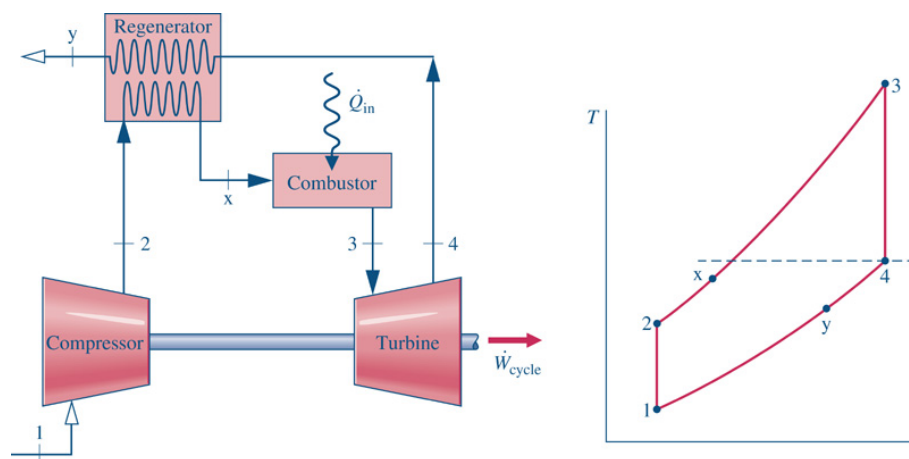


Abbildung 7.8: Offener Gasturbinenprozess mit interner Wärmerückgewinnung [8]

# 8 Thermodynamik der Wärmekraftmaschine

## 8.1 Rankine Cycle

### 8.1.1 Einfacher Rankine Cycle

Der einfache Rankine Cycle besteht aus einer Speisepumpe (SP), einem Erhitzer (E), einer Turbine (T) und einem Kondensator (K), siehe Abbildung 8.1.

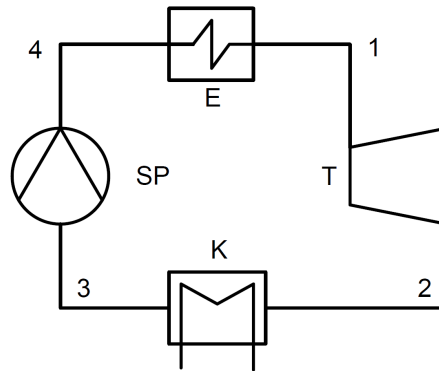


Abbildung 8.1: Einfacher Rankine Cycle

Die sich ergebenden Zustandsänderungen des idealisierten Rankine Cycles können wie folgt beschrieben werden:

- 1 → 2: Expansion in der Turbine
- 2 → 3: isobare Kondensation im Kondensator
- 3 → 4: Druckerhöhung in der Speisepumpe
- 4 → 1: isobare Vorwärmung, Verdampfung und Überhitzung im Erhitzer

Für die Berechnung des Rankine Cycles ist der erste Hauptsatz für stationäre Fließprozesse wichtig, wobei die folgende Form genügt:

$$\dot{Q}_{12} + P_{t,12} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) \quad (8.1)$$

Die benötigten Werte für die Enthalpie werden meist aus Stoffwerttabellen entnommen. Diese haben die Form (Tabelle 8.1 und 8.2). Es ist also stets zu prüfen, wo man sich gerade im

Tabelle 8.1: Stoffdaten für siedende Flüssigkeit und trocken gesättigtem Dampf

T	p	h'	h''	s'	s''
°C	bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kgK	kJ/kgK
45,83	0,1	191,83	2584,4	0,6493	8,1511
324,65	120	1491,8	2689,2	3,4972	5,5002

Tabelle 8.2: Stoffdaten für überhitzten Dampf

T	p	h	s
°C	bar	kJ/kg	kJ/kgK
500	120	3349,6	6,496

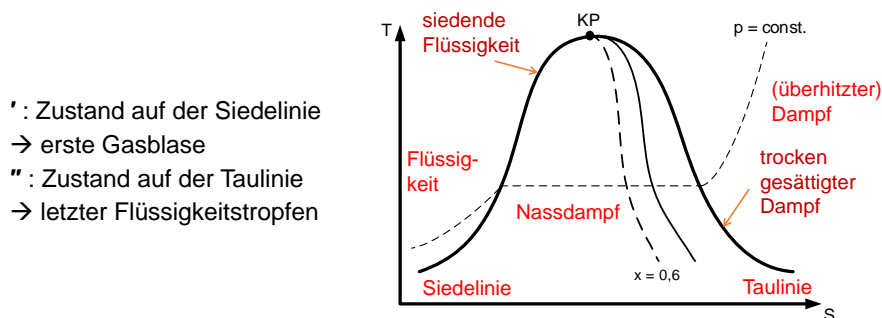
Nassdampfgebiet befindet. Aus dem Daten für  $h''$  und  $h'$  kann auch der Dampfgehalt nach Gleichung 5.15 berechnet werden.

Ab und an wird auch die Verdampfungsenthalpie  $r$  angegeben:

$$r = h'' - h' \quad (8.2)$$

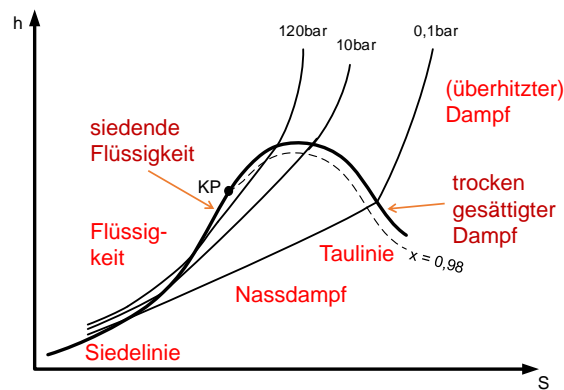
### 8.1.2 $T, s$ -Diagramm und $h, s$ -Diagramm

Bisher haben wir das  $T, s$ -Diagramm lediglich für ideale Gase gezeichnet. Jetzt wollen wir es auch für die Flüssigphase, das Nassdampfgebiet und das Gebiet des überhitzten Dampfes zeichnen. Es ergibt sich damit Abbildung 8.2.

Abbildung 8.2:  $T, s$ -Diagramm des Nassdampfgebietes

Da wir aus dem ersten Hauptsatz wissen, dass nur für das ideale Gas ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Enthalpie besteht, das für Dampfkraftprozesse aber nicht mehr gilt, ist es zweckmäßig ein  $h, s$ -Diagramm einzuführen (Abbildung 8.3).

Der kritische Punkt ist dabei am Punkt der höchsten Steigung.

Abbildung 8.3:  $h, s$ -Diagramm des Nassdampfgebietes

## 8.2 Optimierungsmaßnahmen für den Rankine Cycle

Der einfache Rankine Cycle aus Kapitel 8.1.1 hat einen sehr schlechten Wirkungsgrad. Deswegen gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, um den Wirkungsgrad zu steigern.

### 8.2.1 Auswirkungen des unteren und oberen Prozessdrucks

Generell sollte der untere Prozessdruck so gering wie möglich sein, der untere Prozessdruck ist abhängig von der verfügbaren Wärmesenke. D.h. eine Wasserkühlung (Fließwasser, Kühlturm) ist für den Wirkungsgrad stets besser als eine Luftkühlung. Auf Grund der Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom unteren Prozessdruck und damit von der Umgebungstemperatur, ist der Wirkungsgrad eines Kraftwerks im Sommer immer geringer als im Winter. Der obere Prozessdruck sollte so hoch wie möglich gewählt werden, dieser hängt aber von der Belastbarkeit der Materialien ab (Keramikbeschichtung etc.) (Abbildung 8.4).

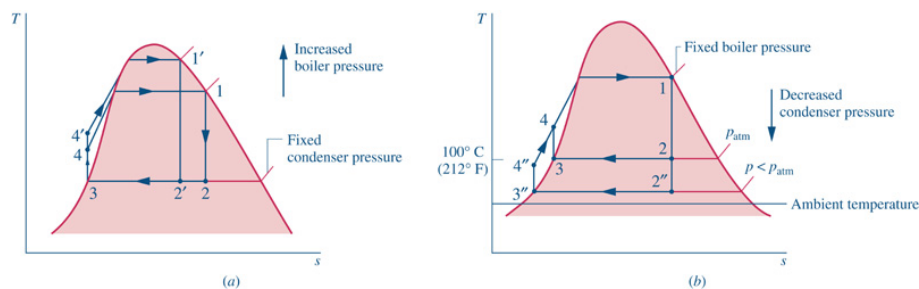


Abbildung 8.4: Wirkungsgradsteigerung durch höheren oberen Prozessdruck oder geringeren unteren Prozessdruck [8]

### 8.2.2 Überkritischer Prozess

Wenn der Druck höher ist als der kritische Druck, dann kommt es nicht mehr zu einem Phasenübergang sondern zu einer überkritischen Erhitzung. Dies hat insbesondere Vorteile, wenn die Wärmequelle (wie fast immer) sensibel ist (Abbildung 8.5).



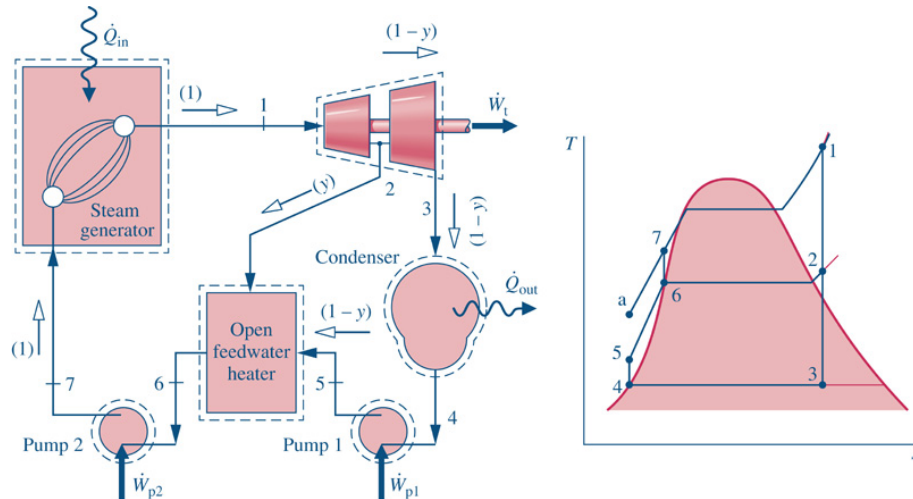


Abbildung 8.7: Wirkungsgradsteigerung durch offenen Vorwärmer [8]

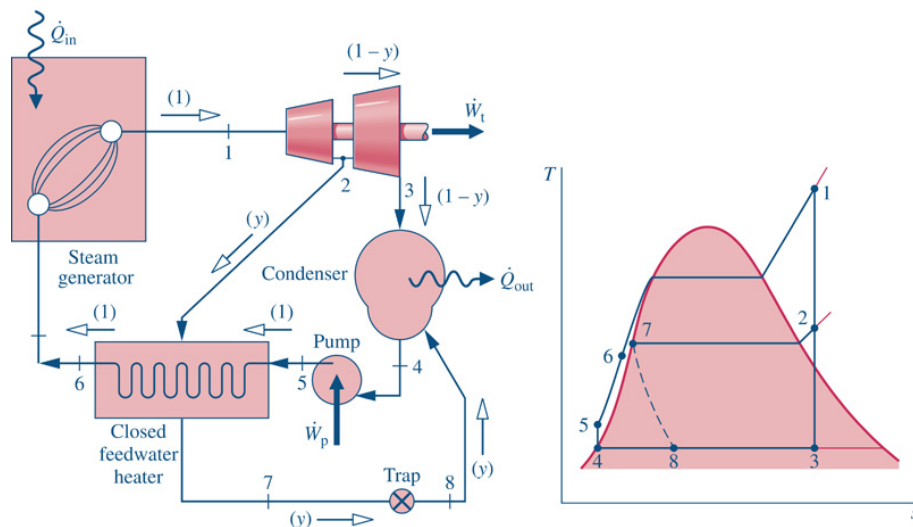


Abbildung 8.8: Wirkungsgradsteigerung durch geschlossenen Vorwärmer [8]

### 8.2.5 Kraft-Wärme-Kopplung

Wenn der Kondensationsdruck soweit angehoben wird, dass die Kondensationstemperatur über  $80^{\circ}\text{C}$  liegt, dann ist es möglich, die Kondensationsenergie für ein Nah-/Fernwärmenetz zu verwenden und KWK zu betreiben. Der elektrische Wirkungsgrad ist dann zwar geringer, die Wärme kann aber noch verwendet werden (im Vergleich zum reinen Rankine Cycle).

### 8.2.6 Reale Kraftwerke:

Bei realen Kraftwerken werden unterschiedliche Methoden kombiniert, d.h. reale Kraftwerke sind

- ab und an überkritisch ausgeführt,
- haben immer mehrere Turbinenstufen und Speisewasservorwärmungen,



- sind selten KWK-fähig (da zu groß) und
- haben stattdessen häufig einen Kühlturm.

### 8.3 Organic Rankine Cycle

Organic Rankine Cycles verwenden organische Arbeitsmedien statt Wasser. Dies hat den Vorteil, dass organische Arbeitsmedien bei geringeren Temperaturen bereits thermodynamisch sinnvolle Arbeitsdrücke erreichen. Zudem entfällt bei organischen Arbeitsmedien die Überhitzung, weil es sich meist um trockene Fluide handelt (Abbildung 8.9). Der ORC ermöglicht damit auch die Nutzung von Wärme auf geringem Temperaturniveau.

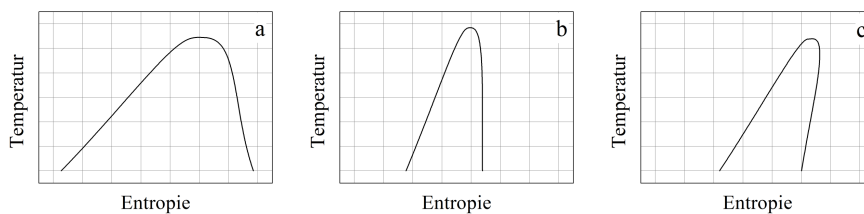


Abbildung 8.9:  $T, s$ -Diagramm eines nassen (a), isentropen (b) und trockenen (c) organischen Fluids.

# 9 Thermodynamik des Heizen und Kühlen

## 9.1 Wärmepumpe und Kältemaschine

Bisher haben wir nur rechtslaufende Kreisprozesse betrachtet, bei denen ein Phasenübergang vorkommt. Ziel der rechtslaufenden Kreisprozesse war es, aus der auf hohem Temperaturniveau aufgenommenen Wärme in einer Turbine Arbeit/Leistung zu erzeugen. Der Rankine Prozess kann aber auch linkslaufend ausgeführt werden, wobei für technische Anwendungen dann fast ausschließlich organische Arbeitsmedien eingesetzt werden, die wir bereits vom Organic Rankine Cycle kennen. Ziel der linkslaufenden Prozesse ist es, aus Wärme auf geringem Temperaturniveau und der zugeführten technischen Arbeit einen thermischen Nutzen zu generieren. Beispiele sind die Wärmepumpe und die Kältemaschine.

### 9.1.1 Wärmepumpe

Das Ziel der Wärmepumpe ist es, aus der Wärme der Umgebung (geringes Temperaturniveau) und einem Anteil an elektrischer bzw. mechanischer Energie Wärme auf hohem Temperaturniveau an die Umgebung (z.B. über ein Heiznetz) abzugeben (Abbildung 9.1).

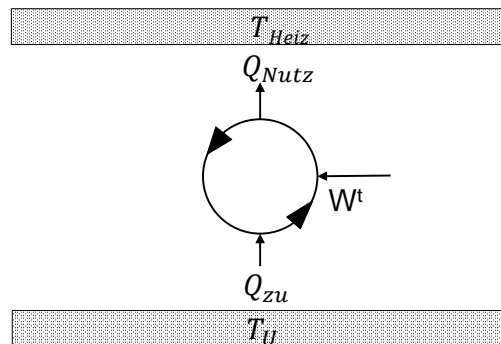


Abbildung 9.1: Funktionsweise einer Wärmepumpe

Für die technische Umsetzung werden ähnliche Bauteile wie beim Rankine Cycle (siehe Abbildung 8.1) eingesetzt. Statt einer Turbine wird jedoch eine Drossel verwendet, statt einer Pumpe ein Verdichter.

Die sich ergebenden Zustandsänderungen der idealisierten Wärmepumpe können wie folgt beschrieben werden:

- 1 → 2: isobare Kondensation im Kondensator (KD)
- 2 → 3: adiabate Druckminderung in der Drossel (DR)

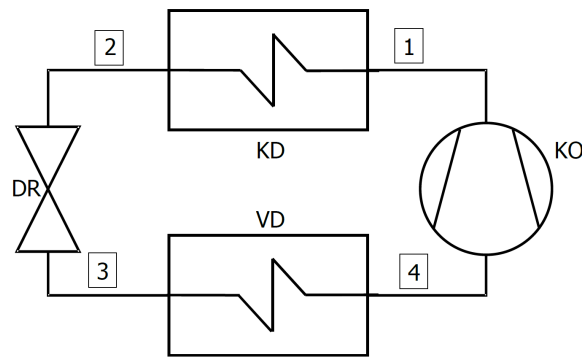


Abbildung 9.2: Technische Umsetzung einer Wärmepumpe

- 3 → 4: isobare Verdampfung im Verdampfer (VD)
- 4 → 1: Druckerhöhung im Kompressor (KO)

Die Effizienz einer Wärmepumpe wird über die sogenannte Leistungszahl bzw. Leistungskennziffer beschrieben:

$$\epsilon_{\text{WP}} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{Q_{\text{Nutz}}}{W_t} \quad (9.1)$$

Es gilt dabei:

$$1 < \epsilon_{\text{WP}} < \infty \quad (9.2)$$

Für die maximal mögliche Leistungszahl einer Wärmepumpe kann ähnlich zum rechtslaufenden Kreisprozess die Carnot-Leistungszahl bestimmt werden:

$$\epsilon_{\text{WP,C}} = \frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}} \quad (9.3)$$

### 9.1.2 Kältemaschine

Bei der Kältemaschine besteht der Nutzen aus der Kühlung des Kühlguts auf geringem Temperaturniveau. Die Abwärme wird ungenutzt auf hohem Temperaturniveau an die Umgebung abgegeben (Abbildung 9.3).

Die technische Umsetzung sowie die Zustandsänderungen der idealisierten Kältemaschine sind identisch mit denen der Wärmepumpe, da sich Wärmepumpe und Kältemaschine lediglich durch das Ziel (Wärmeabgabe auf hohem Temperaturniveau bzw. Kühlung des Kühlgut auf geringem Temperaturniveau) unterscheidet (siehe Abbildung 9.2).

Auch hier erfolgt die Beschreibung über eine Leistungszahl:

$$\epsilon_{\text{KM}} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{|Q_{\text{Nutz}}|}{W_t} \quad (9.4)$$

Es gilt dabei:

$$0 < \epsilon_{\text{KM}} < \infty \quad (9.5)$$

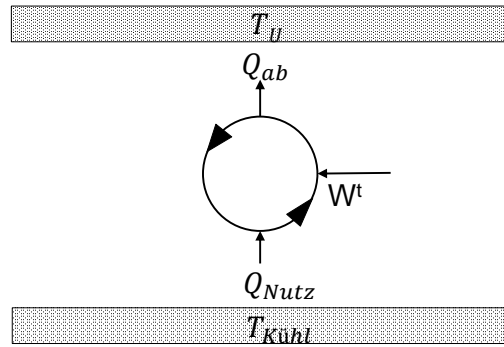


Abbildung 9.3: Funktionsweise einer Kältemaschine

Die maximal mögliche Leistungszahl ergibt sich zu:

$$\epsilon_{\text{KM,C}} = \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}} \quad (9.6)$$

## 9.2 Klimaanlage

Ein weiterer wichtiger technischer Prozess für das Heizen und Kühlen sind Klimaanlage. Diese basieren auf der Kühlung, Wasserabscheidung und Erhitzung von feuchter Luft (siehe Kapitel 5.6).

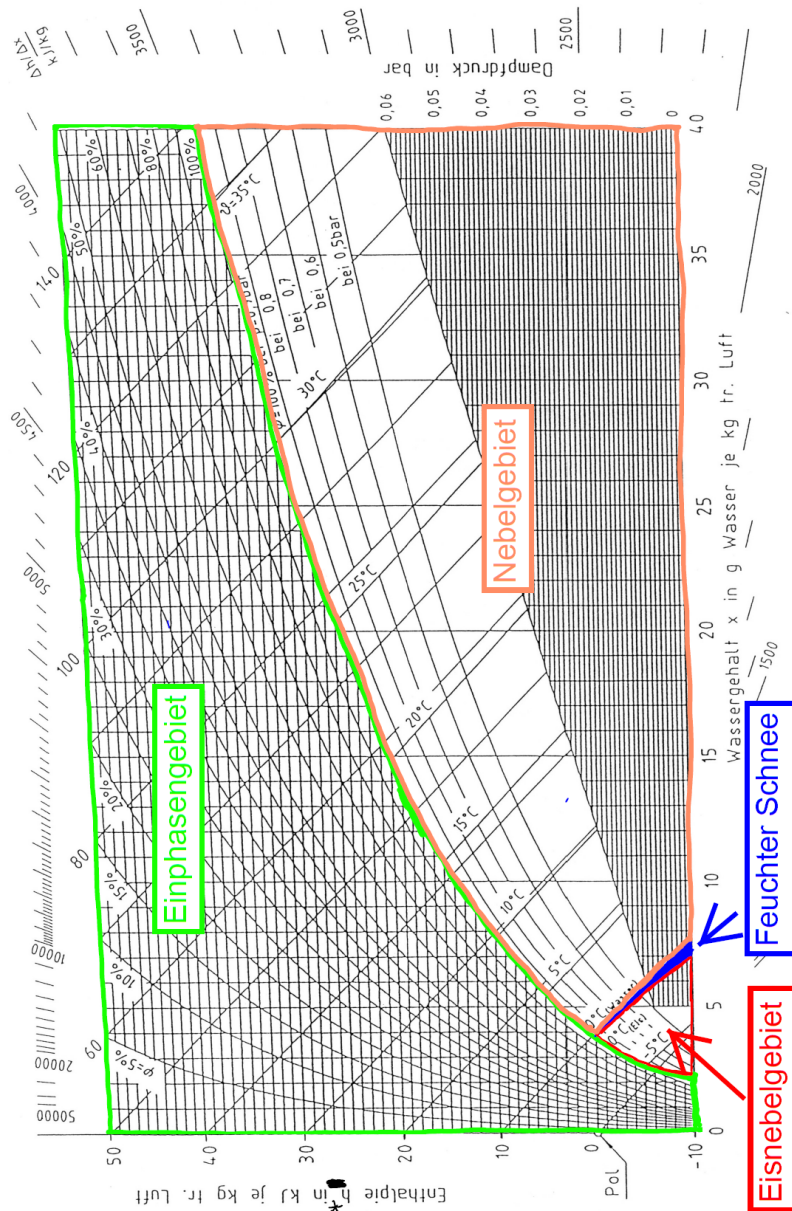
### 9.2.1 Das Enthalpie, Wasserbeladungs-Diagramm: $h^*$ , $X$ -Diagramm

Wie bereits in Kapitel 5.6 erläutert, ist bei der Beschreibung von feuchter Luft die Enthalpie  $h^*$  bedeutend. Zur Veranschaulichung von Zustandsänderungen feuchter Luft gibt es daher das Mollier-Diagramm, das die Enthalpie  $h^*$  in Abhängigkeit der Wasserbeladung  $X$  darstellt. Mollier konnte zeigen, dass die Verwendung eines schiefwinkligen Diagramms, bei dem die Enthalpie  $h^*$ -Linien von links oben nach rechts unten laufen, zweckmäßig ist. Im Mollier-Diagramm können insgesamt vier Bereiche unterschieden werden (siehe Abbildung 9.4).

- Einphasengebiet: ungesättigte feuchte Luft, d.h. Luft + Dampf
- Nebelgebiet (2-Phasengebiet): gesättigte feuchte Luft und Flüssigkeit, d.h. Luft + Dampf + Flüssigkeit
- Eisnebelgebiet (2-Phasengebiet): gesättigte feuchte Luft und Eis, d.h. Luft + Dampf + Eis
- Feuchter Schnee (3-Phasengebiet): gesättigte feuchte Luft und Wasser und Eis, d.h. Luft + Dampf + Flüssigkeit + Eis

Zudem können im  $h^*$ ,  $X$ -Diagramm insgesamt sechs thermodynamische Eigenschaften feuchter Luft abgelesen werden (siehe Abbildung 9.5):

- Spezifische Enthalpie: die Enthalpie  $h^*$ -Linien laufen von links oben nach rechts unten

Abbildung 9.4: Phasengebiete im  $h^*$ ,  $X$ -Diagramm

- Temperatur: Isothermen erscheinen als gerade Linien, deren Steigung nahezu identisch ist (Steigung ist mit zunehmender Temperatur minimal höher). Jede Isotherme besteht aus zwei Teilen, eine Isotherme im Zustand ungesättigter Luft und eine Isotherme im Zustand gesättigter Luft. Da die Wärmekapazitäten von Dampf und flüssigem Wasser unterschiedlich sind, ergibt sich ein Knick beim Übergang von ungesättigter Luft zu gesättigter Luft (also bei  $\varphi = 100\%$ ).
- Wasserbeladung/abs. Wassergehalt: Punkte mit konstanter Wasserbeladung/konstantem absoluten Wassergehalt werden als senkrechte Linien abgelesen.

- Die relative Luftfeuchte kann auf den gekrümmten Linien abgelesen werden.
- Der Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck werden auf der rechten Achse abgelesen.

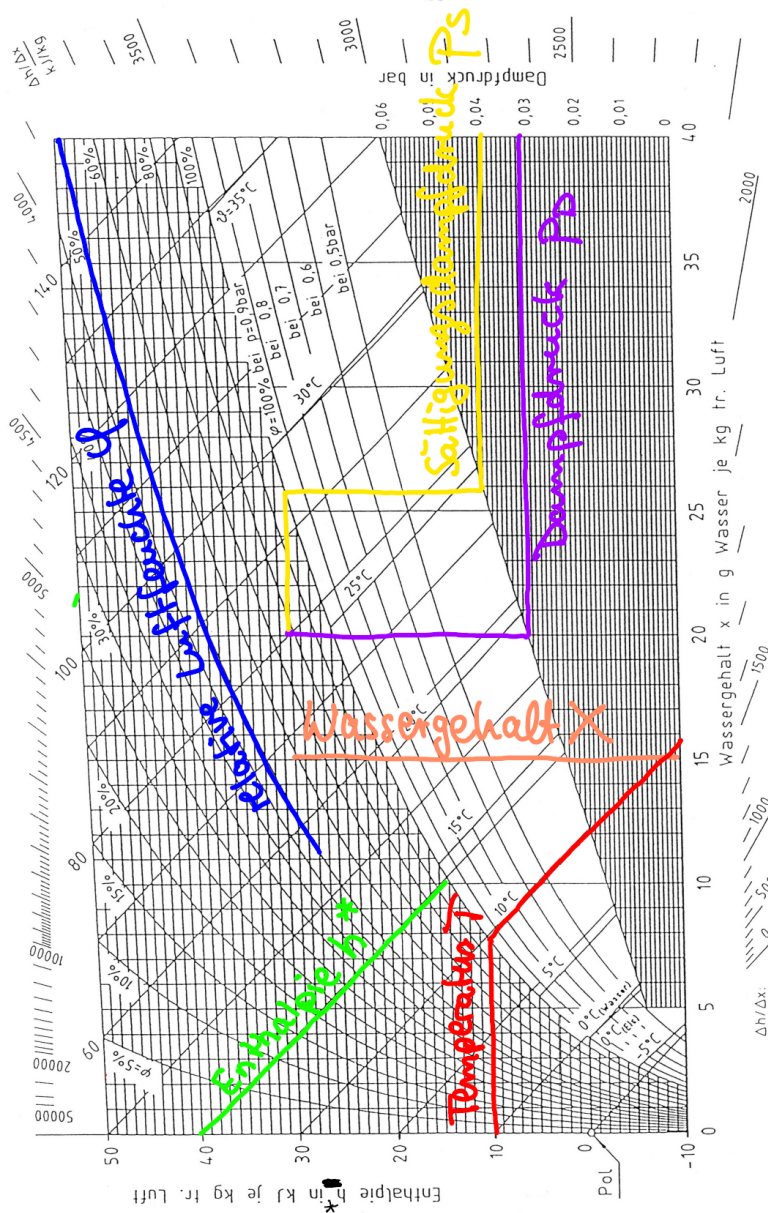


Abbildung 9.5: Die ablesbaren Parameter des  $h^*$ ,  $X$ -Diagramms

### 9.2.2 Zustandsänderungen im $h^*$ , $X$ -Diagramm

Mit dem  $h^*$ ,  $X$ -Diagramm können Klimaanlagen sowohl qualitativ dargestellt als auch quantitativ ausgelegt werden. Die wichtigsten Zustandsänderungen hierfür sind (siehe auch Abbildung 9.6:



- 1 → 2: Wärmeabfuhr
- 1 → 3: Wärmezufuhr
- 1 → 5: Mischung zweier feuchter Luftströme 1 und 4
- 1 → 8: Zumischung von Wasserdampf einer bestimmten Temperatur
- 1 → 9: Zumischung von flüssigem Wasser einer bestimmten Temperatur

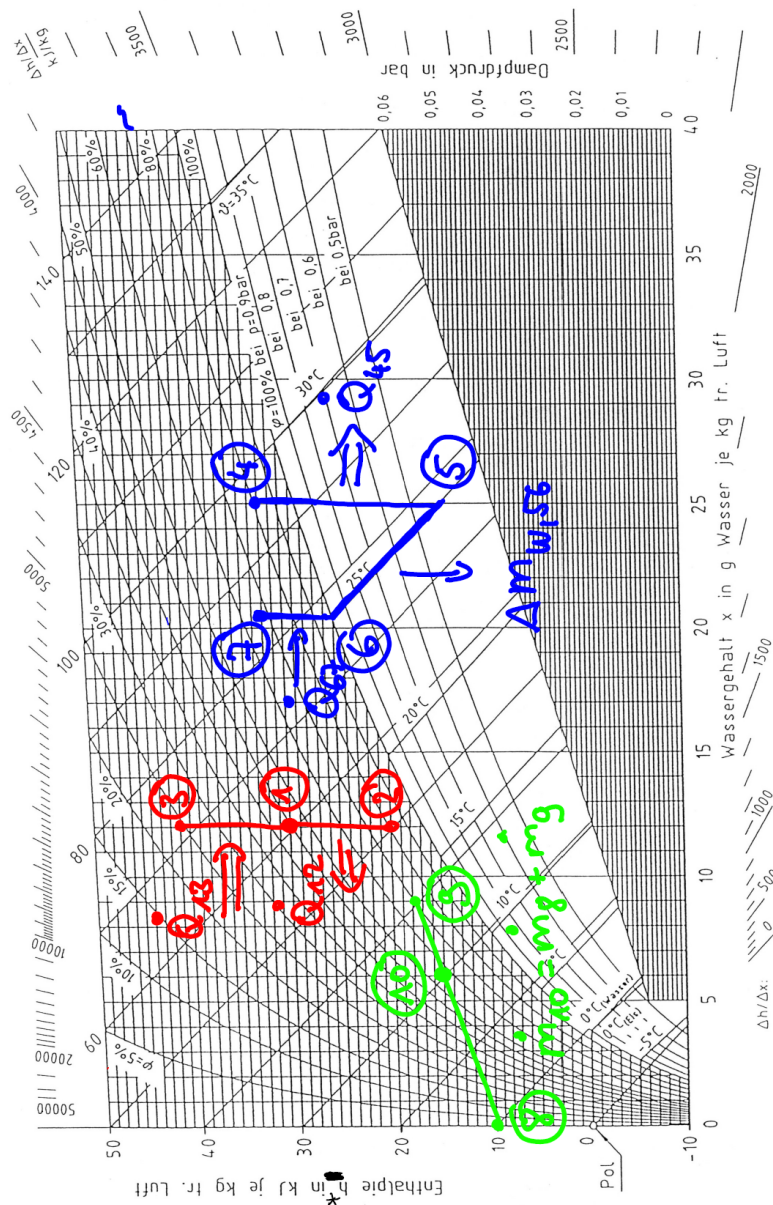


Abbildung 9.6: Die Zustandsänderungen im  $h^*$ ,  $X$ -Diagramm

# Abkürzungsverzeichnis

**CTD** Chemische Thermodynamik

**TTD** Technische Thermodynamik

**ZAE** Zustandsänderung



# Literaturverzeichnis

- [1] H. D. Baehr, S. Kabelac, Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, 16th Edition, Lehrbuch, Springer Vieweg, Berlin, 2016, oCLC: 958066474.
- [2] B. Weigand, J. Köhler, J. v. Wolfersdorf, Thermodynamik kompakt, 4th Edition, Springer-Lehrbuch, Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2016, oCLC: 954241520.
- [3] B. Weigand, J. Köhler, J. v. Wolfersdorf, Thermodynamik kompakt - Formeln und Aufgaben, 2nd Edition, Lehrbuch, Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2016, oCLC: 954241056.
- [4] K. Langeheinecke, A. Kaufmann, K.-J. Langeheinecke, G. Thieleke, Thermodynamik für Ingenieure: ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium, 10th Edition, Lehrbuch, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2017, oCLC: 958467678.
- [5] E. Doering, H. Schedwill, M. Dehli, Grundlagen der technischen Thermodynamik: Lehrbuch für Studierende der Ingenieurwissenschaften, 8th Edition, Lehrbuch, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016, oCLC: 957711348.
- [6] P. v. Böckh, M. Stripf, Technische Thermodynamik: ein beispielorientiertes Einführungsbuch, 2nd Edition, Lehrbuch, Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2015, oCLC: 910328327.
- [7] H. Herwig, C. H. Kautz, A. Moschallski, Technische Thermodynamik: Grundlagen und Anleitung zum Lösen von Aufgaben, 2nd Edition, Lehrbuch, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016, oCLC: 945132700.
- [8] M. J. Moran, H. N. Shapiro, D. D. Boettner, M. B. Bailey, Principles of engineering thermodynamics, Wiley, Hoboken, NJ, 2012, oCLC: 767798893.
- [9] M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 1st Edition, Leipzig, 1897, seite 80.