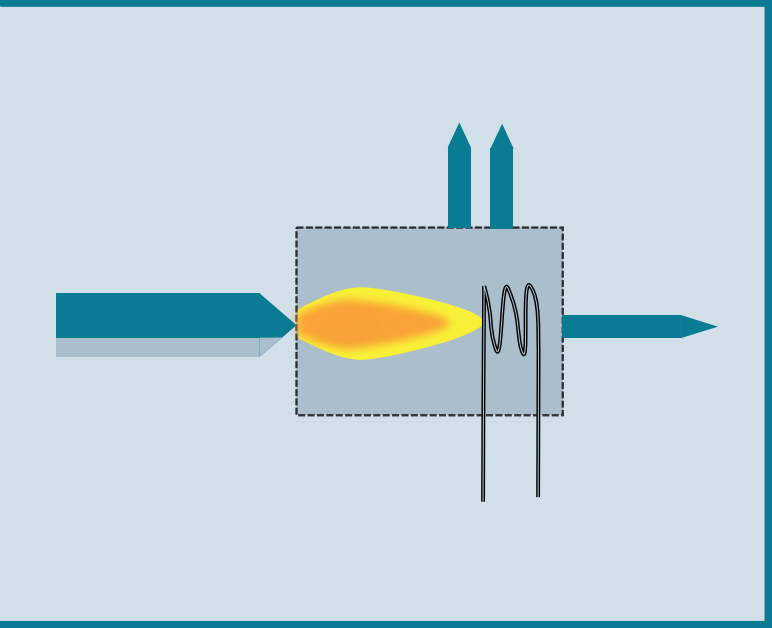
Georg Kleiser

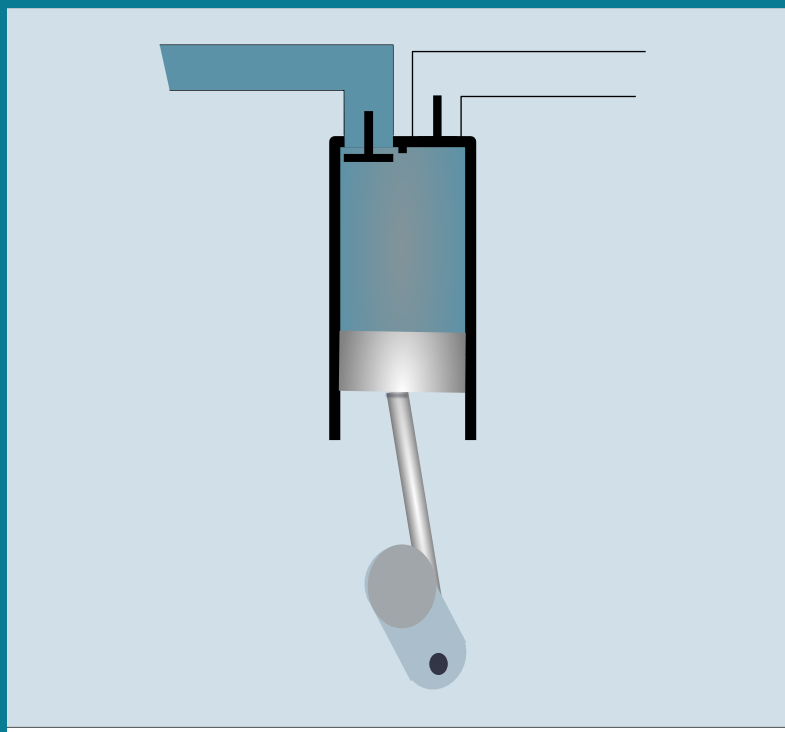
Thermodynamik

Hauptsätze, reine Stoffe, Mischungen und Reaktionen









Thermodynamik

Hauptsätze, reine Stoffe, Mischungen und Reaktionen

Georg Kleiser

2021

Thermodynamik

von Georg Kleiser

© 2021 Georg Kleiser. Alle Rechte vorbehalten.

Autor: Georg Kleiser (georg.kleiser@thu.de)

Die Nutzung ist nur im Rahmen des Urhebergesetzes zulässig. Insbesondere ist die Vervielfältigung den Nutzenden nur im Rahmen des privaten und eigenen wissenschaftlichen Gebrauchs (Paragraph 53 UrhG) erlaubt. Die Universität Ulm / die THU haben jeweils das Recht, auf Wunsch eines Nutzers eine Reproduktion des Dokuments anfertigen zu lassen (Print-On-Demand). Die Publikation darf nicht bearbeitet oder in anderer Weise verändert werden. Weitere Nutzungen sind nicht gestattet und können nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Urhebers geschehen.

Vorwort

Thermodynamik ist die Wissenschaft über Energiewandlungen. Da Energiewandlungsvorgänge bei den meisten technischen Vorgänge eine zentrale Rolle spielen, werden in vielen Ingenieursdisziplinen - mehr oder weniger tief - thermodynamische Kompetenzen vorausgesetzt. Themodynamische Kompetenzen erlauben den Ingenieuren, Systeme, Maschinen und Geräte hinsichtlich ihres Energieumsatzes auszulegen sowie Aussagen zur Energieeffizienz abzuleiten.

Die hierfür erforderlichen Kenntnisse benötigen vor allem Ingenieure in der Energietechnik und der Verfahrenstechnik, da dort Prozesse mit besonders hohen Energieumsätzen zu gestalten sind. Sie sind jedoch auch ein zentraler Bestandteil ingenieurwissenschaftlicher Überlegungen im Maschinenbau, der Produktionstechnik, Gebäudetechnik, Fahrzeugtechnik, Medizintechnik, Elektrotechnik und vielen anderen Ingenieursdisziplinen.

Dieses Buch behandelt zunächst die Grundlagen, wie Energiebilanzen aufzustellen und zu bewerten sind. Hierzu werden insbesondere der erste und der zweite Hauptsatz vorgestellt und zur Bilanzierung verschiedener Systemkategorien angewendet. Das Buch orientiert sich hierbei an der praktischen Anwendung für Ingenieure. Es beschränkt sich in der Regel auf einfache Modelle und Annahmen, wie sie in der tatsächlichen Ingenieurspraxis am häufigsten Anwendung finden. Komplexe Stoffmodelle sowie die physikalisch-chemischen Erklärungen der Ursachen für das Verhalten von Materie werden nur dann ausgeführt, wenn es zum Verständnis der technischen Prozesse wirklich notwendig ist.

Ausgehend von den Hauptsätzen werden dann verschiedene technische Prozesse und Systeme im Detail vorgestellt. Zunächst werden einzelne Geräte und danach Kreisprozesse diskutiert, wobei im ersten Schritt eine Beschränkung auf Systeme mit einer Stoffkomponente erfolgte. In einem separaten Kapitel wird die Darstellung von Energiewandlungsvorgängen in Form von Kennzahlen und Diagrammen behandelt.

Die erlangten Kompetenzen werden im Anschluss erweitert um Mehrkomponentensysteme. Im Detail werden hier Energiewandlungsvorgänge im System „Feuchte Luft“ sowie bei chemischen Reaktionen behandelt. Ein Schwerpunkt bildet dabei auch das Thema „Verbrennung“, welches zur Bereitstellung von Wärme in der Energie-. Gebäude- und Verfahrenstechnik eine dominante Rolle einnimmt.

Elektrischen Energiespeichern wird in zukünftigen Energiesystemen eine große Rolle zukommen. Die Grundzüge von elektrochemischen Systemen und deren Anknüpfung an die Thermodynamik werden deshalb in einem abschließenden Kapitel vorgestellt.

Zur Übung und praktischen Anwendung enthält das Buch einen umfangreichen Anhang mit Stoffdaten (ab Seite 233). Ebenso werden alle wesentlichen Formeln dort nochmals zusammenhängend dargestellt (ab Seite 255).

Zahlreiche Abbildungen und Diagramme tragen zu einem besseren Verständnis der oft abstrakten Zusammenhänge in der Thermodynamik bei. Dennoch lassen sich einzelne mehrdimensionale Aspekte oder Abfolgen von Zustandsänderungen nur schwer erfassen. Hierfür stehen zusätzlich auch noch Videoanimationen zur Verfügung. Die entsprechenden Links sind auf Seite 270 zu finden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Grundbegriffe **9**

1.1. Thermodynamik als Wissenschaft . . . 9
1.2. Kraft, Arbeit und Energie – Größen aus der Mechanik . . . 9
1.3. Wärme und innere Energie . . . 11

2. Thermodynamische Systeme, Zustandsgrößen und Zustandsänderungen **13**

2.1. Thermodynamische Systeme . . . 13
2.2. Thermodynamische Zustandsgrößen und Prozessgrößen . . . 14
2.3. Masse, Volumen und Dichte . . . 15
2.4. Druck . . . 16
2.5. Thermisches Gleichgewicht . . . 16
2.6. Temperatur und Temperaturmessung . . . 17
2.7. Das ideale Gas . . . 21
2.8. Gradienten in der thermischen Zustandsgleichung . . . 24

3. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik / Erstellung von Energiebilanzen **29**

3.1. Weitere Formen von Energie und Arbeit . . . 30
3.1.1. Spezifische Energie, Arbeit und Wärme . . . 30
3.1.2. Volumenarbeit . . . 30
3.1.3. Dissipierte Arbeit . . . 33
3.2. Anwendungen des ersten Hauptsatzes . . . 33
3.2.1. Das geschlossene System . . . 33
3.2.2. Das stationäre, offene System . . . 34
3.3. Kalorische Zustandsgleichung . . . 39
3.3.1. Kalorische Zustandsgleichung und spezifische Wärmekapazitäten idealer Gase . . . 41
3.3.2. Kalorische Zustandsgleichung und spezifische Wärmekapazitäten realer Gase . . . 44
3.4. Zustandsänderungen von idealen Gasen . . . 44
3.4.1. Zustandsänderung bei konstantem Volumen = Isochore . . . 44
3.4.2. Zustandsänderung bei konstantem Druck = Isobare . . . 45
3.4.3. Zustandsänderung bei konstanter Temperatur = Isotherme . . . 46
3.4.4. Adiabate Zustandsänderung . . . 47
3.4.5. Polytrope Zustandsänderung . . . 50
3.5. Energiebilanz für das instationäre, offene System . . . 54

4. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik - Irreversibilität **55**

4.1. Der Begriff der Entropie . . . 57

4.2. Anwendungen des zweiten Hauptsatzes . . . 62
4.2.1. Berechnung der Entropie für ideale Gase und andere Materie . . . 62
4.3. Dritter Hauptsatz der Thermodynamik . . . 62
4.4. Entropiediagramme . . . 63
4.5. Exergie . . . 65
4.5.1. Berechnung der Exergie . . . 65

5. Thermodynamische Eigenschaften realer Stoffe 69
5.1. Reale Gase . . . 69
5.2. Dämpfe: Phasenwechsel Flüssigkeit / Gas . . . 73
5.2.1. Thermische Zustandsgleichung für Dämpfe . . . 74
5.2.2. Erweiterung der thermischen Zustandsgleichung auf alle Phasenübergänge . . . 76
5.2.3. Kalorische Zustandsgleichung von Dämpfen und deren Darstellung in Diagrammen . . . 77

6. Maschinen und Geräte in der Energietechnik 85
6.1. Wärmeübertrager . . . 85
6.2. Turbine und Verdichter . . . 87
6.3. Pumpe . . . 88
6.4. Drossel . . . 89
6.5. Zusammenfassung energietechnische Geräte . . . 90

7. Kreisprozesse 93
7.1. Carnot-Prozess . . . 95
7.2. Joule-Prozess oder Joule-Brayton-Prozess . . . 97
7.3. Otto-Prozess . . . 99
7.4. Diesel-Prozess . . . 101
7.5. Seilinger-Prozess . . . 103
7.6. Stirling-Prozess . . . 103
7.7. Dampfkraftprozess bzw. Clausius-Rankine-Prozess . . . 105
7.8. Kälteprozesse und Wärmepumpe . . . 109
7.8.1. Kaltluftmaschine . . . 109
7.8.2. Kaltdampfmaschine - Evans-Perkins-Prozess . . . 109

8. Darstellung von Energieflüssen in Diagrammen und Kennzahlen 115
8.1. Energiefluss oder Sankey-Diagramm . . . 115
8.2. Wirkungsgrad und Nutzungsgrad nach dem ersten Hauptsatz . . . 117
8.3. Abfolge von Wirkungsgraden . . . 119
8.4. Nennleistung und Vollbenutzungsstunden . . . 120

9. Mischungen 121
9.1. Bedeutung . . . 121
9.2. Definitionen . . . 121
9.3. Mischung von idealen Gasen – Gesetz von Dalton . . . 128

10. Feuchte Luft - Mischung eines idealen Gases mit einem Dampf **131**
10.1. Bedeutung . . . 131
10.2. Komponenten im System „Feuchte Luft“ . . . 133
10.3. Verhalten von Gas-Dampf-Gemischen und daraus abgeleitete Definitionen für „Feuchte Luft“ . . . 133
10.4. Massenbilanzen im System „Feuchte Luft“ . . . 137
10.5. Enthalpie von feuchter Luft . . . 138
10.6. Mollier oder h,x-Diagramm . . . 141
10.7. Zustandsänderungen von feuchter Luft . . . 147
10.7.1. Wärmeübertragung . . . 147
10.7.2. Wärmeübertragung mit Kondensation . . . 148
10.7.3. Mischung zweier Luftmengen . . . 150
10.7.4. Mischung zweier Luftmengen im Nebelgebiet . . . 151
10.7.5. Einspritzen von Wasser oder Dampf . . . 152
10.7.6. Verdunstung . . . 154
10.7.7. Zustandsänderung bei Änderung des Drucks . . . 155

11. Mischung von Dämpfen **161**
11.1. Bedeutung . . . 161
11.2. Eigenschaften von Dampfmischungen . . . 161
11.3. Anwendungen . . . 163

12. Energieumsätze chemischer Reaktionen **167**
12.1. Bedeutung . . . 167
12.2. Definitionen . . . 167
12.3. Energieumsatz und Enthalpieänderung bei chemischen Reaktionen . . . 168
12.4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie . . . 170
12.5. Chemisches Potenzial . . . 172
12.5.1. Definition und Eigenschaften des chemischen Potenzials . . . 172
12.5.2. Chemisches Potenzial eines idealen Gases in Gasmischungen . . . 173
12.6. Chemisches Gleichgewicht . . . 174
12.7. Reaktionen von idealen Gasen . . . 176
12.7.1. Chemisches Gleichgewicht . . . 176
12.7.2. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten . . . 177
12.7.3. Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts durch Änderung der Rahmenbedingungen 179
12.8. Generierung von Arbeit aus chemischen Reaktionen . . . 181

13. Verbrennung **187**
13.1. Bedeutung . . . 187
13.2. Definitionen . . . 187
13.3. Verbrennungsrechnung - Bilanzgleichungen . . . 188
13.4. Adiabate Flammentemperatur . . . 199
13.5. Kesselbilanz und Wirkungsgrade . . . 205
13.6. Brennstoffe und deren technische Handhabung . . . 208

14. Chemische Reaktionen und Arbeit - Elektrochemie, Batterien und Brennstoffzellen 217
14.1. Generierung von Arbeit aus chemischen Reaktionen . . . 217
14.2. Chemisches Potenzial von geladenen Teilchen . . . 218
14.3. Chemisches Potenzial von Ionen in Lösung und an Grenzflächen . . . 219
14.4. Elektrochemische Zellen und elektromotorische Kraft (EMK) . . . 223
14.5. Einfluss von Partialdrücken und Ionenaktivitäten auf die EMK . . . 225
14.6. Standard-Elektrodenpotenziale und elektrochemische Spannungsreihe . . . 225
14.7. Beziehungen zwischen elektrochemischen und kalorimetrischen Größen . . . 226
14.8. Elektrochemische Zellen in der Technik . . . 227

A. Stoffdaten 233
A.1. Konstanten . . . 233
A.2. Stoffdaten von reinen Stoffen . . . 233
A.3. Bildungsenthalpien, Heiz- und Brennwerte . . . 252

B. Wichtige Formeln 255
B.1. Grundzusammenhänge . . . 255
B.2. Hauptsätze . . . 255
B.3. Stoffeigenschaften . . . 256
B.4. Technische Geräte . . . 256
B.5. Kreisprozesse . . . 256
B.6. Mischungsgesetze . . . 257
B.7. Feuchte Luft . . . 257
B.8. Chemische Reaktionen . . . 258
B.9. Verbrennung . . . 258
B.10. Chemische Reaktionen und Arbeit . . . 259

Literaturverzeichnis 264

1. Einführung und Grundbegriffe

1.1. Thermodynamik als Wissenschaft

Die Thermodynamik als Teilgebiet der Physik könnte man auch als Energielehre bezeichnen. Sie befasst sich mit den verschiedenen Erscheinungsformen von **Energie** und deren Umwandlungen. Da Energieumwandlungen eng mit den Eigenschaften der Materie verknüpft sind, versucht die Thermodynamik auch, Gesetzmäßigkeiten über die Eigenschaften der Materie zu beschreiben.

Der Begriff Thermodynamik ist etwas irreführend, da er den Eindruck erweckt, es würden zeitlich stark veränderliche Prozesse beschrieben. Vielmehr beschränkt sich jedoch die klassische technische Thermodynamik auf die Beschreibung von „Gleichgewichtszuständen“. Somit wäre der Begriff Thermostatik richtiger, hat sich aber nicht eingebürgert.

Die technische Thermodynamik beschreibt das makroskopische Verhalten der Systeme bei Energiewandlungsvorgängen und liefert somit die Grundlage zur Berechnung und Beschreibung von technischen Prozessen. Im Fokus stehen die von außen messbaren Größen wie z.B. Temperatur, Druck und Volumen. Dabei werden,die Ursachen, die dem makroskopischen Verhalten auf molekularer oder Teilchenebene zu Grunde liegen, nicht genauer dargelegt. Derartige Fragestellungen sind im Fokus der chemischen oder statistischen Thermodynamik.

Dieses Buch orientiert sich im Wesentlichen an Fragestellungen der technischen Thermodynamik. Nur in Ausnahmefällen und wo dies zum Gesamtverständnis erforderlich ist werden die entsprechenden Modelle dargestellt, die das makroskopische Verhalten auf der molekularen Ebene erklären.

1.2. Kraft, Arbeit und Energie – Größen aus der Mechanik

Bevor wir uns den Begriff der „Energie“ erschließen, starten wir mit leichter zugänglichen physikalischen Größen, die uns bereits aus der Mechanik bekannt sind. In der Mechanik bezeichnet man **Arbeit** allgemein als die Größe, die die mit einer **Kraft** erzielte Wirkung beschreibt. Oder anders formuliert: Greift an einem System eine Kraft an, so ist die an dem System verrichtete Arbeit gleich dem Produkt aus der Kraft und der Verschiebung des Angriffspunktes der Kraft. Arbeit wird allgemein mit dem Formelzeichen W abgekürzt. Typische Beispiele aus der Mechanik sind:

Reibungsarbeit:

$$W = F_R \cdot s$$

Hierbei ist F_R die Reibkraft und s der zurückgelegte Weg.

Hubarbeit:

$$W = m \cdot g \cdot \Delta z$$

Hierbei ist g die Erdbeschleunigung und Δz der Höhenunterschied bzw. der Unterschied in der Höhenkoordinate.

Spannarbeit einer Feder

$$W = k \cdot \frac{s^2}{2}$$

Hierbei ist k die Federkonstante und s die Wegstrecke, um die die Feder ausgelenkt wurde.

Beschleunigungsarbeit:

$$W = m \cdot \frac{v^2}{2}$$

v ist die Geschwindigkeit, auf die der Körper beschleunigt wurde.

Die Verrichtung von Arbeit an einem Körper zieht Veränderungen nach sich. Durch die Arbeit haben sich die Lage, die Form, die Geschwindigkeit oder andere messbare Größen verändert. Teilweise können diese Veränderungen wieder rückgängig gemacht werden, wobei die verrichtete Arbeit wieder nach außen abgegeben wird. Somit lässt sich die verrichtete Arbeit gleichsam im Körper speichern, man spricht in diesem Fall von Energie. Energie ist die Fähigkeit eines Körpers, Arbeit zu verrichten: Die aus der Mechanik hierfür wohl bekanntesten Beispiele sind:

Die **potenzielle Energie**, die in einem gehobenen Körper steckt[1]

$$E_{pot} = m \cdot g \cdot z$$

und die **kinetische Energie** eines bewegten Körpers

$$E_{kin} = m \cdot \frac{v^2}{2}$$

Gemäß der obigen Definitionen, d.h. Energie = gespeicherte Arbeit = Kraft multipliziert mit dem Weg muss die Einheit sowohl für die Arbeit als auch für die Energie $N \cdot m$ (Newtonmeter) sein. Dieses Produkt erhält das neue Symbol J (für Joule) [1].

Wichtig ist: Energie ist somit eine Eigenschaft des Systems, wohingegen Arbeit als ein Austauschprozess mit der Umgebung anzusehen ist. Man sagt auch: Energie ist eine Zustandsgröße, während Arbeit eine Prozessgröße darstellt.

[1] Wir wollen uns in diesem Buch auf die Definition von potenzieller Energie als die Energie, die in einer Masse auf der Höhe z im Gravitationsfeld der Erde gespeichert ist, konzentrieren. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Begriff „potenzielle Energie“ auch weitergehend für gespeicherte Energie in jeglicher Art von Teilchen, die sich in einem Kraftfeld befinden, verwendet werden kann. Damit besitzt eine Masse, gegen die eine gespannte Feder drückt, auch potenzielle Energie. Ebenso besitzen elektrische geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld potenzielle Energie.

Jedes System besitzt einen Wert für die Energie (beispielsweise der Energieinhalt von Wasser in einem oberen Stausee). Dieser Wert ist vollkommen unabhängig davon, ob diese Energie nun tatsächlich irgendwann genutzt wird.

Wenn das Wasser nun durch eine Turbine in ein unteres Becken abgelassen wird, verliert es einen bestimmten Teil seiner Energie. Dabei kann das Wasser Arbeit verrichten, die in der Turbine zur Produktion von Strom eingesetzt werden kann. Die Arbeit wird also verrichtet, wenn das System (das Wasser) eine Zustandsänderung (in unserem Fall eine Abnahme der Energie durch die Höhenänderung) ausführt. Im idealen Fall wird dabei die komplette Energieabnahme genutzt, um Arbeit zu verrichten (an der Turbinenschaufel). Wir sehen jedoch bereits: Dies stellt den Idealfall dar.

Im ungünstigsten Fall ist die Turbine nicht einsatzbereit und das Wasser strömt einfach durch die Rohrleitung nach unten. Das System (Wasser im unteren Staubecken) hat am Ende den gleichen Energieinhalt wie nach dem oben skizzierten Idealfall. Schließlich befindet es sich auf der gleichen Höhe. Es wurde jedoch keine Arbeit verrichtet, die Energie ging anderweitig nach außen. Wir werden später sehen, dass dies durch Abgabe von Wärme geschehen musste. Wie viel Arbeit das System verrichtet hat, hängt damit zusammen, wie wir den Prozess dieser Zustandsänderung gestalten. Aus diesem Grund bezeichnet man Arbeit als eine Prozessgröße. Arbeit kann in diesem erweiterten Sinne somit als eine Möglichkeit verstanden werden, Energie über eine Systemgrenze zu- oder abzuführen.

1.3. Wärme und innere Energie

Wie im vorherigen Kapitel besprochen wurde, stellt Arbeit eine Möglichkeit dar, den Energieinhalt eines Systems über dessen Systemgrenzen zu erhöhen oder zu reduzieren. Arbeit bedeutet, dass ein Körper durch die Wirkung einer Kraft in seiner Position verändert wird. Das Einbringen von Arbeit setzt voraus, dass auf molekularer Ebene eine gewisse Menge an Teilchen in Bewegung gesetzt und verschoben werden und zwar so, dass alle Teilchen in eine definierte Richtung wandern. Man kann sich nun die Frage stellen, ob dies die einzige Möglichkeit darstellt, Energie zu- oder abzuführen oder ob es hierzu noch Alternativen gibt.

Tatsächlich gibt es eine zweite Möglichkeit, den Energieinhalt eines Systems zu verändern: durch die Zu- oder Abfuhr von **Wärme** (Formelzeichen Q). Beim Transfer von Wärme werden nicht, wie bei der Arbeit, alle Teilchen eines Körpers in eine definierte Richtung bewegt, sondern der Wärmefluss bewirkt, dass in den Nachbarkörpern des Systems durch den Energiefluss die Teilchen zu stärkeren Schwingungen angeregt werden. Damit löst ein Wärmefluss zwar auch eine zunehmende Bewegung von Teilchen aus, die Bewegung selbst ist jedoch ohne definierte Richtung und statistisch gleichmäßig verteilt.

Wir halten an dieser Stelle nochmals fest: Energie kann in einem System in verschiedenen Formen (bislang besprochen: potenzielle und kinetische Energie) gespeichert sein. Der Energieinhalt eines Systems kann durch Zufuhr von Arbeit oder Wärme verändert werden. Zum vollständigen Verständnis

der Energiewandlungsvorgänge fehlt uns noch eine weitere Form von Energie, die über die klassischen, mechanischen Energieformen hinausgeht.

Wir verstehen kinetische und potenzielle Energie als Energieformen aus der Mechanik, die wir quasi makroskopisch wahrnehmen können und die größer werden, wenn wir an einem Körper insgesamt Arbeit verrichtet haben.

Was geschieht aber, wenn wir anstatt Arbeit zu verrichten Wärme zuführen? In vielen Fällen werden wir dabei makroskopisch nichts wahrnehmen. Die Energie ist auf der Teilchenebene, also molekular gespeichert, und wäre beispielsweise nur durch eine höhere Bewegung der Teilchen oder durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung wahrnehmbar. Wir bezeichnen dieses Energie als **innere Energie** (Formelzeichen U).

Innere Energie bezeichnet all die Formen von Energie, die auf der molekularen oder atomaren Ebene eines Systems gespeichert ist. Hierzu zählt die in Form von Schwingungen und verstärkten Teilchenbewegungen thermisch gespeicherte Energie (die sich von außen entweder durch eine Temperaturänderung oder eine Phasenumwandlung [Verdampfen, Schmelzen] bemerkbar macht), die chemisch gespeicherte Energie (wichtig bei Brennstoffen) und die im Atomkern gespeicherte Energie (wichtig bei Kernspaltungsprozessen).

2. Thermodynamische Systeme, Zustandsgrößen und Zustandsänderungen

2.1. Thermodynamische Systeme

Ein Gebilde, dessen thermodynamische Eigenschaften untersucht werden sollen, bezeichnet man ganz allgemein als **System**. Ein System besteht stets aus dem Systeminhalt, den wir beschreiben wollen, und Systemgrenzen, die zuvor definiert sein müssen.

Systeme können dabei tatsächlich greifbare Gebilde oder auch Geräte sein, deren äußere Abmaße durch physikalische Grenzen wie feste Wände, Membranen oder bewegliche Kolben klar eingehaust sind. Es kann sich aber auch um irgendwelche gedachten, abstrakten Teile eines viel größeren Raums handeln, die sich nur durch virtuell gedachte Barrieren von der Umgebung abgrenzen.

Es wird oft unsere eigene Entscheidung sein, was wir für eine bestimmte Aufgabe als System definieren. Ziel muss es sein, durch eine möglichst geschickte Wahl des Systems einen möglichst einfachen Lösungsweg für die Aufgabe zu erhalten. Dies ist oftmals dann der Fall, wenn wir die Systemwahl so treffen, dass unser System zu vordefinierten Systemkategorien passen.

Hierzu zählen:

- **Offene Systeme:** Hierbei kann über die Systemgrenzen sowohl Stoffmenge als auch Energie zu- und abfließen.
- **Geschlossene Systeme:** Über die Systemgrenze kann Energie ausgetauscht werden, aber keine Stoffmenge.
- **Abgeschlossene Systeme:** Es kann weder Materie noch Energie ausgetauscht werden. Energieumwandlungen können somit nur im System selbst von statten gehen.
- **Adiabates oder isoliertes System:** Es wird keine Wärmeenergie über die Systemgrenzen ausgetauscht. Es kann aber Arbeit verrichtet werden und ein Stoffaustausch stattfinden.

Neben der Unterscheidung nach der Zulässigkeit eines Stoff- oder Energieaustauschs gibt es noch ein weiteres Unterscheidungskriterium, das das zeitabhängige Verhalten des Systems charakterisiert. Ein System, dessen Masse und dessen Energieinhalt (in jeder Energieform) sich zeitlich nicht ändern, wird als **stationäres System** bezeichnet. Ein System, bei dem sich der Energieinhalt oder die Masse ändert, ist dementsprechend ein instationäres System.

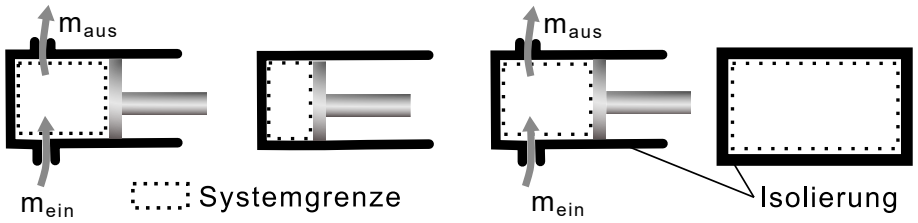


Abbildung 2.1.: Offenes, geschlossenes, adiabates und abgeschlossenes System (von links nach rechts)

2.2. Thermodynamische Zustandsgrößen und Prozessgrößen

In der Thermodynamik haben wir es mit einer Unzahl von verschiedenen Variablen zu tun, hierzu zählen Temperatur, Druck, Volumen, Masse aber auch Energie, Arbeit, Wärme und viele mehr. Besondere Bedeutung nehmen die **Zustandsgrößen** ein. Eine Zustandsgröße ist dadurch definiert, dass sie bei Veränderungen im System den Zustand des Systems eindeutig beschreibt und nicht abhängig davon ist, wie die Systemveränderung ausgeführt wurde.

Typische Zustandsgrößen in der Thermodynamik sind Temperatur T, Volumen V, Druck p oder Stoffmenge n. Keine Zustandsgrößen sind Arbeit oder Wärme.

Dies sei am folgendem Beispiel deutlich gemacht: Temperatur und Druck in einem gasgefüllten Kolben sollen erhöht werden. Man kann dies auf zwei Arten erreichen. Zum Einen ist es möglich, zunächst den Kolben langsam zu verschieben, so dass nur der Druck steigt, und dann von außen Wärme zuzuführen bis der gewünschte Endzustand erreicht ist. Zum Andern kann, was jeder von der Luftpumpe her kennt, der Kolben schnell hineingeschoben werden, so dass Druck und Temperatur gleichzeitig steigen. Mit beiden Methoden kann der gleiche Endzustand erreicht werden. Somit haben wir aber im einen Fall nur Arbeit, im anderen Fall Wärme und Arbeit zugeführt, jedoch bezüglich Druck- und Temperaturerhöhung das gleiche Ergebnis erhalten. Ob somit bei Änderung vom Zustand 1 auf Zustand 2 mehr Arbeit oder Wärme aufgewendet bzw. freigesetzt werden muss, hängt davon ab, wie wir vom einen zum anderen Zustand kommen. Damit sind Arbeit und Wärme wegabhängig und keine Zustandsgrößen. Man bezeichnet derartige Größen auch als **Prozessgrößen**.

Die Zustandsgrößen selbst wiederum kann man unterscheiden in

- **Intensive Zustandsgrößen:** Diese bleiben gleich, wenn das System geteilt wird. Hierzu zählen Temperatur und Druck.

- **Extensive Zustandsgrößen:** Diese sind proportional zur Systemgröße. Hierzu zählt die Masse oder das Volumen.

- **Spezifische Zustandsgrößen** erhält man, in dem man extensive Zustandsgrößen durch die Masse dividiert. Dadurch verhalten sie sich wie intensive Zustandsgrößen, d.h. sie bleiben bei einer Teilung des Systems konstant (bspw. spezifisches Volumen v = Volumen dividiert durch die Masse).

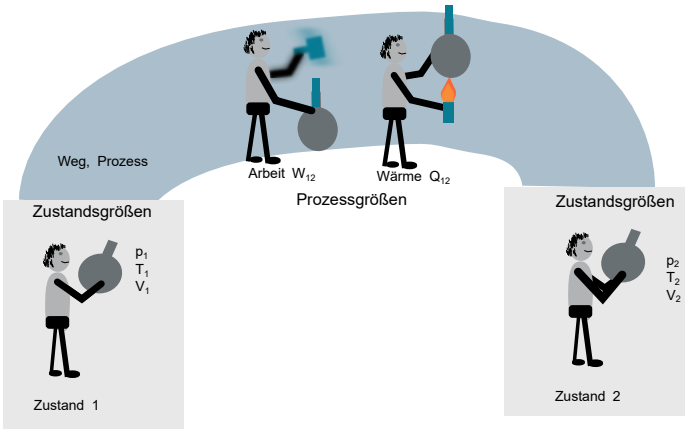


Abbildung 2.2.: Prozess- und Zustandsgrößen

Zustandsgrößen sind klar einem Anfangs- und Endzustand zuzuordnen. Sie erhalten deswegen jeweils im Index die Bezeichnung des Zustandes, zu dem sie gehören. Prozessgrößen beschreiben einen Weg bzw. Prozess zwischen zwei Zuständen. Damit wir auch sie zuordnen können, schreiben wir in den Index die Nummer oder Bezeichnung des Anfangs- und Endzustands. Damit erkennen wir, dass diese Prozessgrößen zwischen den beiden Zuständen relevant sind (siehe Abbildung 2.2).

2.3. Masse, Volumen und Dichte

Die **Masse** spielt eine sehr zentrale Rolle in der Bilanzierung unserer Systeme, da sie über die spezifischen Zustandsgrößen mit allen anderen extensiven Zustandsgrößen und damit auch der Energie verknüpft ist. Die Masse selbst ist eine Erhaltungsgröße, d.h. sie kann sich im System selbst nicht ändern. Eine Massenänderung ist nur über einen Zu- oder Abfluss von Masse über die Systemgrenzen möglich.

Demnach gilt:

- In einem abgeschlossenen und geschlossenen System ist die Masse konstant.
- In einem offenen System gilt, dass die Änderung der Masse mit der Zeit im System gleich der Differenz von pro Zeiteinheit zufließender Masse $\dot{m}_{ein}$ zur pro Zeiteinheit abfließenden Masse $\dot{m}_{aus}$ ist. Der Punkt bedeutet, dass wir über einen Zeitbezug bei der Masse reden. Wir bezeichnen dies auch allgemein als einen Massenstrom $\dot{m}$. Dies bedeutet:

$$\dot{m}_{ein} - \dot{m}_{aus} = \frac{dm}{dt}$$

- In einem stationären System darf sich die Masse mit der Zeit nicht ändern. Demnach gilt:

$$\dot{m}_{ein} - \dot{m}_{aus} = \frac{dm}{dt} = 0$$

Somit muss der zu- und abfließende Massenstrom identisch sein.

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

Bei vielen thermodynamischen Fragestellungen beschäftigen wir uns statt mit Massen oder Massenströmen häufig auch mit dem Volumen V oder mit Volumenströmen $\dot{V}$. Man bezeichnet den Quotienten aus Volumen dividiert durch die Masse auch als **spezifisches Volumen** v. Der Kehrwert hiervon ist die **Dichte** ρ. Es gilt:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \tag{2.1}$$

In einfachen Fällen bleibt die Dichte auch bei Systemänderungen konstant. In diesem Fall kann man die Dichte oder das spezifische Volumen entsprechenden Tabellenwerken entnehmen.

2.4. Druck

Teilt man die Kraft F durch die Fläche A, über die die Kraft appliziert wird, so erhält man einen **Druck** p. Es gilt:

$$p = \frac{F}{A} \tag{2.2}$$

Der Druck nimmt dabei die gleich Dimension an, wie eine andere aus der Festkörper-Mechanik bekannte Größe: die Spannung. Die Dimension ist $^{N}/_{m^2}$.

Es gibt jedoch einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Druck in Fluiden und der Spannung in Festkörpern: Eine Druckkraft tritt immer nur senkrecht zu einer Oberfläche auf und hat an der gleichen Stelle immer den gleichen Betrag unabhängig davon, wie diese Oberfläche im Raum positioniert ist. Damit ist der Druck in Fluiden im Gegensatz zur Spannung eine skalare (d.h. richtungsunabhängige) Größe.

Die SI-Einheit des Druckes ist $^{N}/_{m^2} = Pa$. Häufig gebraucht wird auch noch die SI-konforme Einheit $1\,bar = 10^5\,Pa$ (bzw. $1\,mbar = 10^2\,Pa$). Daneben gibt es noch viele historisch entwickelte Einheiten (mWS, Torr), die jedoch auf Grund ihrer fehlenden Konformität zum SI-System nicht mehr verwendet werden sollen.

2.5. Thermisches Gleichgewicht

Bringt man Systeme miteinander in Kontakt, so finden Zustandsänderungen statt, wobei eine oder mehrere der Zustandsgrößen sich ändern. Man kann dies auch als einen Austauschprozess bezeichnen, bei dem Energie so lange von einem System ins andere fließt, bis irgendwann ein Endzustand erreicht ist. Diesen Zustand bezeichnet man als **Gleichgewicht**.

Ein Gleichgewicht bezüglich des Druckes ist dann erreicht, wenn zwei Systeme mit gleichem Druck miteinander in Kontakt stehen. Ist der Druck hingegen ungleich und wir verbinden zwei Systeme miteinander, dann kommt es zu einem Austausch von Energie, in dem Arbeit verrichtet wird.

Man kann dieses Konzept nun auf die Wärme übertragen. Bringt man zwei Systeme in Kontakt, die durch eine dicke Wand getrennt sind, die jede Art von Stoffaustausch oder mechanischer, elektrischer oder magnetischer Wechselwirkung unterbindet aber wärmeleitend bzw. diatherm ist, dann wird solange Energie vom einen zum anderen Körper fließen, bis sich wiederum ein Endzustand als Gleichgewichtszustand einstellt. Diesen bezeichnet man als **thermisches Gleichgewicht**.

Wir haben bereits in den vorherigen Kapiteln die physikalische Größe **Temperatur** benutzt, da wir diese intuitiv von Kindheit an als Konzept kennen. Allerdings haben wir sie bislang weder formal eingeführt noch abschließend erklärt. Die Temperatur soll uns als Größe dienen, die uns eine Auskunft darüber erteilt, ob Wärme von einem Körper auf einen anderen Körper fließt. Wir nutzen also die Temperatur als Einschätzungsgröße, ob zwei getrennte Systeme, falls sie wärmeleitend verbunden wären, Wärme austauschen. Findet kein Wärmeaustausch statt, dann sollen die Körper die gleiche Temperatur besitzen.

Faktisch lässt sich mit dem oben vorgestellten Ansatz der Gleichgewichtszustand nur dann feststellen, wenn wir zwei Systeme tatsächlich physikalisch verbinden und die Auswirkungen beobachten. Dies ist aber zur Festlegung einer Messgröße sehr unbefriedigend. Damit wir quasi die Freigabe haben, eine Messung von zwei lokal unabhängigen Systemen durchführen zu können, bedarf es eines Postulats, d.h. wir müssen eine These aufstellen, die sich jedoch im naturwissenschaftlich strengen Sinne nicht beweisen lässt. Diese Thesen werden in der Thermodynamik auch als Hauptsätze bezeichnet. Die These besagt:

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

Man bezeichnet diese These auch als **nullter Hauptsatz der Thermodynamik**. Dieser etwas ungewöhnliche Nummerierungsansatz rührt daher, dass diese These bereits für die Anwendung des ersten Hauptsatzes, den wir später diskutieren werden, relevant ist. Sie ist jedoch historisch gesehen später formuliert worden und wurde dann nachträglich in die Nummerierung eingefügt.

Mit dem nullten Hauptsatz der Thermodynamik wird die Temperaturmessung möglich. Das hier benannte dritte System stellt nämlich quasi den Thermometer dar, mit dem wir jeweils den Gleichgewichtszustands unseres Systems abgleichen können. Sind zwei Systeme mit dem Thermometer im thermischen Gleichgewicht, dann sind sie auch untereinander im Gleichgewicht und wir können sagen: Sie besitzen die gleiche Temperatur.

2.6. Temperatur und Temperaturmessung

Gemäß den oben stehenden Betrachtungen kann somit mit einem System C, dessen Eigenschaften in irgendeiner Form abhängig sind von der **Temperatur**, untersucht werden, ob sich ein System A und

B miteinander im thermischen Gleichgewicht befindet. Hierbei bringt man den Körper C zunächst in Kontakt mit A, danach mit B. Ändern sich die temperaturabhängigen Eigenschaften von C nicht, dann sind A und B im Gleichgewicht.

Dabei sollte die Masse von C möglichst sehr klein gegen die von A und B sein, um diese Systeme nicht in ihrem Gleichgewicht zu verändern. Ein derartiges System C nennt man Thermometer. Damit wir nun aber auch das Ergebnis dieser Messung kommunizieren können, brauchen wir in irgend einer Form eine Quantifizierung dieses Gleichgewichtszustands.

Die einfachste Möglichkeit, ein derartiges Thermometer zu bauen, besteht darin, ein Gas bei möglichst geringem Druck in ein vorgegebenes Volumen einzuschließen. Der Druck in diesem Volumen kann über eine Druckmessung (Manometer) bestimmt werden. Wird ein solches Thermometer nun mit einem System höherer Temperatur in Kontakt gebracht, dann werden die Temperatur und gleichsam auch der Druck des Gases steigen. Eine derartige Einrichtung bezeichnet man als Gasthermometer.

Bei vielen physikalischen Größen ist es leicht einsichtig, wo der Nullpunkt einer entsprechenden Einheitenskala anzusiedeln ist. Beispielsweise ist der Drucknullpunkt bei einer sinnvollen Druckskala dort hinzulegen, wo ein Gas maximal verdünnt also keine Teilchen mehr vorhanden sind. Man muss dann zur Festlegung einer Druckeinheit nur noch die Spreizung der Skala festlegen (wofür es diverse Möglichkeiten gibt, je nachdem ob in Pa, bar etc. gemessen wird).

Man kann nun eine Temperaturmessung eines Systems dadurch vornehmen, dass man die am Gasthermometer abgelesenen Drücke mit Hilfe einer Korrelationsgeraden auf Temperaturen umrechnet.

In der Celsius-Skala ist festgelegt, dass der bei Umgebungsdruck (1,013 bar) im Eiswasser ermittelte Druck des Gasthermometers den Zahlenwert 0°C, der im siedenden Wasser gemessene Druck den Zahlenwert 100°C bekommt. Damit ist eine Korrelationsgerade zwischen Gasthermometerdrücken und der Temperaturskala eindeutig definiert. Mit dem gleichen Gasthermometer kann man nun in jedem System einen Druck messen und diesen mit Hilfe der Gerade auf eine Temperatur umrechnen (siehe Abbildung 2.3).

Der soeben vorgestellte Gasthermometer bietet aber noch eine andere Möglichkeit der Festlegung einer Temperaturskala. Im Gegensatz zur Festlegung von zwei Referenzpunkten, wie bei der Celsius-Skala, könnten wir auch nur einen Referenzpunkt bzw. die Steigung der Geraden festlegen und postulieren, dass der Nullpunkt der Temperaturskala identisch ist mit dem Nullwert des Druckes. Die Korrelationsgerade verläuft somit durch den Ursprung des in Abbildung 2.3 dargestellten Koordinatensystems.

Die Berechnung der Temperatur erfolgt dann mit

$$T = const. \cdot p \tag{2.3}$$

wobei, wie die Erfahrung zeigt, die Konstante *const.* abhängig von der Art und Menge des Gases im Gasthermometer ist.

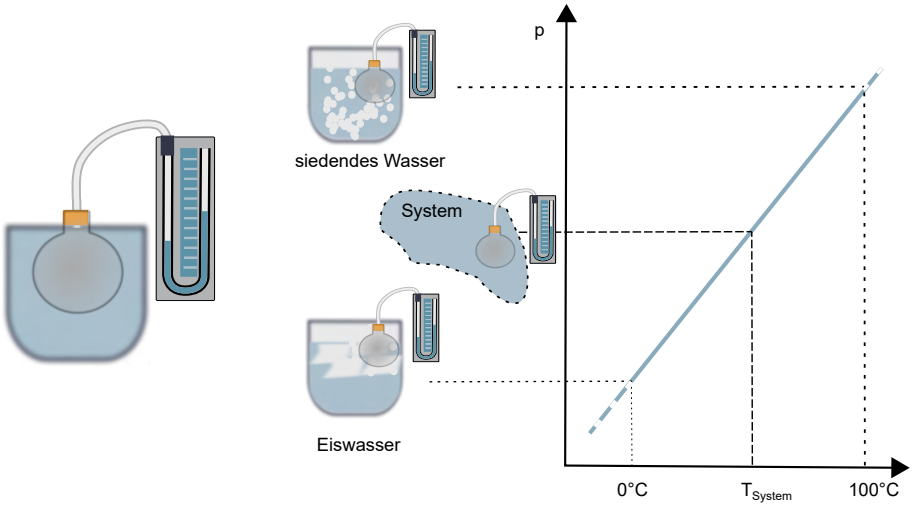


Abbildung 2.3.: Temperaturmessung in einem Gasthermometer: Zwei-Punkt-Kalibrierung

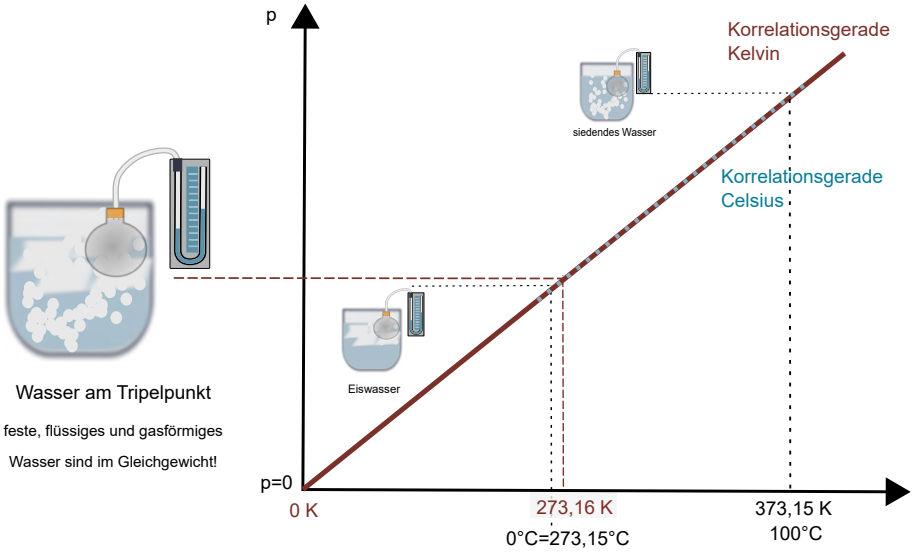


Abbildung 2.4.: Temperaturmessung in einem Gasthermometer: absolute Temperatur

Die Temperaturskala kann mit dieser Vorgehensweise eindeutig definiert werden. Es gibt einen Nullpunkt für die Temperatur (bei p=0). Die Konstante *const.* ist zunächst beliebig festzulegen, muss jedoch zur Definition einer international gültigen Temperaturskala eindeutig definiert werden.

Die Konstante ist dabei so festzulegen, dass sie sich möglichst einfach reproduzieren lässt. Man könnte wie bei der Celsius-Skala den Schmelz- oder(!) Siedepunkt von Wasser bei Atmosphärendruck benutzen. Da aber der Atmosphärendruck im Experiment schwer exakt auf einem Wert zu halten ist, hat man den Tripelpunkt von Wasser (gekennzeichnet durch die gleichzeitige Existenz von flüssigem, festem und gasförmigem Wasser) als Fixpunkt gewählt[1].

[1]Im Zuge der Neuordnung des SI-Einheitensystems wurde 2019 die Definition der Kelvin-Temperatur neu aufgestellt und über die Boltzmann-Konstante definiert [2]. Damit ist die Definition unabhängig von Wasser als Stoff. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde hier jedoch auf die für die Entstehung der Temperatureinheit entscheidende, ältere Definition über den Tripelpunkt von Wasser zurückgegriffen.

Die Temperatur der neuen Temperaturskala am Tripelpunkt des Wassers wurde auf 273,16 K (für Kelvin) festgelegt. Dieser ungerade Wert kommt dadurch zustande, dass man die Teilung der zum Zeitpunkt der Festlegung üblichen Celsiustemperatur-Skala beibehalten wollte. Die mit dieser Methode ermittelte Temperatur wird auch als **thermodynamische** oder **absolute Temperatur** bezeichnet.

Da der Schmelzpunkt von Wasser bei 0°C = 273, 15K liegt, berechnet sich die absolute Temperatur T zu:

$$T(\text{Kelvin}) = \vartheta\ (^\circ\text{C})\ \tfrac{K}{^\circ C} + 273,15\,K\ ^{2}$$

Man kann sich an dieser Stelle nun die Frage stellen, warum der mit dieser einen Methodik gemessene Temperaturwert tatsächlich die absolute Temperaturskala darstellen soll. Man hätte ja auch jede andere, beliebige Substanz, die bei höherer Temperatur in einem geschlossenen Gefäß eine Druckänderung erfährt, für eine Temperaturmessung heranziehen können. Oder man könnte, noch weiter gedacht, ja auch andere physikalische Effekte (bspw. die elektrische Leitfähigkeit) zur Definition einer Temperaturskala heranziehen.

Tatsächlich gibt es jedoch eine Begründung für diese Vorgehensweise: In einem sehr verdünnten Gas (niedriger Druck) üben die Gasteilchen praktisch keine Wechselwirkung auf einander aus (ideales Gas - siehe hierzu auch Kapitel 2.7). Somit entspricht der Gesamtdruck quasi der Summe der Drücke, die jedes einzelne Teilchen ausübt.

Der mechanische Druck, den wir makroskopisch messen, kommt dadurch zustande, dass einzelne Teilchen kinetische Energie besitzen. Stoßen sie aufgrund Ihrer Bewegung auf eine Oberfläche, üben sie eine Kraft aus, die wir als Druck wahrnehmen.

Die kinetische Energie aller Einzelteilchen ist jedoch exakt das, was wir als den thermischen Anteil der inneren Energie verstehen. Man kann bezüglich der kinetischen Energie der Teilchen gesehen keinen tieferen Zustand erreichen als den, bei dem alle Teilchen still stehen und somit keine kinetische Energie mehr besitzen. Dies wäre identisch mit einem Zustand, bei dem kein Druck mehr messbar wäre. Insofern entspricht dieser extrapolierte Nullpunkt der Druckskala tatsächlich dem Nullpunkt der Temperaturskala.

Im Gegensatz zur Ermittlung von theoretischen Ansätzen eignen sich Gasthermometer nur bedingt für praktische, reale Temperaturmessungen in technischen Systemen. Je nach Temperaturbereich und System werden daher vorzugsweise die folgenden Messtechniken eingesetzt:

- **Flüssigkeitsthermometer:** Am gebräuchlichsten waren lange Glasthermometer mit Quecksilberfüllung. Diese gestatten eine Temperaturmessung von -38°C (Erstarrungstemperatur Quecksilber) bis 350 °C (Normaldruck). Bei Überdruckfüllung mit Inertgasen sind sogar Messungen in Quarzgefäßen bis 800°C möglich. Anstatt Quecksilber können auch andere Flüssigkeiten verwendet werden.

[2] Das Formelzeichen T wird in diesem Buch allgemein für die Temperatur verwendet. Es steht für die absolute Temperatur. In Formeln ist bei einzelnen Temperaturen die absolute Temperatur in K einzusetzen. Aufgrund der anschaulicheren Darstellung werden im Text und in Diagrammen häufig Temperaturen auch in der Einheit °C wiedergegeben. In Fällen, bei denen explizit eine Temperatur in °C in eine Formel einzusetzen ist, wird das Formelzeichen ϑ verwendet.

- **Widerstandsthermometer:** Der elektrische Widerstand reiner Metalle nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Diesen Effekt nutzt der Widerstandsthermometer aus. Zur Messung des Widerstands hat sich die Wheatstonesche Brückenschaltung bewährt.

- **Thermoelemente:** Lötet man zwei Drähte aus verschiedenen Metallen zu einem geschlossenen Stromkreis zusammen, so fließt darin ein Strom, wenn man beide Lötstellen auf verschiedene Temperaturen bringt. Schneidet man den Stromkreis auf und führt die beiden Enden zu einem Galvanometer, so ist der Ausschlag ein Maß für die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lötstellen. Thermoelemente werden auf Grund ihres geringen Platzbedarfs sehr häufig eingesetzt.

- **Strahlungsthermometer:** Oberhalb 700°C wird Wärmestrahlung sichtbar und man kann die abgestrahlten Wellenlängen optisch auswerten.

2.7. Das ideale Gas

Wir haben die Existenz und Bedeutung von Zustandsgrößen kennengelernt. Eine Zustandsgröße definiert ein thermodynamisches System hinsichtlich einer Eigenschaft. Eine einzelne Zustandsgröße kann frei festgelegt werden. Sind aber schon mehrere Zustandsgrößen in einem System definiert, dann kann es sein, dass sich andere Zustandsgrößen nicht mehr frei einstellen lassen sondern auch deren Größe festliegt. Man spricht in dem Fall davon, dass die Zustandsgrößen von einander abhängig sind. Genau so verhält es sich bei den Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur. Sind zwei dieser Größen bekannt, so ist in einem thermodynamischen System mit einem reinen Stoff auch die dritte automatisch festgelegt.

Man kann also eine mathematische Funktion in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Volumen aufstellen, die der folgenden Gesetzmäßigkeit unterliegt:

$$F(p, V, T) = 0 \tag{2.4}$$

Oder anders ausgedrückt: Es gibt für jede Variable eine Funktion, die deren Berechnung in Abhängigkeit der beiden anderen Variablen erlaubt:

$$p = p(V, T) \text{ bzw. } T = T(V, p) \text{ oder } V = V(p, T)$$

Diese Form der Abhängigkeit bezeichnet man als **thermische Zustandsgleichung**.

Das Darstellen der thermischen Zustandsgleichung mittels einer einzigen mathematischen Formel ist leider nicht möglich. Ein Stoff liegt bei tiefen Temperaturen als Feststoff, dann gegebenenfalls als Flüssigkeit und später als Gas vor. Es ist direkt ersichtlich, dass er je nach Aggregatzustand einer vollkommen unterschiedlichen thermischen Zustandsgleichung gehorcht. Deshalb wird, wie wir später noch kennen lernen werden, der thermische Zustand häufig aus gemessenen Tabellenwerten interpoliert oder mit Näherungsformeln berechnet, die nur für einen ganz bestimmten Bereich zulässig sind.

Eine derartige Näherung stellt das **Ideale Gasgesetz** dar. Genau genommen darf es nur dann angewendet werden, wenn die Drücke sehr klein sind und die Gasteilchen gegenseitig keine Wechselwirkung auf einander ausüben. Tatsächlich zeigt aber die Erfahrung, dass dieses Gesetz für viele Berechnungen in der Gasphase ein genügend gutes Ergebnis liefert (hier muss man sich bewusst sein, dass man eine Abschätzung vornimmt. Bei Berechnungen mit hohen Genauigkeitsanforderungen sind diese durch Verwendung von Alternativverfahren, die wir noch kennen lernen werden, zu verifizieren). Auf Grund dieser Bedeutung und der häufigen Verwendung wird deshalb das Ideale Gasgesetz bereits an dieser Stelle vorgestellt. Die genauere Beschreibung von Stoffeigenschaften erfolgt dann in Kapitel 5.

Das Ideale Gasgesetz baut sich aus folgenden Einzelgesetzmäßigkeiten auf:

- Gesetz von Boyle-Mariotte: *Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional zum Volumen.*
- Gesetz von Amontons: *Bei konstantem Volumen steigt der Druck wie die absolute Temperatur.*
- Gesetz von Gay-Lussac: *Bei konstantem Druck steigt das Volumen wie die absolute Temperatur.*

Diese Gesetzmäßigkeiten können mathematisch in einer Formel zusammengefasst werden, die als Ideale-Gas-Gleichung bezeichnet wird.

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T \tag{2.5}$$

Hierin ist m die Masse des Gases und R die spezifische Gaskonstante mit der Einheit $^{J}/_{(kg \cdot K)}$. Diese ist eine Stoffeigenschaft. Werte für die spezifische Gaskonstante enthalten die Stofftabellen (siehe Kapitel A.2, Tabelle A.1). Häufig wird das Ideale Gasgesetz auch mit dem spezifischen Volumen formuliert und lautet dann

$$p \cdot v = R \cdot T \text{ mit } v = V/m \tag{2.6}$$

Genauso kann man das Ideale Gasgesetz mit der Dichte ρ aufstellen:

$$p = \rho \cdot R \cdot T \text{ mit } \rho = m/V \tag{2.7}$$

Ein kleines v signalisiert uns somit, dass wir die extensive Zustandsgröße V in eine spezifische Größe v umgewandelt haben, indem wir durch die Masse teilten. Diese Bezeichnungsart werden wir später auch bei anderen Größen so fortführen.

In technischen Systemen mit einem reinen Stoff, wie z.B. Wasser oder Luft (diese ist zwar eine Mischung verschiedener Gase kann aber an dieser Stelle wie ein reiner Stoff behandelt werden) wird die ideale Gasgleichung häufig in der Form verwendet, wie sie oben aufgeführt ist. Die spezifische Gaskonstante muss man dann einer Tabelle entnehmen (Beispiele siehe Seite 233).

Man kann aber das Ideale Gasgesetz noch allgemeiner fassen. Hierzu muss man einen weiteren Erfahrungssatz mit einbeziehen, nämlich den **Satz von Avogadro**:

Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle.

Dies bedeutet: Wenn wir nicht die Masse als Kennzeichnungsgröße für den Systeminhalt nehmen sondern die Teilchenanzahl n, entsteht ein vollkommen allgemeines und unabhängig von den Gasbestandteilen gültiges Gesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T \tag{2.8}$$

Hierbei ist R_m die allgemeinen Gaskonstante: Zahlenwert $R_m = 8,314\,{}^{J}/_{(mol \cdot K)}$

Auch in diesem Fall kann man die Gleichung mit einem normierten Volumen aufstellen, wobei der Bezug jetzt aber die Stoffmenge n und nicht mehr die Masse m ist (dies werden wir durch den Index m für „molar“ kennzeichnen).

$$p \cdot v_m = R_m \cdot T \text{ mit } v_m = V/n \tag{2.9}$$

Dieses molare Volumen ist für alle Gasarten identisch und damit eine Art Naturkonstante (die allerdings vom Druck und der Temperatur abhängig ist).

Häufig findet man das Molvolumen für Standardbedingungen, d. h. bei Standarddruck $p^0 = 1,01325\,Pa$ und -temperatur $T^0 = 273,15\,K$ angegeben.

$$v_m^0 = 22,413996 \cdot 10^{-3}\,m^3 \cdot mol^{-1} \approx 22,414\,{}^{l}/_{mol}$$

Die Verwendung des Idealen Gasgesetzes in der molaren Form ist vor allem dann sinnvoll und einfacher zu handhaben, wenn die Zusammensetzung eines Gases sich verändert oder undefiniert ist. Dies ist insbesondere bei komplexeren chemischen Systemen der Fall (Rauchgas, feuchte Luft). In diesen Fällen ist es schwierig, die massen-spezifische Gaskonstante zu ermitteln.

Man kann, wenn man die spezifische Gaskonstante in Tabellen nicht findet, diese über die Molmasse M aus der allgemeinen Gaskonstante ableiten mit:

$$R = R_m/M \text{ } (M = \text{molare Masse des Gases}) \tag{2.10}$$

BEISPIEL: LUFTVOLUMEN

Welches Volumen nimmt 1 kg Luft bei 0°C und 1,013 bar ein? Welche Dichte hat die Luft?

Lösung:

Bei Verwendung des Idealen Gasgesetzes ist darauf zu achten, dass alle Größen in den SI-Einheiten eingesetzt werden.

Druck: $1,013\,bar$ entsprechen $1,013 \cdot 10^5\,Pa$.

Temperatur: $0\,°C$ entsprechen $273\,K$ (genau genommen: $273,15\,K$, wir wollen jedoch in der Regel bei der Temperatur auf die Nachkommastellen verzichten)

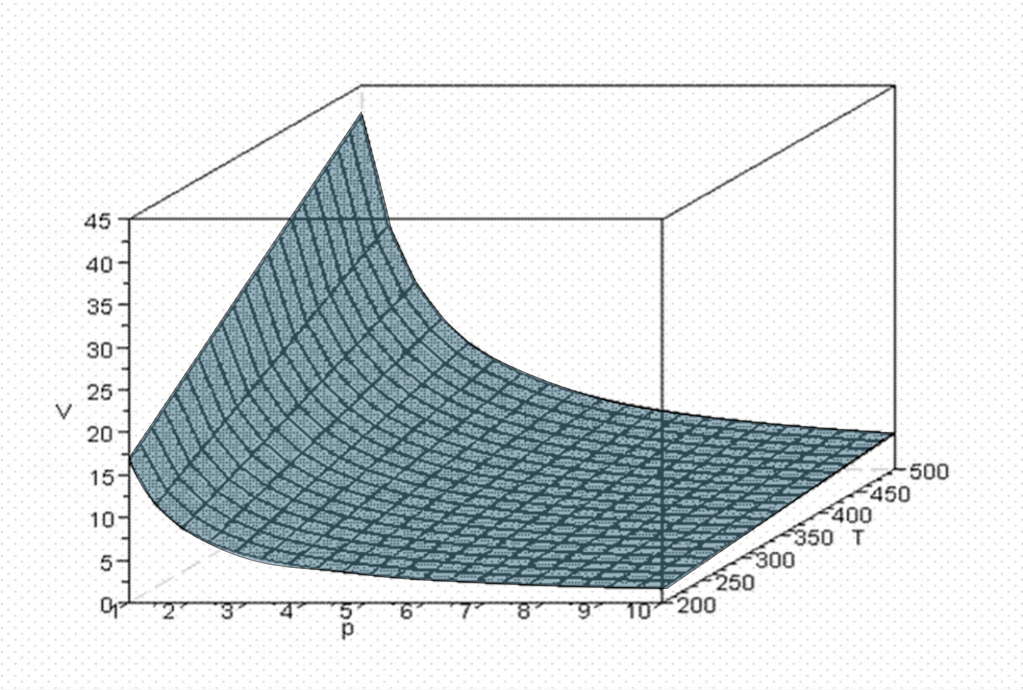


Abbildung 2.5.: Dreidimensionale Darstellung des Idealen Gasgesetzes. Das Ideale Gasgesetz beschreibt eine Fläche im p, T, V-Diagramm.

Somit gilt:

$$V = \frac{m \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1\,kg \cdot 287 \frac{J}{kg \cdot K} \cdot 273\,K}{1,013 \cdot 10^5\,Pa}$$

Für die Einheiten gilt: $1\,J = 1\,Nm$ und $1\,Pa = 1\,N/m^2$. Man sieht also, dass die richtige Einheit m^3 am Schluss übrig bleibt.

Die Dichte errechnet sich zu:

$$\rho = m/V = \frac{1\,kg}{0,77\,m^3} = 1,298\,\frac{kg}{m^3}$$

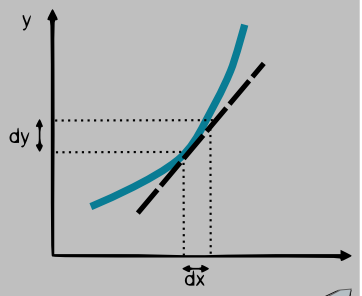
2.8. Gradienten in der thermischen Zustandsgleichung

Wie bereits oben erwähnt, lässt sich die thermische Zustandsgleichung für einen reinen Stoff nicht durch eine einzelne allgemeingültige Formel darstellen. Man kann jedoch in allgemeiner Form beschreiben, wie sich bei einer kleinen Auslenkung eine Variable in Abhängigkeit der beiden anderen Variablen ändert. Gemäß den Grundsätzen der Differenzialrechnung gilt beispielsweise für den Druck

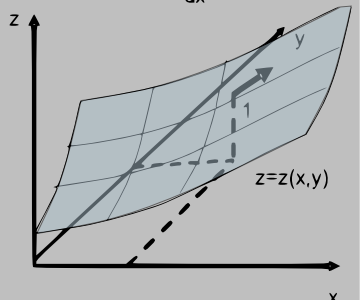
$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \tag{2.11}$$

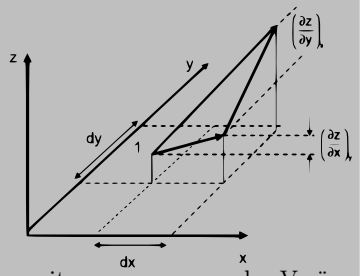
Exkurs: Differenzial

In der Mathematik beschreibt ein Differenzial, wie sich der Wert einer Kurve y=y(x) verändert, wenn man einen kleinen Schritt in x-Richtung weitergeht. Dabei entspricht dy/dx der Tangentensteigung an der Stelle x. Man bezeichnet dy auch als geschlossenes Differenzial, da in diesem Fall y nur von x abhängt und somit gibt das Verhältnis dy/dx ein Maß dafür an, wie sich y ändert, wenn man alle auf y Einfluss nehmenden Variablen (in diesem Fall nur x) einen kleinen Schritt weiterbewegt.



In der Thermodynamik haben wir es häufiger mit etwas komplizierten Zusammenhängen zu tun. Wir haben die thermische Zustandsgleichung als Beispiel kennengelernt, bei der eine Zustandsgröße von zwei anderen abhängig ist. In allgemeiner Form bedeutet dies, wir haben eine Gleichung der Form z=z(x,y). Diese Funktion beschreibt eine Fläche über der x,y-Ebene (Bild rechts). Auch hier kann man sich überlegen, wie sich z verändert, wenn man vom Zustand 1 einen kleinen Schritt weiter in x-Richtung geht. Voraussetzung bei dieser Betrachtung ist, dass y konstant bleibt. Man bezeichnet dies als partielles Differenzial $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$. Gleichsam kann man auch die Funktion z dahingehend untersuchen, was passiert, wenn man einen kleinen Schritt weiter entlang der y-Achse läuft bei einem konstanten x-Wert. Dies wird dann als partielles Differenzial $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ verstanden. Die nebenstehende Grafik veranschaulicht dies nochmals.





Das totale Differenzial dz muss beide Abhängigkeiten berücksichtigen. Dies setzt sich somit zusammen aus der Veränderung von z bei einer kleinen Auslenkungen in x-Richtung plus die Veränderung von z bei einer kleinen Auslenkung in y-Richtung. Somit gilt:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Sollten noch mehr Abhängigkeiten auftreten, so werden auch deren partielle Ableitungen aufsummiert. Somit zeigt das Symbol „d“ an, dass es sich um ein totales, also alle Einflussparameter abdeckendes Differenzial handelt, während ∂ nur ein Differenzial bezüglich einer Variablen repräsentiert.
In der Thermodynamik wird manchmal auch noch ein weiteres Differenzial-Symbol verwendet, das δ.
Dies wird dann verwendet, wenn man in einer Differenzialgleichung darstellen will, dass eine kleine Menge einer thermodynamischen Größe hinzufügt wird, die keine Zustandsgröße ist (bspw. Wärme oder Arbeit).

Analog gilt für das Volumen:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \tag{2.12}$$

Erwärmt man einen Körper um dT bei einem konstanten Druck ($dp = 0$), so ändert sich das Volumen um

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \tag{2.13}$$

Wenn man also $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ kennt, kann man zumindest bei einer kleinen Änderung der Temperatur vorhersagen, wie sich das Volumen bei einer Temperaturänderung verhält.

Man bezieht daher diese Volumenänderung auf das Volumen v und bezeichnet die Größe

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{2.14}$$

als den (isobaren) **thermischen Ausdehnungskoeffizienten**.

Erwärmt man ein System bei konstantem Volumen ($dv = 0$), dann wird der Druck steigen. Analog zu oben definiert man dies als **Spannungskoeffizienten**

$$\gamma = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{2.15}$$

Als dritte Größe kann man den isothermen **Kompressibilitätskoeffizient**en definieren, der die Veränderung des Volumens bei einer Druckänderung und konstanter Temperatur beschreibt:

$$\chi = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{2.16}$$

Der Kompressibilitätskoeffizient spielt in der Modellierung der thermischen Zustandsgleichung für bestimmte Stoffe eine Rolle. Wir haben bislang bereits als ein Modell das ideale Gas kennengelernt. Wird bei einem idealen Gas der Druck erhöht, verringert sich entsprechend das Volumen. Neben idealen Gasen haben wir es in technischen Systemen auch häufig mit Flüssigkeiten zu tun. Bei **idealen Flüssigkeiten** gehen wir davon aus, dass sie inkompressibel sind. Das heißt das Volumen ändert sich nicht bei einer Druckänderung. Der Kompressibilitätskoeffizient wäre also null.

Dies ist natürlich ebenso wie das Ideale Gasgesetz nur eine idealisierende Annahme. In Realität wird die Flüssigkeit auf die Durckänderung immer auch mit einer Volumenänderung reagieren. Diese ist aber oftmals wirklich so klein, dass mit hinreichend guter Genauigkeit dieser Ansatz verfolgt werden kann.

BEISPIEL: VOLUMENÄNDERUNG BEI ERWÄRMUNG

Für Kupfer ist $\beta = 5,01 \cdot 10^{-5}\,K^{-1}$. Wie hoch ist die Volumenänderung einer Kupferprobe mit $V = 50\,cm^3$ bei einer Erwärmung um 5 °C.

Lösung:

Für eine unendlich kleine Temperaturänderung gilt:
$dV = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \beta \cdot V \cdot dT.$
Für eine kleine Temperaturänderung kann somit angenähert werden:
$\Delta V = \beta \cdot V \cdot \Delta T = 5,01 \cdot 10^{-5}\,\frac{1}{K} \cdot 50\,cm^3 \cdot 5\,K = 0,0125\,cm^3.$

BEISPIEL: THERMISCHER AUSDEHNUNGSKOEFFIZIENT VON WASSER

Berechnen Sie den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wasser bei 34°C und 1 bar durch lineare Interpolation aus Tabellenwerten a.) des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und b.) der Dichte.

Temperatur	β	ρ
$°C$	$1/K$	$^{kg}/_{m^3}$
30	$3,03 \cdot 10^{-04}$	995,65
35	$3,46 \cdot 10^{-04}$	994,03

Für die Teilaufgabe a.) sind zunächst Tabellenwerte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten β bei 30°C und 35°C zu ermitteln. Da wir für Teilaufgabe b auch noch die Dichte benötigen, schauen wir auch diese Werte gleich nach. Aus der Tabelle entnehmen wir:

Zwischen 30°C und 35°C steigt somit der thermische Ausdehnungskoeffizient β um $(3,46 \cdot 10^{-04} - 3,03 \cdot 10^{-04})/(35-30)K = 8,5 \cdot 10^{-06}/K$ pro Kelvin Temperaturänderung. Bei 34°C erhält man somit einen Wert für β von $3,03 \cdot 10^{-04}/K + 8,5 \cdot 10^{-06}/K^2 \cdot 4K = 3,37 \cdot 10^{-04}/K$.

Bei der Berechnung aus der Dichte ist zunächst der Absolutwert der Dichte bei 34°C zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist identisch wie oben beim thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Man erhält eine Dichte von $\rho = 994$ kg/m³. Die Dichteänderung errechnet sich zu $(994,03 - 995,65)$ kg/m³$/5\,K =$ $-0,324$ kg/m³/K.

Mit $\beta = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ erhält man: $\beta = -\frac{1}{994 \frac{\text{kg}}{m^3}} \cdot \left(-0,324 \frac{\text{kg}}{m^3 \cdot K}\right) = 3,26 \cdot 10^{-4}/K$.

Man sieht, dass die Werte nicht identisch sind. Dies ist darauf zurück zu führen, dass wir für die Berechnung nicht-lineare Zusammenhänge durch die Interpolation linearisieren.

Aufgaben

A 2-1: Was beschreibt die thermische Zustandsgleichung?

A 2-2: Worin unterscheidet sich das Ideale Gasgesetz von der thermischen Zustandsgleichung?

A 2-3: Welche Werte nimmt die spezifische Gaskonstante für Luft und Helium an?

3. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik / Erstellung von Energiebilanzen

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik basiert auf Erfahrungen. Er stellt somit ebenso ein Postulat dar und kann im eigentlichen Sinne nicht bewiesen werden. Es wurden aber bislang auch keine Erfahrungen gemacht, die diesem nicht nur in der Thermodynamik sondern auch vielen angrenzenden Fachgebieten sehr wichtigen Lehrsatz widersprechen.

Der **erste Hauptsatz** postuliert: *Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße Energie. Sie ist für ein abgeschlossenes System konstant.*

Man kann die Formulierung auch etwas ändern: *In einem abgeschlossenen System ist die Summe aller Energieänderungen gleich Null.*

Energie kann somit nicht verloren gehen, sondern nur von einer Energieform in eine andere überführt werden. Damit kommen dem ersten Hauptsatz zwei zentrale Funktionen zu:

1. Er führt den Begriff der Energie, auch wenn wir ihn bereits verwendet haben, überhaupt erst als Konzept ein.

2. Es wird die Erfahrung wiedergegeben, dass Energie eine Erhaltungsgröße ist, also gleichsam wie die Masse nicht aus dem Nichts heraus erzeugt oder vernichtet werden kann.

Damit man nun gemäß der oben dargestellten zweiten Formulierung des 1. Hauptsatzes mit Energiebeträgen rechnen kann, muss noch vereinbart werden, welche Vorzeichen Energiemengen haben, die über die Systemgrenzen zu- oder abfließen. Im Prinzip wären zwei Betrachtungsweisen möglich.

1. Wir betrachten das System von außen und bewerten eine vom System abgegebene Energie aus unserer Bilanzierungssichtweise als positiv. Diese Vorgehensweise entspricht oft der ökonomischen Sichtweise, wenn Energieanlagen wie Motoren oder Kraftwerke wirtschaftlich bilanziert werden. Diese Sichtweise kommt in der Thermodynamik jedoch nicht zur Anwendung.

2. Wir betrachten das System von innen, verstehen also uns selbst als Teil des Systems. Damit wird eine zugeführte Energie positiv, eine abgeführte negativ. Dieses Prinzip wird generell in der Thermodynamik angwendet und die daraus ergebenden Richtlinien bezüglich der Vorzeichen bezeichnet man auch als **thermodynamische Vorzeichenkonvention**.

Es gilt also:

Die einem System zugeführte Energie ist stets positiv. Die von einem System abgegebene Energie bekommt ein negatives Vorzeichen.

3.1. Weitere Formen von Energie und Arbeit

In Kapitel 1 haben wir die aus der Mechanik bekannten Energieformen (kinetische Energie, potenzielle Energie, u.a.) wiederholt. Die Mechanik konzentriert sich vorrangig auf das Beschreiben von Systemen, die von starren Körpern in verschiedenen Kraftfeldern gebildet werden. In der technischen Thermodynamik spielen vorrangig Fluide (d.h. Flüssigkeiten oder Gase) eine Rolle, die in irgendeiner Form mit der Umgebung Energie austauschen.

Auch in der Thermodynamik haben die potenzielle Energie (z.B. beim Pumpen von Flüssigkeiten oder Gasen im Schwerefeld nach oben) und die kinetische Energie (beschleunigte Teilchen in Strömungen) eine Bedeutung. Es treten jedoch noch weitere wichtige Energieformen auf, die bislang nicht diskutiert wurden:

3.1.1. Spezifische Energie, Arbeit und Wärme

Bei Bilanzierungen nach dem ersten Hauptsatz steht manchmal die Masse im System noch nicht fest, weil sie beispielsweise durch eine Rechnung noch ermittelt werden muss. Dennoch kann die Arbeit oder Energie als spezifischer Wert in vielen Fällen ermittelt werden. Um dies zu kennzeichnen, hat sich folgende Schreibweise bewährt. Das Formelzeichen für eine spezifische Arbeit bzw. Energie wird mit einem kleinen Buchstaben, das für eine absolute Größe mit einem Großbuchstaben abgekürzt. Es gilt also, unabhängig davon welche Arbeit, Wärme oder Energie später genau gemeint ist, folgender Zusammenhang:

$$W = m \cdot w \tag{3.1}$$

$$Q = m \cdot q \tag{3.2}$$

$$E = m \cdot e \tag{3.3}$$

3.1.2. Volumenarbeit

Wenn wir das Volumen eines thermodynamischen Systems verkleinern wollen, dann müssen wir hierzu **Volumenarbeit** leisten. Man kann sich dies zunächst an einem beliebig geformten Körper vorstellen, bei dem wir ein Flächenelement dA von außen (große Hülle, Zustand 1) um die Strecke dz nach innen (kleine Hülle, Zustand 2) schieben wollen, wobei der Innendruck p hierbei eine Gegenkraft ausübt (siehe Abbildung 3.1).

Insgesamt muss somit von außen dem System Arbeit zugeführt werden (da wir eine Kompression betrachten wird z kleiner und wir benötigen ein negatives Vorzeichen). Diese Arbeit setzt sich zusammen aus der Kraft (Druck p x Fläche dA) multipliziert mit der Wegstrecke, die ein Flächenelement verschoben wird. In differenzieller Form gilt somit für eine beliebige Form:

$$dW = -p \int_A dA \cdot dz = -p \cdot dV \tag{3.4}$$

Wobei das Integral über alle „verschobenen Flächen“ multipliziert mit dem „Verschiebeweg“ der Volumenänderung dV entspricht.

Die gesamte Volumenarbeit zwischen zwei Zustandspunkten ergibt sich durch Integrieren zu:

$$W_{12} = \int_1^2 -p \cdot dV \tag{3.5}$$

Zu beachten ist: In der Differenzialgleichung gingen wir davon aus, dass wir einen einheitlichen Druck in unserem System haben und sich dieser bei der differenziell kleinen Volumenänderung nicht ändert.

Beim Integrieren von Zustand 1 nach Zustand 2 gehen wir jedoch jetzt von einem größeren Schritt aus und wir müssen berücksichtigen, dass sich der Druck durchaus ändern wird, wenn wir das Volumen verändern. Eine Lösung des Integrals ist nur möglich, wenn wir wissen, wie der Druck vom Volumen abhängt. Diesen Sachverhalt werden wir später noch intensiver diskutieren.

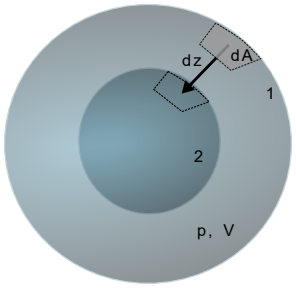


Abbildung 3.1.: Veränderung des Volumens bei einem kugelförmigen Element

Etwas leichter können wir uns diesen Vorgang vielleicht vorstellen, wenn wir anstatt des komplett undefinierten Systems aus Abildung 3.1 auf das Modell eines Kolbens zurückgreifen (siehe Abildung 3.2). Die Fläche, die in diesem Fall um dz nach innen verschoben wird, ist die Kolbenfläche A. Eine Integration über dA muss hier nicht erfolgen, da die gesamt Kolbenfläche um die gleiche Distanz dz bewegt wird. Das Produkt aus A und dz ergibt die Volumenänderung dV.

Wie man am Beispiel mit der Kolbenstange gut ersehen kann, ist die Volumenarbeit keine Zustandsgröße. Das Integral der Volumenarbeit zwischen zwei Zustandspunkten 1 und 2 entspricht der Fläche unterhalb der Druck-Volumen-Kurve. Die Fläche ist aber davon abhängig, auf welchem Weg von 1 nach 2 gefahren wird.

Volumenarbeit eines Gases beim Druck p_u

Wir überlegen nun etwas weitergehend, was passiert, wenn ein Gas beim Expandieren Arbeit verrichtet, die an einer Kolbenstange zur Verfügung gestellt werden soll. Hierbei gehen wir davon aus, dass außerhalb des Kolbens der konstante Außendruck p_u herrscht (siehe Abbildung 3.3).

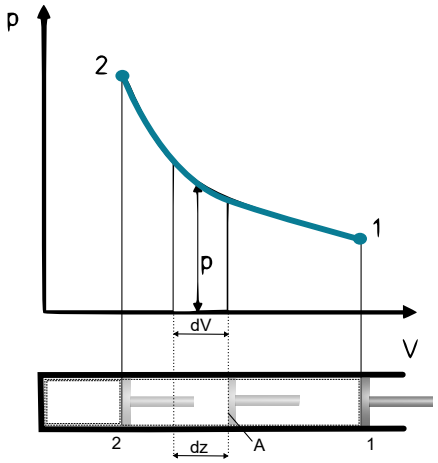


Abbildung 3.2.: Volumenarbeit an einer Kolbenstange

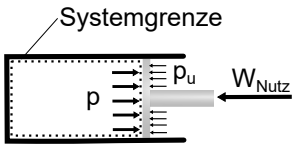


Abbildung 3.3.: Kräftebilanz an der Systemgrenze

Das Gas muss nun zum Einen die Umgebungsluft um das Volumen verschieben, um das es expandieren will. Da der Umgebungsdruck konstant bleibt, errechnet sich die hierfür notwendige Arbeit zu:

$$-p_u(V_2–V_1)$$

Da diese Arbeit vom System abgegeben wird, erhält sie ein negatives Vorzeichen. Zum Anderen kann das Gas mit der übrig bleibenden Energiemenge **Nutzarbeit** W_{Nutz} an die Kolbenstange abgeben.

Es gilt somit:

$$W_{12} = W_{Nutz} - p_u(V_2–V_1)$$

Die vom Gas insgesamt frei werdende Energiemenge ist, wie bereits ausgeführt wurde:

$$W_{12} = \int_1^2 -p \cdot dV$$

Aufgelöst nach der Nutzarbeit ergibt sich:

$$W_{Nutz} = -\int_1^2 p \cdot dV + p_u(V_2–V_1) \tag{3.6}$$

Die vom System an die Kolbenstange abgegebene Energie (diese ist gemäß Definition negativ, ein positiver Term verringert somit den Betrag der abgegebenen Energie) ist somit in ihrem Betrag um die Verschiebearbeit für das Luftvolumen verringert.

Umgekehrt muss jedoch beim Komprimieren auch weniger Energie eingesetzt werden, da der Luftdruck den Kolben quasi mit schiebt. In diesem Fall ist $V_2 < V_1$. Die jetzt aufzubringende Kompressionsarbeit an der Kolbenstange wird also um die Arbeit reduziert, die der Luftdruck leistet.

3.1.3. Dissipierte Arbeit

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass bei der Umwandlung von einer Energieform in eine andere Verluste auftreten. Wird beispielsweise von dem oben betrachteten Gas Volumenarbeit geleistet, die über die Kolbenstange in kinetische Energie verwandelt werden soll, dann kann nicht davon ausgegangen werden, dass die ursprünglich im Gas gespeicherte Energie vollständig in kinetische Energie transferiert werden kann. Vielmehr treten bei der Bewegung des Kolbens, bei der Lagerung der Stange und an vielen anderen Stellen Verluste auf. Hierbei muss man beachten: Energie selbst kann nicht verloren gehen. Es wird lediglich ein Verlust bei der gewünschten Endenergieform festgestellt. Die Energie selbst bleibt in anderer Form im System gespeichert. Deshalb sollte man Begriffe wie Verlustarbeit meiden. Auch Reibungsarbeit kann in die Irre führen, da auch andere Mechanismen zu einer Reduzierung der nutzbaren Arbeit aus einer Energieform führen können. Aus diesem Grunde wird hier der neutrale Begriff **dissipierte Arbeit** verwendet.

Betrachtet man wieder ein Gas, welches beim Entspannen einen Kolben bewegt, dann gilt jetzt unter Annahme, dass bei diesem Vorgang auch Arbeit dissipiert wird:

$$W_{12} = -\int_1^2 p \cdot dV + W_{diss;12} \tag{3.7}$$

Die dissipierte Arbeit führt im Falle der Entspannung zu einer Reduzierung der gewinnbaren Nutzarbeit ($-pdV$ ist negativ, da Arbeit nach außen abgegeben wird; die Dissipationsarbeit ist positiv, da diese Arbeit aufgewendet werden muss, somit verringert sich der Betrag von W_{12}). Im Falle der Kompression erhöht sich die aufzuwendende Nutzarbeit ($-pdV$ wird positiv und hinzu kommt noch die Dissipationsarbeit).

Eine rechnerische Bestimmung der Dissipationsarbeit ist praktisch nicht möglich. Zur Ermittlung des Wertes muss auf Experimente oder die Erfahrung zurückgegriffen werden.

3.2. Anwendungen des ersten Hauptsatzes

3.2.1. Das geschlossene System

Wir betrachten nochmals den zuvor diskutierten Zylinder mit dem darin eingeschlossenen Gas. An diesem kann über die Kolbenstange die Arbeit W_{12} verrichtet werden. Außerdem kann der Zylinder in

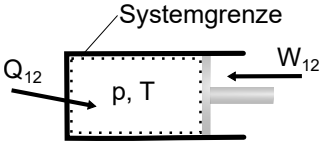


Abbildung 3.4.: Ersatzmodell für ein geschlossenes System: Der Kolben

Kontakt gebracht werden mit einer Umgebung von höherer oder tieferer Temperatur, was dazu führt, dass die Wärme Q_{12} ausgetauscht wird. Durch beide Vorgänge wird die extensive Zustandsgröße Energie des Systems geändert. Da das System in Ruhe bleibt und seine Lage nicht ändert, kann dies nur zu einer Veränderung der inneren Energie führen. Es gilt somit:

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 – U_1 \tag{3.8}$$

Man kann die gleiche Beziehung auch in spezifischen Größen aufstellen:

$$q_{12} + w_{12} = u_2 – u_1 \tag{3.9}$$

Mit den bereits im Abschnitt Volumenarbeit diskutierten Zusammenhänge für w_{12} ergibt sich somit:

$$q_{12} - \int_1^2 p \cdot dV + w_{diss,12} = u_2 – u_1 \tag{3.10}$$

Man kann diesen Ansatz noch verallgemeinern, in dem zusätzlich zur Arbeit über die Kolbenstange auch noch Arbeit W_m am System selbst verrichtet wird, um dieses zu beschleunigen oder zu heben. In diesem Fall gilt:

$$W_{m1,2} = m \cdot \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \tag{3.11}$$

Wird nun wieder gemäß dem 1. Hauptsatz bilanziert, dann hat diese Arbeit nicht zu einer Zunahme der inneren Energie geführt, sondern sie ist in Form von potenzieller oder kinetischer Energie gespeichert. Folglich gilt:

$$Q_{12} + W_{12} + W_{m,12} = U_2 + E_{kin,2} + E_{pot,2} – (U + E_{kin,1} + E_{pot,1}) \tag{3.12}$$

Eine derartige Betrachtungsweise wäre beispielsweise zur Berechnung der Energieänderung während des Flugs eines Zeppelins notwendig, da dieser sowohl im Schwerefeld durch Einwirkung äußerer Kräfte bewegt wird und gleichzeitig über die flexible Hülle Arbeit an der Gasfüllung selbst verrichtet wird.

3.2.2. Das stationäre, offene System

Bisher wurden geschlossene Systeme betrachtet, die durch eine in den Systemgrenzen eingeschlossene, feste Masse definiert sind. In der Technik hat man es jedoch häufiger mit offenen Systemen zu tun,



Abbildung 3.5.: Zeppelin im Flug: Ein Beispiel, bei dem alle Energieformen in Erscheinung treten.

durch die kontinuierlich ein Stoffstrom bzw. Massenstrom hindurchfließt, wobei kontinuierlich Arbeit verrichtet oder Wärme zugeführt wird.

Handelt es sich hierbei um ein stationäres System (d.h. der Stoffstrom und alle zu- und abfließenden Ströme an Wärme und Arbeit ändern sich nicht mit der Zeit) dann spielt die im System befindliche Masse keine Rolle mehr. Vielmehr ist entscheidend, welche Masse pro Zeiteinheit durch das System fließt. Zur Kennzeichnung, dass es sich um einen Stoff- oder Energiestrom handelt, wird in der Thermodynamik das entsprechende Formelzeichen mit einem Punkt versehen.

Der Stoffstrom $\dot{m}$ errechnet sich somit aus der Masse dm die in einem Zeitintervall dt einen bestimmten Punkt im System passiert. Somit gilt:

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} \tag{3.13}$$

Ebenso muss bei der zugeführten Wärme oder Arbeit ein Zeitbezug hergestellt werden. Man spricht hierbei von Strömen.

Ein **Wärmestrom** $\dot{Q}$ oder eine Leistung **Leistung** bzw. ein **Arbeitsstrom P** (eigentlich wäre dieser gemäß Nomenklatur ein $\dot{W}$, was jedoch kaum Verwendung findet), kann aus den spezifischen Größen errechnet werden mit:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot q \text{ bzw. } P\,(= \dot{W}) = \dot{m} \cdot w \tag{3.14}$$

Arbeit haben wir im geschlossenen System dadurch verrichtet, dass wir das Volumen verkleinert haben. Als Modell haben wir uns des Kolbens bedient. Bei offenen Systemen können wir dieses Modell so nicht anwenden.

Vielmehr stellen wir uns besser ein konstantes Volumen, bspw. unser Maschinengehäuse, durch das unser Stoff hindurch strömt, vor. Wird jetzt Arbeit aufgewendet, dann kommt es zu einer Druckänderung. Wir wollen diese Arbeit, die bei einem offenen System eine Druckänderung impliziert, als **technische Arbeit** bezeichnen.

In vielen technischen Maschinen, wie z.B. Turbinen, Triebwerke, Kompressoren, Pumpen haben wir es genau mit dieser Form von Arbeit zu tun.

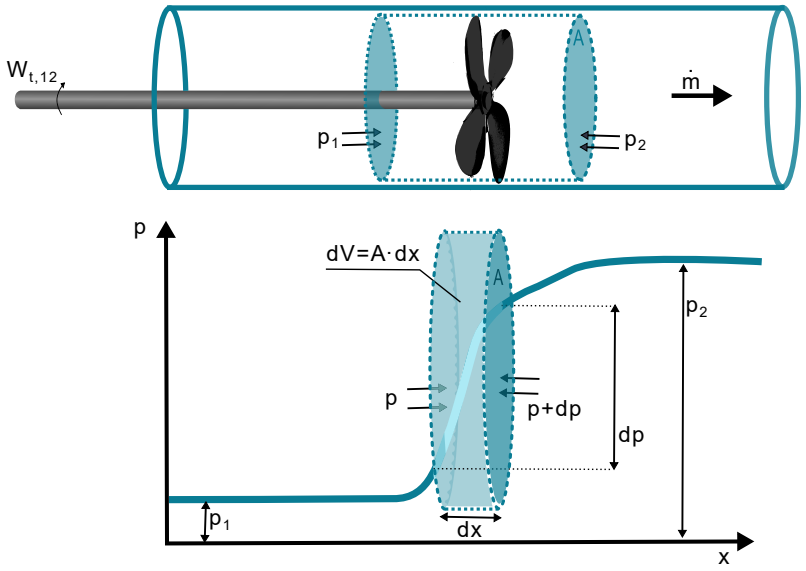


Abbildung 3.6.: Bilanz am offenen (durchströmten) System

Es soll nun geklärt werden, welche technische Arbeit $W_{t,12}$ notwendig ist, um den Druck eines strömenden Fluids vom Druck p_1 auf p_2 anzuheben.

Für eine kleines Volumenelement dV muss der Verdichter die Kraft $dp \cdot A$ aufwenden, um es eine Strecke dx weiterzuschieben. Somit ist die hierfür notwendige Arbeit (=Kraft mal Strecke) $dp \cdot A \cdot dx$. $A \cdot dx$ entspricht dem Volumen V, das gegen den Druckgradienten gefördert wird. Die Arbeit um ein Volumenelement V gegen den Druckanstieg dp zu verschieben ist somit $V \cdot dp$.

Hinzu kommt, dass an der Welle des Verdichters auch noch die dissipierte Arbeit dW_{diss} aufzubringen ist. Falls das Fluid nach dem Verdichter eine höhere Geschwindigkeit besitzt oder im Gravitationsfeld nach oben befördert wird, ist zusätzlich noch die mechanische Arbeit dW_m zu verrichten. In der Summe ergibt sich für die technische Arbeit:

$$dW_t = V \cdot dp + dW_{diss} + dW_m$$

oder integriert:

$$W_{t,12} = \int_1^2 V \cdot dp + W_{diss,12} + W_{m,12}$$

wobei

$$W_{m,12} = m \cdot \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + m \cdot g \cdot (z_2 - z_1)$$

ist.

Mit den oben dargestellten Gleichungen wurde ermittelt, welche technische Arbeit über die Welle in ein offenes System eingebracht wird. Zur Berechnung, wie sich die Zustandsgröße Energie beim

Verrichten von Arbeit oder Wärme in einem offenen System ändert, muss nochmals der erste Hauptsatz betrachtet werden.

Hierzu stellen wir uns in allgemeiner Form ein offenes System vor, durch das in einer bestimmten Zeiteinheit die Masse dm gefördert wird. An diesem System wird in der gleichen Zeiteinheit technische Arbeit $W_{t,12}$ verrichtet und Wärme Q_{12} zugeführt (siehe Abbildung 3.7).

Es wird aber noch eine weitere Form von Arbeit verrichtet, die man vereinfachend als Verschiebearbeit bezeichnen kann. Diese Verschiebearbeit kann man sich folgendermaßen vorstellen. Zunächst wird an der Eintrittsstelle (Zustand 1) die Masse dm in das System hineingeschoben werden.

Gemäß der Definition von Arbeit errechnet sich die Arbeit aus der Kraft multipliziert mit der Verschiebung des Angriffspunktes. In unserem Fall ist die Kraft $p_1 \cdot A$. Sie wird multipliziert mit der Verschiebung des Kraftangriffspunktes dx und man erhält die Arbeit $W = p_1 \cdot A \cdot dx$. Dies entspricht $p_1 \cdot dV_1$ oder $p_1 \cdot v_1 \cdot dm$. Diese Arbeit wird am System erbracht. Es ist quasi die Arbeit, die von den nachströmenden Teilchen am System ausgeübt wird. Diese drücken die Systemgrenze etwas nach vorne. Sie ist durch die Arbeit des grauen Männchens in Abbildung 3.7 symbolisiert.

In analoger Weise hat das System am Zustandspunkt 2 die Arbeit $p_2 \cdot v_2 \cdot dm$ zu verrichten, die somit negativ in die Bilanz eingeht. Das System übt somit Kraft an den am Systemausgang befindlichen Teilchen aus, um diese Teilchen gegen den Druck p_2 aus dem System herauszubefördern. Sie ist durch die Arbeit des türkis gefärbten Männchens in Abbildung 3.7 symbolisiert.

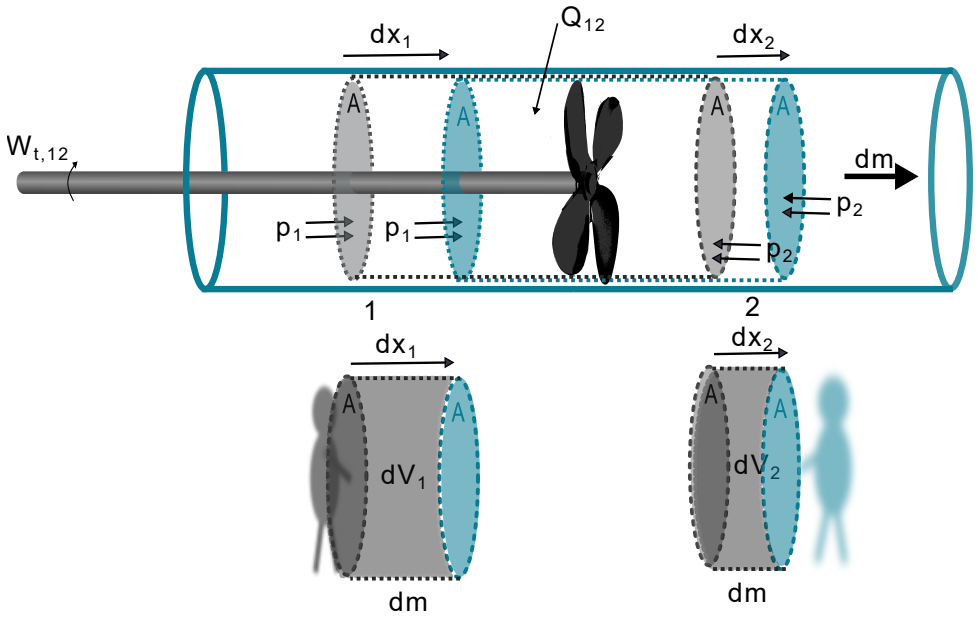


Abbildung 3.7.: Energiebilanz am offenen (durchströmten) System

Damit erhält man durch Division mit dm die vom System zu verrichtende spezifische Gesamtarbeit zu:

$$w_{12'} = w_{t,12} + p_1 \cdot v_1 – p_2 \cdot v_2 \tag{3.15}$$

Die Bilanz lautet:

$$Q_{12} + W_{12'} = E_2 – E_1 \quad mit\ E = U + E_{kin} + E_{pot} \tag{3.16}$$

Wenn man die bekannten Zusammenhänge einsetzt ergibt sich:

$$Q_{12} + W_{t,12} + dm \cdot (p_1 \cdot v_1 – p_2 \cdot v_2) = dm \cdot (u_2 – u_1) + dm \cdot \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + dm \cdot g \cdot (z_2 - z_1)$$

Diese Gleichung kann man auch in folgender Form umstellen:

$$Q_{12} + W_{t,12} = dm \cdot (u_2 + p_2 \cdot v_2 – [u_1 + p_1 \cdot v_1]) + dm \cdot \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + dm \cdot g \cdot (z_2 - z_1)$$

Die Summe aus Verschiebearbeit und innerer Energie muss eine Zustandsgröße sein, da p, v und u selbst Zustandsgrößen sind. Da es praktischer ist, mit einer zusammengesetzten Größe an Stelle von drei Größen zu arbeiten, führen wir eine neue Bezeichnung für die Summe aus Verschiebearbeit und innerer Energie ein: die **Enthalpie** H

Somit gilt:

$$h = u + p \cdot v \ bzw\ H = U + p \cdot V = h \cdot m \tag{3.17}$$

Mit der Enthalpie kann man jetzt die obigen Gleichungen in der spezifischen Form wie folgt aufstellen:

$$q_{12} + w_{t,12} = h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \tag{3.18}$$

Bislang rechneten wir als Masse mit dm, was ein Massenelement darstellt das pro Zeiteinheit durch das System wandert. Wir können stattdessen aber auch von einem differenziellen Massenelement, welches in einem differenziellen Zeitschritt durch unser System wandert, ausgehen. Dies kommt der Multiplikation von Gleichung 3.18 mit dem Massenstrom gleich. Somit gilt für die Ströme:

$$\dot{Q}_{12} + P = \dot{m} \left[h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \right] \tag{3.19}$$

BEISPIEL: TECHNISCHE ARBEIT BEI ADIABATEN PROZESSEN, KEINE WÄRMEÜBERTRAGUNG $q_{12} = 0$

Bei Geräten wie Verdichter, Pumpen oder Ventilatoren kann die Änderung der kinetischen Energie und der Höhe häufig vernachlässigt werden. Dann gilt:

$$w_{t,12} = h_2 - h_1 \tag{3.20}$$

Man erhält somit die spezifische technische Arbeit direkt aus der Enthalpiedifferenz.

Die Leistung des Gerätes kann dann ermittelt werden mit:

$$P = \dot{m} \cdot w_{t12}$$



Abbildung 3.8.: Die Auslegung von Turbinen und Verdichter (links: Flugzeugturbine als Antriebselement, rechts: Kolbenverdichter einer Kälteanlage) kann direkt über die Kenngröße Enthalpie erfolgen.

BEISPIEL: DROSSELSTELLE IN EINER ROHRLEITUNG

An einer Drosselstelle wird keine Arbeit verrichtet. Da sie in der Regel auch schnell durchströmt wird, kann man auch den Wärmeverlust nach außen vernachlässigen.

Es gilt somit:

$$0 = h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right)$$

Häufig ist auch die Geschwindigkeit des Fluids vor und nach der Drosselstelle praktisch gleich. Dann gilt:

$$h_2 = h_1 \tag{3.21}$$

Bei einem idealen Gas hängt die Enthalpie nur von der Temperatur ab. Somit ändert sich die Temperatur nicht. Bei einem realen Gas kann dies jedoch anders sein.

Aufgaben

A 3-4: Überlege anhand von Tabelle A.4 was mit der Temperatur der Luft passiert, wenn die Luft von großem Druck auf Umgebungsdruck an einer Drosselstelle entspannt wird?

3.3. Kalorische Zustandsgleichung

Wir haben bereits die thermische Zustandsgleichung als einen mathematischen Zusammenhang zwischen den Variablen p, v und T kennen gelernt. Zur Berechnung der Energie in einem System müssen



Abbildung 3.9.: Drosselstelle in einer Rohrleitung: Ventile stellen immer eine Drosselstelle dar.

wir wissen, welchen Effekt Änderungen der Variablen p, V und T auf die innere Energie (beim geschlossenen System) oder die Enthalpie (beim offenen System) haben.

Wir sind also daran interessiert, innere Energie und Enthalpie als Funktion von Druck, Temperatur und Volumen darstellen zu können.

Da Druck, Temperatur und Volumen bereits über die thermische Zustandsgleichung verknüpft sind, braucht nur jeweils der Einfluss von zwei der Variablen p, T und v auf die innere Energie oder Enthalpie ermittelt werden. Diesen Zusammenhang nennt man **kalorische Zustandsgleichung**.

Falls wir die noch fehlende dritte Variable p, T und v benötigen, dann können wir diese aus der thermischen Zustandsgleichung heraus ermitteln.

Achtung: Hierbei gehen wir davon aus, dass es sich um einen reinen Stoff handelt dessen andere Eigenschaften konstant bleiben. Die innere Energie kann sich natürlich unabhängig von Druck, Temperatur und Volumen auch ändern, wenn sich die Zusammensetzung, die magnetischen oder elektrischen Eigenschaften ändern, was wir an dieser Stelle jedoch nicht betrachten wollen.

Wir haben bereits gesehen, dass man die innere Energie eines Fluids dadurch verändern kann, dass man Wärme zuführt oder Kompressionsarbeit verrichtet, also das Volumen verkleinert. Es ist von daher sinnvoll die Zustandsgleichung für die innere Energie in der Form

$$U = U(T, v) \tag{3.22}$$

aufzustellen. Wird keine Arbeit verrichtet, dann muss der Einfluss des Volumens nicht berücksichtigt werden und die innere Energie wird dann nur über die Koordinate Temperatur verändert. Im Prinzip könnte man sich auch eine Funktion in Abhängigkeit vom Druck vorstellen, dieser würde aber bei Zuführen von Wärme ebenfalls verändert, was den praktischen Gebrauch deutlich komplexer macht.

Man kann jetzt das totale Differenzial der inneren Energie ermitteln, in dem man (wie bereits anfangs verdeutlicht) zunächst die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur bei konstantem Volumen betrachtet und dann die Änderung der inneren Energie mit dem Volumen bei konstanter Temperatur hinzu addiert.

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \tag{3.23}$$

Beim offenen System wird Arbeit verrichtet, um eine Druckerhöhung zu erzielen. Folglich betrachten wir die Enthalpie als Funktion von Temperatur und Druck. Es gilt

$$H = H(T, p) \tag{3.24}$$

und für das Differenzial:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \tag{3.25}$$

Der Ausdruck $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ gibt an, wie sich die innere Energie ändert, wenn wir bei konstantem Volumen Wärme zuführen. Er wird als **spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen** c_v bezeichnet.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v(v, T) \tag{3.26}$$

Der Ausdruck $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ wird als **spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck** c_p bezeichnet.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p(p, T) \tag{3.27}$$

Bei Flüssigkeiten und Feststoffen sind die Unterschiede zwischen c_p und c_v sehr gering, da die Volumenausdehnung bei Temperaturerhöhung sehr klein ist.

3.3.1. Kalorische Zustandsgleichung und spezifische Wärmekapazitäten idealer Gase

Bei idealen Gasen gilt, dass die innere Energie nur von der Temperatur abhängt und somit

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \tag{3.28}$$

Somit gilt:

$$du = c_v \cdot dT \text{ bzw. } u = \int_{T_0}^{T} c_v \cdot dT = c_v \cdot (T - T_0) + u_0 \tag{3.29}$$

Dabei darf der letzte Schritt nur dann ausgeführt werden, wenn die spezifische Wärmekapazität nicht selbst temperaturabhängig ist, was oft nur näherungsweise der Fall ist.

Achtung: Häufig wird bei idealen Gasen auch davon ausgegangen, dass c_v nicht von der Temperatur abhängt. Streng genommen gilt beim idealen Gas nur, dass es keine Abhängigkeit der inneren Energie vom Volumen gibt. Die spezifische Wärmekapazität kann durchaus von der Temperatur abhängen, somit ist $c_v = c_v(T)$. Beim Integrieren müsste somit der Temperatureinfluss mit berücksichtigt werden,

der letzte Rechenschritt in der oberen Gleichung wäre dann nicht zulässig. Gase, bei denen c_v nicht von der Temperatur abhängt, bezeichnet man auch als perfekte Gase.

Die Enthalpie h errechnet sich bei einem idealen Gas mit folgenden Zusammenhängen:

$$h = u + p \cdot v = u(T) + R \cdot T \tag{3.30}$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p eines idealen Gases ergibt sich damit zu

$$\frac{dh}{dT} = c_p = \frac{du}{dT} + R = c_v + R \tag{3.31}$$

Der c_p-Wert eines idealen Gases ist somit um die Gaskonstante größer als der c_v-Wert.

Weiterhin gilt analog zu inneren Energie:

$$dh = c_p dT \quad bzw.\ h = \int_{T_0}^{T} c_p \cdot dT = c_p \cdot (T - T_0) + h_0 \tag{3.32}$$

Auch hier ist darauf zu achten, dass der letzte Schritt nur ausgeführt werden kann, wenn c_p nicht temperaturabhängig ist (perfektes Gas). In allen anderen Fällen ist die Temperaturabhängigkeit bei der Integration zu berücksichtigen.

Wie wir später noch sehen werden, benötigt man häufig auch das Verhältnis von c_p- und c_v-Wert. Dieses wird als κ bezeichnet. Somit ist $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$.

Wir können nun die kalorische Zustandsgleichung für ein perfektes Gas wieder in den ersten Hauptsatz einsetzen und erhalten unter Verwendung von Gleichung 3.8 für das geschlossene System:

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 – U_1 = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) \tag{3.33}$$

Für das offene, stationäre System erhalten wir unter Verwendung von Gleichung 3.19 und unter Vernachlässigung von Änderungen bei der kinetischen und potenziellen Energie:

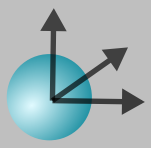
$$\dot{Q}_{12} + P = \dot{m}\,[h_2 - h_1] = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \tag{3.34}$$

Exkurs: Wärmekapazität bei Gasen und Molekülstruktur

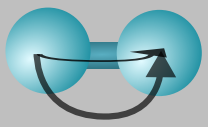
Ein Gas speichert die durch Arbeits- oder Wärmezufuhr erhöhte innere Energie dadurch, dass sich die einzelnen Teilchen mit einer höheren Geschwindigkeit im Raum bewegen. Wie viel Arbeit oder Wärme ein Gas bei gleicher Temperaturerhöhung aufnehmen kann hängt somit davon ab, wie gut die Gasteilchen die angebotene Wärme in Bewegungsenergie umsetzen können.
Ein rein kugelförmiges Gasteilchen (somit 1-atomiges Gas, Edelgase) kann Energie nur dadurch speichern, dass es sich schneller in der drei Raumachsen, die zur Verfügung stehen, bewegt. Man bezeichnet diese Bewegungsmöglichkeiten auch als Freiheitsgrade. Das ein-atomige Gas hat somit drei Freiheitsgrade. Ein zwei-atomiges Molekül (Sauerstoff, Stickstoff) kann zusätzlich Energie aufnehmen, in dem es sich selbst dreht (Rotationsenergie). Diese Drehungen sind um zwei Achsen möglich, nämlich die x-Achse und die y-Achse. Bei einer Drehung um die z-Achse ändert sich die Position des Moleküls nicht, dadurch kann auch keine Energie gespeichert werden. Somit kommen bei einem zweiatomigen Molekül noch zwei weitere Freiheitsgrade hinzu. Ein drei-atomiges Molekül (Wasser, Kohlendioxid) kann zusätzlich auch noch um die dritte Achse rotieren, hat somit noch einen weiteren Freiheitsgrad zur Verfügung, um Energie zu speichern. Mit Hilfe von statistischen Überlegungen und mechanischen Gesetzen kann hergeleitet werden, dass die gespeicherte kinetische Energie von der Zahl der Freiheitsgrade f abhängt und durch die Formel

$$E_{kin} = \frac{f}{2} \cdot m \cdot R \cdot T$$

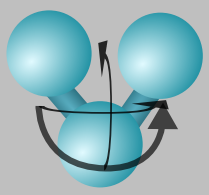
wiedergegeben wird. Damit wäre die spezifische innere Energie u (mit dem Ansatz, dass diese in Form von kinetischer Energie der Gasteilchen gespeicherte Energie ist) für ein einatomiges Gas 3/2 RT, für ein zweiatomiges Gas 5/2 RT und für ein dreiatomiges Gas 6/2 RT. Da $c_v = (\partial u/\partial T)_v$ ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen für ein einatomiges Gas 3/2 R, für ein zweiatomiges Gas 5/2 R und für ein dreiatomiges Gas 6/2 R. Der c_p-Wert ist um R größer als der c_v-Wert und somit für ein einatomiges Gas 5/2 R, für ein zweiatomiges Gas 7/2 R und für ein dreiatomiges Gas 8/2 R.



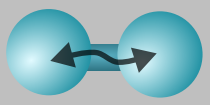
Einatomiges Gas (Edelgas)
3 translatorische Freiheitsgrade
(drei Raumrichtungen)
f=3



Zweiatomiges Gas (N_2,O_2)
3 translatorische Freiheitsgrade
(drei Raumrichtungen)
+ 2 rotatorische Freiheitsgrade
f=5



Dreiatomiges Gas (H_2O, CO_2)
3 translatorische Freiheitsgrade
(drei Raumrichtungen)
+ 3 rotatorische Freiheitsgrade
f=6



Schwingung im Bindungsabstand
(steigen mit höherer Temp.)

Das Verhältnis der Wärmekapazitäten beträgt für einatomige Gase κ=1,66, für zweiatomige Gase κ=1,40 und für dreiatomige Gase κ=1,30.
Hierbei handelt es sich um idealisierte Annahmen. Gase, insbesondere mehratomige Gase können besonders bei höheren Temperaturen auch noch zu anderen Schwingungen angeregt werden, was zu höheren spezifischen Wärmekapazitäten führt. Wenn man die molaren Wärmekapazitäten betrachtet, dann müssten diese unabhängig vom Gas identisch sein und nur von der Molekülanzahl abhängen. Aus oben genannten Gründen gibt es leichte Abweichungen, wie aus der Tabelle rechts zu entnehmen ist. Mit einer gewissen Ungenauigkeit wird aber der reale c_V bzw. c_p-Wert vom oben beschriebenen Modell recht gut getroffen.

	$c_{v,m}$	$c_{p,m}$
	$\frac{J}{K \cdot mol}$	$\frac{J}{K \cdot mol}$
Edelgas	12,5	20,8
H_2	20,4	28,8
N_2	20,7	29,1
O_2	21,0	29,4
CO_2	28,5	37,1

3.3.2. Kalorische Zustandsgleichung und spezifische Wärmekapazitäten realer Gase

Bei realen Gasen ändern sich die spezifischen Wärmekapazitäten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Diese Zusammenhänge können nur experimentell bestimmt und dann in Form von Näherungsgleichungen oder Tabellen abgelegt werden. In technischen Werken findet man meistens die c_p-Werte tabelliert, da die Bedingung p=const. in technischen Geräten häufiger erfüllt ist als v=const. In vielen Fällen wird auch direkt die Enthalpie tabelliert (bei Verwendung verschiedener Tabellenwerke auf die Normierung für h=0 achten).

3.4. Zustandsänderungen von idealen Gasen

Grundsätzlich können Zustandsänderungen so ausgeführt werden, dass gleichzeitig in irgendeiner Form alle Zustandsgrößen verändert werden. In diesem Fall ist die Berechnung und Vorhersage von solchen Zustandsänderungen aber extrem komplex, sofern sie überhaupt möglich ist.

Durch Wahl der Randbedingungen kann man sich jedoch auf Prozesse konzentrieren, bei denen zumindest eine Zustandsgröße konstant bleibt. Derartige Zustandsänderungen korrespondieren auch recht gut mit einer Vielzahl von Situationen in realen technischen Systemen. Über die jeweils konstante Zustandsgröße gelingt uns eine gewisse Kategorisierung von Zustandsänderungen. Wann immer wir vor Aufgaben in realen technischen Systemen stehen, sollten wir uns dann als erstes fragen, ob wir sie einer der nun folgenden Kategorien zuordnen können.

In den folgenden Herleitungen nehmen wir stets ideales Gasverhalten an. Dies wiederum bedeutet, dass die entsprechenden Formeln auch nur für Systeme zu gebrauchen sind, in denen über die gesamte Zustandsänderung zumindest annähernd ideales Gasverhalten vorausgesetzt werden kann.

3.4.1. Zustandsänderung bei konstantem Volumen = Isochore

Wird einem System in einem geschlossenen Raum, der sich nicht ausdehnen kann, Wärme zugeführt, dann sprechen wir von einer isochoren Zustandsänderung. Wir finden diese immer, wenn ein Medium in einer Flasche, einem Tank oder Stahlbehälter ohne Expansionsmöglichkeit eingeschlossen ist.

Eine Isochore stellt im p, V-Diagramm eine senkrechte Linie dar. Es gilt:

$$V_2 = V_1 \tag{3.35}$$

Wenn bei einem idealen Gas der Anfangszustand durch p_1, V_1 und T_1 gegeben ist, dann folgt durch Auflösen nach dem Volumen und Gleichsetzen:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3.36}$$

Da das Volumen konstant bleibt (und somit keine Arbeit verrichtet wird) gilt:

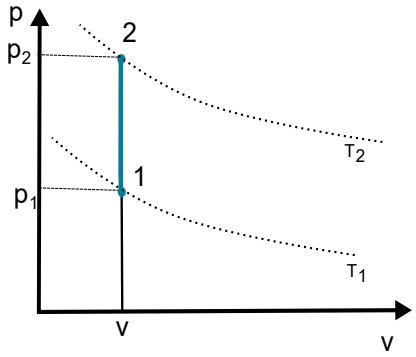


Abbildung 3.10.: Darstellung der Isochoren im p-v-Diagramm

$$W_{12} = 0 \text{ und } Q_{12} = U_2 – U_1 = m \cdot \int_1^2 c_v \cdot dT \tag{3.37}$$

Für das perfekte Gas gilt somit:

$$Q_{12} = U_2 – U_1 = m \cdot c_v \cdot \Delta T \tag{3.38}$$

3.4.2. Zustandsänderung bei konstantem Druck = Isobare

Isobare Systeme liegen immer dann vor, wenn Zustandsänderungen in Systemen stattfinden, die offen zur Atmosphäre oder einem deutlich größeren zweiten System sind. Auch geschlossene Kolben, bei denen auf der Außenseite ein konstanter Gegendruck vorherrscht und bei denen sich der Kolben widerstandslos bewegen lässt, sind isobare Systeme.

Die Isobare wird im p,v-Diagramm als waagrechte Linie dargestellt.

Es gilt $p_2 = p_1 = p$.

Durch Einsetzen in das Ideale Gasgesetz und Gleichsetzen der Drücke ergibt sich:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{3.39}$$

Bei der Expansion muss Wärme zugeführt werden. Diese kann über den ersten Hauptsatz für ein geschlossenes System bilanziert werden. Der größte Teil der zugeführten Wärme, nämlich $\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T$ geht dabei in die Erhöhung der inneren Energie, der Betrag $p(V_2\text{-}V_1)$ wird als Arbeit (Expansions- oder Verschiebearbeit) geleistet (gestreifte Fläche). Es gilt für das perfekte Gas:

$$Q_{12} - p(V_2 - V_1) = U_2 – U_1$$

$$Q_{12} = m \cdot c_v \cdot \Delta T + p(V_2 - V_1) = m \cdot c_p \cdot \Delta T \tag{3.40}$$

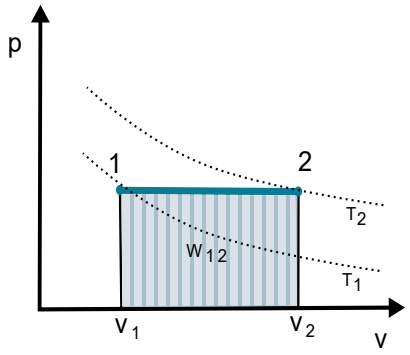


Abbildung 3.11.: Darstellung der Isobaren im p-v-Diagramm

Gleichsam könnte man auch mit dem ersten Hauptsatz für ein offenes System bilanzieren, da sich eine isobare Zustandsänderung ja auch in einem offenen System realisieren ließe. Es gibt keine technische oder Druckhebearbeit, da der Druck definitionsgemäß konstant ist. Demnach können wir die Leistung im ersten Hauptsatz eliminieren und erhalten.

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}\,[h_2 - h_1] = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \tag{3.41}$$

Wir sehen, dass beide Gleichungen dem Wesen nach identisch sind und sich nur durch den Zeitbezug unterscheiden.

Würde man den Vorgang umdrehen (Verdichtung durch Kühlung), dann würde negative Expansionsarbeit (=Kompression durch den Außendruck) geleistet und Wärme müsste abgeführt werden.

3.4.3. Zustandsänderung bei konstanter Temperatur = Isotherme

Isotherme Zustandsänderungen finden wir bei Systemen, an denen Arbeit verrichtet, aber im gleichen Ausmaß Wärme über die Systemgrenzen abgeführt wird. Da der Wärmetransport sehr viel Zeit benötigt, geschieht dies typischerweise bei sehr langsamen Vorgängen, bei denen das System ständig wieder ins thermische Gleichgewicht mit der Umgebung kommt. Wir finden dies bei sehr langsamen Verdichtungsvorgängen mit nur geringen Druckunterschieden oder bei Verdichtungen, bei denen sehr viel Öl oder Wasser im System mitgeführt werden, die die Wärme aufnehmen und damit einen Temperaturanstieg verhindern.

In diesem Fall gilt $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = m \cdot R \cdot T$.

Damit gilt:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \tag{3.42}$$

Da die Temperatur konstant, also $T_2 - T_1 = 0$ ist, wird

$$u_2 – u_1 = c_v(T_2 – T_1) = 0$$

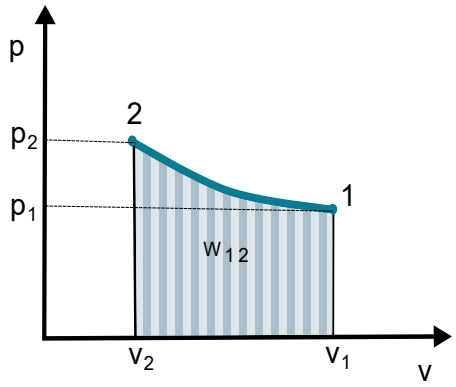


Abbildung 3.12.: Isotherme im p-v-Diagramm

Somit ist

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 – U_1 = 0$$

und damit:

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 – U_1 = 0 \; oder \; Q_{12} = -W_{12}$$

mit $dW = -pdV$ folgt, wenn für p das Ideale Gasgesetz eingesetzt wird:

$$dW = -m \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$$

Dies integriert ergibt:

$$W_{12} = -Q_{12} = -m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{3.43}$$

3.4.4. Adiabate Zustandsänderung

Adiabate Zustandsänderungen schließen eine Wärmeabfuhr nach außen aus. Sie sind somit quasi das Gegenstück zur isothermen Zustandsänderung. Ein Wärmetransport wird verhindert, wenn die Systeme gut isoliert sind also z.B. unser System mit wärmedämmendem Material umgeben ist. Dies muss aber nicht zwangsläufig der Fall sein. Ein Wärmetransport benötigt im Vergleich zum Leistungseintrag mehr Zeit. Von daher sind auch sehr schnell ablaufende Verdichtungen oder Entspannungen in der Regel nahezu adiabat.

Bei der adiabaten Zustandsänderung wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Somit gilt $dQ = 0$.

Die zugeführte Arbeit $-p \cdot dV$ muss somit gleich der Änderung der inneren Energie sein:

$$p \cdot dV + dU = 0$$

Für ein ideales Gas folgt:

$$p \cdot dV + m \cdot c_v \cdot dT = 0$$

mit $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ und $c_p - c_v = R$ gilt:

$$c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \text{ und somit } p \cdot dV + m\frac{R}{\kappa - 1}dT = 0$$

Das Ideale Gasgesetz $pV = mRT$ in differenzieller Form lautet:

$$p \cdot dV + V \cdot dp = m \cdot R \cdot dT$$

Eliminiert man nun $mRdT$ mit $(1 - \kappa)pdV$ und trennt nach den Variablen, dann erhält man:

$$\frac{dp}{p} = -\kappa\frac{dV}{V}$$

Integriert zwischen Zustand 1 und 2 ergibt sich:

$$ln\frac{p_2}{p_1} = -\kappa \cdot ln\frac{V_2}{V_1}$$

Durch Delogarithmieren erhält man:

$$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa} \tag{3.44}$$

Ersetzt man in obiger Gleichung entweder p oder V mit Hilfe des Idealen Gasgesetzes um die Abhängigkeit mit der Temperatur zu bekommen, dann erhält man:

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} \tag{3.45}$$

$$\frac{T_1}{p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \tag{3.46}$$

Die Adiabate verläuft im p,v-Diagramm steiler als die Isotherme. Der Druck steigt somit stärker an als bei einer isothermen Zustandsänderung, was der Darstellung in Abbildung 3.13 zu entnehmen ist.

Zur Berechnung der Arbeit muss man nochmals den anfangs gezeigten 1. Hauptsatz heranziehen. Es gilt:

$$dW = -p \cdot dV = m \cdot c_v \cdot dT \tag{3.47}$$

bzw. integriert:

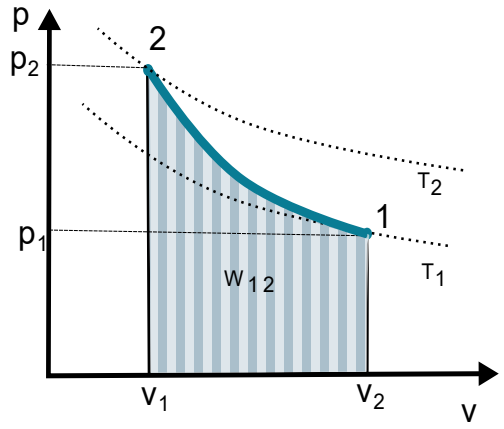


Abbildung 3.13.: Adiabate im p-v-Diagramm

$$W_{12} = -\int_1^2 p \cdot dV = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = \frac{1}{\kappa - 1}\left(p_2 V_2 - p_1 V_1\right) \tag{3.48}$$

Sowohl geschlossene wie auch offene Systeme können adiabate Systeme sein. Die Herleitung, die schlussendlich in Formel 3.48 mündet, basiert auf der Annahme eines geschlossenen Systems. Wir können diese Formel verwenden, wenn wir beispielsweise einen Kolben einmalig zur Verdichtung nach innen drücken. Wie wir bereits im Abschnitt 3.2.2 diskutiert haben, ist bei offenen Systemen zusätzlich die Verschiebearbeit zu berücksichtigen. Das Gas wird in unser System hineingedrückt (und verrichtet dabei Arbeit) und muss auch aus diesem wieder herausgedrückt werden, wozu ein zusätzlicher Arbeitsaufwand notwendig ist. Man kann sich dies am besten an einem kontinuierlich arbeitenden Kolbenverdichter begreiflich machen (siehe Abbildung 3.14).

Das eigentliche Verdichten, für das wir in Formel 3.48 den Arbeitsaufwand berechnet haben, ist das Zusammendrücken des Gasvolumens bei geschlossnenen Ventilen in der Mitte. Zusätzliche Volumenarbeit tritt auf beim Ansaugen und Ausstoßen bei jeweils geöffneten Ventilen zu Beginn und am Ende des Prozesses. Wird diese in die Bilanz mit einbezogen so erhalten wir:

$$W_{t,ges} = W_{12} - p_1 V_1 + p_2 V_2$$

Hierbei sprechen wir wieder von technischer Arbeit bzw. Druckhebearbeit $W_{t,ges}$, da wir final mit Hilfe unseres offenen Systems den Druck von p_1 auf p_2 gehoben haben. Unter Anwendung des Idealen Gasgesetzes erhalten wir:

$$W_{t,ges} = W_{12} + m \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

Mit Formel 3.31 ergibt sich:

$$W_{t,ges} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

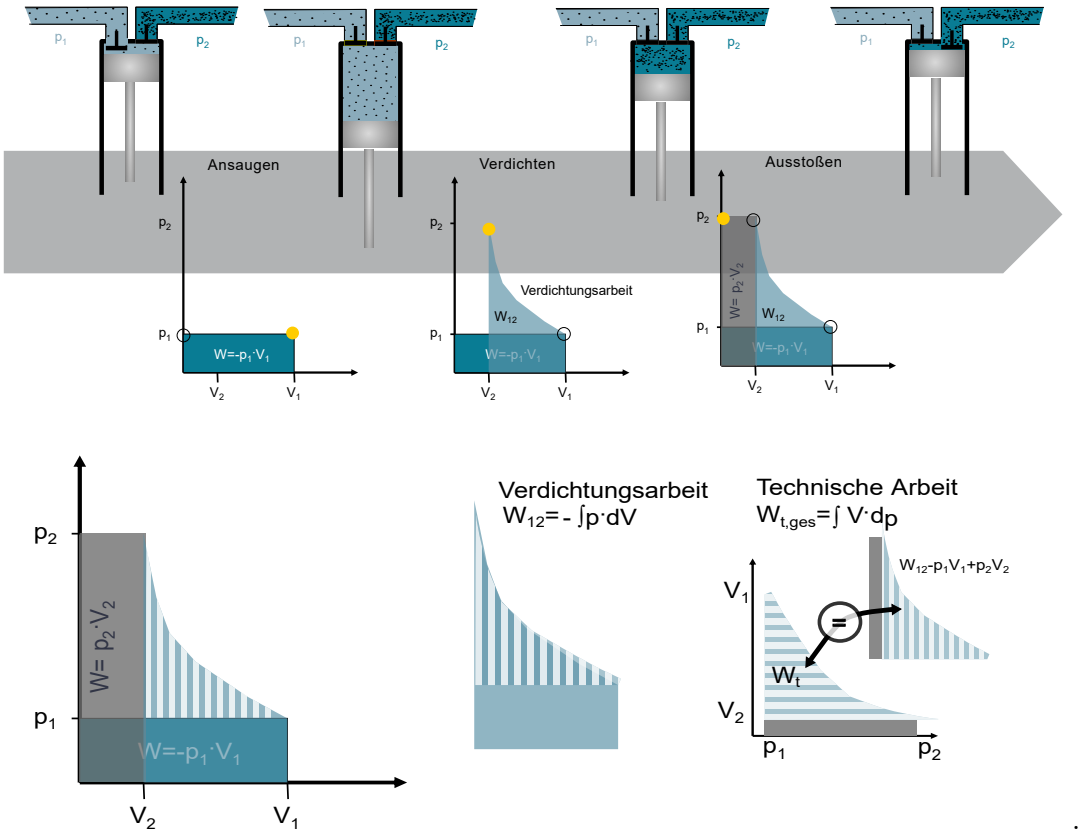


Abbildung 3.14.: Der Kolbenverdichter als in Teilschritten durchströmtes, offenes adiabates System

In offenen, durchströmten Systemen benötigen wir häufiger die Leistung P anstatt der technischen Arbeit $W_{t,ges}$. Wir können jedoch auf beiden Seiten durch die Zeit dividieren und erhalten:

$$P = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \tag{3.49}$$

Vergleichen wir den ersten Hauptsatz für das geschlossene System (Gleichung 3.49) mit dem für das offene System (siehe Gleichung 3.34) und betrachten nochmals die notwendige Arbeit bzw. Leistung für die adiabate Verdichtung (geschlossen: Gleichung 3.48; durchströmt: Gleichung 3.49), dann sehen wir exakt den gleichen Unterschied. Es hätte also gereicht, beim ersten Hauptsatz für das stationäre, offene Systeme den Wärmestrom einfach zu null zu setzen und die dort hergeleitete Gleichung 3.34 zu benutzen. Damit hätten wir die hier hergeleiteten Beziehung viel einfacher erhalten können, wenn wir das System rein über den ersten Hauptsatz quasi von außen bilanziert hätten.

3.4.5. Polytrope Zustandsänderung

Isotherme und adiabate Zustandsänderungen setzten zwei Grenzfälle voraus die in der Technik selten so vollkommen erreicht werden. Bei der isothermen Zustandsänderung wird ein vollkommener Wärmeaustausch mit der Umgebung angenommen. Bei der adiabaten Zustandsänderung wird eine

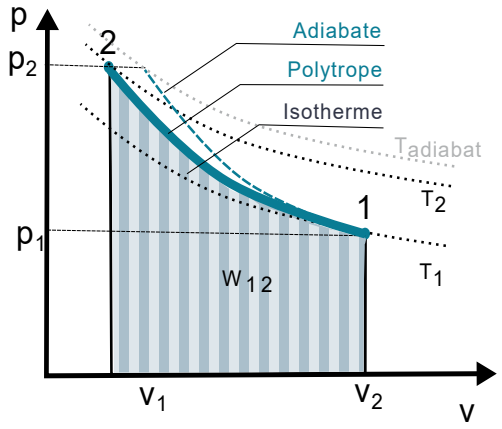


Abbildung 3.15.: Polytrope im p-v-Diagramm

perfekte Isolierung, also überhaupt kein Wärmeaustausch, vorausgesetzt. In der Realität wird eine Zustandsänderung irgendwo zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen.

Betrachtet man die isotherme Zustandsänderung mit dem Grundgesetz p·V=const und die adiabate mit $p \cdot V^{\kappa}$=const., so lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass eine reale Zustandsänderung der Funktion

$$p \cdot V^n = const \tag{3.50}$$

gehorchen muss. Hierbei liegt n zwischen 1 (isotherm) und κ (adiabat). Eine solche Zustandsänderung wird als polytrop bezeichnet.

Für die Berechnung der Temperatur gelten die gleichen Grundzusammenhänge wie bei der adiabaten Zustandsänderung, nur dass anstelle von κ n einzusetzen ist:

$$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1} \tag{3.51}$$

$$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1} \tag{3.52}$$

$$\frac{T_1}{p_1^{\frac{n-1}{n}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{n-1}{n}}} \tag{3.53}$$

$$W_{12} = -\int_1^2 p \cdot dV = \frac{p_1 V_1}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] = \frac{1}{n-1}\left(p_2 V_2 - p_1 V_1\right) \tag{3.54}$$

$$W_{12} = m \cdot \frac{R}{n-1}\left(T_2 - T_1\right) \tag{3.55}$$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt jetzt:

$$dQ + dW = dU = m \cdot c_v \cdot dT$$

mit

$$dW = m \cdot \frac{R}{n-1} dT = m \cdot c_V \cdot \frac{\kappa - 1}{n-1} dT$$

folgt für die Wärme

$$dQ = dU – dW = m \cdot c_V \cdot \frac{n - \kappa}{n-1} dT$$

und somit in integrierter Form:

$$Q_{12} = m \cdot c_V \cdot \frac{n - \kappa}{n-1} (T_2 - T_1) \tag{3.56}$$

Auch hier gilt wie bei der adiabaten Verdichtung, dass die reine Verdichtungsarbeit ausschließlich für das geschlossene System gilt. Beim offenen System ist jeweils wieder die Verschiebearbeit hinzuzufügen und wir erhalten für die Leistung einer polytropen Verdichtung im offenen System:

$$P = \dot{m} \frac{n}{n-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) = \dot{m} \frac{n}{n-1} R (T_2 - T_1) \tag{3.57}$$

Die Verschiebearbeit spielt bei der Wärme keine Rolle und wir erhalten für den Wärmestrom durch Division von Gleichung 3.56 durch die Zeit:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} \cdot c_V \cdot \frac{n - \kappa}{n-1} (T_2 - T_1) \tag{3.58}$$

BEISPIEL: GESCHLOSSENES SYSTEM - WÄRMEZUFUHR

1 kg Luft in einem geschlossenen Behälter ist von 25°C auf 50°C zu erwärmen. Welche Wärmemenge muss hierzu zugeführt werden? Anm.: Luft ist als perfektes Gas zu betrachten.

Lösung:

Der erste Hauptsatz in allgemeiner Form lautet:

$Q_{12} + W_{12} + W_{m,12} = U_2 + E_{kin,2} + E_{pot,2} – (U_1 + E_{kin,1} + E_{pot,1})$

Da keine Arbeit verrichtet wird und das System am Ende weder beschleunigt noch gehoben wurde vereinfacht sich dieser zu:

$Q_{12} = U_2 – U_1$

Mit $U_2 – U_1 = m \cdot c_v \cdot \Delta T = 1\,kg \cdot 718\,{}^{J}/_{(kg \cdot K)} \cdot 25\,K = 17950\,J = 17,95\,kJ$

BEISPIEL: OFFENES SYSTEM – VERRICHTUNG VON ARBEIT

Ein Luftvolumenstrom von 100 kg/h ist von 1 bar auf 6 bar zu verdichten. Die Verdichtung erfolgt adiabat. Welche Arbeit muss hierbei rein für die Verdichtung aufgewendet werden, wenn die Luft mit einer Temperatur von 25°C angesaugt wird?

Welche technische Arbeit (Verdichtung + Verschiebearbeit) muss ein Verdichter insgesamt verrichten, um diesen Volumenstrom kontinuierlich zu fördern?

Lösung:

Gemäß der Herleitung für die adiabate Zustandsänderung gilt:

$$W_{12} = -\int_1^2 p \cdot dV = m \cdot c_V(T_2 - T_1) = \frac{1}{\kappa - 1}(p_2V_2 - p_1V_1). \tag{3.59}$$

Somit kann man entweder die Volumina V_1 und V_2 errechnen und den hinteren Teil der Gleichung verwenden, oder die Temperatur T_2 ausrechnen und die vorletzte Gleichung verwenden. Hier wird der zweite Lösungsweg vorgestellt:

Für die Temperaturbeziehung bei einer adiabaten Zustandsänderung wurde hergeleitet (mit $\kappa = 1,4$ aus den Stofftabellen):

$$\frac{T_1}{p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}};\ \text{somit ist } T_2 = \frac{T_1}{p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \cdot p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{298K}{1^{\frac{1,4-1}{1,4}}} \cdot 6^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 497\,K = 224\,^oC$$

Somit benötigt man für $100\,kg$ als reine Verdichtungsarbeit:

$$W_{12} = m \cdot c_V(T_2 - T_1) = 100\,kg \cdot 718\,\frac{J}{kg \cdot K} \cdot (497 - 298)\,K = 14,29\,kJ$$

Da $100\,kg$ pro Stunde gefördert werden, benötigt man diese Arbeit in einer Stunde.

Es gilt also für die reine Verdichtungsleistung:

$$\dot{W}_{12} = 14,288\,\frac{kJ}{h} = 3,96\,kW$$

Somit haben wir nun die Leistung berechnet, die für den eigentlichen Verdichtungsvorgang aufgewendet werden muss. Zusätzlich muss, wie bereits zuvor ausgeführt (siehe hierzu auch Abbildung 3.14), der Verdichter auch noch die Verschiebarbeit leisten, um das verdichtete Volumen gegen den konstanten Netzdruck p_2 ins Netz zu fördern. Dieser Arbeit steht die Arbeit des Ansaugdrucks p_1 gegenüber, um das Volumen V_1 in den Kolben zu fördern. Die Ansaugarbeit wird vom Umgebungsdruck geleistet und muss somit mit negativem Vorzeichen berechnet werden.

$$W_{t,ges} = W_{12} - p_1V_1 + p_2V_2$$

bzw:

$$P = \dot{W}_{t,ges,adiabat} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Die Gesamtarbeit des Verdichters beim offenen System ist um den Faktor κ höher als die reine Verdichtungsarbeit. In unserem Fall ist $\kappa = 1,4$ und somit die Leistung $5,54\,kW$.

3.5. Energiebilanz für das instationäre, offene System

Die Energiebilanz für ein instationäres, offenes System kann man sich am einfachsten verbal so verinnerlichen:

Die Differenz von zufließenden zu abfließenden Energieströmen ist die pro Zeiteinheit gespeicherte Energie.

$$\dot{Q}_{12} + P + \dot{m}_{ein}\left[h_1 + \frac{v_1^2}{2} + g \cdot z_1\right] - \dot{m}_{aus}\left[h_2 + \frac{v_2^2}{2} + g \cdot z_2\right] = \frac{dE}{dt} \tag{3.60}$$

Der Term $^{dE}/_{dt}$ beschreibt die Änderung des Energieinhalts des Systems mit der Zeit. Welche Energieform sich im System ändert, hängt vom jeweiligen Untersuchungsgegenstand ab.

Die Änderung kann daraus resultieren, dass der spezifische Energieinhalt des Speichermediums sich verändert. Dies wäre bspw. beim Erwärmen eines Wassertanks der Fall.

Sie kann aber auch rein dadurch sich verändern, dass mehr Masse mit gleicher spezifischer Energie in den Speicher strömt. Dies passiert bspw. beim Füllen eines Staubeckens mit Wasser. Neben der Energiebilanz muss auch hier wieder die Massenbilanz gelten. Im Gegensatz zum stationären System kann beim instationären System auch Masse gespeichert werden. Dementsprechend gilt analog zur Energiebilanz für die Massenbilanz:

$$\dot{m}_{ein} - \dot{m}_{aus} = \frac{dm}{dt}$$

Fragen

A 3-5: Was beschreibt die Enthalpie? Warum wird in Tabellenwerken häufiger die Enthalpie anstatt der inneren Energie vertafelt?

A 3-6: Wie lautet die allgemeine Form des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik?

A 3-7: Zeichnen Sie die Zustandsänderungen eines idealen Gases in ein pv-Diagramm und beschriften Sie die Kurven mit den Bezeichnungen (Iso…).

A 3-8: Was unterscheidet die kalorische von der thermischen Zustandsgleichung?

A 3-9: Warum findet man bei Feststoffen nur einen c-Wert als spezifische Wärmekapazität in Tabellen und keine Werte für c_v und c_p.

4. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik - Irreversibilität

Im ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Erfahrung festgeschrieben, dass Energie nicht verloren gehen kann. Demnach ist es möglich, dass eine Knetkugel aus großer Höhe herunterfällt und die potenzielle Energie beim Auftreffen auf den Boden in Wärme übergeht. Im Gegenzug wäre es auch kein Widerspruch zum ersten Hauptsatz, wenn eine deformierte Knetkugel nach Zufuhr von Wärme in die Höhe fliegt und dabei die Wärmeenergie in potenzielle Energie zurück verwandelt wird. Wir alle kennen jedoch keinen derartigen Vorgang und somit muss es noch eine weitere Gesetzmäßigkeit geben, die durch den ersten Hauptsatz alleine nicht abgedeckt wird.

Genau mit dieser Fragestellung befasst sich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der zunächst ebenfalls wiederum als ein Erfahrungssatz postuliert wurde (inzwischen jedoch mit Hilfe der statistischen Thermodynamik quasi auch bewiesen werden kann).

Dieser kann in verschiedener Form dargestellt werden. Zunächst ist hierzu der Begriff der Reversibilität einzuführen. Man bezeichnet einen Vorgang als reversibel oder umkehrbar, wenn er quasi in jedem Moment auch wieder vollständig rückgängig gemacht werden könnte. Von den meisten in der Natur oder Technik ablaufenden Vorgängen ist jedoch bekannt, dass Energie dissipiert, d.h. in der Regel durch Reibungsvorgänge, etc. in Wärme umgesetzt wird und diese nicht wieder ohne Verluste in kinetische oder potenzielle Energie zurückverwandelt werden kann (Abbildung 4.1).

Demnach kann man formulieren:

Alle natürlichen Vorgänge sind irreversibel. Oder: *Bei allen natürlichen Prozessen nimmt die in Arbeit umwandelbare Energie ab.*

In einer etwas anderen Formulierung wird postuliert:

Wärme kann nie von selbst von einem Körper niederer auf einen Körper höherer Temperatur übergehen.

Von selbst bedeutet, dass man den Vorgang nicht ausführen kann, ohne dass eine weitere Aktivität (bspw. die Zufuhr von Arbeit, die Durchführung einer chemischen Reaktion) hierzu notwendig ist.

Wir wollen uns im Folgenden der Frage widmen, ob alle diese oben genannten Formulierungen ähnlich wie beim ersten Hauptsatz in einer mathematischen Formel vereinigt werden können.

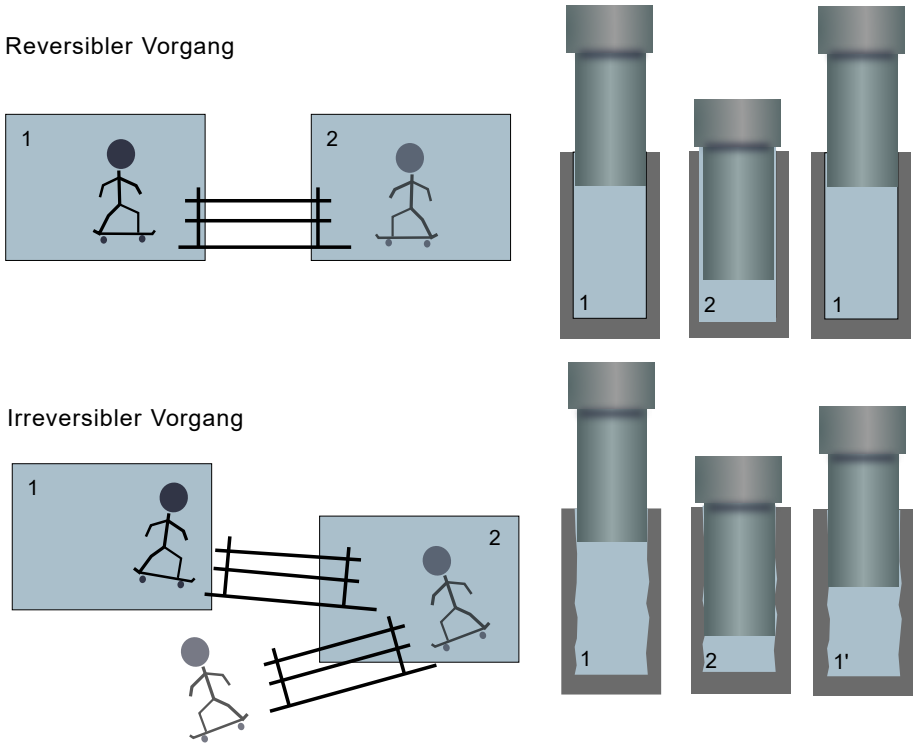


Abbildung 4.1.: Reversibilität und Irreversibilität

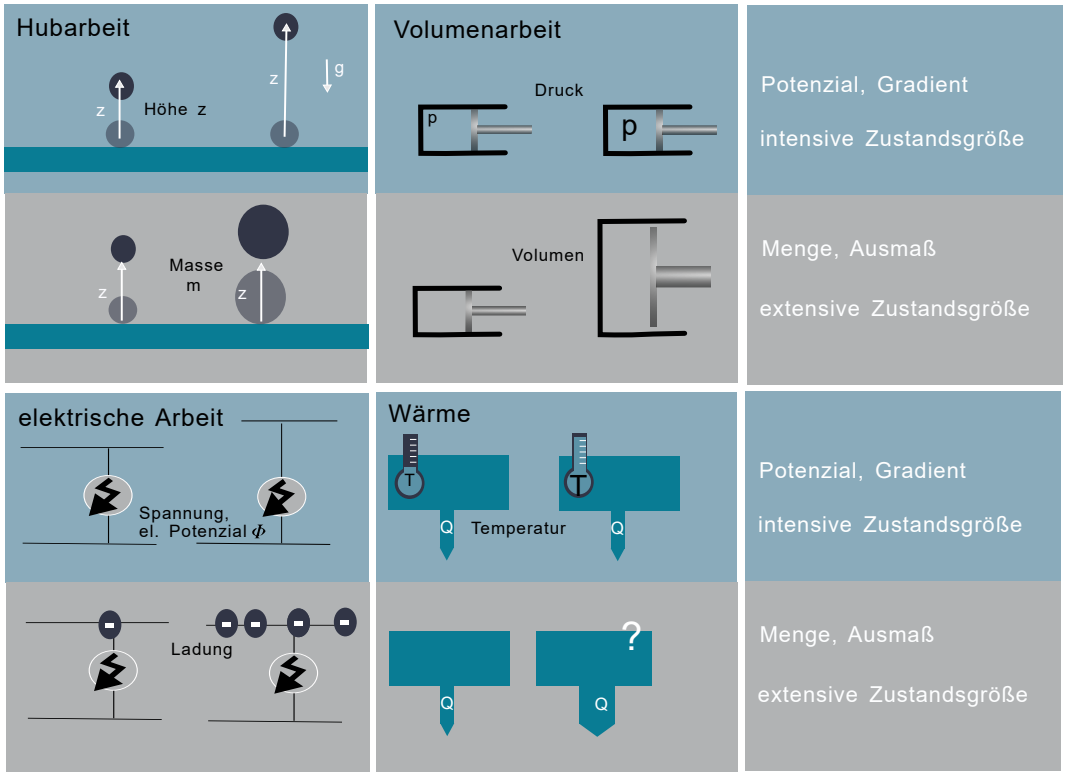


Abbildung 4.2.: Einführung in den Entropiebegriff

4.1. Der Begriff der Entropie

Um diese Zusammenhänge mathematisch aufbereiten zu können, muss man sich nochmals überlegen, was passiert, wenn ein Körper mit der Umgebung Wärme austauscht.

Betrachten wir hierzu zunächst nochmal den Austausch oder die Verrichtung von Arbeit und überlegen uns in allgemeiner Form, wie wir die Arbeit grundsätzlich berechnen (siehe Abbildung 4.2). Arbeit kann nur dann verrichtet werden, wenn wir Systeme auf unterschiedlichem Energieniveau haben. Dies wird gekennzeichnet durch ein Potenzial bzw. durch einen Gradienten im Energieniveau. Dieser hat zunächst nichts mit der Größe des Systems zu tun und besteht von daher aus einer intensiven Zustandsgröße.

Bei der Hubarbeit ist das Potenzial definiert durch die Höhe, bzw. um genauer zu sein durch die Höhe multipliziert mit der Erdbeschleunigung. Bei der Volumenarbeit gibt das Druckniveau vor, ob zwei Systeme gegenseitig Arbeit verrichten können. Sind beide Systeme auf gleichem Druckniveau, ist kein Energieaustausch möglich. Bei der elektrischen Energie übernimmt die Spannung diese Rolle. Zwischen zwei Systeme auf gleichem Spannungsniveau kann keine elektrische Arbeit geleistet werden.

Das Potenzial gibt aber nur die Richtung des Energieflusses an bzw. macht eine Aussage, ob überhaupt Arbeit verrichtet werden kann. Wollen wir hingegen die geleistete Arbeit bestimmen, so brauchen wir eine zweite Größe, die für die Quantität bzw. die Menge an Veränderung steht und damit tatsächlich das Ausmaß der geleisteten Arbeit widerspiegelt. Bei der Hubarbeit ist dies die gehobene Masse, bei der Volumenarbeit das bewegte Volumen und bei der elektrischen Arbeit die transferierte Ladung. Hierbei handelt es sich um extensive Zustandsgrößen, die vereinbarungsgemäß mit der Größe des Systems gekoppelt sind.

Stellt man das Potenzial in einem x-y-Diagramm auf der y-Achse dar und die extensive Zustandsgröße auf der x-Achse, dann entspricht die Fläche unter der Zustandsänderungskurve der Arbeit.

Wir können uns nun Fragen, ob es einen ähnlichen Zusammenhang auch für die Wärme gibt? Dabei wissen wir bereits von der Formulierung des zweiten Hauptsatzes nach Clausius, dass für die Beschreibung des Gleichgewichtszustands die Temperatur die entscheidende Größe ist. Diese definiert, ob Wärme zwischen zwei Systemen ausgetauscht wird und stellt gemäß unserer oben dargestellten Verallgemeinerung damit die gesuchte intensive Zustandsgröße dar.

Welche Größe steht aber für die extensive Zustandsgröße, die zusammen mit der Temperatur als intensiver Zustandsgröße die Wärmemenge beschreibt? Man kann nun alle bislang bekannten physikalischen Größen auch in verschiedenen Kombinationen durchprobieren, wird aber nicht fündig werden. Offensichtlich fehlt uns eine Größe, die diesen Zusammenhang liefert.

Die Temperatur ist vielmehr (gleichsam dem Druck bei der Volumenarbeit) der Gradient, der den Wärmefluss verursacht. Was ist aber die Koordinate, die das Ausmaß oder die Menge an Wärme beschreibt? Hierfür kann keine bislang eingeführte thermodynamische Zustandsgröße herangezogen werden und man muss eine neue Größe einführen, die man als **Entropie** (Formelzeichen S) bezeichnet.

Genauso wie für die differenziell verrichtete Volumenarbeit

$$dW = -p \cdot dV$$

schreiben, kann man somit für die differenziell zugeführte Wärme

$$dQ = T \cdot dS \tag{4.1}$$

schreiben.

Oftmals wird an dieser Stelle die Frage gestellt, ob es überhaupt zulässig ist, eine solche Größe zu erfinden, auch wenn wir eigentlich gar keine Vorstellung haben, was sie im Detail darstellt. Wir wenden hier aber eine Vorgehensweise an, die wir in der Physik schon seit langem kennen. Schlussendlich liegt hinter Definitionen wie Kraft und Energie auch nur eine Modellbildung, die reale Beobachtungen beschreiben. Wir haben zu diesen Größen vielleicht einen intuitiv leichteren Zugang. Das Prinzip, das wir Effekte oder Beobachtungen durch Schaffung von physikalische Größen in mathematische Zusammenhänge packen, liegt aber allen unseren physikalischen Beziehungen zugrunde.

Die oben dargestellte Einführung der Variablen Entropie wäre sinnlos, wenn wir damit keine Vorhersagen über die Realität vornehmen könnten. Wir werden aber gleich sehen, dass diese Größe tatsächlich sehr sinnvoll ist, um die Richtung von thermodynamischen Vorgängen zu beschreiben.

Da die Entropie tatsächlich eine intuitiv schwer begreifbare Größe ist, wird oftmals versucht, ihr ihre Abstraktheit durch ein greifbareres Modell zu nehmen. Ein Ansatz in diese Richtung ist, die Entropie als Maß der Unordnung zu verstehen. Dieses Modell kann einem manchmal tatsächlich helfen, die Veränderung der Variable Entropie quasi vorherzusagen, hat aber auch klar seine Grenzen.

Wir wissen bislang gemäß unseres Ansatzes: Die Entropie muss eine extensive Zustandsgröße sein. Somit können wir jedem System eine Entropie zuordnen. Wir können aus der extensive Zustandsgröße heraus auch eine spezifische Entropie definieren:

$$s = \frac{S}{m} \tag{4.2}$$

Wenn wir Gleichung 4.1 nach der Entropie auflösen, erhalten wir:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Da die Wärme die Einheit J hat, muss die Entropie die Einheit $^{J}/_{K}$, bzw. die spezifische Entropie die Einheit $^{J}/_{(kg \cdot K)}$ besitzen. Wir sehen weiterhin, die Entropie nimmt zu, wenn wir Wärme einem System zuführen. Der Entropiezuwachs ist dabei größer, wenn die Temperatur niedrig ist. Wir können Entropie abführen, wenn wir Wärme nach außen lassen (negatives Vorzeichen bei der Wärme).

Einen ähnlichen Effekt wie die Zufuhr von Wärme hat die die Dissipation von Arbeit. Diese unterscheidet sich von der Wärme darin, dass sie innerhalb des Systems stattfindet und somit kein Energietransfer über die Systemgrenze ist. Wir könnten uns gedanklich diesen Effekt ja auch so vorstellen,

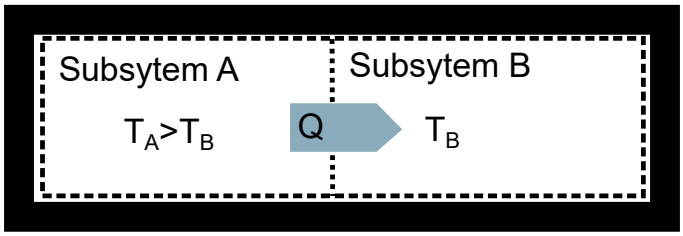


Abbildung 4.3.: Wärmeübertragung zwischen zwei Subsystemen innerhalb eines abgeschlossenen Systems

dass wir das Subsystem, in dem Arbeit dissipiert wird (bspw. die Oberfläche von zwei Materialien, die aufeinander reiben) aus dem System herausnehmen und die von diesem Subsystem abgegebene Energie wieder unserem System als Wärme zuführen. Die Wärme entspreche in dem Fall der Menge an dissipierten Arbeit und wir könnten schreiben:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dW_{diss}}{T} \tag{4.3}$$

Nun haben wir die Entropie eingeführt, mit der Absicht, eine Quantifizierung des zweiten Hauptsatzes zu erzielen. Insofern müssen wir nun prüfen, ob uns die Größe hierzu hilfreich sein kann. Bei Betrachtung von Gleichung 4.3 haben wir zwei Terme. Dissipierte Arbeit kann immer nur geleistet werden und hat von daher stets ein positives Vorzeichen. Die Entropie nimmt also zu, wenn Arbeit dissipiert wird.

Schauen wir in einem zweiten Schritt noch die Wärme an. Wir betrachten nun ein abgeschlossenes System, in dem Wärme von einem Subsystem A in ein Subsystem B fließt (siehe Abbildung 4.3). Gemäß der Definition oben ändert sich die Entropie im System B, dem die Wärme zugeführt wird, gemäß:

$$dS_B = \frac{dQ}{T_B}$$

Die Wärmemenge selbst muss vom Betrag her nach dem ersten Hauptsatz die gleiche sein. Allerdings wird die Wärme vom System A abgegeben, hat also ein negatives Vorzeichen und wir erhalten für die Entropie in System A:

$$dS_A = \frac{-dQ}{T_A}$$

Somit ist die Gesamtänderung:

$$dS = dS_A + dS_B$$

$$dS = dQ \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)$$

T_A ist gemäß der Annahme größer als T_B. Somit ist der Kehrwert $\frac{1}{T_A}$ kleiner als $\frac{1}{T_B}$ und damit $dS > 0$. Die Entropie nimmt also zu. Würden wir nun die Temperaturen umdrehen und damit die Wärme theoretisch von einer niedrigen auf eine hohe Temperatur wandern lassen, dann würde die Entropie abnehmen.

Betrachten wir nochmals die beiden Formulierungen des zweiten Hauptsatzes:

1. *Bei allen natürlichen Prozessen nimmt die in Arbeit umwandelbare Energie ab.* Wenn die in Arbeit umwandelbare Energie abnimmt, wird Arbeit dissipiert. Dies ist, wie oben aufgeführt, mit einer Zunahme an Entropie verbunden.

2. *Wärme kann nie von selbst von einem Körper niederer auf einen Körper höherer Temperatur übergehen.* Auch dieser Vorgang ist, wie oben aufgeführt, in der Summe in einem abgeschlossenen Gesamtsystem mit einer Zunahme an Entropie verbunden. Der umgekehrte Vorgang, also Wärme strömte von einer niederen auf eine hohe Temperatur, hätte eine Entropieabnahme zu Folge.

Dementsprechend können wir nun erneut ein Postulat aufstellen, ohne wie auch bei den anderen Hauptsätzen, dieses abschließend beweisen zu können. Dieses besagt:

Austauschvorgänge in einem abgeschlossenen System laufen so ab, dass die Entropie zunimmt. Im Gleichgewicht erreicht die Entropie ein Maximum.

oder

Irreversible Prozesse sind mit einer Entropieerzeugung verbunden.

oder

In einem abgeschlossenen System existiert eine Zustandsgröße Entropie S. Ändert sich diese dann gilt: Ist $\Delta S = 0$ handelt es sich um einen reversiblen Prozess, ist $\Delta S > 0$ handelt es sich um einen irreversiblen Prozess. Eine Abnahme der Entropie in einem abgeschlossenen System ist nicht möglich.

Insofern haben wir jetzt tatsächlich eine Möglichkeit, den zweiten Hauptsatz quantitativ zu beschreiben. Wir können auch Entropien bilanzieren. Wir müssen allerdings beachten, dass die Entropie keine Erhaltungsgröße ist. Sie kann durch irreversible Vorgänge einfach größer werden, jedoch nicht einfach verschwinden.

Demnach können wir formulieren: Die Änderung der Entropie in einem System über die Zeit ist gleich der über die Systemgrenzen ausgetauschten Entropieströme $\dot{S}_{Systemgrenze}$ zuzüglich der durch irreversible Vorgänge pro Zeiteinheit gebildeten Entropiemenge $\dot{S}_{irrevers.}$ oder

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{Systemgrenze} + \dot{S}_{irrevers.}$$

Über die Systemgrenzen kann ein System Entropie austauschen, in dem entweder Wärme transportiert wird oder ein Massenstrom eines Stoffes mit der spezifischen Entropie s zu- oder abfließt.

In einem stationären System muss die Entropie wie alle anderen Zustandsgrößen konstant bleiben. Bei einem stationären System mit einheitlicher Temperatur T gilt:

$$\frac{\dot{Q}}{T} + \dot{m}(s_{ein} - s_{aus}) + \dot{S}_{irrevers.} = 0$$

Wird in einem stationären System Entropie aufgrund von Irreversibilitäten erzeugt, dann können wir das System somit nur stationär halten, wenn wir die erzeugte Entropiemenge entweder durch einen Wärmestrom nach außen abführen oder durch einen Stoffstrom mit höherer spezifischer Ausgangs- als Eingangsentropie eliminieren. Dies ist der Grund, warum alle Maschinen mit Energieumsätzen in irgendeiner Form eine Kühlung benötigen, da alle real arbeitenden Geräte auf irreversiblen Prozessen beruhen.

Exkurs: Die Fundamentalgleichung und Maxwell'sche Relationen

Die Funktion U(S,V) bezeichnet man als Fundamentalgleichung (auch kanonische Gleichung). Diese lässt sich für einen reinen Stoff nicht als geschlossene mathematische Funktion darstellen, wir können aber, wie in den vergangenen Kapiteln, wieder die differenzielle Form aufstellen mit:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv.$$

Gemäß erstem Hauptsatz entspricht der erste Term der Wärme, der zweite der Volumenarbeit. Demnach ist $\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$ und $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$. Man kann somit auch schreiben:

$$du = Tds - pdv.$$

Dies wird als Gibbs'sche Fundamentalgleichung bezeichnet.
Wenn man die obigen Funktionen kennen würde, könnte man durch reines Umformen auch die Enthalpie, die spezifischen Wärmekapazitäten und die thermische Zustandsgleichung ableiten.
Auf Grund dieser zentralen Bedeutung wird diese Differenzialgleichung häufig als Ausgangspunkt für die Berechnung und Ableitung weiterer thermodynamischer Größen eingesetzt.
Außerdem können aus einem Datensatz der obigen Form praktisch alle relevanten thermodynamischen Größen ermittelt werden.
Durch die weitere Differenziation der obigen Gleichungen können Größen miteinander verknüpft werden, der Zusammengehörigkeit so nicht ohne weiteres erkennbar ist. Die Methodik basiert auf dem Satz von Schwarz, der besagt, dass die Reihenfolge der Differenziation beim Bilden der zweiten Ableitung keine Rolle spielt. Somit gilt allgemein:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Die Funktion du ist bereits die erste Ableitung und liefert uns die Temperatur als Differenzial der Entropie und den (negativen Druck) als Differenzial nach dem Volumen. Leitet man nun nochmals die Temperatur nach dem Volumen und den negativen Druck nach der Entropie ab, so müssen diese identisch sein.
Es gilt somit:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v.$$

Gleiches kann man auch mit anderen Zustandsfunktionen, beispielsweise der Enthalpie machen. Man erhält dann folgende weitere Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p ; \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \text{ und } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T.$$

Diese Beziehungen können bei der Herleitung weiterer thermodynamischer Funktionen sehr hilfreich sein. Sie werden als Maxwell-Relationen bezeichnet.

4.2. Anwendungen des zweiten Hauptsatzes

4.2.1. Berechnung der Entropie für ideale Gase und andere Materie

Für ein ideales Gas gilt, dass die innere Energie nur von der Temperatur abhängt und durch den Zusammenhang $du = c_v \cdot dT$ beschrieben wird. Setzt man diesen Ausdruck in die Fundamentalgleichung (siehe Exkurs) ein, dann erhält man:

$$c_v dT = Tds - pdv$$

Aufgelöst nach ds ergibt sich:

$$ds = \frac{c_v dT + pdv}{T}$$

Mit dem Idealen Gasgesetz kann man p/T mit R/v ersetzen und erhält dann:

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

Falls c_v konstant ist, ergibt sich nach Integration:

$$s_2 – s_1 = c_v \cdot ln\frac{T_2}{T_1} + R \cdot ln\frac{v_2}{v_1} \tag{4.4}$$

Man kann die gleiche Beziehung auch mit der Enthalpie erstellen und erhält mit $dh = c_p \cdot dT$ und $dh = Tds + vdp$

$$ds = \frac{c_p \cdot dT - v \cdot dp}{T}$$

und erhält

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

oder integriert:

$$s_2 – s_1 = c_v \cdot ln\frac{T_2}{T_1} - R \cdot ln\frac{p_2}{p_1} \tag{4.5}$$

4.3. Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Damit lässt sich die Entropie von einem beliebigen Punkt aus auf andere Zustandspunkte umrechnen. Bei der inneren Energie und Enthalpie muss man für eine tabellarische Aufstellung bei einem beliebigen Punkt die Enthalpie zu Null setzen, da die Integrationskonstante nicht bekannt ist. Wie geht man nun bei der Entropie vor? In diesem Fall greift ein weiterer Lehrsatz, den man auch als **dritten Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet, und der besagt:

Die Entropie eines reinen, idealen Stoffes am absoluten Nullpunkt nimmt einen festen Wert S_o an. Dieser Wert ist S_0=0.

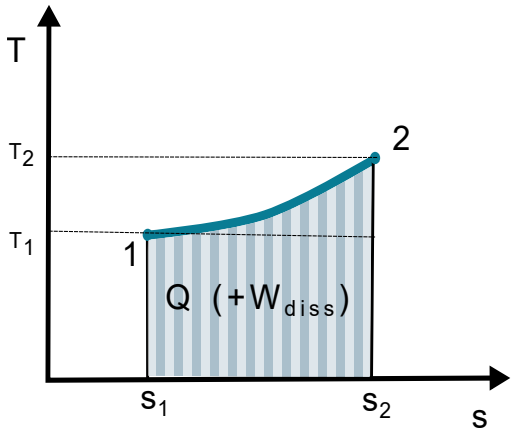


Abbildung 4.4.: T-s-Diagramm zur Darstellung von Zustandsänderungen

4.4. Entropiediagramme

Wir haben in den vergangenen Kapiteln die Volumenarbeit häufig im p, v-Diagramm dargestellt. Eine ähnliche Darstellungsform für die Wärme bietet das T, s-Diagramm.

Genauso wie im p,v-Diagramm die Fläche unter der Zustandsänderungskurve die Volumenarbeit darstellt, stellt im T,s-Diagramm die Fläche unter der Zustandsänderungskurve die Summe aus zu- bzw. abgeführte Wärme- und dissipierter Arbeit dar. In einem reversiblen Prozess ist die Fläche unter der Kurve somit rein die übertragene Wärme.

Wir haben im Abschnitt 3.4 die isobare, isochore, isotherme und adiabate Zustandsänderung kennen gelernt. Wie verlaufen diese nun im T,s-Diagramm? Am einfachsten lässt sich dies für die Isotherme klären, die gemäß der Achsenbezeichnung eine waagrechte Gerade darstellen muss.

Die Entropie eines idealen Gases lässt sich, wie oben hergeleitet wurde, berechnen mit:

$$s_2 – s_1 = c_v \cdot ln\frac{T_2}{T_1} + R \cdot ln\frac{v_2}{v_1}$$

Bei konstantem Volumen wird der hintere Ausdruck 0 und somit lässt sich s für ein beliebiges T ausgehend vom Punkt T_1 berechnen mit:

$$s = c_v \cdot ln(T/T_1) + s_1$$

oder wenn der Term $s_1 – c_v \cdot ln\,[T_1]$ gleich in die Integrationskonstante c aufgenommen wird:

$$s = c_v lnT + c$$

Da wir hier T in Abhängigkeit von s auftragen, gilt:

$$T = e^{\frac{s-c}{c_V}} \tag{4.6}$$

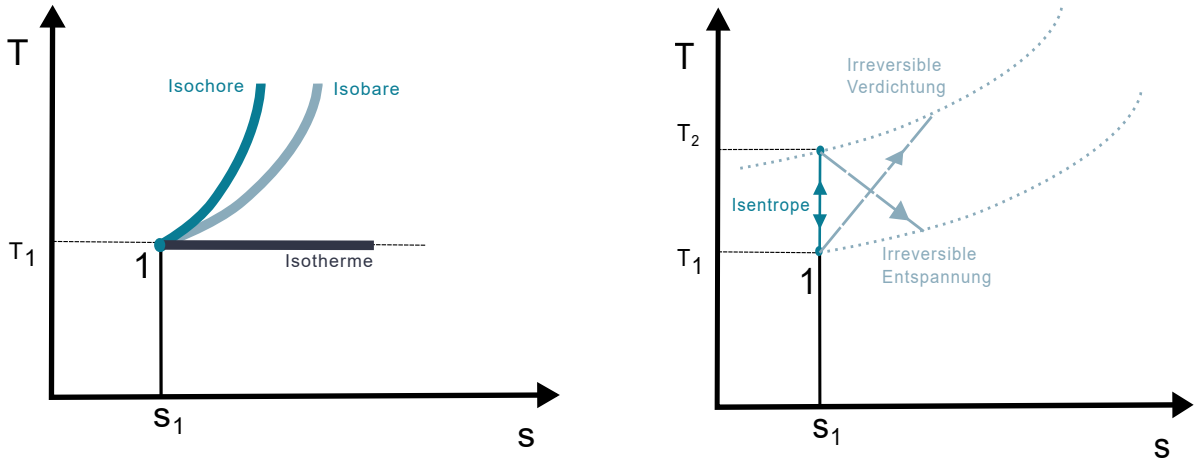


Abbildung 4.5.: T-s-Diagramm von isothermen, isobaren und isochoren Zustandsänderungen (links) sowie von isentropen bzw. adiabatisch, irreversiblen Zustandsänderungen (rechts)

Für eine Zustandsänderung bei konstantem Druck ist die folgende Gleichung zu verwenden:

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

Wobei auch hier der hintere Teil wieder zu Null wird und aufgelöst nach der Temperatur sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$T = e^{\frac{s-c}{c_p}} \tag{4.7}$$

Da der c_p-Wert stets größer als der c_v-Wert ist, verläuft die Isobare vom gleichen Punkt ausgehend mit einer flacheren Steigung als die Isochore.

Dies bedeutet: Bei gleicher Wärmezufuhr steigt die Temperatur bei einer isochoren Prozessführung schneller an. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass keine Volumenarbeit verrichtet werden muss, und damit die gesamte Wärmezufuhr für die Temperaturerhöhung zur Verfügung steht. Dies wird in Abbildung 4.5 nochmals veranschaulicht.

Bleibt noch der Verlauf der adiabaten Zustandsänderung zu klären. Diese war bislang dadurch definiert, dass keine Wärme nach außen übertragen wird.

Hier gibt es nun zwei Möglichkeiten: Entweder die Zustandsänderung läuft reversibel ab, d.h. da auch keine Wärme übertragen wird, muss die Entropie konstant bleiben. Eine solche Zustandsänderung bezeichnet man als **Isentrope** und sie stellt im T,s-Diagramm eine vertikale Linie dar.

Sie entspricht der uns bereits bekannten adiabaten Zustandsänderung ($p \cdot v^{\kappa}$=const), bei der wir in der Herleitung keine dissipierte Arbeit berücksichtigt hatten und die wir von daher auch als adiabate, reversible Zustandsänderung bezeichnen können.

Ist die Zustandsänderung hingegen irreversibel, aber dennoch adiabat, so nimmt die Entropie zu (Pfeil nach rechts oben). Beim Verdichten bedeutet dies, dass zum Erreichen des gleichen Drucks eine höhere Temperatur angefahren werden muss. Umgekehrt bleibt beim Entspannen auf den gleichen Enddruck eine höhere Temperatur zurück und die Entropie steigt ebenfalls an (Pfeil nach unten).

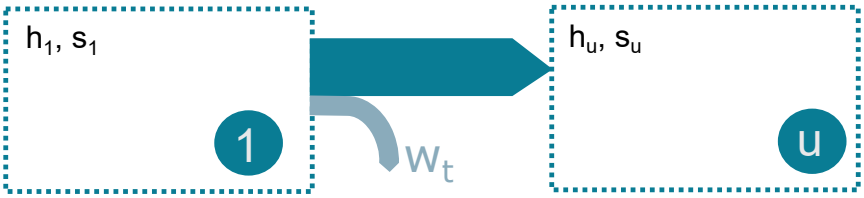


Abbildung 4.6.: Graphische Visualisierung der Zustandsänderung eines Arbeit-verrichtenden Systems bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands mit der Umgebung (Zustand U), Fall 1: $s_u > s_1$

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass es auch eine Isentrope geben kann, die nicht adiabat verläuft. Wenn nämlich exakt soviel Wärme abgeführt wird, wie Dissipationsarbeit verricht wird, verläuft die Zustandsänderung bei konstanter Entropie oder isentrop. Dies würde einer der möglichen polytropen Zustandsänderungen entsprechen.

4.5. Exergie

Wir haben in den letzten Kapiteln gelernt, dass man gespeicherte innere Energie nicht vollständig in Arbeit verwandeln kann. Im Ozean beispielsweise ist eine enorme Menge an innerer Energie gespeichert, die man aber nur zu einem kleinen Teil in Arbeit verwandeln kann.

Für technische Prozesse ist es aber sehr wichtig, eine Einschätzung machen zu können, welcher Anteil an gespeicherter Energie in Arbeit überführt werden kann.

Die Umwandelbarkeit von gespeicherter Energie in Arbeit hängt sehr stark von der Umgebung ab. Sobald ein System mit der Umgebung im Gleichgewicht steht (unabhängig davon, ob wir jetzt ein chemisches, thermisches oder mechanisches Gleichgewicht betrachten) eignet es sich nicht mehr für eine weitere Energiewandlung. Man unterteilt von daher die in einem System enthaltene Energie in **Exergie** und **Anergie**.

Als Exergie bezeichnet man die Menge an Energie, die in einem System gespeichert ist und die bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes mit der Umgebung in Arbeit verwandelt werden kann. Folglich ist Anergie der Anteil an Energie, der übrig bleibt, wenn das System mit der Umgebung im Gleichgewicht ist und somit keine Arbeit erzeugen kann.

4.5.1. Berechnung der Exergie

Betrachten wir zunächst ein System im Zustand 1. Wir wollen, dass dieses System Arbeit verrichtet, in dem wir es mit der Umgebung ins Gleichgewicht bringen. Das System hat am Anfang eine Enthalpie h_1 und nimmt am Ende dann die Enthalpie des Zustandes bei Umgebungsbedingung h_u an. Rein theoretisch und nach dem ersten Hauptsatz korrekt könnten wir dann eine Energiebilanz aufstellen, die folgendermaßen lautet:

$$w_t = h_u - h_1$$

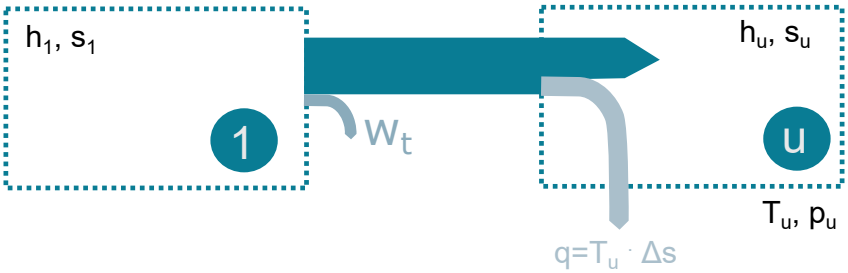


Abbildung 4.7.: Graphische Visualisierung der Zustandsänderung eines Arbeit-verrichtenden Systems bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands mit der Umgebung (Zustand U), Fall 2: $s_u < s_1$

Der erste Hauptsatz hätte also keine Einwände dagegen, dass wir den Enthalpieunterschied in vollem Umfang in technisch nutzbare Arbeit verwandeln. Allerdings haben wir bislang den zweiten Hauptsatz vernachlässigt. Wenn nämlich die Entropie beim Zustand 1 (s_1) höher ist als diejenige bei Umgebungsbedingungen (s_u), dann hätte die Entropie bei dem Vorgang insgesamt abgenommen, da wir mit der abgeführten technischen Arbeit ja keine Entropie entziehen. Somit würde ein derartiger Vorgang gegen den zweiten Hauptsatz verstoßen. Damit wir auch diesen erfüllen, müssen wir die „überschüssige“ Entropie dem System entziehen. Entropie können wir in Form von Wärme entziehen. Dies wiederum können wir dann am effektivsten, wenn das Temperaturniveau niedrig ist, da die abgeführte Entropiemenge der abgeführten Wärmemengen dividiert durch die jeweilige Temperatur entspricht. In unserem Fall heißt dies: Wir erhalten die maximale Arbeit wenn wir die Entropie in Form eines Wärmestroms bei Umgebungstemperatur abführen. Damit ist auch für das Gesamtsystem der zweite Hauptsatz erfüllt.

Rechnerisch gilt dann:

$$q + w_t = h_u – h_1$$

Durch Einsetzen der Entropie in die spez. Wärmemenge gilt:

$$T_u(s_u - s_1) + w_t = h_u – h_1$$

Aufgelöst nach w_t erhalten wir:

$$w_t = h_u – h_1 - T_u(s_u - s_1) \tag{4.8}$$

Bei Abgabe von Arbeit liefert uns die Thermodynamik ein negatives Vorzeichen. Wir wollen die **Exergie** aber dann als positive Größe verstehen, wenn ein System technische Arbeit verrichten kann. Somit müssen wir alles mit (-1) multiplizieren und erhalten:

$$\text{Spez. Exergie} = w_{ex} = h_1 – h_u - T_u(s_1 - s_u) \tag{4.9}$$

Sollte das System auch noch potenzielle oder kinetische Energie besitzen, dann ist diese auf der rechten Seite hinzu zu addieren, da wir diese direkt und ohne Entropieänderung in Arbeit umsetzen können.

Bei Betrachtung der Formel erkennen wir, dass ein System dann Exergie oder Arbeitsfähigkeit verliert, wenn wir viel Entropie am Zustand 1 haben. Ein Brennstoff enthält viel chemisch gespeicherte Energie (hohe Enthalpie) bei geringer Entropie. Es ist von daher sinnvoll, diese direkt in Arbeit (bspw. über eine Brennstoffzelle) zu überführen. Wenn wir ihn zunächst verbrennen dann erhöht sich die Entropie und dies um so mehr, je geringer das Temperaturniveau ist, welches wir beim Verbrennen erreichen. Das System verliert an Arbeitsfähigkeit. Man muss jedoch hierbei beachten, dass die Exergie eine rein theoretische Aussage über die maximal mögliche Arbeitsfähigkeit liefert. Ob diese mittels verfügbarer Technik tatsächlich realisiert werden kann, muss im Einzelfall betrachtet werden.

BEISPIEL: ENTROPIEZUNAHME BEI WÄRMEZUFUHR

Luft soll von $0\,°C$ *auf* $50\,°C$ *bei konstantem Volumen erwärmt werden. Wie groß ist hierbei die Entropiezufuhr? (Anmerkung: Luft ist als ideales Gas mit konstantem* c_v*-Wert zu betrachten).*

Lösung:

Für eine Entropieänderung bei konstantem Volumen gilt folgender Zusammenhang:

$$s_2 – s_1 = c_v ln \frac{T_2}{T_1}$$

Somit ist:

$$\Delta s = 718\,\frac{J}{kg \cdot K} \cdot ln \frac{323}{273} = 120 \frac{J}{kg \cdot K}$$

BEISPIEL: EXERGIE VON DRUCKLUFT

Welche Exergie besitzt $1\,kg$ *Druckluft von* $50°C$ *und* $10\,bar$ *(Umgebung:* $25°C$*,* $1\,bar$*). Hinweise: Zu verwenden sind die tabellierten Werte für Luft ab Seite 236.*

Lösung:

Mit der Gleichung

$$w_{ex} = h_1 – h_u - T_u(s_1 - s_u)$$

kann die spezifische Exergie direkt berechnet werden.

Es müssen nur die Enthalpiewerte für Luft bei 50°C/10 bar und 25°C/1bar sowie die dazu gehörenden Entropiewerte ermittelt werden:

Aus den Stofftabellen folgt:

Es müssen nur die Enthalpiewerte für Luft bei 50°C/10 bar und 25°C/1bar sowie die dazu gehörenden Entropiewerte ermittelt werden: Aus den Stofftabellen folgt:

$h_1 = 448\,{}^{kJ}/_{kg}$

$h_u = 424\,{}^{kJ}/_{kg}$

$s_1 = 3,2994\,{}^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$

$s_u = 3,8843\,{}^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$.

Somit ist $w_{ex} = (448 - 424)\,{}^{kJ}/_{kg} - 298\,K \cdot (3,2994 - 3,8843)\,{}^{kJ}/_{(kg \cdot K)} = 198\,{}^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$. Damit beträgt die Exergie eines Kilogramms dieser Druckluft $198\,kJ$.

Fragen

A 4-1: Tragen Sie in einem T,s-Diagramm die Kurven für eine isobare, isochore, isentrope und isotherme Zustandsänderung eines idealen Gases ein.

A 4-2: Was besagt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in Worten?

A 4-3: Was bezeichnen die Begriffe Exergie und Anergie?

5. Thermodynamische Eigenschaften realer Stoffe

Wir haben das Ideale Gasgesetz als eine Form der thermischen Zustandsgleichung kennen gelernt, die gültig bzw. anzuwenden ist für kleine Drücke. Bislang haben wir hauptsächlich mit dieser Grundgleichung gearbeitet und die verschiedenen Hauptsätze an Hand der idealen Gasgleichung anzuwenden gelernt.

Reale Materie verhält sich aber in großen Bereichen anders und diese Gesetzmäßigkeiten sollen im Folgenden Schritt für Schritt eingeführt werden.

5.1. Reale Gase

Zunächst wollen wir uns überlegen, wie man das Verhalten eines gasförmigen Stoffes beschreiben kann, wenn es vom idealen Gasverhalten abweicht. Ein möglicher Ansatz hierzu wäre, dass man weiterhin die ideale Gasgleichung verwendet, in diese aber einen Korrekturfaktor einbaut. Dieser müsste dann durch entsprechende Messungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt werden. Man bezeichnet diesen Korrekturfaktor als **Realgas-Faktor** Z. Dieser ist folgendermaßen definiert:

$$Z = \frac{p \cdot v_m}{R_m \cdot T} \text{ oder } Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \tag{5.1}$$

Abbildung 5.1 zeigt den Realgasfaktor für verschiedene Gase bei einer Temperatur von 0°C in Abhängigkeit des Druckes. Man erkennt zunächst, dass der Realgas-Faktor für alle Gase gegen 1 konvergiert, wenn der Druck 0 wird. Hier liegt also immer ideales Gasverhalten vor. Viele Gase besitzen bei niedrigen Drücken einen Realgasfaktor kleiner 1. Dies bedeutet, dass das reale Volumen bei einem vorgegebenen Druck kleiner ist als das vom Idealen Gasgesetz errechnete. In diesem Bereich dominieren anziehende Kräfte zwischen den Gasteilchen, die zu einer Kontraktion des Gasvolumens führen.

Bei größer werdendem Druck nehmen diese anziehenden Wechselwirkungen ab und die Teilchen beginnen sich gegenseitig abzustoßen. Das Volumen wird somit größer als das durch die ideale Gasgleichung errechnete Volumen.

Der Realgasfaktor kann häufig aus Tabellen ermittelt werden. Manchmal ist es jedoch unbefriedigend, jeden Wert einzeln aus einer Tabelle entnehmen zu müssen. Deswegen wurde eine Art modifiziertes Ideales Gasgesetz gebildet, die die Abhängigkeit des Realgasfaktors vom Druck und/oder der Temperatur bereits enthält.

Ein Ansatz dieser Art ist die **Virial-Gleichung**. Der Realgas-Faktor wird hier für eine vorgegebene Temperatur über die Virial-Gleichung in Abhängigkeit vom spezifischen Volumen angenähert werden.

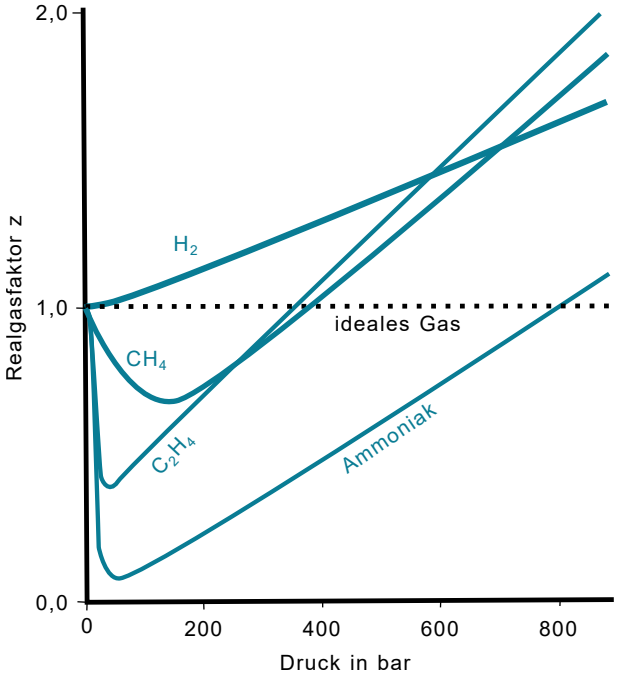


Abbildung 5.1.: Realgasfaktor verschiedener Gase [3]

Die Virial-Gleichung lautet in allgemeiner Form (hier mit molaren Größen):

$$p \cdot v_m = R_m \cdot T \cdot [1 + B/v_m + C/v_m^2 + \ldots] \tag{5.2}$$

Hierin werden B, C, ... als zweiter, dritter, ... Virialkoeffizient bezeichnet.

In der Regel wird nur der zweite Virialkoeffizient B betrachtet. Tabelle 5.1 zeigt die Virialkoeffizienten (in $^{cm^3}/_{mol}$) für verschiedene Gase bei verschiedenen Temperaturen. Bei Verwendung des zweiten Virialkoeffizienten nähert man die auf der vorigen Seite gezeigten Kurven durch einen quadratischen Ansatz an, was jedoch immer noch zu deutlichen Abweichungen im Vergleich zum realen Zustand führen kann.

	100 K	273 K	373 K	600 K
He	11,4	12,0	11,3	10,4
Ne	-4,8	10,4	12,3	13,8
Ar	-187,0	-21,7	-4,2	11,9
Kr		-62,9	-28,7	2,0
Xe		-153,7	-81,7	-19,6
H_2	-2,5	13,7	15,6	
N_2	-160,0	-10,5	6,2	21,7
O_2	-197,5	-22,0	-3,7	12,9
CO_2		-149,7	-72,2	-12,4
CH_4		-53,6	-21,1	8,1
Luft	-167,3	-13,5	3,4	19,0

Tabelle 5.1.: Viriakoeffizienten B in cm³/mol [3]

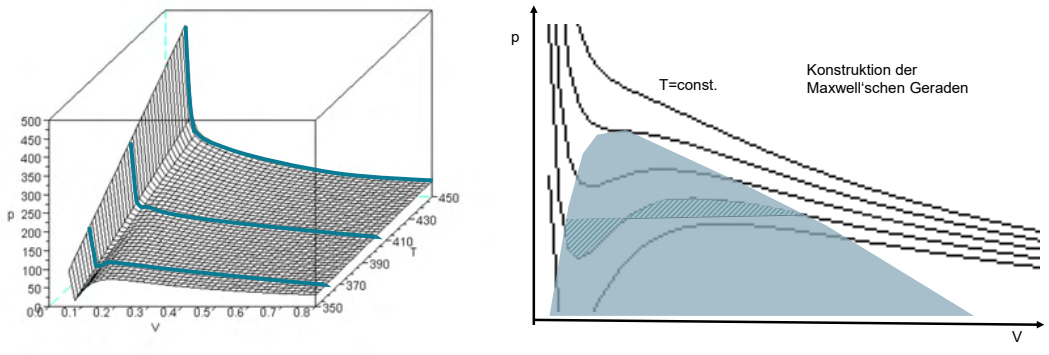


Abbildung 5.2.: Dreidimensionale Darstellung der van-der-Waals-Gleichung (links original), sowie Konstruktion der Maxwell'schen Geraden im Nassdampfgebiet (rechts)

Einen weiteren Vorschlag zur Beschreibung der Eigenschaften von realen Gasen hat van der Waals eingeführt. Die darauf basierende Gleichung heißt **Van-der-Waals-Gleichung.** Grundgedanke ist zum Einen, dass die Teilchen im Gegensatz zum Ansatz der idealen Gasgleichung ein Eigenvolumen besitzen und somit nicht mehr das gesamte Raumvolumen für die Teilchenbewegung zur Verfügung steht. Dies wird durch den Ausdruck $(v_m - b)$ berücksichtigt, in dem vom Gesamtvolumen ein konstanter Wert für das Eigenvolumen der Teilchen abgezogen wird. Zum Anderen ziehen sich die Teilchen gegenseitig an, was den effektiven Druck verringert. Der Druck ist durch die anziehenden Wechselwirkungen geringer als von der idealen Gasgleichung bei der entsprechenden Temperatur vorhergesagt wird, so dass auf der rechten Seite ein Korrekturterm abgezogen werden muss. Dies kann durch folgenden Ansatz geschehen: $p(v_m - b) = R_m \cdot T - \frac{a}{v_m^2}$. Da die anziehenden Kräfte mit abnehmendem Molekülabstand (=abnehmendes Volumen) zunehmen, ist in dem Term das spezifische Volumen als Kenngröße enthalten. Normalerweise wird die van-der-Waals-Gleichung in folgender Form dargestellt:

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right) \cdot (v_m - b) = R_m \cdot T \tag{5.3}$$

Die van-der-Waals-Isothermen nähern sich bei hohen Temperaturen dem Verlauf der Isothermen des idealen Gases an. Bei niedrigen Temperaturen weisen sie einen S-förmigen Verlauf auf (siehe Abbildung 5.2 links). Minimum und Maximum dieses S-Verlaufes werden in Realität nicht durchlaufen. Der tatsächliche Verlauf kann durch Geraden dargestellt werden, die so in die Kurve eingefügt werden, dass die Flächen unter und über der Geraden identisch sind (siehe Abbildung 5.2 rechts).

Die Bestimmung der Konstanten erfolgt mittels der Zustandsgrößen des kritischen Punktes. Der kritischen Punkt ist der Wendepunkt mit waagrechter Tangente. Aus dieser Bedingung (1. und 2. Ableitung müssen null ergeben), lässt sich folgern:

$$b = v_k/3 \tag{5.4}$$

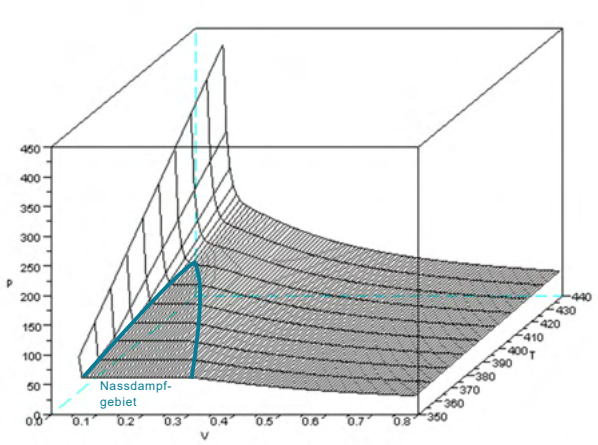


Abbildung 5.3.: Darstellung der van-derWaals-Isothermen mit Maxwell'schen Geraden im Nassdampfgebiet

$$a = 3p_k v_k \tag{5.5}$$

Die van-der-Waals-Gleichung bietet eine Beschreibung der thermischen Zustandsgleichung, die das Verhalten von Stoffen im flüssigen und gasförmigen sowie im Übergangsgebiet (Nassdampfgebiet) in recht guter Näherung beschreibt.

Somit haben wir uns jetzt thematisch etwas fort bewegt von der Beschreibung des rein gasförmigen Verhaltens zu einer Zustandsgleichung, die auch beim Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase gültig ist. Allerdings treten bei realen Stoffen durchaus noch deutliche Abweichungen zum van-der-Waals-Kurvenverlauf auf, deren Vorhersage und Berechnung wir im folgenden Kapitel kennenlernen werden.

Andere Zustandsgleichungen

Angelehnt an das van-der-Waals'sche Prinzip erfolgt bei den folgenden Zustandsgleichungen die Bestimmung der Konstanten über den kritischen Punkt (Achtung: die Konstanten sind nicht identisch mit denen der ursprünglichen van-der-Waals-Gleichung) [3]:

Berthelot:

$$\left(p + \frac{a}{T \cdot v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T \tag{5.6}$$

Dieterici:

$$p \cdot e^{\frac{a}{v \cdot R \cdot T}} \cdot (v - b) = R \cdot T \tag{5.7}$$

Redlich-Kwong:

$$\left[p + \frac{a}{T^{0,5} \cdot v \cdot (v + b)}\right] \cdot (v - b) = R \cdot T \tag{5.8}$$

	a $\frac{dm^6 \cdot bar}{mol^2}$	b $\frac{dm^3}{mol}$
He	$3{,}457 \cdot 10^{-2}$	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$
Ne	0,213	$1{,}709 \cdot 10^{-2}$
Ar	1,363	$3{,}219 \cdot 10^{-2}$
H_2	0,2476	$2{,}661 \cdot 10^{-2}$
N_2	1,408	$3{,}913 \cdot 10^{-2}$
O_2	1,378	$3{,}183 \cdot 10^{-2}$
H_20	5,536	$3{,}049 \cdot 10^{-2}$
NH_3	4,225	$3{,}707 \cdot 10^{-2}$
CH_4	2,283	$4{,}278 \cdot 10^{-2}$
C_2H_4	4,530	$5{,}714 \cdot 10^{-2}$
C_2H_6	5,562	$6{,}380 \cdot 10^{-2}$
C_6H_6	18,238	$11{,}54 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5.2.: van-der-Waals-Konstanten für ausgewähltre Gase [3]

Eine Erweiterung der Virialgleichung wurde von Kamerlingh und Omnes vorgeschlagen:

$$p \cdot v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \ldots \tag{5.9}$$

mit

$$A = R \cdot T$$

$$B = b_1 \cdot T + b_2 + \tfrac{b_3}{T} + \tfrac{b_4}{T^2} + \ldots$$

$$C = c_1 \cdot T + c_2 + \tfrac{c_3}{T} + \tfrac{c_4}{T^2} + \ldots \ldots$$

usw.

Damit kann die Zustandsgleichung in einem interessierenden Bereich sehr viel genauer angenähert werden als mit den van-der-Waals'schen Gleichungen, allerdings ist der experimentelle Aufwand zur Bestimmung der einzelnen Anpassungsparameter deutlich höher.

5.2. Dämpfe: Phasenwechsel Flüssigkeit / Gas

Wenn man einem gasförmigen, reinen Stoff bei konstantem Druck fortwährend Wärme entzieht, wird die Temperatur permanent sinken. Dies dauert so lange an, bis die zu dem entsprechenden Druck passende Siedetemperatur unterschritten wird. Ab diesem Punkt beginnt die Kondensation, d.h. es bilden sich Flüssigkeitströpfchen. Die weitere Abfuhr von Wärme führt dazu, dass immer mehr Kondensat (also Flüssigkeit) gebildet wird. Das Volumen nimmt ab, Druck und Temperatur hingegen bleiben konstant. Dieser Vorgang hält so lange an, bis sich nur noch Flüssigkeit im Probenbehälter befindet. Von diesem Zustand an hat man es mit einer reinen Flüssigkeit zu tun deren Temperatur bei weitergehendem Wärmeentzug nun wieder fällt.

Da im Folgenden eine Reihe von neuen Begriffen benötigt wird, werden diese an dieser Stelle kurz eingeführt:

Dampf:

Unter Dampf wird allgemein ein Fluid bezeichnet, welches in einem technischen System sowohl den flüssigen als auch den gasförmigen Zustand einnehmen kann. Im Prinzip ist jedes Gas bzw. jede Flüssigkeit auch ein Dampf. Man benutzt die Bezeichnung Dampf jedoch nur dann, wenn innerhalb eines technischen Systems (bspw. Dampfkraftanlage, Luftverflüssigungsanlage) diese Substanz tatsächlich den Phasenwechsel von der Flüssigkeit zum Gas vollzieht.

Sattdampf:

Dampf bei Siedetemperatur ohne kondensierten Anteil

Nassdampf:

Dampf bei Siedetemperatur, enthält flüssige und gasförmige Anteile.

Überhitzter Dampf:

Dampf mit einer höheren Temperatur als die zum vorherrschenden Druck gehörende Siedetemperatur.

5.2.1. Thermische Zustandsgleichung für Dämpfe

Wie wir bereits zuvor gesehen haben, existieren auch für Dämpfe Modelle in Form von mathematischen Näherungsgleichungen, die die thermische Zustandsgleichung beschreiben. Im praktischen Gebrauch ist jedoch die Ermittlung der thermischen Eigenschaften anhand von Tabellen bzw. Diagrammen zur Lösung von technischen Fragestellungen oft zielführender.

Wie bereits bei den idealen Gasen ausgeführt, muss die thermische Zustandsgleichung eines Dampfes die Abhängigkeit der drei Zustandsgrößen p,T und v wiedergeben. Dies kann in einer drei-dimensionalen Darstellung erfolgen (Abbildung 5.4, links). Der Bereich ganz links ist gekennzeichnet durch die Existenz der reinen Flüssigkeit. Diese wird durch die hügelförmige Grenzkurve (an deren Spitze liegt der kritische Punkt) getrennt vom Bereich des reinen Gases.

Das von der Grenzkurve eingeschlossene Gebiet ist das Zweiphasengebiet (**Nassdampfgebiet**), in dem sowohl die Gasphase als auch die Flüssigphase existieren. Oberhalb des **kritischen Punktes** gibt es keine Unterscheidung mehr zwischen der Gasphase und der Flüssigphase.

Im Zweiphasengebiet ist die thermische Zustandsgleichung nicht mehr eindeutig durch zwei Variablen festgelegt. Man erkennt, dass bei einem vorgegebenen Wert für p und T mehrere Volumenwerte möglich sind. Eine genaue Zuordnung des Zustandspunktes ist nur möglich, wenn auch noch bekannt ist, wie hoch der Anteil von Gas (Dampf) oder Flüssigkeit ist.

Da in dreidimensionalen Diagrammen praktisch keine Werte abgelesen werden können, werden diese Diagramme in der Regel in eine Ebene projiziert und die Werte der weggefallenen Achse in Form von Höhenlinien (=Linie konstanter Werte) eingezeichnet.

Wir betrachten zunächst die Druck-Temperatur-Ebene (Abbildung 5.4, rechts oben, Beispiel Wasser). In dieser verschwindet der Nassdampfbereich zu einer Kurve, der so genannten Dampfdruckkurve.

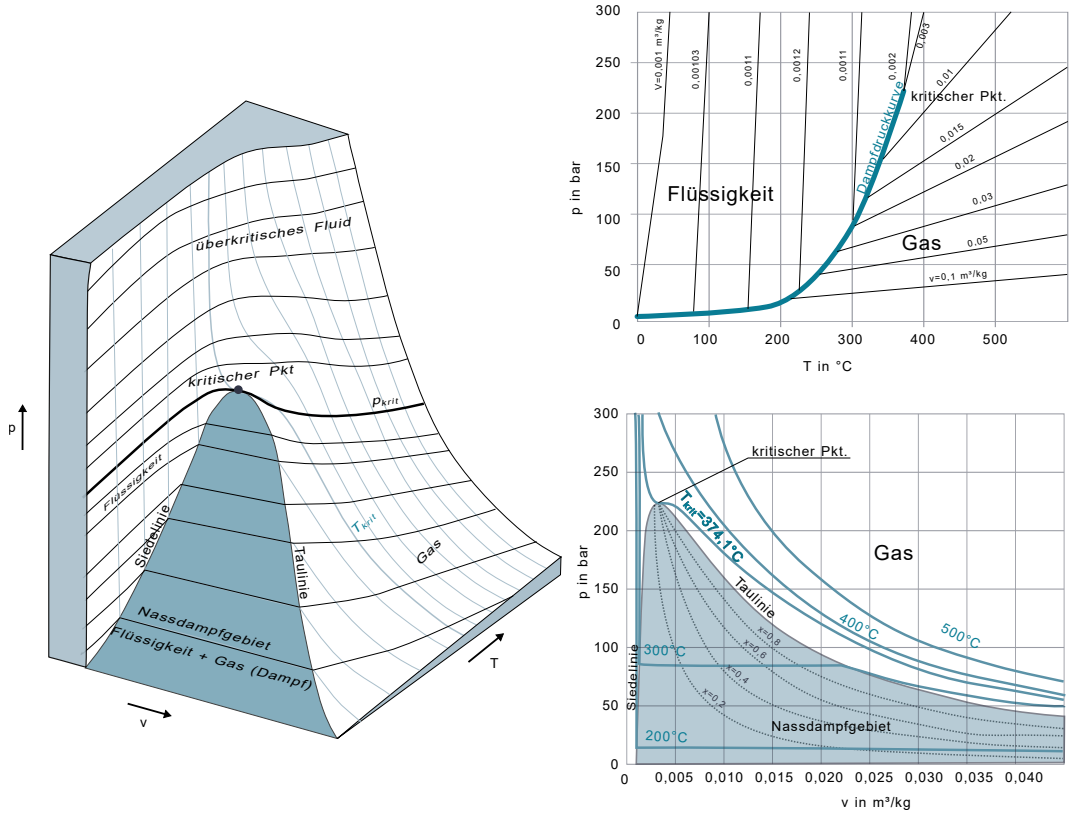


Abbildung 5.4.: Dreidimensionale Darstellung der thermischen Zustandsgleichung eines Dampfes (links) sowie Projektion in die p-T-Ebene mit Dampfdruckkurve (rechts oben) sowie p-v-Ebene mit Nassdampfgebiet (rechts unten) am Beispiel von Wasserdampf

Diese stellt den Verlauf von Temperatur und korrespondierendem Druck dar, bei dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht stehen. Die Dampfdruckkurve endet am kritischen Punkt. Die Isochoren sind im Flüssigkeitsgebiet fast nicht vom Druck und kaum von der Temperatur abhängig (vertikale Linien mit sehr geringem Abstand zwischen den Linien). Dies bedeutet, dass eine Änderung des Druckes praktisch keine Volumenänderung herbeiführt. Dieses Verhalten ändert sich beim Wechsel in die Gasphase, wo das Volumen deutlich von Druck und Temperatur abhängig wird.

Neben der p,T-Ebene kann das Diagramm auch in der p,v-Ebene betrachtet werden. Hier tritt nun deutlich das Zweiphasengebiet mit dem kritischen Punkt an der Spitze in Erscheinung. Die Grenzkurve zur Flüssigkeit (links vom kritischen Punkt) bezeichnet man als **Siedelinie**, die Grenzkurve zum reinen Dampf (rechts vom kritischen Punkt) als **Taulinie** (Abbildung 5.4, rechts unten, Beispiel Wasser).

Die Isothermen laufen im Flüssigkeitsgebiet nahezu senkrecht, nach Überschreiten der Siedelinie waagrecht (T=const. im Nassdampfgebiet). In der Gasphase verlaufen sie leicht oberhalb der Taulinie.

Je höher die Temperatur wird desto stärker nähert sich jedoch der Verlauf der idealen Gasgleichung.

Im Nassdampfgebiet ist zur Bestimmung des Volumens neben Kenntnis von p und T auch noch der **Dampfanteil** x erforderlich. Dieser ist ein Maß dafür, welcher Massenanteil des Systems als Dampf vorliegt und berechnet sich zu:

$$x = \frac{m''}{m' + m''} \tag{5.10}$$

m'' ist die Masse an gesättigtem Dampf, m' die Flüssigkeitsmasse im System. Der verbleibende Anteil, also $(1 - x)$, muss entsprechend Flüssigkeit sein.

Damit ergibt sich das spezifische Volumen v des Systems zu:

$$v = v' + x(v''–v') \tag{5.11}$$

Mit diesen Gleichungen ist die thermische Zustandsgleichung eindeutig formuliert. Die entsprechenden Werte sind entweder den Diagrammen oder aus Tabellen zu entnehmen. In den Stofftabellen finden Sie die Werte für Wasser.

Wir werden im Folgenden eine Zustandsgröße auf der Siedelinie immer mit einem ′ und auf der Taulinie mit ″ darstellen.

5.2.2. Erweiterung der thermischen Zustandsgleichung auf alle Phasenübergänge

Neben dem für Energiewandlungsvorgänge sehr wichtigen Phasenübergang „flüssig-gasförmig“ existieren noch weitere Möglichkeiten der Phasenänderungen, insbesondere „fest-gasförmig“ unterhalb des Tripelpunktes und „fest-flüssig“. Das komplette System wird üblicherweise im p-T bzw. p-v-Diagramm dargestellt.

In Abbildung 5.5 (links) ist die vollständige dreidimensionale Darstellung der thermischen Zustände einer reinen Substanz dargestellt. Wird ausgehend vom Feststoff bei konstantem Druck die Temperatur erhöht steigt die Temperatur zunächst bis zum Phasenwechsel „Fest-Flüssig“ an. Im Schmelzgebiet bleibt die Temperatur wiederum konstant. Danach erreicht man das Gebiet der Flüssigkeit und es folgt der bereits besprochene Phasenwechsel „Flüssigkeit-Gas“ über das Nassdampfgebiet.

Die Dampfdruckkurve beginnt am **Tripelpunkt**, der durch die Existenz dreier Phasen (Feststoff, Flüssigkeit und Gas) gekennzeichnet ist. Unterhalb des Tripelpunktes wechselt der Feststoff direkt in die Gasphase. Dies wird als Sublimation bezeichnet (Abbildung 5.5, rechts: Darstellung der verschiedenen Phasen in der p-T-Ebene).

Gewisse Abweichungen von diesem idealen Verhalten sind bei Wasser festzustellen. Diese werden auch als Anomalie des Wassers bezeichnet (Abbildung 5.6). Bei Wasser ist das spezifische Volumen des Wasserfeststoffs (also Eis) größer als das von flüssigem Wasser. Das Schmelzgebiet klappt somit nach rechts um. Bei Umgebungsdruck weist die Isotherme bei 4°C das kleinste spezifische Volumen bzw. die höchste Dichte auf (siehe Isotherme b in Abbildung 5.6).

Eine weitere Besonderheit ist, dass die Schmelzdruckkurve nach links geneigt ist (vgl. Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6, jeweils rechte Darstellung). Wird ein Stoff isotherm mit einem höheren Druck beaufschlagt, so versucht er dem Druck dahin auszuweichen, wo ein kleineres Volumen vorliegt. Dies bedeutet meistens, dass man durch Druckbeaufschlagung ein Gas zur Flüssigkeit und eine Flüssigkeit zum Feststoff konvertieren kann, sofern man sich nahe des Phasenwechsels bewegt. Bei Wasser tritt der

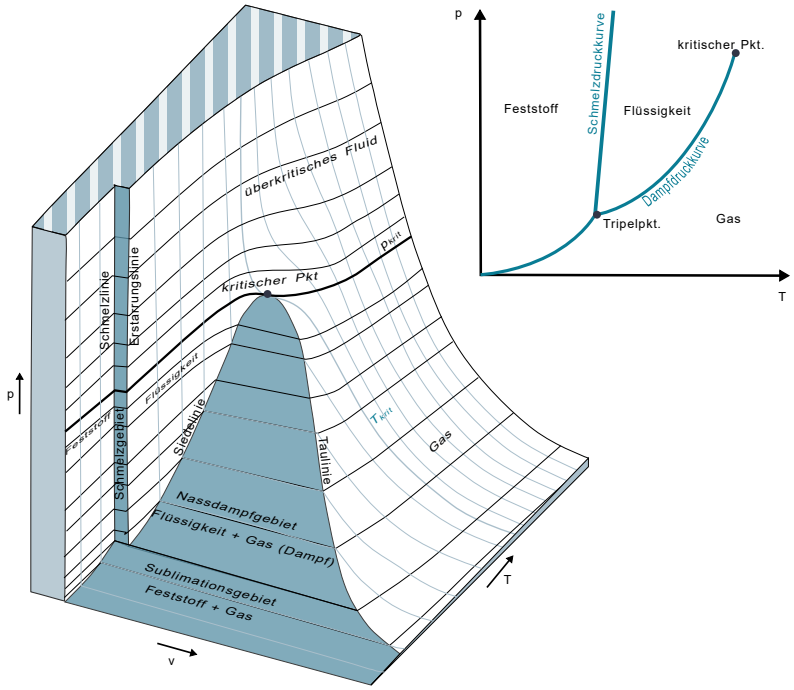


Abbildung 5.5.: Komplette Darstellung der thermischen Zustandsgleichung (idealer Stoff, beispielhaft) mit allen drei Aggregatszuständen

umgekehrte Effekt ein. Durch Druckbeaufschlagung kann Eis zu flüssigem Wasser verwandelt werden (siehe Isotherme a in in Abbildung 5.6).

Manche Stoffe ändern außerdem bei bestimmten Bedingungen die feste Modifikation (Beispiel Graphit-Diamant, oder verschiedene Kristallmodifikationen des Eises, die jedoch erst bei sehr hohen Drücken auftreten).

Übergänge verschiedener Feststoffmodifikationen spielen in den Werkstoffwissenschaften eine große Rolle. Da sowohl der Übergang zwischen Feststoffmodifikationen als auch Sublimations- oder Schmelzvorgänge in der technischen Anwendung von Energiewandlungsprozessen so gut wie keine Rolle spielen, werden wir sie hier auch nicht detaillierter betrachten und werden uns bei den energetischen Bilanzen auf Systeme mit Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen beschränken.

5.2.3. Kalorische Zustandsgleichung von Dämpfen und deren Darstellung in Diagrammen

Die Eigenschaften von Dämpfen sind durch kalorimetrische Messungen zu bestimmen. Zunächst ist jedoch ein Nullpunkt festzulegen, von dem aus die Messungen und Berechnungen durchgeführt werden können. In den gängigen Wasserdampftabellen wurde die Normierung gewählt, dass h' und s' am Tripelpunkt den Wert Null erhalten. Alle anderen Größen lassen sich dann von diesem Punkt ausgehend berechnen.

Achtung: Derartige Normierungen werden oftmals in Stofftabellen verwendet, auch bei anderen Stoffen. So lange jeweils Differenzen aus der gleichen Tabelle entnommen werden, ist dies ungefährlich.

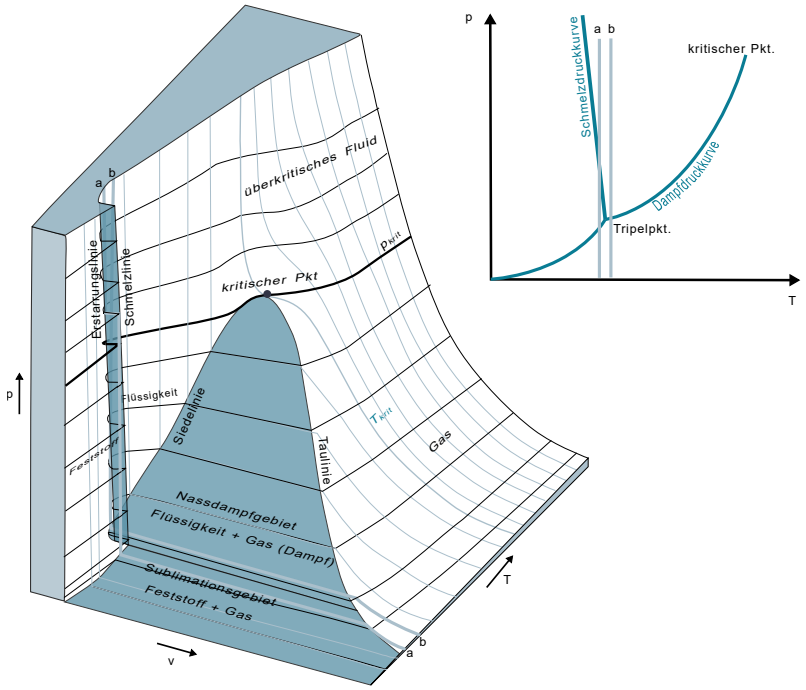


Abbildung 5.6.: Komplette Darstellung der thermischen Zustandsgleichung (Spezialfall Wasser) mit allen drei Aggregatszuständen

Bei Verwendung von verschiedenen Quellen (bspw. Diagramm und Tabelle) ist aber auf die Gleichheit der Normierung zu achten!)

Es gelten folgende Gesetzmäßigkeiten:

In der flüssigen Phase ist die innere Energie nur von der Temperatur abhängig, wenn man davon ausgeht, dass die Flüssigkeit inkompressibel ist. Dies ist bei Wasser annähernd der Fall. Da die Enthalpiänderung $dh = du + v \cdot dp$ ist, gilt für die Änderung der Enthalpie in der flüssigen Phase bei einer Druckänderung aber konstanter Temperatur:

$$\Delta h = v \cdot \Delta p \tag{5.12}$$

oder $\Delta h = \frac{\Delta p}{\rho}$.

Für eine Druckänderung von Wasser bei 0°C von 1 bar auf 50 bar wäre das eine Enthalpieänderung von $\Delta h = \frac{\Delta p}{\rho} = \frac{1}{999{,}83}\ \frac{m^3}{kg} \cdot 50 \cdot 10^5\ Pa = 5\ \frac{kJ}{kg}$. Der c_p-Wert von Wasser beträgt $4{,}2\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$. Somit hat die doch bedeutende Druckerhöhung von fast 50 bar einen ähnlichen Effekt wie eine Temperaturerhöhung um nur 1°C. Daran ist zu erkennen, dass bei Flüssigkeiten der Einfluss des Druckes auf die Enthalpie sehr gering ist und die Enthalpie praktisch nur von der Temperatur beeinflusst wird.

Die Abhängigkeit der Enthalpie in der flüssigen Phase von der Temperatur T ausgehend von der Temperatur des Tripelpunktes T_0 (Nulllpunkt der Normierung) berechnet sich zu:

$$h(T) = h_0(p) + \int_{T_0}^{T} c \cdot dT$$

Hierbei ist $h_0(p)$ die Enthalpie bei der Temperatur des Tripelpunktes T_0, die mittels Formel 5.12 auf den vorherrschenden Druck p korrigiert wurde. Das gilt auch für einen Punkt auf der Siedelinie mit der Siedetemperatur T_S:

$$h'(T_S) = h_0(p) + \int_{T_0}^{T_S} c \cdot dT$$

Ausgehend von einem beliebigen Punkt auf der Taulinie mit T_S, berechnet sich dann der Zustand $h"(T_S)$ mit:

$$h''(T_S) = h'(T_S) + \Delta h_v \tag{5.13}$$

Hierbei ist Δh_v die Verdampfungsenthalpie, also die Energie die notwendig ist, um eine Flüssigkeit gerade vollständig in den Gaszustand zu überführen. Sie muss mittels Messungen ermittelt werden.

Da die Entropie der zugeführten Wärme dividiert durch die Temperatur entspricht, muss gelten:

$$s''(T_S) = s'(T_S) + \Delta h_v / T_S \tag{5.14}$$

Erhöht man im Dampfgebiet die Temperatur weiter, dann gilt dort wiederum bei konstantem Druck für die Enthalpie des überhitzen Dampfes ausgehend von der Siedetemperatur T_S:

$$h_{\ddot{U}}(T) = h'' + \int_{T_s}^{T} c_p \cdot dT$$

Im Nassdampfgebiet ist Dampf und Flüssigkeit gleichzeitig vorhanden. Folglich muss jede Größe dadurch errechenbar sein, in dem man die Eigenschaften des Dampfes mit dem Dampfanteil multipliziert und die Eigenschaft der Flüssigkeit mit dem Flüssigkeitsanteil. Es gilt also:

$$\text{Enthalpie: } h = (1-x) \cdot h' + x \cdot h'' = h' + x \cdot \Delta h_v \tag{5.15}$$

$$\text{Entropie: } s = (1-x) \cdot s' + x \cdot s'' = s' + x \cdot \Delta h_v / T \tag{5.16}$$

$$\text{Innere Energie: } u = (1-x) \cdot u' + x \cdot u'' = u' + x \cdot (u''–u') \tag{5.17}$$

Die Darstellung der daraus abgeleiteten Enthalpie- und Entropie-Werte in Form von Diagrammen erfolgt entweder im T-s-Diagramm (die Wärme bei Zustandsänderung entspricht dann wie bereits bei den idealen Gasen erläutert der Fläche unter der Verbindungskurve zweier Zustandsänderung) oder im h-s-Diagramm, bei der die zu-/abgeführten Energiemengen direkt abgelesen werden können.

Auch in umfangreicheren Tabellen sind die entsprechenden Werte zu finden (siehe Kapitel A.2). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass nicht dargestellte Zwischenwerte interpoliert werden müssen (Achtung: Bei Werten über den Phasenwechsel nicht interpolieren!).

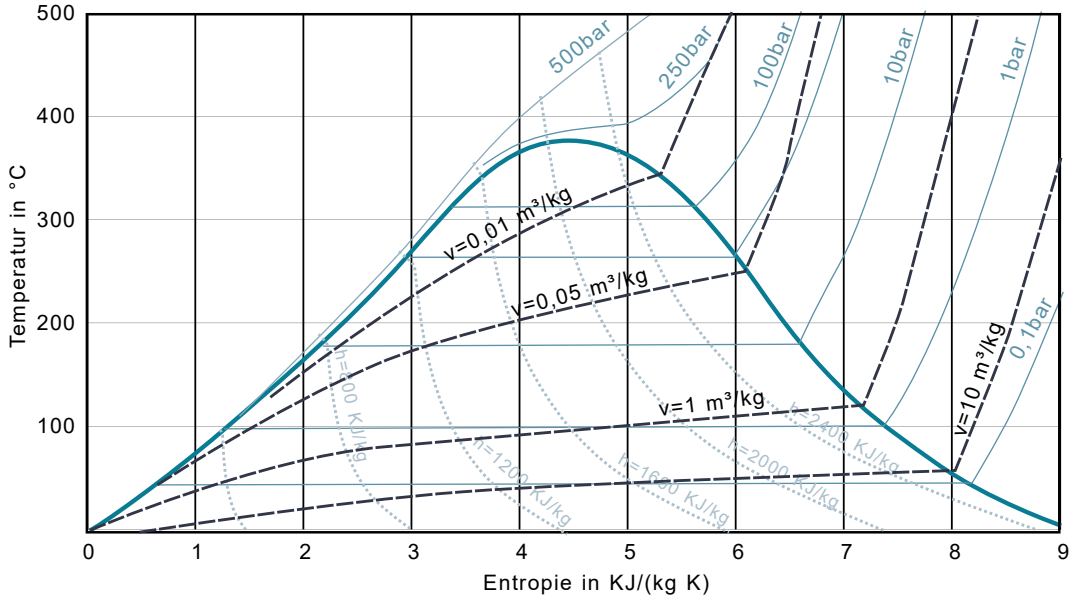


Abbildung 5.7.: T-s-Diagramm von Wasserdampf

Die übliche Darstellung von h-s-Diagrammen, vor allem für Wasser, zeigt nur den farbig hinterlegten Ausschnitt (siehe Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9). Dieses Gebiet ist vor allem deshalb interessant, weil dort die Zustände des überhitzten Dampfes für Entspannungsvorgänge in Dampfturbinen gut abgelesen werden können, was für die Auslegung von Dampfkraft-Prozessen von entscheidender Bedeutung ist. Da der auf der x-Achse aufgetragene Entropiewert meist nicht bekannt ist, müssen die Zustandspunkte durch Aufsuchen der Isothermen und Isobaren im Diagramm ermittelt werden. Diese werden deshalb immer mit abgedruckt.

Eine weitere Darstellungsform ist das p-h- oder log(p)-h-Diagramm (Beispiel Kohlendioxid siehe Abbildung 5.10, Ammoniak siehe Abbildung 5.11), das vor allem zur Auslegung von Wärmepumpen und Kältemaschinenprozessen eingesetzt wird. Dieses erlaubt bei guter Auflösung die gesamte Darstellung des Nassdampfgebietes. Die Isothermen sind hier als Höhenlinien eingetragen. Wie zu erkennen ist, ändert sich die Enthalpie im Flüssigkeitsgebiet praktisch nicht mit dem Druck, d.h. die Enthalpie ist bei konstanter Temperatur auch konstant.

BEISPIEL: REALE GASE – MOLVOLUMEN VON KOHLENDIOXID

Welches Molvolumen nimmt Kohlendioxid bei 0°C und 1,013 bar ein, wenn dieses nicht als ideales Gas sondern mittels der Virialgleichung ermittelt wird?

Lösung: Die Virialgleichung lautet in allgemeiner Form:

$$p \cdot v_m = R_m \cdot T \cdot [1 + B/v_m + C/v_m^2 + \ldots]$$

Der Virialkoeffizient für CO_2 bei 0°C beträgt: -149,7 cm^3/mol. Der dritte Virialkoeffizient C wird vernachlässigt. Somit gilt, wenn man die Gleichung mit v_m multipliziert:

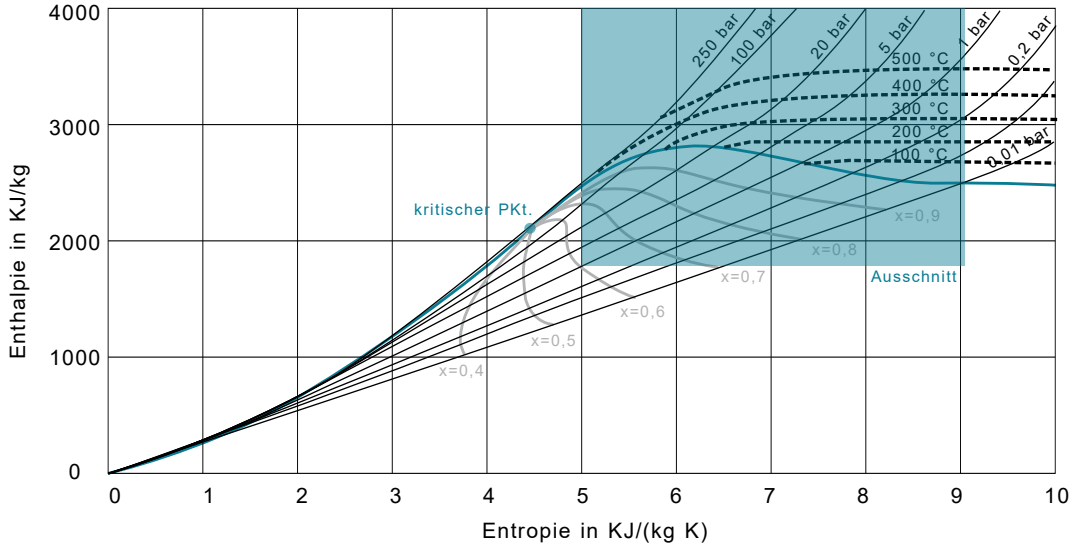


Abbildung 5.8.: h-s-Diagramm von Wasserdampf. Zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit erfolgt meist nur die Darstellung im farbig hinterlegten Ausschnitt (siehe Abbildung 5.9)

$$\frac{p}{R_m T} \cdot v_m^2 - v_m - B = 0 \; 44,6 \frac{mol}{m^3} \cdot v_m^2 - v_m + 149,7 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol} = 0$$

Daraus ergibt sich nach Einsetzen in die Lösungsformel für eine quadratische Gleichung:

$$v_m = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4 \cdot 44,6 \cdot 149,7 \cdot 10^{-6}}}{2 \cdot 44,6}$$

(Die Lösung mit – liefert einen unrealistisch kleinen Wert)

Somit ergibt sich:

$$v_m = 0,0223 m^3/mol \; (zum\, Verlgeich: \; Ideales\, Gasgesetz: \; 0,0224 m^3/mol)$$

BEISPIEL: ZUSTANDSÄNDERUNG EINES DAMPFES

Ein Dampf im Nassdampfgebiet hat eine Temperatur von 80°C und einen Dampfanteil von 0,5. Wie viel Wärme muss pro Kilogramm Dampf abgeführt werden, um den Dampf isobar vollständig zu kondensieren?

Lösung:

Es die Wärme $q = h_{Dampf} – h'$ abgeführt werden. Die Enthalpie des Dampfes beträgt:

$$h_{Dampf} = (1 - x) \cdot h' + x \cdot h''$$

wobei die Werte bei $80\,°C$ der Dampfdrucktabelle zu entnehmen sind. Aus den Stofftabellen können wir ermitteln: $h'\,(80°C) = 335,01\,{}^{kJ}/_{kg}$ und $h''(80°C) = 2643\,{}^{kJ}/_{kg}$.

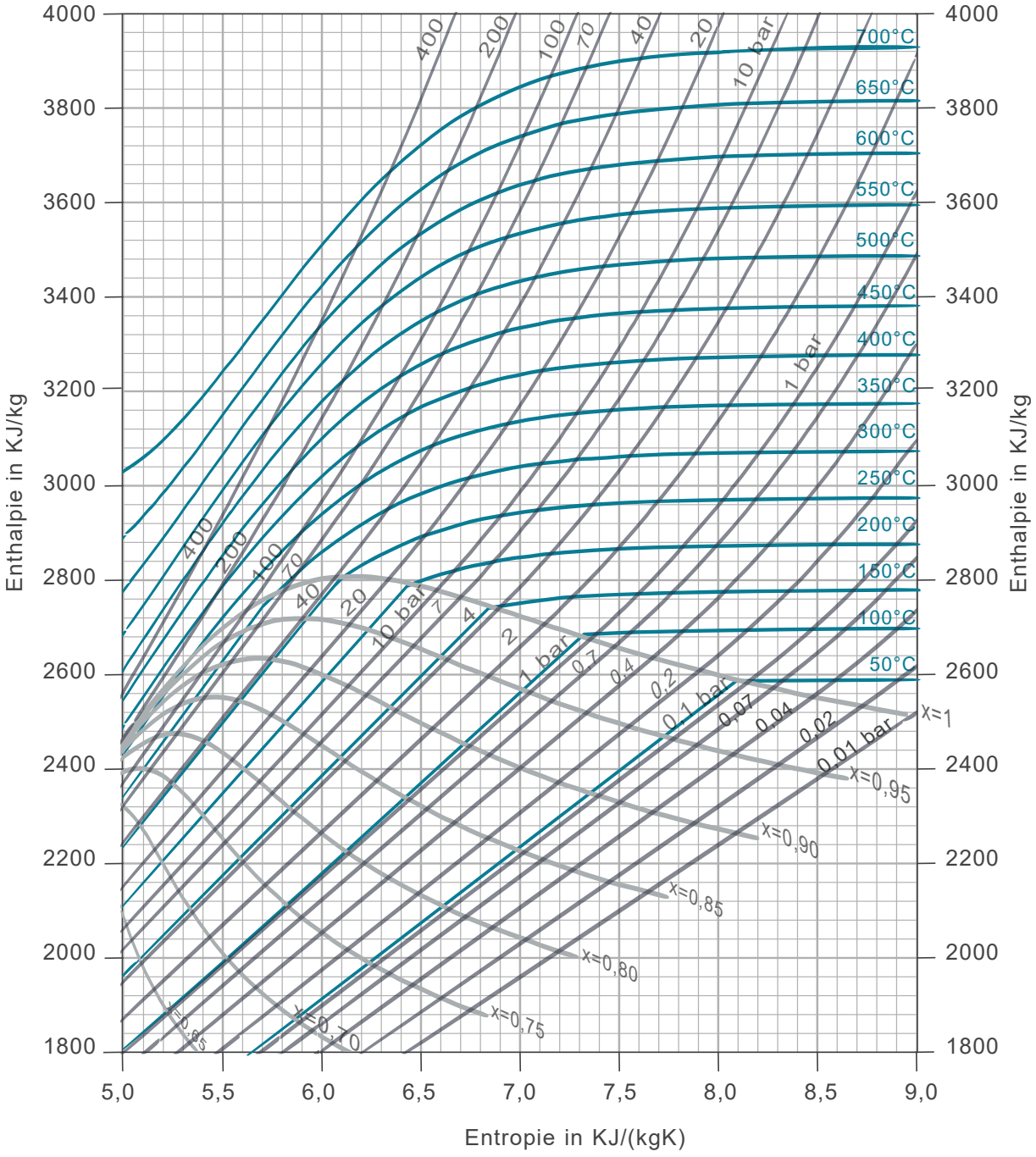


Abbildung 5.9.: h-s-Diagramm von Wasser (generiert aus Daten von [4])

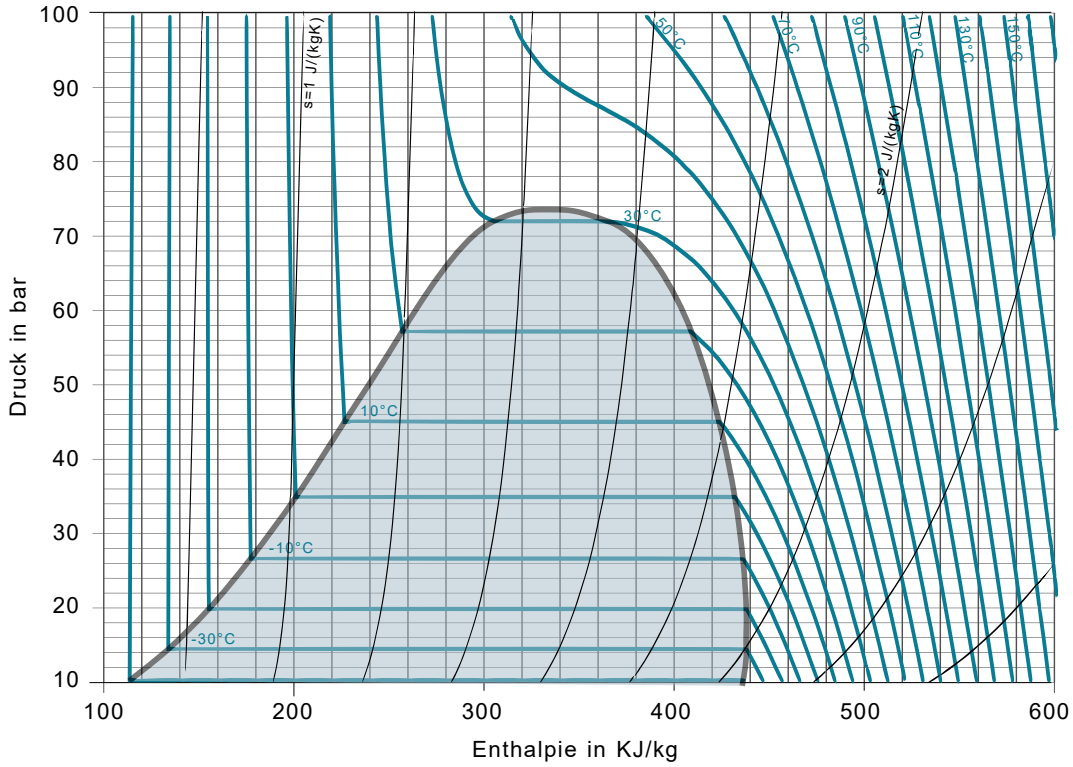


Abbildung 5.10.: p-h-Diagramm von Kohlendioxid

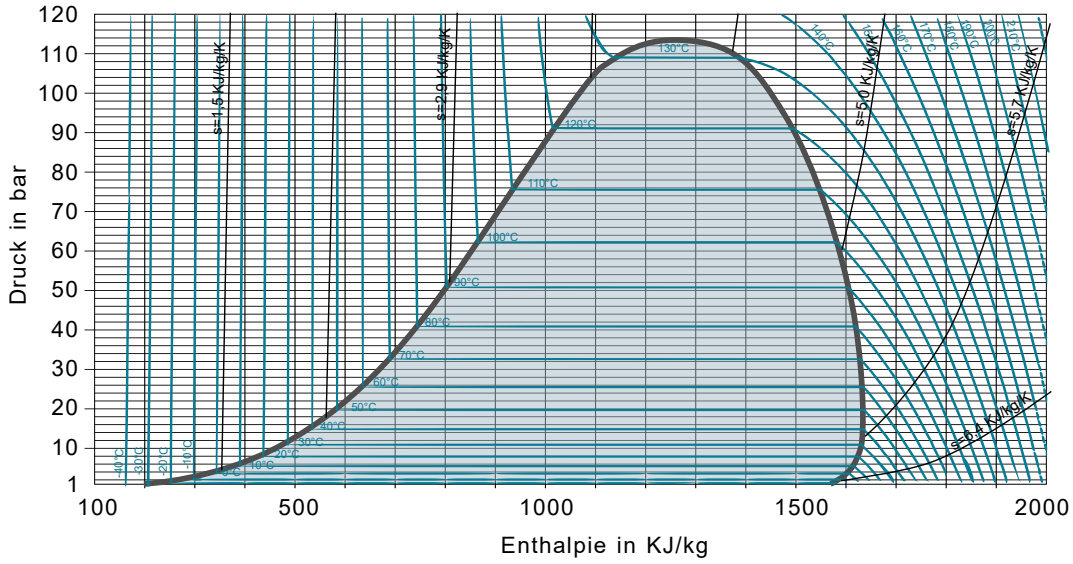


Abbildung 5.11.: p-h-Diagramm von Ammoniak

Somit ist $h_{Dampf} = 0,5 \cdot 335,01\,kJ/kg + 0,5 \cdot 2643\,kJ/kg = 1489\,kJ/kg$. Die abzuführende Wärme ist $q = (1489–335,01)\,kJ/kg = 1154\,kJ/kg$ Dampf.

Fragen

A 5-1: Zeichnen Sie aus dem Kopf in ein p-v-Diagramm für eine Dampf den ungefähren Verlauf der Phasengrenzkurve und den typischen Verlauf von zwei Isothermen ein.

A 5-2: Wiederholen Sie das mit einem T-s-Diagramm und zeichnen sie den Verlauf der Isobaren ein.

A 5-3: Tragen Sie in einem Diagramm (Temperatur aufgetragen über der Zeit), den Temperaturverlauf ein, wenn Sie einem Körper (anfangs fest, am Ende gasförmig) kontinuierlich bei konstantem Druck Wärme zuführen.

6. Maschinen und Geräte in der Energietechnik

6.1. Wärmeübertrager

Wärmeübertrager (auch Wärmetauscher) haben die Aufgabe, Wärme von einem warmen Flüssigkeits- oder Gasstrom auf einen kalten Flüssigkeits- oder Gasstrom zu übertragen. Bei einem Gas bzw. einer Flüssigkeit nimmt hierbei die Temperatur des Mediums entsprechend zu oder ab. Bei einem Dampf ist es möglich, dass die Temperatur konstant bleibt, jedoch durch die Wärmeübertragung der Dampfanteil zu- oder abnimmt.

Ein idealer Wärmetauscher zeichnet sich durch folgende Bedingungen aus:

1. Es wird keine Arbeit verrichtet. Änderungen des Betriebsdrucks, der Strömungsgeschwindigkeit und der geodätischen Höhe beim Durchströmen des Wärmetauschers können vernachlässigt werden.

2. Wärme wird ausschließlich vom wärmeren auf das kältere Betriebsmedium transferiert. Es gibt keinen Wärmestrom nach außen an die Umgebung.

Wir betrachten zunächst nur ein Medium auf einer Seite des Wärmetauschers. Für dieses gilt nach dem ersten Hauptsatz für ein offenes System ganz allgemein:

$$q_{12} + w_{t,12} \ = h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + g \cdot (z_2 - z_1)$$

Unter Annahme dass keine Arbeit w verrichtet wird und Strömungsgeschwindigkeit sowie die geodätische Höhe konstant bleiben, gilt:

$$q_{12} = h_2 - h_1 \tag{6.1}$$

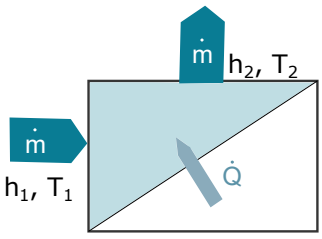


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung eines Wärmeübertrages (nur Warmseite)

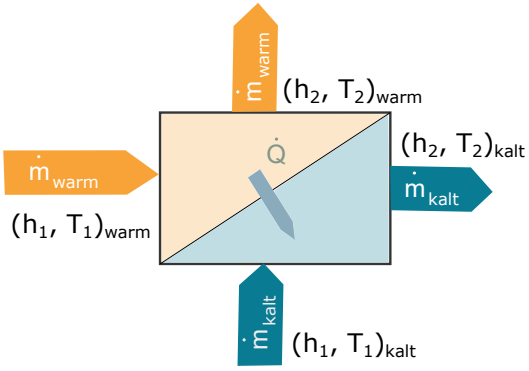


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung eines Wärmeübertrages (Kalt- und Warmseite)

Die übertragene Wärmemenge muss also identisch sein zur Enthalpiedifferenz des Mediums zwischen Eingang (Zustand 1) und Ausgang (Zustand 2). Somit gilt für ein ideales Gas mit konstanter spezifischer Wärmekapazität:

$$q_{12} = c_p \cdot (T_2 – T_1)$$

Für eine Flüssigkeit mit konstanter Wärmekapazität:

$$q_{12} = c \cdot (T_2 – T_1)$$

Für einen Dampf im Nassdampfgebiet:

$$q_{12} = (x_2 – x_1) \cdot \Delta h_v$$

Der übertragene Wärmestrom errechnet sich mit:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} \cdot q_{12} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1)$$

Häufig ist nur ein Teil des Wärmeübertragers von Interesse. Dies ist zum Beispiel oft dann der Fall, wenn Wärme an die Umgebungsluft abgegeben wird. Wenn Wärme von einem auf ein anderes Medium übertragen wird, dann ist eine Gesamtbilanz zu erstellen. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik muss die übertragene Wärmemenge gleich der Enthalpiemenge sein, die dem warmen Strom entzogen und dem kalten Strom zugeführt wurde:

$$\dot{Q}_{12} = |\dot{m}_{warm} \cdot (h_2 - h_1)_{warm}| = \dot{m}_{kalt} \cdot (h_2 - h_1)_{kalt} \tag{6.2}$$

Die entsprechenden Enthalpiewerte am Eintritt (1) und Austritt (2) berechnen sich nach den oben dargestellten Formeln in Abhängigkeit davon, ob es sich bei dem Fluid um ein Gas, Dampf oder eine Flüssigkeit handelt.

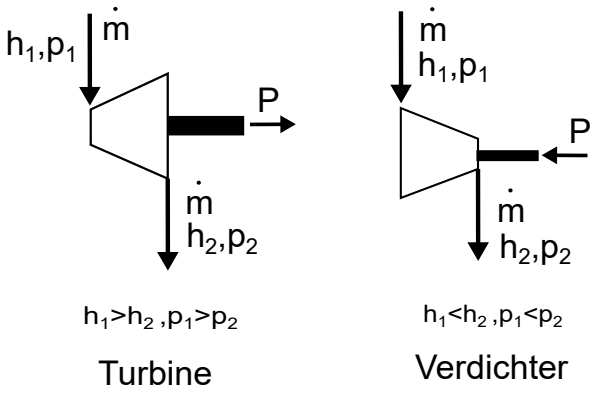


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung Turbine / Verdichter

6.2. Turbine und Verdichter

Eine **Turbine** nutzt einen Druckunterschied bei einem Gas oder einem Dampf, um hieraus mechanische Energie zu erzeugen. Das Gegenstück hiervon ist der **Verdichter**, der bei einem Gas- oder Dampf eingesetzt wird, um eine Druckerhöhung zu erzeugen.

Eine ideale Turbine bzw. ein idealer Verdichter zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

1. Adiabate Prozessführung, d.h. es wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht.
2. Die Entspannung bzw. Verdichtung erfolgt isentrop, d.h. bei der Turbine wird die Enthalpie vollständig in Arbeit umgesetzt und beim Verdichter wird die eingebrachte Arbeit vollständig in Form von Enthalpie gespeichert.
3. Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit und der Höhe werden vernachlässigt.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt:

$$q_{12} + w_{t,12} \ = h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2}\right) + g \cdot (z_2 - z_1)$$

Unter Berücksichtigung der oben dargestellten Idealisierungen ergibt sich:

$$w_{t,12} \ = h_2 - h_1 \text{ bzw. } P = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) \tag{6.3}$$

Bei einem idealen Gas können zur Berechnung die Formeln für die adiabate Verdichtung/Entspannung verwendet werden.

Bei realen Gasen bzw. Dämpfen sind die Werte für die Enthalpien entsprechenden Tabellen zu entnehmen. Hierbei müssen die jeweiligen Drücke des Anfangs- und Endzustands sowie die Entropie des Anfangs- oder Endzustands bekannt sein. Bei der idealen Verdichtung/Entspannung ist die Entropie des Anfangs- gleich dem Endzustand (senkrechte Linie im T, s- bzw. h, s-Diagramm).

Bei einer realen Turbine / einem realen Verdichter kann es zu folgenden zusätzlichen Effekten kommen:

1. Der Vorgang ist nicht adiabatisch: In diesem Fall darf beim Aufstellen des ersten Hauptsatzes der Wärmestrom nicht zu Null gesetzt werden. Der Wärmestrom muss aus Messungen bekannt sein.

2. Der Vorgang ist adiabatisch aber nicht isentrop: In diesem Fall bleibt die Entropie nicht konstant. Dies ist bei realen Verdichtern/Turbinen immer der Fall. Beim Entspannen verrichtet entweder ein Teil des Dampfes/Gases keine Arbeit sondern wird über Leckagestellen auf den niedrigen Druck gedrosselt oder es kommt auf Grund von inneren Reibungsverlusten zu einer Verringerung der mechanischen Arbeitsfähigkeit. Beim Verdichten muss zur Kompensation der oben genannten Effekte Mehrarbeit geleistet werden. Da diese Nebeneffekte formelmäßig nur schwer zu erfassen sind, bedient man sich einer Hilfsgröße, dem thermodynamischen Wirkungsgrad. Dieser stellt das Verhältnis von tatsächlicher Arbeit zur idealen Arbeit (=isentrope Verdichtung/Entspannung) dar und berechnet sich wie folgt:

$$\eta_{thermodyn.} = \frac{w_{real}}{w_{isentrop}} \tag{6.4}$$

Bei Kenntnis des thermodynamischen Wirkungsgrades kann somit die reale Arbeit berechnet werden, in dem zunächst die theoretisch mögliche Arbeit (Ansatz: $\Delta S = 0$) bestimmt und mit dem Wirkungsgrad auf die reale Arbeit umgerechnet wird.

6.3. Pumpe

Wird anstatt eines Gases oder Dampfes eine Flüssigkeit auf einen höheren Druck gefördert, spricht man von einer **Pumpe**. Das entsprechende Gegenstück zum Entspannen einer Flüssigkeit bezeichnet man jedoch wie beim Gas auch als Turbine.

Allgemein gilt wiederum der erste Hauptsatz für ein offenes System:

$$q_{12} + w_{t,12} \ = h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2}\right) + g \cdot (z_2 - z_1)$$

Der Wärmeverlust in Pumpen/Flüssigkeitsturbinen ist in der Regel vernachlässigbar, so dass q_{12} zu Null gesetzt werden kann. Etwas vorsichtiger muss man bei Flüssigkeiten mit den Termen auf der rechten Seite umgehen. Gerade bei Wasserturbinen spielt nämlich der Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit und der Höhe im Falle der Energiegewinnung oft eine entscheidende Rolle.

Wir betrachten dennoch abschließend den Fall, dass sich die Strömungsgeschwindigkeit und die geodätische Höhe beim Durchlaufen der Pumpe nicht ändern. Dann gilt:

$$w_{t,12} \ = h_2 - h_1$$

Flüssigkeiten ändern ihr Volumen nur sehr wenig, wenn sie komprimiert werden. Man kann also davon ausgehen, dass die Dichte vor und nach einer Verdichtung/ Entspannung nahezu gleich bleibt. Die innere Energie bleibt somit konstant und damit $u_2 - u_1 = 0$. Somit gilt:

$$w_{t,12} = h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + v \cdot (p_2 – p_1) = v \cdot (p_2 – p_1) = \frac{p_2 – p_1}{\rho} \tag{6.5}$$

Auch die Enthalpie ändert sich somit nur sehr wenig in Abhängigkeit des Druckes verglichen z.B. mit dem Einfluss einer Temperaturänderung. Wir können hierzu auch die Enthalpie-Daten für Wasser im Anhang bei gleicher Temperatur aber unterschiedlichem Druck mit Werten bei gleichem Druck aber unterschiedlicher Temperatur vergleichen. Somit ist die Arbeit, die man beim idealen Pumpen einer Flüssigkeit verrichten muss, relativ klein (und deutlich geringer als beim Komprimieren von Gasen).

In realen Pumpen wird jedoch die Arbeit wieder etwas höher, da ein Teil der Energie nicht zu einer Druckerhöhung genutzt wird sondern auf Grund von Reibungs- bzw. Leckverlusten zu einer Temperaturerhöhung führt, was wiederum eine Enthalpieänderung zur Folge hat.

6.4. Drossel

Eine **Drossel** hat die Aufgabe, den Druck eines Gases, eines Dampfes oder einer Flüssigkeit zu reduzieren, ohne dass hierbei Arbeit gewonnen oder verrichtet wird. Da Drosseln meist auch sehr kleine Bauteile mit wenig Außenfläche sind, kann in den meisten Fällen der Wärmeverlust nach außen vernachlässigt werden. Die Zustandsänderung in einer idealen Drossel ist somit adiabatisch. Geht man nun noch von geringen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit und der Höhe aus, dann vereinfacht sich der erste Hauptsatz zu:

$$q_{12} + w_{t,12} = h_2 - h_1 = 0$$

bzw:

$$h_2 = h_1$$

Somit ist die Enthalpie vor und nach der Drossel identisch. Kennzeichnend für eine Drossel ist jedoch, dass der Druck irreversibel abgebaut wird (ansonsten hätte eine Turbine eingesetzt werden müssen). Dies bedeutet, dass die Entropie beim Drosseln stets zunimmt. Die Auswirkungen auf die Temperatur können jedoch sehr unterschiedlich sein.

Bei einem idealen Gas ist die Enthalpie nicht vom Druck abhängig sondern nur von der Temperatur. Die Temperatur eines idealen Gases bleibt beim Drosseln somit konstant.

Bei einem realen Gas hängt die Temperaturänderung davon ab, ob anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen überwiegen. Im ersten Fall sinkt die Temperatur beim Drosseln, da Energie zum lösen der Wechselwirkungen benötigt wird. Im zweiten Fall steigt sie. Wird ein Dampf gedrosselt, dann führt dies zu einer Erhöhung des Dampfanteils.

6.5. Zusammenfassung energietechnische Geräte

Die wichtigsten Symbole für die zuvor behandelten energietechnischen Geräte, wie sie auch in Fließbildern zu finden sind, zeigt Abbildung 6.4.

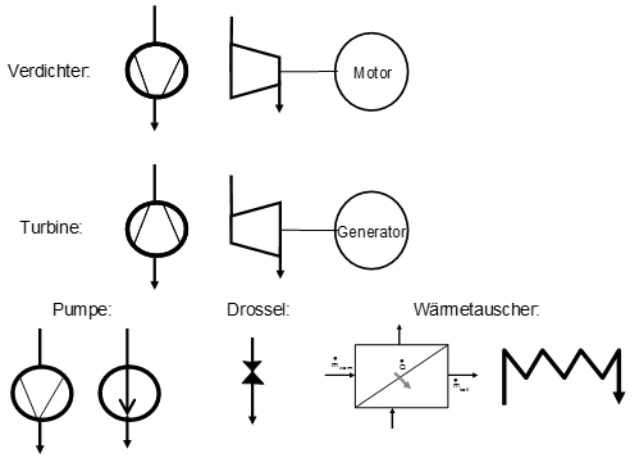


Abbildung 6.4.: Symbole für energietechnische Geräte

Einen Überblick über die jeweils konstanten Zustandsgrößen bzw. ausgetauschten Prozessgrößen enthält Tabelle 6.1.

Gerät	konstante Zustandsgröße	ausgetauschte Prozessgröße
Wärmeübertrager	Druck p	Wärmestrom
Turbine Verdichter	Entropie s	Leistung
Pumpe, Wasserturbine	Entropie s (nahezu: v, T)	Leistung
Drossel	Enthalpie h	keine

Tabelle 6.1.: Änderung von Zustands- und Prozessgrößen in thermodynamisch idealen Geräten

BEISPIEL: DAMPFBETRIEBENE TURBINE

Ein überhitzter Dampf wird von 25 bar und 400 °C in einer Turbine entspannt. Am Ausgang der Turbine beträgt der Druck 0,1 bar. Welche spezifische Arbeit leistet die Turbine, wenn die Entspannung (a) adiabatisch, isentrop oder (b) mit einem thermodynamischen Wirkungsgrad von 0,8 (weiterhin adiabatisch) vollzogen wird? Wie hoch ist jeweils der Dampfanteil nach der Turbine?

Lösung: Man verwendet am besten das h,s-Diagramm (Seite 82, mit Lösung siehe Abbildung 6.5). Der Anfangszustand ist als Schnittpunkt von Isotherme (400°C) und Isobare (25 bar) im überhitzen Gebiet zu suchen. Für (a) isentrop geht man senkrecht nach unten (ds=0), bis man die 0,1 bar Linie im Nassdampfgebiet trifft. Die Enthalpiedifferenz ist die Leistung der Turbine (da ja keine Wärme abgeführt wird und somit die komplette Änderung der Enthalpie in Arbeit umgewandelt wird).

$w_{isentrop} = h_2 – h_1 = (2220 – 3240)\,^{kJ}/_{kg} = -1020\,^{kJ}/_{kg}$

Der Dampfgehalt kann auch abgelesen werden und beträgt $0,845$.

Im Fall (b) gilt:

$w_{real} = 0,8 \cdot w_{isentrop} = -816\,^{kJ}/_{kg}$

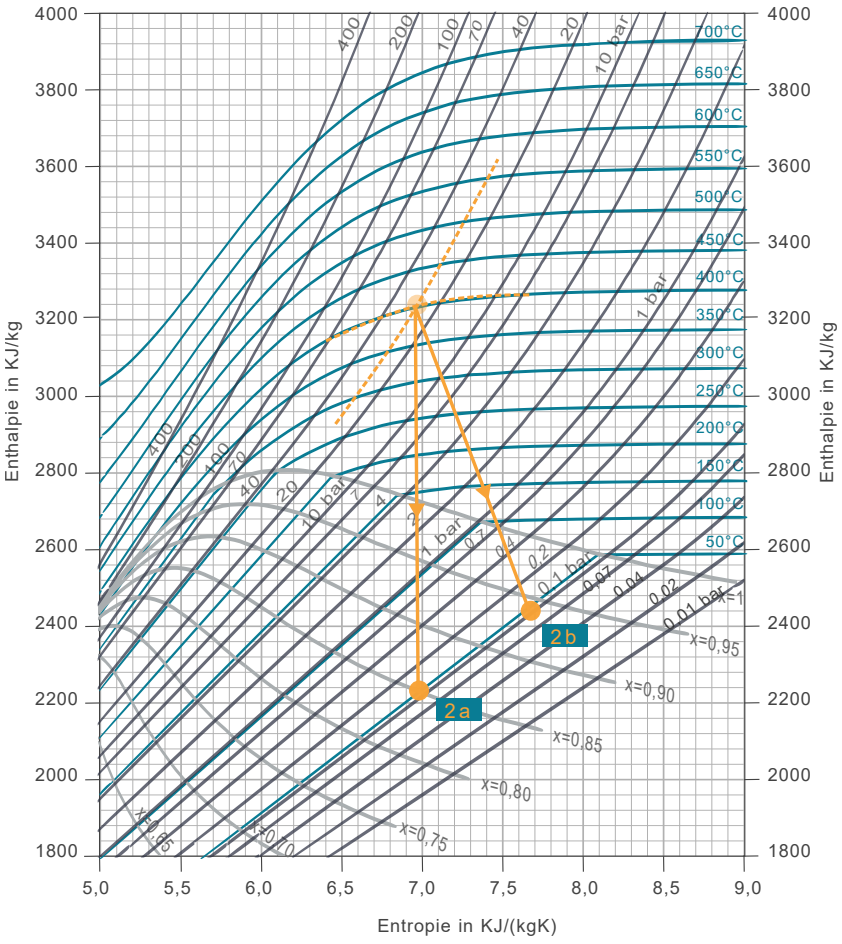


Abbildung 6.5.: Lösung im h-s-Diagramm des Beispiels DAMPFBETRIEBENE TURBINE

Da die Entspannung adiabatisch ist, kann weiterhin keine Wärme nach außen fließen. Wenn die Turbine also jetzt weniger leistet, kann die entsprechend innere Energie von 1 nur im Kreisprozessmedium selbst enthalten sein (in Form eines höheren Dampfanteils). Somit kann das neue $h_{2(b)}$ berechnet werden mit:

$h_{2(b)} = w_{real} + h_1 = (-816 + 3240)\,{}^{kJ}/_{kg} = 2424\,{}^{kJ}/_{kg}$

Da auf den selben Druck entspannt wird, ist der Schnittpunkt von $h_{2(b)}$ und $0,1\,bar$ der Zustandspunkt 2b. Der Dampfgehalt (abgelesen) ist $0,93$.

Fragen

A 6-1: Kennzeichnen Sie, welche der folgenden Beschreibungen für die Zustandsänderung in (1) einem idealen Wärmetauscher, (2) einer idealen Turbine, (3) einer idealen Pumpe und (4) einer idealen Drossel richtig sind: isentrop, isenthalp, adiabatisch, isochor, isotherm und/oder isobar.

7. Kreisprozesse

Wir hatten in der Vergangenheit zahlreiche Prozesse kennengelernt, bei denen durch eine thermodynamische Zustandsänderung Arbeit abgegeben wurde. Diese Zustandsänderungen liefen aber einmalig und waren somit nicht gedacht, in einer kontinuierlichen Weise Arbeit zu verrichten.

Eine Maschine, die kontinuierlich Arbeit abgeben soll, muss so beschaffen sein, dass das in ihr arbeitende Fluid nach Durchlaufen verschiedener Zustandsänderungen irgendwann wieder zum Ausgangspunkt zurückkehrt. Damit die Maschine kontinuierlich Arbeit abgeben kann, muss ihr dem ersten Hauptsatz entsprechend auch Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Eine Maschine, die einen derartigen Zyklus durchläuft, bezeichnet man auch als **Wärmekraftmaschine** und den Zyklus als **rechtslaufenden Kreisprozess**.

Dies kann man sich nochmals im p-v-Diagramm veranschaulichen. Im p-v-Diagramm stellt die Fläche unterhalb der Kurven die zu- oder abzuführende Arbeit dar. Wenn man nun einen Kreisprozess durchläuft, bei dem auf einer „unteren“ Kurve Arbeit zugeführt wird und auf einer „oberen“ Kurve Arbeit gewonnen werden kann, dann bleibt in der Summe die Nettoarbeit oder Nutzarbeit übrig, die in Abbildung 7.1 als gestreifte Fläche vom Kreisprozess umfahren wird.

Für ein in sich geschlossenes System, das eine derartige Zustandsänderung ausführt, gilt nach dem ersten Hauptsatz:

$$\oint dQ + \oint dW = \oint dU \tag{7.1}$$

Die Kreise bedeuten hierbei, dass alle über einen Kreisumlauf zu- oder abgeführten Wärme- und Arbeitsäquivalente sowie Änderungen an innerer Energie aufsummiert werden.

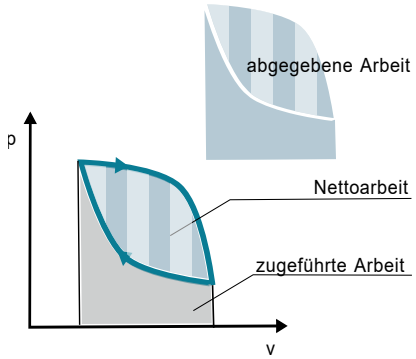


Abbildung 7.1.: Prinzip der Wärmekraftmaschine als thermodynamischer Kreisprozess dargestellt im p-v-Diagramm

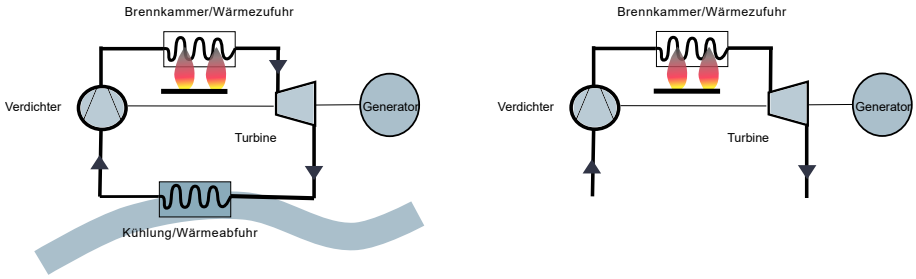


Abbildung 7.2.: Prinzip der Wärmekraftmaschine als Fließbild

Da nach einem Kreisumlauf der Anfangszustand immer wieder erreicht wird, muss die Änderung der inneren Energie insgesamt $\oint dU = 0$ sein.

Somit gilt:

$$\oint dQ = -\oint dW \tag{7.2}$$

Stellen wir uns nun eine Maschine vor, der Wärme Q_{zu} zugeführt und die Arbeit W und Wärme Q_{ab} abgibt, dann gilt:

$$|W| = Q_{zu} - |Q_{ab}| \tag{7.3}$$

Eine derartige Maschine kann in zweierlei Weise ausgeführt sein. In Abbildung 7.2 rechts zirkuliert ein Fluid in einem **geschlossenen Kreislauf**. In einem Wärmetauscher (Brennkammer, Kessel, etc.) wird die Wärme Q zugeführt. Arbeit wird dann beim Entspannen in einer Turbine gewonnen.

Die Abwärme Q_0 muss in einem weiteren Wärmetauscher abgeführt werden. Da die Turbine zwei Druckniveaus erfordert, muss nach dem Abwärmetauscher wieder auf das hohe Druckniveau verdichtet werden. Die hierzu erforderliche Arbeit ist von der gewonnen Arbeit der Turbine abzuziehen. Übrig bleibt als Differenz die Nettoarbeit.

Wird als Kreisprozessmedium Luft verwendet, dann kann man sich den technischen Aufwand für die Wärmeabgabe ersparen und die warme Luft an die Umgebung ablassen und wieder kalte Luft ansaugen. Auch wenn hierbei das Kreisprozessmedium ausgetauscht wurde, kann man sich dennoch gedanklich einen geschlossenen Kreisprozess vorstellen, da der letzte Schritt nichts anderes darstellt als wenn die Luft wieder in einem Kühler auf den Eintrittszustand abgekühlt worden wäre. Einen derartigen Prozessablauf bezeichnet man als **offenen Kreisprozess**.

Betrachtet man die zugeführte Wärme als Aufwand und die gewonnene Nettoarbeit als Nutzen, dann kann man einen Wirkungsgrad definieren, der wie folgt berechnet wird:

$$\eta = \frac{-w}{q_{zu}} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}} \tag{7.4}$$

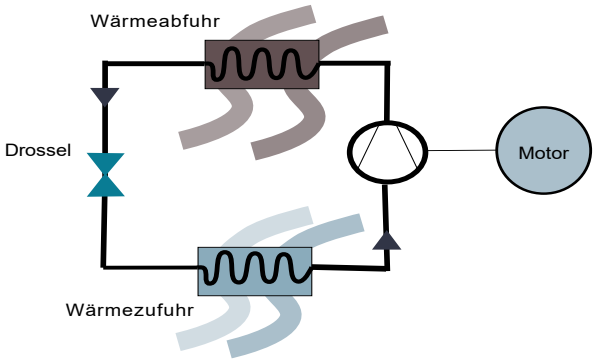


Abbildung 7.3.: Prinzip der Kältemaschine / Wärmepumpe als Fließbild

Was passiert nun, wenn man den Kreisprozess nicht wie oben gezeigt rechts herum sondern in umgekehrter Reihenfolge durchläuft? In diesem Fall wird Wärme bei einer niedrigen Temperatur zugeführt und bei einer hohen Temperatur abgegeben. Gemäß dem ersten Hauptsatz gilt:

$$|Q_{ab}| = Q_{zu} + W \tag{7.5}$$

Man spricht in diesem Fall von einem **linkslaufenden Kreisprozess**, der das Grundprinzip von **Wärmepumpen** und **Kältemaschinen** darstellt. Es macht in diesem Fall keinen Sinn einen Wirkungsgrad zu definieren, da man im Fall der Wärmepumpe sowohl die eingesetzte Arbeit wie auch die zugeführte Wärme als Nutzen gewinnt. Dennoch ist es interessant zu wissen, welche Arbeit notwendig ist, um den Nutzen (im Falle der Wärmepume die Wärmeabfuhr Q_{ab}, im Falle der Kältemaschine der Wärmeentzug Q_{zu}) zu erreichen. Man definiert daher eine Leistungszahl mit:

$$\text{Wärmepumpe: } \varepsilon = \frac{|q_{ab}|}{w};\ \text{Kältemaschine: } \varepsilon = \frac{|q_{zu}|}{w} \tag{7.6}$$

Es gibt nun sehr viele Möglichkeiten wie über Abfolgen von Zustandsänderungen derartige Kreisprozesse realisiert werden können. Die wichtigsten wollen wir im Folgenden besprechen. Für die theoretische Betrachtung nutzt man hierzu sogenannte **Ersatzprozesse,** d.h. man versucht einen realen Kreisprozess durch ideale, in der Regel reversible (d.h. keine Dissipationsenergie) Ersatzzustandsänderungen zu beschreiben. Somit erhält man einen maximalen Wirkungsgrad, der in der Realität durch Verluste aber immer unterschritten wird.

7.1. Carnot-Prozess

Der Kreisprozess nach Carnot hat eine große Bedeutung, weil er eine Aussage über den größtmöglichen Wirkungsgrad zwischen einer Wärmequelle auf der Temperatur T_2 und einer Wärmesenke mit der Temperatur T_1 liefert.

Wir gehen von einem idealen Gas aus, das zunächst adiabatisch reversibel verdichtet wird. Dann erfolgt eine isotherme Wärmezufuhr und anschließend als adiabate Zustandsänderung die Entspannung

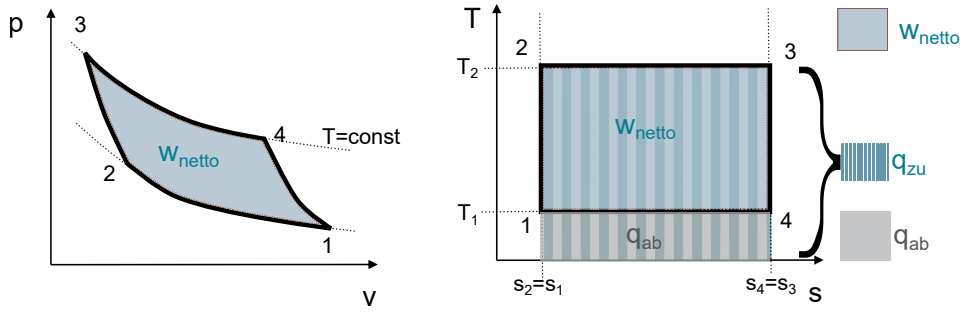


Abbildung 7.4.: p-v- und T-s-Diagramm des Carnot-Prozesses

und Arbeitsgewinnung in der Turbine. Um wieder auf den Zustand 1 zurückzukommen, wird die überschüssige Wärme isotherm abgeführt (siehe Abbildung 7.4).

Da bei reversiblen Prozessen die Flächen im T,s-Diagramm die zu- und abgeführten Wärmen wiedergeben, kann man direkt ersehen:

$$q_{zu} = T_2 \cdot (S_3 - S_2) \tag{7.7}$$

$$|q_{ab}| = T_1 \cdot (S_4 - S_1) = T_1 \cdot (S_3 - S_2) \tag{7.8}$$

Der Wirkungsgrad berechnet sich somit zu:

$$\eta = \frac{-w_{netto}}{q_{zu}} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}} = 1 - \frac{T_1 \cdot (S_3 - S_2)}{T_2 \cdot (S_3 - S_2)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{7.9}$$

Somit ist der Wirkungsgrad nur vom Temperaturverhältnis zwischen Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr abhängig.

Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses stellt zugleich den maximal möglichen Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärmeenergie zwischen zwei Temperaturniveaus dar. Dies lässt sich an Hand des T,s-Diagramms erklären: Jede von der isothermen Wärmezu- oder abfuhr abweichende Form der Wärmeübertragung führt dazu, dass die rechteckige Fläche der Nettoarbeit beschnitten wird (dann sind die entsprechenden T,s-Kurven automatisch in irgend einer Form geneigt). Somit wird auch der Wirkungsgrad automatisch schlechter.

Der Carnot-Prozess hat in der Technik keine Bedeutung, da sich eine isotherme Wärmezufuhr kaum realisieren lässt. Man müsste bei einem Gas den Druck permanent so korrigieren, dass trotz Wärmezufuhr die Temperatur konstant bliebe.

Die große Bedeutung des Carnot-Wirkungsgrades ist in der Beurteilung von anderen Kreisprozessen begründet: Häufig wird deren Wirkungsgrad mit dem Carnot-Wirkungsgrad verglichen, um den Abstand zum maximalen möglichen Wirkungsgrad bei einer Wärmekraftmaschine zu verdeutlichen.

7.2. Joule-Prozess oder Joule-Brayton-Prozess

Beim Joule-Prozess wird wie beim Carnot-Prozess adiabatisch, reversibel bzw. isentrop verdichtet und entspannt (Zustandsänderungen 1-2 und 3-4), allerdings erfolgt die Wärmezufuhr und –abfuhr jetzt isobar (Zustandsänderungen 2-3 und 4-1), was deren technische Realisierung mittels eines einfachen Wärmeübertragers erlaubt (Abbildung 7.5).

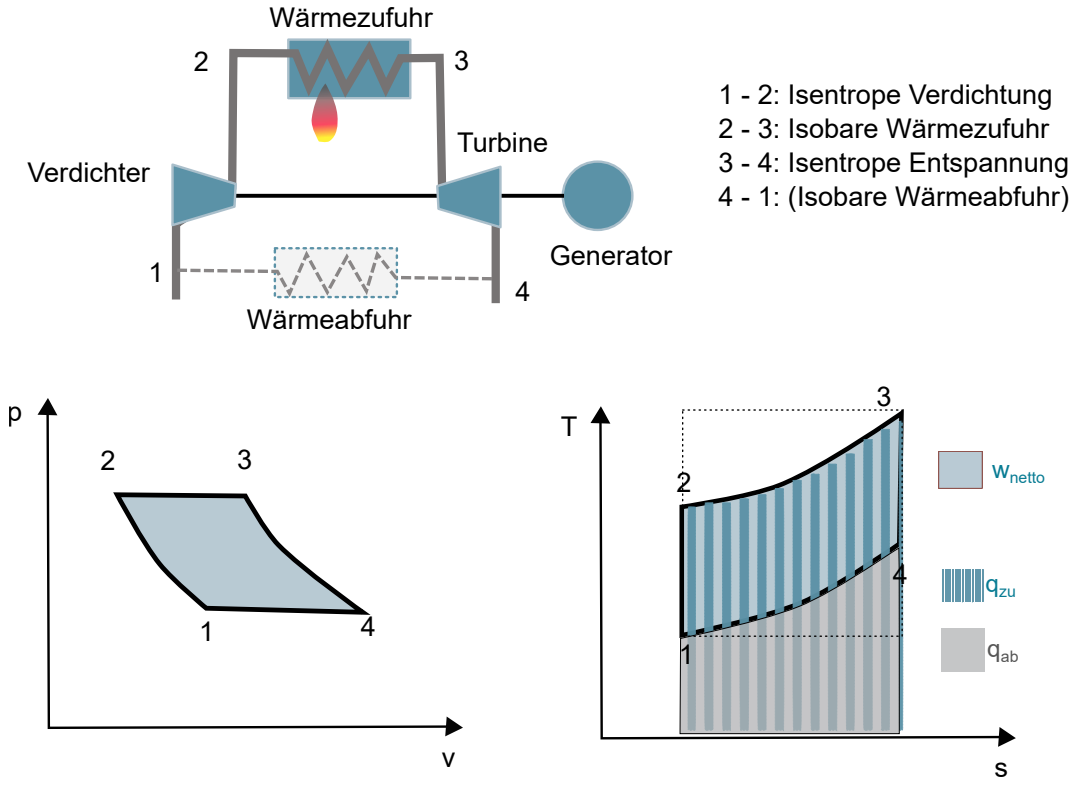


Abbildung 7.5.: Prinzipskizze und p-v- / T-s-Diagramm des Joule-Prozesses

Die Wärmezufuhr und -abfuhr errechnet sich unter Annahme, dass das Kreisprozessmedium ein perfektes Gas ist, zu:

$$q_{zu} = c_p \cdot (T_3 - T_2) \tag{7.10}$$

$$|q_{ab}| = c_p \cdot (T_4 - T_1) \tag{7.11}$$

Für zwei adiabate Zustandsänderung zwischen den gleichen Druckniveaus wiederum gilt:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \frac{p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \text{ und somit gilt auch: } \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} \tag{7.12}$$

Somit berechnet sich der Wirkungsgrad zu:

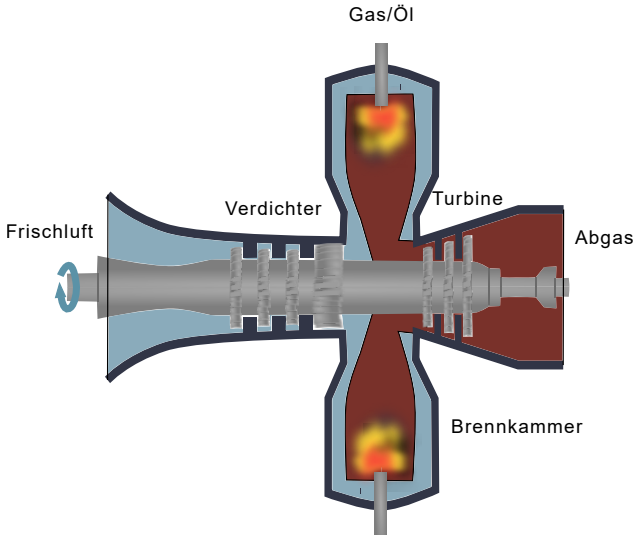


Abbildung 7.6.: Gasturbine

$$\eta = 1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}} = 1 - \frac{c_p \cdot (T_4 - T_1)}{c_p \cdot (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \cdot \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2 \cdot \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}$$

Mit $\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$ ergibt sich:

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

Achtung: T_2 ist hier im Gegensatz zum Carnot-Prozess nicht die maximale Temperatur, sondern die Temperatur nach der Verdichtung. Damit hängt der Wirkungsgrad nur vom Verdichtungsverhältnis ab. Gleichzeitig wird dadurch der maximal mögliche Wirkungsgrad, den man zwischen zwei Temperaturniveaus erreichen kann, kleiner. Die Temperatur der Wärmequelle ist T_3, die der Senke T_1. Im T-s-Diagramm von Abbildung 7.5 ist die Fläche der Nettoarbeit, die im Carnot-Prozess erreicht würde, durch das gestrichelte Rechteck skizziert. Man erkennt, dass die Fläche der Nettoarbeit beim Carnot-Prozess größer wäre. Die isobare Wärmeübertragung erleichtert die technische Realisierung auf Kosten des Wirkungsgrades.

Der Joule-Prozess wird als Vergleichsprozess für Gasturbinen (siehe Abbildung 7.6) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen offenen Kreisprozess, bei dem in der Regel Luft bei Umgebungsdruck und –temperatur angesaugt wird. Somit wird der Zustand 1 durch die Umgebungsbedingungen festgelegt. Die Wärmezufuhr erfolgt dann durch direkte Verbrennung eines Brennstoffs in der angesaugten, verdichteten Luft. Tatsächlich entspannt wird dann nicht reine Luft sondern die Verbrennungsabgase.

7.3. Otto-Prozess

Der Otto- und Dieselprozess sind die heute technisch umgesetzten Vergleichsprozesse für die motorische Verbrennung in PKW und LKW. In beiden Fällen erfolgt innerhalb eines Kolbenraums zunächst eine adiabate Verdichtung, danach eine Wärmezufuhr gefolgt von einer adiabaten Entspannung. Die Wärmezufuhr erfolgt durch die Verbrennung von Kraftstoff im Kolbenraum. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch Austausch der heissen Verbrennungsabgase mit Umgebungsluft.

Einziger Unterschied zwischen den beiden Vergleichsprozessen ist, dass beim Otto-Prozess die Wärmezufuhr isochor, beim Dieselprozess isobar erfolgt. In Realität erfolgt die Wärmezufuhr durch einen Verbrennungsprozess unter Druck, der deutlich von der Annahme einer isobaren oder isochoren Wärmezufuhr abweicht. Ebenso ist die Annahme eines konstanten Kreisprozessmediums für die Berechnung nur eine erste Näherung, da sich die chemische Zusammensetzung des Kreisprozessmediums durch die Verbrennung deutlich verändert. Verdichtung und Entspannung werden jeweils als isentrop betrachtet.

Die Wärmeabfuhr wird in Wirklichkeit so durchgeführt, dass das warme Abgas bei Punkt 4 abgeblasen und durch Frischluft (ca. 1 bar, Umgebungstemperatur) ersetzt wird. Dies kann entweder durch das Öffnen von Ventilen (Zweitakter) oder durch einen weiteren Kolbenhub (Viertakter) realisiert werden. Im Vergleichsprozess wird dieser Vorgang durch eine Isochore (da der Kolben im Motor nach einem Ausblas- und Ansaughub wieder an der gleichen Stelle steht) ersetzt (siehe Abbildung 7.8).

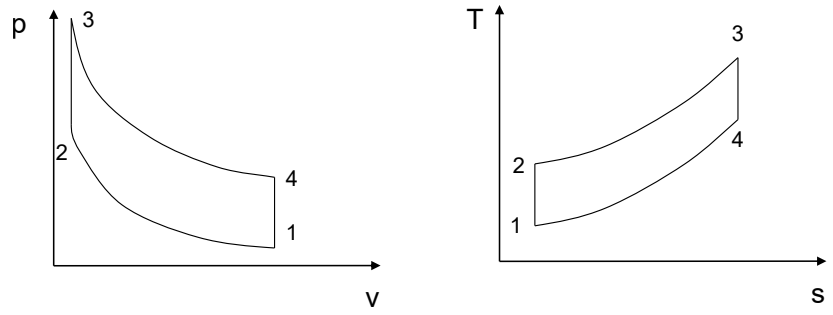


Abbildung 7.7.: p-v- / T-s-Diagramm des Otto-Prozesses

Für die Berechnung von Wärme, Arbeit und Wirkungsgrad gilt:

$$q_{zu} = c_v \cdot (T_3 - T_2) \tag{7.14}$$

$$|q_{ab}| = c_v \cdot (T_4 - T_1) \tag{7.15}$$

$$|w| = q_{zu} - |q_{ab}| = c_v \cdot (T_3 - T_2 - T_4 + T_1) \tag{7.16}$$

$$\eta = \frac{|w|}{q_{zu}} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}. \tag{7.17}$$

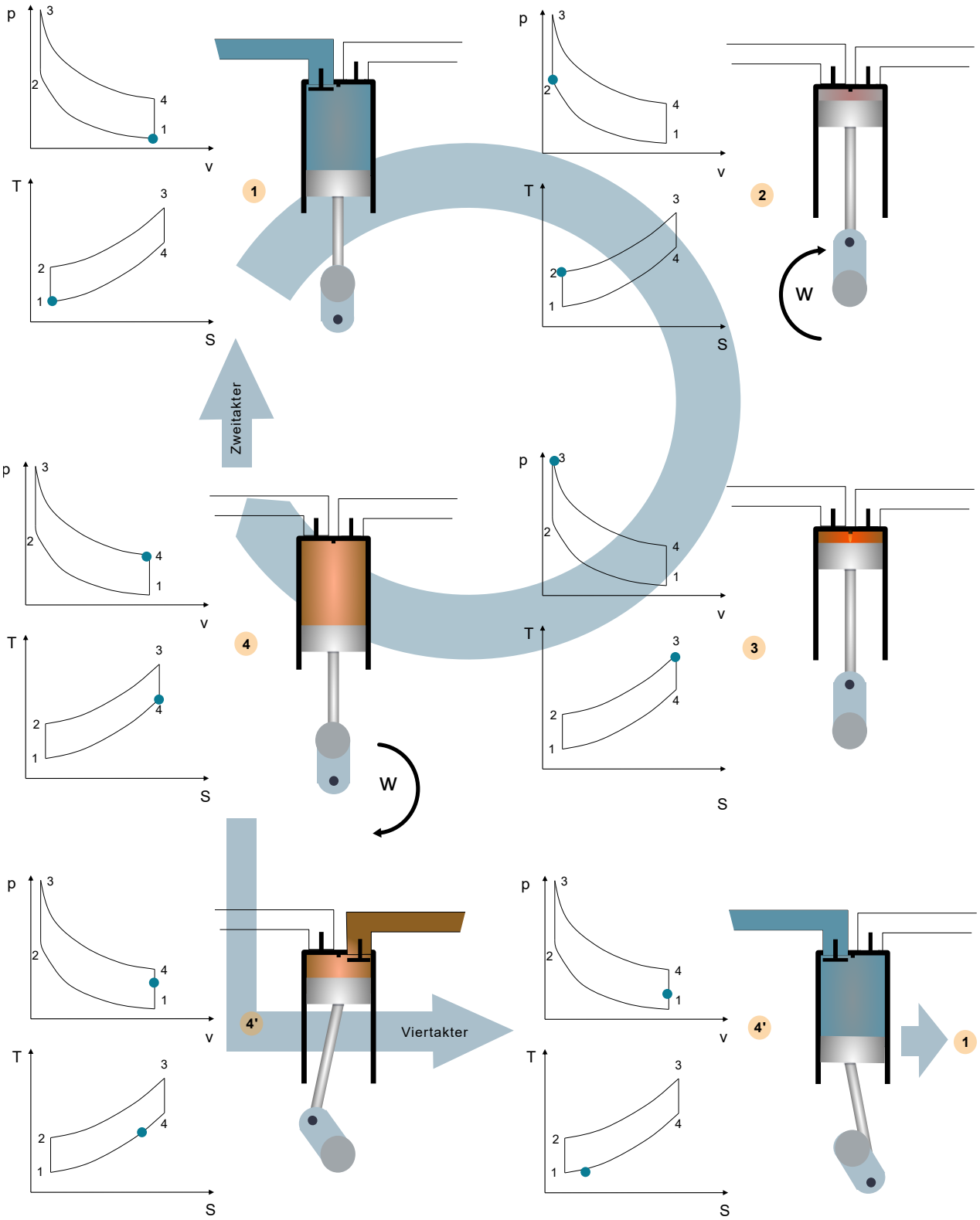


Abbildung 7.8.: Zyklen des Otto-Prozesses

bzw. mit Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ folgt:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4} = \varepsilon^{\kappa} \text{ und } \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \varepsilon^{\kappa-1} \tag{7.18}$$

Setzt man diese Beziehung oben in den Wirkungsgrad ein, so erhält man:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \tag{7.19}$$

Entscheidend für den Wirkungsgrad ist somit, analog zum Joule-Prozess, nur das Verdichtungsverhältnis und nicht die maximale Temperatur T_3.

Beim Ottomotor werden häufig die Bezeichnungen **Hubraum** (=V_1-V_2) und **Kompressionsraum** oder –volumen (=V_2) verwendet.

7.4. Diesel-Prozess

Wie bereits geschildert verläuft die Wärmezufuhr beim Diesel-Prozess isobar. Dadurch ist noch ein weiteres Volumen, das sogenannte Einspritzvolumen (=V_3-V_2) festzulegen, um welches sich der Kolben während der isobaren Verbrennung bewegen darf.

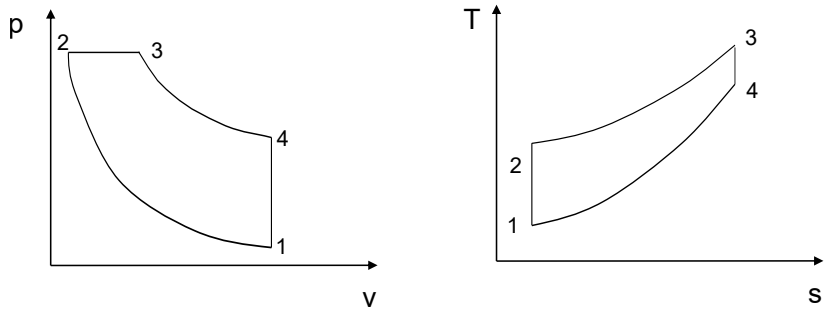


Abbildung 7.9.: p-v- / T-s-Diagramm des Diesel-Prozesses

Für die Wärme und Arbeit gilt:

$$q_{zu} = c_p \cdot (T_3 - T_2) \tag{7.20}$$

$$|q_{ab}| = c_v \cdot (T_4 - T_1) \tag{7.21}$$

$$|w| = q_{zu} - |q_{ab}| = c_p \cdot (T_3 - T_2) - c_V \, (T_4 - T_1) \tag{7.22}$$

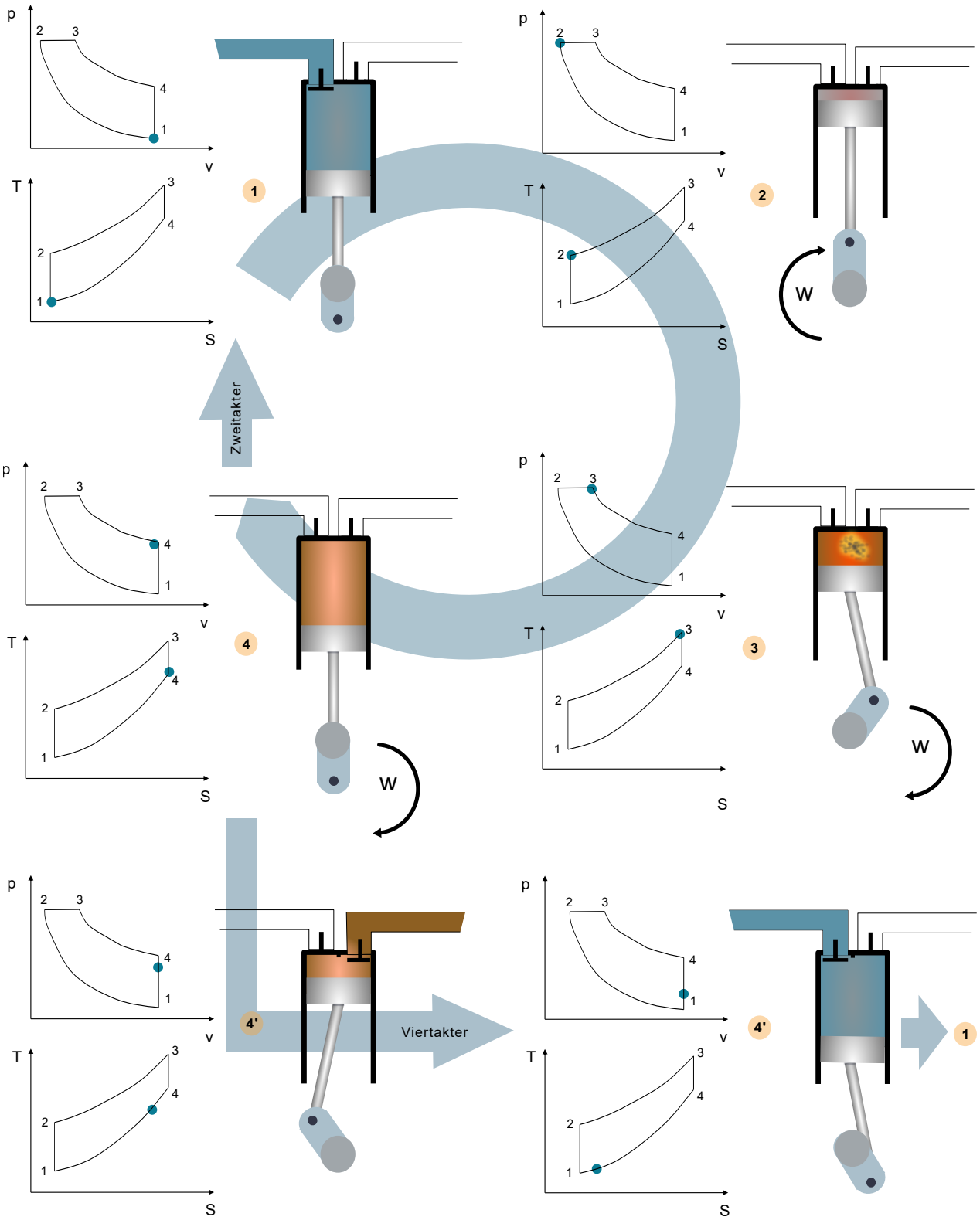


Abbildung 7.10.: Zyklen des Diesel-Prozesses

Die Wirkungsgradberechnung wird etwas aufwändiger, da sich c_p und c_v-Werte nicht herauskürzen lassen. Man erhält in mehreren Rechenschritten, die hier nicht nachvollzogen werden sollen, folgendes Ergebnis:

$$\eta = \frac{-w}{q_{zu}} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} \cdot \frac{1}{\kappa}. \tag{7.23}$$

bzw. mit dem Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ und Einspritzverhältnisfolgt $\phi = \frac{V_3}{V_2}$ folgt:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa \cdot \varepsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\phi^\kappa - 1}{\phi - 1} \tag{7.24}$$

7.5. Seilinger-Prozess

Der Seilinger-Prozess findet insbesondere dann Verwendung, wenn Abweichungen vom idealen Otto- oder Dieselprozess im realen Motor angenähert werden sollen.

Er fasst somit den Otto- und Diesel-Prozess in einem Kreisprozess zusammen. Nach der Verdichtung erfolgen zunächst eine isochore und dann eine isobare Wärmezufuhr. Die exakte Berechnung der Wärmemengen und des Wirkungsgrads kann der Literatur entnommen werden und wird an dieser Stelle nicht genauer ausgeführt.

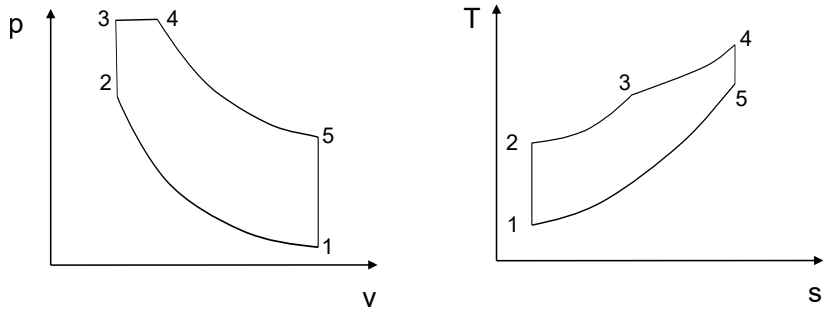


Abbildung 7.11.: p-v- / T-s-Diagramm des Seilinger-Prozesses

7.6. Stirling-Prozess

Der Stirling-Prozess ist ein motorischer Prozess, bei dem jedoch die Wärmezufuhr durch eine Wärmeübertragung von außen realisiert wird. Er kann mit einem oder zwei Kolben (Verdränger und Arbeitskolben) ausgeführt werden.

Der Kreisprozesszyklus besteht aus einer isochoren Wärmezufur (1-2), anschließender isothermem Entspannung (2-3, hierbei wird Arbeit verrichtet), isochoren Wärmeabfuhr (3-4) und isothermen Verdichtung (4-1). Dem technisch schwer zu realisierenden Vorgang der isothermen Wärmezufuhr kann man sich bei diesem Kreisprozess über einen komplexen Bewegungsablauf der zwei Kolben (Arbeits- und Verdrängerkolben) annähern (siehe Abbildung 7.12).

Im Einzelnen lassen sich die Zustandsänderungen wie folgt beschreiben (vergleiche auch Abbildung 7.12):

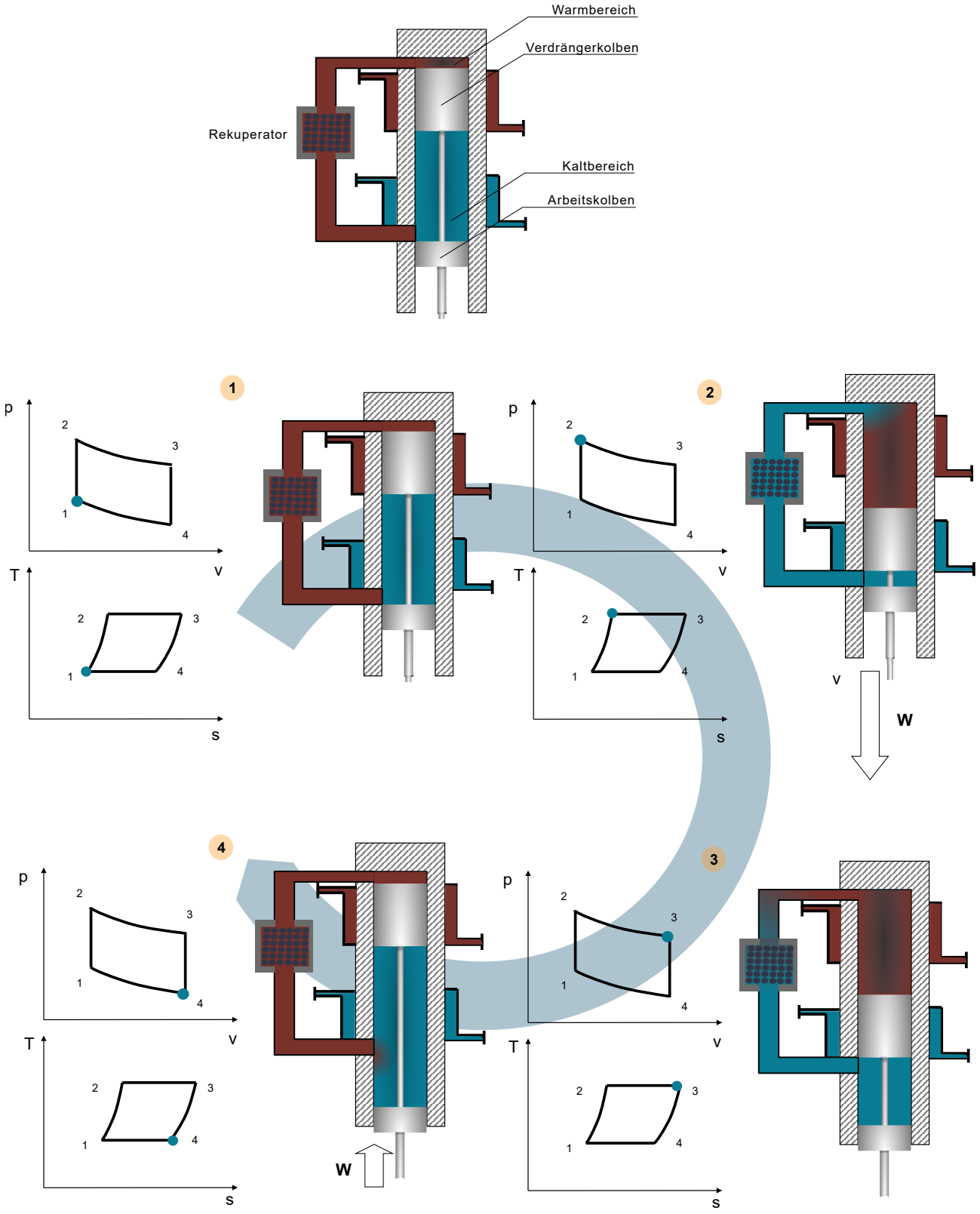


Abbildung 7.12.: Stirling-Prozess: Kolbenzylinderdesign und Kreisprozessabfolge

Zustand 1 nach 2: Verdrängerkolben fährt nach unten und schiebt das kalte Gas über den Regenerator in den warmen Raum. Das Gas erwärmt sich hierbei bei konstantem Volumen.

Zustand 2 nach 3: Dem kalten Gas wird Wärme zugeführt. Das Gas expandiert, dabei verrichtet der Arbeitskolben Arbeit. Dieser Vorgang kann als isotherm angesehen werden.

Zustand 3 nach 4: Der Verdrängerkolben fährt nach oben. Das Gas wird über dem Regenerator bzw. im Kaltraum abgekühlt.

Zustand 4 nach 1: Das Gas wird isotherm durch den Arbeitskolben verdichtet wobei die hierbei entstehende Wärme durch die Kühlung im Kaltraum abgeführt wird (isotherme Verdichtung).

Die zwischen 1-2 zugeführte und 3-4 abgeführte Wärme sind bei konstantem c_v-Wert identisch und brauchen nicht betrachtet werden.

Der Wirkungsgrad ergibt sich zu:

$$\eta = 1 - \frac{q_{41}}{q_{23}} = 1 - \frac{\left| R \cdot T_4 \cdot ln\frac{v_1}{v_4} \right|}{R \cdot T_2 \cdot ln\frac{v_3}{v_2}} = 1 - \frac{T_4}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Der Wirkungsgrad entspricht dem des Carnot-Prozesses. Ursprünglich war der Stirling-Prozess als sicherere und effizientere Alternative zur Dampfmaschine entwickelt wurde. Der entsprechend große konstruktive Aufwand für dieses komplexe System hat bislang jedoch einen durchschlagenden Markterfolg verhindert und der Stirling-Motor blieb ein Nischenprodukt. Da auf Grund der Verteuerung der Primärenergie aber immer öfter auch die Nutzung von Niedertemperatur-Wärmequellen zur Gewinnung von Arbeit diskutiert wird, erlebt das Stirling-Prinzip zumindest in der wissenschaftlichen Diskussion eine gewisse Wiederbelebung.

Auf dem Markt sind Anwendungen in Form von Mikro- und Mini-Blockheizkraftwerken erhältlich, mit denen sich in Heizungsanlagen von Ein- und Mehrfamilienhäusern die Kraft-Wärme-Kopplung auch bei Einsatz von Festbrennstoffen, wie z.B. Pellets, realisieren lassen.

7.7. Dampfkraftprozess bzw. Clausius-Rankine-Prozess

Die bislang betrachteten Prozesse verwendeten Luft oder mit Brennstoff beaufschlagte Luft als Arbeitsmedium, so dass stets mit dem Idealen Gasgesetz gearbeitet werden konnte. Der Clausius-Rankine-Prosses nutzt Zustandsänderungen von Wasserdampf und bewegt sich zwischen flüssigem Wasser und überhitztem Dampf. Er ist zusammen mit dem Joule-Prozess sehr bedeutend für die Energiewandlung in zentralen Großkraftwerken.

Der Gesamt-Prozess kann auf folgende Zustandsänderungen aufgegliedert werden:

1 nach 2: Es wird isentrop mittels der Kesselspeisepumpe auf einen höheren Druck verdichtet. Da die Flüssigkeit als nahezu inkompressibel betrachtet werden kann, verläuft die Zustandsänderung praktisch isochor.

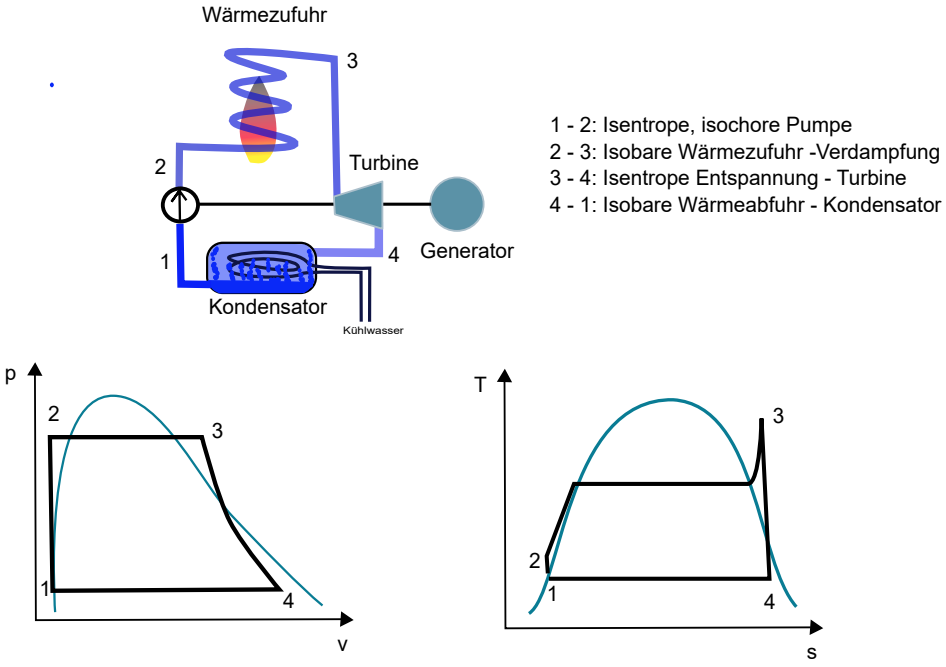


Abbildung 7.13.: Prinzipskizze und p-v- / T-s-Diagramm des Clausius-Rankine-Prozesses

2 nach 3: Das Wasser wird zunächst auf Siedetemperatur erwärmt, dann verdampft und der Dampf anschließend isobar überhitzt. Durch die Überhitzung wird erreicht, dass während der Entspannung in der Turbine das Nassdampfgebiet möglichst spät wieder erreicht wird, um die Kondensation von Wasser in der Turbine und damit eine Beschädigung der Turbine zu vermeiden.

3 nach 4: Isentrope Entspannung des überhitzen Dampfes in der Turbine.

4 nach 1: Wärmeentzug bis zur vollständigen Kondensation des Dampfes.

Da die Zustandsänderungen im Dampfgebiet nicht mehr durch einfache Gleichungen (bspw. Ideales Gasgesetz) beschrieben werden können und somit auch die Berechnung der kalorischen Größen komplex wird, werden die entsprechenden Enthalpie-Werte häufig durch Zuhilfenahme eines weiteren Diagramms, dem h-s-Diagramm (Übersicht siehe Abbildung 7.14, für ein Beispiel siehe auch Seite 82) ermittelt.

Die Enthalpiewerte können direkt dem Diagramm entnommen werden. Für die einzelnen Prozess-Stufen gilt ($\dot{m}$ ist der Massenstrom des Kreisprozessmediums, Annahme: in der Pumpe und der Turbine gibt es keinen Wärmeaustausch mit der Umgebung).

Leistung der Speisewasserpumpe SWP:

$$P_{SWP} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot \frac{(p_2 - p_1)}{\rho} \tag{7.25}$$

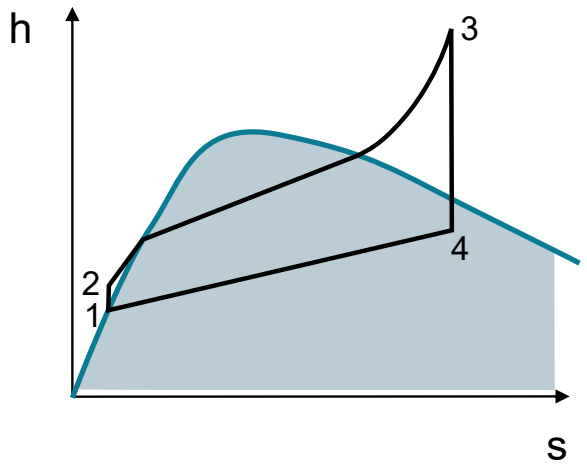


Abbildung 7.14.: Clausius-Rankine-Prozess im h-s-Diagramm

Wärmezufuhr im Kessel und Überhitzer:

$$\dot{Q}_{Kessel} = \dot{m} \cdot (h_3 - h_2) \tag{7.26}$$

Leistung der Turbine:

$$|P_{Turbine}| = \dot{m} \cdot (h_3 - h_4) \tag{7.27}$$

Wärmeabfuhr im Kondensator:

$$|\dot{Q}_{Kondensator}| = \dot{m} \cdot (h_4 - h_1) \tag{7.28}$$

Für den Wirkungsgrad gilt somit:

$$\eta = 1 - \frac{q_{41}}{q_{23}} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2} \tag{7.29}$$

Erfolgt die Druckänderung in der Speisewasserpumpe tatsächlich isentrop, dann unterscheidet sich h_2 kaum von h_1, da die Enthalpie einer Flüssigkeit praktisch nur von der Temperatur und kaum vom Druck abhängt. In diesem Fall kann man näherungsweise mit

Wärmezufuhr im Kessel und Überhitzer:

$$\dot{Q}_{Kessel} \simeq \dot{m} \cdot (h_3 - h_1) \tag{7.30}$$

und dem Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{q_{41}}{q_{23}} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_1} \tag{7.31}$$

rechnen.

Möglichkeiten der Wirkungsgradsteigerung

Zwischenüberhitzung:

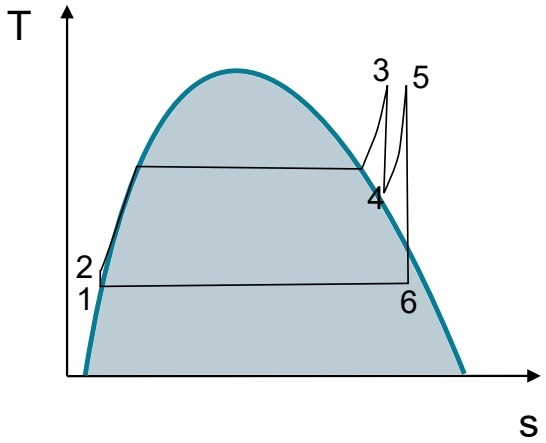


Abbildung 7.15.: Clausius-Rankine-Prozess mit Zwischenüberhitzung im T-s-Diagramm

Der Dampf wird auf einen niederen Druck p_4 zunächst in der Turbine entspannt, dann nochmals isobar erhitzt, um anschließend endgültig auf den Ausgangsdruck p_1 entspannt zu werden.

Der Wirkungsgrad sowie die Leistungen mit Zwischenüberhitzung ergeben sich dann zu (siehe auch Abbildung 7.15):

$$\eta = 1 - \frac{q_{61}}{q_{23} + q_{45}} = 1 - \frac{h_6 - h_1}{h_3 - h_2 + h_5 - h_4} \tag{7.32}$$

Leistung der Speisewasserpumpe:

$$P_{SWP} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot (p_2 - p_1)/\rho \tag{7.33}$$

Wärmezufuhr im Kessel und Überhitzer:

$$\dot{Q}_{Kessel} = \dot{m} \cdot (h_3 - h_2 + h_5 - h_4) \tag{7.34}$$

Leistung der Turbine:

$$|P_{Turbine}| = \dot{m} \cdot (h_3 - h_4 + h_5 - h_6) \tag{7.35}$$

Wärmeabfuhr im Kondensator:

$$|\dot{Q}_{Kondensator}| = \dot{m} \cdot (h_6 - h_1) \tag{7.36}$$

(Auch hier kann wieder h_2=h_1 gesetzt werden, wenn die Enthalpieänderung in der Speisewasserpumpe vernachlässigt werden darf)

Speisewasservorwärmung

Die Abgabe von Wärme vom heißen Verbrennungsgas an das kalte Speisewasser ist zwar aus einer reinen Energiebetrachtung heraus ohne nennenswerte Verluste möglich, allerdings findet ein sehr hoher Exergieverlust statt, da Wärme von einem sehr hohen Temperaturniveau auf ein sehr niedriges übertragen wird. Dies bedeutet, dass weniger Wärme zur Erzeugung von Arbeit zur Verfügung steht, was

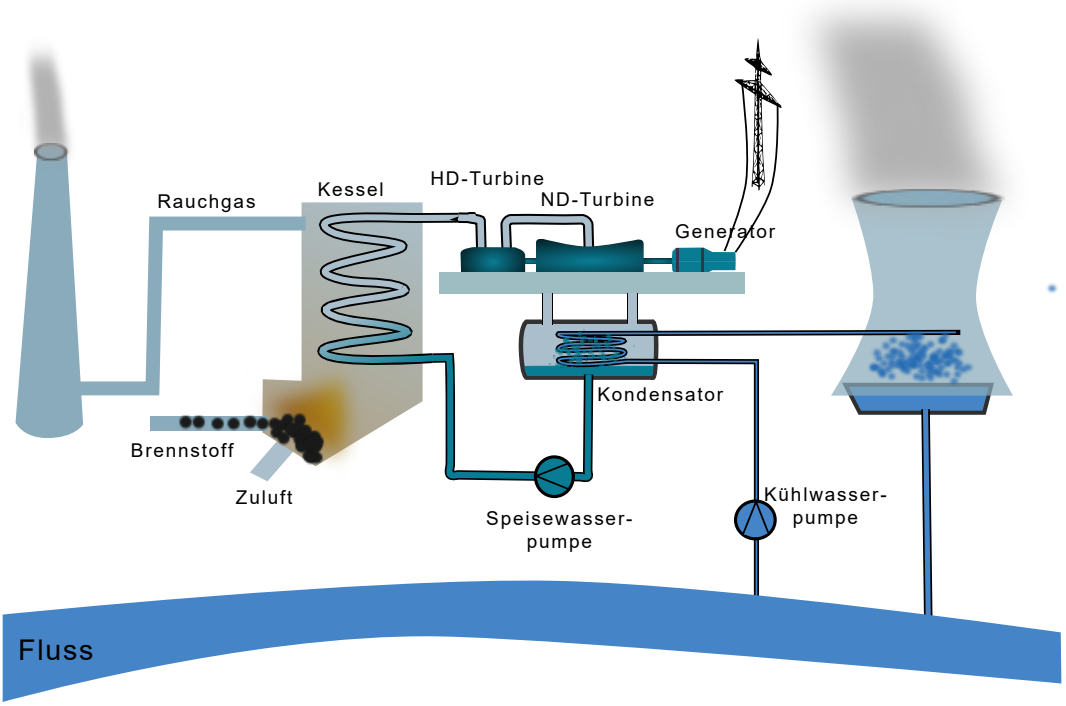


Abbildung 7.16.: Prinzipskizze Dampfkraftwerk mit Kohlefeuerung

einem geringeren Wirkungsgrad gleich kommt. Dies wird dadurch verbessert, dass zur Erwärmung des Speisewassers nicht die Verbrennungswärme sondern stufenweise Dampf aus der Turbine entnommen wird, der vom Temperaturniveau nur etwas höher liegt als die Speisewassertemperatur.

7.8. Kälteprozesse und Wärmepumpe

7.8.1. Kaltluftmaschine

Die Kaltluftmaschine entspricht der linkslaufenden Darstellung des Joule-Prozesses. Luft wird isentrop verdichtet, dann erfolgt die isobare Wärmeabgabe bei einem hohen Druck, danach wird über eine Drossel entspannt und bei niedrigem Druck wiederum isobar Wärme zugeführt. Diese Applikation spielt nur bei Tieftemperaturprozessen eine Rolle, für die normalen Anwendungen in der Klimatechnik wird wegen der höheren Leistungszahl der Kaltdampfprozess bevorzugt.

7.8.2. Kaltdampfmaschine - Evans-Perkins-Prozess

Beim Kaltdampfprozess wird zunächst das Kältemittel im gasförmigen Zustand verdichtet auf den Druck p_2. Danach erfolgt die vollständige Verflüssigung im Kondensator isobar. Über eine Drossel erfolgt die Entspannung zurück auf den Druck p_4=p_1. Im niedrigen Druckbereich wird im Verdampfer wieder isobar Wärme zugeführt, bis Zustand 1 wieder erreicht wird (siehe Abbildung 7.18).



Abbildung 7.17.: Atomkraftwerk mit Kühltürmen

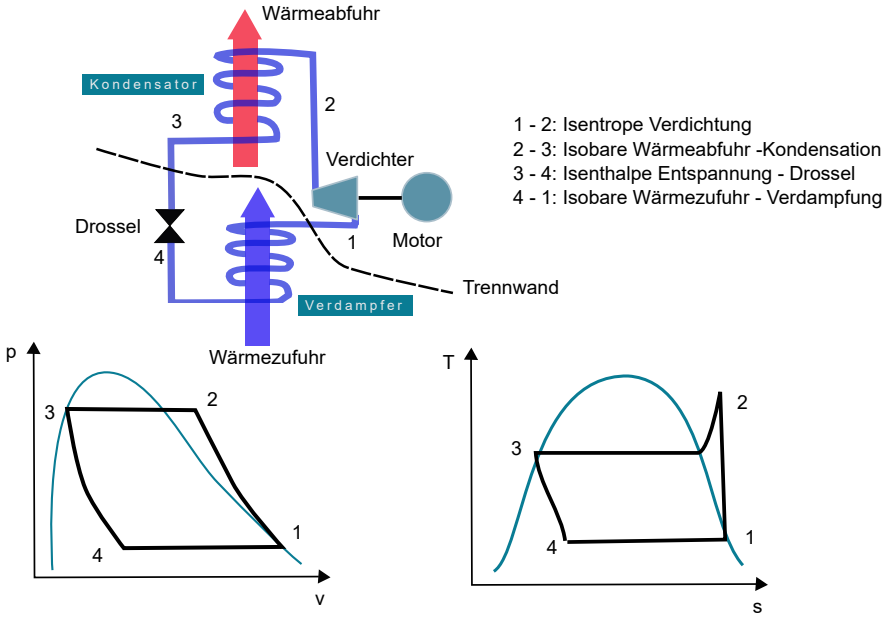


Abbildung 7.18.: Prinzipskizze und p-v- / T-s-Diagramm des Kaltdampfprozesses

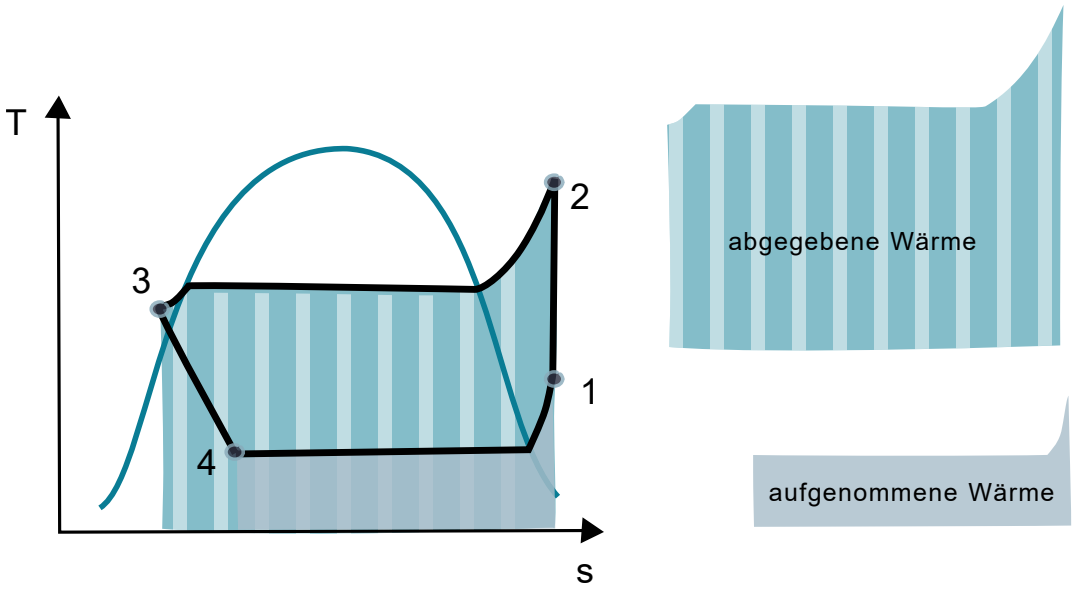


Abbildung 7.19.: Darstellung der übertragenen Wärmemengen im Kaltdampfprozess (hier mit Überhitzung im Verdampfer / Unterkühlung im Kondensator)

Wie bereits ausgeführt wurde, wird bei Kaltdampfmaschinen nicht der Wirkungsgrad sondern die Leistungszahl berechnet.

Für die Kältemaschine gilt:

$$\varepsilon_K = \frac{q_{41}}{w_t} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \tag{7.37}$$

Für die Wärmepumpe gilt:

$$\varepsilon_{wp} = \frac{q_{23}}{w_t} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} = 1 + \varepsilon_K \tag{7.38}$$

BEISPIEL: OTTO-MOTOR

Ein Otto-Motor läuft bei einer Umdrehungszahl von 2500 min^{-1} (Zweitakt-Motor). Er saugt Luft bei 20°C, 1 bar an. Der Hubraum beträgt 1,8 l und das Kompressionsvolumen 0,2 l. Dem Motor wird pro Hub über den eingespritzten Brennstoff eine Verbrennungswärme von 0,4 kJ zugeführt. Im Motor gehen nochmals 10% der im Idealfall gewonnenen Arbeit durch Abweichungen vom idealen thermodynamischen Verhalten und mechanische Verluste verloren.

Welche Leistung erbringt der Motor an der Antriebswelle? Wie hoch ist der Maximaldruck im Motor?

(Hinweis: Es dürfen die Stoffwerte von Luft verwendet werden)

Lösung: Das Volumen V_1 setzt sich aus Hubraum und Kompressionsvolumen zusammen und ist somit 2,0 l. V_2 ist das Kompressionsvolumen mit 0,2 l. Daraus ergibt sich das Verdichtungsverhältnis

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = \frac{2}{0,2} = 10.$$

Damit kann direkt ohne Betrachtung der Einzelzustände der (ideale) thermodynamische Wirkungsgrad berechnet werden (mit $\kappa = 1,4$):

$$\eta_{ideal} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} = 0,6.$$

Die weiteren Verluste betragen 10%, was einen Wirkungsgrad η_{mech} von 90% oder 0,9 bedeutet.

Der reale Wirkungsgrad ergibt sich mit: $\eta_{real} = \eta_{ideal} \cdot \eta_{mech} = 0,6 \cdot 0,9 = 0,54$.

Da der Wirkungsgrad definiert ist als Nutzen im Verhältnis zum Aufwand, und der Aufwand in diesem Fall die vom Brennstoff zugeführte Energie ist, kann direkt berechnet werden:

$$\eta_{real} = \frac{-w}{q_{zu}} \text{ bzw.: } |W| = \eta_{real} \cdot Q_{zu} = 0,216\,kJ$$

Beim Zweitaktmotor ist jeder Hub ein Arbeitshub (im Gegensatz zum Viertakt-Motor, bei dem die doppelte Hubanzahl gebraucht wird, da mit dem zweiten Hub der Motor gespült wird).

Somit errechnet sich die Leistung an der Antriebswelle zu $P = n \cdot |W| = 2500\,min^{-1} \cdot 0,216\,kJ = 9\,kW$.

Für den Druck kann zunächst über das Verdichtungsverhältnis als adiabate Verdichtung der Druck bei Zustand 2 berechnet werden:

Es gilt: $p_2 V_2^{\kappa} = p_1 {V_1}^{\kappa}$. Somit ergibt sich der Druck zu $p_2 = 1\,bar \cdot 2^{1,4}/0,2^{1,4} = 25,1\,bar$.

Der Druck steigt aber bei der Verbrennung nochmals an und zwar gemäß Gleichung 3.36 für die isochore Wärmezufuhr:
$p_3/p_2 = T_3/T_2$

Für eine Berechnung fehlt jedoch T_3, die wir zunächst ermitteln müssen:

Für eine isochore Wärmezufuhr gilt:
$Q_{zu} = m \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2)$. Zur Berechnung fehlen uns jedoch wiederum die Temperatur T_2 und die im System enthaltene Masse m. T_2 kann für die adiabate Verdichtung bestimmt werden mit: $T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$ und ist somit $T_2 = 293K \cdot 2,0^{0,4}/0,2^{0,4} = 736K$.

m kann mittels des Idealen Gasgesetzes am Zustand 1 bestimmt werden und ist:

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{1 \cdot 10^5 Pa \cdot 2 \cdot 10^{-3} m^3}{287 \frac{J}{kgK} \cdot 293K} = 2,37 \cdot 10^{-3} kg.$$

Obige Ausgangs-Formel aufgelöst nach T_3 ergibt:

$$T_3 = \frac{Q_{zu}}{m \cdot c_V} + T_2 = \frac{400\,J}{2,37 \cdot 10^{-3}\,kg \cdot 718\,\frac{J}{kg \cdot K}} + 736\,K = 971\,K.$$

Jetzt endlich kann eingesetzt werden in $p_3/p_2 = T_3/T_2$ und man erhält: $p_3 = 33,1\,bar$.

Dies ist, wie Abbildung 7.7 zu entnehmen ist, beim Otto-Prozess auch der höchste Druck.

BEISPIEL: DAMPFKRAFTWERK

Ein Dampfkraft-Prozess arbeitet nach dem Clausius-Rankine-Prozess. Der Dampf wird auf 450°C bei 50 bar überhitzt. Im Kondensator herrscht ein Druck von 0,8 bar. Welche spezifischen Wärmen sind zu- und abzuführen und welche spezifische Arbeit leistet die Turbine. (Anmerkung: Die Arbeit der Speisewasserpumpe ist zu vernachlässigen, alle Aggregate arbeiten thermodynamisch ideal ohne Verluste)

Lösung: Es gelten folgende Formeln:
Spezifische Wärmezufuhr im Kessel und Überhitzer:

$$q_{Kessel} = (h_3 - h_2)$$

Spezifische Arbeit der Turbine:

$$|w_{Turbine}| = (h_3 - h_4)$$

Spezifische Wärmeabfuhr im Kondensator:

$$|q_{Kondensator}| = (h_4 - h_1)$$

Da die Speisewasserpumpe vernachlässigbar ist, benötigen wir zunächst $h_1 \simeq h_2$. Zustand 1 befindet sich auf der Siedelinie bei $0,8\,bar$. Den Enthalpiewert finden wir in der Dampfdrucktabelle (ab Seite 243) $h_1 = h_2 = h' = 391,7\,^{kJ}/_{kg}$.

h_3 und h_4 liest man am besten aus dem h,s-Diagramm (Seite 82) ab. Dort ist h_3 am Schnittpunkt der Isotherme $450°C$ und Isobare $50\,bar$ und somit: $h_3 = 3320\,^{kJ}/_{kg}$. h_4 ergibt sich aus einem senkrechten Strich nach unten (da isentrop = keine Verluste) und der Isobare von $0,8\,bar$ und beträgt: $h_4 = 2440\,^{kJ}/_{kg}$ (siehe Abbildung 7.20).

Die Werte eingesetzt, ergibt:

$q_{Kessel} = (3320–391,7)\,^{kJ}/_{kg}$=$2928,3\,^{kJ}/_{kg}$

$|w_{Turbine}| = (3320–2440)\,^{kJ}/_{kg} = 880\,^{kJ}/_{kg}$

$|q_{Kondensator}| = (2440 - 391,7)\,^{kJ}/_{kg} = 2048\,^{kJ}/_{kg}$

Fragen

A 7-1: Wozu werden ein rechts-laufender und ein links-laufender Kreisprozess eingesetzt?

A 7-2: Welche Kreisprozesse beschreiben (a) motorische Verbrennungsvorgänge, (b) Energiewandlungsvorgänge in Kraftwerken?

A 7-3: Welche Bedeutung hat der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses?

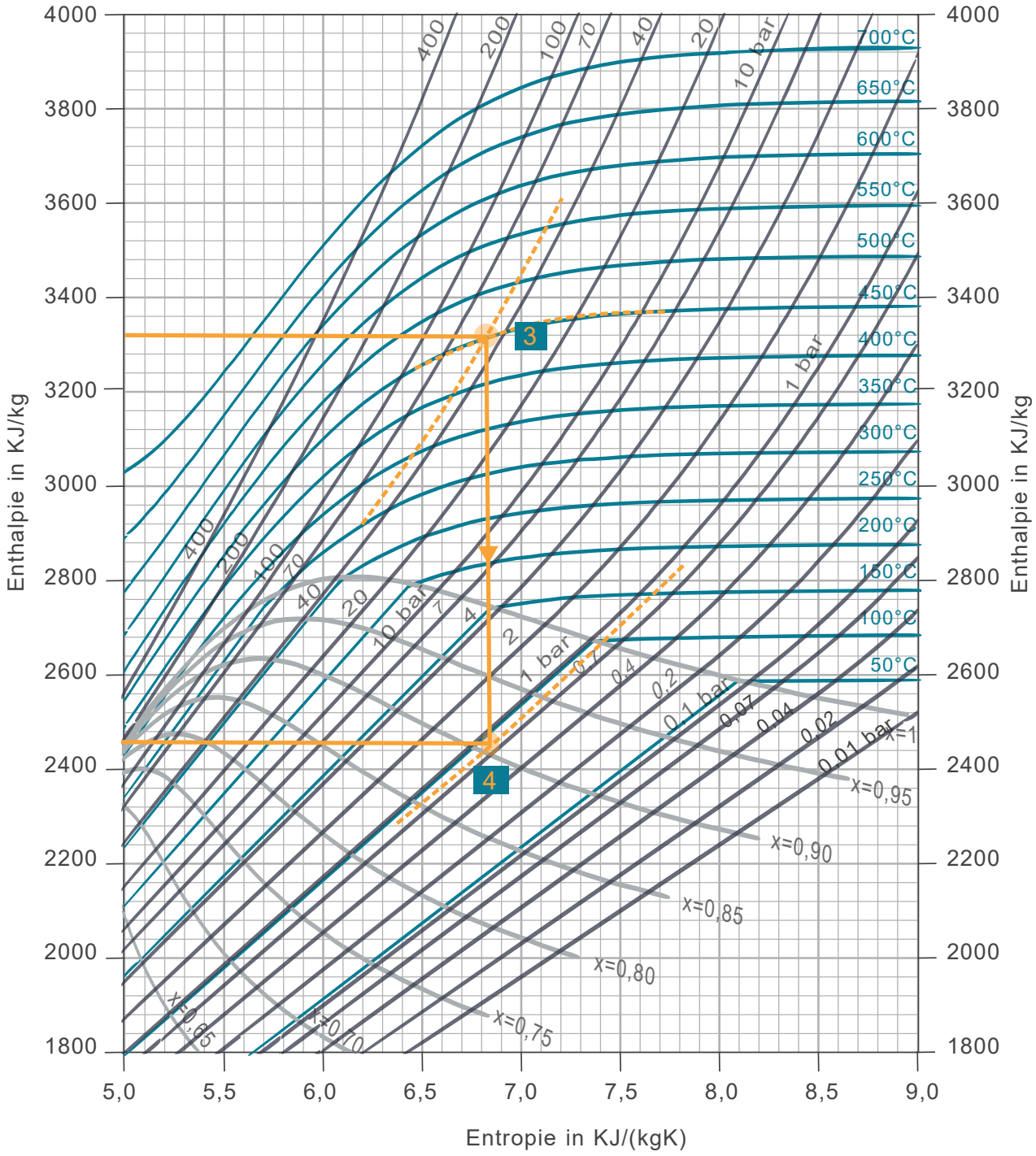


Abbildung 7.20.: Auslegung der Dampfturbine im h-s-Diagramm

8. Darstellung von Energieflüssen in Diagrammen und Kennzahlen

8.1. Energiefluss oder Sankey-Diagramm

Zur Verdeutlichung und Visualisierung von Energieströmen werden diese häufig in graphischen Darstellungen gezeigt. Hierbei müssen sowohl die an Stoffströme gebundenen Energieströme (= Massenstrom multipliziert mit dem Enthalpiewert) als auch die nichtmateriellen Energieströme (Wärmeströme, mechanische Antriebsleistung, elektrischer Strom) dargestellt werden. Alternativ zur Darstellung in Strömen können in **Sankey-Diagrammen** in analoger Form auch Energiemengen und entsprechend Wärmemengen bzw. die eingesetzte elektrische Energie gezeigt werden.

Es haben sich zwei Darstellungsarten etabliert. In der linken Darstellung (siehe Abbildung 8.1) wird der Energie- oder Leistungsfluss als Pfeil dargestellt. Diese Darstellung eignet sich insbesondere dann, wenn es innerhalb eines Prozesses eine klare Zielrichtung gibt, wo die ursprünglich aufgewendete Energie oder Leistung hinfließen soll. Alle abgehenden Pfeile stellen Energiemengen oder Leistungen dar, die nicht weiter betrachtet werden müssen. Diese Darstellungsform visualisiert sehr übersichtlich die Verhältnisse der einzelnen Energiemengen oder Leistungen zueinander.

Für komplexere Prozesse, in denen Teilströme auch wieder zurückgeführt oder einem weiteren Prozess zugeführt werden, eignet sich die rechte Darstellung. Hierbei werden zum einen Prozesse als Rechtecke und zum anderen die Ströme (Energiemengen oder Leistungen) als Pfeile dargestellt.

Die Pfeilgröße wird proportional zu den Energiemengen gewählt. Neben den Energiemengen können in derartigen Diagrammen auch Massen- oder Stoffströme dargestellt werden. Hierzu werden häufig spezielle Softwarepakete eingesetzt.

In der Darstellung ergibt sich häufig ein Problem. Wir haben in den vorangegangenen Kapiteln besprochen, dass zur Festlegung der Energiemengen in den Stoffströmen eine Normierung notwendig ist. Für die Berechnung ist es unerheblich, wie die Normierung gewählt wurde, da wir dort im Prinzip immer mit Differenzen arbeiten. In der graphischen Darstellung müssen wir den zu- oder abfließenden Stoffströmen aber einen absoluten, quantitativen Wert zuweisen.

Ist die Normierung nun ungünstig gewählt, dann können die eigentlich interessierenden Wärmeströmung und Leistungen oft nicht mehr in guter Auflösung dargestellt werden.

Beispiel: Mittels eines Stauwehrs wird Wasser für ein Wasserkraftwerk aufgestaut. Die Stauhöhe beträgt 8 m. Das Wasserkraftwerk befindet sich auf 500 m über Meeresspiegel. Man könnte nun die Normierung der Höhe auf den Meeresspiegel legen. Dann würde pro Zeiteinheit eine potenzielle

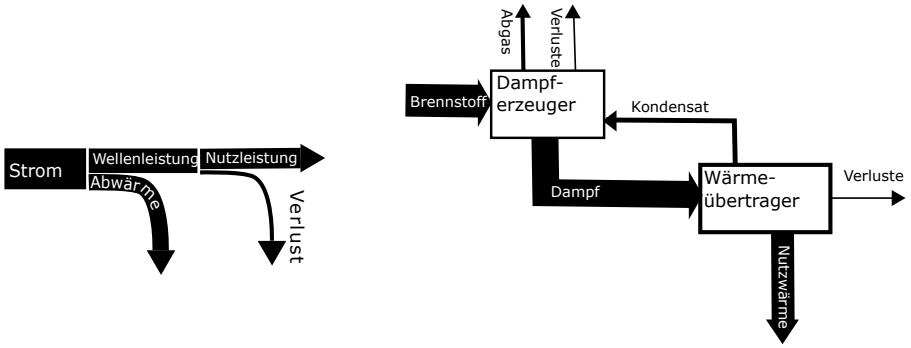


Abbildung 8.1.: Darstellung von Sankey-Diagrammen in Pfeilform (links) oder in Prozessform (rechts)

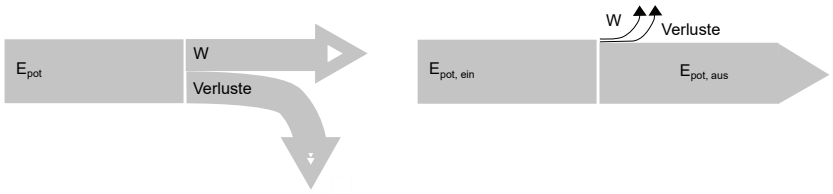


Abbildung 8.2.: Darstellung der Energieflüsse in einer Wasserkraftanlage: Links: Normierung der potenziellen Energie des Wassers auf die Meereshöhe, rechts: Normierung der potenziellen Energie auf den Auslass des Kraftwerks

Energie von 508 m ($\cdot g \cdot \dot{m}$) zufließen, von 500 m ($\cdot g \cdot \dot{m}$) abfließen und 8 m ($\cdot g \cdot \dot{m}$) würden als ideale Leistung zur Verfügung stehen. Davon könnten 90% in Strom verwandelt werden. Graphische könnte der Leistungspfeil und die Verluste hin zum Strom gar nicht mehr kenntlich gemacht werden (linke Darstellung in Abbildung 8.2).

Aus diesem Grund wird in Sankey-Diagrammen die Normierung meist so gewählt, dass sie eine gute Darstellung ermöglicht. Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn die niedrigste vorkommende Höhe und die niedrigste Geschwindigkeit zu 0 gesetzt werden. Dies ist in der rechten Darstellung in Abbildung 8.2 so gezeigt. Das abfließende Wasser taucht hier gar nicht mehr auf, da dessen Leistung normierungsgemäß wertlos bzw. gleich Null ist. Bei den Enthalpiewerten sollten man die Raumbedingungen als Null-Niveau ansetzen (ggf. auch hiervon leicht abweichende Wert bspw. 0°C oder bei Dämpfen die minimale Temperatur des Kondensats). Zu beachten ist, dass Normierungen konsequent durchgehalten werden müssen.

Weiterhin ist zu bedenken, dass durch die Wahl bei einem oberflächlich agierenden Betrachter durchaus unterschiedliche Schlussfolgerungen hervorgerufen werden können. Es erleichtert dem Betrachter die Interpretation, wenn wir bei der Festlegung der Energiemengen nur Energiemengen berücksichtigen, die technisch im Prozess vor Ort auch umgesetzt werden können.

8.2. Wirkungsgrad und Nutzungsgrad nach dem ersten Hauptsatz

Wirkungsgrade und Nutzungsgrade sind wichtige Kenngrößen in der Beurteilung der Effizienz von Prozessen. Beide definieren sich zunächst dadurch, dass sie ein im Detail jeweils festzulegendes dimensionsloses Verhältnis von Nutzen zu Aufwand darstellen.

Im Falle von Energie wird eine gewünschte oder nutzbringende Energiemenge ins Verhältnis zu einer ursprünglich aufzubringenden Energiemenge gesetzt. Ein **Wirkungsgrad** (Formelzeichen η) ist hierbei leistungsbezogen. Er stellt also dieses Verhältnis in einem sehr kurzen Zeitabschnitt wieder. Betrachtet man lange Zeiträume, z.B. Energiemengen, die über den Zeitraum von einem Jahr ermittelt wurden, spricht man von einem **Nutzungsgrad** (Formelzeichen ζ).

Bislang haben wir uns um diese Unterscheidung nicht gekümmert. Dies lag daran, dass wir idealisierte Prozesse angeschaut haben und davon ausgingen, dass diese über kurze und lange Zeiten stets identisch arbeiten. Reale Maschinen und Prozesse tun dies jedoch nicht. In Realität müssen Maschinen hochgefahren werden, Voll- und Teillastzustände durchlaufen und am Schluss auch wieder stillgelegt werden. In all diesen Phasen sehen die Energieströme etwas anders aus. Der Wirkungsgrad erfasst nur die Situation zu einem kurzen Zeitpunkt in einer dieser Phasen, während der Nutzungsgrad sämtliche Energieumsätze über ein Maschinenzyklus oder eine längere Betriebsdauer bis hin zu einem ganzen Produktionsjahr umfassen kann.

Wirkungsgrade haben den Vorteil, dass sie einfach durch einen kurzen Versuch ermittelbar sind, auf einen konkreten Betriebszustand eines Prozesses bezogen werden können und somit einen direkten Vergleich verschiedener Prozesse ermöglichen.

Nutzungsgrade haben den Vorteil, dass sie auch Anlauf- und Stillstandszeiten mit berücksichtigen und direkt für eine Wirtschaftlichkeitsberechnung herangezogen werden können. Sie sind aber schwer zu ermitteln und es gehen viele Rahmenbedingungen (Laufzeiten, Auslastung, etc.) mit ein.

In der Energiewirtschaft wird streng zwischen diesen beiden Definitionen unterschieden. In der produktiven Praxis wird jedoch auch häufig für beide Sachverhalte der Begriff Wirkungsgrad verwendet, so dass insbesondere im praktischen Gebrauch auch der Begriff Wirkungsgrad im übergeordneten Sinne für Wirkungs- und Nutzungsgrad verstanden wird.

Nach dem ersten Hauptsatz kann Energie nicht verloren gehen. Allerdings können Energieströme in Form von Stoff- oder Wärmeströme über eine Systemgrenze „entweichen“, ohne dass sie uns noch für einen bestimmten, gewünschten Effekt zur Verfügung stehen. Energieeffizienz in diesem Sinne bedeutet: Wir müssen darauf achten, über die Systemgrenzen entweichende Energieströme möglichst gering zu halten. In diesem Sinne werden auch Wirkungs- und Nutzungsgrade definiert. In allgemeiner Form gilt:

$$\eta = \frac{Nutzen}{Aufwand} = 1 - \frac{Verluste}{Aufwand} \tag{8.1}$$

Zu beachten ist nun, dass wir bei Wirkungsgraden von Strömen bzw. Leistungen ausgehen, währen wir bei Nutzungsgraden Energiemengen bilanzieren. Man könnte Gleichung 8.1 also auch nochmal genauer definieren, um zwischen Nutzungs- und Wirkungsgraden zu unterscheiden:

$$\eta = \frac{\dot{E}_{Nutzen}}{\dot{E}_{Aufwand}} \tag{8.2}$$

$$\varsigma = \frac{E_{Nutzen}}{E_{Aufwand}} \tag{8.3}$$

Wie genau nun Nutzen, Aufwand und Verluste zu definieren sind, hängt von den einzelnen Prozessen ab. Im Folgenden werden einige typische Beispiele gezeigt:

Brennstoffbeheizter Ofen

Aufwand: Chemisch gespeicherte Leistung des Brennstoffs

Nutzen: Wärmestrom

Verluste: Wärmeverluste durch Wärmedurchgang nach außen, thermisch gespeicherter Energiestrom im Abgas

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{Nutz}}{\dot{H}_{Brennstoff}} = 1 - \frac{\dot{Q}_{Verlust} + \dot{H}_{Abgas}}{\dot{H}_{Brennstoff}}$$

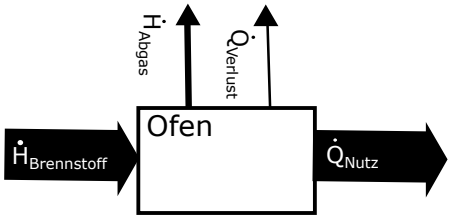


Abbildung 8.3.: Sankey-Diagramm brennstoffbeheizter Ofen

Kraftstoff-angetriebener Motor

Aufwand: Chemische gespeicherte Energie, die der Kraftstoff pro Zeiteinheit liefert

Nutzen: Wellenleistung

Verluste: Abwärmestrom

$$\eta = \frac{P_{mech}}{\dot{H}_{Kraftstoff}} = 1 - \frac{\dot{Q}_{Verlust}}{\dot{H}_{Kraftstoff}}$$

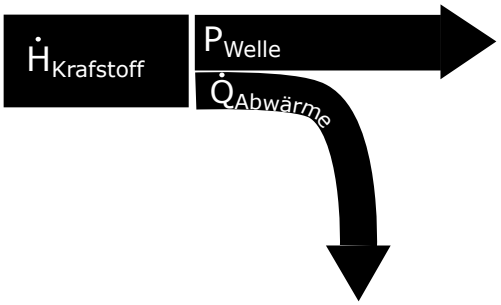


Abbildung 8.4.: Sankey-Diagramm kraftstoffbetriebener Motor

Elektrisch angetriebene Pumpe

Aufwand: Elektrische Leistung

Nutzen: Druckerhöhung

Verluste: Konversionsverluste im Motor, Reibungsverluste im Antriebsstrang, hydraulische Verluste

Hubwerk

Nutzen: Hubleistung als Zunahme an potenzieller Energie pro Zeit

Aufwand: Elektrische Leistung

Verluste: Reibungsverluste, elektrische Verluste im Motor

Wir haben oben als Aufwand ein Enthalpiestrom eingesetzt, wenn der Aufwand sich auf eine durch stoffliche Energieträger bereitgestellte Energiemenge bezieht. Wir haben bereits besprochen, dass wir einem System jedoch keinen absoluten Energieinhalt zuschreiben können. Es wäre insofern also falsch, an dieser Stelle einfach die Masse oder einen Massenstrom mit einem spezifischen Energieinhalt aus einer Tabelle zu multiplizieren. Man muss hierbei beachten, dass Referenz- oder Nullwerte in den Tabellen sich auf willkürlich zu null gesetzte Referenzbedingungen beziehen.

Wenn wir also einen Stoff energetisch beurteilen, dann tun wir dies immer dahingehend, dass wir bereits eine mögliche maximale Energiedifferenz im Auge haben, die wir im besten Fall bei einem technischen Prozess erreichen können. Ein Brennstoff setzt nicht die Energiemenge frei, die zu dessen Erzeugung aus den Elementen notwendig (Bildungsenthalpie) ist, sondern maximal die Differenz zwischen Brennstoffenthalpie und Abgasenthalpie, wie sie sich im Heiz- oder Brennwert widerspiegelt. Ein Dampf kann möglicherweise nur die Verdampfungsenthalpie wieder freigeben, aber nicht die komplette Energie gemäß Nullpunkt der Dampfdrucktabelle, die wir im Wert h'' finden würden. Welche Werte im einzelnen angesetzt werden, ist zum Teil willkürlich oder hängt vom Einzelfall ab. Deswegen sollten man bei der Angabe von Wirkungsgraden auch immer entsprechende Normen, auf denen ihre Ermittlung basiert, oder die Berechnungsgrundlage mit angeben.

8.3. Abfolge von Wirkungsgraden

Bislang haben wir über Wirkungs- oder Nutzungsgrade von einzelnen Apparaten bis hin zu ganzen Kreisprozessen gesprochen. In der Energietechnik und -wirtschaft geht jedoch die Betrachtungsweise

oft über ein einzelnes Aggregat hinaus und wir haben eine ganze Abfolge von Energiewandlungen zu betrachten.

Bei einer Kette von i hintereinander geschalteten Teilaggregaten mit den Wirkungsgraden η_i gilt für den Gesamtwirkungsgrad η_{ges}:

$$\eta_{ges} = \prod_i \eta_i \tag{8.4}$$

Für eine Wärmekraftmaschine, bei der neben dem idealen thermodynamischen Wirkungsgrad des gewählten Kreisprozesses η_{ideal}, dem Wirkungsgrad η_{in}, der als Wirkungsgrad die Abweichungen vom idealen Verhalten widerspiegelt, auch noch mechanische und elektrische Verluste auftreten, die mit den Wirkungsgraden η_{mech} bzw. η_{el} beschrieben werden, würde gelten:

$$\eta_{ges} = \prod_i \eta_i = \eta_{ideal} \cdot \eta_{mech} \cdot \eta_{in} \cdot \eta_{el}$$

Betrachtet man ganze Kraftwerke, so ist zu bedenken, dass auch hier neben dem eigentlichen Kreisprozess weitere Energiewandlungsvorgänge mit Verlusten durchgeführt werden müssen. So muss ggf. zunächst die im Brennstoff gespreichert Energie über eine Verbrennung in Wärme konvertiert werden. Die Wärme muss dann mittels des Kreisprozesses in mechanische Arbeit verwandelt werden. Diese wiederum muss in einem Generator in elektrischen Strom konvertiert werden. Die Multiplikation dieser Teilwirkungsgrade liefert den **thermischen Wirkungsgrad** η_{therm} als Gesamtwirkungsgrad mit:

$$\eta_{therm} = \frac{P_{el}}{\dot{H}_{Brennstoff}} \tag{8.5}$$

8.4. Nennleistung und Vollbenutzungsstunden

Energieanlagen jeglicher Art werden so dimensioniert, dass sie in der Regel ohne Probleme auch bei maximaler Anforderung noch genügend Leistung liefern können. Die Ingenieure müssen also in der Regel die maximal benötigte Leistung ermitteln und werden dann eine Anlage aussuchen, die noch etwas Reserve bietet.

Die angedachte Leistung, die diese Anlage abgeben kann, wird als **Nennleistung** bezeichnet. Dies ist die Leistung, die die Maschine meistens als maximale oder als Standardleistung abgeben soll und in der sie in der Regel auch die höchste Effizienz aufweist. Die Nennleistung ist im Normalfall auch auf Typenschildern und in den Herstellerunterlagen zu finden.

Teilt man die gelieferte, jährliche Energiemenge einer Anlage durch die Nennleistung erhält man die **Volllaststunden** oder **Vollbenutzungsstunden**. Dies ist ein theoretischer Wert, der oft charakteristisch für vergleichbare Anlagenkategorien (bspw. Kälteanlagen, Photovoltaikanlagen, Beleuchtung) ist, und zur Abschätzung von jährlichen Energieverbräuchen oder Energielieferungen herangezogen werden kann.

9. Mischungen

9.1. Bedeutung

Bislang haben wir uns ausschließlich mit der Thermodynamik einzelner, reiner Stoffe auseinandergesetzt. Innerhalb der von uns gewählten Systeme konnten wir die Masse erhöhen oder erniedrigen, die stoffliche Zusammensetzung blieb jedoch stets gleich. Zahlreiche Systeme in der Technik bestehen jedoch aus Mischungen von Stoffen.

Damit bekommen wir einen weiteren Freiheitsgrad, wenn wir Energiewandlungsvorgänge von Systemen mit Stoffmischungen betrachte. Neben den uns bereits bekannten Möglichkeiten, Energieumsätze innerhalb eines Systems durchzuführen, können in Mischungen auch einzelne Stoffe hinzu- oder abgeführt werden. Wir finden solche Vorgänge bspw. beim Trocknen von Feststoffen oder von feuchter Luft.

Neben dem Zu- oder Abführen einzelner Stoffbestandteile aus dem System können Stoffmischungen auch innerhalb des Systems zur Reaktion gebracht werden und sich dadurch in der Zusammensetzung ändern. Auch diese Zusammenhänge werden wir in den kommenden Kapiteln diskutieren.

Bevor eine detaillierte Betrachtung der Massen- und Energieumsätze einzelner Mischungssysteme erfolgen kann, werden wir zunächst die bilanziellen Grundgrößen diskutieren, mit denen Mischungen beschrieben werden können.

9.2. Definitionen

Wir bezeichnen die in einer Mischung beteiligten einheitlichen chemischen Stoffe als **Komponenten**. Dabei können mehrere Komponenten direkt in unmittelbarer Nachbarschaft vorhanden sein. Die Summe aller Komponenten bildet die Mischung. Gibt es innerhalb des Systems mehrere homogene Bereiche, deren physikalische Eigenschaften (z.B. die Dichte, die Zusammensetzung, etc.) sich vom Nachbarbereich unterscheiden, dann sprechen wir von verschiedenen **Phasen**.

Der Begriff der Phase kennen wir bereits aus der Thermodynamik der Einzelstoffe. Hier haben wir gelernt, dass Stoffe in drei Aggregatszuständen vorliegen können, die wir ebenfalls als drei Phasen, also drei Bereiche mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wahrnehmen. Bei Mehrkomponentensystemen können neben Phasen mit unterschiedlichem Aggregatszustand auch Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. Ein Beispiel hierfür wären Öl-Wasser-Emulsionen, bei denen zwei flüssige Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in einem System existieren.

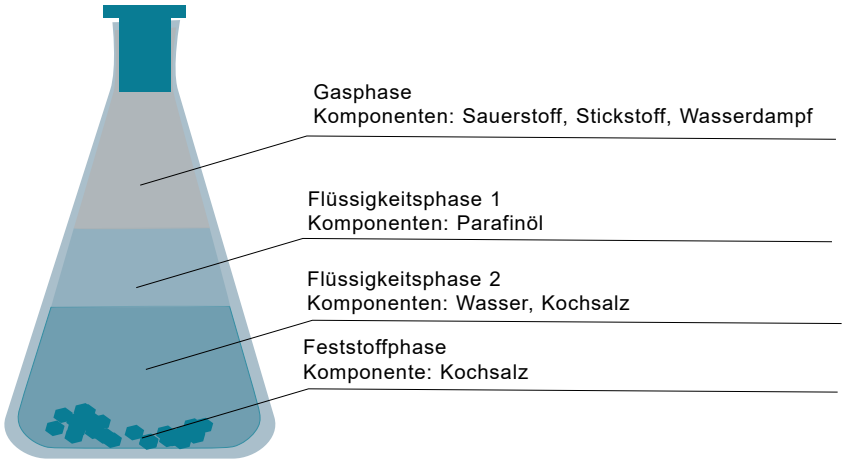


Abbildung 9.1.: Beispiel für Phasen und Komponenten

Zur Beschreibung von Mischungen ist es notwendig, den Anteil einer Komponente im Verhältnis zur Gesamtmenge quantifizieren zu können. Da sich auch die Zusammensetzung in einzelnen Phasen unterscheiden kann, kann sich diese Quantifizierung entweder auf die Gesamtmischung bzw. das Gesamtsystem, jedoch auch auf einzelne Phasen quasi als Teilsysteme beziehen.

Zur Quantifizierung des Komponentenanteils innerhalb eines Systems kommen die folgenden Größen zum Einsatz:

Massenbruch:

$$w_k = \frac{m_k}{m} \tag{9.1}$$

wobei m die Gesamtmasse und m_k die Masse der Komponente k ist.

Daraus folgt:

$$m = \sum_k m_k \tag{9.2}$$

bzw.

$$\sum_k w_k = 1 \tag{9.3}$$

Molenbruch:

$$y_k = \frac{n_k}{n} \tag{9.4}$$

mit n = Gesamtstoffmenge und n_k Stoffmenge der Komponente k.

Daraus folgt:

$$n = \sum_k n_k \tag{9.5}$$

bzw.

$$\sum_k y_k = 1 \tag{9.6}$$

Partialdichte oder Massen-Konzentration:

$$\rho_k = \frac{m_k}{V} \tag{9.7}$$

$$\sum_k \rho_k = \frac{1}{V} \cdot \sum m_k = \frac{m}{V} = \rho \tag{9.8}$$

Volumenanteil

$$r_k = \frac{V_k}{V} \tag{9.9}$$

Der Volumenanteil wird meist als prozentualer Wert angegeben. Da alle Gasteilchen in einer Mischung idealer Gase den gleichen Raum einnehmen, gilt dann:

$$r_k = \frac{V_k}{V} = y_k = \frac{n_k}{n} \tag{9.10}$$

Molare Konzentration

$$c_k = \frac{n_k}{V} \tag{9.11}$$

Die Arbeit mit Konzentrationen oder der Partialdichte bietet sich besonders dann an, wenn das Volumen konstant bleibt. Dies ist z.B. bei chemischen Reaktionen in der Wasserphase oder in anderen Lösungsmittel interessant.

Beladung: Die Variable Beladung ist dann vorteilhaft, wenn sich die Masse der Hauptkomponente nicht verändert (bspw. Beladung der Luft mit Wasser oder einem Lösemittel oder die Beladung eines zu trocknenden Produktes mit Wasser). Es kann sowohl mit molaren wie auch mit Massen-Beladungen gearbeitet werden.

$$W_k = \frac{m_k}{m_{Bezug}} \tag{9.12}$$

$$Y_k = \frac{n_k}{n_{Bezug}} \tag{9.13}$$

Hier gilt für die Gesamtmasse m

$$m = m_{Bezug} + \sum m_k = m_{Bezug} \cdot (1 + \sum W_k) \tag{9.14}$$

Achtung: Wichtige Ausnahme: In der Klimatechnik hat sich für das System Wasser und Luft das Formelzeichen x (ohne Index!) für die massenbezogene Beladung der Luft mit Wasser etabliert. Da

sich dies in der Namensgebung von zahlreichen Diagrammen als Größe etabliert hat, werden wir dies auch so handhaben. Wir halten fest, dass x für die Beladung von trockener Luft mit Wasser bzw. Wasserdampf steht.

$$x = \frac{m_{Wasser}}{m_{Luft}} \tag{9.15}$$

Eine spezielle Form der Beladung ist die sogenannte **Molalität** $\widetilde{Y}$, die wiederum beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen oder Lösungsmittel häufiger Verwendung findet. Die Molalität ist das Verhältnis der Stoffmenge zur Masse an Lösungsmittel.

$$\widetilde{Y}_k = \frac{n_k}{m_{Bezug}} \tag{9.16}$$

Sie ist somit dem Wesen nach eine Beladung und unterscheidet sich dahingehend von der **Molarität** $\widetilde{y}$, bei der wiederum die Stoffmenge auf die Gesamtmasse bezogen wird.

$$\widetilde{y_k} = \frac{n_k}{m} \tag{9.17}$$

Zunächst stehen alle diese Quantifizierungsansätze zur Verfügung und jeder einzelne Ansatz kann zur Lösung eines jeden technischen Problems verwendet werden. Je nach Aufgabe kann es deutlich einfacher sein, einen bestimmten Parameter herauszuziehen.

Da die Masse häufig einfach zu messen ist und außerdem einen direkten Bezug zu allen tabellierten spezifischen thermodynamischen Größen liefert, empfiehlt sich häufig eine massenbasierte Quantifizierung bspw. in Form des Massenbruchs oder der massenbezogenen Beladung.

Eine Ausnahme stellen chemische Reaktionen dar. Hier erhalten wir zunächst über die Reaktionsgleichung eine Verbindung zur Stoffmenge in Mol. Deswegen sind bei der energetischen Beschreibung von Reaktionen häufig die Verwendung von molaren Bezugsgrößen, insbesondere der Molenbruch, hilfreicher.

Auch die im Nenner stehende Bezugsgröße, die für die Größe des Gesamtsystem steht, ist für jede Anwendung mit Bedacht zu wählen. Es vereinfacht die Berechnung, wenn hier eine Größe gewählt wird, die über die zu betrachtenden Zustandsänderungen konstant bleibt. Dies ist häufig die Gesamtmasse.

Allerdings gibt es auch hier andere Beispiele: Bei Trocknungsprozesse verlässt oft Wasser das System. Die Gesamtmasse ändert sich hierdurch, gleich bleibt aber die Trockenmasse. Deswegen wird in solchen System häufig über Beladungen bilanziert.

Bei chemischen Reaktionen in der Wasserphase bleibt oft das Volumen konstant, weshalb in der chemischen Analytik die molare Konzentration als Größe dominiert. In der Gasphase wiederum ist dies schwierig, da schon kleine Druck- oder Temperaturabweichungen das Volumen stark verändern. Hier wird vor allem mit Massen- oder Molenbrüchen gearbeitet.

Alle Größen lassen sich jedoch in einander umrechnen, was im folgenden erläutert wird:

Umrechnungen Wir betrachten zunächst die Umrechnung zwischen Molenbrüche und Massenbrüche. Die Masse m_k einer Einzelkomponente k ist über ihre **Molmasse** M_k mit der Stoffmenge n_k verknüpft.

$$n_k = \frac{m_k}{M_k} \tag{9.18}$$

Daraus ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6 für das Gesamtsystem:

$$M = \frac{m}{n} = \sum_i y_k \cdot M_k = \frac{M_k}{w_k} \cdot y_k \tag{9.19}$$

Hierbei ist M die Molmasse der Mischung.

Auch können wir von Masenbrüchen auf massenbezogene Beladungen umrechnen.

In allgemeiner Form gilt, der Massenbruch ist das Verhältnis der Masse einer Komponente k zur Masse aller Komponenten. Da bei der massenbezogenen Beladung der Bezug immer auf 1 kg Bezugskomponente ausgerichtet ist, nimmt die Bezugskomponente im Nenner den Wert 1 an und wir erhalten:

$$w_k = \frac{W_k}{1 + W_k + \sum_i W_i} \tag{9.20}$$

Hierbei sind i alle weitern im System vorhandenen Komponenten. In einem Zweikomponentensystem entfällt $\sum_i W_i$. Meist gibt es nur eine Komponente 1, die sich während des Prozesses verändert, und eine inerte Komponente, deren Masse stets konstant bleibt (bspw. veränderbare Komponente 1 Wasser und eine fixe Komponente z.B. Trockenmasse). In diesem Fall gilt:

$$w_1 = \frac{W_1}{1 + W_1} \tag{9.21}$$

Analog wäre der gleiche Ansatz für eine molare Beladung zu verwenden:

$$y_1 = \frac{Y_1}{1 + Y_1} \tag{9.22}$$

BEISPIEL: TROCKNUNG EINES FESTSTOFFS – SYSTEM MASSENBRUCH

Ein Kilogramm eines Feststoffs (bestehend aus Wasser und Trockenmasse) wird zum Trocknen an der Luft ausgebreitet. Der Feststoff besitzt zu Beginn einen Wassergehalt (Massenbruch) von $w_{Wasser,1} = 0,5$*, am Ende* $w_{Wasser,2} = 0,2$*. Welche Menge an Wasser wurde abgegeben und welche Gesamtmasse liegt am Ende noch vor?*

Situation am Beginn:

Wassermenge:

$$m_{wasser,1} = w_{wasser,1} \cdot m_{ges,1} = 0,5\,kg$$

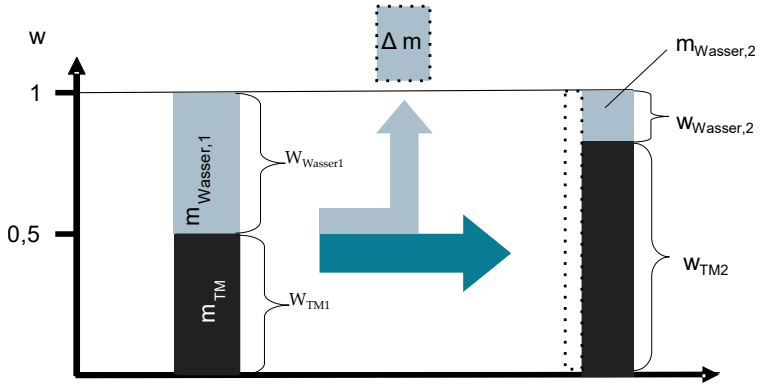


Abbildung 9.2.: Darstellung eines Trocknungsvorgangs im System Massenbrüche

Trockenmasse:

$$m_{TM,1} = (1 - w_{Wasser,1}) \cdot m_{ges,1} = 0,5\,kg$$

Die Trockenmasse kann nicht entweichen, muss also konstant bleiben. Somit gilt:

$$m_{TM,1} = m_{TM,2} = m_{TM} = 0,5\,kg$$

Der Massenbruch an Wasser am Ende beträgt $w_{Wasser,2} = 0,2$. Somit beträgt der Massenbruch für den Feststoff (da die Summe aller Massenbrüche 1 ergeben muss):

$$w_{TM,2} = (1 - w_{Wasser,2}) = 0,8$$

Gemäß der Definition des Massenbruchs ist die Gesamtmasse am Ende somit errechenbar durch:

$$m_{ges,2} = \frac{m_{TM}}{w_{TM,2}} = \frac{0,5\,kg}{0,8} = 0,625\,kg$$

Die abgegebene Wassermenge entspricht dann der Differenz zwischen Anfang und Ende, also

$$\Delta m = 1\,kg – 0,625\,kg = 0,375\,kg$$

. Der Vorgang wird in der Abbildung 9.2 nochmals graphisch veranschaulicht.

BEISPIEL: TROCKNUNG EINES FESTSTOFFS – SYSTEM BELADUNG

Ein Kilogramm eines Feststoffs (bestehend aus Wasser und Trockenmasse) wird zum Trocknen an der Luft ausgebreitet. Der Feststoff besitzt zu Beginn eine Wasserbeladung von $W_{Wasser,1} = 1$*, am Ende* $W_{Wasser,2} = 0,5$*. Welche Menge an Wasser wurde abgegeben und welche Gesamtmasse liegt am Ende noch vor?*

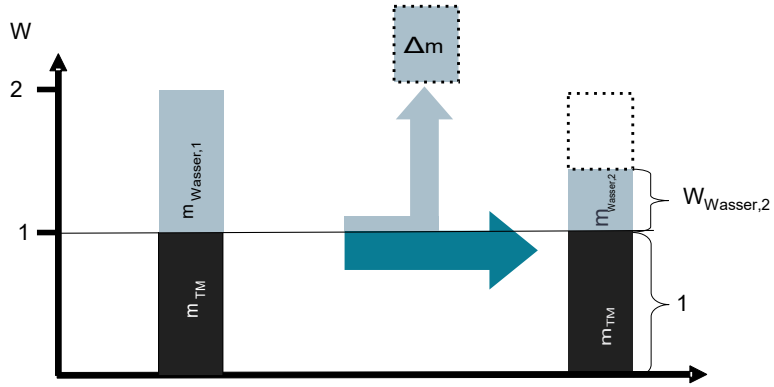


Abbildung 9.3.: Darstellung eines Trocknungsvorgangs im System Massenbrüche

Beim Rechnen mit Beladungen empfiehlt es sich immer, zunächst die nicht veränderbare Stoffmenge (in diesem Fall also die Trockenmasse) zu bestimmen. Bei der Beladung errechnet sich die Gesamtmasse im Fall von zwei Komponenten zu:

$$m_{ges,1} = m_{TM} + m_{Wasser,1} = m_{TM} \cdot (1 + W_{Wasser,1})$$

Aufgelöst nach m_{TM} ergibt sich

$$m_{TM} = \frac{m_{ges,1}}{1 + W_{Wasser}} = \frac{1\,kg}{2} = 0,5\,kg$$

Man erhält somit exakt die gleiche Trockenmasse wie beim vorherigen Beispiel mit dem System Massenbruch.

Mit dem Ergebnis kann unmittelbar die Gesamtmasse am Ende berechnet werden:

$$m_{ges,2} = m_{TM} \cdot (1 + W_{Wasser,2}) = 0,5\,kg \cdot (1 + 0,5) = 0,75\,kg$$

Aus der Differenz kann man sofort ersehen, dass 0,25 kg Wasser verdunstet sein müssen. Im Fall der Beladungsrechnung kann die entfernte Wassermenge jedoch auch über eine einfache Bilanz direkt ermittelt werden. Es gilt.

$$\Delta m_{Wasser} = m_{TM} \cdot (W_{Wasser,1} - W_{Wasser,2}) = 0,5\,kg \cdot (1 - 0,5) = 0,25\,kg$$

Achtung: Diese einfach Bilanzgleichung darf nur im System Beladung aufgestellt werden, da die Bezugsgröße (hier: Trockenmasse) über den Prozess hinweg immer konstant bleibt. Bei Massenbrüchen geht das nicht, da die Bezugsgröße dort die Gesamtmasse ist, die sich über den Prozess hinweg verändert. Auch hier zeigt Abbildung 9.3 die graphische Veranschaulichung.

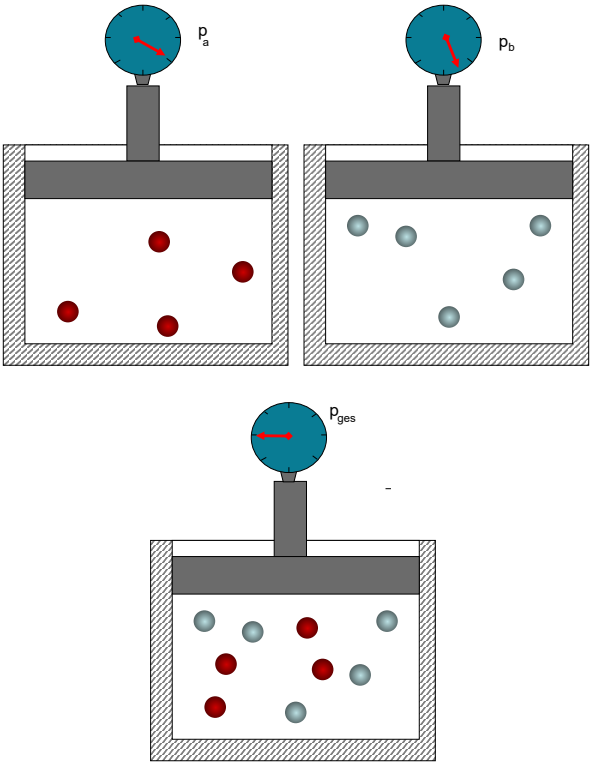


Abbildung 9.4.: Graphische Visualisierung - Gesetz von Dalton

9.3. Mischung von idealen Gasen – Gesetz von Dalton

Die einfachste Form einer Mischung stellt die Mischung von idealen Gasen dar. Das Modell des idealen Gases beruht auf der Annahme, dass keine wechselseitige Beeinflussung (Anziehung / Abstoßung) zu benachbarten Teilchen existiert. Jedes einzelne Teilchen agiert quasi vollkommen unabhängig von den Nachbarteilchen in der Mischung.

Ein Gemisch von idealen Gasen verhält sich ebenfalls wie ein ideales Gas. Dies bedeutet, dass jedem Teilchen in diesem Gemisch das Gesamtvolumen zur Verfügung steht. Gleichsam folgt aus dieser These, dass man für jede Komponente das ideale Gasgesetz aufstellen kann.

$$p_k \cdot V = n_k \cdot R_m \cdot T \tag{9.23}$$

Innerhalb der Mischung übt also jede Komponente einen eigenen Druck aus. Man nennt diesen auch den **Partialdruck** der Komponente k. Wird über alle Partialdrücke summiert, dann erhält man den Gesamtdruck p (**Gesetz von Dalton**). Der Partialdruck errechnet sich somit aus dem Gesamtdruck multipliziert mit dem prozentualen Anteil, den die Teilchen einer Komponente k in der Mischung haben. Der prozentuale Anteil der Teilchen wird durch den Molenbruch wiedergegeben.

$$y_k = \frac{p_k}{p} \tag{9.24}$$

Hierbei ist p der Gesamtdruck und p_k der Partialdruck der Komponente k.

$$\sum_k p_k = p \tag{9.25}$$

Da die einzelnen Komponenten in idealen Gasmischungen vollkommen unabhängig zu betrachten sind, können auch die thermodynamischen Eigenschaften der Gesamtmischung durch Mittelung der Eigenschaften der Einzelkomponenten bestimmt werden. Somit gilt:

$$c_p = \sum_k w_k \cdot c_{p,k} \tag{9.26}$$

$$c_{p,m} = \sum_k y_k \cdot c_{p,m_k} \tag{9.27}$$

$$c_v = \sum_k w_k \cdot c_{v,k} \tag{9.28}$$

$$c_{v,m} = \sum_k y_k \cdot c_{v,m_k} \tag{9.29}$$

$$u = \sum_k w_k \cdot u_k \tag{9.30}$$

$$u_m = \sum_k y_k \cdot u_{m_k} \tag{9.31}$$

$$h = \sum_k w_k \cdot h_k \tag{9.32}$$

$$h_m = \sum_k y_k \cdot h_{m_k} \tag{9.33}$$

Von oben dargestellter Mittelwertbildung gibt es jedoch eine Ausnahme: die Entropie. Da sich ideale Gasmischungen von selbst vermischen, aber nicht spontan entmischen, muss nach dem zweiten Hauptsatz die Entropie der Mischung höher sein als die der Einzelkomponenten.

Dies ist auch tatsächlich so. Der formelmäßige Zusammenhang ergibt sich dadurch, dass zunächst alle Entropien der Einzelkomponenten aufsummiert werden (1. Term in Gleichung 9.34). Damit hätten wir die Entropie ausgerechnet, wenn alle Komponenten nebeneinander beim Druck p in separaten Gefäßen vorliegen würden.

Da die jeweiligen Komponenten in der Mischung aber mit einem reduzierten Druck, nämlich ihrem Partialdruck vorliegen, muss die aus der Druckreduktion resultierende Entropieänderung mit eingerechnet werden. Diese ergibt sich aus Gleichung 4.5 und stellt den zweiten Term in Gleichung 9.34 dar. R_k ist hierbei die spezifische Gaskonstante der jeweiligen Komponente.

$$S = \sum_k m_k \cdot s_k + \sum_k m_k \cdot R_k \cdot ln\frac{p}{p_k} \tag{9.34}$$

Da der Partialdruck stets niedriger ist als der Gesamtdruck, ist der zweite Term positiv. Die Entropie der Mischung ist also tatsächlich höher als die der getrennt vorliegenden Einzelkomponenten. Analog kann die Entropie auch aus den Stoffmengen errechnet werden:

$$S = \sum_k n_k \cdot s_{m_k} + \sum_k n_k \cdot R_m \cdot ln\frac{p}{p_k} \tag{9.35}$$

Fragen **A 9-1**: Überlegen Sie, ob bei folgenden Fragestellungen am sinnvollsten mit Massenbrüchen, Molenbrüchen oder massenbezogenen Beladungen gearbeitet wird:

Berechnung von Rauchgasmengen bei der Verbrennung

Kondensation von Wasser aus der Luft am Wärmetauscher eines Kühlschranks

Bestimmung der Aschemenge bei einem festen Brennstoff

Angabe der Zusammensetzung eines gasförmigen Brennstoffs

A 9-2: Warum sind bei idealen Gasen Volumenanteile und Molenbrüche identisch?

A 9-3: Luft besteht aus:

78,04-Mol-% Stickstoff (Molmasse: 28,0 g/mol)

21,00-Mol-% Sauerstoff (Molmasse 32,0 g/mol)

0,93 Mol-% Argon (Molmasse 39,9 g/mol)

0,03 Mol-% Kohlendioxid (Molmasse 44,0 g/mol)

Bestimmen Sie die mittlere Molmasse der Luft, die Zusammensetzung der Komponenten in Massen-%, die Partialdrücke der Komponenten und die Dichte der Luft bei einer Temperatur von 0°C und einem Druck von 1 bar. Wie hoch ist die massenbezogene Beladung des Stickstoffs mit Sauerstoff und Kohlendioxid?

A 9-4: Sie haben für ein Blockheizkraftwerk Hackschnitzel einzukaufen. Eine Anfrage bei drei verschiedenen Händlern ergibt, dass Ihnen zum gleichen Preis von den Händlern folgende Ware angeboten wird:

Händler 1: 800 kg (als Trockenmasse) Hackschnitzel

Händler 2: 850 kg Hackschnitzel mit einem Wassergehalt (Massenbruch) von 12%

Händler 3: 850 kg Hackschnitzel mit einer Wasserbeladung von 0,1 kg/kg Tr.Masse

Bei welchem Händler erwerben Sie den höchsten Heizwert (unter Annahme, dass der Heizwert der Trockenmasse in allen Fällen identisch ist).

10. Feuchte Luft - Mischung eines idealen Gases mit einem Dampf

10.1. Bedeutung

Nachdem wir uns bereits mit Mischungen von idealen Gasen auseinandergesetzt haben, wollen wir die Betrachtungen auf eine weitere Form von Mischungen in der Gasphase erweitern: die Mischung eines Gases mit einem Dampf. Ein Dampf ist zunächst auch ein gasförmiges Medium. Wir können in der Regel den Dampf, so lange er rein gasförmig im System vorhanden ist, als ideales Gas betrachten, und damit weiterhin die Gesetzmäßigkeiten annehmen, die wir bereits von der Mischung idealer Gase kennen.

Ein Dampf zeichnet sich aber dadurch aus, dass er auch kondensieren kann. In diesem Fall erhalten wir ein zweiphasiges System, das aus einer gasförmigen Phase besteht, die wir häufig mit dem idealen Gasgesetz beschreiben können, und einer flüssigen **Phase**, die den kondensierten Dampf als Flüssigkeit beinhaltet.

Der in der Technik bedeutendste Vertreter dieser Mischungsart ist das System „Feuchte Luft“. Dieses besteht aus Luft als gasförmiger Komponente. Genaugenommen ist natürlich auch die Luft wiederum eine Mischung von Einzelkomponenten, im wesentlichen Stickstoff und Sauerstoff, die jedoch rund um den normalen atmosphärischen Temperatur- und Druckbereich nahezu wie ein ideales Gas agiert, dessen physikalische Eigenschaften aus den gemittelten Einzelwerten der Einzelkomponenten errechnet werden können. Wasser ist die dampfförmige Komponente, die entweder als Wasserdampf, Flüssigkeit oder sogar Eis im System enthalten sein kann.

Da Luft das Medium ist, das sowohl uns ständig umgibt, in dem aber auch die meisten technischen Vorgänge ablaufen, sind sehr viele für uns wichtige Vorgänge durch die Eigenschaften der Luft beeinflusst. Obwohl Wasser prozentual nur einen geringen Anteil an der Luft ausmacht - bei höheren Anteilen fängt es sofort an zu kondensieren -, übt es einen entscheidenden Einfluss aus auf

1. unsere Wahrnehmung des Raumklimas, insbesondere dem Gefühl von Wärme und Kälte
2. meteorologische Vorgänge in der Atmosphäre
3. Temperaturgleichgewichte zwischen Wasserphase/Eis und Luft
4. technische Vorgänge, insbesondere Wärmeübertragung, Kühlung, etc.



Abbildung 10.1.: Physikalische Effekte, bei denen feuchte Luft involviert ist, spielen sowohl in der Natur (Meteorologie) wie auch in der Technik (Kühl- und Kältetechnik) ein große Rolle

Das System **feuchte Luft** spielt somit nicht nur in der Klimatechnik selbst eine Rolle, sondern muss auch dann betrachtet werden, wenn Wärme an die Luft abgeführt oder von ihr entnommen wird oder wenn in einem technischen Prozess Wasser zu entfernen ist, was wir als Trocknung bezeichnen.

Wir werden uns in diesem Kapitel von daher vorwiegend mit dem System „Feuchte Luft“ auseinandersetzen. Neben der Erarbeitung der energetischen Zusammenhänge über Formeln spielt insbesondere auch die Arbeit mit Diagrammen in der Vorhersage bzw. Berechnung von Zustandsänderungen eine große Rolle.

Darüber hinaus sind die am Beispiel „Feuchte Luft“ gezeigten Zusammenhänge auch gültig für alle andere Gas-Dampf-Systeme. Dies gilt insbesondere für viele organische Lösemittel (Methanol, Toluol), die in der Technik eingesetzt werden und vor allem auch in der Umwelttechnik eine große Rolle spielen. Die formelmäßigen Zusammenhängen können auch für derartige Systeme verwendet werden, jedoch sind in diesem Fall die später dargestellten Stoffeigenschaften von Wasser mit denen des entsprechenden Lösemittels zu ersetzen. Die Arbeit mit vorgefertigten Diagrammen spielt im Bereich der Lösemittel eine untergeordnete Bedeutung.

Neben Systemen mit Luft als Gas und Wasser als Dampf gibt es speziell in der Energietechnik auch Systeme, bei denen zwar Wasser weiterhin als Dampf vorhanden ist, jedoch die Luft entweder durch ein anderes Gas ersetzt oder aber in ihrer Zusammensetzung modifiziert ist.

Häufig begegnen uns derartige Fragestellungen bei der Berechnung von Wärmeübertragern, die mit Rauchgas oder Abgasen durchströmt werden. Auch hier ist zu beachten: Die formelmäßigen Zusammenhänge können weiter appliziert werden, jedoch sind die Stoffeigenschaften der Luft mit denen des trockenen Rauchgases zu ersetzen. Vorgefertigte Diagramme, die sich explizit auf „Feuchte Luft“ beziehen, sind nicht mehr oder nur noch mit erheblichen Ungenauigkeiten einzusetzen.

10.2. Komponenten im System „Feuchte Luft“

Feuchte Luft besteht aus den Komponenten „trockene Luft“ und „Wasser“. Die trockene Luft ist zwar auch eine Mischung, wird aber wie bereits oben ausgeführt, quasi wie ein einheitlicher Stoff mit folgenden thermodynamischen Eigenschaften betrachtet:

Trockene Luft:
Molmasse: $M_{tr.L.} = 28,95\ \frac{kg}{kmol}$; spezifische Gaskonstante: $R_{tr.L.} = 0,2872\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$; spezifische Wärmekapazität: $c_{p,tr.L.} = 1,005\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$

Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser sind:
Wasser (allgemein): Molmasse: $M_D = 18,015\ \frac{kg}{kmol}$
Wasserdampf: spezifische Gaskonstante: $R_D = 0,4615\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$; spezifische Wärmekapazität: $c_{p,D} = 1,852\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$; Verdampfungsenthalpie bei 0°C: $\Delta h_v = 2501,6\ \frac{kJ}{kg}$

flüssiges Wasser: spezifische Wärmekapazität $c_w = 4,19\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$ bei 0°C
festes Wasser (Eis): spezifische Wärmekapazität $c_{eis} = 2,04\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$ bei 0°C; Schmelzenthalpie bei 0°C: $\Delta h_s = 333,5\ \frac{kJ}{kg}$

10.3. Verhalten von Gas-Dampf-Gemischen und daraus abgeleitete Definitionen für „Feuchte Luft“

Das Verhalten von Dämpfen bei reinen Stoffen mit nur einer Komponente haben wir bereits ausführlich diskutiert. Bei einem Dampf bestehend aus einem reinen Stoff entscheidet der Systemdruck, ob der Stoff im flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegt. Liegt der Druck unterhalb des zur Temperatur gehörenden Dampfdruckes, den wir aus der Dampfdruckkurve ermitteln können, dann ist der Stoff im Gleichgewichtszustand vollständig gasförmig. Ist der Druck höher als der Dampfdruck, wird er im Gleichgewicht als Flüssigkeit vorliegen.

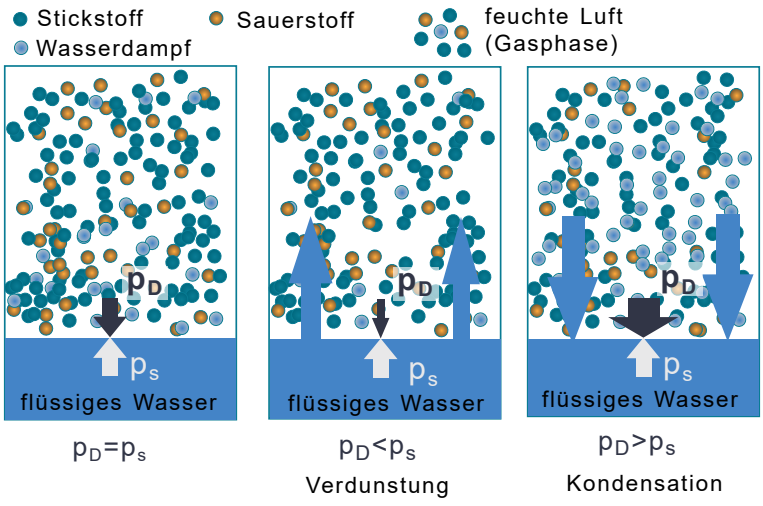


Abbildung 10.2.: Graphische Darstellung von Dampfdrucksituationen bei feuchter Luft

Liegt ein Dampf als Flüssigkeit und als Komponente in einer Mischung idealer Gase vor, dann kontrolliert der Partialdruck des Dampfes in der Gasmischung den Gleichgewichtszustand. Vergleichbar zum reinen Stoff, wird die Flüssigkeit zunehmend verdampfen, wenn der vorherrschende Partialdruck des Dampfes in der Gasphase kleiner als der zur Systemtemperatur passende Dampfdruck des reinen Stoffes ist. Überschreitet der Partialdruck den Dampfdruck des reinen Stoffes, dann kommt es zur Kondensation. Ist der Partialdruck des Dampfes identisch mit dem zur Temperatur passenden Dampfdruck des reinen Stoffes, dann ist der Dampf in der Gasphase mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht.

Im Gegensatz zum reinen Stoff, der in die Gasphase verdampft, bezeichnen wir das Entweichen der Flüssigkeit in eine Gasmischung als **Verdunstung**.

Dies kann man auch aus Sicht der Gasphase ausdrücken: Ist der Partialdruck des Dampfes in der Gasphase kleiner als der Dampfdruck des reinen Stoffes, dann kann noch mehr Dampf in der Gasphase aufgenommen werden. Entsprechend kann man formulieren: Das Gas ist untersättigt. Ist der Partialdruck größer als der Dampfdruck spricht man von einem übersättigten Zustand, der durch eine teilweise Kondensation sich in Richtung Gleichgewichtszustand bewegen wird. Der Partialdruck, der dem Dampfdruck entspricht, kann man auch als Partialdruck an der Sättigungsgrenze oder Sättigungspartialdruck p_s bezeichnen. Dieser ist durch den zur Temperatur T passenden Dampfdruck des reinen Stoffes definiert.

Ganz allgemein lässt sich somit festhalten:

In einer Mischung aus einem Dampf mit weiteren gasförmigen Komponenten hat der Dampf in der Gasphase einen Partialdruck p_D. Den Gesamtdruck im System bezeichnen wir als p_0. Das Verhältnis

$$\varphi = \frac{p_D}{p_s(T)} \tag{10.1}$$

vom Partialdruck zum Sättigungspartialdruck wird als **relative Feuchte** bezeichnet. Bei einer relativen Feuchte von 1 bzw. 100% ist das System im Gleichgewicht. Ein Wert unter 1 bedeutet, dass die Gasphase mehr Dampf aufnehmen kann. Ein Wert größer 1 wird zur unmittelbaren Kondensation führen, bis der Wert von 1 wieder erreicht wird.

Wir wollen uns jetzt und im Folgenden wieder ausschließlich dem System „Feuchte Luft“ zuwenden. p_D ist hier der Wasserdampfpartialdruck, $p_s(T)$ der zur Temperatur passende Dampfdruck von Wasser gemäß Dampfdrucktabelle und p_0 der messbare Luftdruck. Gemäß Gleichung 9.25 muss die Summe aller Partialdrücke den Gesamtdruck in der Gasphase ergeben. Da wir die trockene Luft als eine einheitliche und einzige weitere Komponente zum Wasserdampf betrachten, gilt für den Partialdruck der Luft $p_{tr.L.}$

$$p_{tr.L.} = p_0 - p_D \tag{10.2}$$

Die relative Feuchte gibt uns direkt an, wie weit wir von der Sättigung entfernt sind. Damit erhalten wir eine sofortige Information, ob die Luft noch Wasser aufnehmen kann oder nicht. Für viele

energetische Berechnungen ist jedoch erforderlich, dass wir wissen, wie viel Wasser absolut gesehen in der Luft ist. Man spricht in diesem Fall auch von einer absoluten Feuchte.

Die relative Feuchte verändert sich bei einer konstanten Wassermenge in der Luft, sobald sich die Temperatur verändert, da dies zu einer Verschiebung des Dampfdrucks und damit zu einer Änderung des Nenners in Gleichung 10.1 führt. Die absolute Feuchte bleibt konstant, so lange kein Stoff aus dem System zu- oder abgeführt wird.

In der Gasphase korreliert der Partialdruck direkt mit dem Molenbruch, da annähernd ideales Gasverhalten vorausgesetzt und damit das Gesetz von Dalton angesetzt werden kann. Somit kann der Molenbruch von Wasserdampf aus dem Verhältnis von Wasserdampfpartialdruck zum Gesamtdruck berechnet werden und man erhält:

$$y_D = \frac{p_D}{p_0} \tag{10.3}$$

Der Molenbruch an Wasserdampf beschreibt den Feuchteanteil als absolute also nicht temperaturabhängige Größe.

Im praktischen Gebrauch ist es jedoch einfacher mit Massen anstatt mit Stoffmengen zu agieren. Da außerdem in technischen Prozessen die Menge an trockener Luft meist konstant bleibt, während Wasser häufig zu- oder abgeführt wird, definiert man beim System „Feuchte Luft“ die absolute Feuchte als massenbezogene Beladung der Luft mit Wasser. Diese ist definiert durch:

$$x = \frac{m_D}{m_{tr.L.}} \left[\frac{kg\,Wasser}{kg\,tr.Luft}\right] \tag{10.4}$$

Das Formelzeichen x für die absolute Feuchte ist in der Klimatechnik weit verbreitet und hat sich insbesondere auch in der Namensgebung für einige Diagramme, die wir später benutzen werden, etabliert. Abweichend von Beladungen im allgemeinen Sinne, die wir in diesem Buch mit W bezeichnen, steht x somit immer für eine Beladung von trockener Luft mit Wasser und wir bezeichnen diese Größe einheitlich als **Wassergehalt** oder **absolute Feuchte**.

Achtung: Die Begrifflichkeit „Gehalt“ kann auch für Massenbrüche, Molenbrüche, etc. verwendet werden. Im Zweifelsfall ist bei derartigen Angaben in der Literatur stets zu prüfen, wie diese Größe bei Zahlenwertangaben tatsächlich definiert ist.

Messtechnisch erfasst werden in der Regel der Wasserdampfpartialdruck bzw. die relative Feuchte. Zur Berechnung der absoluten Feuchte ist eine Umrechnung erforderlich. Diese kann aus der Definition der absoluten Feuchte erfolgen, wenn man die jeweiligen Massen in der Luftphase mittels des idealen Gasgesetzes eliminiert. Man erhält:

$$x = \frac{m_D}{m_{tr.L.}} = \frac{\frac{V \cdot p_D}{R_D \cdot T}}{\frac{V \cdot (p_0 - p_D)}{R_{tr.L.} \cdot T}} = \frac{R_{tr.L.} \cdot p_D}{R_D \cdot (p_0 - p_D)} \tag{10.5}$$

Teilt man nun jeden Druck durch den zur Temperatur gehörenden Sättigungspartialdruck und ersetzt das Verhältnis der spezifischen Gaskonstanten durch den resultierenden Faktor 0,6222 ergibt sich:

$$x = \frac{0,6222 \cdot \varphi}{\frac{p_0}{p_s(T)} - \varphi} \tag{10.6}$$

Man erkennt, dass eine Umrechnung nur dann möglich ist, wenn wir den Sättigungspartialdruck bei der entsprechenden Temperatur kennen. Dieser kann entweder Dampfdrucktabellen entnommen werden oder über Näherungsformeln bestimmt werden.

Nach [5] kann für die Sublimationsdruckkurve (Druck in Pa) von -20°C bis zum kritischen Punkt der Zusammenhang

$$p_s = 611 \cdot exp(-4,909965 \cdot 10^{-4} + 0,08183197 \cdot \vartheta - 5,552967 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta^2$$

$$-2,228376 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta^3 - 6,211808 \cdot 10^{-7} \cdot \vartheta^4 \tag{10.7}$$

verwendet werden. Ebenso kann nach [5] für die Dampfdruckkurve (in Pa) bis 100°C folgende Approximation gewählt werden:

$$p_s = 611 \cdot exp(-1,91275 \cdot 10^{-4} + 0,07258 \cdot \vartheta - 2,939 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta^2$$

$$+9,841 \cdot 10^{-7} \cdot \vartheta^3 - 1,92 \cdot 10^{-9} \cdot \vartheta^4 \tag{10.8}$$

Zu beachten ist, dass hierbei direkt die Temperatur ϑ in °C einzusetzen ist.

Zur Berechnung von Dampfdrücken aus der absoluten Feuchte kann Gleichung 10.5 nach den Dampfdrücken aufgelöst werden und man erhält:

$$p_D = \frac{x}{0,6222 + x} \cdot p_0 \tag{10.9}$$

$$p_{tr.L.} = \frac{0,6222}{0,6222 + x} \cdot p_0 \tag{10.10}$$

Als weitere relative Größe könnte man auch die absolute Feuchte ins Verhältnis zur absoluten Feuchte an der Sättigungsgrenze setzen. Man bezeichnet diese Größe auch als den **Feuchtegrad ψ:**

$$\psi = \frac{x}{x_s(T)} \tag{10.11}$$

Der Feuchtegrad wird eher seltener verwendet, da Geräte, die die Feuchte anzeigen, in der Regel auf Partialdruckmessungen basieren. Bildet man das Verhältnis von Feuchtegrad und relativer Feuchte

und ersetzt im Feuchtegrad die entsprechenden absoluten Feuchten durch Gleichung 10.5 so erhält man:

$$\frac{\psi}{\varphi} = \frac{p_0 - p_s}{p_0 - p_D} \approx 1$$

Bei normalen Raum- und Umgebungstemperaturen sind die Dampfdrücke ebenso wie die Sättigungsdrücke im Vergleich zum Umgebungsdruck eher klein. Wir erhalten also einen Wert nahe bei 1, so dass die relative Feuchte und der Feuchtegrad nahezu identisch sind. Wir erhalten also keine wesentliche neue Information bei Verwendung des Feuchtegrades. Bei höheren Temperaturen oder im Vakuumbereich ergeben sich jedoch größere Differenzen.

10.4. Massenbilanzen im System „Feuchte Luft“

In der Klima-, Energie- und Kältetechnik haben wir es häufig mit der Aufgabe zu tun, die für einen technischen Prozess notwendigen Luftmengen zu bestimmen. Hierbei müssen wir hauptsächlich Luftmassen bzw. Luftvolumina bzw. Luftmassenströme oder -volumenströme bestimmen. Generell gilt: Dies Gesamtmasse an Luft setzt sich zusammen aus der Masse an trockener Luft zuzüglich der Masse an vorhandenem Wasser:

$$m_L = m_{tr.L.} + m_w \tag{10.12}$$

Dies gilt in analoger Weise auch für Massenströme:

$$\dot{m}_L = \dot{m}_{tr.L.} + \dot{m}_w \tag{10.13}$$

Unter Verwendung von Gleichung 10.4 gilt weiterhin:

$$m_L = m_{tr.L.}(1 + x) \tag{10.14}$$

bzw:

$$\dot{m}_L = \dot{m}_{tr.L.}(1 + x) \tag{10.15}$$

Zur Erinnerung: Die absolute Feuchte basiert auf dem System Beladung. Wir haben es also immer mit 1 kg Luft zuzüglich x kg Wasser zu tun. Auch wenn die absolute Feuchte eine dimensionslose Größe ist, hilft es dem Verständnis, wenn wir die Einheiten bei Berechnungen mitführen. Es gilt

$$m_L\,[kg\,Luft] = m_{tr.L.}\,[kg\,tr.\,Luft]\left(\frac{1\,kg\,tr.\,Luft}{kg\,tr.\,Luft} + \frac{x\,kg\,Wasser}{kg\,tr.\,Luft}\right)$$

Häufig müssen Massenströme auch in Volumenströme konvertiert werden. Für die reine Gasphase kann hierzu das ideale Gasgesetz verwendet werden. Gemessen wird immer das gesamte Volumen bzw. der Volumenstrom der Luft.

Im idealen Gasgesetz ist die gemittelte spezifische Gaskonstante von

$$R_L = \frac{R_{tr.L.} + x \cdot R_D}{1 + x} \tag{10.16}$$

anzusetzen. Die Korrektur von $1+x$ im Nenner ist notwendig, da sich die Dichte auf die Gesamtmasse m_L und nicht die Masse an trockener Luft $m_{tr.L.}$ beziehen soll.

Damit ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz die Dichte zu:

$$\rho = \frac{p}{R_L \cdot T} = \frac{1 + x}{R_{tr.L.} + x \cdot R_D} \cdot \frac{p}{T} = \frac{1 + x}{R_{tr.L.}(1 + x \cdot 1,61)} \cdot \frac{p}{T} \tag{10.17}$$

Die Dichte von feuchter Luft sinkt mit zunehmendem Wasseranteil, da die absolute Feuchte x im Nenner mit 1,61 zu multiplizieren ist. Dies ist auch dadurch zu erklären, dass Wasser eine kleinere Molmasse als Stickstoff bzw. Sauerstoff hat. Da alle Teilchen das gleiche Volumen einnehmen, ist Luft mit hohem Wasseranteil leichter.

Das Volumen bzw. der Volumenstrom kann mittels Dichte berechnet werden zu:

$$V = \frac{m_L\,[kg\,Luft]}{\rho\,\left[\frac{kg\,Luft}{m^3}\right]}\ bzw.\ \dot{V} = \frac{\dot{m}_L\,\left[\frac{kg\,Luft}{s}\right]}{\rho\,\left[\frac{kg\,Luft}{m^3}\right]} \tag{10.18}$$

In manchen Diagrammen wird auch das spezifische Volumen bezogen auf die trockene Luft angegeben. In diesem Fall gilt:

$$V = v\left[\frac{m^3}{kg\,tr.\,Luft}\right] \cdot m_{tr.L.}\,[kg\,tr.\,Luft] \tag{10.19}$$

10.5. Enthalpie von feuchter Luft

Energiebilanzen gemäß dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik basieren immer auf Änderungen bzw. Differenzen in Energiemengen. Eine absolute Bestimmung des Energieinhalts eines System lässt die Thermodynamik nicht zu. Damit wir auch hier jedoch Energiewerte in Tabellen und Diagrammen hinterlegen können, benötigen wir wieder eine Normierung oder einen Startpunkt, von dem aus dann alle Berechnungen durchgeführt werden können.

Im System „Feuchter Luft“ hat man sich auf die Konvention geeinigt, dass die Enthalpie von trockener Luft und flüssigem Wasser bei 0°C zu 0 gesetzt wird.

Wann immer wir also flüssiges Wasser oder trockene Luft von 0°C dem System hinzufügen, ändert sich die Enthalpie nicht. Gasförmiges Wasser und Luft bzw. flüssiges Wasser mit höheren Temperaturen haben eine entsprechend höhere Enthalpie. Geben wir diese dem System zu, dann steigt die

Gesamtenthalpie. Luft unter 0°C oder Eis haben eine niedrigere Enthalpie und müssen entsprechen negativ bilanziert werden, wenn wir diese dem System hinzufügen.

Die Enthalpie von 1 kg ungesättigter Luft berechnet sich dann aus der Enthalpie der Luft (Faktor 1 da System Beladung) zuzüglich x mal der Enthalpie des Wassers.

Da bei ungesättigter Luft das Wasser ausschließlich gasförmig vorliegt, setzt sich dessen Enthalpie zusammen aus der Verdampfungsenthalpie bei 0°C plus der Enthalpie, die notwendig ist, um den Dampf von 0°C auf die vorliegende Temperatur zu erwärmen.

Bei übersättigter Luft gilt bis zum Wassergehalt der Sättigungsgrenze zunächst das gleiche. Das Wasser, das aber über die Sättigungsgrenze hinaus vorhanden ist, liegt als flüssiges Wasser vor. Somit erhöht sich bei diesem Wasser die Enthalpie nicht mehr um die Verdampfungsenthalpie sondern nur noch um den Enthalpiewert, der notwendig ist, um das Wasser von 0°C auf die vorliegende Temperatur zu erwärmen. Tritt in der Luft Eisbildung auf, dann ist der Enthalpiewert des als Eis vorliegenden Wassers um die Schmelzenthalpie zu reduzieren, da gemäß Normierung flüssiges(!) Wasser die Enthalpie 0 hat. Eis hat somit eine um die Schmelzenthalpie reduzierte Enthalpie.

Man verdeutlicht sich die Abhängigkeiten am besten beim Betrachten eines Diagramms, bei dem die Enthalpie über der absoluten Feuchte aufgetragen ist (siehe Abbildung 10.3). Wir überlegen uns nun, wie der Verlauf der Isothermen aussehen würde.

Wir beginnen mit der Isotherme bei 0°C. Trockene Luft mit x=0 hätte gemäß der Normierung eine Enthalpie von 0. Der Startpunkt der Isothermen liegt also am Ursprung. Geben wir jetzt etwas Wasser hinzu, dann wird dieses im gasförmigen Zustand vorliegen, da die Luft zunächst ungesättigt ist. Gasförmiges Wasser besitzt gegenüber flüssigem Wasser (Enthalpie 0) eine um die Verdampfungsenthalpie Δh_v höhere Enthalpie. Die Enthalpie steigt also mit jeder Wasserzugabe um die Menge

$$h_x(0°\text{C, ungesättigt}) = x \cdot \Delta h_v$$

Dies geht jedoch nur so lange, bis wir die Sättigungskurve erreichen. Die Luft kann jetzt kein weiteres gasförmiges Wasser mehr aufnehmen. Wir bewegen uns nun in das Nebel- oder Kondensationsgebiet hinein. Alles jetzt noch zu-dosierte Wasser bleibt flüssig. Da flüssiges Wasser vereinbarungsgemäß die Enthalpie 0 hat, ändert sich die Gesamtenthalpie nicht mehr und wir bewegen uns auf einer waagrechten Linie weiter. Die Enthalpie bleibt ab diesem Zeitpunkt konstant bei:

$$h_x(0°\text{C, gesättigt}) = x_s(0°\text{C}) \cdot \Delta h_v$$

Anstatt flüssigem Wasser könnten wir am Sättigungspunkt auch Eis zugegeben. Dieses hat eine um die Schmelzenthalpie Δh_s verringerte Enthalpie. Damit sinkt die Enthalpie proportional mit jeder Menge an Eis, die wir zugegeben haben, gemäß:

$$h_x(0°\text{C, gesättigt mit Eis}) = x_s \cdot (\Delta h_v) - (x - x_s) \cdot (\Delta h_s)$$

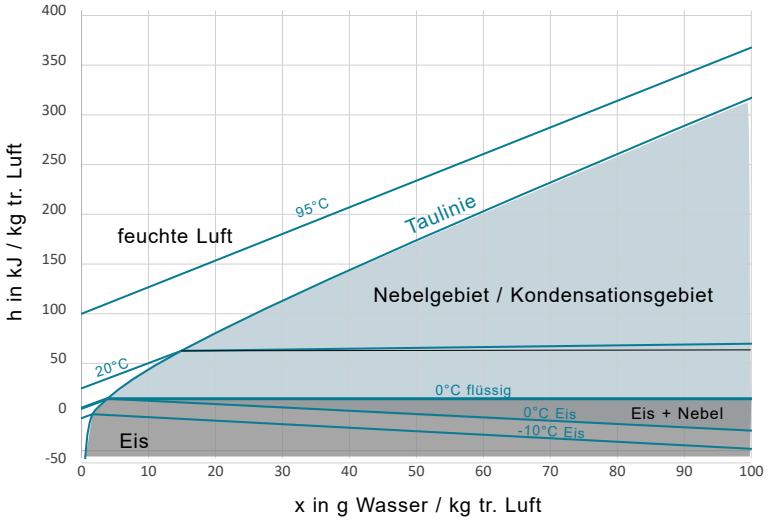


Abbildung 10.3.: Enthalpie in Abhängigkeit der absoluten Feuchte - Grundform des h-x Diagramms

Zu beachten ist: So lange wir nicht gesättigt sind, ist das Wasser gasförmig. Dies gilt unabhängig davon, ob wir später Eis oder flüssiges Wasser vorliegen haben. Nur die über die Sättigung hinausgehende Menge an Wasser $(x - x_s)$ kann als Eis vorliegen. Diese Linie wird auch als Eisisotherme bezeichnet. Das Gebiet dazwischen wäre ein Drei-Phasen-Gebiet, bei dem Eis, flüssiges Wasser und feuchte Luft gleichzeitig vorhanden sind.

Betrachten wir nun einen Zustand bei einer höheren Temperatur.

Trockene Luft hat bei einer höheren Temperatur ein um den Faktor $c_{p,tr.L.} \cdot \vartheta$ höhere Enthalpiemenge. Da die Enthalpie von trockener Luft sehr nahe bei 1 $\frac{kJ}{kg \cdot K}$ und wir im System „Feuchte Luft“ immer von 1 kg trockener Luft ausgehen, startet die Isotherme bei der Enthalpiemenge in KJ, die der Temperatur der Isothermen in °C entspricht.

An dieser Stelle noch ein Hinweis zum Umgang mit den Temperatur-Einheiten. Wir haben uns bisher daran gehalten, dass in Gleichungen stehende, einzelne Temperaturen in der Thermodynamik in Kelvin eingegeben werden müssen, da nur diese Temperaturskalierung die absolute Temperatur wiedergibt. Bei Temperaturdifferenzen entspricht die Kelvin-Skala der Celsius-Skala. Wenn wir in den nachfolgenden Formeln Temperaturen einsetzen, so bezeichnen diese im Prinzip eine Temperaturdifferenz von der tatsächlichen Temperatur zur Normierungstemperatur. Da die Normierungstemperatur 0°C ist, ist dies exakt der Zahlenwert der Temperatur gemäß der Celsius-Skala.

Physikalisch gesehen ist es jedoch eine Temperaturdifferenz die auch in Kelvin angegeben werden könnte. Um deutlich zu machen, dass der Zahlenwert ausschließlich in Celsius anzugeben ist, verwenden wir hier das Formelzeichen ϑ anstatt T als Temperatursymbol. Beim Überprüfen der Einheiten darf in diesem Fall °C gegen K im Nenner der spezifischen Wärmekapazität gekürzt werden, da wir es tatsächlich mit einer Temperaturdifferenz zu tun haben.

Kommen wir zurück zum Isothermenverlauf bei höheren Temperaturen. Wir starten, wie bereits ausgeführt, an dem Punkt in KJ der der Temperatur in °C entspricht, da die trockene Luft bereits

eine höhere Enthalpie hat. Geben wir nun Wasser ebenfalls mit der höheren Enthalpie zu, so liegt dieses zunächst im ungesättigten Bereich auch wiederum als Dampf vor. Die Enthalpie des Dampfes ist um die Verdampfungsenthalpie bei 0°C sowie um die Enthalpiedifferenz zwischen 0°C und der Isothermentemperatur höher als die Enthalpie von flüssigem Wasser bei 0°C. Wir müssen also zur Enthalpieberechnung für jedes Kilogramm Wasser, das wir dem System hinzufügen, zusätzlich zur Verdampfungsenthalpie Δh_v den Wert $c_{p,D} \cdot \vartheta$ hinzuaddieren und erhalten für die Isotherme im ungesättigte Luft insgesamt:

$$h_x(\vartheta) = c_{p,tr.L.} \cdot \vartheta + x \cdot (c_{p,D} \cdot \vartheta + \Delta h_v) \tag{10.20}$$

Die Steigung der Isothermen wird also mit zunehmender Temperatur etwas größer, auch wenn dies auf Grund des großen Wertes bei der Verdampfungsenthalpie im Diagramm nur schwer erkennbar ist. Bei Temperaturen unter 0°C funktioniert die Formel in gleicher Weise, wenn die dann negative Temperatur in °C eingesetzt wird.

Nach Überschreiten der Sättigungslinie erfolgt eine weitere Wasserzugabe als flüssiges Wasser, allerdings auch hier wiederum auf Isothermentemperatur und nicht bei 0°C. Flüssiges Wasser bei der Temperatur ϑ hat eine um den Wert $c_w \cdot \vartheta$ höhere spezifische Enthalpie als bei 0°C. Diese bewirkt einen leichten Anstieg der Enthalpie bei Isothermen über 0°C auch im Nebelgebiet.

Allgemein gilt für die Luft im Nebelgebiet (kein Eis):

$$h_x(\vartheta) = c_{p,tr.L} \cdot \vartheta + x_s \cdot (c_{p,D} \cdot \vartheta + \triangle h_v) + (x - x_s) \cdot c_w \cdot \vartheta \tag{10.21}$$

Bei Temperaturen unter 0°C gelten im übersättigten Gebiet die bereits bei der Eisisothermen für 0°C erläuterten Zusammenhänge. Zusätzlich ist bei tieferen Temperaturen als 0°C zu berücksichtigen, dass die Enthalpie des Eises noch weiter im Negativen liegt, was durch Einfügen des Ausdrucks $c_{eis} \cdot \vartheta$ entsprechend berücksichtigt wird. Wir erhalten dann für Isothermen im Eisgebiet:

$$h_x(\vartheta) = c_{p,tr.L} \cdot \vartheta + x_s \cdot (c_{p,D.} \cdot \vartheta + \Delta h_v) - (x - x_s) \cdot (\Delta h_s - c_{eis} \cdot \vartheta) \tag{10.22}$$

10.6. Mollier oder h,x-Diagramm

Die Arbeit mit Diagrammen in der Thermodynamik hat den Vorteil, dass sehr schnell oftmals in mehreren komplexen Formeln hinterlegte Zusammenhänge einfach erfasst werden können. Die entsprechende Zahlenwerte für weitere Berechnungen können ebenso schnell und einfach aus den Diagrammen ausgelesen werden.

Das in Abbildung 10.3 gezeigte Diagramm würde prinzipiell den Zweck erfüllen, bei bekannter Feuchte und Temperatur Enthalpiewerte zu liefern. Es stellt quasi eine Grundform des h,x-Diagramms dar, die hin und wieder auch in der Literatur Verwendung findet.

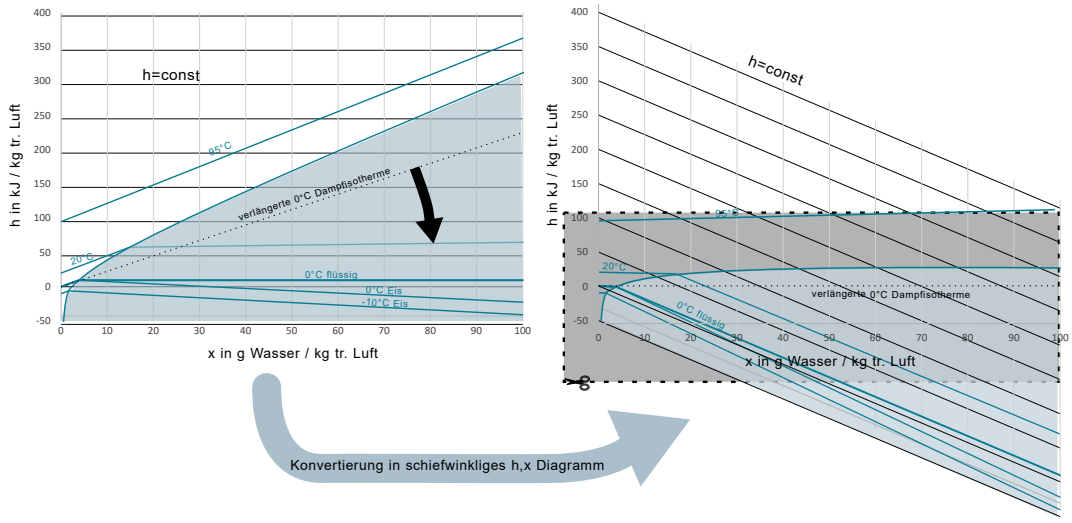


Abbildung 10.4.: h,x-Diagramm: Grundsätzlicher Aufbau

Die Darstellungsvariante hat jedoch einen Nachteil. Wie dem Diagramm in Abbildung 10.3 unmittelbar zu entnehmen ist, nimmt die Fläche des Nebelgebiets einen sehr großen Bereich des Diagramms ein. Dieser Teil des Diagramms ist jedoch für die praktisch Anwendung relativ uninteressant. In der Klima-, Haus-, Energie- und Verfahrenstechnik interessiert man sich vorwiegend für die Vorgänge in der feuchten Luft selbst und weniger für die kondensierte Wasserphase.

Es wurde von daher eine alternative Darstellungsvariante gesucht, bei der auf der gleichen Fläche mehr Informationen über die feuchte Luft dargestellt werden können. Mollier hat hierzu eine schiefwinklige Variante des h,x-Diagramms vorgeschlagen. Bei dieser Variante wird von jedem Enthalpiewert der Wert der Enthalpie der 0°C-Dampfisotherme, die ggf. ins Nebelgebiet verlängert werden muss, abgezogen. Die Vorgehensweise zeigt Abbildung 10.4.

Wir bewegen also die verlängerte Dampfisotherme gemäß dem schwarzen Pfeil in Abbildung 10.4 und führen jeden weiteren Punkt im Diagramm synchron dieser Auslenkung nach. Das Diagramm wird somit vertikal geschert und man bekommt den im rechten Teil von Abbildung 10.4 gezeigten Diagrammverlauf. Man kann nun alle wesentlichen Informationen des linken Gesamtdiagramm in den grau hinterlegten Bereich des rechten Diagramms packen und nutzt damit die Fläche deutlich besser aus.

Diese Darstellungsart wird auch als schiefwinkliges h-x-Diagramm bezeichnet. Sie ist eine in der Klima-, Luft-, Haus- und Verfahrenstechnik weit verbreitete Darstellungsform, auf die wir uns im Folgenden konzentrieren werden. Wenn wir im Folgenden von einem h,x-Diagramm oder Mollier-Diagramm reden, so wollen wir darunter ausschließlich diese schiefwinklige Darstellungsform verstehen.

Im Mollier-Diagramm wird auf der x-Achse der Wassergehalt, auf der y-Achse die Temperatur und gleichsam die Enthalpie dargestellt. Da die spezifische Wärmekapazität von reiner Luft, wie bereits ausgeführt wurde, sehr nahe bei 1 $\frac{KJ}{kgK}$ liegt, sind die Werte der Temperatur in °C und der Enthalpie für reine trockene Luft identisch und können an einer Skala dargestellt werden.

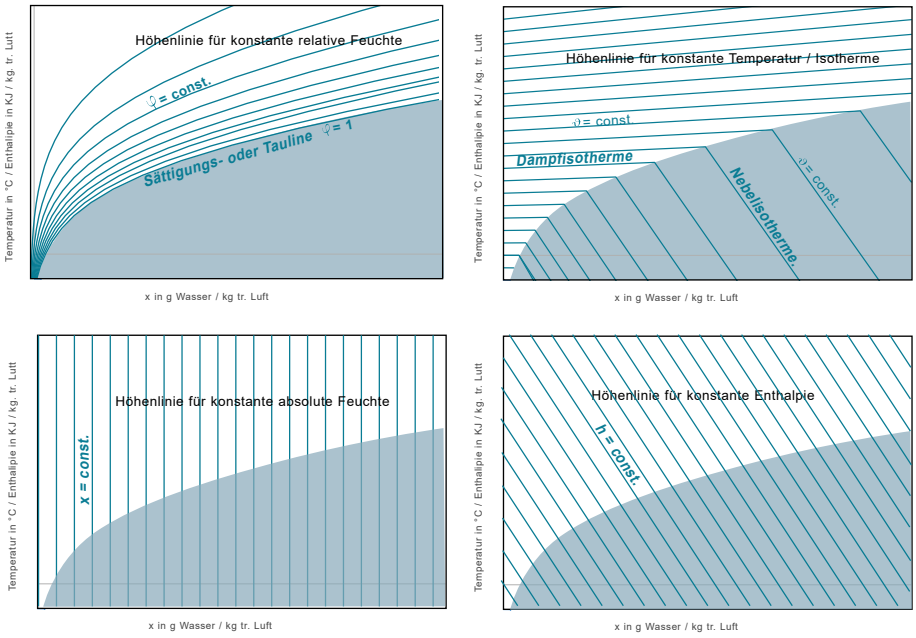


Abbildung 10.5.: Höhenlinien im h,x-Diagramm

Wichtig ist jedoch: In den uns bekannten Diagrammen konnten wir bislang einen Wert immer dadurch ermitteln, dass wir von einem bekannten Zahlenwert auf der x-Achse auf eine dargestellte Funktion fuhren und von dort dann waagrecht an der y-Achse den zur Funktion passenden Zahlwert ablesen konnten.

Im h,x-Diagramm funktioniert dies so nicht: Da die Enthalpie schiefwinklig dargestellt ist, muss man immer der entsprechenden Enthalpie-Höhenlinie nachfahren, um einen Enthalpiewert zu ermitteln. Dies gilt in analoger Weise für Temperaturen und Temperaturhöhenlinien. Der Umgang mit dem Diagramm erfordert insofern etwas Übung und es erleichtert den Umgang mit den Diagramm, wenn man sich den grundsätzlichen Höhenlinienverlauf aller Variablen eingeprägt hat (siehe hierzu auch Abbildung 10.5)

Im h-x-Diagarmm können folgende Größen abgelesen werden: Absolute Feuchte x direkt auf der x-Achse (Abbildung 10.5, unten links), Temperatur auf der y-Achse (waagrechte bzw. leicht nach oben verlaufende Linien die im Sättigungsgebiet nach unten abknicken, Abbildung 10.5 oben rechts), Enthalpie (schräge Linien nach unten, Abbildung 10.5, unten rechts) und die relative Feuchte (Abbildung 10.5, oben links).

Daneben werden oft noch Zusatzinformationen abgedruckt. Häufig findet man die Dichte oder das spezifische Volumen als zusätzliche Kurvenschar. Manchmal werden auch auf der x-Achse (z.B. Sekundärachse oben) andere Informationen über den Wassergehalt dargestellt, z.B. der Wasserdampfpartialdruck.

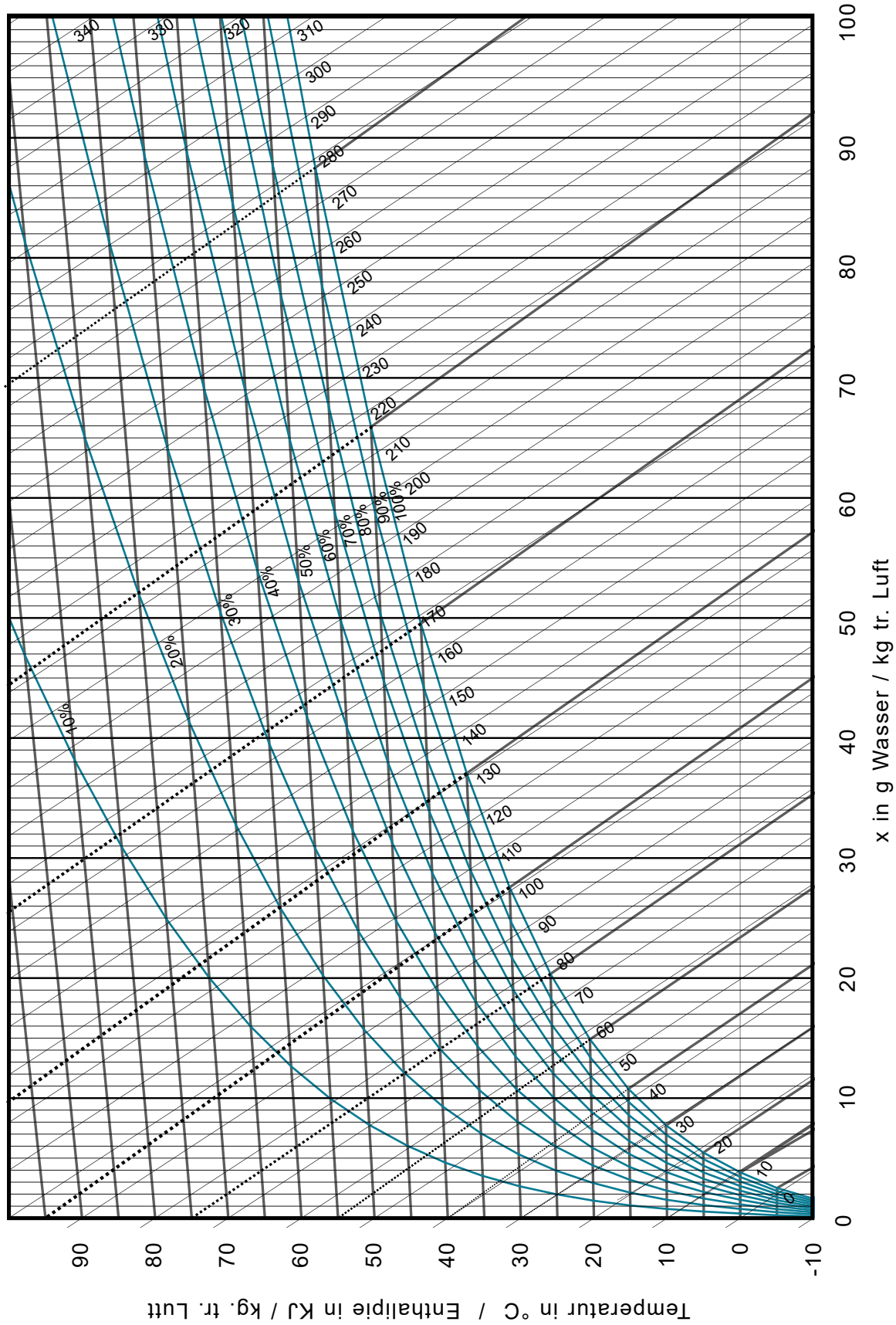


Abbildung 10.6.: h,x-Diagramm: Beispiel (p_0=1 bar)

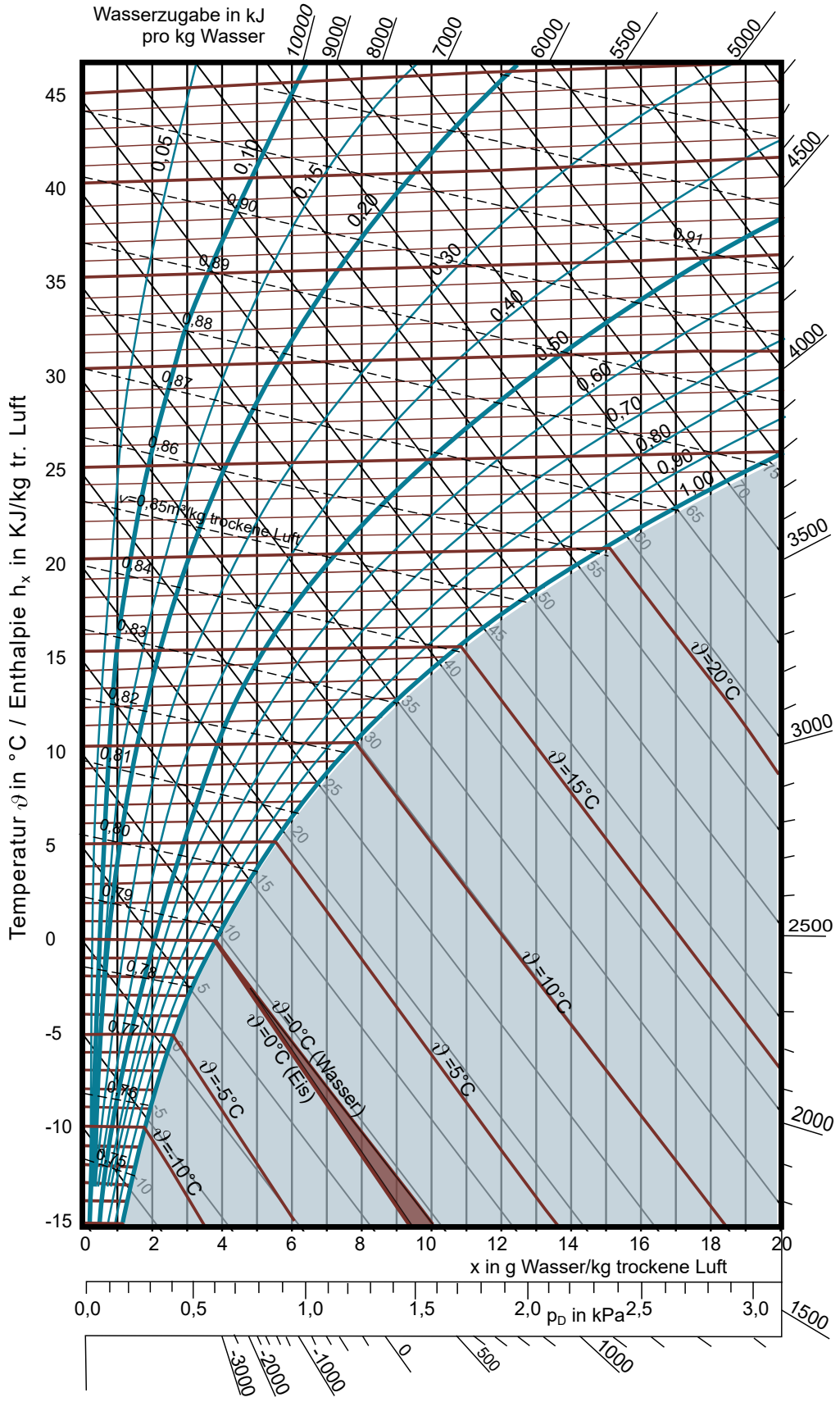


Abbildung 10.7.: h,x-Diagramm: Beispiel (p_0=1 bar) mit Randmaßstab für Wasserdosierung

BEISPIEL: ERMITTLUNG VON WASSERGEHALT X UND ENTHALPIE H BEI BEKANNTER TEMPERATUR UND FEUCHTE

Die Luft in einem Raum hat eine Temperatur von 20°C und eine Feuchte von 60% sowie ein Druck von 1 bar. Es ist die absolute Feuchte, die Enthalpie und die Dichte der Luft zu bestimmen.

Man verwendet am besten das Diagramm in Abbildung 10.7. Es ist zunächst der Schnittpunkt der 60%-Feuchtelinie mit der 20°C Isothermen zu finden (siehe hierzu Abbildung 10.8, links).

Von diesem ausgehend, findet man den x-Wert, wenn man senkrecht nach unten fährt (8,8 g/kg tr. Luft bzw. 0,0088 kg/kg tr. Luft). Den Enthalpiewert findet man, wenn man den Isenthalpen nach oben folgt und den Wert am Schnittpunkt mit der y-Achse abliest (42 kJ/kg tr. Luft). Bei der Dichte muss man in jedem Diagramm entsprechende Informationen suchen und inbesondere die Einheiten abgleichen. Wenn keine Dichte angegeben ist, dann kann bzw. muss eine Berechnung über die Grundformeln (Gleichung 10.17) erfolgen. Wir haben hier jedoch Glück und finden Angaben zum spezifischen Volumen. Gemäß Diagramm müsste das spezifische Volumen bei 0,854 m³/kg tr. Luft liegen. Die Dichte ist der Kehrwert des spezifischen Volumens bezogen jedoch auf die Gesamtmasse der Luft. Mit

$$\rho = \frac{1}{0,854 \frac{m^3}{(1+0,0088)\, kg\, Luft}} = 1,18 \frac{kg\, Luft}{m^3}$$

erhaten wir eine Dichte von 1,18 kg/m³.

BEISPIEL: TAUPUNKTSBESTIMMUNG

D*ie Luft in einem Raum hat wiederum eine Temperatur von 20°C und eine Feuchte von 60%. Bei welcher Temperatur beginnt die Luft zu kondensieren?*

Der Taupunkt ist der Punkt, bei dem das Wasser anfängt zu kondensieren, wenn man die Luft abkühlt. Da beim Abkühlen sich der x-Wert nicht verändert (es wird schließlich kein Wasser zu- oder abgeführt) fährt man in in Abbildung 10.7 vom Ausgangspunkt (hier also 20°C, 60%) senkrecht nach unten, bis man die Taulinie (100% Feuchte) schneidet. Die Isotherme, die an dieser Stelle auf die Taulinie trifft, liefert die Taupunktstemperatur. In diesem Fall (siehe hierzu Abbildung 10.8, rechts) 12°C.

Aufgaben

A 10-1: Betrachten Sie die abgedruckten h,x-Diagramme. Wo befinden sich die Isothermen, Isenthalpen? Wo kann die relative Feuchte, die Dichte abgelesen werden? Welche weiteren Größen sind zu finden?

A 10-2: Warum ändert die Isotherme nach Überschreiten der Sättigungskurve ihre Steigung?

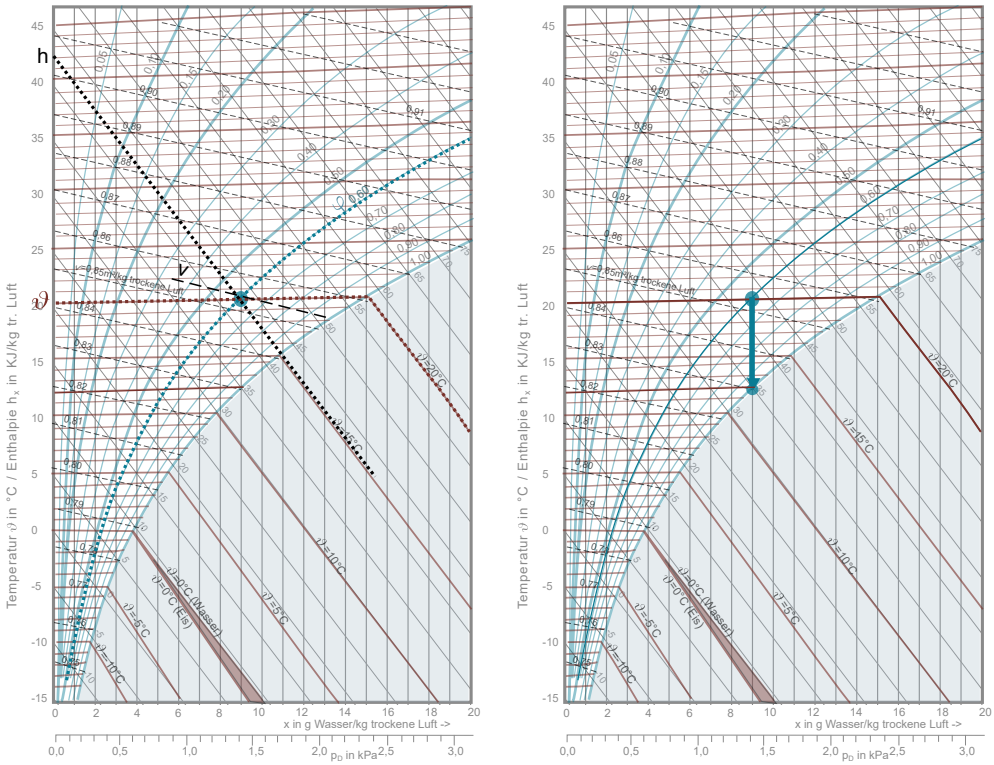


Abbildung 10.8.: h,x-Diagramm: Anwendungsbeispiele zum Auslesen von Werten und Taupunktsbestimmung

10.7. Zustandsänderungen von feuchter Luft

10.7.1. Wärmeübertragung

Bei einer reinen Wärmeübertragung wird die Stoffmengenzusammensetzung nicht verändert. Lediglich die Temperatur ändert sich. Dementsprechend bleibt die absolute Feuchte x konstant. Die relative Feuchte ändert sich, da sich auf Grund der Temperaturänderung der Sättigungsdampfdruck verschiebt. Relative Feuchte und Enthalpiemengen können dem h,x-Diagramm entnommen werden (siehe Abbildung 10.9, links). Zur Berechnung der Wärmemenge ist die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Zustandspunkten aus dem h,x-Diagramm abzulesen und mit der Masse an trockener Luft zu verrechnen.:

$$Q = m_{tr.L.} \cdot (h_{x,2} - h_{x,1}) \tag{10.23}$$

Für einen Massenstrom erhält man in gleicher Weise:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{tr.L.} \cdot (h_{x,2} - h_{x,1}) \tag{10.24}$$

Anstatt mit abgelesenen Enthalpiewerten aus dem h,x-Diagramm könnte die Berechnung der Wärmemenge auch direkt mit den spezifischen Wärmekapazitäten von trockener Luft und Dampf erfolgen:

$$Q = m_{tr.L.} \cdot (c_{p,tr.L} \cdot \Delta\vartheta + x \cdot c_{p,D.} \cdot \Delta\vartheta) \tag{10.25}$$

Man mag sich an dieser Stelle die Frage stellen, warum wir bislang bei vielen Berechnungen, in denen wir mit Luft als Medium arbeiteten, stets die Enthalpie über den c_p-Wert der trockenen Luft multpliziert mit der Temperaturdifferenz berechnet haben. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass Luft bei moderater Feuchte und Umgebungsbedingungen kaum Wasser enthält. Betrachten wir hierzu einen Prozess, der bspw. atmosphärische Luft bei 20°C, 1 bar und 60% relativer Feuchte ansaugt und auf eine höhere Temperatur bringt. Der c_p-Wert der trockenen Luft wäre dann gemäß Tabelle A.6 $1,0063\,\frac{kJ}{kg \cdot K}$. Bei 25°C und einer Feucht von 60% finden wir etwa 12 g Wasser in einem Kilogramm trockener Luft (siehe hierzu Abbildung 10.8). Mit diesen Daten kann man die spezifische Wärmekapazität für ein Kilogramm Luft wie folgt ausrechnen:

$$c_{p,\,L} = \frac{c_{p,\,tr.L} + x \cdot c_{p,D}}{1 + x} = \frac{1,0063\,\frac{kJ}{kg \cdot K} + 0,012 \cdot 1,852\,\frac{kJ}{kg \cdot K}}{1,012} = 1,016\,\frac{kJ}{kg \cdot K}$$

Man erkennt, dass der Wert um ca. 1% höher ist als der für reine trockene Luft. Betrachten wir große Wärmezufuhren und Temperaturdifferenzen über 100 K, wie sie z.B. in den Berechnungen zu Kreisprozessen üblich sind, dann ist der Einfluss der Temperatur auf den c_p-Wert deutlich größer als der Effekt der Feuchte, die mit der Umgebungsluft aufgenommen wurde. Deswegen kann in solchen Berechnungen tatsächlich die Feuchte vernachlässigt werden und mit den Stoffwerten von trockener Luft gerechnet werden.

Diese Betrachtung ändert sich aber deutlich, wenn wir zu höheren Temperaturen und damit auch höheren relativen bzw. absoluten Feuchtewerte übergehen. In diesem Fall sollte bei Berechnungen tatsächlich die Wärmemenge über die Enthalpiedifferenzen im h,x-Diagramm oder über einen neu berechneten c_p-Wert, der den Wasseranteil berücksichtigt, erfolgen. Diese Zusammenhänge gelten sowohl bei Wärmezu- als auch -abfuhren.

10.7.2. Wärmeübertragung mit Kondensation

Im vorherigen Abschnitt haben wir gelernt, dass wir Wärmeübertragungsvorgänge in feuchter Luft mittels der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturdifferenz berechnen können. Die Abweichung von den Werten für trockene Luft sind bei niederen Temperaturen und kleinen Feuchten gering. Dies gilt uneingeschränkt bei der Erwärmung von feuchter Luft und im Prinzip auch bei einer Abkühlung der feuchten Luft. Dort jedoch muss man eine wesentliche Ausnahme beachten: Es darf dabei nicht zu einer Kondensation kommen.

Überschreitet man die Taulinie, beginnt das Wasser zu kondensieren. Bei der Kondensation wird die zuvor im Dampf gespeicherte Verdampfungsenthalpie des Wassers freigesetzt, welche zahlenmäßig stark ins Gewicht fällt.

Der Gesamtvorgang lässt sich am besten im h,x-Diagramm nachvollziehen (siehe Abbildung 10.9, rechts).

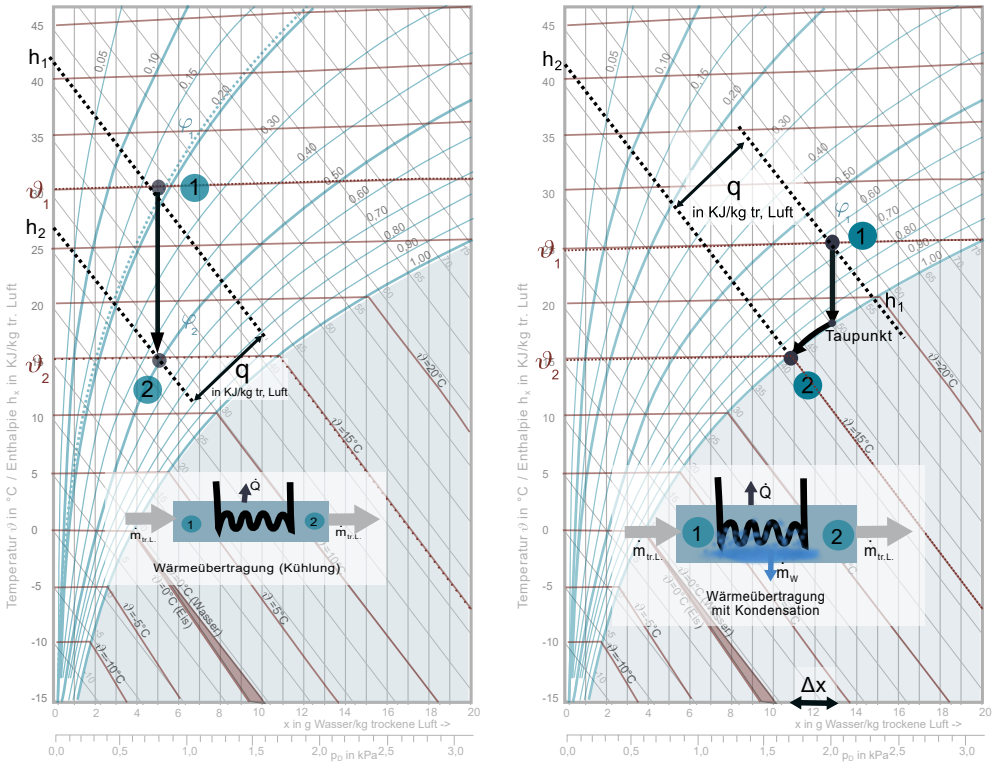


Abbildung 10.9.: Wärmeübertragung ohne Kondensation (links) und mit Kondensation (rechts) im h,x-Diagramm

Sobald die Sättigungslinie erreicht ist, fällt flüssiges Wasser aus. Insgesamt ist pro Kilogramm trockene Luft die Menge an

$$\Delta x = x_1 - x_s(\vartheta_2) \tag{10.26}$$

Kondensat angefallen.

Die abzuführende Wärmemenge kann analog zu Gleichung 10.23 mit den direkt aus dem h,x-Diagramm abgelesenen Enthalpiewerten erfolgen:

$$Q = m_{tr.L.} \cdot (h_{x,2} - h_{x,1}) \tag{10.27}$$

Auch hier kann eine rechnerische Kontrolle erfolgen über:

$$Q = m_{tr.L.} \cdot (c_{p,tr.L} \cdot \Delta\vartheta + x_1 \cdot c_{p,D.} \cdot \Delta\vartheta - (x_1 - x_s(\vartheta_2)) \cdot (\triangle h_v(\vartheta_2)) \tag{10.28}$$

Hierbei steht $\Delta\vartheta$ für die Temperaturdifferenz, die wie üblich bei einer Abkühlung als negativer Wert eingetragen werden muss.

Generell bleibt festzuhalten: Kühlen wir feuchte Luft ohne Kondensation ab, so sind die hierfür zu entziehenden Wärmemengen deutlich geringer, als bei Abkühlung mit Kondensation. Wir können dies direkt im h,x-Diagramm nachvollziehen. Nehmen wir Luft bei 20°C und 70% relativer Feuchte und kühlen diese auf 15°C ab, so müssen wir der Luft etwas mehr als 5 $\frac{kJ}{kg\,tr.\,Luft}$ entziehen. Gehen wir

hingegen von 20°C und 100% Feuchte und kühlen unter Kondensation auf 15°C ab, so sind es über 15 $\frac{kJ}{kg\,tr.\,Luft}$. Kälteanlagen, die beim Kühlen vom Umgebungsluft immer in die Kondensation laufen werden, müssen diese zusätzliche Energiemenge bewältigen können.

Feuchte Abluft von Trocknungsanlagen oder Öfen sind auf der anderen Seite energetisch interessant, da sie bei Wärmerückgewinnungslösungen sehr viel Wärme bereitstellen können.

10.7.3. Mischung zweier Luftmengen

In diesem Kapitel betrachten wir die Vermischung zweier Luftmengen, von denen wir die Feuchte und die Temperatur kennen. Dies kann ein einmaliger Vorgang sein, bei dem zwei Luftmengen mit bekannter Masse vermischt werden oder ein kontinuierlicher Vorgang, bei dem zwei Luftmassenströme zusammengeführt werden.

Wir müssen zunächst untersuchen, ob die Mischung möglicherweise im Nebelgebiet liegen wird, was mit einer Nebelbildung und Kondensation von Wasser einhergehen würde. Wir können dies zunächst überprüfen, in dem wir die Zustandspunkte für beide Anfangszustände (Zustand 1 und Zustand 2) im h,x-Diagramm einzeichnen und durch eine Gerade verbinden (siehe Abbildung 10.10, links). Schneidet diese Gerade das Nebelgebiet, dann könnte der Mischungszustand im Nebelgebiet liegen und wir müssen nach Abschnitt 10.7.4 vorgehen.

Zur Bestimmung des Endpunkts nach der Vermischung ist sowohl eine Massenbilanz wie auch eine Energiebilanz zu erstellen. Wir beginnen mit der Massenbilanz. Aus der Tatsache, dass wir die Mischung in einem geschlossenen Bereich vornehmen, können wir folgern, dass die Wassermenge vor dem Vermischen gleich sein muss wie die Wassermenge in der Mischung.

Damit ergibt sich die absolute Feuchte der Mischung x_m aus einer Massenbilanz zu:

$$x_m = \frac{x_1 \cdot m_{tr.L.1} + x_2 \cdot m_{tr,L.2}}{m_{tr.L.1} + m_{tr.L.2}} \tag{10.29}$$

Da die Enthalpie in einer rein linearen Beziehung zur absoluten Feuchte steht, muss der Endzustand der Mischung auf einer direkten Verbindungsgeraden zwischen den beiden Anfangspunkten liegen. Eine zeichnerische Lösung des Endpunktes kann also dadurch erreicht werden, dass wir die Zustandspunkte verbinden, den Schnittpunkt mit der errechneten absoluten Feuchte der Mischung x_m suchen und damit den Zustandspunkt der Mischung definiert haben. Alle weiteren Größen einschließlich der Enthalpie können dann aus dem Diagramm ausgelesen werden.

Alternativ kann auch über die Energiebilanz die Enthalpie der Mischung $h_{x,m}$ errechnet werden. Auch hier gilt: Unter der Annahme, dass bei dem Mischvorgang keine weiteren Energiemengen, insbesondere keine Wärme, ausgetauscht bzw. übertragen werden, muss die Enthalpie vor und nach dem Mischvorgang gleich sein und man erhält:

$$h_{x,m} = \frac{h_1 \cdot m_{tr.L1} + h_2 \cdot m_{tr,L.2}}{m_{tr.L.1} + m_{tr.L.2}} \tag{10.30}$$

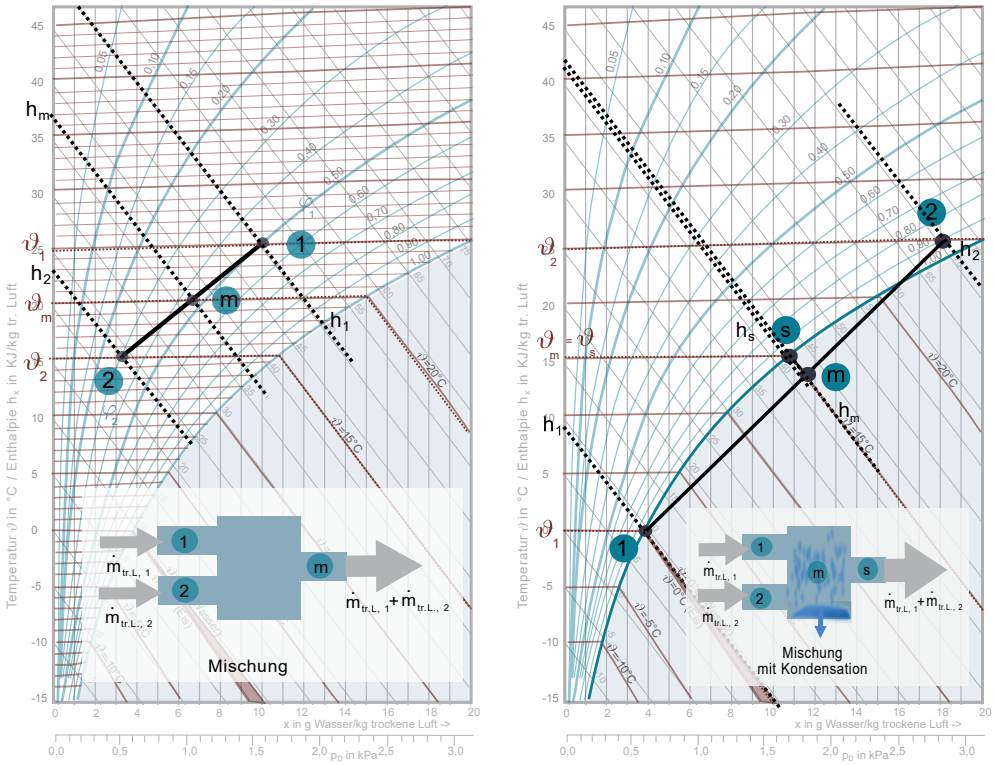


Abbildung 10.10.: Mischung zweier Luftmengen im h,x-Diagramm (links ohne, rechts mit Kondensation aus dem Nebelgebiet)

Alle weiteren Größe wie z.B. Temperatur, relative Feuchte und die Dichte könnten unter Zuhilfenahme der Grundgleichungen errechnet werden.

10.7.4. Mischung zweier Luftmengen im Nebelgebiet

Schneidet die Mischungsgerade die Sättigungslinie und ergibt die Berechnung der absoluten Feuchte gemäß Gleichung 10.29, dass der Mischungszustand im Nebelgebiet liegt, dann beginnt das Wasser zu kondensieren (siehe Abbildung 10.10, rechts). Dies ist immer der Fall, wenn zwei Luftmengen mit gesättigter Luft vermischt werden.

Der Zustand im Nebelgebiet ist ein instabiler Zustand. Das flüssige Wasser wird sich absetzen und übrig bleibt gesättigte feuchte Luft.

Der Zustand der feuchten Luft nach Abtrennung des Kondensats findet man auf der Sättigungslinie. Die Kondensation ist rein für die Luft gesehen ein isothermer Vorgang. Man findet den Endpunkt nach Abtrennung des Kondensats, wenn man der Isothermen durch den Mischpunkt im Nebelgebiet nach oben folgt bis man die Sättigungslinie erreicht hat. Für diesen Punkt kann dann erneut die absolute Feuchte bei Sättigung x_s bestimmt werden. Insgesamt wurde pro Kilogramm trockene Luft die Wassermenge $x_m - x_s$ kondensiert.

Die Enthalpie nach Abtrennung des Kondensats ist geringfügig geringer als die Enthalpie des Mischpunktes, da etwas flüssiges Wasser mit Enthalpieinhalt dem System entzogen wurde. Ist der Misch-

punkt jedoch nahe an der Sättigungslinie, dann ist dieser Unterschied im Diagramm kaum wahrnehmbar.

10.7.5. Einspritzen von Wasser oder Dampf

Eine weitere in der Technik vorherrschende Form, den Zustand von feuchter Luft zu verändern, ist das Einbringen von reinem Wasser in die feuchte Luft. Dies kann entweder durch das Verdüsen von flüssigem Wasser oder durch das Eindampfen von Wasserdampf geschehen.

Auch hier muss zunächst über eine reine Massenbilanz geklärt werden, welche absolute Feuchte am Endpunkt vorhanden ist. Diese ist definiert durch die Menge an Wasser, die zu-dosiert wurde und errechnet sich mit:

$$x_2 = \frac{x_1 \cdot m_{tr.L.1} + m_{Wasser/Dampf}}{m_{tr.L.1}} \tag{10.31}$$

Zur Bestimmung der Enthalpie des Endzustands bzw. Zustands 2 ist erneut eine Energiebilanz aufzustellen. Wir erhalten:

$$h_{x,2} = \frac{h_{x,1} \cdot m_{tr.L.1} + m_{Wasser/Dampf} \cdot h_{Wasser/Dampf}}{m_{tr.L.1}} \tag{10.32}$$

Wie bereits früher ausgeführt wurde, gilt bei der Zudosierung von flüssigem Wasser

$$h_{Wasser} = c_w \cdot \vartheta$$

und von Dampf

$$h_{Dampf} = \Delta h_v + c_{p,D} \cdot \vartheta$$

Damit sind zwei Variablen (x_2, h_2) bekannt und man kann somit den Endpunkt im h,x-Diagramm einzeichnen und ggf. weitere Parameter ermitteln.

Die Enthalpiebilanz kann jedoch auch zeichnerisch gelöst werden. Hierzu müssen wir uns nochmals überlegen, wie wir das h,x-Diagramm generell konstruiert haben. Dazu gingen wir stets davon aus, dass wir trockene Luft haben und in Richtung steigender x-Werte Wasser mit gleicher Temperatur entweder als Dampf (im Dampfgebiet) oder als flüssiges Wasser (im Nebelgebiet) dem System hinzufügen.

Im Fall der Wassereinspritzung machen wir eigentlich nichts anderes, jedoch mit zwei Ausnahmen: 1. Unser Startpunkt ist nicht trockene Luft sondern feuchte Luft, also ein Zustandspunkt irgendwo im Dampfgebiet. 2. Das zu-dosierte Wasser kann, muss aber nicht die gleiche Temperatur haben.

Wie können wir dies nun zeichnerisch realisieren: Eine Isotherme im Dampfgebiet bezeichnet also die Richtung einer Zustandsänderung, bei der Wasserdampf mit der Temperatur der Isotherme zu-dosiert wird. Ebenso bezeichnet eine Isotherme im Nebelgebiet die Richtung einer Zustandsänderung, bei der flüssiges Wasser mit Isothermentemperatur hinzugefügt wird.

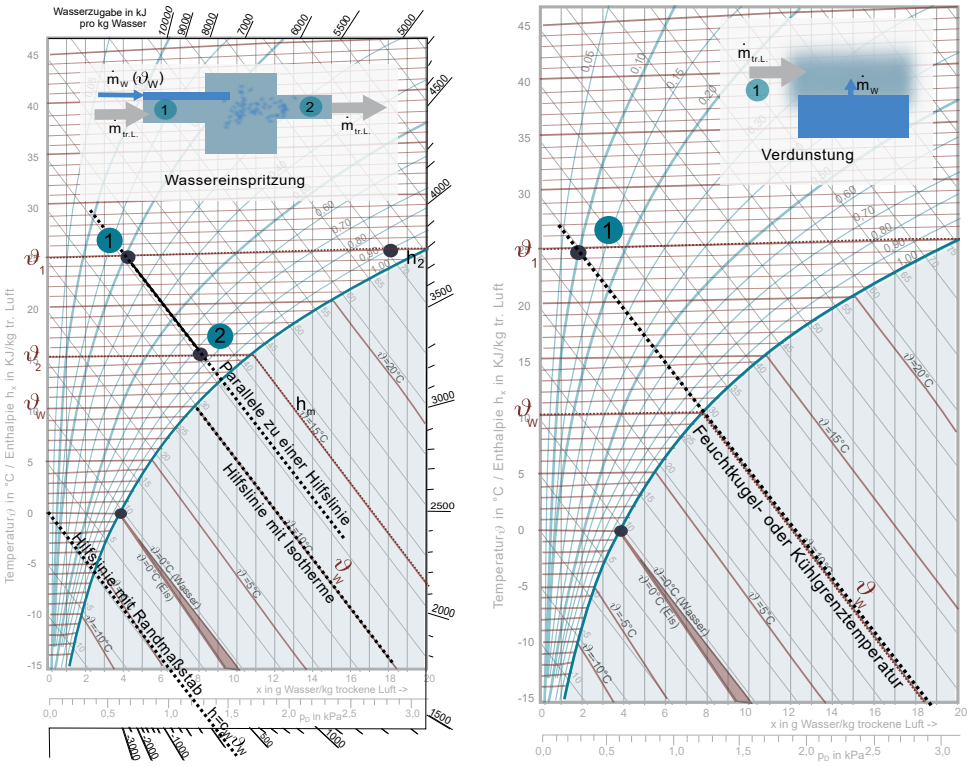


Abbildung 10.11.: Zudosierung von Wasser (links) und Verdunstung (rechts) im h,x-Diagramm

Wir können nun die Richtung der Zustandsänderung einzeichnen, in dem wir ausgehend vom Startpunkt ein Linie einzeichnen, die exakt parallel zur Isothermen verläuft, die die gleiche Temperatur wie das zu-dosierte Wasser hat. Bei Dampfzugabe müssen wir dann die Steigung aus dem Teil der Isothermen im Dampfgebiet entnehmen, bei Zugabe von flüssigem Wasser die Parallele zur Nebelisotherme ziehen. Der Endpunkt ist erreicht, wenn unsere gezeichnete Linie den gemäß Gleichung 10.31 errechneten Wert für die absolute Feuchte erreicht (siehe Diagramm 10.11, links).

Da nicht immer alle Isothermen in einem h,x-Diagramm verfügbar sind, ist teilweise ein Randmaßstab abgedruckt, an dem ebenso die Richtung der Isothermen abgelesen werden können (siehe hierzu Diagramm 10.8). Die Steigung der Geraden kann als Hilfslinie ermittelt werden, in dem ausgehend vom Ursprung eine Linie zu dem Wert auf dem Randmaßstab gezogen wird, der der Enthalpie des zudosierten Wassers entspricht. Wir müssen dann von unserem Startpunkt (Zustand 1) eine Parallele zu dieser Hilfslinie ziehen und finden dann den Endpunkt der Zustandsänderung wiederum an der Stelle, an dem diese Paralle den berechneten Wert der absoluten Feuchte erreicht (siehe Diagramm 10.11, links).

Die Einspritzung von flüssigem Wasser in feuchte Luft führt stets zu einer Abkühlung der Gasphase, auch wenn die Temperatur des Wassers höher als die der Luft ist, und zu einer Zunahme der relativen Feuchte. Bei Eindosierung von Dampf ändert sich die Temperatur nur leicht, die Feuchte nimmt jedoch ebenfalls zu.

10.7.6. Verdunstung

In diesem Abschnitt ändern wir etwas die Betrachtungsweise im Vergleich zu den vorherigen Abschnitten. Bislang konzentrierten wir uns vor allem auf die Gasphase als System. Das kondensierte Wasser hatte nur zweitrangige Bedeutung. Beim Thema Verdunstung richten wir das Augenmerk auf die Flüssigkeitsphase.

Hierzu stellen wir uns einen insgesamt komplett isolierten (adiabaten) Behälter mit flüssigem Wasser vor, über den permanent feuchte Luft streicht mit konstanten Bedingungen. Gehen wir von einem Startzustand aus, bei dem das Wasser und die Luft darüber die gleiche Temperatur haben. Streicht nun die Luft über die Wasseroberfläche, dann wird sich die Luft aus der Umgebung mir ihrer vorhandenen Feuchte mit Luft aus einem Bereich direkt über der Wasseroberfläche, die im Normalfall auf Grund ihres Kontaktes mit dem flüssigen Wasser gesättigt sein wird, abmischen. Wie zuvor ausgeführt, befindet sich der Mischvorgang irgendwo auf der Verbindungslinie, zum Startzeitpunkt also auf der Isothermen, zwischen der normalen Luft und der gesättigten Luft.

Da die jetzt neu zusammengemischte Luft nicht mehr gesättigt ist, wird Wasser aus der Flüssigphase nachverdampfen. Dies entspricht quasi einer Zudosierung von flüssigem Wasser, was zu einer Temperaturabkühlung im Bereich der Grenzfläche Flüssigkeit - Luft führt, die auch zu einer Abkühlung des Wassers an der Oberfläche führen wird.

Kommt nun wieder Luft aus der Umgebung mit dem Wasser in Kontakt, findet wieder eine Durchmischung von Grenzflächenluft mit der Umgebungsluft und danach wiederum eine Absättigung dieser Mischung mit dem nun etwas kälter gewordenen flüssigen Wasser statt, die wiederum eine weitere Abkühlung herbeiführen wird. Dieser Vorgang hält solange an, bis die Steigung der Mischungsgeraden identisch ist mit der Zudosierungsgeraden für flüssiges Wasser. In diesem Zustand ist ein Gleichgewichtszustand erreicht und es ist die kälteste Temperatur, die ein Wasserfilm in Kontakt mit ungesättigter Luft bei einer bestimmten Temperatur einnehmen kann.

Diese Temperatur wird auch als Kühlgrenztemperatur oder Feuchtkugeltemperatur bezeichnet. Der letztgenannte Begriff erklärt sich aus der Messtechnik: die Feuchtkugeltemperatur kann dadurch gemessen werden, dass der untere, in der Regel kugelförmig ausgebildete Teil eines Thermometers mit einem feuchten Tuch überspannt wird. Wird dann Luft über diese Kugel geblasen, dann zeigt der Thermometer direkt die Feuchtkugeltemperatur an.

Im h,x-Diagramm wird die entsprechende Isotherme dadurch gefunden, dass die Isothermen des Nebelgebietes in das Dampfgebiet hinaus verlängert werden. Die Isotherme, die durch den Zustandspunkt der feuchten Luft hindurchläuft, zeigt die Kühlgrenz- oder Feuchtkugeltemperatur an (siehe Diagramm 10.11, rechts).

Die Wassertemperatur nimmt also eine kühlere Temperatur an als die über sie hinweg streichende Luft. Dieser Effekt ist insbesondere bei trockener Luft sehr ausgeprägt. Bei Tonkrügen, die diffusionsoffen sind, d.h. Wasser an die Luft abgeben können, führt dies zu einem Kühleffekt. Dies wurde vor allem in der Antike zur Getränkekühlung ausgenutzt.

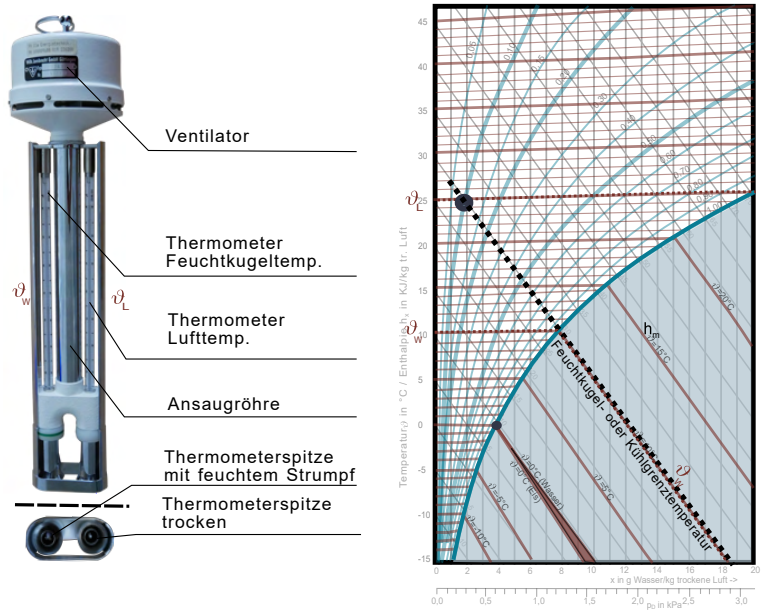


Abbildung 10.12.: Prinzip des Aspirationspsychrometers nach Assmann

Die gleiche Vorgehensweise kann auch unter Verwendung der Eisisotherme angewandt werden. Über die Verlängerung der Eisisotherme kann ermittelt werden, bis zu welcher Temperatur eine Eisbildung möglich ist, wenn Luft mit einer gegebenen Feuchte über eine Wasseroberfläche streicht. Bei normalen Feuchtewerten ist die Eisbildung bis zu Temperaturen von um die 5°C möglich. Auch in diesem Temperaturbereich muss somit mit Glatteis gerechnet werden. Gleichsam ist es auch möglich, bei Temperaturen leicht über 0°C Kunstschnee zu erzeugen.

Über die Verdunstungskühlung kann auch die relative Feuchte in der Luft sehr exakt bestimmt werden. Man lässt hierzu mittels eines kleinen Ventilators Luft über zwei Thermometerspitzen strömen. Die eine Thermometerspitze ist trocken. Die zweite wird über ein feuchtes Gewebe im feuchten Zustand gehalten. Dadurch zeigt das eine Thermometer die normale Lufttemperatur, das zweite die Kühlgrenztemperatur an. Mittels eines h,x-Diagramms kann dann der aktuelle Luftzustand ermittelt werden (siehe Abbildung 10.12).

10.7.7. Zustandsänderung bei Änderung des Drucks

Bei allen Betrachtungen bislang wurde von einem einheitlichen Druck, in der Regel 1 bar oder 1,013 bar ausgegangen. Für diesen Druckbereich gibt es eine Vielzahl von Mollier-Diagrammen. Dabei macht es fast keinen Unterschied, ob der Druck bei 1 bar oder 1,013 bar liegt. Bei den meisten Parameter werden wir Unterschiede zwischen diesen beiden Drücken im Diagramm im Rahmen der Ablesegenauigkeit kaum wahrnehmen können. Lediglich bei Angaben zur Dichte oder spezifischen Volumen ist etwas Vorsicht geboten, da sich dort auch schon kleine Druckänderungen deutlich bemerkbar machen.

Was ist aber zu tun, wenn der Druck in einem komplett anderen Bereich liegt?

In diesem Fall bleiben drei Möglichkeiten:

Möglichkeit 1: Man sucht in der Literatur ein hierfür passendes Mollier-Diagramm. Teilweise werden im Internet auch individuell modifizierbare h,x-Diagramme für Tabellenkalkulationsprogramme angeboten, bei denen beliebige Druckwerte eingestellt werden können.

Möglichkeit 2: Anstatt mit einem Diagramm zu arbeiten, kann man natürlich auch alle Zusammenhänge direkt mit den entsprechenden Gleichungen am Anfang dieses Kapitels errechnen.

Möglichkeit 3: Da die Enthalpie kaum vom Druck abhängt, sind die Zusammenhänge zwischen Enthalpie, Wassergehalt und Temperatur weiter gültig. Man muss aber beachten: Die Kurven relativer Feuchte und damit auch die Sättigungslinie verschieben sich. Sobald also eine Umrechnung zwischen relativer Feuchte und absoluter Feuchte zu erfolgen hat, muss eine Berechnung über die entsprechende Formel erfolgen und es dürfen nicht die Diagramm-Linien verwendet werden. Außerdem ist bei Zustandsänderungen in der Nähe des Nebelgebiets zu beachten, dass die Nebelbildung eventuell früher oder später einsetzt.

Bei höheren Drücken setzt das Nebelgebiet früher ein. Im Vakuum verschiebt sich das Nebelgebiet zu höheren Werten für die absolute Feuchte.

Die relative Feuchte verändert sich dabei umgekehrt proportional zum Gesamtdruck. Bei einem Druck von 5 bar stellt somit die Höhenlinie für eine relative Feuchte von 20% aus dem Diagramm für 1 bar die Sättigungslinie dar (Abbildung 10.13).

Bei einem Druck von 0,5 bar wäre die Höhenlinie für eine relative Feuchte von 100% im Diagramm für 1 bar die korrekte Linie für 50% relative Feuchte. Damit sind die Diagramme auch bei abweichenden Drücken noch teilweise nutzbar. Relative Feuchten müssen jedoch stets umgerechnet werden und dürfen nicht direkt abgelesen werden. Ebenso ist bei Zustandsänderung, die in den Bereich des Nebelgebiets laufen, Vorsicht geboten.

BEISPIEL: MISCHUNG ZWEIER LUFTSTRÖME

Ein kalter Luftstrom mit $\dot{m}_1 = 100\,kg$ Luft pro Stunde, einer Temperatur von 10°C und einer Feuchte von 60% wird mit einem zweiten warmen Abluftstrom mit $\dot{m}_2 = 20\,kg$ Luft pro Stunde, einer Temperatur von 30°C und einer Feuchte von 70% vermischt. Welche Temperatur und welche relative Feuchte hat die Mischung? (Druck: 1bar)

Zunächst sind die beiden Zustände im h,x-Diagramm einzutragen und die x-Werte zu bestimmen. Für Punkt 1 ergibt sich x_1 zu $4,5\,g/_{kgtr.Luft}$ und für Punkt 2 zu $19,4\,g/_{kgtr.Luft}$. Mit diesen Werten kann jetzt die Massenbilanz erstellt werden. Achtung: Die Massenbilanz basiert auf der Mengenangabe „trockene Luft“. Hier sind Gesamt- Massenströme angegeben. Man muss zunächst die Massenströme an trockener Luft ermitteln. Diese ergeben sich mit:

$$\dot{m}_{tr.Luft,1} = \frac{\dot{m}_1}{1+x} = \frac{100}{1+0,0045}\,\frac{kg}{h} = 99,6\frac{kg}{h}$$

$$\dot{m}_{tr.Luft,2} = \frac{\dot{m}_2}{1+x_2} = \frac{20}{1+0,0194}\,\frac{kg}{h} = 19,6\,\frac{kg}{h}$$

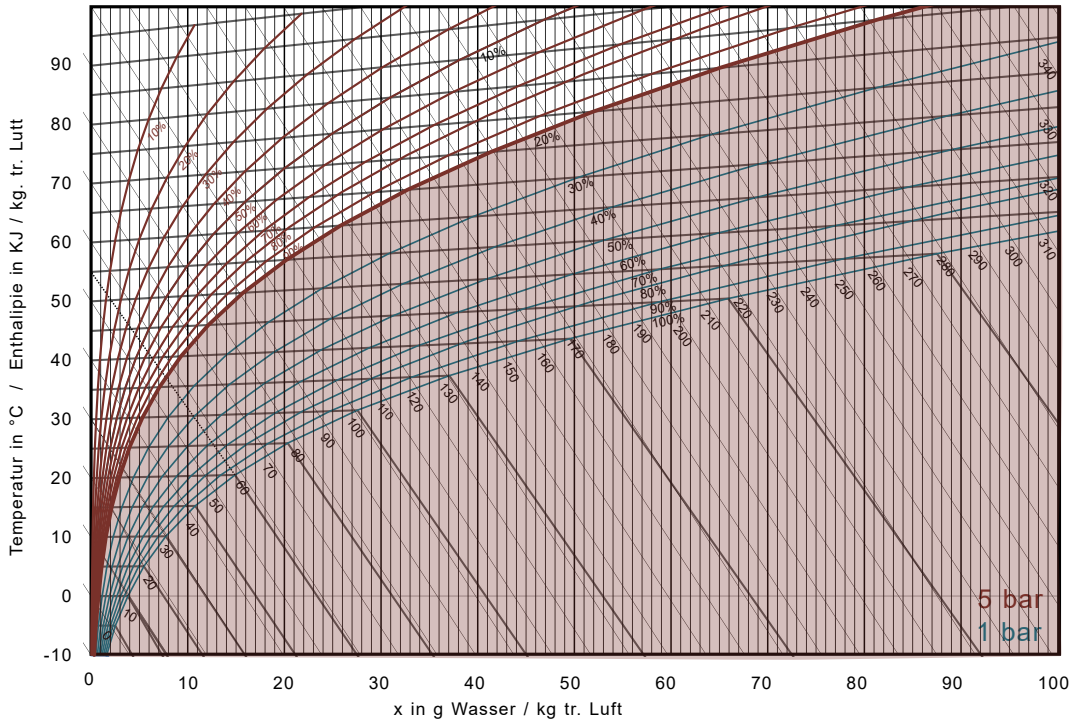


Abbildung 10.13.: h,x-Diagramm beim Druckniveau 1 bar und 5 bar

Jetzt kann die Massenbilanz aufgestellt werden:

$$x_m = \frac{x_1 \cdot \dot{m}_{tr.Luft,1} + x_2 \cdot \dot{m}_{tr.Luft,2}}{\dot{m}_{tr.Luft,1} + \dot{m}_{tr.Luft,2}} = 0,0069 \, \frac{kg}{kg\, tr.\, Luft}$$

bzw.

$$6,9 \, \frac{g}{kg\, tr.\, Luft}$$

Jetzt im Diagramm die Verbindungslinie von 1 nach 2 ziehen und den Schnittpunkt mit $6,9 \, \frac{g}{kg\, tr.Luft}$ einzeichnen: Dies ergibt eine Feuchte von ca. 72% und eine Temperatur von 13°C.

BEISPIEL: ZUDOSIERUNG VON WASSER

Ein Luftstrom von 50 m³/h, einer Temperatur von 35°C und einer Feuchte von 40% soll durch Einspritzen von Wasser der Temperatur 10°C auf 30°C abgekühlt werden. Wie viel Wasser muss hierfür eingespritzt werden. Welche Feuchte stellt sich danach ein? (Druck: 1 bar)

Bei dieser Aufgabe ist ein Volumenstrom gegeben. Wie aber bereits bei den Beispielen zu vor deutlich wurde, ist beim System Wasser/Luft praktisch immer als erstes der Massenstrom an trockener Luft zu bestimmen, da dieser die Basisgröße für alle weiteren Berechnungen darstellt. Zur Umrechnung muss zunächst die Dichte ermittelt werden. Aus dem h,x-Diagramm kann abgelesen werden, dass der x-Wert für 35°C und 40% Feuchte $0,0142 \frac{kg}{kg\, tr.Luft}$ beträgt. Die Dichte kann auch direkt aus dem Diagramm abgelesen werden. Häufig ist jedoch die Kurvenschar für die Dichte sehr dünn, so dass hier durchaus auch die Berechnung Sinn macht. Mit dem eingangs ermittelten Zusammenhängen ergibt sich:

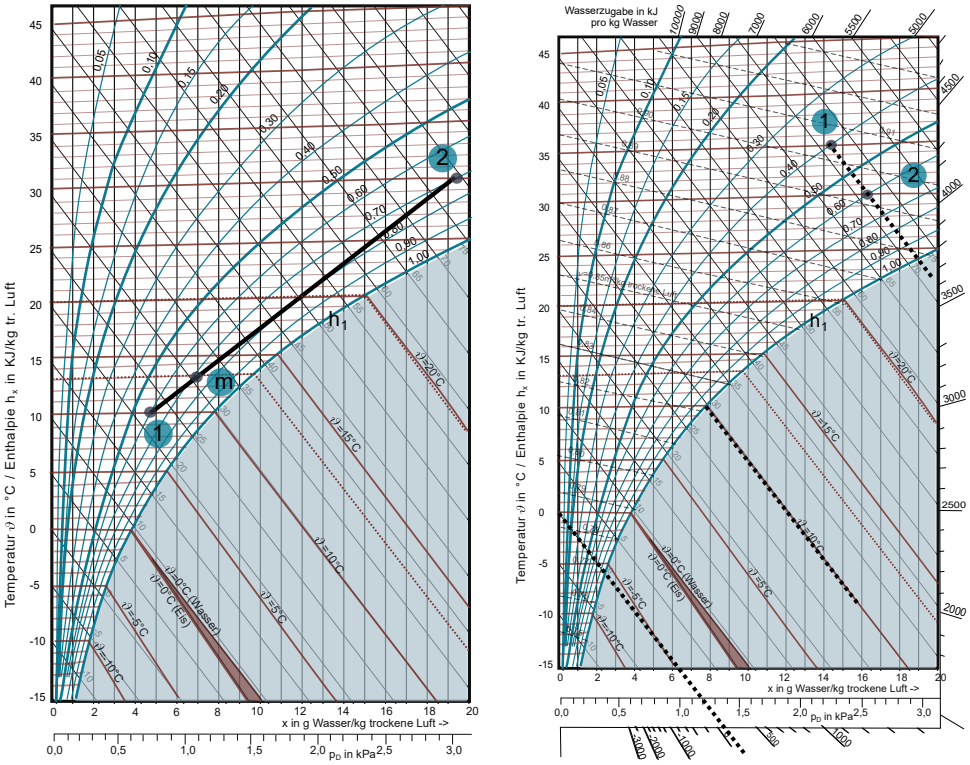


Abbildung 10.14.: Beispiel Mischung von Luftmengen (links) / Zudosierung von Wasser (rechts)

$$\rho = \frac{1+x}{R_L(1+x\cdot 1,61)} \cdot \frac{p}{T} = \frac{1+0,0142}{287,2\cdot(1+0,0142\cdot 1,61)} \cdot \frac{1,0\cdot 10^5}{305}\frac{kg}{m^3} = 1,122\frac{kg}{m^3}$$

Damit beträgt der Gesamt-Massenstrom

$$\dot{m} = \rho \cdot \dot{V} = 56,12\frac{kg}{h}$$

und der Massenstrom an trockener Luft:

$$\dot{m}_{tr.Luft} = \frac{\dot{m}}{1+x} = 55,3\frac{kg}{h}$$

Eine weitere, sehr elegante Lösung zur Bestimmung des Massenstroms an trockener Luft bietet das in Abbildung 10.7 gezeigte h,x-Diagramm, bei dem anstatt der Dichte als Kurvenschar direkt das spezifische Volumen bezogen auf trockene Luft dargestellt ist. Die gestrichelten, leicht nach unten verlaufenden Linien stellen die Geradenschar für das spezifische Volumen dar. Der gesuchte Punkt befindet sich zwischen Linie $v = \frac{0,90\,m^3}{kg\,tr.Luft}$ und $v = 0,91\frac{m^3}{kg\,tr.Luft}$ bei ca. $v = 0,904\,\frac{m^3}{kg\,tr.Luft}$. Damit ergibt sich direkt und ohne aufwändige Berechnung der Massenstrom an trockener Luft zu:

$$\dot{m}_{tr.Luft} = \frac{\dot{V}}{v} = 55,3\frac{kg}{h}$$

Jetzt erfolgt die Betrachtung des eigentlichen Einspritzvorgangs. Es ist auf dem Randmaßstab die Enthalpie des Wassers zu suchen, das eingespritzt wird. Da es sich um flüssiges Wasser handelt, beträgt die Enthalpie:

$$h_{Wasser} = c_{p,fl.Wasser} \cdot \vartheta_{Wasser} = 4,19 \frac{kg}{kJ \cdot K} \cdot 10K = 41,9 \, \frac{KJ}{kg}$$

Dieser Wert ist auf dem Randmaßstab zu suchen, was bei der Skalierung nicht ganz leicht fällt, und eine Verbindung zum Pol (0°C, x=0) zu ziehen. Die Nebelisotherme mit der Temperatur des eingespritzten Wassers, also 10°C, besitzt exakt die gleiche Steigung und kann beim Einspritzen von flüssigem Wasser als weitere Hilfslinie verwendet werden.

Zu einer der beiden oben genannten Linien ist jetzt eine Parallele durch den Ausgangspunkt zu ziehen. Diese Parallele gibt die Richtung vor, mit der sich die Zustände beim Einspritzen von Wasser mit 10°C ändern. Da der Endzustand vorgegeben ist (Temperatur 30°C), ergibt sich am Schnittpunkt der Parallelen mit der 30°C-Isotherme der Endpunkt. Dieser hat eine relative Feuchte (abgelesen) von 60%. Der Wassergehalt beträgt:

$$x_{Ende} = 0,0162 \frac{kg}{kg\,tr.\,Luft}$$

Damit werden

$$\Delta x = (0,0162 - 0,0142) \frac{kg}{kg\,tr.\,Luft} = 0,002 \frac{kg}{kg\,tr.\,Luft}$$

benötigt. Multipliziert mit dem Massenstrom an trockener Luft ergibt sich somit ein Wasserbedarf von $0,11 \, \frac{kg}{h}$ oder $110 \, \frac{g}{h}$.

BEISPIEL: KÜHLGRENZTEMPERATUR

In einem Wäschetrockner soll Wäsche getrocknet werden, die nur einer maximalen Temperatur von 40°C ausgesetzt werden darf. Im Trockner liegt eine relative Luftfeuchte von 80% vor. Welche Luft-Temperatur darf im Trockner eingestellt werden, so lange die Wäsche sehr feucht (d.h. Wäsche + Wasser dürfen wie ein reiner Wasserfilm betrachtet werden) ist. Wie kann die Trocknerleistung erhöht werden?

Bei einer derartigen Aufgabenstellung ist folgendermaßen vorzugehen: Die maximale Temperatur im Wasser (bzw. Wäsche = Wasser) entspricht der Nebelisothermen von 40°C. Wenn Luft mit einem Zustand, der links von der verlängerten Nebelisotherme liegt, über eine Wasser- bzw. Wäscheoberfläche streicht, dann stellt sich eine niedrigere Temperatur ein. Wenn sie einen Zustand rechts von der Nebelisothermen hat, wird die Temperatur im Wasser weiter ansteigen.

Die Nebelisotherme von 40°C schneidet die 80%-Feuchte-Kurve bei 44°C. Hätte die Luft diese Temperatur und Feuchte, würde die Wasser- und Wäschetemperatur bei 40°C bleiben. Bei einem Absenken der Feuchte im Trockner (bspw. durch Zuführen von mehr Frischluft) könnten in der Luft höhere Temperaturen gefahren werden (bspw. bei 40% Feuchte: 56°C), was die Trocknerleistung steigert. Vorsicht: Dies gilt nur solange, wie die feuchte Wäsche wirklich als Wasserfilm betrachtet werden kann. Sinkt

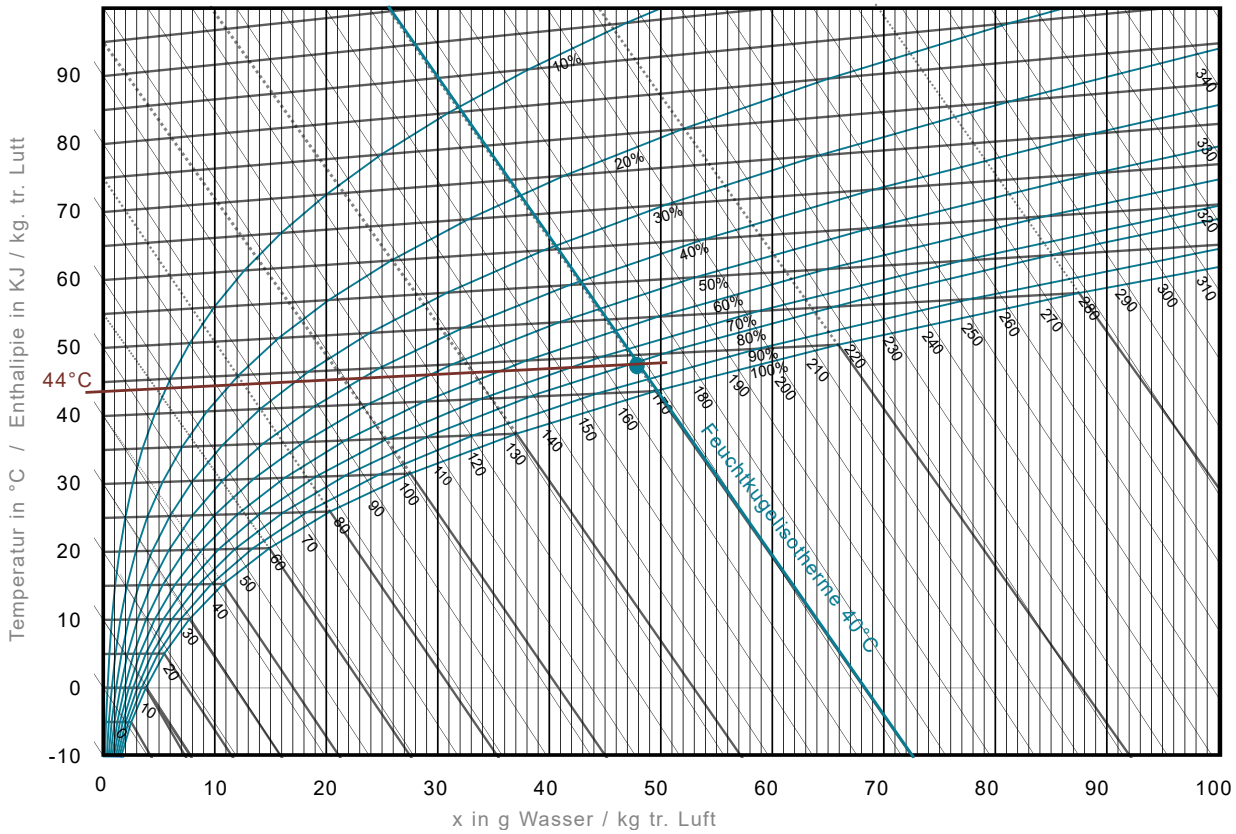


Abbildung 10.15.: Beispiel Kühlgrenztemperatur

die Feuchte in der Wäsche auf sehr niedrige Werte oder gibt es bereits einzelne trockene Stellen, dann wird die Temperatur sofort steigen. Aus diesem Grund muss gegen Ende des Trocknungsprozesses die Energiezufuhr reduziert werden.

Aufgaben

A 10-3 Welche der folgenden Parametern ändern sich bei der Erwärmung von feuchter Luft: Relative Feuchte, Wassergehalt, Enthalpie, Dichte, Feuchtegrad

A 10-4 Welche Funktion hat der Randmaßstab? Wo kann die vom Randmaßstab wiedergegebene Steigung noch abgegriffen werden?

A 10-5 Welche Bedeutung hat die Kühlgrenztemperatur?

11. Mischung von Dämpfen

11.1. Bedeutung

Bislang haben wir beim System“ Feuchte Luft“ die Mischung eines Dampfes mit einem idealen Gas behandelt. In realen Systemen sind jedoch auch weitere Kombinationen möglich, so auch die Mischung zweier Dämpfe. Darunter wollen wir die Mischung von zwei Komponenten verstehen, wobei beide sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustand im System vorhanden sein können. Wir haben es in diesem Fall mit zwei Phasen zu tun, wobei sowohl in der flüssigen Phase als auch in der gasförmigen Phase beide Komponenten enthalten sind.

11.2. Eigenschaften von Dampfmischungen

Bringt man eine Mischung von Dämpfen zum Sieden, dann ergibt sich ein wesentlicher Unterschied zu einer Einkomponentenmischung, der in Abbildung 11.1 erläutert wird. Führt man einer Einzelkomponente kontinuierlich Wärme zu und misst den Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit, dann wird im flüssigen Zustand die Temperatur zunächst steigen, dann während der Verdamfung konstant bleiben und im gasförmigen Zustand erneut ansteigen.

Bei einer Mischung von Dämpfen steigt jedoch die Temperatur auch nach dem Überschreiten der Siedelinie an (siehe Abbildung 11.1, links).

Betrachtet man ein Diagramm, bei dem die Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen ist (siehe Abbildung 11.1, rechts), so sieht der oben dargestellte Vorgang folgendermaßen aus: Wir gehen hierbei von einer Mischung aus, bei der der Siedepunkt der ersten Komponente T_{S1} höher ist als der der zweiten Komponente T_{S2}.

Zunächst liegt die Mischung nur in der Flüssigphase vor mit einem Massenbruch der Komponente 2 von $w_{2Mischung}$. Wird nun Wärme zugeführt und die Siedekurve erreicht, dann entweicht bevorzugt die leichter siedende Komponente 2. Im Dampf ist Komponente 1 somit in geringerem Umfang enthalten, Komponente 2 in höherem Umfang als in der Flüssigkeit.

Die aktuelle Massenbrüche in der Flüssigkeit und im Gas können durch Einzeichnen der Isotherme ermittelt werden. Direkt nach Überschreiten der Siedelinie entspricht der Massenbruch der Komponente 2 in der flüssigen Phase $w_{2,Flüssigk.}$ quasi noch $w_{2Mischung}$, da nur eine unbedeutende Menge der Mischung insgesamt verdampft wurde. Der Massenbruch von Komponente 2 im Gasvolumen $w_{2,Gas}$ ist höher, da bevorzugt Komponente 2 mit dem geringeren Siedepunkt verdampft.

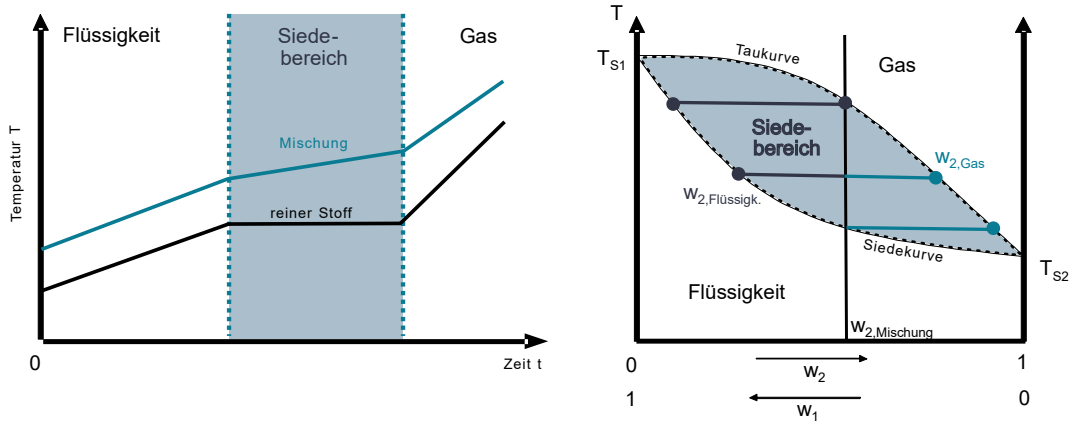


Abbildung 11.1.: Siedeverhalten von Dampfmischungen

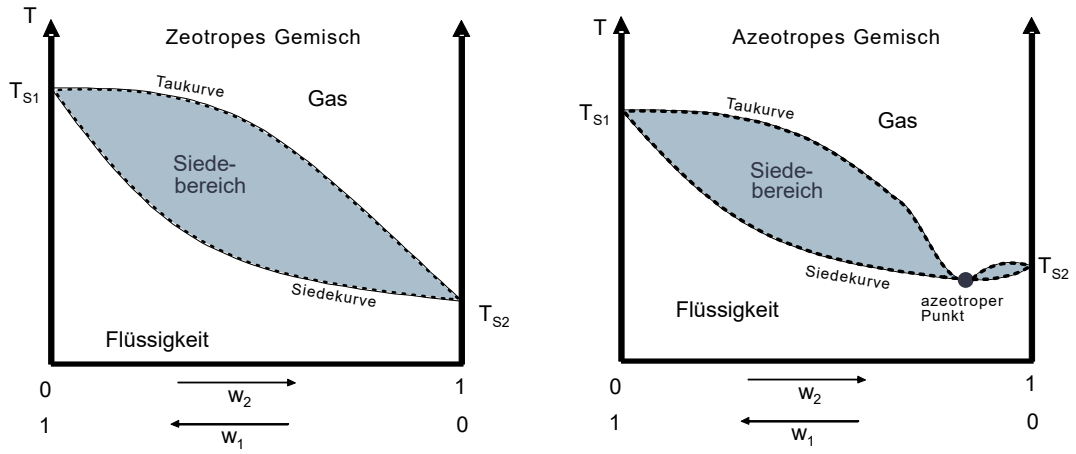


Abbildung 11.2.: Zeotrope (links) und azeotrope (rechts) Mischungen

Wird weiter Wärme zugeführt und die Temperatur weiter erhöht, so verdampft zunehmend Flüssigkeit in die Gasphase. Der Massenbruch von Komponente 2 in der Flüssigphase nimmt dabei zunehmend ab, der Massenbruch der schwerer verdampfbaren Komponente 1 nimmt im Gegenzug zu.

Ist nahezu die ganze Mischung verdampft, dann nähert sich der Massenbruch der Komponenten in der Gasphase wieder denen der Gesamtmischung, da nun praktisch wieder beide Komponenten nahezu vollständig in die Gasphase überführt worden sind. Im letzten verbleibenden Flüssigkeitstropfen befindet sich jedoch eine deutlich höhere Menge an der schwerer verdampfbaren Komponente 1.

Bei einem idealen oder **zeotropen Gemisch**, wie in Abbildung 11.1, berühren sich dabei Siede- und Taukurve nicht. Bei jedem Massenbruch unterscheidet sich somit im Siedezustand die Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase von der der Gasphase. Wir finden ein solches Verhalten in der Regel bei Verbindungen, die chemisch sehr ähnlich sind, sich jedoch in ihrer Molmasse unterscheiden.

Bei **azeotropen Gemischen**, siehe Abbildung 11.2 gibt es einen Punkt, bei dem die Zusammensetzung in der Gasphase identisch ist zu der der Flüssigkeitsphase. Es treffen sich somit die Siede- und die Taukurve. Die Mischung verhält sich an dieser Stelle exakt wie ein reiner Stoff.

11.3. Anwendungen

Die Veränderung der Zusammensetzung in der Flüssig- und Gasphase kann ausgenutzt werden, um Stoffe voneinander zu trennen. So kann durch wiederholtes Verdampfen und Kondensieren bei zeotropen Gemischen eine Auftrennung in die beiden Komponenten erreicht werden. Dies ist das Grundprinzip von thermischen Trennverfahren.

Neben der Gewinnung von Reinstoffen, die nur mit zeotropen Gemischen möglich ist, werden thermische Trennverfahren auch eingesetzt, um Mischungen mit modifizierten Eigenschaften zu erhalten. So wird im Raffinerieprozess Erdöl in mehreren Ebenen verdampft und wieder kondensiert. Dadurch werden auf den verschiedenen Ebenen Mischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt, die dann die Basis für zahlreiche Mineralölprodukte darstellen.

Mischungen werden auch in thermodynamischen Kreisprozessen eingesetzt. So wird der Kaltdampfprozess in Kältemaschinen zur Optimierung der kältetechnischen sowie umwelttechnischen Eigenschaften zunehmend mit zeotropen und auch azeotropen Mischungen anstatt mit Einstoffsystemen realisiert.

Stoffmischungen spielen bei linkslaufenden Kreisprozessen eine Rolle beim **Kraft-Wärme-Kälte-Verbund** oder **Absorptionskälteprozess.** Hierbei dient bspw. Ammoniak wie bei der Kompressionskältemaschine als Kältemittel. Anstatt das verdampfte Ammoniak durch Einsatz von mechanischer Arbeit im gasförmigen Zustand zu komprimieren wird es mit Wasser gemischt und liegt in der Mischung im flüssigen Zustand vor. Die Flüssigkeitsmischung wird dann auf den zur Ammoniak-Kondensation erforderlichen hohen Druck gepumpt, was eine deutlich geringere Energiezufuhr benötigt als bei der Verdichtung von reinem gasförmigen Ammoniak, da Flüssigkeiten praktisch inkompressibel sind. Um das Ammoniak jetzt wieder aus der Mischung abzutrennen, muss thermische Energie zugeführt werden. Durch die Wärmezufuhr geht das Ammoniak wieder in den gasförmigen Zustand und kann dem Kälteprozess zugeführt werden. Hingegen wird das Ammoniak-arme Wasser als Flüssigkeit über eine Drossel entspannt und kann danach direkt zur Aufnahme von neuem Ammoniak genutzt werden.

Insgesamt ist der Energieaufwand für diesen Prozess höher als bei klassischen Kompressionskältemaschinen nach dem Evan-Perkins-Prozess. Allerdings benötigt die Flüssigkeitspumpe der Absorptionskältemaschine deutlich weniger Strom als der Verdichter in der Kompressionskältemaschine. Man spart somit elektrische Energie. Dafür ist aber ein zusätzlicher Wärmeeintrag notwendig. Der Kälteprozess ist dort einzusetzen, wo ein Überschuss an „kostengünstiger“ Wärme (Temperaturniveau 80°C bis 120°C) vorhanden ist und gleichzeitig Kälte benötigt wird, bspw. in Brauereien.

Ebenso können **Mehrkomponenten-Kreisprozesse** auch als Wärmekraftmaschine bzw. rechtslaufenden Kreisprozess eingesetzt werden. Wiederum eine Ammoniak-Wassermischung kommt beim sogenannten Kalina-Prozess zum Einsatz, der in ähnlicher Weise wie der Clausius-Rankine-Prozess funktioniert, aber für die Nutzung von Niedertemperaturwärmequellen (Abwärme, Geothermie) zur Stromerzeugung eingesetzt werden kann.

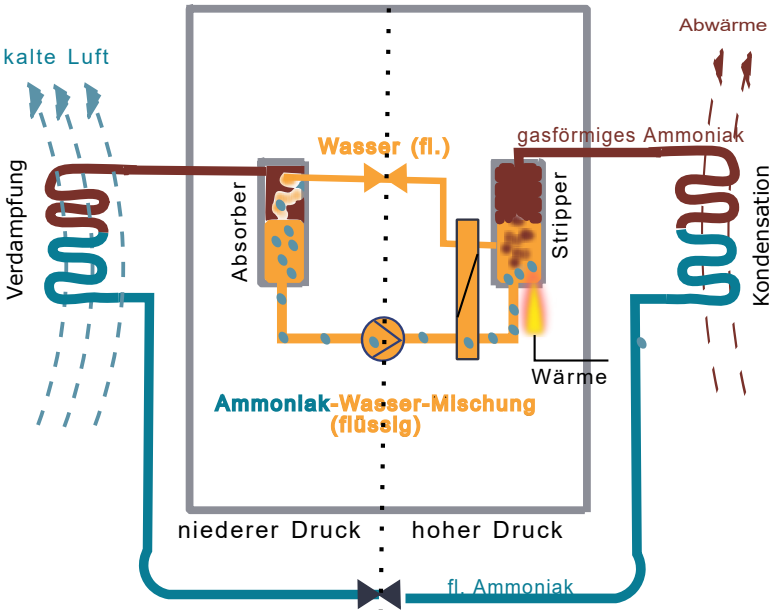


Abbildung 11.3.: Prinzip der Absorptionskältemaschine bzw. des Kraft-Wärme-Kälte-Verbundes bei Einsatz von Ammoniak als Kältemittel und Wasser als Absorbens

Als Kreisprozessmedium dient in diesem Fall Ammoniak. Man könnte den Kreisprozess zunächst wie ein Clausius-Rankine-Prozess betreiben, bei dem das Kreisprozessmedium Wasser durch Ammoniak ersetzt ist. In dem Fall würde das Ammoniak durch die Niedertemperaturwärme verdampft, über die Turbine geleitet, im Kondensator erneut verflüssigt und mittels Pumpe wieder zur Niedertemperaturwärmequelle gebracht.

Diese einfache Form eines „Ammoniak-Rankine-Prozesses“ hat jedoch einen Nachteil: Bei Niedertemperaturwärme ist die Druckdifferenz des Ammoniaks vor und nach der Turbine relativ klein. Damit die Turbine eine entsprechende Leistung liefern kann, muss der kleine Druckunterschied über einen sehr großen Volumenstrom an Ammoniak kompensiert werden. Dadurch wird die Turbine selbst groß, was insgesamt auf Grund der größeren Reib- und Verlustflächen zu einem schlechteren Wirkungsgrad führt. Es wäre aus Effizienzgründen besser, wenn eine Turbine eingesetzt werden könnte, die zwischen einem höheren Druckunterschied arbeitet und dadurch mit einem kleineren Volumenstrom auskommt.

Genau diese Funktion kann durch die Ammoniak-Wasser-Mischung erreicht werden. Da das Ammoniak eine sehr hohe Tendenz hat, aus der Gasphase in einer flüssige Wasserphase in Lösung zu gehen, saugt das flüssige Wasser im Kondensator quasi das Ammoniak aus der Gasphase ab. Es entsteht dadurch ein zusätzlicher Druckabfall im Kondensator, den man durch Kondensation von reinem Ammoniak nicht erreicht hätte.

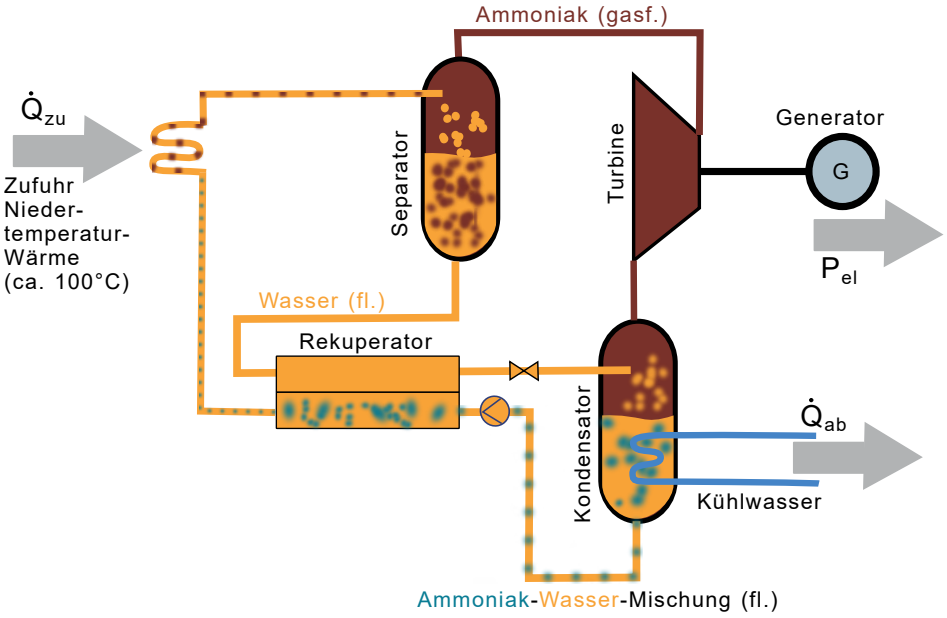


Abbildung 11.4.: Prinzip des Kalina-Prozesses zur Verstromung von Niedertemperatur-Wärme

12. Energieumsätze chemischer Reaktionen

12.1. Bedeutung

Chemische Reaktionen sind vielfach mit hohen Energieumsätzen verbunden. Der Energieumsatz mehr oder weniger direkt aus chemischen Reaktion stellt in der Energietechnik in Form der Verbrennung einer der bedeutendsten Lieferanten für Wärme und indirekt in Kombination mit Kreisprozessen auch für Arbeit dar. Neben der indirekten Generierung von Arbeit über einen Kreisprozess können chemische Reaktionen auch eingesetzt werden, um mittels elektrochemischer Prozesse direkt Arbeit zu leisten: in Brennstoffzellen und Batterien.

Die Durchführung chemischer Reaktionen in Produktionsprozessen stellt für die Energiewirtschaft wiederum einen großen Energiebedarf dar. Angefangen von der Metallerzeugung und -verarbeitung, über die Prozesse der chemischen Industrie bis hinein in den Lebensmittelbereich basieren zahlreiche Produktionsprozesse auf chemischen Umwandlungen, die ohne Energiezufuhr nicht ausführbar wären.

Die Thermodynamik stellt an dieser Stelle das Gerüst zur Verfügung, um die benötigten oder gegebenenfalls auch abzuführenden Energiemengen quantifizieren zu können. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik stellt hierzu zunächst die Bilanzierungsgrundsätze auf.

Der zweite Hauptsatz wiederum erlaubt uns, Aussagen darüber zu machen, ob und in welche Richtung chemische Reaktionen ablaufen.

12.2. Definitionen

Unter einer **chemischen Reaktion** versteht man die Umgruppierung chemischer Elemente zu neuen Molekülen. Diese kann durch folgende **Reaktionsgleichung** allgemein dargestellt werden:

$$n_a\,A + n_b\,B + ... \rightarrow n_c\,C + n_d\,D + ...$$

A,B sind die Ausgangsstoffe oder Edukte, C, D sind die Produkte. n_k stellt die am Umsatz beteiligte Stoffmenge der im Index bezeichneten Komponente k dar. Da Elemente nur umgruppiert, aber nicht gebildet oder zerstört werden können, muss die Anzahl jedes in den Ausgangsverbindungen enthaltenen Elements auch auf der Produktseite wieder zu finden sein.

Häufig wird die Stoffmengen n_k zur besseren Vergleichbarkeit entweder auf eine Hauptkomponente (bspw. $n_a = 1$) normiert oder so angepasst, dass sich Verhältnisse mit den kleinsten rationalen Zahlen bilden:

$$v_a\,A + v_b\,B + ... \rightarrow v_c\,C + v_d\,D + ...$$

Man bezeichnet dann das entsprechende Verhältnis als stöchiometrischen Koeffizienten v_k der Komponente k.

Werden diese für Berechnungen über den Gesamtumsatz summiert, so sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe negativ einzusetzen und man erhält:

$$\sum_k v_k = \sum_{i=Produkte} v_i \quad - \sum_{j=Ausgangsstoffe} v_j \quad = v \tag{12.1}$$

v ohne Index bezeichnet dabei die gesamte Stoffmengenänderung durch die Reaktion und wird als Reaktionslaufzahl bezeichnet. Ist $v > 0$ werden mehr Moleküle gebildet als ursprünglich vorhanden waren, ist $v < 0$ nimmt die Stoffmenge durch die Reaktion ab. Achtung: Wir sprechen hierbei von der Stoffmenge der Moleküle. Die Menge einzelner Atome muss auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung identisch sein.

12.3. Energieumsatz und Enthalpieänderung bei chemischen Reaktionen

Bei chemischen Reaktionen findet häufig ein Energieumsatz statt. Man spricht in diesem Fall von der **Wärmetönung**. Bei positiver Wärmetönung, auch als **exotherme Reaktion** bezeichnet, wird Wärme abgegeben. Bei negativer **Wärmetönung** oder einer **endothermen Reaktion** ist zur Durchführung der Reaktion die Zufuhr von Wärme notwendig.

Bei konstantem Volumen gilt für die innere Energie nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik unter Annahme, dass keine Arbeit verrichtet wird:

$$\Delta U_{Rkt} = U_{Ende} - U_{Anfang} = \sum_k v_k \cdot u_{m_k} = Q_v$$

Q_v ist hierbei die vom System aufgenommene Wärme. Diese entspricht dem negativen Wert der Wärmetönung.

Bei konstantem Druck gilt analog für die Änderung der Enthalpie durch die chemische Reaktion:

$$\Delta H_{Rkt} = H_{Ende} - H_{Anfang} = \sum_k v_k \cdot h_{m_k} = Q_p \tag{12.2}$$

Da chemische Reaktionen häufiger unter konstanten Druckbedingungen durchgeführt werden, ist die Berechnung der Enthalpieänderung von größerer Bedeutung. Da Absolutwerte, wie wir bereits mehrfach diskutierten, für die Enthalpie nicht berechnet werden können, muss eine sinnvolle Normierung eingeführt werden.

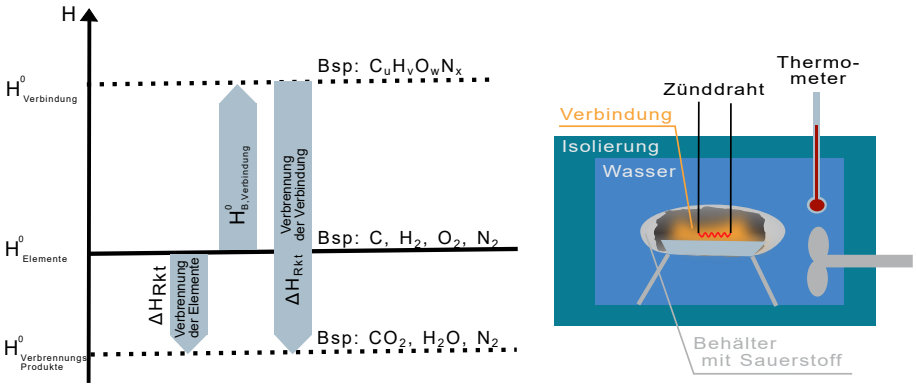


Abbildung 12.1.: Messung der Standardbildungsenthalpie einer Verbindung durch Ermittlung der Reaktionsenthalpien bei der Verbrennung der Verbindung in einem Kalorimeter

Bei chemischen Reaktionen bleibt die Anzahl der Elemente stets gleich. Somit bietet es sich an, die Enthalpie der Elemente gleich Null zu setzen. Falls es mehrere Elementmodifikationen gibt, dann wird die Enthalpie der stabilsten Form des Elements bei Standardbedingungen der Nullwert zugeordnet.

Für chemische Verbindungen entspricht ihre Enthalpie dann dem Enthalpiewert, der notwendig ist, um ein Mol der entsprechenden Verbindung aus den Elementen zu erzeugen. Man spricht dann von einer **Standardbildungs-Enthalpie** $h^0_{B,m}$. Diese sind tabelliert und auf Standardbedingungen bezogen (i.d.R. 298,15 K und 1,013 bar; mittlerweile auch häufig 1 bar). Die Standardreaktions-Enthalpie berechnet sich dann aus der Summe der Einzelkomponenten gewichtet mit ihren jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten.

$$\Delta H^0_{Rkt} = \sum_k v_k \cdot h^0_{B,m_k}$$

Häufig ist die Messung der Standardbildungs-Enthalpie komplexer Verbindungen bei der Herstellung aus den Elementen nicht möglich, da sich diese nicht durch eine direkte chemische Reaktion aus den Elementen erzeugen lassen. Enthaplien sind jedoch eine Zustandsgröße und damit müssen Enthalpieänderungen unabhängig davon ermittelbar sein, wie der Weg der Zustandsänderung ausgeführt wird. Entscheidend ist nur, dass wir vom gleichen Anfangs- und Endzustand ausgehen. Diese, auf dem ersten Hauptsatz basierende Aussage, wird auch als Satz von Hess bezeichnet. Er besagt konkret:

Der Energiebedarf einer chemischen Reaktion ist gleich dem Unterschied zwischen Endprodukten und Ausgangsstoffen unabhängig davon, ob die Reaktion direkt oder über Zwischenschritte erfolgt.

Damit kann die Standardbildungs-Enthalpie in der Praxis ermittelt werden, in dem ein Stoff verbrannt wird. Sind die Standardbildungs-Enthalpien der Verbrennungsprodukte bekannt, ergibt sich die Standardbildungs-Enthalpie für den zu untersuchenden Stoff aus der Differenz der Reaktionswärme bei der Verbrennung zur Standardbildungsenthalpie der Verbrennungsproduke (siehe auch Abbildung 12.1).

Gemessene Standardbildungsenthalpien werden in Form von Tabellen dargestellt (siehe hierzu [3]). Einzelne Werte können Anhang A.3 entnommen werden.

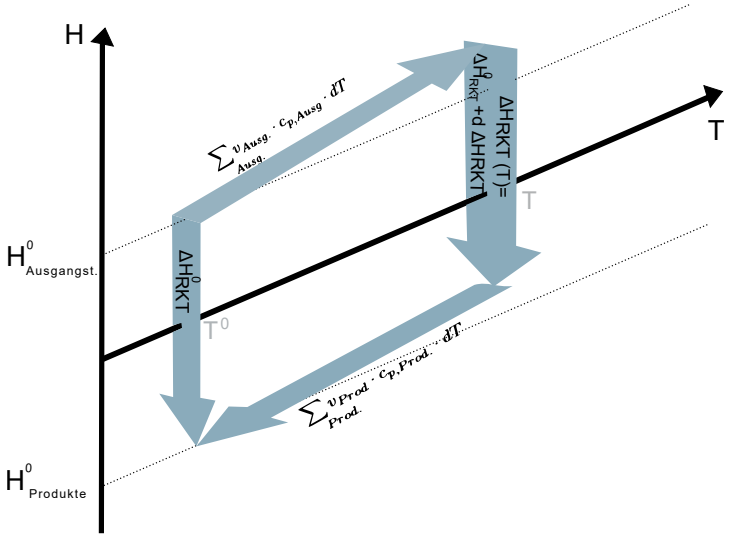


Abbildung 12.2.: Graphische Darstellung des Kirchhoff'schen Gesetzes

12.4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie

Findet die Reaktion bei höherer (oder niederer) Temperatur als die Standardbedingungen statt, so muss die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Rkt}(T)$ dadurch bestimmbar sein, dass man die Standard-Reaktionsenthalpie ermittelt und auf $\Delta H_{Rkt}(T)$ umrechnet, indem man die notwendige Wärme zum Abkühlen der Produkte hinzu- bzw. die zum Aufheizen der Ausgangsstoffe abzieht (siehe Abbildung 12.2).

Die Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Rkt}(T)$ bei der Temperatur T können wir aus der Standardrekationsenthalpie ΔH^0_{Rkt} bei der Standardtemperatur T^0 berechnen, wenn wir die Änderung der Reaktionsenthalpie $d\Delta H_{Rkt}$ auf Grund der Temperatur zum Standardwert hinzuaddieren. Da die Enthalpie eine Zustandsgröße ist, muss der direkte Weg zwischen der Enthapie der Ausgangsstoffe und der der Produkte gleich dem Weg sein, wenn man die Ausgangsstoffe zunächst erwärmt, dann die Reaktion durchführt und die Produkte wieder abkühlt. Es gilt somit:

$$\Delta H^0_{Rkt} = \sum_{Ausg.} \nu_{Ausg.} \cdot c_{p,m_{Ausg}} \cdot dT + \Delta H^0_{Rkt} + d\Delta H_{Rkt} - \sum_{Prod.} \nu_{Prod} \cdot c_{p,m_{Prod.}} \cdot dT$$

Daraus ergibt sich das **Kirchhoff'sche Gesetz**:

$$\frac{d\Delta H_{Rkt}}{dT} = \sum_k \nu_k \cdot c_{p,m_k} = \sum_{Prod.} \nu_{Prod} \cdot c_{p,m_{Prod.}} - \sum_{Ausg.} \nu_{Ausg.} \cdot c_{p,m_{Ausg}} \tag{12.3}$$

Voraussetzung zur Berechnung ist, dass die Einzelstoffe im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Phasenwechsel eingehen und mit konstanten spezifische Wärmekapazitäten gerechnet werden kann.

BEISPIEL: REAKTIONSWÄRME BEIM VERBRENNEN VON ETHANOL

Gasförmiges Ethanol soll bei 25°C und 100°C verbrannt werden. Welche Energie wird hierbei jeweils freigesetzt, wenn 1 kg Ethanol verbrannt wird. Annahme: Ethanol sowie alle Verbrennungsprodukte liegen gasförmig vor.

Es gilt die Reaktionsgleichung:

$$C_2H_5OH + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Somit berechnet sich die Standardreaktionsenthalpie zu:

$$\Delta H^0_{Rkt} = \sum_k v_k \cdot h^0_{B,m_k} = 2 \cdot h^0_{B,m_{CO_2}} + 3 \cdot h^0_{B,m_{H_2O}} - h^0_{B,m_{C_2H_5OH}} =$$

$$[2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-241,8) - (-235,1)]\ \frac{kJ}{mol} = -1277,3\,\frac{kJ}{mol}$$

Gemäß Vereinbarung ist die Bildungsenthalpie von Sauerstoff 0 und erscheint somit nicht in der Berechnungsgleichung. Bei Wasser und Ethanol muss beachtet werden, dass der entsprechende Wert für den gasförmigen Aggregatszustand (siehe Aufgabenstellung) verwendet wird. Die Tabellenwerte im Anhang geben die Werte bezogen auf 1 mol an. Zur Umrechnung muss noch durch die Molmasse ($46,07\,g/mol$) geteilt werden: Ergebnis: Es werden bei 25°C $27,7\,MJ/kg$ Wärmeenergie abgegeben. Das negatives Vorzeichen im Berechnungsergebnis signalisiert uns die Wärmeabgabe.

Umrechnung auf 100°C:

Gemäß Kirchhoff'schem Gesetz gilt:

$$\frac{d\Delta H_{Rkt}}{dT} = \sum_k v_k \cdot c_{p,m_k} = 2 \cdot c_{p,m_{CO_2}} + 3 \cdot c_{p,m_{H_2O}} - 1 \cdot c_{p,m_{Ethanol}} - 3 \cdot c_{p,m_{O_2}} =$$

$$2 \cdot 37,1\,\frac{J}{mol \cdot K} + 3 \cdot 33,6\,\frac{J}{mol \cdot K} - 65,4\frac{J}{mol \cdot K} - 3 \cdot 29,36\,\frac{J}{mol \cdot K} = 21,54\,\frac{J}{mol \cdot K}$$

Das heißt, pro Kelvin Temperaturerhöhung nimmt die Reaktionsenthalpie um $21,54\,J$ zu. Die obige Gleichung integriert (Annahme: c_p-Werte bleiben konstant, keine Temperaturabhängigkeit) lautet:

$$\Delta H_{Rkt}(100°C) = \Delta H_{Rkt}(25°C) + \frac{d\Delta H_{Rtk}}{dT} \cdot (100°C - 25°C) =$$

$$-1277,3\,\frac{kJ}{mol} + 0,02154\,\frac{kJ}{mol \cdot K} \cdot 75\,K = -1275,7\,\frac{kJ}{mol}$$

Das Ergebnis muss noch auf Kilogramm umgerechnet werden. Bei 100°C wird somit eine Wärmemenge von $27,69\,MJ$ pro Kilogramm Ethanol frei. Die Wärmemenge hat also nur sehr gering abgenommen. Dies werden wir auch später nochmals bei den Heizwerten sehen. Die Temperaturab-

hängigkeit ist sehr klein, so dass man bei Brennstoffen fast von konstanten Verbrennungsenthalpien ausgehen kann und diesen Effekt in der Regel nicht berücksichtigen muss.

12.5. Chemisches Potenzial

12.5.1. Definition und Eigenschaften des chemischen Potenzials

Ist in einem thermodynamischen System eine chemische Reaktion, und damit quasi ein Austausch von Stoffen möglich, so ist bei der Berechnung von Änderungen bei der inneren Energie neben den bislang betrachteten Größen auch der Einfluss der chemischen Reaktion zu berücksichtigen.

Wir kennen bereits die Fundamentalgleichung der Thermodynamik (Gibbs'sche Fundamentalgleichung, siehe hierzu auch Seite 61) :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

Diese erlaubt uns, Änderungen der inneren Energie zu berechnen, wenn wir an einem reinen Stoff die Entropie (Wärmezufuhr) ändern oder Volumenarbeit verrichten. Bei Mischungen könnten wir aber die innere Energie auch dadurch verändern, dass wir einzelne Komponenten der Mischung austauschen.

Man muss nun die uns bereits bekannte Fundamentalgleichung für einen reinen Stoff so erweitern, dass auch diese Änderungen der inneren Energie durch Änderungen der Stoffzusammensetzung berücksichtigt sind.

Diese Änderungen der Stoffzusammensetzung können dadurch geschehen, dass Stoffe miteinander reagieren. Wir können sie uns aber auch, was vollkommen identisch ist, da wir hier vom Weg unabhängige Zustandsgrößen betrachten, so vorstellen, dass man Stoffe aus dem System herausnimmt und dafür andere hinzufügt.

Somit muss die Fundamentalgleichung um einen Term erweitert werden, der alle dies Stoffentnahmen oder -zugaben berücksichtigt. Dies kann in der Gibbs'sche Fundamentalgleichung durch folgende Beziehung geschehen.

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_k \left[\frac{\partial U}{\partial n_k}\right]_{v,s} \cdot dn_k \tag{12.4}$$

Der Ausdruck

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{v,s} \tag{12.5}$$

wird hierbei als **chemisches Potenzial** der Komponente k bezeichnet. Das chemische Potenzial ist somit ein Maß dafür, wie sich die innere Energie ändert, wenn im System die Stoffmenge einer Komponente k um dieStoffmenge dn_k erhöht wird.

Wir betrachten dieses zunächst rein Abstrakt und überlegen nochmals kurz, was ein Potenzial überhaupt auszeichnet. Wir können, wie wir bereits wissen, auch die anderen Größen in Gleichung 12.4

vor dem Differenzial als Potenziale bezeichnen: also die Temperatur oder der Druck (siehe hierzu auch Seite 56).

Zunächst stellen diese einen Gradienten dar. Ein Energieaustausch zwischen zwei Systemen ist immer nur dann möglich, wenn zwischen den beiden Systemen ein Gradient im Potenzial existiert. Ein Temperaturgradient zeigt uns an, dass ein Wärmefluss stattfinden kann. Ein Druckgradient wiederum weist darauf hin, dass Volumenarbeit verrichtet werden kann. Bei gleicher Temperatur bzw. gleichem Druck haben wir einen Gleichgewichtszustand zwischen zwei Systemen. Auch das chemische Potenzial zeigt uns an, in welche Richtung Energiewandlungen durch Reaktionen stattfinden können.

Weiterhin stellen sie einen Faktor dar, mit dem sich die Energie als Ganzes ändert, wenn wir das System auslenken. Je höher der Druck ist, desto größer ist die Energieänderung, wenn wir das Volumen angreifen. Der gleiche Zusammenhang gilt bezüglich Temperatur und Entropieänderung. Ebenso deutet ein hoher Wert beim chemischen Potenzial darauf hin, dass der Energieinhalt des Gesamtsystems stärker ansteigt bei Zugabe der gleichen Stoffmenge als bei einem niedrigen chemischen Potenzial.

Für die Berechnung des chemischen Potenzials eines idealen Gases muss die integrierte Form der Fundamentalgleichung, auch Euler'sche Gleichung genannt, herangezogen werden. Diese besagt:

$$U = T \cdot S – p \cdot V + \sum_k \mu_k n_k$$

Benutzt man diese Gleichung für eine einzelne Komponente k, dividiert man sie durch die Stoffmenge und löst nach μ auf, so ergibt sich:

$$\mu_k = u_m + p \cdot v_m – T \cdot s_m = h_m - T \cdot s_m \tag{12.6}$$

Durch Division mit n_k wurden aus den absoluten Größen nun molare Größen. Diese können wir im Prinzip wie die uns schon lange bekannten spezifischen thermodynamischen Größen handhaben: Sie unterscheiden sich lediglich dadurch, dass sich die jeweilige Größe nicht auf ein Kilogramm sondern auf ein Mol bezieht. Spezifische Größen können in molare Größen umgerechnet werden, in dem mit der Molmasse multipliziert wird.

Der Ausdruck $u_m + p \cdot v_m$ entspricht analog zur Gleichung 3.17 der molaren Enthalpie h_m.

12.5.2. Chemisches Potenzial eines idealen Gases in Gasmischungen

Wir überlegen uns nun abschließend, wie wir bei idealen Gasen, ausgehend von einem bekannten chemischen Potenzial eines reinen idealen Gasen, auf das chemische Potenzial dieses Stoffes in der Mischung umrechnen können. In einer Mischung übt ein ideales Gas k den Partialdruck p_k aus. Dies ist der einzige Unterschied im Vergleich zum reinen idealen Gas, bei dem das Gas dann als einzige Komponente den Gesamtdruck ausübt. Da wir von idealen Gasen reden, gibt es keine Wechselwirkungen mit den anderen Komponenten.

Gemäß Gleichung 12.6 könnte die Differenz zwischen zwei chemischen Potenzialen auf unterschiedlichem Druckniveau (Druck p im Vergleich zum Standarddruck p^0) wie folgt berechnet werden:

$$\mu_k(p) - \mu_k(p^0) = h_m(p) - h_m(p^0) - T \cdot (s_m(p) - s_m(p^0))$$

Bei einem idealen Gas ist generell die Enthalpie nicht vom Druck, sondern nur von der Temperatur abhängig. Somit wird $h_m(p) - h_m(p^0) = 0$. Wenn wir den Druck des reinen idealen Gases auf seinen Partialdruck reduzieren, dann ändert sich die Enthalpie hierdurch nicht. Eine Druckänderung bewirkt jedoch eine Entropieänderung.

Bei einem idealen Gas ändert sich bei konstanter Temperatur die Entropie mit dem Zusammenhang (siehe Gleichung 4.5):

$$s_m(p) – s_m(p^0) = -R_m \cdot ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Berücksichtigen wir diese Entropieänderung in Gleichung 12.6 und berechnen das chemische Potenzial eines idealen Gases beim Druck p $\mu_0(p, T^0)$ ausgehend vom chemischen Potenzial beim Standarddruck p^0 und bei gleicher Temperatur T^0 erhalten wir:

$$\mu(p, T^0) = \mu^0(p^0, T^0) + R_m \cdot T^0 \cdot ln\frac{p}{p^0} \tag{12.7}$$

Dies können wir in analoger Form auch tun, wenn wir anstatt eines beliebigen Druckes p den Partialdruck p_k einer Komponente k in einer Mischung idealer Gase einsetzen. Wir erhalten dann für das chemische Potenzial dieser Einzelkomponente k:

$$\mu_k = \mu_k^0(p^0, T^0) + R_m \cdot T^0 \cdot ln\frac{p_k}{p^0} = \mu_k^0(p^0, T^0) + R_m \cdot T^0 \cdot ln\, y_k \tag{12.8}$$

Der Bezug zum Molenbruch y_k ergibt sich aus Gleichung 9.24. Hierbei ist es komplett unerheblich, ob p^0 der tatsächliche Gesamtdruck im System ist oder nur ein beliebig gewählter Referenzdruck, auf den sich das chemische Potenzial des reinen Stoffes μ_k^0 bezieht.

12.6. Chemisches Gleichgewicht

Thermodynamische Potenziale, wie z.B. die innere Energie, haben die Eigenschaft im Gleichgewichtszustand einen Extremwert anzustreben. Für ein Einstoffsystem mit einem reinen Stoff gilt:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

Betrachten wir jetzt nochmals die Systeme in Abbildung 12.3. So lange es unterschiedliche Gradienten, also Potenzialunterschiede bezüglich Temperatur oder Druck im System gibt, werden die Systeme Energie austauschen. Im Gleichgewichtszustand wird die Energieänderung dU null. Die innere Energie selbst nimmt ein Minimum an. Wir befinden uns also am tiefsten Punkt der Energiefläche im Raum.

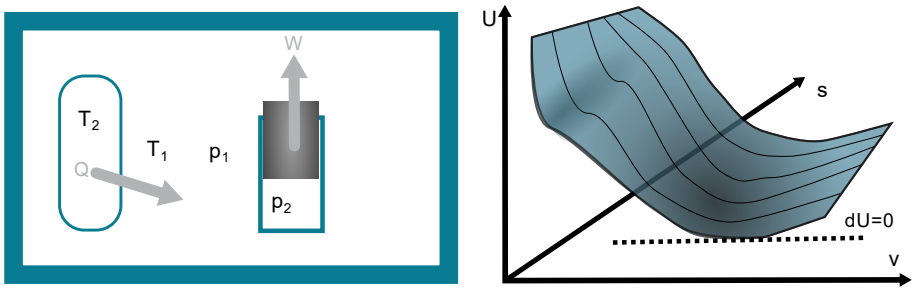


Abbildung 12.3.: Innere Energie und Gleichgewichtszustand

Die Ableitung der inneren Energie ist an dieser Stelle gleich Null. Wenn wir mehrere Freiheitsgrade haben, dann müssen wir dieses Minimum gesamthaft über die ganze Fläche suchen. Bei Mischungen heißt dies, dass wir im Zusammenhang

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_k \mu_k \cdot dn_k = 0 \tag{12.9}$$

neben der Druck- und Temperatursituation auch noch die chemischen Potenziale im Auge haben müssen.

Wir würden das Gleichgewicht viel einfacher finden können, wenn wir einen Vorgang betrachten, bei dem ein Gleichgewicht bei konstanter Entropie ($dS = 0$) und konstantem Volumen ($dV = 0$) eingestellt wird. Dann gilt nämlich

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_k \mu_k \cdot dn_k = 0$$

und somit

$$\sum_k \mu_k \cdot dn_k = 0$$

Dies ist jedoch in der Realität nur schwer einzuhalten, da speziell die Entropie auf Grund ihrer schweren Mess- und Einstellbarkeit fast nicht konstant zu halten ist. Auch die Einhaltung eines konstanten Volumens ist oft nicht erfüllt.

Anstatt die innere Energie zu betrachten, könnten wir auch auf die Formulierung des ersten Hauptsatzes mittels der Enthalpie zurückgreifen. Für ein Mehrstoffsystem würde in diesem Fall gelten:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \sum_k \mu_k \cdot dn_k = 0 \tag{12.10}$$

In diesem Fall wäre bei konstantem Druck der Ausdruck ($Vdp = 0$), was der Ansatz für viele technische Systeme leichter handhabbar macht. Es bleibt jedoch die Problematik, dass eine weitergehende Berechnung rein des chemischen Potenzials im Gleichgewicht nur bei konstanter Entropie möglich wäre, was aus den oben dargelegten Gründen kaum zu erreichen ist.

Um für technische Prozesse den Gleichgewichtszustand vorhersagen zu können, müssten wir eine neue Funktion analog zur Enthalpie suchen, bei der wir die Entropieänderung verlieren und durch eine Größe ersetzen, die wir kontrollieren können.

Wir haben bei der inneren Energie gelernt, dass wir durch Umrechnen der inneren Energie U auf die Enthalpie $H = U + pV$ auf ein Potenzial stoßen, bei dem anstatt

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

die Volumenänderung dV der Druckänderung dp weicht. Mathematisch gesehen suchen wir eine Funktion, die eine identische Tangentenschar hat, bei der jedoch die Koordinaten getauscht sind. Man bezeichnet diese Vorgehensweise auch als Legendre-Transformation.

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

Wir können dies nun in analoger Form auch für die Entropie machen und wir erhalten als weitere Potenzialgröße die **freie Enthalpie** oder **Gibbs'sche Enthalpie** G, bei der anstatt des Entropiedifferenzial das Temperaturdifferenzial zu berechnen ist. Es gilt:

$$G = U–T \cdot S + p \cdot V = H–T \cdot S \tag{12.11}$$

In der differenzierten Form ergibt sich für einen reinen Stoff

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp$$

und für eine Mischung

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_k \mu_k dn_k$$

Jetzt kann bei konstanter Temperatur ($dT = 0$) und konstantem Druck ($dp = 0$), was den in der Praxis häufig vorkommenden Bedingungen beim Ablauf chemischer Reaktionen entspricht, der Gleichgewichtszustand ermittelt werden. Im Gleichgewichtszustand muss die freie Enthalpie ebenfalls ein Minimum besitzen. In diesem Fall gilt $dG = 0$, bzw.

$$\sum_k \mu_k \cdot dn_k = 0 \tag{12.12}$$

12.7. Reaktionen von idealen Gasen

12.7.1. Chemisches Gleichgewicht

Für jede einzelne Komponente k in einer Mischung von idealen Gasen können wir gemäß Gleichung 12.7 das chemische Potenzial berechnen mit:

$$\mu_k = \mu_k^0(p,T) + R_m \cdot T \cdot ln\,\frac{p_k}{p}$$

Für das Gesamtsystem muss die Summe aller Änderungen der chemischen Potenziale im Gleichgewicht gemäß Gleichung 12.12 null ergeben. Demnach gilt:

$$\sum_k \left(\mu_k^0 \cdot v_k\right) + R_m \cdot T \cdot \sum_k v_k \cdot ln\,(p_k) - R_m \cdot T \cdot \sum_k v_k \cdot ln\left(p^0\right) = 0$$

Hierbei steht der Druck p^0 für einen Standarddruck, bei dem das chemische Potenzial μ_k^0 der Komponenten ermittelt wurde. Die Berechnung selbst ist komplett unabhängig vom vorherrschenden Gesamtdruck im System.

Dies kann gemäß den logarithmischen Rechengesetzen vereinfacht werden zu:

$$ln\left(\frac{\Pi p_k^{v_k}}{(p^0)^{\nu}}\right) = -\frac{1}{R_m \cdot T} \cdot \sum \mu_k^0 \cdot v_k$$

Der rechte Ausdruck bleibt bei Änderung der Partialdrücke konstant. Er ist nur von der Temperatur und den Stoffeigenschaften abhängig, jedoch nicht vom Druck oder einzenlen Partialdrücken. Er kann durch eine Gleichgewichtskonstante ersetzt werden:

$$ln\,K(T) = -\frac{1}{R_m \cdot T} \cdot \sum \mu_k^0 \cdot v_k \tag{12.13}$$

Somit gilt für die Partialdrücke:

$$\frac{\Pi p_k^{\nu_k}}{(p^0)^{\nu}} = \frac{1}{(p^0)^{v}} \cdot \frac{p_D^{\nu_d} \cdot p_E^{\nu_e} \cdot ...}{p_A^{\nu_a} \cdot p_B^{\nu_b} \cdot ...} = K(T) \tag{12.14}$$

Alternativ kann auch eine Gleichgewichtskonstante für die Molenbrüche definiert werden, die dann folgendermaßen umzurechnen ist:

$$K_y(T) = \Pi y_k^{v_k} = \frac{y_D^{\nu_d} \cdot y_E^{\nu_e} \cdot ...}{y_A^{\nu_a} \cdot y_B^{\nu_b} \cdot ...} = K(T) \cdot \left(\frac{p^0}{p}\right)^{v} \tag{12.15}$$

Gleichung 12.14 bzw. Gleichung 12.15 stellen somit eine Beziehung dar, in welchem Verhältnis die Komponenten in einer Mischung im Gleichgewicht zu einander stehen müssen. Man muss dabei beachten, dass sich diese Aussage rein auf das Gleichgewicht bezieht. In einem instabilen System können durchaus andere Verhältnisse vorherrschen.

Gleichung 12.13 wiederum enthält die Anweisung, wie diese Gleichgewichtskonstante über das chemische Potenzial zu berechnen ist. Diese Methodik wollen wir uns jetzt nochmals etwas näher ansehen.

12.7.2. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Wie bereits in Gleichung 12.9 erörtert wurde, ist die Änderung der inneren Energie durch die folgenden Differenziale zu beschreiben:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_k \mu_k \cdot dn_k$$

Löst man diese Gleichung nach dem chemischen Potenzial auf, so ergibt sich:

$$\sum_k \mu_k \cdot dn_k = dU - T \cdot dS + p \cdot dV$$

Unter Berücksichtigung, dass $dU + pdV = dH$ ist sowie unter Berücksichtigung von Gleichung 12.11, folgt:

$$\sum_k \mu_k \cdot dn_k = dH - T \cdot dS = dG \tag{12.16}$$

Damit entspricht die Änderung der chemischen Potenziale der Änderung der freien Enthalpie G.

Für eine chemische Reaktion betrachtet, wäre eine minimal kleine Änderung der Stoffmenge aller Reaktionspartner in der Mischung, wenn wir einmal die Reaktion gemäß der aufgestellten Reaktionsgleichung durchlaufen.

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich nun über zwei Wege ermitteln:

Möglichkeit 1: Mit

$$R_m \cdot T \cdot ln\, K = -\sum \mu_{0,k} \cdot v_k = -\Delta H_{Rkt} + T \sum v_k \cdot s_{m_k}$$

erhält man:

$$R_m \cdot T \cdot ln\, K = -\Delta H_{Rkt} + T \cdot \Delta S_{Rkt} \tag{12.17}$$

Die Bestimmung von ΔH_{Rkt} aus Einzelwerten für Standardbedingungen wurde bereits in Abschnitt 12.3 behandelt. Genauso wie für die Standard-Bildungsenthalpie können auch Entropiewerte für jeden Stoff bei Standardbedingungen angegeben werden. Bei Entropiewerten ist keine Normierung auf die Elemente erforderlich, da die Entropie für einen reinen Stoff gemäß dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik bei T=0 K zu 0 wird. Somit lässt sich die Entropie bei Standardbedingung (25°C, 1 bar) ausgehend vom absoluten Nullpunkt berechnen. Muss auf eine von den Standardbedingungen abweichende Temperatur umgerechnet werden, so sind folgende Zusammenhänge zu verwenden:

$$\Delta H_{Rkt}(T) = \Delta H^0_{Rkt} + \sum_k v_k \cdot \int_{298}^{T} c_{p,m_k} dT$$

$$\Delta S_{Rkt}(T) = \Delta S^0_{Rkt} + \sum_k v_k \cdot \int_{298}^{T} \frac{c_{p,m_k}}{T} dT$$

Vorsicht bei Phasenwechsel: Im Falle einer Phasenumwandlung müssen die Gleichungen mit der Umwandlungsenthalpie (bspw. Verdampfungs- oder Schmelzenthalpie) erweitert werden.

Möglichkeit 2: Auch die freie Enthalpie kann normiert werden. Ebenso wird hier analog zur Enthalpie die freie Enthalpie der Elemente gleich Null gesetzt. Ausgehend von den Elementen kann dann für jede Verbindung eine freie Standard-Bildungs-Enthalpie ermittelt werden. Die Gleichgewichtskonstante errechnet sich dann direkt aus der Differenz der freien Enthalpie der entsprechenden Reaktionspartner zu:

$$R_m \cdot T^0 \cdot ln\, K^0 = -\sum \mu_{0,k} \cdot v_k = -\Delta G^0_{Rkt} = -\sum v_k \cdot g^0_{B,m_k} \tag{12.18}$$

Gleichgewichtskonstante bei heterogenen Reaktionen Bislang wurden nur homogene Reaktionen betrachtet, das heißt alle Reaktionspartner lagen als ideale Gase in der Gasphase vor. Es gibt aber auch eine Vielzahl von Reaktionen, die in der Gasphase ablaufen, bei denen aber mindestens ein Reaktionspartner im flüssigen oder festen Zustand an der Reaktion teilnimmt (bspw. die Verbrennung von Kohlenstoff mit Sauerstoff oder Verbrennungs-Reaktionen, bei denen flüssiges Wasser als Endprodukt entsteht).

In diesem Fall entspricht der Partialdruck der festen oder flüssigen Komponente in der Gasphase immer dem Sättigungsdruck bei der entsprechenden Temperatur.

Reagiert ein Teil der Substanz mit den anderen Reaktionspartnern, so wird so lange wieder neue Substanz verdampfen oder sublimieren, bis der entsprechende Sättigungsdruck wieder erreicht wird. Damit ist der Sättigungsdruck der entsprechenden Substanz konstant. Er kann somit als Teil der Gleichgewichtskonstanten begriffen werden. Der Dampfdruck der festen oder flüssigen Komponente muss so nicht mehr separat bei der Produktbildung mit den Partialdrücken der anderen Reaktionspartnern berücksichtigt werden.

12.7.3. Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts durch Änderung der Rahmenbedingungen

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Differenzieren wir Gleichung 12.13 nach der Temperatur unter Beachtung der Produktregel, da sowohl die Temperatur selbst als auch das chemische Potenzial von der Temperatur abhängen, dann erhalten wir:

$$\frac{d(lnK(T))}{dT} = \frac{1}{R_m \cdot T^2} \cdot \sum \mu^0_k \cdot v_k - \frac{1}{R_m \cdot T} \cdot \sum \left(\frac{d\mu^0_k \cdot v_k}{dT} \right) \tag{12.19}$$

Mit Gleichung 12.6

$$\mu_k = h_m - T \cdot s_m$$

ergibt sich differenziert nach der Temperatur:

$$\frac{d\mu_k}{dT} = \frac{dh_m}{dT} - \frac{d(T \cdot s_m)}{dT} = c_{p,m} - T \cdot \frac{ds_m}{dT} - s_m \frac{dT}{dT}$$

Da bei konstantem Druck $dh = Tds$ folgt:

$$\frac{d\mu_k}{dT} = c_{p,m} - c_{p,m} - s_m = -s_m \tag{12.20}$$

Setzten wir Gleichung 12.6 sowie Gleichung 12.20 in Gleichung 12.19 ein, so erhalten wir:

$$\frac{d(lnK(T))}{dT} = \frac{1}{R_m \cdot T^2} \cdot \sum \left((h_m - T \cdot s_m) \cdot v_k\right) - \frac{1}{R_m \cdot T} \cdot \sum \left(-s_m \cdot v_k\right)$$

Daraus folgt:

$$\frac{d(ln\, K(T))}{dT} = \frac{\Delta H_{Rkt}}{R_m \cdot T^2} \tag{12.21}$$

Wenn die Gleichgewichtskonstante selbst nicht oder nur geringfügig temperaturabhängig ist (siehe Gleichung 12.3), dann kann beispielsweise ausgehend von Standardbedingungen T^0 integriert werden bis zur Temperatur T und man erhält.

$$ln\, K(T) = \frac{\Delta H^0_{Rkt}}{R_m} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right) + ln\, K^0 \tag{12.22}$$

Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

K selbst ist nicht druckabhängig, lediglich die auf den Molenbruch bezogene Gleichgewichtskonstante K_y muss druckkorrigiert werden. Durch Ableitung von Gleichung 12.15 nach dem Druck erhält man:

$$\left(\frac{\partial(lnK_y)}{\partial p}\right)_T = \frac{-\nu}{p} = -\frac{\Delta V}{R_m \cdot T}$$

Der letzte Term ergibt sich durch Einsetzen des idealen Gasgesetzes.

Die oben dargestellten Zusammenhänge können qualitativ auch in einem Lehrsatz zusammengefasst werden, der auch als Prinzip des kleinsten Zwanges bezeichnet wird.

Prinzip des kleinsten Zwanges

Wird auf ein im Gleichgewicht stehenden System durch Änderung der äußeren Rahmenbedingungen ein Zwang ausgeübt, so verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts in der Art, dass die Wirkung des Zwangs verkleinert wird.

Im Einzelnen heißt dies: Das Gleichgewicht einer Reaktion, die selbst Wärme frei setzt ($\Delta H_{Rkt} < 0$), ist bei höheren Temperaturen eher bei den Ausgangsstoffen. Niedere Temperaturen begünstigen die Bildung der Produkte. Die Bildung von Produkten bei einer Reaktion, die eine Wärmezufuhr benötigt, wird begünstigt durch hohe Temperaturen.

Das Applizieren hoher Drücke schiebt ein Gleichgewicht in die Richtung der Reaktionsgleichung, auf der weniger Gasteilchen sind.

Auch das überstöchiometrische Zudosieren einer einzelnen Komponente verschiebt das Gleichgewicht und zwar ebenfalls in die Richtung, die zum Abbau dieser Komponente beiträgt.

12.8. Generierung von Arbeit aus chemischen Reaktionen

Chemische Reaktionen können nicht nur Wärme liefern sondern auch direkt Arbeit in Form von elektrischer Arbeit verrichten. Diese Möglichkeit nutzt man in Batterien und Brennstoffzellen. Die Menge an Arbeit, die aus einer Reaktion generiert werden kann, kann ebenfalls durch Aufstellen des ersten Hauptsatzes ermittelt werden. Es gilt:

$$Q_{12} + W_{12} = \Delta H^0_{Rkt} = \sum_{Produkte\ i} n_i \cdot h^0_{B,m_i} - \sum_{Edukte\ j} n_j \cdot h^0_{B,m_j}$$

Hierbei kann jedoch die Wärmemenge Q_{12} nicht eliminiert werden, da wir bei der Arbeit stets auch den zweiten Hauptsatz im Blick haben müssen und die Wärmemenge benötigen, um im Falle einer Entropieabnahme Entropieunterschiede auszugleichen. In einem geschlossenen System darf die Entropie ja nicht abnehmen. Die Größe, die die maximale Arbeitsmenge, die ein System leisten kann, beschreibt, haben wir bereits kennengelernt: die Exergie.

Wir können diesen Ansatz auch auf chemische Reaktionen übertragen und erhalten für die maximal mögliche Arbeit:

$$W_{12} = \Delta H^0_{Rkt} - Q_{12} = \Delta H^0_{Rkt} - T^0 \cdot \Delta S^0_{Rkt} = \Delta G^0_{Rkt}$$

$$\Delta G^0_{Rkt} = \sum_{Produkte\ i} n_i \cdot g^0_{B,m_i} - \sum_{Edukte\ j} n_j \cdot g^0_{B,m_j}$$

Damit sehen wir, dass die freie Enthalpie noch eine weitere Bedeutung hat. Sie liefert uns direkt einen Bezug zur theoretisch maximalen Menge an Arbeit, die wir bei Standardbedingungen aus einer chemischen Reaktion gewinnen können. Mit negativem Vorzeichen versehen entspricht sie der Exergie einer chemischen Reaktion. Während die Reaktions-Enthalpie somit den Wärmeumsatz einer Reaktion offenbart, liefert uns die frei Reaktionsenthalpie die technische Arbeit, die wir durch die Reaktion bereit stellen können.

BEISPIEL: BILDUNG VON STICKOXIDEN

Zu den unerwünschte Nebenprodukten von Verbrennungsvorgängen gehören sogenannte Stickoxide, die chemisch mit der Summenformel NO_x bezeichnet werden. Hierunter werden verschiedene Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff verstanden, nämlich Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO_2, Distickstoffmonoxid N_2O (Lachgas) und weitere. Berechnen Sie für die Reaktion

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

die Gleichgewichtskonstante bei 25°C, 1000°C und 1500°C. Welcher Molenbruch an NO bildet sich bei Luft (y_{N_2}= 0,78, y_{O_2}= 0,21) und in einem typischen Rauchgas bei Verbrennung mit 5% Sauerstoffüberschuss (y_{N_2}= 0,57, y_{O_2} = 0,007) und 15% Sauerstoffüberschuss (y_{N_2} = 0,58, y_{O_2} = 0,02). Warum sind Stickoxide bei Umgebungstemperatur überhaupt ein Problem? Welche konkreten Maßnahmen könnten man sich bei einem Verbrennungsprozess vorstellen zur Verminderung der NO_x-Emissionen?

Bei 25°C liegen Standardbedingen vor. Wir können also die Gleichgewichtskonstante für Standardbedingungen als erstes unter Zuhilfenahme der Stoffdaten aus dem Anhang (Tabelle A.14, Seite 252) ermitteln. Dort finden wir für die drei hier entscheidenden Komponenten die folgenden Werte (gerundet):

	$h^0_{B,m}$ kJ/mol	$g^0_{B,m}$ kJ/mol	s^0_m $J/(mol \cdot K)$	$c_{p,m}$ $J/(mol \cdot K)$
N_2	0	0	191,6	29,13
O_2	0	0	205,1	29,36
NO	90,3	86,6	210,8	28,84

Wir können nun entweder mittels Gleichung 12.17 die Gleichgewichtskonstante ermitteln. Es gilt dann:

$$ln\, K^0 = \frac{1}{R_m \cdot T^0} \left(-\Delta H^0_{Rkt} + T^0 \cdot \Delta S^0_{Rkt} \right)$$

Unter Berücksichtigung der Einzelwerte für die Komponenten erhält man:

$$ln\, K^0 = \frac{1}{R_m \cdot T^0} \left(-2 \cdot h^0_{B,m_{NO}} + T \cdot \left(2 \cdot s^0_{m_{NO}} - S^0_{m_{O_2}} - S^0_{m_{N_2}} \right) \right) = -69,9$$

Damit ist $K = 4,39 \cdot 10^{-31}$. Zu beachten ist hierbei, dass die Entropie in J und die Enthalpiewerte in kJ angegeben waren.

Es kann alternativ auch mit Gleichung 12.18 gerechnet werden, was auf Grund der vielen Nullwerte hier schneller ist. Man erhält:

$$ln\, K^0 = \frac{1}{R_m \cdot T^0} \left(-\Delta G^0_{Rkt} \right) = \frac{-2 \cdot g^0_{B,m_{NO}}}{R_m \cdot T^0} = -69,9$$

und damit ebenso $K = 4,39 \cdot 10^{-31}$.

Wir erkennen somit, dass bei Standardbedingungen die Gleichgewichtskonstante extrem klein ist. Dies bedeutet, dass wir praktisch nur Ausgangsstoffe und keine Produkte im Gleichgewicht finden. Bei normalen Bedingungen sollten wir also überwiegend Stickstoff und Sauerstoff, aber kein NO in der Luft vorfinden.

Warum reden wir dennoch von der Stickoxidproblematik? Hierzu müssen wir uns nochmals das Gleichgewicht bei den hohen Temperaturen anschauen. Gemäß Aufgabenstellung sollen wir die Gleichgewichtskonstante bei 1000°C und 1500°C bestimmen. Geeignet wäre hierfür Gleichung 12.22, jedoch nur unter der Maßgabe, dass die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie gering ist.

Wir prüfen also zunächst die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie mit Gleichung 12.3 und stellen fest, dass

$$\frac{d\Delta H_{Rkt}}{dT} = \sum_k v_k \cdot c_{p,m_k} = 1,21 \, \frac{J}{K}$$

ist. Bei einer Temperaturänderung von 1000°C ändert sich die Reaktionsenthalpie somit um 1,2 KJ. Dies ist bei einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H^0_{Rkt} = 180,6 {}^{kJ}/_{mol}$ weniger als 1% und wir können somit die Reaktionsenthalpie als annähernd konstant ansehen.

Wir verwenden nun Gleichung 12.22 und erhalten:

$$ln\, K(T) = -69,9 + \frac{180,6 \cdot 10^3 \, {}^{kJ}/_{mol}}{8,314 \, {}^{J}/_{(mol \cdot K)}} \left(\frac{1}{298 \, K} - \frac{1}{1273 \, K} \right) = -14,07$$

Die Reaktionskonstante ist somit $K(1000°C) = 7,76 \cdot 10^{-7}$. In analoger Weise erhält man das Ergebnis für 1500°C mit $K(1500°C) = 9,54 \cdot 10^{-5}$. Wir sehen also, dass die Konstante immer größer wird und wir somit mit immer mehr Produkten zu rechnen haben.

Zur Berechnung der tatsächlichen Konzentrationen müssen wir nun nochmals die Gleichgewichtskonstante heranziehen. Da wir es hier mit Molenbrüchen zu tun haben empfiehlt es sich direkt mit K_y zu arbeiten. Hierzu verwenden wir Gleichung 12.15.

$$K_y(T) = K(T) \cdot \left(\frac{p^0}{p} \right)^v = K(T)$$

Da in unserem Fall der Umgebungsdruck p und der Standarddruck p^0 identisch sind, sind auch die Gleichgewichtskonstanten identisch. Somit gilt:

$$K_y(T) = \Pi y_k^{v_k} = \frac{y_{NO}^2}{y_{O_2} \cdot y_{N_2}}$$

Das Gleichgewicht selbst kann sich nur über die Reaktionsgleichung verändern. Wird also NO gebildet, dann nimmt die Stoffmenge an Sauerstoff und Stickstoff entsprechend ab. Da die Gleichgewichtskonstante bei allen Temperaturen immer noch relativ klein ist, da wir es ja mit einem Schadstoff und nicht einem wirklichen Produkt zu tun haben, können wir zunächst einmal davon ausgehen, dass die Bildung von geringen Mengen an NO die viel höhere Stickstoff- und Sauerstoffmengen nur unwesentlich ändern wird. Somit sehen wir diese in einem ersten Ansatz als konstant an. Ist dies der Fall, dann gilt:

$$y_{NO} = \sqrt{K_y \cdot y_{O_2} \cdot y_{N_2}}$$

Wir können nun für alle Temperaturen die Molenbrüche bzw. Volumenverhältnisse ausrechnen und erhalten:

y_{O_2} y_{N_2}	$0,21$ $0,78$	$0,007$ $0,57$	$0,02$ $0,68$
$y_{NO}\ (25°C)$	$2,68 \cdot 10^{-16}$	$4,19 \cdot 10^{-17}$	$7,14 \cdot 10^{-17}$
$y_{NO}\ (1000°C)$	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$	$9,49 \cdot 10^{-5}$
$y_{NO}\ (1500°C)$	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$

Wir sehen also, dass Stickoxide dann in größerem Ausmaß entstehen, wenn die Temperaturen hoch sind. Die Tatsache, dass sie bei Umgebungsbedingungen immer noch vorliegen, ist der Reaktionsgeschwindigkeit geschuldet. Rein aus Sicht des chemischen Gleichgewichts würde beim Abkühlen Stickoxide wieder zu Stickstoff und Sauerstoff zurück reagieren. Je geringer die Temperatur, desto geringer ist jedoch auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies führt dazu, dass die bei hohen Temperaturen gebildeten Stickoxidkonzentrationen quasi eingefroren bleiben.

An dieser Stelle wollen wir noch einmal ein zweites Verfahren der Gleichgewichtsberechnung diskutieren, das angewendet werden kann, wenn wir davon ausgehen müssen, dass die Ausgangsstoffmenge nicht konstant ist und sich über die Reaktion verändert. Wir betrachten hierzu nochmals die Situation bei 1500°C und dem Sauerstoff-Molenbruch von 0,007. Tatsächlich ist in diesem Fall die von uns errechnete Menge an gebildetem Stickoxid nur noch eine Zehnerpotenz unterhalb der der Sauerstoffmenge. Die Annahme eines konstanten Sauerstoffmolenbruchs wird also kritisch.

Wir können die Berechnung so vornehmen, dass wir zunächst die Annahme machen, dass das Reaktionsgleichgewicht um den uns nicht bekannten Schritt α ausglenkt wurde. Wenn zuvor kein Stickoxid vorhanden war, dann hätte sich gemäß Reaktionsgleichung die Stoffmenge von $n_{NO} = 2 \cdot \alpha$ gebildet. Die Menge an NO fehlt jedoch bei den Ausgangsstoffen. Hier gilt, dass die anfangs vorhandene Sauerstoffmenge $n_{O_2,anf}$ und Stickstoffmenge $n_{N_2,anf}$ jeweils um α abgenommen haben müssen. Somit gilt im Gleichgewicht für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_y(T) = \frac{\frac{4 \cdot \alpha^2}{n_{ges}^2}}{\frac{n_{O_2,anf} - \alpha}{n_{ges}} \cdot \frac{n_{N_2,anf} - \alpha}{n_{ges}}}$$

Da sich die Stoffmenge nicht ändert, spielt die Gesamtstoffmenge n_{ges} keine Rolle und kann gekürzt werden. α kann direkt aus der quadratischen Gleichung bestimmt werden. Man erhält dadurch einen Wert von $\alpha = 3,02 \cdot 10^{-4}$. Daraus ergibt sich ein Molenbruch für NO von $y_{NO}\ (1500°C) = 2 \cdot \alpha = 6,03 \cdot 10^{-4}$. Entsprechend wäre auch die Sauerstoffkonzentration im Gleichgewicht etwas niedriger als der ursprünglich errechnete Wert ($y_{O_2}\ (1500°C) = 0,0070 - \alpha = 0,0067$). Dennoch lagen wir mit unserer ersten Prognose fast richtig. Je mehr Produkt sich aber bildet, desto wichtiger ist es, den Rechengang auf diese Art auszuführen.

Wie kann nun das Gleichgewicht zugunsten weniger NO-Bildung verbessert werden. Hierzu orientiert man sich am Prinzip des kleinsten Zwanges: Niedere Temperaturen bei Verbrennungen reduzieren die NO-Bildung.

Da auf beiden Seiten die gleiche Menge an Gasteilchen vorhanden ist, hat der Druck keinen Einfluss auf die NO-Bildung.

Eine geringe Sauerstoffkonzentration hilft ebenso, die NO-Bildung zu minimieren. Theoretisch würde das gleiche auch für den Stickstoff gelten. Da dieser bei Verbrennungen mit Luft jedoch immer die dominierende Substanz darstellt, lässt sich dieser Zusammenhang technisch nicht nutzen.

Stickoxide werden überwiegend bei der Energiewandlung gebildet, da vor allem dort die entsprechend hohen Temperaturen generiert werden, bei denen die Stickoxidbildung möglich wird. Dabei spielt die motorische Verbrennung im Verkehr trotz Katalysator immer noch eine sehr dominante Rolle (v.a. Dieselmotoren).

Aufgaben

A 12-1: Was besagt das Prinzip des kleinsten Zwanges?

A 12-2: Welchen Einfluss haben (1.) eine Druckerhöhung, (2.) eine Temperaturerhöhung, (3.) eine Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks auf das Reaktionsgleichgewicht von $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ($h^0_{B,m_{NH_3}} = -46,1\,^{kJ}/_{mol}$) ?

A 12-3: Wann verwendet man sinnvollerweise die Gleichgewichtskonstante K und wann K_y?

13. Verbrennung

13.1. Bedeutung

Die Gewinnung von Wärme und Arbeit durch die thermochemische Umwandlung von Brennstoffen, die wir im Folgenden als Verbrennung bezeichnen, ist weltweit das absolut dominierende Verfahren zur Bereitstellung der jeweils gewünschten Endenergie. Als Brennstoffe kommen hierbei Kohlenstoff, Wasserstoff und deren organische Verbindungen zum Einsatz. Technisch können folgende System unterschieden werden:

1. Systeme zur direkten Nutzung der Verbrennungswärme als Endenergie, bspw. Industrieofen, Kachelofen, Holzkohlegrill

2. Systeme zur indirekten Nutzung der Verbrennungswärme: Hier wird die entsprechende Wärmeenergie nochmals an ein sekundäres Wärmeträgermedium übergeben, z.B. Zentralheizungssysteme, Dampfverteilsysteme

3. Nutzung der Verbrennungswärme zur Erzeugung von Arbeit, bspw. im Otto, Diesel oder Dampfkraftprozess

13.2. Definitionen

Eine **Verbrennung** ist lediglich eine Spezialform einer chemischen Reaktion bei der Sauerstoff involviert ist. Die im Brennstoff in chemischen Bindungen gespeicherte Energie wird durch die chemische Reaktion freigesetzt. Für einen **Brennstoff** kann dies durch folgende Gleichung allgemein dargestellt werden:

$$\text{Brennstoff} + n_{O_2}\ O_2 \rightarrow n_{CO_2}\ CO_2 + n_{H_20}\ H_20$$

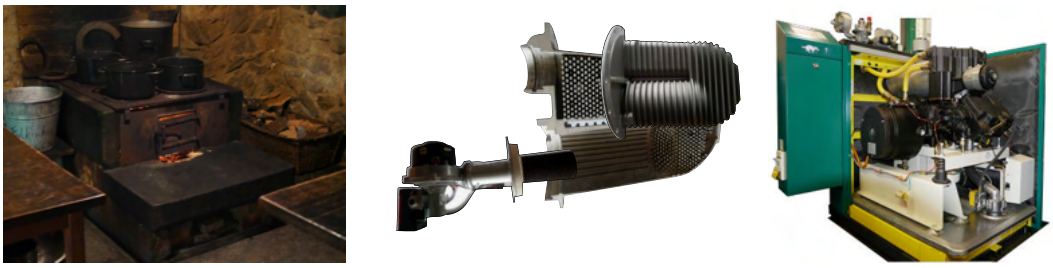


Abbildung 13.1.: Verbrennungsprozesse sind immer noch Hauptlieferant für Wärme und Arbeit - Traditionelle Holzofenfeuerung (links), moderner Gasbrenner mit Wärmetauscher (Mitte), BHKW auf Basis eines Otto-Motors (rechts)

Der Brennstoff muss mit einer gewissen Menge an Sauerstoff O_2 umgesetzt werden, wobei sich Kohlendioxid und Wasser als Reaktionsprodukte bilden. Dieser chemische Vorgang setzt Wärme frei. In der Regel werden in der Technik Verbrennungsvorgänge nicht mit reinem Sauerstoff vollzogen sondern der in der Luft enthaltene Sauerstoff verwendet. Neben Kohlendioxid und Wasser können in kleineren Mengen auch noch weitere Reaktionsprodukte wie Schwefeldioxid bzw. Stickoxide auftreten.

Die entsprechenden Wärmemengen können aus den Bildungsenthalpien berechnet werden. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt also Wärme nach außen abgegeben wird, erhalten wir entsprechend eine negative Wärmemenge.

Eine gewisse Sonderstellung nimmt das Wasser als Produkt ein. Je nach technischer Gestaltung des Verbrennungsvorgangs liegt dieses entweder gasförmig oder flüssig vor. Liegt das Wasser flüssig vor, dann wird zusätzlich die Verdampfungsenthalpie des Wassers als Wärme nach außen abgegeben, was einer dem Betrag nach höheren Wärmemenge entspricht.

Zur einfacheren Berechnung werden die Reaktionsenthalpien von Brennstoffe als standardisierte Heiz- bzw. Brennwerte tabelliert. Es handelt sich hierbei um den Betrag (als positiver Wert) der Reaktionsenthalpie der Verbrennungsreaktion, wobei beim **Heizwert** Δh_u das Wasser nach der Verbrennung gasförmig, beim **Brennwert** Δh_o flüssig vorliegt[1].

Der Heizwert entspricht der Energiemenge, die beim Verbrennen eines Kilogramms an Brennstoff bei einer Ausgangstemperatur von in der Regel 0°C oder 25°C abgegeben wird, unter der Bedingung dass das Verbrennungsabgas wieder auf die Ausgangstemperatur abgekühlt wurde. Das Wasser darf hierbei jedoch nicht kondensieren. Entsprechende Werte sind Tabelle A.15 zu entnehmen.

Zur Verbrennung wird Sauerstoff benötigt. Die Sauerstoffmenge, die gemäß Reaktionsgleichung exakt notwendig ist, um den Brennstoff vollständig zu verbrennen, wir als **minimaler Sauerstoffbedarf** o_{min} bezeichnet. Meist wird der Sauerstoff nicht als reiner Sauerstoff der Verbrennung zugeführt, sondern es wird Sauerstoff aus der Luft zusammen mit den anderen Luftbestandteilen eingesetzt. Der **minimaler Luftbedarf** l_{min} entspricht der Luftmenge die notwendig ist, um den minimalen Sauerstoffbedarf zuzuführen.

In der Regel werden Feuerungsanlagen mit einer überstöchiometrischen Sauerstoffmenge, d.h. mit mehr Sauerstoff als für die reine Verbrennung notwendig wäre, betrieben. Das **Luftverhältnis** bzw. die **Luftüberschusszahl** λ gibt das Verhältnis der tatsächlichen Luftmenge zur minimal notwendigen Luftmenge l_{min} bei vollständiger Verbrennung an. Ist $\lambda < 1$ spricht man von einem fetten Gemisch (=Brennstoff im Überschuss), bei $\lambda > 1$ von einem mageren Gemisch (=Luft im Überschuss).

13.3. Verbrennungsrechnung - Bilanzgleichungen

Wir werden nun die Massen- und Energiebilanz für eine Verbrennung betrachten. Diese wird auch als **Verbrennungsrechnung** bezeichnet. Hierzu betrachten wir zunächst nochmals die Grundreaktionen,

[1] Häufig werden für spezifische Heiz- und Brennwerte auch die Formelzeichen H_u bzw. H_o verwendet. Da es jedoch ein spezifischer Wert ist (Kleinbuchstabe) und es sich außerdem um eine Enthalpiedifferenz Δh zwischen dem Brennstoff und seinen Verbrennungsprodukten handelt, wurden hier konsequenterweise die Bezeichnungen Δhu /Δho verwendet.

wenn Kohlenstoff, Wasserstoff und ggf. auch Schwefel in reiner Form vorliegen würden, auch wenn sie dies in Realität in der Regel nicht tun.

Grundsätzlich basiert jede Verbrennung auf folgenden Grundreaktionen:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$\Delta H^0_{Rkt} = -393.510\,{}^{kJ}/_{kmol}$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$$

$$\Delta H^0_{Rkt} = -110.520\,{}^{kJ}/_{kmol}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$$

$$\Delta H^0_{Rkt} = -282.989\,{}^{kJ}/_{kmol}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(l)$$

$$\Delta H^0_{Rkt} = -285.840\,{}^{kJ}/_{kmol}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(g)$$

$$\Delta H^0_{Rkt} = -241.840\,{}^{kJ}/_{kmol}$$

$$S + O_2 = SO_2$$

$$\Delta H^0_{Rkt} = -296.900\,{}^{kJ}/_{kmol}$$

Liegen die Elemente in Verbindungen vor, dann weichen die Bindungsenergien je nach Art der Verbindung etwas von einander ab, was zu unterschiedlichen Reaktionsenthalpien bei der Verbrennung führt. Ein direktes Zusammenrechnen der obigen Werte auf Grund der Zusammensetzung ist nicht möglich.

Die Heizwerte von definierten festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen sollten entsprechenden Tabellen (siehe Seite 253) entnommen werden.

Liegen bei flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen Mischungen vor, so können die Mischungsregeln angewandt werden. Bei festen Brennstoffen kann eine überschlägige Abschätzung des Heizwertes aus der Elementaranalyse vorgenommen werden. Wir werden dies im Einzelfall nochmals genauer diskutieren.

Verbrennungsrechnung für feste Brennstoffe Eine komplette Verbrennungsrechnung beinhaltet die Aufstellung der kompletten Stoff- und Energiebilanz der Verbrennungsreaktion oder -reaktionen.

Bei festen Brennstoffen liegt in der Regel eine Elementaranalyse vor, d.h. es wurde im Labor an Hand von repräsentativen Proben festgestellt, welche Elemente mit welchen Massenbrüchen im Brennstoff enthalten sind. Als Ergebnis werden üblicherweise die Massenbrüche von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff sowie Wasser und Asche dargestellt.

Im Folgenden werden für diese Massenbrüche die folgenden Abkürzungen verwendet:

c ist der Massenbruch an gebundenem Kohlenstoff und h an gebundenem Wasserstoff, wobei der in Form von Wasser gebundene Wasserstoff nicht gewertet wird. s ist der Massenbruch des gebundenne Schwefels und o des gebundenen Sauerstoffs, ebenfalls ohne Berücksichtigung des Sauerstoffanteils im Wasser. w bezeichnet den Massenbruch an Wasser und a steht für die Masse an Asche, die als fester Verbrennungsrückstand nach der Verbrennung übrig bleibt.

Sind keine weiteren Komponenten vorhanden, dann gilt:

$$c + h + o + s + w + a = 1 \tag{13.1}$$

Gelegentlich kann der Brennstoff auch noch Stickstoffbestandteile aufweisen, was hier aber vernachlässigt wird. Der Massenbruch bedeutet, dass die Angabe immer bezogen ist auf 1 kg Brennstoff, d.h. der Wert c gibt beispielsweise an, wie viel kg Kohlenstoff in einem kg Brennstoff enthalten sind.

Aus dem Ergebnis der Elementaranalyse kann der Heizwert überschlägig auf Grund von experimentellen Ergebnissen mit der so genannten Verbandsformel berechnet werden:

$$\Delta h_u = (33,9 \cdot c + 121,4 \cdot h + 10,5 \cdot s\text{–}15,2 \cdot o - 2,44 \cdot w) \cdot 10^3 [kJ/kg]$$

Achtung: Diese Formel nur für Elementaranalyseergebnisse verwenden, sie ist nicht auf gasförmige Brennstoffe übertragbar. Auch nur in Einzelfällen kann sie für flüssige Stoffe, bei denen ausnahmsweise eine Elementaranalyse und nicht die Einzelbestandteile bekannt sind, appliziert werden.

Die Verbandsgleichung kann näherungsweise wie eine Mischungsgleichung verschiedener Brennstoffkomponenten aufgefasst werden. Man erkennt zunächst, dass mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil der Heizwert zunimmt, annähernd so wie bei der Verbrennung von reinem Kohlenstoff bzw. Wasserstoff. Ist im Brennstoff Wasser enthalten, so muss die Verdampfungsenthalpie von Wasser aufgebracht werden, um dieses zu verdampfen. Der Wasseranteil muss von daher mit negativem Vorzeichen berücksichtigt werden. Gleiches gilt auch für den Sauerstoff. Ist dieser bereits chemisch mit Wasserstoff bzw. Kohlenstoff verbunden, so wird weniger Energie bei der Verbrennung frei, was den Heizwert entsprechend reduziert.

Zur Bilanzierung der Verbrennung müssen nun die Einzelkomponenten betrachtet werden. Wir beginnen mit der Berechnung der notwendigen Sauerstoffmenge. Da wir hier Reaktionsgleichungen betrachten, muss eine Umrechnung von Massen in Stoffmengen erfolgen. Wir tun dies, durch Division der Massenanteile mit der Molmasse.

Die Molmasse wird üblicherweise in $^{g}/_{mol}$ angeben. Dies entspricht gleichzeitig auch $^{kg}/_{kmol}$. Bei einem gegebenen Massenbruch in $^{kg}/_{kg\,Brennstoff}$ erhalten wir also durch Division mit der Molmasse ein Ergebnis in $^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}$. Zur Vereinfachung und da es im Normalfall genügt, werden wir nur mit den gerundeten molaren Massen ohne Nachkommastellen rechnen.

Die **minimal notwendige Sauerstoffmenge** o_{min} zur Verbrennung kann mittels folgenden Überlegungen berechnet werden:

Bei Verbrennung von 1 kg Brennstoff reagieren :

Reaktion	notwendiger Sauerstoff	Menge Produkt
$-C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\frac{c}{12}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}$	$\frac{c}{12}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\ CO_2$
$-H + \frac{1}{4}\,O_2 \rightarrow \frac{1}{2}\,H_2O$	$\frac{h}{4}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}$	$\frac{h}{2}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\ H_2O$
$-S + O_2 \rightarrow SO_2$	$\frac{s}{32}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}$	$\frac{s}{32}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\ SO_2$
$-O \rightarrow \frac{1}{2}\,O_2$	$-\frac{o}{32}\ ^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}$	-

Der chemisch gebundene Sauerstoff reduziert somit den Sauerstoffbedarf, der mit der Luft zugeführt werden muss, da der durch die Verbrennung freigesetzte chemisch gebundene Sauerstoff Luftsauerstoff ersetzen kann. In der Summe ergibt sich der minimal erforderlichen Sauerstoffbedarf zu:

$$o_{min} = \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} \tag{13.2}$$

Der minimale Sauerstoffbedarf wird in kmol 0_2 pro kg Brennstoff angegeben.

Es ist grundsätzlich sinnvoll, den Sauerstoffbedarf in kmol zu errechnen. Über die Ideale Gasgleichung kann dann einfach auf ein Volumen oder ein Volumenstrom umgerechnet werden, was in der Regel die tatsächlich einzustellende Größe in der Technik ist. Sollte es erforderlich sein, einen Massenstrom zu ermitteln, kann die Umrechnung über die Molmasse von Sauerstoff erfolgen. Natürlich kann auch direkt der massenspezifische minimale Sauerstoffbedarf o^*_{min} ermittelt werden (hier unter Berücksichtigung der genauen Molmassen):

$$o^*_{min} = 32 \cdot o_{min} = 2,664 \cdot c + 7,937 \cdot h + 0,998 \cdot s - o \tag{13.3}$$

Die Einheit wäre kg O_2 pro kg Brennstoff.

Der Luftbedarf errechnet sich durch Division von o_{min} mit dem Molenbruch des Sauerstoffs in der Luft bzw. bei massenbezogener Betrachtung durch Division mit dem Massenbruch:

$$l_{min} = \frac{o_{min}}{0,21}\ \left[^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\right] \tag{13.4}$$

$$l^*_{min} = \frac{o^*_{min}}{0,232}\ \left[^{kg}/_{kg\,Brennstoff}\right] \tag{13.5}$$

Rauchgasbildung und Zusammensetzung bei festen Brennstoffen Zur Berechnung des Rauchgases muss zunächst definiert werden, wieviel Zuluft tatsächlich dem Verbrennungsvorgang zugeführt wird.

Diese ist definiert als die Luftmenge l. Sie wird häufig auch über die Luftzahl λ beschrieben, die das Verhältnis von tatsächlicher zur stöchiometrisch notwendigen Luftmenge wiedergibt:

$$\lambda = \frac{l}{l_{min}} = \frac{o}{o_{min}}$$

Aus 1 kg Brennstoff und der dem Verbrennungsprozess zugeführten Luftmenge l entstehen folgende Bestandteile im Rauchgas:

Ursprung	molare Menge	massenbez. Menge
$-C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\frac{c}{12}\,{}^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\,CO_2$	$\frac{11}{3}\,{}^{kg}/_{kg\,Brennstoff}\,CO_2$
$-H + \frac{1}{4}\,O_2 \rightarrow \frac{1}{2}\,H_2O$ w verdampft	$\left(\frac{h}{2} + \frac{w}{18}\right)\,{}^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\,H_2O$	$(9h + w)\,{}^{kg}/_{kg\,Brennstoff}\,H_2O$
$-S + O_2 \rightarrow SO_2$	$\frac{s}{32}\,{}^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\,SO_2$	$2s\,{}^{kg}/_{kg\,Brennstoff}\,SO_2$
Restsauerstoff der Zuluft	$(\lambda - 1)\,o_{min}$	$(\lambda - 1)\,o^*_{min}$
Stickstoff der Zuluft	$0,79 \cdot \lambda \cdot l_{min}$	$0,768 \cdot \lambda \cdot l^*_{min}$

Bei der massenspezifischen Betrachtung ist jeweils das Verhältnis der Molmassen zu beachten. Beispiel: Aus 12 g Kohlenstoff entstehen 44 g Kohlendioxid; daraus folgt das Verhältnis von $\frac{44}{12} = \frac{11}{3}$. Die gleiche Berechnungsweise kann für die anderen Komponenten herangezogen werden.

Neben den Verbrennungsprodukten des Brennstoffs enthält das Rauchgas noch die Bestandteile der Luft, die nicht umgesetzt wurden, also die zugeführte Luftmenge abzüglich des verbrauchten Sauerstoffs. Aus dieser Betrachtung ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 13.2 bzw. Gleichung 13.3 für die Rauchgasmenge

$$n_r = l + \frac{1}{12}\left(3 \cdot h + \frac{3}{8}o + \frac{2}{3}w\right) \tag{13.6}$$

in kmol pro kg Brennstoff, bzw.

$$m_r = l^* + c + h + w + s + o \tag{13.7}$$

in kg pro kg Brennstoff.

Der Anteil einer einzelnen Komponente im Rauchgas wird meistens in Volumenprozent angegeben. Da nach dem Gesetz von Dalton Volumenanteile und Molanteile identisch sind, kann die Rauchgaszusammensetzung so wie im Folgenden am Beispiel von Kohlendioxid CO_2 demonstriert ermittelt werden:

Gemäß obiger Betrachtung entstehen pro kg Brennstoff $n_{CO_2} = \frac{c}{12}\,{}^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\,CO_2$.

Daraus ergibt sich ein Molenbruch von

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_r}$$

der zugleich auch den Volumenanteil von Kohlendioxid im Rauchgas widerspiegelt.

Vollkommen analog ist bei Wasser bzw. Schwefeldioxid zu verfahren. Sollte in Ausnahmefällen ein Massenbruch errechnet werden müssen, dann muss an Stelle von n_r die massenbezogene Rauchgas-

menge m_r bestimmt werden und es sind anstatt der molaren Abgasbestandteile die massenbezogenen Abgasbestandteile - bei Kohlenstoff bspw. $\frac{11}{3}\ {}^{kg}/_{kg\ Brennstoff}\ CO_2$ - einzusetzen. Neben den eigentlichen Brennstoffbestandteilen enthält das Abgas noch die nicht umgesetzten Bestandteile der zugeführten Luft. Die im Abgas vorhandene Sauerstoffkonzentration berechnet sich zu:

$$n_{o_2} = (\lambda - 1) \cdot o_{min}$$

Wurde gerade die stöchiometrische Sauerstoffmenge ($\lambda = 1$) zugeführt, dann befindet sich kein Sauerstoff mehr im Abgas. Wird Sauerstoff im Überschuss zugeführt, verbleibt entsprechend die Menge $(\lambda - 1) \cdot o_{min}$ im Abgas. Achtung: bei λ-Werten kleiner als 1 muss von diesen Betrachtungen abgewichen werden, da dann andere Abgasbestandteile entstehen. Da der Stickstoff an der Umsetzung nicht teilnimmt, ist die Stickstoffmenge nach der Verbrennung identisch zu der vor der Verbrennung und errechnet sich zu:

$$n_{N_2} = 0,79 \cdot l = 0,79 \cdot \lambda \cdot l_{min}$$

Bei Auslegungen von Brennwertkesseln, Schornsteinen, etc. ist es manchmal notwendig, den Taupunkt zu bestimmen. Es muss also errechnet werden, bei welcher Temperatur die Kondensation von Wasser beginnt. Da das Abgas sich in den thermodynamischen Eigenschaften erheblich von Luft unterscheidet, darf hier nicht mit dem Mollier-Diagramm gearbeitet werden. Vielmehr ist zunächst der Wasserdampf-Partialdruck nach dem Gesetz von Dalton zu bestimmen:

$$p_{H_20} = y_{H_20} \cdot p$$

Wasser kondensiert dann, wenn der Sättigungs-Dampfdruck kleiner wird als der in der Gasphase vorhandene Wasserdampfpartialdruck. Es muss jetzt in der Dampfdrucktabelle ermittelt werden, bei welcher Temperatur der Dampfdruck unter p_{H_20} fällt. Diese Temperatur stellt die Taupunktstemperatur dar.

Verbrennungsrechnung für gasförmige Brennstoffe Bei gasförmigen Brennstoffen liegt in der Regel eine Analyse vor, aus welchen Komponenten sich das Brenngas zusammensetzt. Häufige Komponenten von Brenngasen sind CO, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 (ggf. weitere Kohlenwasserstoffe), N_2 und CO_2. Wir werden anhand dieser Komponenten die Durchführung der Verbrennungsrechnung diskutieren. Beim Vorliegen anderer Komponenten ist die Methodik dann entsprechend zu adaptieren.

Der Heizwert des Brenngases lässt sich über die Mischungsregel bestimmen, d.h. es ist der jeweilige Anteil eines Einzelbestandteiles mit seinem Brennwert zu multiplizieren und das jeweilige Ergebnis ist über alle Komponenten aufzusummieren. Hierbei sind nur die brennbaren Komponenten zu berücksichtigen. Gegebenenfalls vorhandener Stickstoff oder Kohlendioxid haben keinen Brennwert und bleiben somit unberücksichtigt.

Achtung: Es muss beachtet werden, dass die richtigen Bezugsgrößen verwendet werden. Bei Massenbrüchen ist mit dem massenbezogenen Heizwert ($^{kJ}/_{kg}$) zu arbeiten. Das Ergebnis liegt dann ebenfalls als Heizwert in $^{kJ}/_{kg}$ Brenngas vor. Bei Volumen- oder Molenbrüchen ist entweder mit volumenbezogenen Heizwerten zu arbeiten oder die massenbezogenen Heizwerte müssen mit der jeweiligen Dichte auf volumenbezogene Werte umgerechnet werden. Das Ergebnis liegt dann in $^{kJ}/_{m^3}$ Brenngas vor. In diesem Fall ist auf Druck- und Temperaturangaben zu achten. Meist beziehen sich die Angaben auf das Normvolumen 0°C, 1,013 bar.

Es gilt:

$$\Delta h_u = \sum_k w_k \cdot \Delta h_{u_k} \tag{13.8}$$

wenn die Heizwerte der Komponenten Δh_{u_k} in einer Energieeinheit pro Kilogramm Brennstoff vorliegen.

Der Zusammenhang

$$\Delta h_u = \sum_k y_k \cdot \Delta h_{u_k} \tag{13.9}$$

wird verwendet, wenn die Heizwerte Δh_{u_k} in $^{kJ}/_{kmol}$ oder $^{kJ}/_{m^3}$ vorliegen. Das Ergebnis liefert dann entweder ebenfalls die Einheit $^{kJ}/_{kmol}$ oder $^{kJ}/_{m^3}$. Für y_k dürfen Volumenprozente bzw. Molenbrüche eingesetzt werden. Sind Molenbrüche oder Volumenprozente angegeben, die Heizwerte liegen jedoch nur in massenbezogenen Angaben vor, dann gilt:

$$\Delta h_u = \sum_k y_k \cdot \rho_k \cdot \Delta h_{u_k}$$

mit Δh_{u_k}in kJ/kg. Das Ergebnis liegt dann in kJ/m³ vor. Die Dichte der Einzelkomponenten k muss aus Tabellen entnommen oder mit dem idealen Gasgesetz bestimmt werden. Der Heizwert bezieht sich dann auf 1 m³ Brenngas bei dem zur verwendeten Dichte passenden Temperatur- und Druckwert.

Zur Erstellung der Massenbilanz ist zunächst wieder der minimale Sauerstoffbedarf zu ermitteln.

Der **minimale Sauerstoffbedarf** muss in diesem Fall durch Betrachtung der Reaktionsgleichungen jeder einzelnen Komponente bei der Umsetzung mit Sauerstoff ermittelt werden. Die Reaktionsgleichungen häufiger Brenngaskomponenten lauten:

$$CO + 0,5\,O_2 \rightarrow CO_2$$

$$H_2 + 0,5\,O_2 \rightarrow H_20$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_4 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Für andere Bestandteile muss die Reaktionsgleichung entsprechend aufgestellt werden.

Aus den vorhandenen Konzentrationsangaben ist zunächst die Stoffmenge jeder einzelnen Komponente zu berechnen, die sich entweder in einem Kilogramm (durch Division mit der Molmasse bei Angabe des Massenbruchs) oder einem Kubikmeter Brenngas (durch Anwendung des idealen Gasgesetzes) befindet. Der minimale Sauerstoffbedarf kann dann ermittelt werden, in dem die Stoffmenge jeder Komponente multipliziert mit dem stöchiometrischen Koeffizienten, mit dem sie mit Sauerstoff reagiert, aufsummiert wird.

Ein Gasgemisch mit oben genannten Komponenten hätte somit beispielsweise folgenden minimalen Sauerstoffbedarf:

$$o_{min} = 0,5 \cdot n_{co} + 0,5 \cdot n_{H_2} + 2 \cdot n_{CH_4} + 3 \cdot n_{C_2H_4}$$

Nach den bereits im Abschnitt über feste Brennstoffe dargelegten Zusammenhängen kann dann die Luftmenge (Gleichung 13.4) ermittelt werden.

Rauchgasbildung und Zusammensetzung Auch die Rauchgasmenge wird bestimmt durch Addition aller entstehenden Reaktionsprodukte aus den Einzelreaktionsgleichungen zuzüglich der nicht umgesetzten Luft- und Brennstoffbestandteile. Würde das Brenngas wieder aus den obigen vier Brennstoff-Komponenten (CO, H_2, CH_4 und C_2H_4) bestehen und außerdem noch nicht brennbare bzw. inerte Bestandteile (CO_2, N_2) enthalten, dann wäre die Rauchgasmenge

$$n_r = 1 \cdot n_{CO} + 1 \cdot n_{H_2} + 3 \cdot n_{CH_4} + 4 \cdot n_{C_2H_4} + n_{lnert} + 0,79 \cdot \lambda \cdot l_{min} + (\lambda - 1) \cdot o_{min}$$

da sich aus einem Mol Kohlenmonoxid 1 mol Rauchgas (hier: 1 mol CO_2), aus einem Mol Wasserstoff 1 mol Rauchgas (hier: 1 mol H_2O) und aus einem Mol CH_4 3 mol Rauchgas (nämlich 2 mol H_2O und 1 mol CO_2), usw. bilden. Hinzuzuzählen sind außerdem die nicht brennbaren Bestandteile aus dem Brenngas (bspw. Stickstoff oder Kohlendioxid, hier in der Summe als n_{inert} bezeichnet) und die Luftbestandteile, die nicht reagiert haben.

Auch bei der Berechnung der Zusammensetzung des Rauchgases ist jede einzelne Reaktionsgleichung zu betrachten. Beispielsweise ergibt sich die Kohlendioxidmenge für obiges Brenngas zu:

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_r}$$

Bei Wasser wird analog vorgegangen. Bei Stickstoff ist gegebenenfalls zu beachten, dass Stickstoff häufig sowohl aus der Luft als auch als nicht brennbare Brenngaskomponente im Abgas in Erscheinung tritt. Beide Stoffmengen sind in diesem Fall zu addieren.

Verbrennungsrechnung für flüssige Brennstoffe Bei flüssigen Brennstoffen liegt in der Regel entweder eine chemische Summenformel (bspw. $C_xH_yO_Z$) oder eine Elementaranalyse vor. Bei Fall 1 ist wie bei den gasförmigen Komponenten vorzugehen. In diesem Fall mit nur einer Reaktionsgleichung zu arbeiten. Bei Fall 2 ist analog zu den festen Komponenten zu verfahren. In beiden Fällen muss jedoch der Heizwert bekannt sein (Experiment oder Standardwert aus Tabellen).

BEISPIEL: VERBRENNUNGSRECHNUNG FESTER BRENNSTOFF

Von einem festen Brennstoff liegt folgende Elementaranalyse (Massenbruch) vor: c: 0,78; h: 0,05; o: 0,08; s: 0,01; w: 0,02 und a: 0,06. Die Verbrennung erfolgt bei λ=1,4. Es ist der Heizwert, der Luftbedarf für die Feuerung sowie die Rauchgasmenge und seine Zusammensetzung zu bestimmen.

Der Heizwert ergibt sich aus der Verbandsformel zu:

$$\Delta h_u = (33,9 \cdot 0,78 + 121,4 \cdot 0,05 + 10,5 \cdot 0,01–15,2 \cdot 0,08 - 2,44 \cdot 0,02) \cdot 10^3 {}^{KJ}/_{kg}$$

$$= 31,4 \, {}^{MJ}/_{kg}$$

Der minimale Sauerstoffbedarf errechnet sich mit:

$$o_{min} = \left(\frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} = \frac{0,78}{12} + \frac{0,05}{4} + \frac{0,01}{32} - \frac{0,08}{32} \right) \frac{kmol}{kg}$$

$$= 0,0753 \, \frac{kmol}{kg}$$

Entsprechend ergibt sich eine minimale Luftmenge von:

$$l_{min} = \frac{o_{min}}{0,21} = 0,359 \, \frac{kmol}{kg}$$

Die tatsächlich gefahrene Luftmenge l beträgt:

$$l = l_{min} \cdot \lambda = 0,502 \, kmol \, pro \, kg \, Brennstoff$$

Die Rauchgasmenge ergibt sich aus:

$$n_r = l + \frac{1}{12}(3 \cdot h + \frac{3}{8}o + \frac{2}{3}w) = \left(0,502 + \frac{1}{12} \left(3 \cdot 0,05 + \frac{3}{8} \cdot 0,08 + \frac{2}{3} \cdot 0,02 \right) \right) \frac{kmol}{kg}$$

$$= 0,518 \, \frac{kmol}{kg}$$

Rauchgaszusammensetzung:
$n_{C0_2} = \frac{c}{12} \frac{kmol}{kg.\,Br.} = 0,065 \frac{kmol}{kg.\,Br.}$; Volumenanteil: $y_{CO_2} = \frac{n_{CO2}}{n_r} = 12,5\%$
$n_{H_2O} = \left(\frac{h}{2} + \frac{w}{18} \right) \frac{kmol}{kg.\,Br.} = 0,026 \frac{kmol}{kg.\,Br.}$; Volumenanteil: $y_{H_2O} = \frac{n_{H_20}}{n_r} = 5,0\%$

$n_{SO_2} = \frac{s}{32}\,\frac{kmol}{kg.\,Br.} = 3,12 \cdot 10^{-4}\,\frac{kmol}{kg.\,Br.}$; Volumenanteil: $y_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n_r} = 0,06\%$
$n_{O_2} = (\lambda - 1) \cdot o_{min} = 0,03\,\frac{kmol}{kg.\,Br.}$.; Volumenanteil: $y_{O_2} = 5,8\%$
$n_{N_2} = 0,79 \cdot l = 0,396\,\frac{kmol}{kg.\,Br.}$; Volumenanteil: $y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_r} = 76,6\%$

BEISPIEL: VERBRENNUNGSRECHNUNG GASFÖRMIGER BRENNSTOFF

Ein Gas mit der Zusammensetzung $y_{H_2} = 0,5$, $y_{CO} = 0,4$, $y_{CH_4} = 0,005$ und $y_{N_2} = 0,095$ wird unter Luftüberschuss mit $\lambda = 1,51$ verbrannt. Es ist der Heizwert des Gases, die zur Verbrennung eingesetzte Luftmenge und die Rauchgasmenge zu bestimmen. Wie hoch ist der Volumenanteil von Wasser im Rauchgas und ab welcher Temperatur tritt Kondensation auf? (Druck: 1 bar)

Da die Heizwertangaben bei den Stofftabellen auf kg bezogen sind, hier aber Molenbrüche angegeben sind, muss zunächst eine Umrechnung auf Massenbrüche erfolgen.

Gemäß Gleichung 9.19 ist:

$$M = \frac{m}{n} = \sum_k y_k \cdot M_k = \frac{M_k}{w_k} \cdot y_k$$

Aufgelöst nach w_k ergibt sich somit:

$$w_k = \frac{M_k}{M} \cdot y_k$$

Die Gesamtmolmasse M wiederum ist:

$$M = \sum_k y_k \cdot M_k$$

.

Nach der Bestimmung von w_k muss man nur noch die Heizwerte der einzelnen Komponenten in der Tabelle nachschlagen, mit dem jeweiligen Massenbruch multiplizieren und aufsummieren. Dann erhält man den Heizwert der Mischung.

$$\Delta h_u = \sum_k w_k \cdot \Delta h_{u_k}$$

Damit ergibt sich:

	y_k	M_i	w_k	Δh_{u_k}
		g/mol		MJ/kg
H_2	0,5	2	0,065	120
CO	0,4	28	0,75	10,1
CH_4	0,005	16	0,005	50
N_2	0,095	28	0,18	0
		M= 14,9 g/mol		Δh_u= 15,9 MJ/kg

Zur Bestimmung der Luftmenge ist zunächst der minimale Sauerstoffbedarf zu ermitteln. Hierzu muss die Reaktion jeder einzelnen Brennstoffkomponente mit Sauerstoff betrachtet werden. Die Reaktionsgleichungen lauten:

$$H_2 + 0,5\,O_2 \rightarrow H_20$$

$$CO + 0,5\,O_2 \rightarrow CO_2$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Man braucht somit für die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff je ein halbes Mol Sauerstoff, für Methan zwei Mol Sauerstoff.

Die Molmenge pro Kilogramm Brennstoff wird berechnet mit:

$$n_k = \frac{w_k}{M_k}$$

	y_k	M_k	w_k	n_k
		g/mol		$mol/kg\,Brennstoff$
H_2	0,5	2	0,065	33,5
CO	0,4	28	0,75	26,7
CH_4	0,005	16	0,005	0,33
N_2	0,095	28	0,18	6,36

Der minimale Sauerstoffbedarf ergibt sich zu:

$$o_{min} = 0,5 \cdot n_{H_2} + 0,5 \cdot n_{CO} + 2 \cdot n_{CH_4} = 30,79\,\frac{kmol}{kg.\,Br.}$$

Die Luftmenge berechnet sich dann wie folgt:

$$l_{min} = \frac{o_{min}}{0,21} = 146,6\,\frac{kmol}{kg.\,Br.}$$

$$l = \lambda \cdot l_{min} = 1,51 \cdot 146,6\,\frac{kmol}{kg.\,Br.} = 221,4\,\frac{kmol}{kg.\,Br.}$$

Auch bei der Rauchgasmenge ist jede einzelne Reaktion zu betrachten. 1 mol Wasserstoff produziert 1 mol Rauchgas, ebenso 1 mol Kohlenmonoxid. 1 mol Methan produziert 3 mol Rauchgas. Daneben enthält das Rauchgas auch noch den Stickstoff vom Brenngas und die nicht umgesetzten Luftbestandteile. Die nicht umgesetzten Luftbestandteile bestehen aus überschüssigem Sauerstoff $(\lambda - 1) \cdot o_{min}$ und Luftstickstoff $0,79 \cdot l$. In der Summe ergibt sich:

$$n_r = 1 \cdot n_{H_2} + 1 \cdot n_{CO} + 3 \cdot n_{CH_4} + 1 \cdot n_{N_2} + (\lambda - 1) \cdot o_{min} + 0,79 \cdot l$$

$$= 258,2 \, \frac{kmol}{kg.\,Br.}$$

Die Wassermenge im Rauchgas wird ermittelt, in dem nur die Stoffmengen in obiger Gleichung zusammengerechnet werden, bei denen Wasser als Rauchgasbestandteil entsteht. Dies sind 1 mol Wasser pro mol Wasserstoff aus der Verbrennung des Wasserstoffs und 2 mol Wasser pro mol Methan aus der Verbrennung des Methans. Das Rauchgas enthält also

$$n_{H_2O} = 1 \cdot n_{H_2} + 2 \cdot n_{CH_4} = 34,1 \, \frac{kmol}{kg.\,Br.}$$

Da Volumenanteil und Molenbruch identisch sind, ergibt sich der Volumenanteil zu

$$y_{H_20} = \frac{n_{H_20}}{n_r} = \frac{34,1}{258,2} = 0,132$$

oder 13,2%.

Nach dem Gesetz von Dalton ist der Wasserdampfpartialdruck:

$$p_{H_20} = y_{H_2O} \cdot p_{ges} = 0,132 \cdot 1\,bar = 0,132\,bar$$

Gemäß Dampfdrucktabelle entspricht dies als Sättigungsdruck einer Temperatur von 52 °C. Wasser wird ausfallen, wenn der Sättigungsdruck überschritten wird, also wenn die Temperatur unter 52°C abfällt.

13.4. Adiabate Flammentemperatur

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann mittels einer Energiebilanz die adiabate Flammentemperatur abgeleitet werden. Geht keine Energie nach außen verloren, dann muss die Enthalpie, mit der die Ausgangsstoffe ins System gebracht werden, einschließlich des Heizwertes gleich der Enthalpie sein, die nach der Verbrennung in den Verbrennungsprodukten enthalten ist (siehe Abbildung 13.2).

Wenn keine Energie anderweitig abfließen könnte, dann wären die Verbrennungsprodukte sowie der inerte Anteil der nicht umgesetzten, jedoch mit aufzuheizenden Luftbestandteile auf dem höchst möglichen Temperaturniveau. Voraussetzung hierfür ist, dass die Flamme adiabat ist, weshalb die sich ergebende Temperatur auch als adiabate Flammentemperatur bezeichnet wird.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es sich nur um eine Näherung handelt. Bei hohen Temperaturen sind die Reaktionsgleichgewichte oft nicht vollständig auf der Produktseite. Außerdem verliert jede Flamme über Strahlungswärmeaustausch auch bei idealer Isolierung des Verbrennungsraums Energie. Somit stellt die adiabate Flammentemperatur nur einen Höchstwert dar, der in Realität stets unter-

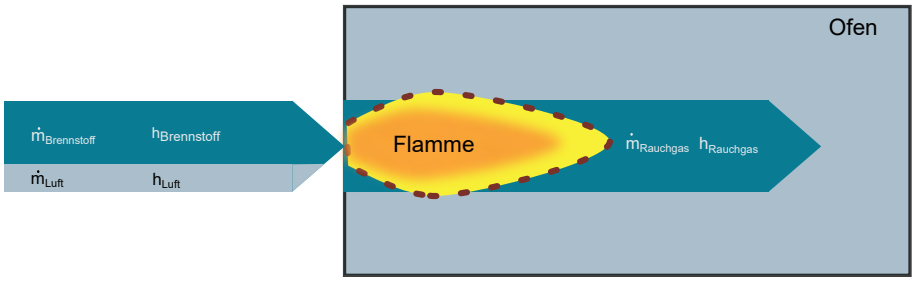


Abbildung 13.2.: Visualisierung Energieflüsse zur Berechnung der adiabaten Flammentemperatur

schritten werden wird. Unter Berücksichtigung der oben erläuterten Berechnung der Rauchgasmenge gilt für einen festen oder flüssigen Brennstoff (bei vorliegender Elementaranalyse):

$$\left(\frac{c}{12}\cdot c_{p.m_{CO_2}} + (\frac{h}{2}+\frac{w}{18})\cdot c_{p,m_{H_2O}} + 0,21\cdot(\lambda-1)\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{O_2}} + 0,79\cdot\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{N_2}}\right)(T_{adiabat}-T_0)$$

$$= \Delta h_u(T_o) + c_{Brennstoff}\cdot(T_{Br.}-T_0) + \lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{Luft}}\cdot(T_{Luft}-T_0)$$

Die obere Teil repräsentiert die im Rauchgas gespeicherte Energie, der untere Teil entspricht der über den Heizwert und ggf. über vorgewärmte Ausgangsstoffe zugeführten Energie.

Die Energiezufuhr geschieht hauptsächlich über den Heizwert $\Delta h_u(T_o)$, und in zweiter Linie über eine Vorwärmung der Verbrennungsluft, die im Term $\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{Luft}}\cdot(T_{Luft}-T_0)$ berücksichtigt ist. Nur in seltenen Fällen kann auch der Brennstoff auf ein höheres Temperaturniveau $T_{Br.}$ vorgewärmt sein, was durch den Term $c_{Brennstoff}\cdot(T_{Br.}-T_0)$ berücksichtigt würde. Aufgelöst nach der Temperaturdifferenz ergibt sich:

$$T_{adiabat}-T_o = \frac{\Delta h_u(T_o) + c_{Brennstoff}\cdot(T_{Br.}-T_o) + \lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{Luft}}\cdot(T_{Luft}-T_o)}{\frac{c}{12}\cdot c_{p.m_{CO_2}} + (\frac{h}{2}+\frac{w}{18})\cdot c_{p,m_{H_2O}} + 0,21\cdot(\lambda-1)\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{O_2}} + 0,79\cdot\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{N_2}}} \tag{13.10}$$

Man beachte hierbei exakt die Einheiten: Die Luftmenge sowie die zu-dosierte Luft sind in Mol quantifiziert, insofern sind auch molare Wärmekapazitäten zu verwenden. Die absolute Bezugsgröße der Gesamtrechnung ist jedoch ein Kilogramm Brennstoff. Entsprechend sind der Heizwert Δh_u und die spezifisch Wärmekapazität $c_{Brennstoff}$ des Brennstoffs in spezifischen Größen anzugeben.

Für gasförmige Brennstoffe, bei denen die Einzelkomponenten bekannt sind, gilt:

$$T_{adiabat}-T_0 = \frac{\Delta h_{u,m}(T_o) + \sum_k y_{k,Brennstoff}\cdot c_{p,m_{k,Brennstoff}}\cdot(T_{Br.}-T_o) + \lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{Luft}}\cdot(T_{Luft}-T_o)}{\sum_k n_{k,Rauchgas}\cdot c_{p,m_{k,Rauchgas}}} \tag{13.11}$$

In diesem Fall ist zu beachten, dass sich alle Angaben des Brennstoffs ($\Delta h_{u,m}$,$c_{p,m_{k,Brennstoff}}$) auf 1 mol Brennstoff beziehen. Gegebenenfalls sind aus Tabellen stammende, spezifische Werte umzurechnen. Entsprechend sind auch $\sum_k n_{k,Rauchgas}$ die Menge an Rauchgas, die sich aus 1 mol Brennstoffgemisch gemäß Verbrennungsrechnung bilden.

$T_o$ist hierbei die Bezugstemperatur, bei der der Heizwert ermittelt wurde, d.h. in der Regel 0°C oder 25°C. Meistens wird T_0 auf 273 K gesetzt. Die Gleichung liefert dann automatisch die Flammentemperatur $\vartheta_{adiabat}$ in °C. Selbst wenn die Brennstoff- und Lufttemperaturen etwas höher liegen, bspw. bei 10°C oder 20°C, kann dies unberücksichtigt bleiben, da die zusätzliche Enthalpiemenge bei einer um 10° oder 20°C höherer Eingangstemperatur der Luft im Vergleich zum Heizwert vernachlässigbar gering ist. Da die Abhängigkeit des Heizwertes von der Temperatur gering ist, dürfen hier auch ohne einen zu großen Fehler zu machen, abweichende Ausgangstemperaturen eingesetzt werden.

Alternativ können somit auch für die Berechnung der adiabaten Flammentemperatur in °C folgende Ansätze verwendet werden.

$$\vartheta_{adiabat} = \frac{\Delta h_u + c_{Brennstoff} \cdot \vartheta_{Br.} + \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,m_{Luft}} \cdot \vartheta_{Luft}}{\frac{c}{12} \cdot c_{p.m_{CO_2}} + (\frac{h}{2} + \frac{w}{18}) \cdot c_{p,m_{H_2O}} + 0,21 \cdot (\lambda - 1) \cdot l_{min} \cdot c_{p,m_{O_2}} + 0,79 \cdot \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,m_{N_2}}} \tag{13.12}$$

$$\vartheta_{adiabat} = \frac{\Delta h_{u,m}(T_o) + \sum\limits_k y_{k,Brennstoff} \cdot c_{p,m_{k,Brennstoff}} \cdot \vartheta_{Br} + \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,m_{Luft}} \cdot \vartheta_{Luft}}{\sum\limits_k n_{k,Rauchgas} \cdot c_{p,m_{k,Rauchgas}}} \tag{13.13}$$

Für die Temperatureinheiten gilt die bereits auf Seite 10.5 am System „Feuchte Luft“ erläuterte Ausführung, dass wir bei der Temperatur in °C eigentlich von einer Temperaturdifferenz zu 0°C und nicht von einer absoluten Temperatur reden. Da bei Temperaturdifferenzen die Einheiten K und °C identisch sind, dürfen in diesem Fall die Kelvineinheiten im Nenner der spezifischen Wärmekapazität gegen die °C in der Temperatur gekürzt werden.

In vielen Betrachtungen in der Thermodynamik geht man von sogenannten perfekten Gasen aus, d.h. es wird stillschweigend angenommen, dass die spezifischen Wärmekapazitäten sich nicht mit der Temperatur verändern. Bei kleinen Temperaturänderungen ist dies in der Regel unproblematisch. Im Falle der adiabaten Flammentemperatur wird aber über einen sehr großen Temperaturbereich gerechnet, so dass die Annahme von konstanten Wärmekapazitäten, die auch meistens dann noch vom Startpunkt 0°C oder 25°C aus Tabellenwerken stammen, zu nicht unerheblichen Fehlern führt.

Bei höheren Temperaturen benötigen Gase mehr Wärme, um die gleiche Temperaturerhöung zu erreichen als bei niederen Temperaturen.

Zur Verbesserung der Genauigkeit der Berechnung wurden deshalb für typische Rauchgaskomponenenten spezifische Wärmekapazitäten als integraler Mittelwert von der Ausgangstemperatur bis zur Endtemperatur ermittelt und in Abhängigkeit der Endtemperatur tabelliert.

Da zur Auswahl des richtigen Wertes für die spezifische Wärmekapazität aber das Endergebnis bekannt sein muss, kann in diesem Fall nur iterativ vorgegangen werden. Zur genaueren Ermittlung der adiabaten Flammentemperatur muss jetzt zunächst eine Prognose für die Flammentemperatur getroffen werden, damit wird ein c_p-Wert annehmen können. Man rechnet mit dieser Annahme nun erneut die adiabate Flammentemperatur aus. Weicht der nun ermittelte Wert noch von der Prognose stark ab, ist der c_p-Wert mit dem neuen Wert der Flammentemperatur anzupassen und das ganze so lange zu wiederholen, bis die Ergebnisse übereinstimmen.

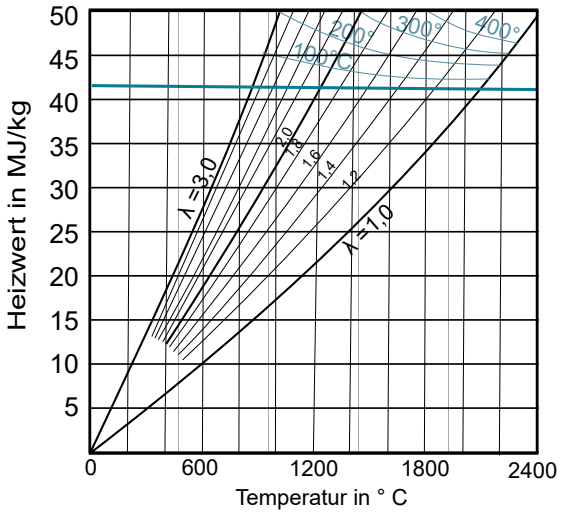


Abbildung 13.3.: H-T-Diagramm für Heizöl

Mit Hilfe eines H,T-Diagramms lässt sich die adiabate Verbrennungstemperatur zeichnerisch bestimmen. Hierzu werden zunächst Kurven aufgezeichnet, die die Abhängigkeit der Enthalpie der Rauchgase von der Temperatur (x-Achse) und der Luftzahl (Kurvenschar) widerspiegeln. Es wird nun der Heizwert als horizontale Linie eingezeichnet. Am Schnittpunkt von Heizwertlinie und der Rauchgaskurve mit passendem λ-Wert kann an der x-Achse die adiabate Flammentemperatur abgelesen werden (bei Lufteintrittstemperatur von 0°C).

Tritt die Luft mit höherer Verbrennungstemperatur ein, muss deren Energieinhalt zum Heizwert addiert werden. Die korrigierten Werte können der Temperaturkurvenschar in Abbildung 13.3 entnommen werden. Auch hier lässt sich wieder die adiabate Flammentemperatur bestimmen durch den x-Wert des Schnittpunkts der Rauchgaskurve mit passendem λ-Wert und der Temperaturkurve mit passender Lufteintrittstemperatur.

Beispiel: Keine Luftvorwärmung, $\lambda - Wert$ 1,4: Adiabate Flammentemperatur 1600°C. Luftvorwärmung 300°C, $\lambda - Wert$ 1,2: Adiabate Flammentemperatur 2000°C.

Rosin und Fehling [6] haben erkannt, dass unabhängig davon, ob 1 mol Wasserstoff oder 1 mol Kohlenstoff mit Luft verbrannt wird, fast die gleiche Enthalpiemenge im Rauchgas enthalten ist (dies ist eine Näherung, die aber bei der Genauigkeit der Flammentemperaturberechnung überhaupt annehmbar ist). Somit kann mittels eines einzigen Diagramms, dem sogenannten H,T-Diagramm nach Rosin und Fehling eine Abschätzung der Flammentemperatur vorgenommen werden. Bei diesem Diagramm wird auf der x-Achse die Flammentemperatur, auf der y-Achse die Enthalpie der Rauchgase aufgetragen. Die Enthalpie der Rauchgase wird bezogen auf die Rauchgasmenge bei der stöchiometrischen Verbrennung (Luftzahl 1) plus die überschüssige Luftmenge und berechnet sich zu:

$$\bar{H} = \frac{\Delta h_u(0°C) + c_{Brennstoff} \cdot \vartheta_{Brennstoff} + \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,Luft} \cdot \vartheta_{Luft}}{n_{r,min} + (\lambda - 1) \cdot l_{min}} \tag{13.14}$$

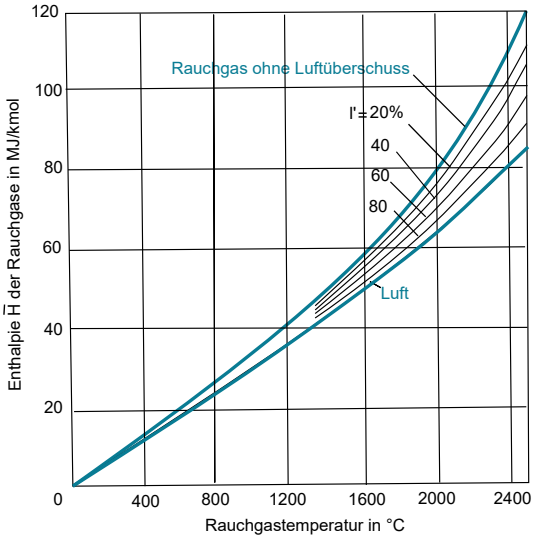


Abbildung 13.4.: Diagramm zur Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur nach Rosin und Fehling

(hierbei wird von einer Bezugstemperatur von 0°C ausgegangen, die Auftragung der Temperatur erfolgt dementsprechend in der Celsius-Skala). Außerdem ist ein auf das Rauchgas bezogener Luftgehalt l' zu bestimmen, mit

$$l' = \frac{(\lambda - 1) \cdot l_{min}}{n_{r,min} + (\lambda - 1) \cdot l_{min}} \tag{13.15}$$

Beide Größen können mittels der oben dargestellten Verbrennungsrechnung errechnet werden. Die adiabate Flammentemperatur kann dann direkt aus dem Diagramm abgelesen werden, in dem von der y-Achse beim ermittelten Wert für $\bar{H}$ eine waagrechte Linie zur Kurve mit dem ermittelten Wert für l' gezogen wird und an der x-Achse die Flammentemperatur abgelesen wird.

BEISPIEL: ADIABATE FLAMMENTEMPERATUR - GASFÖRMIGER BRENNSTOFF

Für das Gas aus dem Beispiel VERBRENNUNGSRECHNUNG GASFÖRMIGER BRENNSTOFF (Zusammensetzung $y_{H_2} = 0,5$, $y_{CO} = 0,4$, $y_{CH_4} = 0,005$ *und* $y_{N_2} = 0,095$*; Luftüberschuss mit* λ*=1,51) ist die adiabate Flammentemperatur nach folgenden Methoden zu bestimmen:*

1. Mittels Formel und Annahme, dass die c_P*-Werte aus Tabellen bei 25°C verwendet werden dürfen*

2. Mittels Formel unter Verwendung der mittleren integralen c_P*-Werte*

3. Mittels Diagramm nach Rosin und Fehling Als Referenztemperatur ist 0°C anzusetzen. Brennstoff und Luft gelangen mit 0°C in die Brennkammer.

Lösung für 1:

Die allgemeine Formel für die adiabate Flammentemperatur bei Kenntnis der Einzelkomponenten lautet:

Für $T_0 = 0°C$ und unter Annahme $T_{Brennstoff} = T_{Luft} = 0°\text{C}$ kann direkt Gleichung 13.13 verwendet werden und unter Berücksichtigung, dass keine Vorwärmung bei Brennstoff und Luft stattgefunden hat, erhält man:

$$\vartheta_{adiabat} = \frac{\Delta h_u(T_o)}{\sum\limits_k n_{k,Rauchgas} \cdot c_{p,m_{k,Rauchgas}}}$$

In Beispiel 2 wurde der Heizwert bereits ermittelt (und zwar bezogen auf kg Brennstoff). Gemäß den Erläuterungen zur Berechnungsformel müssen dann auch alle Rauchgasmengen n_k auf $1\,kg$ Brennstoff bezogen werden. Ermittelt wurde bereits die Wassermenge im Rauchgas zu $34,1\,{}^{mol}/_{kgBrennstoff}$. Die restlichen Rauchgasbestandteile errechnen sich folgendermaßen (Angaben in Klammern sind die c_p-Werte bei 25°C aus den Stofftabellen:

$n_{H_20} = 34,1\,\frac{mol}{kg.\,Br.}\;(33,58\,\frac{J}{mol \cdot K})$

$n_{CO_2} = 1 \cdot n_{CO} + 1 \cdot n_{CH_4} = 27,1\,\frac{mol}{kg.\,Br.}\;(37,11\,\frac{J}{mol \cdot K})$

$n_{O2} = (\lambda - 1) \cdot omin = 15,7\,\frac{mol}{kg.\,Br.}\;(29,35\,\frac{J}{mol \cdot K})$

$n_{N2,Rauchgas} = 1 \cdot n_{Brennstoff-N_2} + 0,79 \cdot l = 181,2\,\frac{mol}{kg.\,Br.}\;(29,1\,\frac{J}{mol \cdot K})$

$$\vartheta_{adiabat} = \frac{15,87 \cdot 10^6\,\frac{J}{kg}}{34,1\frac{mol}{kg} \cdot 33,58\frac{J}{mol \cdot K} + 27,1\frac{mol}{kg} \cdot 37,11\frac{J}{mol \cdot K} + 15,7\frac{mol}{kg} \cdot 29,35\frac{J}{mol \cdot K} + 181,2\frac{mol}{kg} \cdot 29,1\frac{J}{mol \cdot K}}$$

$$= 2012°\text{C}$$

Lösung für 2: Diese funktioniert analog zur Lösung für 1, nur dass die mittleren integralen c_p-Werte bei der adiabaten Flammentemperatur eingesetzt werden müssen (siehe hierzu Tabelle A.2 auf Seite 234). Man versucht es zunächst mal mit dem Ergebnis von Teil 1, setzt somit die c_p-Werte von $2.000°C$ ein und erhält:

$$\vartheta_{adiabat} = \frac{17,5 \cdot 10^6\,\frac{J}{kg}}{34,1\frac{mol}{kg} \cdot 43,97\frac{J}{mol \cdot K} + 27,1\frac{mol}{kg} \cdot 54,4\frac{J}{mol \cdot K} + 15,72\frac{mol}{kg} \cdot 35,17\frac{J}{mol \cdot K} + 181,2\frac{mol}{kg} \cdot 33,28\frac{J}{mol \cdot K}}$$

$$= 1660°C$$

Damit liegt das Ergebnis etwas entfernt von den $2000°C$, für die die entnommenen c_p-Werte gültig wären. Man versucht es nochmals mit $1700°C$ und erhält:

$$\vartheta_{adiabat} = \frac{17,5 \cdot 10^6\,\frac{J}{kg}}{34,1\frac{mol}{kg} \cdot 42,52\frac{J}{mol \cdot K} + 27,1\frac{mol}{kg} \cdot 53,35\frac{J}{mol \cdot K} + 15,72\frac{mol}{kg} \cdot 34,65\frac{J}{mol \cdot K} + 181,2\frac{mol}{kg} \cdot 32,8\frac{J}{mol \cdot K}}$$

$$= 1690°C$$

Die bei $1700°C$ entnommenen c_p-Mittel-Werte stimmen jetzt gut mit dem Endergebnis überein, so dass keine weitere Iteration mehr vorgenommen werden muss.

Lösung für 3:

Es ist:

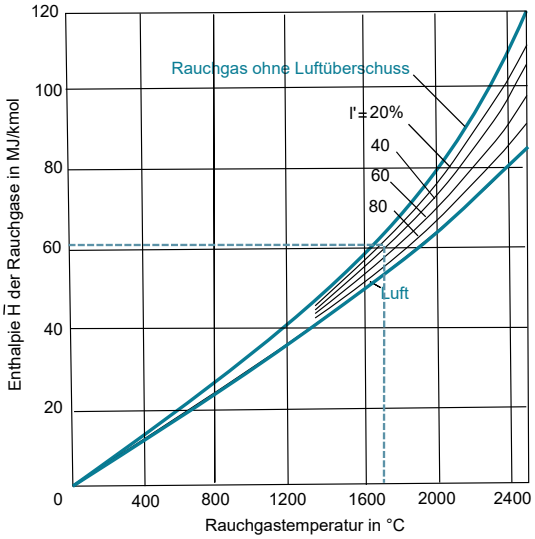


Abbildung 13.5.: Lösungsweg mit Diagramm für Beispiel ADIABATE FLAMMENTEMPERATUR - GASFÖRMIGER BRENNSTOFF

$$\bar{H} = \frac{\Delta h_u(0°C) + c_{Brennstoff} \cdot \vartheta_{Brennstoff} + \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,Luft} \cdot \vartheta_{Luft}}{n_{r,min} + (\lambda - 1) \cdot l_{min}}$$

mit $\vartheta_{Brennstoff} = \vartheta_{Luft} = 0°C$ und $n_{r,min} + (\lambda - 1) \cdot l_{min} = n_r$

$$\bar{H} = \frac{\Delta h_u}{n_r} = \frac{15,87}{0,258} \frac{MJ}{kmol} = 61,5 \frac{MJ}{kmol}$$

und

$$l' = \frac{(\lambda - 1) \cdot lmin}{n_r} = \frac{74,8}{258} \frac{\frac{mol}{kg}}{\frac{mol}{kg}} = 0,289$$

oder 28,9%

Das Ergebnis, abgelesen aus Diagramm 13.5, kann somit auch im Bereich von $\vartheta_{adiabat} = 1650°C$ bis $\vartheta_{adiabat} = 1700°C$ vermutet werden.

Man sieht somit, dass die Verbrennungstemperatur mit zunehmender Genauigkeit der Rechnung abnimmt. Dies war auch zu erwarten: In Lösung 1 erfolgt die Abschätzung mit zu niedrigen c_p-Werten, was in Schritt 2 und Schritt 3 durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der c_p-Werte korrigiert wurde.

13.5. Kesselbilanz und Wirkungsgrade

Einem Kessel oder Ofen, wobei wir hier ausschließlich Ofen zur Erwärmung eines Fluids betrachten wollen, wird über den Brennstoff und die zugeführte Luft Energie zugeführt. Über die Rauchgase, Schlacke und durch Wärmeverluste (Strahlung, Konvektion) geht Energie verloren. Daneben wird ein Nutzwärmestrom abgegeben, der in der Regel zur Temperaturerhöhung oder Verdampfung von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit eingesetzt wird. Die entsprechende Energiebilanz zeigt Abbildung 13.6.

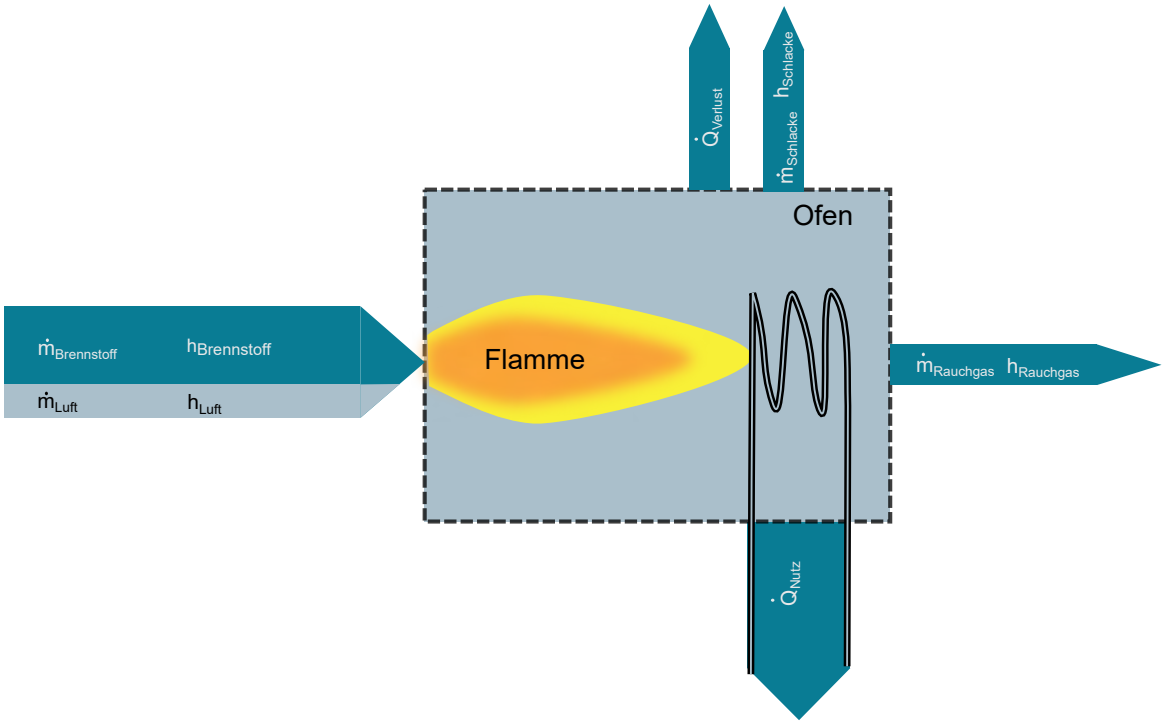


Abbildung 13.6.: Visualisierung Energieflüsse zur Ofenbilanz

Im stationären Betrieb lässt sich somit folgende Energiebilanz aufstellen:

$$\dot{Q}_{Nutz} = \dot{m}_{Brennstoff} \cdot h_{Brennstoff} + \dot{m}_{Luft} \cdot h_{Luft} - \dot{m}_{Abgas} \cdot h_{Abgas} - \dot{m}_{Schlacke} \cdot h_{Schlacke} - \dot{Q}_{Verlust}$$

Die Schlacke ist sowohl vom Massenanteil wie auch von der Wärmekapazität relativ unbedeutend und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Enthalpie des Brennstoffs $h_{Brennstoff}$ zusammensetzt aus dem Heizwert zuzüglich einer eventuell höheren Brennstoffeintrittstemperatur als die Umgebungstemperatur T_0:

$$h_{Brennstoff} = \Delta h_u(T_o) + c_{Brennstoff} \cdot (T_{Brennstoff} - T_o)$$

Der von der Luft mitgebrachte Enthalpiestrom muss nur dann berücksichtigt werden, wenn, die Luft eine höhere Eintrittstemperatur aufweist als die Umgebung:

$$h_{Luft} = c_{p_{Luft}} \cdot (T_{Luft} - T_o)$$

Die Enthalpie der Abgase berechnt sich aus der Wärmekapazität multipliziert mit der Differenz der Rauchgas bzw. Schornsteineintrittstemperatur minus die Ausgangstemperatur:

$$h_{Rauchgas} = c_{p_{Abgas}} \cdot (T_{Rauchgas} - T_o)$$

In der Regel wird hier für $T_0 = 0°C$ eingesetzt, so dass vereinfachend mit den Celsiustemperaturen gerechnet werden kann. Der Kesselwirkungsgrad ergibt sich somit als Nutzen dividiert durch Aufwand zu:

$$\eta_{Kessel} = \frac{\dot{Q}_{Nutz}}{\dot{m}_{Brennstoff} \cdot h_{Brennstoff} + \dot{m}_{Luft} \cdot h_{Luft}}$$

Da durch Messungen häufiger der λ-Wert als der Luftmassenstrom bekannt ist, kann unter Berücksichtigung der Verbrennungsrechnung obige Gleichung auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\eta_{Kessel} = \frac{\frac{\dot{Q}_{Nutz}}{\dot{m}_{Brennstoff}}}{\Delta h_u(T_o) + c_{Brennstoff} \cdot (T_{Brennstoff} - T_o) + \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,m_{Luft}} \cdot (T_{Luft} - T_o)}$$

Er wird gemessen, in dem man den tatsächlich erhaltenen Wärmestrom bei der Nennbelastung (z.B. durch Messung von Vor- und Rücklauftemperatur) ermittelt und diesen durch die aufgewendeten Energieeintrag dividiert. In den normalen Fällen wird Brennstoff und Luft bei Umgebungstemperatur zugeführt, so dass die Wärmekapazitäten nicht berücksichtigt werden müssen. In diesem Fall vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\eta_{Kessel} = \frac{\dot{Q}_{Nutz}}{\dot{m}_{Brennstoff} \cdot (\Delta h_u)_{Brennstoff}}$$

Zur Bestimmung muss dann nur die in einer Zeitperiode verbrauchte Brennstoffmenge ermittelt, mit dem tabellarischen Heizwert multipliziert und ins Verhältnis zur gewonnenen Nutzwärme gesetzt werden.

Häufig ist jedoch auch diese Messung zu aufwändig und es wird nur der Energieverlust betrachtet, der über das Rauchgas bzw. den Schornstein verloren geht.

Dieser ist über eine einfache Temperaturmessung der Rauchgase nach dem Kessel ermittelbar. Der **Rauchgas-** oder **Schornsteinverlust** $\Delta h_{Verlust}$ entspricht der im Rauchgas enthaltenen Energiemenge bezogen auf $1\,kg$ Brennstoffeinsatz und ergibt sich bei vorliegender Elementaranalyse zu:

$$\Delta h_{Verlust} = \left(\frac{c}{12} \cdot c_{p,CO_2} + \left(\frac{h}{2} + \frac{w}{18}\right) \cdot c_{p,H_2O} + 0,21 \cdot (\lambda - 1) \cdot l_{min} \cdot c_{p,O_2} + 0,79 \cdot \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,N_2}\right) (T_{Rauchgas} - T_0)$$

Bei einem gasförmigen Brennstoff (Einzelkomponenten) zu

$$\Delta h_{Verlust} = \left(\sum_k n_{k,Rauchgas} \cdot c_{k,Rauchgas}\right) (T_{Rauchgas} - T_0)$$

wobei $n_{k,Rauchgas}$ wieder die auf 1 kg Brennstoff bezogenen Rauchgasstoffmengen gemäß Verbrennungsrechnung sind.

Der darauf bezogene Wirkungsgrad wird als **feuerungstechnischer Wirkungsgrad** bezeichnet und berechnet sich zu.

	fest	flüssig	gasförmig
fossil	Steinkohle Braunkohl Torf	Heizöl Benzin Diesel Kerosin	Erdgas Reformgas Gichtgas
regenerativ	Holz Müll landw. Abfälle Klärschlamm	pflanzliche Öle	Gärgase Biogas

Abbildung 13.7.: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffarten

$$\eta_{FTW} = 1 - \frac{\Delta h_{Verlust}}{\Delta h_u(T_o) + c_{Brennstoff} \cdot (T_{Brennstoff} - T_o) + \lambda \cdot l_{min} \cdot c_{p,Luft} \cdot (T_{Luft} - T_o)}$$

Für den normalen Fall mit der Eintrittstemperatur von Luft und Brennstoff bei Umgebungsbedingungen gilt dann:

$$\eta_{FTW} = 1 - \frac{\Delta h_{Verlust}}{\Delta h_u}$$

Eine weit aus genauere Analyse der Verluste liefert der Anlagenwirkungsgrad, bei dem die Verluste in einer gesamten Anlage (bei einer Heizung also auch die Mischpumpe, Leitungsrohre, etc) betrachtet werden. Wird diese Betrachtung nicht nur für die Nennbelastung sondern für einen kompletten Jahreszyklus mit allen Lastzuständen gemacht, so erhält man den Jahresnutzungsgrad. Dieser ist aufwendig zu bestimmen, liefert aber für Investitionsentscheidungen die beste Basis.

13.6. Brennstoffe und deren technische Handhabung

Grundsätzlich werden die Brennstoffe nach ihrem Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig) unterschieden, was vor allem für die Auswahl der Feuerungssysteme von zentraler Bedeutung ist. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ergibt sich aus der Herkunft des Brennstoffs (fossil, regenerativ). Eine Klassifizierungsmatrix zeigt Abbildung 13.7.

Eine besondere Klasse von Brennstoffen stellen Sprengstoffe dar. Hierbei sind in der chemischen Verbindung in der Regel bereits so viele Sauerstoffatome eingebunden, dass die Oxidation aus dem Stoff selbst heraus erfolgen kann. Es ist also keine zusätzliche Sauerstoffzufuhr notwendig. Dadurch können sehr hohe Volumenzuwächse in extrem kurzer Zeit (keine Diffusions- oder Stofftransportvorgänge erforderlich) erreicht werden.

Heizwerte und grundlegende thermodynamische Eigenschaften häufiger Brennstoffe können den Stofftabellen im Anhang entnommen werden. Nicht immer liegen die Brennstoffe im gewünschten Aggregatzustand vor. Einfache Verbrennungssysteme erfordern flüssige oder gasförmige Brennstoffe. Somit besteht vor allem bei regenerativen Brennstoffen der Bedarf, diese vom Feststoff in den

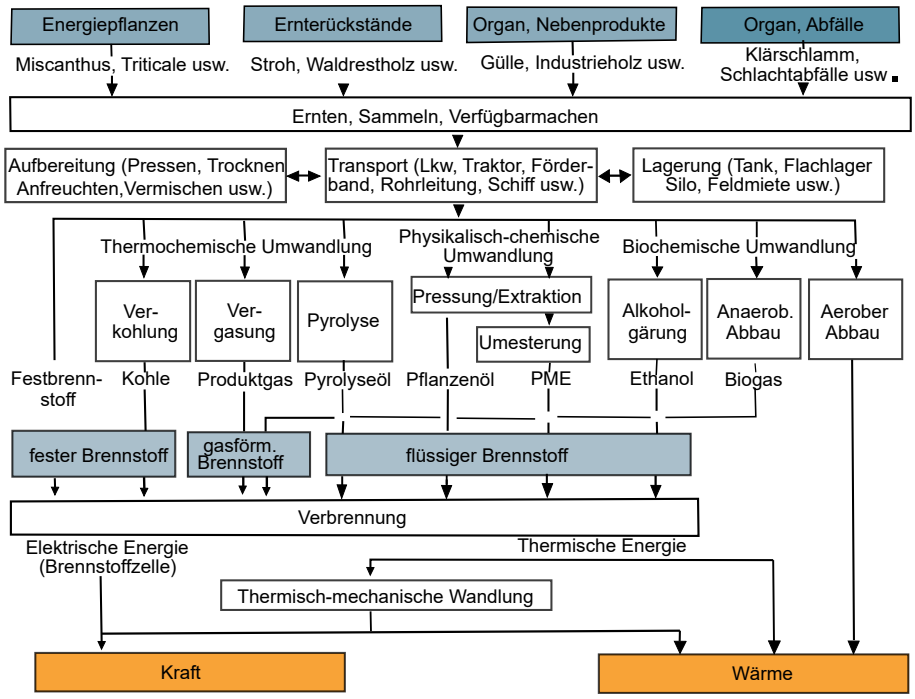


Abbildung 13.8.: Herstellungswege für regenerative Brennstoffe und deren Verwendungswege, angepasst nach [7, 8]

gasförmigen oder flüssigen Zustand zu überführen, um den Wartungs- und Betreuungsaufwand der Feuerungsanlagen zu reduzieren. Hierfür wurden in der Zwischenzeit geeignete Verfahren entwickelt, die in Abbildung 13.8 aufgezeigt werden .

Bei allen Umwandlungsverfahren muss jedoch berücksichtigt werden, dass hierbei in der Regel entweder der Heizwert durch Konversionsverluste abnimmt oder wiederum Energie zum Betreiben des Umwandlungsprozesses aufgewendet werden muss. Bei einer Gesamtbilanzierung ist dies zu berücksichtigen.

Feuerungstechnik

Zündung Als **Zündung** bezeichnet man den zeitabhängigen Prozess, bei dem ausgehend von den Ausgangsstoffen eine Reaktion stattfindet bis sich eine stationär brennende Flamme ausgebildet hat oder bis das System vollständig zu den Produkten reagiert ist. Zündprozesse sind stets instationäre Vorgänge. Beispiele sind induzierte Zündprozesse (wie z.B. die Funkenzündung in Ottomotoren) oder Selbstzündungen (wie z.B. in Dieselmotoren). Bei einer normalen Zündung ist der Druckanstieg durch die einsetzende Reaktion unbedeutend.

Im Gegensatz zur Zündung bewirkt eine **Explosion** eine starke Zunahme des Druckes. Explosionen können auftreten, wenn in einem geschlossenen Raum eine so große Brennstoffmasse verbrannt wird, dass der Druck merklich ansteigt oder wenn der Brennstoff so schnell verbrannt wird, dass die umgebenden Gasmassen durch ihre Massenträgheit eine starke Druckerhöhung bewirken.

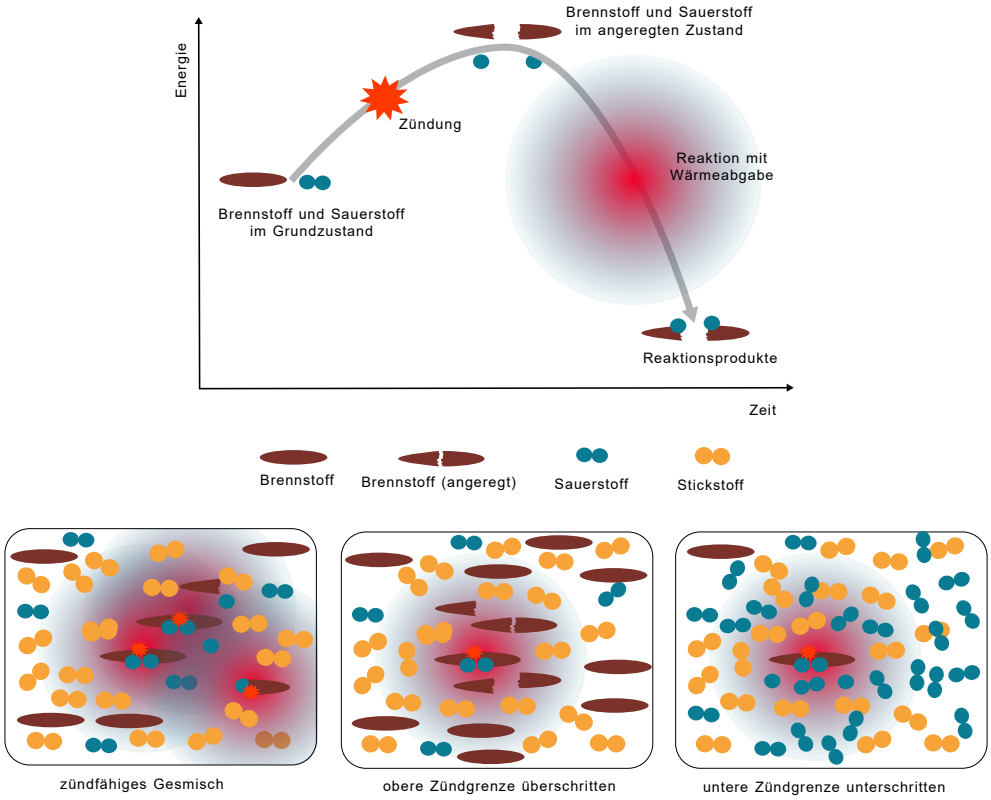


Abbildung 13.9.: Graphische Darstellung des Zündvorgangs sowie der Zündgrenzen

Die Explosion ist der „Zündprozess“ der **Detonation**.

Unter **Deflagration** versteht man die nach der Zündung anschließende Flammenfortpflanzung mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit, die als Flammengeschwindigkeit bezeichnet wird, bedingt durch chemische Reaktion und molekulare bzw. turbulente Transportprozesse in das Frischgas. Bei Detonationen handelt es sich um einen Ausbreitungsprozess, bei dem im Gegensatz zur Deflagration die Flammenausbreitung durch eine Druckwelle bewirkt wird, welche durch die chemische Reaktion und die damit verbundene Wärmefreisetzung aufrechterhalten wird.

Charakteristisch für Detonationsprozesse ist ihre große Ausbreitungsgeschwindigkeit, die meist größer als 1000 m/s ist. Einer der Gründe für diese hohe Ausbreitungsgeschwindigkeit und damit für die Heftigkeit von Detonationen ist die hohe Schallgeschwindigkeit im verbrannten Gas. [9, 7]

Zündgrenzen und Zündtemperatur Brennstoff-Luftgemische sind nur zündfähig, wenn ihre Zusammensetzung zwischen zwei Grenzwerten, den „Zündgrenzen“ liegt. Zündgrenzen sind somit Grenzen des Mischungsverhältnisses, d.h. der Konzentration von Brennstoff im Gemisch mit Luft. Man unterscheidet eine „untere“ Zündgrenze im luftreichen (magere Zündgrenze) und eine „obere“ Zündgrenze im brennstoffreichen Mischungsgebiet (fette Zündgrenze).

Von **Fremdzündung** (oder induzierter Zündung) spricht man, wenn ein Gemisch, das an sich nicht von selbst zünden würde, durch eine Zündquelle lokal zum Zünden gebracht wird, wobei innerhalb dieses Zündvolumens der Zündquelle wieder eine Selbstzündung (jedoch bei entsprechender erhöhter

Gasart	Untere Zündgrenze		Obere Zündgrenze	
	Vol.% Gas	mg Gas/l_nLuft	Vol.%Gas	mg Gas/l_nLuft
H_2*	4,0	3,74	75,0	270
	8,8	8,66	74,5	263
	6,5	6,25	-	-
CO*	12,5	179	74,2	3600
	15,9	236	-	-
	15,0	221	70,0	2920
CH_4	5,0	38	15,0	126
C_2H_6	3,0	41	12,4	190
C_3H_8	2,1	42	9,5	210
$n-C_4H_{10}$	1,5	44	8,5	240
$n-C_5H_{12}$	1,4	46	7,8	270
C_6H_6	1,3	47	7,9	300
Braunkohlegeneratorgas	16,0	219	64,0	2040
Koksofengas	5,0	29	33,0	270
Stadtgas	5,0	37	38,0	430
Gichtgas	35,0	675	75,0	3760

Table 13.1.: Zündgrenzen für Brennstoff-Luft-Gemsiche (Werte differieren teilweise nach Quelle und Messmethodik) [10, 7]

Temperatur) und anschließend instationäre Flammenfortpflanzung in das unverbrannte Gas stattfindet.

Zündet man ein Gemisch, das außerhalb der Zündgrenzen liegt, z.B. mit einem elektrischen Funken, so tritt die Reaktion nur kurzfristig in der Nähe des Funkens auf. Eine Flammenausbreitung findet nicht statt. Die Hauptmasse des Gemisches bleibt unverbrannt. Dies erklärt sich daraus, dass mit zunehmender Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Anteil an nicht umsetzbarer Substanz (wegen Brennstoff- bzw. Sauerstoffmangel) zunimmt. Dieser überschüssige Anteil nimmt einen Teil der Zündenergie auf, trägt aber nicht zur Erzeugung von Reaktionswärme bei.

Dadurch steht für die Weiterführung der Startreaktionen nicht genügend Energie zur Verfügung. Die Flamme erlischt. Der Betrag der Zündgrenzen hängt von der Art des Brennstoffs und des Oxidationsmittels sowie von Druck und Temperatur wie auch von der Art der Zündung und der Apparatur ab. Typische Zündgrenzen für Gase in Luft bei Standardbedingungen zeigt die Tabelle 13.1.

Die Betrachtung wird etwas komplexer, wenn eine Mischung von mehreren Komponenten (bislang Luft und Brennstoff) betrachtet werden muss und unterschieden werden soll, zwischen Brennstoff, Sauerstoff und möglicherweise weiteren inerten Gasen (bspw. Stickstoff oder Rauchgase, die bei Rauchgasrückführungen eine Rolle spielen können). Eine sinnvolle Darstellung erlaubt hier das Dreiecksdiagramm, das der Tatsache Rechnung trägt, dass in einem Drei-Komponenten-System nur zwei

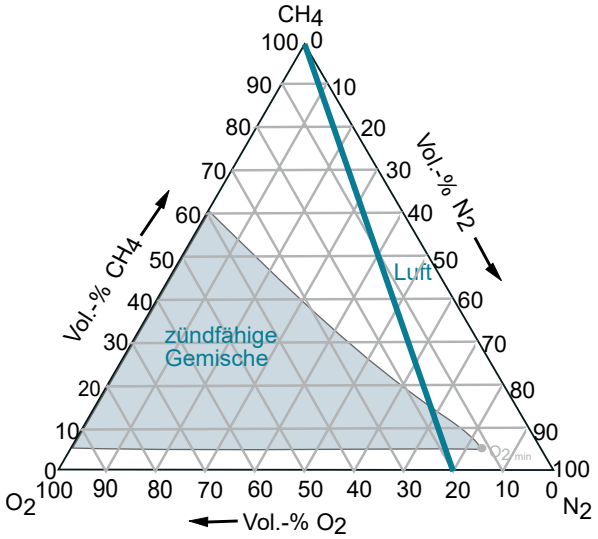


Abbildung 13.10.: Dreiecksdiagramm für Zündgrenzen im System O_2, N_2, CH_4 [10]

Mischungstyp	Strömungstyp	Beispiel
vorgemischt	turbulent	Otto-Motor (Vergaser), Gasturbine
	laminar	Bunsenbrennerflamme
nicht vorgemischt	turbulent	Diesel-Motor, Flugzeugturbine
	laminar	Kerze, Holzfeuer

Tabelle 13.2.: Grundtypen Flammen [9]

Konzentration unabhängig voneinander eingestellt werden können, während die dritte dann automatisch fest steht.

Bei Flüssigkeiten und Feststoffen müssen genügend Moleküle in der Gasphase vorhanden sein, damit wie bei rein gasförmigen Brennstoffen die untere Zündgrenze überschritten wird. Dies hängt jetzt aber maßgeblich von der Temperatur ab, da der Dampfdruck der Flüssigkeit (oder der verflüchtigenden Brennstoffbestandteile im Feststoff) mit zunehmender Temperatur steigt. Es wird also eine Temperatur existieren, ab der der Dampfdruck so groß wird, dass die erforderliche Konzentration in der Gasphase zum Aufrechterhalten der Verbrennung überschritten ist. Diese wird als Zündgrenztemperatur bezeichnet. Davon zu unterscheiden ist die Temperatur, ab der die Stoffe selbst zünden, ohne dass es einer separaten Energiezufuhr bedarf, die sogenannte Selbstzündgrenze.

Flammen Grundsätzlich können Flammen nach den Kriterien Mischungstyp und Strömungstyp unterschieden werden. Beim Mischungstyp unterscheidet man zwischen Flammen, bei denen Brennstoff und Luft bereits vermischt verbrannt werden und Flammen, bei denen Brennstoff und Luft erst in der Flamme zusammentreffen. Beide Typen können dann nochmals mit einem turbulenten oder laminaren Strömungsprofil auftreten, was zu insgesamt vier Grundtypen führt.

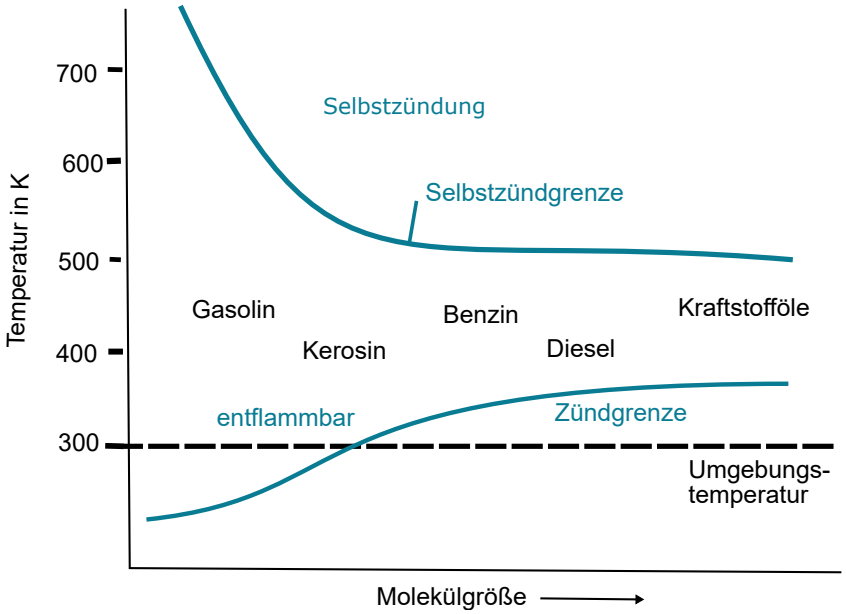
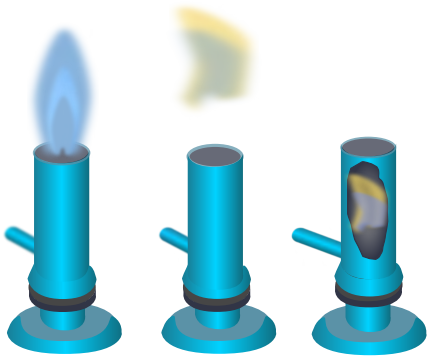


Abbildung 13.11.: Zündgrenzen für flüssige Brennstoffe [11]



Stoff	Geschwindigkeit in cm/s
Methan	42-43
Ethan	47-49
Propan	46-48
Butan	43-46
n-Pentan	54-55
Ethylen	77-78
Acetylen	155-186
Wasserstoff	237-364
Kohlenmonoxid	17-20
Norm-Stadtgas	86-103
Normferngas	81-91

Abbildung 13.12.: Flammengeschwindigkeit unterschiedlicher Brennstoff/Luft-Gemische bei 20°C und graphische Darstellung der Auswirkung auf den Verbrennungsprozess, Geschwindigkeiten vereinfacht nach [12]

Jedes Brennstoff-Luft-Gemisch hat eine charakteristische Flammengeschwindigkeit. Diese lässt sich damit erklären, dass ein Gleichgewicht entstehen muss zwischen dem zur Zündung notwendigen Wärmestrom von der Flammenfront und dem nachströmenden Stoffstrom an brennbaren Gasen.

Bei vorgemischten Flammen, die stationär sein sollen (Bunsenbrenner), ist die Austrittsgeschwindigkeit der Brennstoff-Luft-Mischung so zu wählen, dass sie der Flammengeschwindigkeit entspricht. Andernfalls kommt es entweder zum Abheben der Flamme oder die Flamme wird in den Brenner hineingezogen.

Verbrennung fester Brennstoffe Die Verbrennung fester Brennstoffe geschieht entweder mittels klassischer Rostfeuerung oder in einer Wirbelschicht.

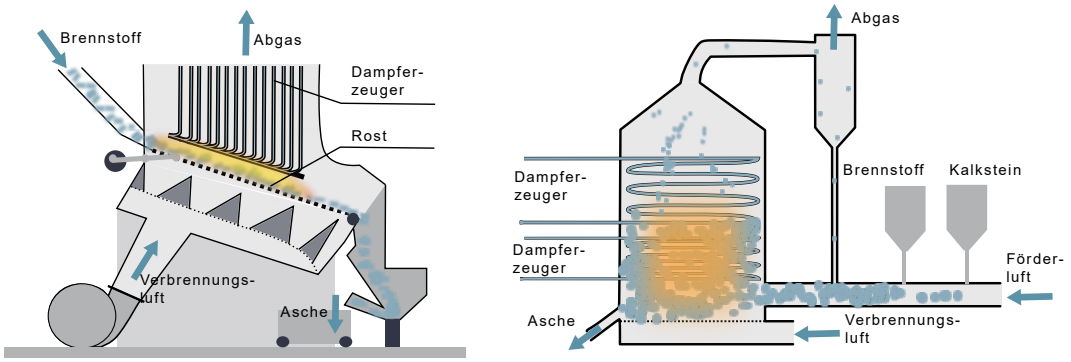


Abbildung 13.13.: Rost- (links) und Wirbelschichtfeuerung (rechts)

Bei der Rostfeuerung wird der Brennstoff auf dem Rost entzündet. Die Verbrennungsluft strömt in der Regel von unten zu. Der Rost fördert den Brennstoff durch den Brennraum. Die Verweilzeit sollte so lange sein, dass am Ende nur noch Asche zurückbleibt. Bei der Rostfeuerung können auch stückige Brennstoffmaterialien eingesetzt werden.

Dahingegen erfordert die Wirbelschicht eine klar definierte Partikelgröße, damit die Partikel im Brennraum von der von unten aufströmenden Luft in Schwebe gehalten werden. Zu kleine und leichte Partikel werden mitgerissen und müssen zurückgeführt werden. Die schweren Partikel (im wesentlichen Asche) verlieren die Schwebefähigkeit und werden unten ausgetragen. Die Wirbelschicht ermöglicht sehr hohe Stoff- und Wärmeübergangswerte, erfordert aber klar definierte Stoffeigenschaften von denen nur in geringem Umfang abgewichen werden darf. Die Rostfeuerung kann mit sehr variablen Brennstoffzusammensetzungen bestückt werden.

Der Abbrand von festen Brennstoffen läuft in mehreren Phasen ab. Zunächst kommt es auf Grund der Wärmezufuhr zu einem Ausdampfen von flüchtigen Bestandteilen (erzeugt durch Pyrolyse) und zur Zündung. Die Flammenfront befindet sich danach in der Gasphase (13.14, links).

Sind die abspaltbaren, flüchtigen Verbindungen verbrannt, wandert die Verbrennung auf das Kohlepartikel. Dort findet zunächst die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO statt, der anschließend bei weiterer Sauerstoff-zufuhr in der Gasphase zu CO_2 verbrannt wird (13.14, Mitte).

Mit zunehmender Aschebildung auf der Oberfläche verlagert sich die Umsetzung in die Poren der Kohle (13.14, rechts), während außen sich eine Ascheschicht aufbaut. Die Geschwindigkeit der Verbrennung in diesem Stadium ist sehr stark von der Diffusion abhängig, wird also dadurch bestimmt, wie schnell der Sauerstoff zur Kohle bzw. in die Kohle hinein gelangt. Gelingt dieser Sauerstoffnachschub nicht mehr ausreichend schnell, erlischt das Feuer.

Verbrennung flüssiger Brennstoffe Die Verbrennung von flüssigem Brennstoff läuft immer in der Gasphase ab und erfordert somit ein Verdampfen des Brennstoffs vor oder während des Brennvorgangs. Somit kann über die Art der Zuführung des Brennstoffs, speziell über die Tropfengrößenverteilung, entscheidend Einfluss genommen werden auf den Brennvorgang. Bei großen Tropfen erfolg die Brennstoffumsetzung in einzelnen Flammenfronten, die die Tropfen umhüllen. Bei kleinen Tropfengrößen

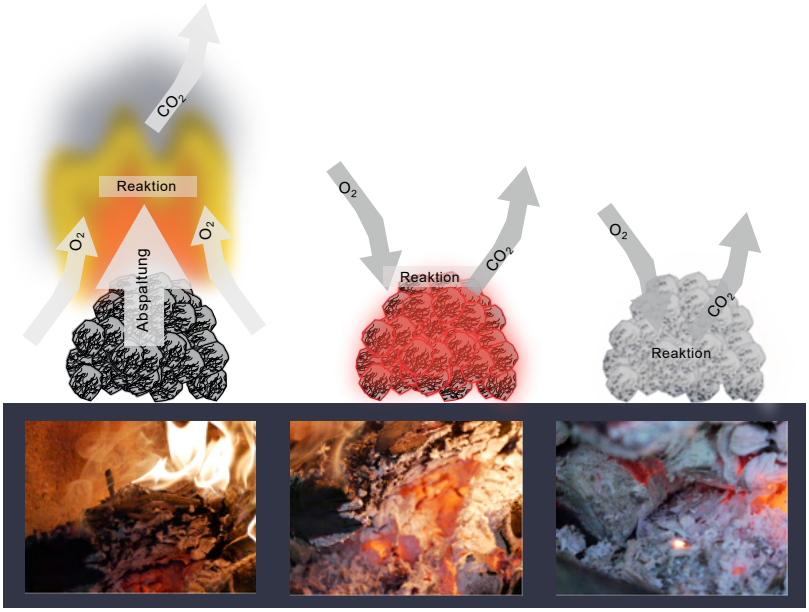


Abbildung 13.14.: Verbrennungsvorgang bei Feststoffen

verdampft so viel Brennstoff in die Gasphase, dass eine kontinuierliche Flamme entsteht. Alternativ kann der flüssige Brennstoff natürlich auch mit der Abwärme vor der Verbrennung verdampft werden (Vergaser, Dochtverbrennung).

Aufgaben

A 13-1: Was charakterisiert die Luftzahl λ?

A 13-2: Wie wird der Heizwert bei einem Feststoff und wie bei einer Mischung verschiedener Brenngase bestimmt?

A 13-3: Welche Methoden gibt es zur Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur?

A 13-4: Warum gibt es eine obere und untere Zündgrenze?

A 13-5: Warum wird bei brennbaren Flüssigkeiten keine Zünd-Konzentration sondern eine Zündtemperatur angegeben?

A 13-6: Welche der folgenden Gemische sind zündfähig? (a) 20 Vol-% Methan in Luft, (b) 80 Vol% CO in Luft, (c) Mischung aus Methan 50%, Sauerstoff 10% und 40% Stickstoff (Vol-Prozente)?

14. Chemische Reaktionen und Arbeit - Elektrochemie, Batterien und Brennstoffzellen

14.1. Generierung von Arbeit aus chemischen Reaktionen

Wir haben bereits in Abschnitt 12.8 besprochen, dass chemische Reaktionen nicht nur Wärme sondern auch Arbeit liefern können. Quantifiziert werden kann dies über die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{Rkt}, die als Betrag die Exergie - also die in Arbeit umwandelbare Energie bis zum Gleichgewicht mit der Umgebung - widerspiegelt.

Dies ist zunächst natürlich eine rein theoretische Betrachtung, die sich aus der Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Reaktionsgleichung ergibt. Die Thermodynamik als Wissenschaft stellt zunächst keine Aussage bereit, wie eine technische Umsetzung dieser in Abschnitt 12.8 dargestellten Zusammenhänge aussehen soll oder kann.

Die klassische technische Lösung dieses Problems stellte eine Aufteilung in zwei Teilschritte dar: Zunächst wurde aus der chemisch gespeicherten Energie in den Edukten mittels der chemischen Reaktion (Verbrennung) Wärme erzeugt. Die Wärme wiederum wurde mittels einer Wärmekraftmaschine in Arbeit umgewandelt. Die Bilanzierung dieser Vorgehensweise wurde in den vorherigen Kapiteln ausführlich besprochen. Diese Suche nach den technischen Detaillösungen in diesem Bereich markierte quasi auch den Beginn der Thermodynamik als Wissenschaftsrichtung.

Die direkte Wandlung von chemisch gespeicherter Energie in Arbeit ist in größerem Umfang nur mittels eines elektrochemischen Prozesses möglich, der wiederum nur für bestimmte chemische Reaktionen technisch darstellbar ist. Die Entwicklung der hierfür erforderlichen Grundlagen erfolgte historisch gesehen später und war stärker getrieben durch die Weiterentwicklung der Chemie als Wissenschaftsrichtung.

Im Zuge der Energiewende rückt jedoch die Elektrochemie mehr und mehr in den Fokus, da sie Ansätze für höhere Wirkungsgrade bzw. bessere Effizienzen bei der Wandlung von chemisch gespeicherter Energie zu Arbeit verspricht. Dies wiederum ist eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung von Speicherlösungen für nachhaltige Wärme- und Mobilitätssysteme. Aus diesem Grund wollen wir im Folgenden unsere thermodynamischen Kenntnisse anwenden, um auch solche Systeme zu verstehen und bilanzieren zu können.

14.2. Chemisches Potenzial von geladenen Teilchen

Elektrochemische Vorgänge basieren auf dem Transport von Elektronen, bei deren Freisetzung bzw. Absorption wiederum geladene Teilchen oder Ionen zurückbleiben bzw. entstehen.

Wir haben bereits in Abschnitt 12.5 das chemische Potenzial μ als Größe kennengelernt. Es gibt uns an, wie sich der Energieinhalt eines Systems ändert, wenn wir eine bestimmte Menge - meistens beziehen wir diese Menge auf ein Mol - einer Substanz dem System hinzufügen. Damit lässt sich in gewisser Weise die chemisch gespeicherte Energiemenge eines Systems quantifizieren.

Bei einem geladenen Teilchen kommen zwei Aspekte zusammen: Zum einen besitzt das Teilchen selbst chemisch gespeicherte Energie, deren Höhe über das chemische Potenzial μ eingeschätzt werden kann. Zum anderen besitzt das Teilchen elektrisch gespeicherte Energie, deren Höhe sich unter Berücksichtigung des elektrischen Potenzials - also der Spannung Φ - quantifizieren lässt. Betrachten wir beide Energieformen zusammen, dann sprechen wir von einem elektrochemischen Potenzial.

Die elektrische Energie erhält man durch Multiplikation der Spannung Φ mit der Ladung. Das elektrochemische Potenzial (bezogen auf ein Mol) einer z-fach geladenen Substanz bei einer Spannung Φ ergibt sich dann aus der Summe des chemischen Potenzials μ und einem zweiten Term, der deren Beitrag zum elektrischen Potenzial widerspiegelt, zu:

$$\bar{\mu} = \mu + n_A \cdot z \cdot e \cdot \Phi$$

Hierin beschreibt n_A die Anzahl an Teilchen pro Mol (Avogadro-Konstante; $\frac{6{,}022 \cdot 10^{23}}{mol}$), e die Elementarladung ($1{,}602 \cdot 10^{-19}\,C$) und z die Anzahl an Ladungen pro Teilchen. Unter Berücksichtigung der Definition der Faraday-Konstanten F mit

$$F = n_A \cdot e = 9{,}648 \cdot 10^4 \,\frac{C}{mol} \tag{14.1}$$

ergibt sich in gleicher Weise:

$$\bar{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \Phi \tag{14.2}$$

Wir halten an dieser Stelle fest: Eine positiv geladene Substanz hat bei einer positiven Spannung ein gegenüber ihrem reinen chemischen Potenzial nochmals erhöhtes elektrochemisches Potenzial. Verglichen mit chemisch gleichen, jedoch ungeladenen Teilchen streben die geladenen Teilchen dann noch stärker einen Energieaustausch an.

Dem chemischen Gleichgewicht liegt die Bedingung zugrunde, dass alle am Gleichgewicht beteiligten Teilchen das gleiche chemische Potenzial anstreben. Im elektrochemischen Gleichgewicht muss diese Bedingung nun nur dahingehend erweitert werden, dass alle Teilchen das gleiche elektrochemische Potenzial besitzen müssen.

Dies kann man natürlich auch anders herum formulieren: Ein Gleichgewichtszustand in einem elektrochemischen System ist dann erzielt, wenn alle beteiligten Teilchenarten das gleiche elektrochemische Potenzial besitzen.

14.3. Chemisches Potenzial von Ionen in Lösung und an Grenzflächen

Bislang beschäftigten wir uns praktisch ausschließlich mit Reaktionen in der Gasphase, wobei wir uns wiederum in den meisten Fällen auf ideale Gase konzentrierten. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die größeren, technisch genutzten Energieumsätze meist auf Reaktionen in der Gasphase basieren. Bei elektrochemischen Prozessen müssen wir hier etwas umdenken, da dort Systeme in Lösungen dominieren.

Wir haben bei den idealen Gasen gesehen, dass das chemische Potenzial der Komponente i von seinem Partialdruck abhängt und mittels der Beziehung

$$\mu_i = \mu_i^0(p^0) + R_m \cdot T \cdot ln\frac{p_i}{p^0} \tag{14.3}$$

aus dem chemischen Potenzial beim Standarddruck p^0 berechnet werden kann. Man könnte dies auch so formulieren: Je höher der Druck des Gases der Komponente i ist, desto größer ist dessen chemisches Potenzial. Die Komponente i ist also bei höherem Druck quasi „aktiver“ als bei niedrigerem Druck.

Einen vergleichbaren Ansatz kann man auch für Ionen in Lösung postulieren. An die Stelle des Partialdrucks rückt dort die Molalität $\widetilde{Y}_i$, die ein Maß für die „Aktivität“ der Ionen darstellt. Analog zu Formel 14.3 könnte somit das um die vorherrschende Molalität korrigierte chemische Potenzial errechnet werden mit:

$$\mu_i = \mu_i^0(\widetilde{Y}_i^{\,0}) + R_m \cdot T \cdot ln\frac{\widetilde{Y}_i}{\widetilde{Y}_i^{\,0}} \tag{14.4}$$

μ_i^0 ist hierbei das chemische Potenzial bei der Standard-Molalität $\widetilde{Y}_i^{\,0}$ der Komponente i, die in der Regel auf $1\,^{mol}/_{kg}$ festgesetzt wird.

Das Verhältnis der tatsächlichen Molalität $\widetilde{Y}_i$ zur Standardmolalität $\widetilde{Y}_i^{\,0}$ wird auch als Aktivität a_i der Ionen bezeichnet. Somit gilt: [1]

$$a_i = \frac{\widetilde{Y}_i}{\widetilde{Y}_i^{\,0}}$$

$$\mu_i = \mu_i^0(\widetilde{Y}_i^{\,0}) + R_m \cdot T \cdot ln\, a_i \tag{14.5}$$

[1] An dieser Stelle sei angemerkt, dass wir in dieser Einführung stets von idealem Verhalten der Gase und Ionen ausgehen. Bei Gasen kann eine Korrektur vom idealen Verhalten vorgenommen werden, in dem anstatt des Partialdruckes die Fugazität des Gases verwendet wird. Bei Ionen können Abweichungen vom idealen Verhalten mittels Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden. Das weitere Vorgehen ist der Literatur zu entnehmen.

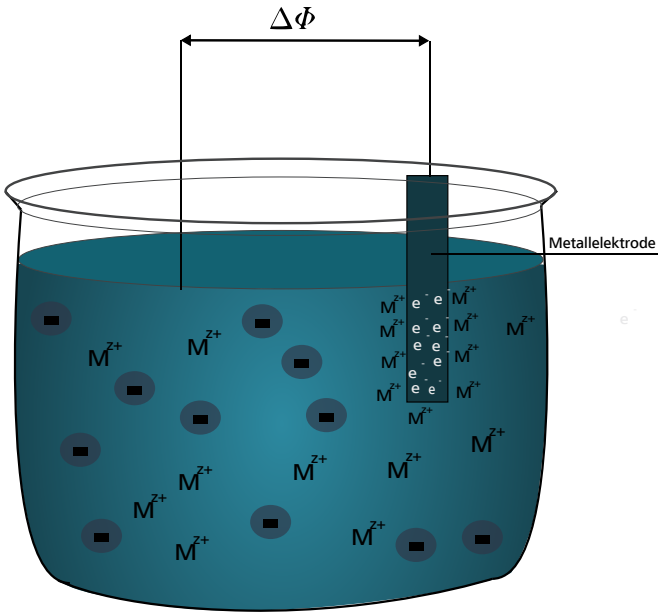


Abbildung 14.1.: Prinzipskizze Metall-Metallion-Elektrode

Erweitern wir unsere Betrachtung nun auf Grenzflächen. Wir betrachten zunächst eine Grenzfläche zwischen einer festen Metallelektrode und einer wässrigen Lösung mit den entsprechenden Metall-Ionen (siehe Abbildung 14.1).

Für ein derartiges System kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:

$$M(s) \leftrightarrow M^{z+}(aq) + z\, e^{-}(s)$$

Aus dem festen Metall $M(s)$ können somit Metallionen $M^{z+}(aq)$ in Lösung gehen, wobei die verbliebenen Elektronen im festen Metall verbleiben. Hierdurch baut sich an der Grenzfläche eine elektrische Potenzialdifferenz auf.

Ebenso ist die Rückreaktion vorstellbar. Der Gleichgewichtszustand zeichnet sich dadurch aus, dass das elektrochemische Potenzial auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich sein muss.

Insofern gilt:

$$\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_{M^{z+}} + z \cdot \bar{\mu}_{e^-} \tag{14.6}$$

Da das Metall selbst nicht geladen ist, entspricht das elektrochemische Potenzial dem chemischen Potenzial. Das elektrochemische Potenzial der Ionen in Lösung ist gemäß Gleichung 14.2:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + z \cdot F \cdot \Phi_{Lösung}$$

Die Elektronen befinden sich in der negativ geladenen Metalloberfläche. Für ihr elektrochemisches Potenzial gilt somit:

$$\bar{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F \cdot \Phi_{Metall}$$

An der Grenzfläche entsteht eine Potenzialdifferenz $\Delta\Phi$ von:

$$\Delta\Phi = \Phi_{Lösung} - \Phi_{Metall}$$

Setzt man diese Zusammenhänge wieder in Gleichung 14.6 ein, so ergibt sich:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{z \cdot F} \cdot (\mu_{M^{z+}} + z \cdot \mu_{e^-} - \mu_M) \tag{14.7}$$

Das chemische Potenzial $\mu_{M^{z+}}$ hängt wiederum über die Beziehung (Gleichung 14.5)

$$\mu_{M^{z+}} = \mu^0_{M^{z+}} + R_m \cdot T \cdot ln\, a_{M^{z+}}$$

vom Standardpotenzial bei der Norm-Molalität und der tatsächlichen Teilchenaktivität ab. Setzt man dies wiederum in Gleichung 14.7 so erhält man:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{z \cdot F} \cdot \left(\mu^0_{M^{z+}} + z \cdot \mu_{e^-} - \mu_M\right) + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln\, a_{M^{z+}}$$

Der erste Term der Formel beschreibt den Standard-Zustand. Man könnte hier auch sagen, dass es sich dabei um ein Standardpotenzial oder eine Standardspannung $\Delta\Phi^0$ unter Standardbedingungen handelt. Der zweite Term beinhaltet eine Korrektur. Je höher die Teilchenaktivität, desto höher wird die Spannung verglichen mit dem Standardpotenzial. Vereinfachend könnte man die Gleichung somit ersetzen durch:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln\, a_{M^{z+}}$$

Bei der Metallelektrode ist es das Metall selbst, welches chemisch mit den in Lösung befindlichen Metallionen den elektrochemischen Gleichgewichtszustand zu erreichen sucht. Ein Metalloberfläche kann jedoch auch eine Grenzfläche bieten für ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen einem gasförmigen Stoff G_2 und dessen in Lösung befindlichen Ionen G^+. Da derartige Gase in der Regel zweiatomig sind, gehen wir von folgender Grundreaktion aus:

$$G^+(aq) + e^-(s) \leftrightarrow {}^1\!/_2\, G_2(g)$$

Das Metall selbst reagiert also nicht, hat aber als Feststoffoberfläche die wichtige Aufgabe, die Elektronen aufzunehmen oder zur Verfügung zu stellen. Gemäß Reaktionsgleichung gilt im Gleichgewicht für die elektrochemischen Potenziale:

$$\bar{\mu}_{G^+} + \bar{\mu}_{e^-} = {}^1\!/_2\, \bar{\mu}_{G_2}$$

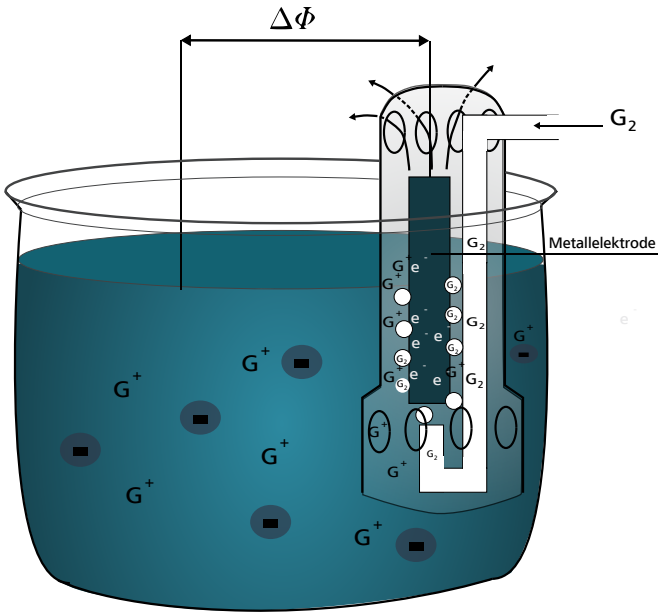


Abbildung 14.2.: Prinzipskizze Gas-Elektrode

Wir setzen voraus, dass zwischen der Gasphase und dem Metall keine Potenzialdifferenz existiert. Da das Gas ungeladen ist, entspricht das elektrochemische dem chemischen Potenzial. Wir setzen weiterhin voraus, dass wir es mit einem idealen Gas zu tun haben. Gemäß Gleichung 14.3 gilt somit:

$$\bar{\mu}_{G_2} = \mu_{G_2} = \mu^0_{G_2}(p^0) + R_m \cdot T \cdot ln \frac{p_{G_2}}{p^0}$$

Für die Ionen in Lösung gelten analog zur Metallelektrode folgende Zusammenhänge:

$$\bar{\mu}_{G^+} = \mu_{G^+} + F \cdot \Phi_{Lösung}$$

$$\mu_{G^+} = \mu^0_{G^+} + R_m \cdot T \cdot ln\, a_{G^+}$$

Für die Elektronen in der Metalloberfläche wiederum gilt:

$$\bar{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F \cdot \Phi_{Metall}$$

Auch hier bildet sich an der Grenzfläche wiederum eine elektrische Potenzialdifferenz $\Delta\Phi$ oder Spannungsdifferenz von $\Delta\Phi = \Phi_{Lösung} - \Phi_{Metall}$ aus.

$$\Delta\Phi = \frac{1}{F}\left(\mu^0_{G^+} + \mu_{e^-} - 1/2\mu^0_{G_2}\right) + \frac{R_m \cdot T}{F} ln \left(\frac{a_{G^+}}{p^{1/2}_{G_2}} \cdot p^{0^{1/2}} \right)$$

Im ersten Term stehen wieder nur chemische Standard-Potenziale, so dass diese auch in einer Standard-Spannung zusammengefasst werden können und man erhält:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{R_m \cdot T}{F} ln \left(\frac{a_{G^+}}{p_{G_2}^{1/2}} \cdot p^{0^{1/2}} \right)$$

Man kann sich diese Gleichung auch in einer etwas allgemeineren Form merken. Dieses lautet

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} ln \frac{Ox^{\nu_{Ox}}}{Red^{\nu_{Red}}} \tag{14.8}$$

wobei z die Anzahl der übertragenen Elektronen ist und ν_{Ox} bzw ν_{Red} die stöchiometrischen Koeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Form gemäß Reaktionsgleichung darstellen. Für Ox bzw. Red ist entweder die Aktivität oder der Partialdruck einzusetzen. Der Partialdruck muss jeweils ins Verhältnis zum Standarddruck gesetzt werden, damit der logarithmische Ausdruck dimensionslos bleibt.

Neben der Metall/Metallion-Elektrode und der Gas-Elektrode soll an dieser Stelle noch eine weitere Variante kurz vorgestellt werden: Die Redox-Elektrode. Bei dieser ist sowohl die oxidierte als auch die reduzierte Form einer Substanz in Lösung. In analoger Form gilt für die Potenzialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} ln \frac{a_{ox}^{\nu_{ox}}}{a_{Red}^{\nu_{Red}}}$$

Redox-Elektroden spielen eine große Rolle bei Batterien und Akkumulatoren. Anstatt Elektroden in wässrigen Lösungen kommen dort jedoch eher gelartige Elektrolyte, Graphitelektroden mit Metall/Metalloxideinlagerungen oder auf Metallfolie aufgebrachte Mischoxide zum Einsatz.

14.4. Elektrochemische Zellen und elektromotorische Kraft (EMK)

Die Spannungsdifferenz an einer Einzelelektrode ist nur bedingt messbar oder nutzbar. Man kann jedoch zwei Elektroden bestehend aus verschiedenen Materialien oder Typen von Elektroden zusammenschließen - die Summe dieser beiden Zellen bezeichnet man dann als **elektrochemische Zelle**. Lässt man zwischen den beiden Elektroden einen Strom fließen und nutzt diesen, so spricht man von einer **galvanischen Zelle** oder auch von einem galvanischen Element. Legt man hingegen eine Spannung an und erzwingt damit einen Stromfluss, um die Reation in die Gegenrichtung zu schieben, spricht man von einer **Elektrolysezelle**.

Insgesamt würden dann folgende Teilreaktionen stattfinden:

$$M_{links} \leftrightarrow M_{links}^{z+} + z\, e^-$$

$$M_{rechts}^{z+} + z\, e^- = M_{rechts}$$

In der Summe ergäbe sich:

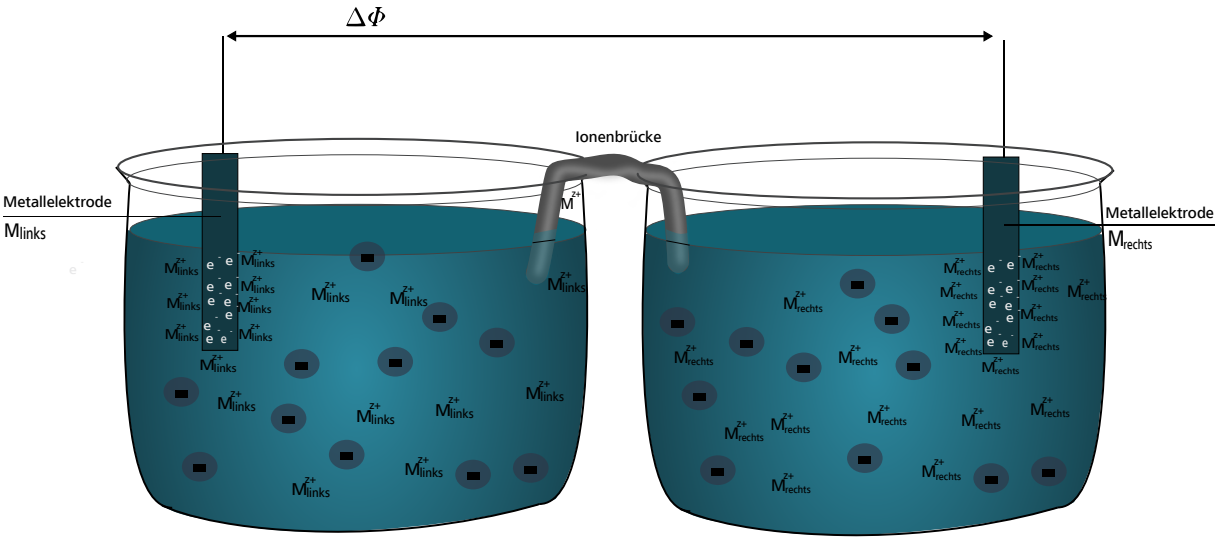


Abbildung 14.3.: Prinzipskizze der elektrochemischen Zelle

$$M_{links} + M^{z+}_{rechts} \leftrightarrow M^{z+}_{links} + M_{rechts}$$

Das Metall auf der linken Seite ginge also in Lösung, das auf der rechten Seite würde aus der Lösung heraus in die Elektrode übergehen. Die Positionierung von links bzw. rechts ist jedoch willkürlich gewählt. Genauso wie die Hinreaktion könnte - je nach Lage des Gleichgewichts - ggf. auch die Rückreaktion eintreten.

Betrachtet man das Metall als die reduzierte Form, das Metallion als die oxidierte Form dann könnte man noch allgemeiner schreiben:

$$Red_{links} + Ox_{rechts} \leftrightarrow Ox_{links} + Red_{rechts}$$

Wenn wir nun nur die Spannungen $\Delta\Phi$ zwischen den beiden Elektroden abgreifen, ohne einen Stromfluss zuzulassen, dann bezeichnen wir dies als die **Elektromotorische Kraft (EMK)** der Zelle. Diese ergibt sich aus der Differenz vom Elektrodenpotenzial der rechten zur linken Elektrode und ist somit:

$$EMK = \Delta\Phi_{rechts} - \Delta\Phi_{links}$$

Wenn wir unter diesen Bedingungen eine positive EMK haben, dann hat die rechte Elektrode ein höheres Potenzial als die linke Elektrode. Würden wir einen Stromfluss zulassen, dann würden die Elektronen vom negativeren zum positiveren Potenzial fließen - also exakt so wie in den oben dargestellten Teilreaktionen. Die Reaktion würde also gemäß Reaktionsgleichung von links nach rechts laufen. Bei einer negativen EMK wäre exakt die umgekehrte Situation vorhanden.

Betrachten wir nochmals die Situation bei einer positiven EMK. In diesem Fall fließen die Elektronen zur rechten Elektrode. Diese hat eine sehr hohe Tendenz, die Elektronen in die Lösung zu schieben und

die Ionen zu reduzieren. Dort herrscht im Gleichgewichtszustand ein positives oder hohes Potential. Wir nennen die Elektrode, an der reduziert wird, die **Kathode**.

An der **Anode** erfolgt die Oxidation. Sie stellt somit Elektronen zur Verfügung, in dem positiv geladene Ionen in Lösung gehen. Ihr elektrisches Potenzial ist niedrig.

ACHTUNG: Die oben dargestellte Situation gilt für den Fall, dass die Reaktionen von selbst ablaufen, was wiederum der galvanischen Zelle entspricht. Bei der Elektrolyse müssen wir durch eine künstlich erzeugte Potenzialdifferenz von außen die Elektronen in die Gegenrichtung drücken. Es bleibt bei der Definition, dass die Anode oxidiert, die Kathode jedoch reduziert. Um dies zu gewährleisten müssen wir bei der Elektrolyse der Kathode Elektronen entziehen und zur Anode bringen. Dadurch müssen wir an der Anode künstlich ein hohes Potenzial erzeugen, während an der Kathode das Potenzial niedrig zu sein hat.

14.5. Einfluss von Partialdrücken und Ionenaktivitäten auf die EMK

Wie wir bereits diskutiert hatten, stellt die EMK die Differenz der beiden Elektrodenpotenziale dar.

$$EMK = \Delta\Phi_{rechts} - \Delta\Phi_{links}$$

Wir können diesen Ausdruck nun wieder mit der Abhängigkeit von den Aktivitäten bzw. Partialdrücken (siehe Gleichung 14.8) erweitern und erhalten:

$$EMK = \Delta\Phi^0_{rechts} + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} ln \frac{Ox^{\nu_{Ox,rechts}}_{rechts}}{Red^{\nu_{Red,rechts}}_{rechts}} - \Delta\Phi^0_{links} - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} ln \frac{Ox^{\nu_{Ox,links}}_{links}}{Red^{\nu_{Red,links}}_{links}}$$

Die Differenz aus den Standardpotenzialen $\Delta\Phi^0_{rechts} - \Delta\Phi^0_{links}$ kann man auch in Form einer Standard-EMK EMK^0 zusammenfassen. Als Resultat erhält man die **Nernst-Gleichung**:

$$EMK = EMK^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln \left[\frac{Ox^{\nu_{Ox,rechts}}_{rechts}}{Red^{\nu_{Red,rechts}}_{rechts}} \cdot \frac{Red^{\nu_{red,links}}_{links}}{Ox^{\nu_{ox,links}}_{links}} \right] \tag{14.9}$$

Bei Ionen ist für die oxidierte bzw. reduzierte Form jeweils die Aktivität einzusetzen. Bei gasförmigen Komponenten ist das Verhältnis des Partialdrucks der an der Reaktion beteiligten Komponente zum Standarddruck p^0 einzusetzen.

14.6. Standard-Elektrodenpotenziale und elektrochemische Spannungsreihe

Die Standard-EMK ist, wie wir zuvor diskutiert hatten, als Differenz zwischen zwei Elektrodenpaaren zu verstehen. Auch hier spielt, wie wir es bereits zuvor schon oft in der Thermodynamik gesehen haben, lediglich eine relative Bewertung eine Rolle. Zur Berechnung von Standard-EMKs wird daher

$Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$	− 3,05
$K^+ + e^- \leftrightarrow K$	− 2,93
$Na^+ + e^- \leftrightarrow Na$	− 2,71
$Al^{3+} + 3\ e^- \leftrightarrow Al$	− 1,66
$Zn^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Zn$	− 0,76
$Cr^{3+} + 3\ e^- \leftrightarrow Cr$	− 0,74
$S\ (s) + 2\ e^- \leftrightarrow S^{2-}$	− 0,48
$Fe^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Fe$	− 0,44
$PbSO_4\ (s) + 2\ e^- \leftrightarrow Pb + SO_4^{\ 2-}$	− 0,36
$Co^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Co$	− 0,28
$Ni^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Ni$	− 0,23
$Pb^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Pb$	− 0,13
$\mathbf{H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2\ H_2}$	**− 0,00**
$Cu^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Cu$	+ 0,34
$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \leftrightarrow 4\ OH^-$	+ 0,40
$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	+ 0,80
$Pt^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Pt$	+ 1,20
$MnO_2(s) + 4\ H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$	+ 1,23
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \leftrightarrow 2\ H_2O$	+ 1,23
$Cr_2O_7^{\ 2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	+ 1,33
$Cl_2 + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ Cl^-$	+ 1,36
$Au^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow Au$	+ 1,40
$Pb^{4+} + 2\ e^- \leftrightarrow Pb^{2+}$	+ 1,67
$F_2 + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ F^-$	+ 2,87

Tabelle 14.1.: Standard-Elektrodenpotenziale in V [3]

willkürlich das Standard-Elektrodenpotenzial (Bedingung: Platinelektrode, $H^+ = 1\ ^{mol}/_{kg}$, $p_{H_2} = 1\,bar$) des Systems $H^+ + e^- \leftrightarrow {}^1/_2\,H_2$ zu $0\,V$ gesetzt.

Alle anderen Elektrodenpotenziale werden nun relativ zu dieser Standard-Elektrode vermessen. Das Resultat wird als **elektrochemische Spannungsreihe** bezeichnet. Wir merken uns hierbei: Systeme mit kleinem Standard-Elektrodenpotenzial reduzieren solche mit großem. Eine Übersicht enthält Tabelle 14.1.

14.7. Beziehungen zwischen elektrochemischen und kalorimetrischen Größen

Im Gleichgewichtszustand zwischen zwei Elektroden wird die Spannungsdifferenz 0. Es gibt keinen weiteren Stromfluss.

Für die Reaktion

$$Red_{links} + Ox_{rechts} \leftrightarrow Ox_{links} + Red_{rechts}$$

könnten wir auch die Gleichgewichtskonstante (siehe Kapitel 12.7, Gleichung 12.14) in der uns bekannten Form als Verhältnis von Produkten zu Edukten aufstellen. Diese lautet in der hier eingeführten Schreibweise:

$$K = \frac{Red_{rechts}^{\nu_{Red,rechts}} \cdot Ox_{links}^{\nu_{ox,links}}}{Ox_{rechts}^{\nu_{Ox,rechts}} \cdot Red_{links}^{\nu_{Red,links}}}$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn die EMK zwischen linker und rechter Zelle zu Null wird. Somit gilt im Gleichgewicht gemäß Nernst-Gleichung (Gleichung 14.9):

$$0 = EMK^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln \left[\frac{Ox_{rechts}^{\nu_{Ox,rechts}}}{Red_{rechts}^{\nu_{Red,rechts}}} \cdot \frac{Red_{links}^{\nu_{red,links}}}{Ox_{links}^{\nu_{ox,links}}} \right]$$

Der logarithmische Ausdruck stellt aber nichts anderes als der Kehrwert der Gleichgewichtskonstanten K dar und wir könnten somit auch schreiben:

$$EMK^0 = \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot lnK \tag{14.10}$$

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Standard-EMK für eine elektrochemische Reaktion.

Mit dem uns ebenfalls bekannten Zusammenhang (Gleichung 12.18 aus Abschnitt 12.7)

$$\Delta G_{Rkt} = -R_m \cdot T \cdot lnK \tag{14.11}$$

folgt:

$$\Delta G_{Rkt} = -z \cdot F \cdot EMK^0 \tag{14.12}$$

Somit ergibt sich eine direkte Beziehung zwischen der Änderung der freien Enthalpie durch die Reaktion und der EMK einer elektrochemischen Zelle.

14.8. Elektrochemische Zellen in der Technik

Die Verbindung der leicht messbaren Größe „elektrische Spannung“ zu thermodynamischen Größen ermöglicht eine einfache Bestimmung dieser Größen, bspw. der freien Enthalpie oder der Gleichgewichtskonstante, ohne auf komplexe, kalorimetrische Verfahren zurückgreifen zu müssen.

Auch die Anwendung der Nernst-Gleichung lässt zahlreiche messtechnische Lösungen zu. Dort sind Konzentrationen in Lösungen bzw. Partialdrücke in der Gasphase direkt mit dem elektrischen Potenzial verknüpft. Durch Einsatz von geeigneten Elektroden, bei denen ein Stoff einen Reaktionspartner darstellt, können die entsprechenden Konzentrationen dieses Stoffes über eine Spannungsmessung direkt und schnell ermittelt werden. Diese Technik kommt in zahlreichen Sonden, bspw. pH-Sonde, Lambda-Sonde, Schadstoffsonden, zum Einsatz.

Elektrochemische Prozesse spielen jedoch auch in der Energietechnik eine große Rolle, die im Zuge der Energiewende noch anwachsen wird.

Ein Augenmerk liegt hierbei auf der Etablierung eines Energieversorgungssystems auf Basis von Wasserstoff. Wasserstoff könnte als sogenannter grüner Wasserstoff aus regenerativen Energien mittels Elektrolyse erzeugt werden. Nach Verteilung des Wasserstoffs könnte dieser beim Endverbraucher über eine Brennstoffzelle wieder direkt in elektrische Energie verwandelt werden. Die Umsetzung basiert auf den beiden Elektrodenreaktionen

$$H^+ + e^- \leftrightarrow {}^1/_2\, H_2$$

$$O_2 + 4\, H^+ + 4\, e^- \leftrightarrow 2\, H_2O$$

Da Wasserstoff in der Spannungsreihe das geringere Standard-Elektrodenpotenzial besitzt als Sauerstoff, läuft im galvanischen Element die obere Reaktion nach links (Wasserstoff wird oxidiert - Anode) und die untere nach rechts (Sauerstoff wird reduziert - Kathode). Durch Multiplikation der oberen Reaktionsgleichung mit 4 ergibt sich die Gesamtreaktion zu:

$$2\, H_2 + O_2 \leftrightarrow 2\, H_2O$$

Die Standard-EMK dieses Systems beträgt 1,23 V. Bei der Elektrolyse kann die Reaktion dann durch die angelegte Spannung in die Gegenrichtung gedrückt werden, wobei aus Wasser Wasserstoff und Sauerstoff gebildet wird.

Wasserstoff dient hierbei als der eigentliche Energiespeicher. Der in der Elekrolysezelle gebildete Sauerstoff wird an die Luft abgegeben und in der Brennstoffzelle wieder von der Luft aufgenommen.

Der Vorteil eines auf Wasserelektrolyse und Brennstoffzellen basierenden Energiesystems liegt darin begründet, dass die Elektrolyse, Speicherung, Verteilung und die Nutzung in einer Brennstoffzelle oder in alternativen Prozessen getrennt und in jeweils auf ihre Anwendung hin optimierten Einrichtungen erfolgen kann. Nachteilhaft ist die relativ kleine Energiedichte des Wasserstoffs. Zur Erhöhung der Energiedichte muss entweder eine energieaufwändige Kompression oder eine ebenso aufwändige Abkühlung und Verflüssigung des Wasserstoffs erfolgen.

In mobilen Anlagen kommt hinzu, dass neben dem Energiespeicher (Tank) auch die Brennstoffzelle (Energiekonverter) im Fahrzeug vorgesehen werden muss, was ggf. höhere Investitionskosten und mehr Gewicht zur Folge hat.

Eine alternative elektrochemische Energiespeichermöglichkeit stellen **Batterien** (Primärbatterie) und **Akkumulatoren** (Sekundärbatterie) dar, wobei nur letztgenannte einen Dauerbetrieb mit Be- und Entladung ermöglichen.

In Akkumulatoren stellt die elektrochemische Zelle quasi in einem den Energiespeicher und -wandler dar. Die erste weithin technisch genutzte Applikation als Akkumulator war der Bleiakkumulator, der als „Autobatterie“ in allen Verbrennungsmotorfahrzeugen zur Anwendung kommt. Blei wird hierbei

zwischen den drei Oxidationsstufen Pb^{4+}, Pb^{2+} und Pb umgewandelt. Vereinfachend finden an den beiden Elektroden folgende Reaktionen statt:

Anode: $Pb^{2+}(s) + 2\,e^- \leftrightarrow Pb(s)$

Kathode: $Pb^{4+}(s) + 2\,e^- \leftrightarrow Pb^{2+}(s)$

Gesamtreaktion (mit inerten Reaktanden):

$Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H_2SO_4(aq) \leftrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_20(l)$

Die beteiligten Bleiformen liegen bei dem eingesetzten Schwefelsäureelektrolyt immer als Feststoffe ($PbO_2(s)$, $PbSO_4(s)$, Pb) vor. Die Aktivität der in Lösung befindlichen Ionen bleibt damit praktisch konstant. Dies wiederum ist verbunden mit der gewünschten positiven Eigenschaft, dass der Ladezustand die Spannung nicht beeinflusst.

Nachteilhaft ist das hohe Gewicht des Systems, das unter anderem in der hohen Atommasse des Bleis begründet liegt.

Die insbesondere in mobilen Systemen notwendige Energiedichte wird heute in elektrochemischen Zellen mit Lithium- und bedingt auch Natriumionen gesehen. Diese weisen eine sehr niedrige Standard-Elektrodenspannung auf und besitzen auf Grund ihrer Stellung im Periodensystem ein sehr günstiges Verhältnis von Ladung zu Atommasse.

Die Rückreaktion dieser Ionen zum Metall beim Aufladen (Elektrolyse) aus einer wässrigen Lösung ist jedoch nicht möglich, da beim Anlegen der hierfür notwendigen Elektrolysespannung das Wasser selbst und nicht die Metallionen reduziert werden würde.

Als Elektrolyt kommen von daher flüssige organische Substanzen oder Polymere zum Einsatz. Das metallische Lithium wird an der Anode in einer Kohlenstoffmatrix gebunden. An der Kathode befinden sich die Lithiumionen entweder in einem Mischoxidsystem, bei dem entweder weitere Metalle wie Cobalt, Mangan oder Nickel beteiligt sind, oder Eisensulfat zum Einsatz kommt. Im Betrieb wandern die Lithiumionen von der Anode durch den Elektrolyt zur Kathode [13].

BEISPIEL: BRENNSTOFFZELLE

Eine Brennstoffzelle wird an der Anode mit Wasserstoff ($p_{H_2} = 10\,bar$) betrieben. An der Kathode wird Luft ($p_L = 1\,bar$) zugeführt. Die Gas-Metall-Elektroden tauchen in neutrales Wasser ($pH = 7$) bei einer Temperatur von 25°C ein.

Welche Menge an Arbeit kann aus einem Mol Wasserstoff durch die Reaktion bei Standardbedingungen (Lösung mit Molalität $H^+ = 1\,^{mol}/_{kg}$) gewonnen werden?

Überprüfen Sie die Standard-EMK mittels einer eigenen Rechnung?

Wie groß ist die EMK unter den oben genannten Bedingungen?

Die Menge an Arbeit kann über die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden. Basierend auf der Reaktion

$$H_2 + {}^1/_2\,O_2 \leftrightarrow H_2O$$

ergibt sich diese zu:

$$\Delta G^0_{Rkt} = \sum_{Produkte\, i} n_i \cdot g^0_{B,m_i} - \sum_{Edukte\, j} n_j \cdot g^0_{B,m_j}$$

$$= g^0_{B,H_2O} - g^0_{B,H_2} - {}^1\!/_2 \cdot g^0_{B,O_2}$$

Da die freien Standard-Bildungsenthalpie der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff definitionsgemäß 0 ist, muss lediglich der Wert für Wasser (in flüssiger Form) berücksichtigt werden. Es ergibt sich gemäß Tabelle A.14:

$$\Delta G^0_{Rkt} = -237\, {}^{kJ}\!/_{mol}$$

Der Wert ist negativ, da durch die Reaktion Arbeit geliefert - also nach außen abgegeben - werden kann. Da wir die Reaktionsgleichung auf 1 mol Wasserstoff ausgerichtet hatten, kann direkt die Schlussfolgerung gezogen werden, dass wir im Idealfall bei Standardbedingungen pro Mol Wasserstoff $237\, kJ$ an Arbeit erhalten könnten.

Die Beziehung

$$\Delta G_{Rkt} = -z \cdot F \cdot EMK^0$$

lösen wir nach EMK^0 auf und erhalten:

$$EMK^0 = -\frac{\Delta G_{Rkt}}{z \cdot F} = -\frac{-237 \cdot 10^3\, {}^{J}\!/_{mol}}{2 \cdot 9,648 \cdot 10^4\, \frac{C}{mol}} = 1,23\, V$$

Da sich elektrische Energie aus dem Produkt von Ladung multipliziert mit ihrem Potenzial ergibt, ist die Einheit der Energie J identisch mit $C \cdot V$.

Dies entspricht auch dem Ergebnis aus Tabelle 14.1 mit:

$$EMK^0 = \Delta\Phi^0_{rechts} - \Delta\Phi^0_{links} = 1,23\, V$$

Dieses Ergebnis beschreibt den Standardzustand, den wir zum Beispiel in einer Salzsäure-Lösung mit der Molalität $1\, {}^{mol}\!/_{kg}$ und Elektroden, über die das jeweilige Gas mit dem Partialdruck $1\, bar$ strömt, erhalten. Wir haben in dieser Aufgabe jedoch die Vorgabe, die Situation für neutrales Wasser und abweichende Partialdrücke zu bestimmen. Die Umrechnung erfolgt mit der Nernst-Gleichung:

$$EMK = EMK^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln \left[\frac{Ox^{\nu_{Ox,rechts}}_{rechts}}{Red^{\nu_{Red,rechts}}_{rechts}} \cdot \frac{Red^{\nu_{red,links}}_{links}}{Ox^{\nu_{ox,links}}_{links}} \right]$$

Betrachten wir hierzu nochmal die beiden Elektrodenreaktionen und die Gesamtgleichung. Die Gleichungen für die Elektrodenreaktionen sind hier jetzt auf die Gesamt-Stöchiometrie angepasst:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrow H_2$$

$$1/2\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrow H_2O$$

$$H_2 + 1/2\,O_2 \leftrightarrow H_2O$$

Vereinbarungsgemäß ist die Anode und damit die Zelle mit niedrigstem Elektrodenpotenzial links. Dies ist in unserem Fall der Wasserstoff. Diese Reaktion läuft somit in die Gegenrichtung (Oxidation). Der Sauerstoff (Kathode) befindet sich rechts (Reduktion). Damit ergibt sich die Nernst-Gleichung in vollständiger Form zu:

$$EMK = EMK^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln \left[\frac{\left(\frac{p_{O_2}}{p_0}\right)^{1/2} \cdot (a_{H^+})^2}{(a_{H_2O})} \cdot \frac{\frac{p_{H_2}}{p_0}}{(a_{H^+})^2} \right]$$

Wie bei Betrachtung der Gesamt-Reaktionsgleichung zu vermuten war, spielt die Wasserstoffionenaktivität a_{H^+} keine Rolle. Im Gleichgewicht hat somit der pH-Wert keinen Einfluss auf die Zellspannung. Dies gilt so jedoch nur für das Gleichgewicht. Bei Betrieb der Zelle ist die Ionenaktivität entscheidend für den Stromfluss und deren Konzentration wird dann das Betriebsverhalten beeinflussen.

Wasser selbst ist sowohl Elektrolyt wie auch Reaktionspartner. Durch die Reaktion wird die Aktivität des Wassers nicht beeinflusst, da auf Grund des hohen Wasserüberschusses die durch die Reaktion gebildete Wassermenge unbedeutend ist und die Aktivität nicht beeinflusst. Wir können also weiter mit einer Aktivität von $a_{H_2O} = 1$ rechnen.

Damit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$EMK = EMK^0 + \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln \left[\left(\frac{p_{O_2}}{p_0}\right)^{1/2} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_0} \right]$$

Der Partialdruck von Wasser ist vorgegeben mit $p_{H_2} = 10\,bar$. Der Partialdruck von Sauerstoff ergibt sich aus dem Molenbruch des Sauerstoffs in atmosphärischer Luft von $y_{O_2} = 0,21$ und somit zu:

$$p_{O_2} = y_{O_2} \cdot p_L = 0,21\,bar$$

Daraus folgt:

$$EMK = 1,23V + \frac{8,314\,\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K}{2 \cdot 9,648 \cdot 10^4\,\frac{C}{mol}} \cdot ln \left[(0,21)^{1/2} \cdot 2 \right] = 1,25\,V$$

Der hohe Wasserstoffpartialdruck wirkt stärker als der negative Einfluss des geringen Sauerstoffpartialdrucks und führt insgesamt zu einer etwas höheren Zellspannung.

Aufgaben

A 14-1: Was unterscheidet das elektrochemische vom chemischen Potenzial?

A 14-2: Welches Metall wird in den folgenden Systemen in Lösung gehen? Was bildet, sofern man die Systeme als galvanisches Element aufbaut, die Anode bzw. die Kathode?

Na/Na^{+} und Fe/Fe^{2+}

Cu/Cu^{2+} und Ni/Ni^{2+}

Al/Al^{3+} und Fe/Fe^{2+}

A. Stoffdaten

A.1. Konstanten

Avogadro-Konstante: $n_A = 6,022 \cdot 10^{23}\, mol^{-1}$

Allgemeine Gaskonstante: $R_m = 8,314\, \frac{J}{mol \cdot K}$

Faraday-Konstante: $F = 9,648\, \frac{C}{mol}$

Elementarladung: $e = 1,602 \cdot 10^{-19}\, C$

Erdbeschleunigung: $g = 9,81\, \frac{m}{s^2}$

A.2. Stoffdaten von reinen Stoffen

Die im Folgenden dargestellten Stoffeigenschaften sind den folgenden Veröffentlichungen entnommen: Stoffdaten von Gasen: [14, 3]; Stoffdaten von Luft und Wasser: [4, 15]

Gas	R	c_p	c_v	κ
	$\frac{J}{kg \cdot K}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	$\frac{J}{kg \cdot K}$	
Argon	208	519	309	1,68
Kohlendioxid	188,9	816	618	1,32
Kohlenmonoxid	297	1038	739	1,40
Helium	2077	5200	3124	1,66
Wasserstoff	4124	14050	9926	1,42
Methan	518,3	2165	1638	1,32
Stickstoff	296,8	1038	739	1,40
Sauerstoff	259,9	909	647	1,40
Propan	189	1549	1331	1,16
trockene Luft	287	1006	718	1,40
Wasserdampf	462			

Tabelle A.1.: Stoffdaten von Gasen, $c_p/c_v/\kappa$ bei 25°C/ 1 bar

Temperatur	N_2	0_2	H_20	CO_2
$°C$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$\frac{J}{mol \cdot K}$
0	29,09	29,26	33,47	35,91
100	29,12	29,53	33,71	38,17
200	29,2	29,92	34,08	40,13
300	29,35	30,38	34,53	41,83
400	29,56	30,87	35,05	43,33
500	29,82	31,32	35,59	44,66
600	30,11	31,75	36,15	45,85
700	30,4	32,14	36,74	46,91
800	30,69	32,49	37,34	47,86
900	30,98	32,82	37,95	48,72
1000	31,25	33,11	38,56	49,50
1100	31,52	33,38	39,16	50,21
1200	31,77	33,62	39,76	50,85
1300	32,00	33,85	40,34	51,43
1400	32,22	34,07	40,91	41,98
1500	32,43	34,28	41,47	52,47
1600	32,62	34,47	42,00	52,93
1700	32,8	34,65	42,52	53,35
1800	32,97	34,83	43,02	53,74
1900	33,13	35,00	43,51	54,10
2000	33,28	35,17	43,97	54,40
2100	33,42	35,32	44,42	54,76
2200	33,55	35,48	44,86	55,06
2300	33,68	35,64	45,27	55,33

Tabelle A.2.: Molare Wärmekapazitäten als integraler Mittelwert $c_{p,m}$ zwischen 0°C und der angegebenen Temperatur

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
-50	1,5636	7,8664	15,853	32,181	48,968	66,194	83,824	175,75	573,24	719,91
-25	1,4053	7,0535	14,173	28,6	43,258	58,121	73,16	149,62	523,71	681,64
0	1,2761	6,3955	12,826	25,783	38,849	52,003	65,223	131,43	480,76	646,59
25	1,1688	5,8514	11,72	23,498	35,316	47,16	59,011	117,81	443,78	614,52
50	1,0782	5,3936	10,793	21,6	32,409	43,207	53,981	107,11	411,98	585,22
75	1,0006	5,0029	10,004	19,997	29,967	39,906	49,804	98,409	384,52	558,44
100	0,9335	4,6654	9,3249	18,622	27,882	37,1	46,268	91,161	360,65	533,94
125	0,87482	4,3709	8,7331	17,428	26,08	34,681	43,229	85,006	339,75	511,48
150	0,82309	4,1115	8,2128	16,382	24,503	32,571	40,584	79,697	321,32	490,87
175	0,77714	3,8814	7,7516	15,457	23,111	30,713	38,258	75,061	304,95	471,9
200	0,73606	3,6758	7,34	14,632	21,873	29,062	36,194	70,971	290,3	454,4
225	0,6991	3,4909	6,9702	13,892	20,764	27,584	34,35	67,33	277,12	438,21
250	0,66569	3,3239	6,6361	13,225	19,764	26,253	32,69	64,065	265,18	423,2
275	0,63532	3,1721	6,3328	12,619	18,858	25,048	31,188	61,118	254,32	409,25
300	0,6076	3,0336	6,0562	12,067	18,033	23,951	29,822	58,443	244,38	396,25
325	0,5822	2,9068	5,8028	11,562	17,277	22,948	28,573	56,002	235,26	384,1
350	0,55885	2,7901	5,5699	11,098	16,584	22,027	27,426	53,764	226,85	372,73
375	0,53729	2,6825	5,3551	10,67	15,945	21,178	26,37	51,705	219,07	362,05
400	0,51734	2,5829	5,1562	10,274	15,353	20,393	25,394	49,803	211,84	352,02
425	0,49881	2,4904	4,9717	9,9067	14,805	19,665	24,488	48,04	205,11	342,57
450	0,48157	2,4044	4,8	9,5648	14,294	18,988	23,646	46,401	198,82	333,64
475	0,46548	2,3241	4,6397	9,2459	13,818	18,357	22,861	44,873	192,94	325,2
500	0,45043	2,2489	4,4899	8,9477	13,373	17,766	22,127	43,446	187,41	317,21
525	0,43632	2,1786	4,3495	8,6682	12,956	17,213	21,439	42,108	182,22	309,63
550	0,42307	2,1124	4,2175	8,4057	12,564	16,694	20,794	40,852	177,32	302,42
575	0,4106	2,0502	4,0934	8,1588	12,196	16,205	20,186	39,67	172,69	295,57
600	0,39885	1,9916	3,9764	7,926	11,849	15,744	19,613	38,556	168,31	289,04
625	0,38775	1,9362	3,8659	7,7061	11,521	15,309	19,072	37,504	164,16	282,81
650	0,37725	1,8838	3,7614	7,4982	11,21	14,898	18,561	36,509	160,22	276,86
675	0,36731	1,8342	3,6624	7,3013	10,916	14,508	18,076	35,566	156,48	271,17
700	0,35787	1,7871	3,5685	7,1144	10,638	14,138	17,616	34,672	152,91	265,72
750	0,34039	1,6998	3,3945	6,7681	10,121	13,453	16,764	33,013	146,27	255,49
800	0,32453	1,6207	3,2366	6,454	9,6522	12,831	15,991	31,507	140,2	246,07
850	0,31009	1,5486	3,0928	6,1679	9,2252	12,265	15,287	30,134	134,64	237,35
900	0,29687	1,4827	2,9613	5,9061	8,8345	11,746	14,642	28,877	129,51	229,25
950	0,28474	1,4222	2,8405	5,6657	8,4756	11,27	14,05	27,721	124,77	221,71
1000	0,27356	1,3664	2,7292	5,4441	8,1448	10,831	13,504	26,656	120,38	214,68

Tabelle A.3.: Dichte von Luft in $^{kg}/_{m^3}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
-50	349,01	347,4	345,39	341,35	337,29	333,22	329,16	309,77	272,58	300,95
-25	374,15	372,84	371,19	367,93	364,68	361,46	358,28	343,29	309,48	336,02
0	399,29	398,2	396,84	394,15	391,51	388,9	386,34	374,39	345,07	370,27
25	424,44	423,52	422,39	420,16	417,98	415,83	413,74	404,04	379,43	403,77
50	449,61	448,84	447,89	446,03	444,21	442,43	440,7	432,76	412,7	436,62
75	474,81	474,17	473,37	471,8	470,29	468,81	467,37	460,84	445,03	468,87
100	500,07	499,52	498,85	497,54	496,27	495,04	493,85	488,48	476,57	500,61
125	525,38	524,92	524,36	523,26	522,21	521,19	520,2	515,8	507,46	531,9
150	550,77	550,38	549,91	549	548,13	547,29	546,48	542,91	537,82	562,79
175	576,24	575,92	575,53	574,78	574,07	573,38	572,73	569,88	567,75	593,36
200	601,81	601,55	601,23	600,63	600,05	599,5	598,98	596,76	597,34	623,64
225	627,49	627,28	627,03	626,54	626,09	625,66	625,26	623,59	626,66	653,7
250	653,29	653,13	652,93	652,56	652,21	651,89	651,59	650,42	655,76	683,56
275	679,21	679,09	678,95	678,67	678,42	678,19	677,99	677,26	684,7	713,27
300	705,27	705,19	705,09	704,9	704,74	704,6	704,48	704,15	713,53	742,86
325	731,47	731,42	731,36	731,25	731,17	731,11	731,06	731,09	742,26	772,36
350	757,81	757,79	757,77	757,74	757,73	757,73	757,76	758,11	770,94	801,8
375	784,3	784,31	784,32	784,35	784,41	784,48	784,56	785,22	799,6	831,19
400	810,94	810,97	811,01	811,11	811,22	811,35	811,5	812,42	828,24	860,55
425	837,73	837,78	837,85	838	838,17	838,35	838,55	839,73	856,89	889,91
450	864,67	864,74	864,84	865,04	865,26	865,49	865,74	867,14	885,56	919,27
475	891,75	891,85	891,97	892,22	892,49	892,76	893,05	894,67	914,27	948,64
500	918,99	919,1	919,25	919,54	919,85	920,17	920,5	922,32	943,02	978,04
525	946,37	946,5	946,67	947	947,35	947,71	948,08	950,08	971,82	1007,5
550	973,9	974,05	974,23	974,6	974,99	975,38	975,79	977,96	1000,7	1036,9
575	1001,6	1001,7	1001,9	1002,3	1002,8	1003,2	1003,6	1006	1029,6	1066,4
600	1029,4	1029,6	1029,8	1030,2	1030,7	1031,1	1031,6	1034,1	1058,6	1096
625	1057,3	1057,5	1057,7	1058,2	1058,7	1059,2	1059,7	1062,3	1087,6	1125,6
650	1085,4	1085,6	1085,8	1086,4	1086,9	1087,4	1087,9	1090,7	1116,7	1155,2
675	1113,6	1113,8	1114,1	1114,6	1115,1	1115,7	1116,2	1119,1	1145,9	1184,9
700	1141,9	1142,2	1142,4	1143	1143,6	1144,1	1144,7	1147,7	1175,2	1214,7
725	1170,4	1170,6	1170,9	1171,5	1172,1	1172,7	1173,3	1176,4	1204,5	1244,5
750	1199	1199,2	1199,5	1200,1	1200,7	1201,3	1201,9	1205,1	1233,9	1274,4
775	1227,7	1227,9	1228,2	1228,8	1229,5	1230,1	1230,7	1234	1263,4	1304,3
800	1256,5	1256,7	1257	1257,7	1258,3	1259	1259,6	1263	1293	1334,3
850	1314,4	1314,7	1315	1315,7	1316,3	1317	1317,7	1321,3	1352,3	1394,5
900	1372,7	1373	1373,3	1374	1374,8	1375,5	1376,2	1379,9	1411,9	1454,8
950	1431,4	1431,7	1432,1	1432,8	1433,5	1434,3	1435	1438,9	1471,7	1515,4
1000	1490,5	1490,8	1491,1	1491,9	1492,7	1493,4	1494,2	1498,2	1531,8	1576,2

Tabelle A.4.: Spezifische Enthalpie von Luft in $^{kJ}/_{kg}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
-50	3,5929	3,1255	2,9197	2,7069	2,5765	2,4798	2,4016	2,1338	1,5035	1,2879
-25	3,6997	3,2335	3,0293	2,8198	2,6929	2,5999	2,5254	2,2763	1,6603	1,4369
0	3,7962	3,3309	3,1278	2,9205	2,7959	2,7052	2,6331	2,3957	1,797	1,5684
25	3,8843	3,4196	3,2173	3,0116	2,8887	2,7996	2,7291	2,4996	1,9174	1,6858
50	3,9653	3,5011	3,2994	3,0949	2,9732	2,8853	2,816	2,5921	2,0246	1,7916
75	4,0405	3,5766	3,3753	3,1718	3,0509	2,9639	2,8955	2,6759	2,121	1,8877
100	4,1105	3,6469	3,446	3,2432	3,123	3,0366	2,9689	2,7525	2,2085	1,9758
125	4,1762	3,7128	3,5122	3,3099	3,1902	3,1045	3,0373	2,8234	2,2886	2,0569
150	4,238	3,7749	3,5744	3,3726	3,2534	3,168	3,1013	2,8895	2,3626	2,1322
175	4,2965	3,8335	3,6333	3,4318	3,3129	3,228	3,1615	2,9514	2,4313	2,2024
200	4,352	3,8891	3,6891	3,4879	3,3694	3,2847	3,2185	3,0097	2,4956	2,2681
225	4,4049	3,9421	3,7422	3,5413	3,423	3,3385	3,2727	3,065	2,5559	2,33
250	4,4554	3,9928	3,7929	3,5922	3,4742	3,3899	3,3242	3,1175	2,6129	2,3885
275	4,5039	4,0412	3,8415	3,641	3,5231	3,439	3,3735	3,1677	2,667	2,444
300	4,5503	4,0878	3,8881	3,6878	3,57	3,4861	3,4208	3,2156	2,7184	2,4968
325	4,5951	4,1326	3,933	3,7328	3,6152	3,5314	3,4662	3,2616	2,7675	2,5472
350	4,6382	4,1758	3,9762	3,7762	3,6587	3,575	3,5099	3,3059	2,8145	2,5954
375	4,6799	4,2175	4,018	3,818	3,7007	3,6171	3,5521	3,3485	2,8595	2,6416
400	4,7202	4,2579	4,0584	3,8585	3,7412	3,6578	3,5929	3,3897	2,9029	2,6861
425	4,7593	4,297	4,0976	3,8978	3,7806	3,6972	3,6323	3,4295	2,9447	2,7289
450	4,7972	4,3349	4,1355	3,9358	3,8187	3,7354	3,6706	3,4681	2,985	2,7702
475	4,834	4,3718	4,1724	3,9728	3,8557	3,7724	3,7077	3,5056	3,0241	2,8102
500	4,8698	4,4076	4,2083	4,0087	3,8917	3,8085	3,7438	3,5419	3,0619	2,8488
525	4,9047	4,4425	4,2432	4,0436	3,9267	3,8435	3,7789	3,5772	3,0985	2,8863
550	4,9387	4,4764	4,2772	4,0777	3,9608	3,8777	3,8131	3,6116	3,1341	2,9226
575	4,9718	4,5096	4,3104	4,1109	3,994	3,9109	3,8464	3,6451	3,1687	2,9579
600	5,0041	4,5419	4,3427	4,1433	4,0264	3,9434	3,8789	3,6778	3,2024	2,9923
625	5,0356	4,5735	4,3743	4,1749	4,0581	3,9751	3,9106	3,7097	3,2352	3,0257
650	5,0665	4,6043	4,4052	4,2058	4,089	4,006	3,9416	3,7408	3,2672	3,0583
675	5,0966	4,6345	4,4353	4,236	4,1192	4,0363	3,9719	3,7712	3,2984	3,09
700	5,1261	4,664	4,4649	4,2655	4,1488	4,0659	4,0015	3,801	3,3289	3,121
725	5,155	4,6929	4,4937	4,2945	4,1778	4,0949	4,0305	3,8301	3,3586	3,1512
750	5,1833	4,7212	4,522	4,3228	4,2061	4,1232	4,0589	3,8586	3,3877	3,1808
775	5,211	4,7489	4,5498	4,3505	4,2339	4,151	4,0867	3,8864	3,4162	3,2097
800	5,2381	4,776	4,5769	4,3777	4,2611	4,1782	4,1139	3,9138	3,444	3,238
850	5,2909	4,8288	4,6297	4,4305	4,3139	4,2311	4,1668	3,9668	3,4981	3,2928
900	5,3417	4,8796	4,6805	4,4814	4,3648	4,282	4,2178	4,0179	3,55	3,3453
950	5,3907	4,9286	4,7296	4,5304	4,4139	4,3311	4,2669	4,0671	3,5999	3,3959
1000	5,438	4,9759	4,7769	4,5778	4,4612	4,3785	4,3143	4,1147	3,6481	3,4446

Tabelle A.5.: Spezifische Entropie von Luft in $^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
-50	1,0059	1,0192	1,0364	1,0726	1,1113	1,1521	1,1948	1,411	1,5022	1,4203
-25	1,0055	1,0156	1,0285	1,0551	1,0827	1,111	1,1401	1,2834	1,4496	1,3857
0	1,0057	1,0136	1,0237	1,0441	1,0649	1,086	1,1072	1,2106	1,3983	1,3545
25	1,0063	1,0127	1,0208	1,037	1,0533	1,0697	1,0861	1,1649	1,3516	1,3265
50	1,0074	1,0127	1,0193	1,0325	1,0457	1,0589	1,072	1,1344	1,3109	1,3015
75	1,0091	1,0135	1,019	1,03	1,0409	1,0517	1,0624	1,1133	1,2764	1,2794
100	1,0112	1,015	1,0197	1,029	1,0381	1,0472	1,0562	1,0985	1,2478	1,26
125	1,0139	1,0171	1,0212	1,0291	1,037	1,0447	1,0523	1,0882	1,2244	1,2432
150	1,0171	1,0199	1,0234	1,0303	1,0371	1,0437	1,0503	1,0812	1,2053	1,2289
175	1,0208	1,0233	1,0263	1,0323	1,0382	1,044	1,0497	1,0766	1,1899	1,2167
200	1,025	1,0271	1,0298	1,0351	1,0403	1,0454	1,0504	1,074	1,1777	1,2065
225	1,0295	1,0314	1,0338	1,0385	1,0431	1,0476	1,0521	1,073	1,168	1,1981
250	1,0344	1,0361	1,0383	1,0425	1,0466	1,0506	1,0545	1,0732	1,1606	1,1913
275	1,0396	1,0412	1,0431	1,0469	1,0505	1,0541	1,0577	1,0744	1,155	1,1858
300	1,0451	1,0465	1,0482	1,0516	1,0549	1,0582	1,0614	1,0765	1,1509	1,1817
325	1,0508	1,052	1,0536	1,0567	1,0597	1,0626	1,0655	1,0792	1,1482	1,1786
350	1,0566	1,0577	1,0592	1,062	1,0647	1,0674	1,07	1,0824	1,1465	1,1764
375	1,0625	1,0636	1,0649	1,0674	1,0699	1,0724	1,0748	1,0861	1,1458	1,175
400	1,0685	1,0695	1,0707	1,073	1,0753	1,0775	1,0797	1,0901	1,1458	1,1743
425	1,0745	1,0754	1,0765	1,0786	1,0807	1,0828	1,0848	1,0944	1,1464	1,1742
450	1,0805	1,0813	1,0823	1,0843	1,0863	1,0882	1,09	1,0989	1,1475	1,1745
475	1,0865	1,0873	1,0882	1,09	1,0918	1,0936	1,0953	1,1035	1,149	1,1753
500	1,0924	1,0931	1,094	1,0957	1,0973	1,0989	1,1005	1,1081	1,1509	1,1764
525	1,0983	1,0989	1,0997	1,1013	1,1028	1,1043	1,1058	1,1129	1,1531	1,1778
550	1,104	1,1046	1,1053	1,1068	1,1082	1,1096	1,111	1,1176	1,1555	1,1794
575	1,1096	1,1102	1,1109	1,1122	1,1136	1,1149	1,1162	1,1223	1,158	1,1811
600	1,1151	1,1156	1,1163	1,1176	1,1188	1,12	1,1212	1,127	1,1607	1,1831
625	1,1205	1,121	1,1216	1,1228	1,1239	1,1251	1,1262	1,1316	1,1634	1,1851
650	1,1257	1,1262	1,1268	1,1279	1,129	1,13	1,1311	1,1361	1,1663	1,1872
675	1,1308	1,1313	1,1318	1,1328	1,1339	1,1349	1,1358	1,1406	1,1691	1,1894
700	1,1358	1,1362	1,1367	1,1377	1,1386	1,1396	1,1405	1,1449	1,172	1,1916
725	1,1406	1,141	1,1414	1,1424	1,1433	1,1442	1,145	1,1492	1,1749	1,1939
750	1,1453	1,1456	1,1461	1,1469	1,1478	1,1486	1,1494	1,1534	1,1778	1,1961
775	1,1498	1,1501	1,1505	1,1513	1,1522	1,1529	1,1537	1,1575	1,1806	1,1984
800	1,1542	1,1545	1,1549	1,1556	1,1564	1,1571	1,1579	1,1614	1,1835	1,2006
850	1,1625	1,1628	1,1631	1,1638	1,1645	1,1652	1,1658	1,169	1,189	1,205
900	1,1703	1,1705	1,1709	1,1715	1,1721	1,1727	1,1733	1,1761	1,1943	1,2093
950	1,1776	1,1778	1,1781	1,1786	1,1792	1,1797	1,1803	1,1828	1,1994	1,2135
1000	1,1844	1,1846	1,1848	1,1853	1,1858	1,1863	1,1868	1,1891	1,2043	1,2174

Tabelle A.6.: Spezifische Wärmekapazität c_p von Luft in $^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
5	999,97	1000,2	1000,4	1000,9	1001,4	1001,9	1002,4	1004,8	1023,2	1044,1
10	999,7	999,89	1000,1	1000,6	1001,1	1001,6	1002	1004,4	1022,3	1042,8
15	999,1	999,29	999,52	999,99	1000,5	1000,9	1001,4	1003,7	1021,2	1041,3
20	998,21	998,39	998,62	999,08	999,53	999,99	1000,4	1002,7	1019,9	1039,6
25	997,05	997,23	997,45	997,9	998,35	998,8	999,25	1001,5	1018,4	1037,9
30	995,65	995,83	996,05	996,49	996,94	997,38	997,82	1000	1016,8	1036
35	994,03	994,21	994,43	994,87	995,31	995,75	996,19	998,36	1015	1034
40	992,22	992,39	992,61	993,05	993,48	993,92	994,36	996,52	1013	1031,9
45	990,21	990,39	990,61	991,04	991,48	991,91	992,34	994,49	1010,9	1029,7
50	988,03	988,21	988,43	988,86	989,3	989,73	990,16	992,31	1008,7	1027,4
55	985,69	985,87	986,09	986,52	986,95	987,39	987,82	989,97	1006,3	1025
60	983,2	983,37	983,59	984,02	984,46	984,89	985,33	987,48	1003,9	1022,6
65	980,55	980,73	980,95	981,38	981,82	982,26	982,69	984,85	1001,3	1020
70	977,76	977,94	978,16	978,6	979,04	979,48	979,92	982,08	998,57	1017,3
75	974,84	975,02	975,24	975,69	976,13	976,57	977,01	979,19	995,77	1014,6
80	971,79	971,97	972,19	972,64	973,09	973,53	973,97	976,17	992,86	1011,8
85	968,61	968,79	969,02	969,47	969,92	970,37	970,82	973,04	989,85	1008,9
90	965,31	965,49	965,72	966,18	966,63	967,09	967,54	969,78	986,75	1005,9
95	961,89	962,07	962,3	962,77	963,23	963,69	964,14	966,41	983,56	1002,9
100	0,58967	958,54	958,77	959,24	959,71	960,17	960,63	962,93	980,27	999,76
110	0,57315	951,12	951,36	951,84	952,32	952,8	953,28	955,65	973,43	993,31
120	0,55767	943,26	943,51	944,01	944,5	945	945,49	947,94	966,24	986,58
130	0,54311	934,95	935,21	935,73	936,25	936,76	937,28	939,81	958,72	979,59
140	0,52936	926,21	926,48	927,02	927,56	928,1	928,63	931,28	950,87	972,34
150	0,51636	917,02	917,31	917,87	918,44	919	919,56	922,32	942,7	964,85
160	0,50402	2,6064	907,68	908,27	908,87	909,46	910,05	912,95	934,2	957,1
170	0,49229	2,5364	897,58	898,21	898,84	899,46	900,08	903,14	925,39	949,12
180	0,48113	2,4712	5,1431	887,67	888,33	888,99	889,65	892,88	916,25	940,9
190	0,47048	2,4102	4,9916	876,61	877,31	878,02	878,72	882,16	906,78	932,44
200	0,46031	2,3528	4,8539	865	865,76	866,51	867,26	870,94	896,97	923,74
225	0,43678	2,2225	4,5526	9,6329	834,16	835,08	835,99	840,44	870,9	900,96
250	0,4156	2,1078	4,2965	8,9689	14,159	798,92	800,09	805,7	842,41	876,66
275	0,39642	2,0055	4,0735	8,4272	13,137	18,313	24,132	765,13	811,12	850,76
300	0,37895	1,9135	3,8762	7,9677	12,318	16,987	22,053	715,29	776,48	823,17
325	0,36298	1,83	3,6994	7,5682	11,633	15,928	20,495	50,308	737,63	793,75
350	0,34832	1,7539	3,5398	7,215	11,043	15,044	19,242	44,564	693,25	762,34
375	0,3348	1,6842	3,3945	6,8988	10,524	14,284	18,193	40,719	641,18	728,78
400	0,3223	1,6199	3,2615	6,6131	10,062	13,618	17,29	37,827	577,79	692,93
425	0,31071	1,5606	3,1392	6,353	9,6466	13,026	16,497	35,509	497,7	654,7
450	0,29992	1,5056	3,0262	6,1146	9,269	12,493	15,792	33,578	402,04	614,16
475	0,28987	1,4543	2,9214	5,8951	8,9237	12,01	15,157	31,923	315,21	571,71
500	0,28046	1,4066	2,824	5,6921	8,6062	11,568	14,581	30,478	257,07	528,28

Tabelle A.7.: Dichte von Wasser in $^{kg}/_{m^3}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
5	21,119	21,517	22,014	23,008	24	24,991	25,981	30,91	69,276	114,99
10	42,118	42,508	42,995	43,969	44,941	45,913	46,883	51,719	89,467	134,66
15	63,076	63,458	63,937	64,893	65,848	66,802	67,755	72,506	109,69	154,41
20	84,006	84,382	84,853	85,793	86,732	87,67	88,607	93,281	129,95	174,22
25	104,92	105,29	105,75	106,68	107,6	108,52	109,45	114,05	150,24	194,08
30	125,82	126,19	126,64	127,55	128,46	129,37	130,28	134,82	170,56	213,98
35	146,72	147,08	147,53	148,43	149,32	150,22	151,12	155,59	190,89	233,92
40	167,62	167,97	168,41	169,3	170,18	171,07	171,95	176,36	211,25	253,9
45	188,51	188,86	189,3	190,17	191,05	191,92	192,79	197,15	231,63	273,9
50	209,42	209,76	210,19	211,06	211,92	212,78	213,64	217,94	252,03	293,92
55	230,33	230,67	231,09	231,94	232,79	233,64	234,49	238,74	272,45	313,97
60	251,25	251,58	252	252,84	253,68	254,52	255,36	259,55	292,88	334,03
65	272,18	272,51	272,92	273,75	274,58	275,41	276,24	280,38	313,33	354,11
70	293,12	293,45	293,86	294,68	295,49	296,31	297,13	301,21	333,8	374,21
75	314,08	314,4	314,81	315,61	316,42	317,23	318,03	322,07	354,28	394,33
80	335,05	335,37	335,77	336,57	337,36	338,16	338,95	342,94	374,78	414,45
85	356,05	356,36	356,75	357,54	358,32	359,11	359,9	363,82	395,29	434,6
90	377,06	377,37	377,76	378,53	379,31	380,08	380,86	384,73	415,82	454,75
95	398,1	398,41	398,79	399,55	400,31	401,08	401,84	405,66	436,37	474,92
100	2675,8	419,47	419,84	420,59	421,34	422,1	422,85	426,62	456,94	495,11
110	2696,3	461,67	462,04	462,77	463,5	464,22	464,95	468,61	498,14	535,53
120	2716,6	504,02	504,38	505,08	505,78	506,49	507,19	510,73	539,43	576,01
130	2736,7	546,54	546,88	547,55	548,23	548,91	549,59	553	580,83	616,56
140	2756,7	589,25	589,58	590,22	590,87	591,53	592,18	595,45	622,36	657,2
150	2776,6	632,19	632,5	633,12	633,74	634,36	634,98	638,11	664,02	697,93
160	2796,4	2767,4	675,7	676,28	676,87	677,45	678,04	681,01	705,84	738,76
170	2816,2	2790,2	719,2	719,74	720,29	720,84	721,4	724,18	747,85	779,72
180	2836	2812,4	2777,4	763,56	764,06	764,57	765,08	767,68	790,06	820,8
190	2855,7	2834,3	2803,5	807,77	808,23	808,69	809,16	811,53	832,5	862,02
200	2875,5	2855,8	2828,3	852,45	852,86	853,27	853,68	855,8	875,19	903,4
225	2924,9	2908,8	2887	2836,1	966,9	967,14	967,38	968,68	983,22	1007,6
250	2974,5	2961	2943,1	2903,2	2856,5	1085,8	1085,7	1085,8	1093,5	1113,1
275	3024,4	3012,9	2997,8	2965,2	2928,7	2887,3	2839,5	1209,3	1206,8	1220,2
300	3074,5	3064,6	3051,6	3024,2	2994,3	2961,7	2925,7	1343,3	1324	1329,1
325	3125	3116,3	3105	3081,5	3056,3	3029,5	3000,6	2810,3	1446,4	1440,3
350	3175,8	3168,1	3158,2	3137,7	3116,1	3093,3	3069,3	2924	1576,1	1554
375	3227	3220,1	3211,3	3193,2	3174,3	3154,7	3134,2	3016,3	1716,6	1670,8
400	3278,6	3272,3	3264,5	3248,3	3231,7	3214,5	3196,7	3097,4	1874,4	1791,1
425	3330,5	3324,9	3317,8	3303,3	3288,4	3273,2	3257,5	3172	2060,7	1915,7
450	3382,8	3377,7	3371,3	3358,2	3344,8	3331,2	3317,2	3242,3	2284,7	2044,7
475	3435,6	3430,9	3425,1	3413,2	3401,1	3388,7	3376,2	3309,7	2520	2178,5
500	3488,7	3484,5	3479,1	3468,2	3457,2	3446	3434,7	3375,1	2722,6	2316,2

Tabelle A.8.: Spezifische Enthalpie von Wasser in $^{kJ}/_{kg}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
5	0,0763	0,0762	0,0762	0,0762	0,0762	0,0762	0,0761	0,0759	0,0721	0,0625
10	0,1511	0,1510	0,1510	0,1509	0,1508	0,1507	0,1506	0,1501	0,1440	0,1326
15	0,2245	0,2244	0,2243	0,2242	0,2240	0,2239	0,2237	0,2229	0,2148	0,2018
20	0,2965	0,2964	0,2963	0,2961	0,2959	0,2956	0,2954	0,2944	0,2845	0,2699
25	0,3672	0,3671	0,3670	0,3667	0,3665	0,3662	0,3659	0,3646	0,3532	0,3371
30	0,4367	0,4366	0,4365	0,4362	0,4358	0,4355	0,4352	0,4337	0,4207	0,4033
35	0,5051	0,5050	0,5048	0,5044	0,5041	0,5037	0,5034	0,5016	0,4873	0,4686
40	0,5724	0,5722	0,5720	0,5716	0,5712	0,5709	0,5705	0,5685	0,5528	0,5328
45	0,6386	0,6384	0,6382	0,6378	0,6373	0,6369	0,6365	0,6344	0,6174	0,5962
50	0,7038	0,7036	0,7034	0,7029	0,7024	0,7020	0,7015	0,6992	0,6810	0,6587
55	0,7680	0,7678	0,7675	0,7670	0,7665	0,7660	0,7656	0,7631	0,7437	0,7202
60	0,8313	0,8310	0,8308	0,8302	0,8297	0,8292	0,8287	0,8260	0,8055	0,7809
65	0,8936	0,8934	0,8931	0,8925	0,8920	0,8914	0,8909	0,8881	0,8664	0,8407
70	0,9551	0,9549	0,9546	0,9540	0,9534	0,9528	0,9522	0,9492	0,9265	0,8997
75	1,0157	1,0155	1,0152	1,0145	1,0139	1,0133	1,0127	1,0096	0,9858	0,9579
80	1,0755	1,0753	1,0750	1,0743	1,0736	1,0730	1,0723	1,0691	1,0442	1,0153
85	1,1346	1,1343	1,1340	1,1333	1,1326	1,1319	1,1312	1,1278	1,1019	1,0720
90	1,1928	1,1926	1,1922	1,1915	1,1908	1,1900	1,1893	1,1858	1,1588	1,1279
95	1,2504	1,2501	1,2497	1,2490	1,2482	1,2475	1,2467	1,2430	1,2150	1,1830
100	7,3610	1,3069	1,3065	1,3057	1,3050	1,3042	1,3034	1,2996	1,2705	1,2375
110	7,4155	1,4185	1,4181	1,4173	1,4164	1,4156	1,4147	1,4106	1,3795	1,3444
120	7,4678	1,5276	1,5272	1,5263	1,5254	1,5245	1,5236	1,5191	1,4859	1,4487
130	7,5183	1,6344	1,6339	1,6330	1,6320	1,6310	1,6301	1,6253	1,5898	1,5505
140	7,5672	1,7391	1,7386	1,7375	1,7365	1,7354	1,7344	1,7293	1,6916	1,6501
150	7,6148	1,8418	1,8412	1,8401	1,8390	1,8379	1,8368	1,8313	1,7912	1,7475
160	7,6610	6,8656	1,9421	1,9409	1,9397	1,9385	1,9374	1,9315	1,8889	1,8429
170	7,7062	6,9176	2,0414	2,0401	2,0388	2,0376	2,0363	2,0301	1,9848	1,9364
180	7,7503	6,9673	6,5857	2,1379	2,1365	2,1352	2,1338	2,1271	2,0790	2,0280
190	7,7934	7,0150	6,6427	2,2344	2,2329	2,2315	2,2300	2,2229	2,1716	2,1180
200	7,8356	7,0610	6,6955	2,3298	2,3282	2,3267	2,3251	2,3174	2,2628	2,2064
225	7,9374	7,1702	6,8165	6,4160	2,5631	2,5612	2,5592	2,5499	2,4853	2,4210
250	8,0346	7,2724	6,9265	6,5475	6,2893	2,7935	2,7910	2,7792	2,7013	2,6277
275	8,1277	7,3692	7,0286	6,6631	6,4240	6,2312	6,0571	3,0097	2,9128	2,8276
300	8,2172	7,4614	7,1246	6,7684	6,5412	6,3639	6,2110	3,2488	3,1218	3,0219
325	8,3034	7,5497	7,2158	6,8662	6,6471	6,4797	6,3390	5,7596	3,3308	3,2117
350	8,3866	7,6346	7,3029	6,9583	6,7449	6,5843	6,4516	5,9459	3,5431	3,3979
375	8,4671	7,7164	7,3864	7,0457	6,8366	6,6809	6,5537	6,0911	3,7642	3,5816
400	8,5452	7,7955	7,4669	7,1292	6,9234	6,7714	6,6483	6,2141	4,0029	3,7639
425	8,6209	7,8722	7,5447	7,2093	7,0062	6,8570	6,7370	6,3229	4,2746	3,9455
450	8,6946	7,9465	7,6200	7,2866	7,0856	6,9386	6,8210	6,4219	4,5896	4,1271
475	8,7663	8,0188	7,6931	7,3613	7,1620	7,0169	6,9012	6,5135	4,9097	4,3089
500	8,8361	8,0892	7,7641	7,4337	7,2359	7,0922	6,9781	6,5995	5,1762	4,4900

Tabelle A.9.: Spezifische Entropie von Wasser in $^{kJ}/_{kg \cdot K}$

T [°C]	1 bar	5 bar	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	100 bar	500 bar	1000 bar
5	4,205	4,203	4,201	4,197	4,193	4,189	4,185	4,165	4,034	3,926
10	4,195	4,194	4,192	4,188	4,184	4,181	4,177	4,159	4,042	3,943
15	4,189	4,187	4,185	4,182	4,179	4,175	4,172	4,156	4,049	3,956
20	4,184	4,183	4,181	4,178	4,175	4,172	4,169	4,154	4,055	3,967
25	4,181	4,180	4,179	4,176	4,173	4,170	4,167	4,154	4,060	3,977
30	4,180	4,179	4,177	4,175	4,172	4,169	4,167	4,154	4,065	3,985
35	4,179	4,178	4,177	4,174	4,172	4,169	4,167	4,155	4,070	3,991
40	4,179	4,178	4,177	4,175	4,172	4,170	4,168	4,156	4,074	3,997
45	4,180	4,179	4,178	4,176	4,173	4,171	4,169	4,157	4,078	4,003
50	4,181	4,180	4,179	4,177	4,175	4,172	4,170	4,159	4,082	4,007
55	4,183	4,182	4,181	4,179	4,177	4,174	4,172	4,161	4,085	4,011
60	4,185	4,184	4,183	4,181	4,179	4,176	4,174	4,164	4,088	4,015
65	4,187	4,186	4,185	4,183	4,181	4,179	4,177	4,166	4,092	4,018
70	4,190	4,189	4,188	4,186	4,184	4,182	4,180	4,169	4,095	4,021
75	4,193	4,192	4,191	4,189	4,187	4,185	4,183	4,172	4,098	4,024
80	4,197	4,196	4,195	4,193	4,191	4,188	4,186	4,176	4,101	4,027
85	4,201	4,200	4,199	4,197	4,194	4,192	4,190	4,180	4,105	4,030
90	4,205	4,204	4,203	4,201	4,199	4,197	4,194	4,184	4,108	4,033
95	4,210	4,209	4,208	4,206	4,204	4,201	4,199	4,188	4,112	4,036
100	2,077	4,215	4,214	4,211	4,209	4,207	4,205	4,194	4,116	4,039
110	2,042	4,228	4,226	4,224	4,222	4,219	4,217	4,205	4,124	4,045
120	2,019	4,243	4,242	4,239	4,236	4,234	4,231	4,219	4,134	4,052
130	2,003	4,261	4,260	4,257	4,254	4,251	4,249	4,236	4,146	4,060
140	1,992	4,282	4,281	4,278	4,275	4,272	4,269	4,255	4,159	4,068
150	1,985	4,307	4,305	4,302	4,299	4,296	4,293	4,277	4,174	4,078
160	1,980	2,317	4,334	4,330	4,327	4,323	4,320	4,303	4,191	4,089
170	1,976	2,249	4,367	4,363	4,359	4,355	4,351	4,333	4,210	4,101
180	1,975	2,203	2,708	4,401	4,396	4,392	4,387	4,366	4,232	4,115
190	1,975	2,169	2,529	4,444	4,439	4,434	4,429	4,405	4,256	4,130
200	1,975	2,143	2,428	4,493	4,488	4,482	4,476	4,449	4,283	4,146
225	1,981	2,101	2,287	2,851	4,646	4,637	4,629	4,590	4,363	4,193
250	1,989	2,079	2,211	2,558	3,083	4,870	4,856	4,793	4,467	4,250
275	2,000	2,069	2,167	2,409	2,730	3,170	3,818	5,110	4,601	4,318
300	2,012	2,067	2,143	2,320	2,541	2,819	3,172	5,681	4,780	4,399
325	2,026	2,070	2,130	2,266	2,428	2,620	2,851	5,281	5,024	4,494
350	2,040	2,076	2,125	2,232	2,356	2,498	2,661	4,012	5,375	4,607
375	2,055	2,085	2,125	2,212	2,310	2,419	2,540	3,428	5,909	4,740
400	2,070	2,096	2,129	2,201	2,280	2,367	2,461	3,095	6,790	4,894
425	2,086	2,108	2,136	2,197	2,262	2,332	2,408	2,886	8,195	5,070
450	2,102	2,121	2,145	2,197	2,251	2,310	2,372	2,747	9,572	5,258
475	2,118	2,135	2,156	2,200	2,247	2,296	2,348	2,651	8,914	5,437
500	2,134	2,149	2,168	2,206	2,246	2,288	2,332	2,583	7,289	5,569

Tabelle A.10.: Spezifische Wärmekapazität c_p von Wasser in $^{kJ}/_{kg \cdot K}$

Wasserdampftabellen

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
0.01	0.006	0.001000	205.990	0	2500.9	0.000	9.156
1	0.007	0.001000	192.437	4.1767	2502.7	0.015	9.129
2	0.007	0.001000	179.759	8.3918	2504.6	0.031	9.103
3	0.008	0.001000	168.008	12.604	2506.4	0.046	9.077
4	0.008	0.001000	157.117	16.813	2508.2	0.061	9.051
5	0.009	0.001000	147.011	21.02	2510.1	0.076	9.025
6	0.009	0.001000	137.633	25.224	2511.9	0.091	8.999
7	0.010	0.001000	128.922	29.426	2513.7	0.106	8.974
8	0.011	0.001000	120.828	33.627	2515.6	0.121	8.949
9	0.011	0.001000	113.304	37.825	2517.4	0.136	8.924
10	0.012	0.001000	106.303	42.021	2519.2	0.151	8.900
11	0.013	0.001000	99.790	46.216	2521	0.166	8.875
12	0.014	0.001001	93.721	50.409	2522.9	0.181	8.851
13	0.015	0.001001	88.067	54.601	2524.7	0.195	8.827
14	0.016	0.001001	82.795	58.792	2526.5	0.210	8.804
15	0.017	0.001001	77.876	62.981	2528.3	0.224	8.780
16	0.018	0.001001	73.287	67.17	2530.2	0.239	8.757
17	0.019	0.001001	68.999	71.357	2532	0.253	8.734
18	0.021	0.001001	64.998	75.544	2533.8	0.268	8.711
19	0.022	0.001002	61.256	79.729	2535.6	0.282	8.688
20	0.023	0.001002	57.757	83.914	2537.4	0.296	8.666
21	0.025	0.001002	54.484	88.098	2539.3	0.311	8.644
22	0.026	0.001002	51.419	92.282	2541.1	0.325	8.622
23	0.028	0.001003	48.548	96.465	2542.9	0.339	8.600
24	0.030	0.001003	45.859	100.65	2544.7	0.353	8.578
25	0.032	0.001003	43.337	104.83	2546.5	0.367	8.557
26	0.034	0.001003	40.974	109.01	2548.3	0.381	8.535
27	0.036	0.001004	38.754	113.19	2550.1	0.395	8.514
28	0.038	0.001004	36.672	117.37	2551.9	0.409	8.493
29	0.040	0.001004	34.716	121.55	2553.7	0.423	8.473
30	0.042	0.001004	32.879	125.73	2555.5	0.437	8.452
31	0.045	0.001005	31.151	129.91	2557.3	0.451	8.432
32	0.048	0.001005	29.526	134.09	2559.2	0.464	8.411
33	0.050	0.001005	27.998	138.27	2561	0.478	8.391
34	0.053	0.001006	26.560	142.45	2562.8	0.492	8.371
35	0.056	0.001006	25.205	146.63	2564.5	0.505	8.352
36	0.059	0.001006	23.929	150.81	2566.3	0.519	8.332
37	0.063	0.001007	22.727	154.99	2568.1	0.532	8.313
38	0.066	0.001007	21.593	159.17	2569.9	0.546	8.294
39	0.070	0.001008	20.524	163.35	2571.7	0.559	8.275
40	0.074	0.001008	19.515	167.53	2573.5	0.572	8.256
41	0.078	0.001008	18.563	171.71	2575.3	0.586	8.237
42	0.082	0.001009	17.663	175.89	2577.1	0.599	8.218
43	0.087	0.001009	16.814	180.07	2578.9	0.612	8.200
44	0.091	0.001009	16.011	184.25	2580.6	0.625	8.182
45	0.096	0.001010	15.252	188.43	2582.4	0.639	8.163
46	0.101	0.001010	14.534	192.62	2584.2	0.652	8.145
47	0.106	0.001011	13.855	196.8	2586	0.665	8.128

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
48	0.112	0.001011	13.212	200.98	2587.8	0.678	8.110
49	0.118	0.001012	12.604	205.16	2589.5	0.691	8.092
50	0.124	0.001012	12.027	209.34	2591.3	0.704	8.075
51	0.130	0.001013	11.481	213.52	2593.1	0.717	8.058
52	0.136	0.001013	10.963	217.71	2594.8	0.730	8.040
53	0.143	0.001014	10.472	221.89	2596.6	0.742	8.023
54	0.150	0.001014	10.006	226.07	2598.3	0.755	8.007
55	0.158	0.001015	9.564	230.26	2600.1	0.768	7.990
56	0.165	0.001015	9.145	234.44	2601.8	0.781	7.973
57	0.173	0.001016	8.747	238.62	2603.6	0.793	7.957
58	0.182	0.001016	8.368	242.81	2605.3	0.806	7.940
59	0.190	0.001017	8.009	246.99	2607.1	0.819	7.924
60	0.199	0.001017	7.667	251.18	2608.8	0.831	7.908
61	0.209	0.001018	7.342	255.37	2610.6	0.844	7.892
62	0.219	0.001018	7.033	259.55	2612.3	0.856	7.876
63	0.229	0.001019	6.739	263.74	2614	0.869	7.861
64	0.239	0.001019	6.460	267.93	2615.8	0.881	7.845
65	0.250	0.001020	6.193	272.12	2617.5	0.894	7.830
66	0.262	0.001020	5.940	276.3	2619.2	0.906	7.814
67	0.274	0.001021	5.698	280.49	2621	0.918	7.799
68	0.286	0.001022	5.468	284.68	2622.7	0.931	7.784
69	0.299	0.001022	5.249	288.87	2624.4	0.943	7.769
70	0.312	0.001023	5.040	293.07	2626.1	0.955	7.754
71	0.326	0.001023	4.840	297.26	2627.8	0.967	7.739
72	0.340	0.001024	4.650	301.45	2629.5	0.979	7.725
73	0.355	0.001025	4.468	305.64	2631.2	0.992	7.710
74	0.370	0.001025	4.295	309.84	2632.9	1.004	7.696
75	0.386	0.001026	4.129	314.03	2634.6	1.016	7.681
76	0.402	0.001026	3.971	318.22	2636.3	1.028	7.667
77	0.419	0.001027	3.820	322.42	2638	1.040	7.653
78	0.437	0.001028	3.675	326.62	2639.7	1.052	7.639
79	0.455	0.001028	3.537	330.81	2641.3	1.064	7.625
80	0.474	0.001029	3.405	335.01	2643	1.076	7.611
81	0.494	0.001030	3.279	339.21	2644.7	1.087	7.597
82	0.514	0.001030	3.158	343.41	2646.4	1.099	7.584
83	0.535	0.001031	3.042	347.61	2648	1.111	7.570
84	0.556	0.001032	2.932	351.81	2649.7	1.123	7.557
85	0.579	0.001032	2.826	356.01	2651.3	1.135	7.543
86	0.602	0.001033	2.724	360.22	2653	1.146	7.530
87	0.626	0.001034	2.627	364.42	2654.6	1.158	7.517
88	0.650	0.001035	2.534	368.63	2656.3	1.170	7.504
89	0.676	0.001035	2.445	372.83	2657.9	1.181	7.491
90	0.702	0.001036	2.359	377.04	2659.5	1.193	7.478
91	0.729	0.001037	2.277	381.25	2661.2	1.204	7.465
92	0.757	0.001037	2.198	385.46	2662.8	1.216	7.453
93	0.786	0.001038	2.123	389.67	2664.4	1.228	7.440
94	0.815	0.001039	2.050	393.88	2666	1.239	7.428
95	0.846	0.001040	1.981	398.09	2667.6	1.250	7.415
96	0.878	0.001040	1.914	402.3	2669.2	1.262	7.403
97	0.910	0.001041	1.850	406.52	2670.8	1.273	7.390
98	0.944	0.001042	1.788	410.73	2672.4	1.285	7.378
99	0.979	0.001043	1.729	414.95	2674	1.296	7.366
100	1.014	0.001043	1.672	419.17	2675.6	1.307	7.354
101	1.051	0.001044	1.617	423.39	2677.1	1.319	7.342

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
102	1.089	0.001045	1.564	427.61	2678.7	1.330	7.330
103	1.128	0.001046	1.514	431.83	2680.3	1.341	7.319
104	1.168	0.001047	1.465	436.05	2681.8	1.352	7.307
105	1.209	0.001047	1.418	440.27	2683.4	1.363	7.295
106	1.252	0.001048	1.373	444.5	2684.9	1.375	7.284
107	1.295	0.001049	1.330	448.73	2686.5	1.386	7.272
108	1.340	0.001050	1.288	452.95	2688	1.397	7.261
109	1.386	0.001051	1.248	457.18	2689.5	1.408	7.249
110	1.434	0.001052	1.209	461.42	2691.1	1.419	7.238
111	1.483	0.001052	1.172	465.65	2692.6	1.430	7.227
112	1.533	0.001053	1.136	469.88	2694.1	1.441	7.216
113	1.584	0.001054	1.101	474.12	2695.6	1.452	7.205
114	1.637	0.001055	1.068	478.35	2697.1	1.463	7.194
115	1.692	0.001056	1.036	482.59	2698.6	1.474	7.183
116	1.748	0.001057	1.005	486.83	2700.1	1.485	7.172
117	1.805	0.001058	0.975	491.08	2701.5	1.495	7.161
118	1.864	0.001059	0.946	495.32	2703	1.506	7.150
119	1.925	0.001059	0.918	499.56	2704.5	1.517	7.140
120	1.987	0.001060	0.891	503.81	2705.9	1.528	7.129
121	2.051	0.001061	0.865	508.06	2707.4	1.539	7.119
122	2.116	0.001062	0.840	512.31	2708.8	1.549	7.108
123	2.183	0.001063	0.816	516.56	2710.3	1.560	7.098
124	2.252	0.001064	0.793	520.82	2711.7	1.571	7.087
125	2.322	0.001065	0.770	525.07	2713.1	1.582	7.077
126	2.395	0.001066	0.748	529.33	2714.5	1.592	7.067
127	2.469	0.001067	0.727	533.59	2715.9	1.603	7.057
128	2.545	0.001068	0.707	537.85	2717.3	1.614	7.047
129	2.623	0.001069	0.687	542.12	2718.7	1.624	7.036
130	2.703	0.001070	0.668	546.38	2720.1	1.635	7.026
131	2.785	0.001071	0.650	550.65	2721.5	1.645	7.017
132	2.869	0.001072	0.632	554.92	2722.8	1.656	7.007
133	2.954	0.001073	0.615	559.19	2724.2	1.666	6.997
134	3.042	0.001074	0.598	563.47	2725.5	1.677	6.987
135	3.132	0.001075	0.582	567.74	2726.9	1.687	6.977
136	3.225	0.001076	0.566	572.02	2728.2	1.698	6.968
137	3.319	0.001077	0.551	576.3	2729.5	1.708	6.958
138	3.415	0.001078	0.536	580.59	2730.8	1.719	6.948
139	3.514	0.001079	0.522	584.87	2732.1	1.729	6.939
140	3.615	0.001080	0.508	589.16	2733.4	1.739	6.929
141	3.719	0.001081	0.495	593.45	2734.7	1.750	6.920
142	3.825	0.001082	0.482	597.74	2736	1.760	6.911
143	3.933	0.001083	0.470	602.04	2737.3	1.770	6.901
144	4.044	0.001084	0.458	606.34	2738.5	1.781	6.892
145	4.157	0.001085	0.446	610.64	2739.8	1.791	6.883
146	4.273	0.001086	0.435	614.94	2741	1.801	6.873
147	4.391	0.001087	0.424	619.25	2742.3	1.811	6.864
148	4.512	0.001088	0.413	623.56	2743.5	1.821	6.855
149	4.635	0.001089	0.403	627.87	2744.7	1.832	6.846
150	4.762	0.001091	0.392	632.18	2745.9	1.842	6.837
151	4.891	0.001092	0.383	636.5	2747.1	1.852	6.828
152	5.023	0.001093	0.373	640.81	2748.3	1.862	6.819
153	5.157	0.001094	0.364	645.14	2749.5	1.872	6.810
154	5.295	0.001095	0.355	649.46	2750.7	1.882	6.801
155	5.435	0.001096	0.346	653.79	2751.8	1.892	6.793

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
156	5.578	0.001097	0.338	658.12	2753	1.903	6.784
157	5.725	0.001098	0.330	662.45	2754.1	1.913	6.775
158	5.874	0.001100	0.322	666.79	2755.2	1.923	6.766
159	6.027	0.001101	0.314	671.13	2756.3	1.933	6.758
160	6.182	0.001102	0.307	675.47	2757.4	1.943	6.749
161	6.341	0.001103	0.300	679.82	2758.5	1.953	6.741
162	6.503	0.001104	0.292	684.17	2759.6	1.963	6.732
163	6.669	0.001106	0.286	688.52	2760.7	1.973	6.724
164	6.837	0.001107	0.279	692.88	2761.8	1.982	6.715
165	7.009	0.001108	0.272	697.24	2762.8	1.992	6.707
166	7.185	0.001109	0.266	701.6	2763.9	2.002	6.698
167	7.364	0.001110	0.260	705.96	2764.9	2.012	6.690
168	7.546	0.001112	0.254	710.33	2765.9	2.022	6.682
169	7.732	0.001113	0.248	714.71	2766.9	2.032	6.673
170	7.922	0.001114	0.243	719.08	2767.9	2.042	6.665
171	8.115	0.001116	0.237	723.46	2768.9	2.052	6.657
172	8.312	0.001117	0.232	727.85	2769.9	2.061	6.649
173	8.513	0.001118	0.227	732.23	2770.8	2.071	6.640
174	8.718	0.001119	0.222	736.63	2771.8	2.081	6.632
175	8.926	0.001121	0.217	741.02	2772.7	2.091	6.624
176	9.138	0.001122	0.212	745.42	2773.6	2.100	6.616
177	9.355	0.001123	0.207	749.82	2774.5	2.110	6.608
178	9.575	0.001125	0.203	754.23	2775.4	2.120	6.600
179	9.800	0.001126	0.198	758.64	2776.3	2.130	6.592
180	10.028	0.001127	0.194	763.05	2777.2	2.139	6.584
181	10.261	0.001129	0.190	767.47	2778.1	2.149	6.576
182	10.498	0.001130	0.186	771.9	2778.9	2.159	6.568
183	10.739	0.001132	0.182	776.32	2779.8	2.168	6.560
184	10.985	0.001133	0.178	780.75	2780.6	2.178	6.553
185	11.235	0.001134	0.174	785.19	2781.4	2.188	6.545
186	11.489	0.001136	0.170	789.63	2782.2	2.197	6.537
187	11.748	0.001137	0.167	794.07	2783	2.207	6.529
188	12.011	0.001139	0.163	798.52	2783.8	2.216	6.521
189	12.280	0.001140	0.160	802.97	2784.5	2.226	6.514
190	12.552	0.001141	0.156	807.43	2785.3	2.236	6.506
191	12.830	0.001143	0.153	811.89	2786	2.245	6.498
192	13.112	0.001144	0.150	816.36	2786.7	2.255	6.491
193	13.399	0.001146	0.147	820.83	2787.4	2.264	6.483
194	13.691	0.001147	0.144	825.31	2788.1	2.274	6.475
195	13.988	0.001149	0.141	829.79	2788.8	2.283	6.468
196	14.290	0.001150	0.138	834.28	2789.5	2.293	6.460
197	14.597	0.001152	0.135	838.77	2790.1	2.302	6.453
198	14.909	0.001153	0.132	843.26	2790.8	2.312	6.445
199	15.227	0.001155	0.130	847.76	2791.4	2.321	6.438
200	15.549	0.001157	0.127	852.27	2792	2.331	6.430
201	15.877	0.001158	0.125	856.78	2792.6	2.340	6.423
202	16.210	0.001160	0.122	861.3	2793.2	2.349	6.415
203	16.549	0.001161	0.120	865.82	2793.7	2.359	6.408
204	16.893	0.001163	0.117	870.35	2794.3	2.368	6.400
205	17.243	0.001164	0.115	874.88	2794.8	2.378	6.393
206	17.598	0.001166	0.113	879.42	2795.3	2.387	6.386
207	17.959	0.001168	0.111	883.96	2795.9	2.396	6.378
208	18.326	0.001169	0.108	888.51	2796.3	2.406	6.371
209	18.698	0.001171	0.106	893.07	2796.8	2.415	6.364

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
210	19.077	0.001173	0.104	897.63	2797.3	2.425	6.356
211	19.461	0.001174	0.102	902.2	2797.7	2.434	6.349
212	19.851	0.001176	0.100	906.77	2798.1	2.443	6.342
213	20.247	0.001178	0.098	911.35	2798.5	2.453	6.335
214	20.650	0.001180	0.097	915.94	2798.9	2.462	6.327
215	21.058	0.001181	0.095	920.53	2799.3	2.471	6.320
216	21.473	0.001183	0.093	925.12	2799.7	2.481	6.313
217	21.894	0.001185	0.091	929.73	2800	2.490	6.306
218	22.322	0.001187	0.089	934.34	2800.3	2.499	6.298
219	22.756	0.001188	0.088	938.96	2800.7	2.508	6.291
220	23.196	0.001190	0.086	943.58	2800.9	2.518	6.284
221	23.643	0.001192	0.084	948.21	2801.2	2.527	6.277
222	24.096	0.001194	0.083	952.85	2801.5	2.536	6.270
223	24.556	0.001196	0.081	957.49	2801.7	2.546	6.263
224	25.023	0.001198	0.080	962.14	2801.9	2.555	6.255
225	25.497	0.001199	0.078	966.8	2802.1	2.564	6.248
226	25.978	0.001201	0.077	971.46	2802.3	2.573	6.241
227	26.466	0.001203	0.076	976.13	2802.5	2.582	6.234
228	26.960	0.001205	0.074	980.81	2802.7	2.592	6.227
229	27.462	0.001207	0.073	985.5	2802.8	2.601	6.220
230	27.971	0.001209	0.072	990.19	2802.9	2.610	6.213
231	28.487	0.001211	0.070	994.89	2803	2.619	6.206
232	29.010	0.001213	0.069	999.6	2803.1	2.629	6.199
233	29.541	0.001215	0.068	1004.3	2803.1	2.638	6.192
234	30.080	0.001217	0.066	1009	2803.2	2.647	6.185
235	30.625	0.001219	0.065	1013.8	2803.2	2.656	6.178
236	31.179	0.001221	0.064	1018.5	2803.2	2.665	6.170
237	31.740	0.001223	0.063	1023.3	2803.1	2.675	6.163
238	32.308	0.001225	0.062	1028	2803.1	2.684	6.156
239	32.885	0.001227	0.061	1032.8	2803	2.693	6.149
240	33.469	0.001229	0.060	1037.6	2803	2.702	6.142
241	34.062	0.001232	0.059	1042.3	2802.9	2.711	6.135
242	34.662	0.001234	0.058	1047.1	2802.7	2.720	6.128
243	35.270	0.001236	0.057	1051.9	2802.6	2.730	6.121
244	35.887	0.001238	0.056	1056.7	2802.4	2.739	6.114
245	36.512	0.001240	0.055	1061.5	2802.2	2.748	6.107
246	37.145	0.001243	0.054	1066.4	2802	2.757	6.100
247	37.786	0.001245	0.053	1071.2	2801.8	2.766	6.093
248	38.436	0.001247	0.052	1076.1	2801.5	2.775	6.086
249	39.095	0.001249	0.051	1080.9	2801.2	2.784	6.079
250	39.762	0.001252	0.050	1085.8	2800.9	2.794	6.072
251	40.438	0.001254	0.049	1090.6	2800.6	2.803	6.065
252	41.122	0.001256	0.048	1095.5	2800.3	2.812	6.058
253	41.815	0.001259	0.048	1100.4	2799.9	2.821	6.051
254	42.518	0.001261	0.047	1105.3	2799.5	2.830	6.044
255	43.229	0.001264	0.046	1110.2	2799.1	2.839	6.037
256	43.949	0.001266	0.045	1115.2	2798.6	2.848	6.030
257	44.679	0.001269	0.044	1120.1	2798.2	2.858	6.023
258	45.417	0.001271	0.044	1125	2797.7	2.867	6.016
259	46.165	0.001274	0.043	1130	2797.1	2.876	6.009
260	46.923	0.001276	0.042	1135	2796.6	2.885	6.002
261	47.689	0.001279	0.041	1139.9	2796	2.894	5.995
262	48.466	0.001281	0.041	1144.9	2795.4	2.903	5.987
263	49.252	0.001284	0.040	1149.9	2794.8	2.912	5.980

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
264	50.047	0.001287	0.039	1154.9	2794.2	2.922	5.973
265	50.853	0.001289	0.039	1160	2793.5	2.931	5.966
266	51.668	0.001292	0.038	1165	2792.8	2.940	5.959
267	52.494	0.001295	0.037	1170	2792.1	2.949	5.952
268	53.329	0.001297	0.037	1175.1	2791.3	2.958	5.945
269	54.174	0.001300	0.036	1180.2	2790.5	2.967	5.938
270	55.030	0.001303	0.036	1185.3	2789.7	2.977	5.930
271	55.896	0.001306	0.035	1190.4	2788.8	2.986	5.923
272	56.772	0.001309	0.034	1195.5	2788	2.995	5.916
273	57.659	0.001312	0.034	1200.6	2787.1	3.004	5.909
274	58.556	0.001315	0.033	1205.7	2786.1	3.013	5.902
275	59.464	0.001318	0.033	1210.9	2785.2	3.022	5.894
276	60.383	0.001321	0.032	1216.1	2784.2	3.032	5.887
277	61.312	0.001324	0.032	1221.3	2783.1	3.041	5.880
278	62.252	0.001327	0.031	1226.4	2782.1	3.050	5.873
279	63.203	0.001330	0.031	1231.7	2781	3.059	5.865
280	64.166	0.001333	0.030	1236.9	2779.9	3.069	5.858
281	65.139	0.001336	0.030	1242.1	2778.7	3.078	5.851
282	66.124	0.001339	0.029	1247.4	2777.5	3.087	5.843
283	67.120	0.001342	0.029	1252.7	2776.3	3.096	5.836
284	68.128	0.001346	0.028	1257.9	2775	3.105	5.828
285	69.147	0.001349	0.028	1263.2	2773.7	3.115	5.821
286	70.177	0.001352	0.027	1268.6	2772.4	3.124	5.814
287	71.220	0.001356	0.027	1273.9	2771	3.133	5.806
288	72.274	0.001359	0.026	1279.3	2769.6	3.143	5.799
289	73.340	0.001363	0.026	1284.6	2768.2	3.152	5.791
290	74.418	0.001366	0.026	1290	2766.7	3.161	5.783
291	75.508	0.001370	0.025	1295.4	2765.2	3.171	5.776
292	76.610	0.001373	0.025	1300.9	2763.6	3.180	5.768
293	77.725	0.001377	0.024	1306.3	2762	3.189	5.761
294	78.852	0.001381	0.024	1311.8	2760.4	3.199	5.753
295	79.991	0.001385	0.024	1317.3	2758.7	3.208	5.745
296	81.143	0.001388	0.023	1322.8	2757	3.217	5.737
297	82.308	0.001392	0.023	1328.3	2755.2	3.227	5.730
298	83.485	0.001396	0.022	1333.8	2753.4	3.236	5.722
299	84.676	0.001400	0.022	1339.4	2751.5	3.246	5.714
300	85.879	0.001404	0.022	1345	2749.6	3.255	5.706
301	87.095	0.001408	0.021	1350.6	2747.7	3.265	5.698
302	88.325	0.001412	0.021	1356.3	2745.7	3.274	5.690
303	89.568	0.001417	0.021	1361.9	2743.7	3.284	5.682
304	90.824	0.001421	0.020	1367.6	2741.6	3.293	5.674
305	92.094	0.001425	0.020	1373.3	2739.4	3.303	5.666
306	93.378	0.001430	0.020	1379	2737.2	3.312	5.658
307	94.675	0.001434	0.019	1384.8	2735	3.322	5.649
308	95.986	0.001439	0.019	1390.6	2732.7	3.332	5.641
309	97.311	0.001443	0.019	1396.4	2730.4	3.341	5.633
310	98.651	0.001448	0.018	1402.2	2727.9	3.351	5.624
311	100.000	0.001453	0.018	1408.1	2725.5	3.361	5.616
312	101.370	0.001457	0.018	1414	2723	3.370	5.607
313	102.750	0.001462	0.017	1419.9	2720.4	3.380	5.599
314	104.150	0.001467	0.017	1425.8	2717.8	3.390	5.590
315	105.560	0.001472	0.017	1431.8	2715.1	3.400	5.582
316	106.990	0.001478	0.017	1437.8	2712.3	3.410	5.573
317	108.430	0.001483	0.016	1443.9	2709.5	3.420	5.564

T [°C]	p [bar]	v' [m^3/kg]	v" [m^3/kg]	h' [KJ/kg]	h" [KJ/kg]	s' [KJ/(kg·K)]	s" [KJ/(kg·K)]
318	109.890	0.001488	0.016	1450	2706.6	3.430	5.555
319	111.360	0.001494	0.016	1456.1	2703.6	3.439	5.546
320	112.840	0.001499	0.015	1462.2	2700.6	3.449	5.537
321	114.340	0.001505	0.015	1468.4	2697.5	3.460	5.528
322	115.860	0.001510	0.015	1474.6	2694.3	3.470	5.519
323	117.400	0.001516	0.015	1480.9	2691.1	3.480	5.510
324	118.950	0.001522	0.014	1487.2	2687.7	3.490	5.500
325	120.510	0.001528	0.014	1493.5	2684.3	3.500	5.491
326	122.090	0.001534	0.014	1499.9	2680.8	3.510	5.481
327	123.690	0.001541	0.014	1506.3	2677.3	3.521	5.472
328	125.300	0.001547	0.013	1512.8	2673.6	3.531	5.462
329	126.930	0.001554	0.013	1519.3	2669.9	3.541	5.452
330	128.580	0.001561	0.013	1525.9	2666	3.552	5.442
331	130.240	0.001567	0.013	1532.5	2662.1	3.562	5.432
332	131.930	0.001575	0.013	1539.1	2658.1	3.573	5.422
333	133.620	0.001582	0.012	1545.9	2653.9	3.584	5.412
334	135.340	0.001589	0.012	1552.6	2649.7	3.594	5.401
335	137.070	0.001597	0.012	1559.5	2645.4	3.605	5.391
336	138.820	0.001604	0.012	1566.3	2640.9	3.616	5.380
337	140.590	0.001612	0.011	1573.3	2636.3	3.627	5.369
338	142.380	0.001621	0.011	1580.3	2631.6	3.638	5.358
339	144.180	0.001629	0.011	1587.4	2626.8	3.649	5.347
340	146.010	0.001638	0.011	1594.5	2621.8	3.660	5.336
341	147.850	0.001646	0.011	1601.8	2616.8	3.671	5.324
342	149.710	0.001656	0.010	1609.1	2611.5	3.683	5.312
343	151.590	0.001665	0.010	1616.4	2606.1	3.694	5.301
344	153.490	0.001675	0.010	1623.9	2600.6	3.706	5.289
345	155.410	0.001685	0.010	1631.5	2594.9	3.718	5.276
346	157.340	0.001695	0.010	1639.1	2589	3.730	5.264
347	159.300	0.001706	0.009	1646.9	2583	3.741	5.251
348	161.280	0.001717	0.009	1654.8	2576.7	3.754	5.238
349	163.280	0.001728	0.009	1662.8	2570.3	3.766	5.225
350	165.290	0.001740	0.009	1670.9	2563.6	3.778	5.211
351	167.330	0.001752	0.009	1679.1	2556.8	3.791	5.197
352	169.390	0.001765	0.008	1687.5	2549.6	3.804	5.183
353	171.470	0.001779	0.008	1696.1	2542.3	3.817	5.168
354	173.580	0.001793	0.008	1704.8	2534.6	3.830	5.153
355	175.700	0.001808	0.008	1713.7	2526.6	3.844	5.138
356	177.850	0.001823	0.008	1722.8	2518.4	3.858	5.122
357	180.020	0.001840	0.008	1732.2	2509.8	3.872	5.106
358	182.210	0.001857	0.007	1741.7	2500.8	3.886	5.089
359	184.420	0.001876	0.007	1751.5	2491.4	3.901	5.072
360	186.660	0.001895	0.007	1761.7	2481.5	3.917	5.054
361	188.920	0.001916	0.007	1772.1	2471.1	3.933	5.035
362	191.210	0.001939	0.007	1782.9	2460.2	3.949	5.015
363	193.520	0.001963	0.006	1794.1	2448.6	3.966	4.995
364	195.850	0.001989	0.006	1805.7	2436.2	3.983	4.973
365	198.210	0.002017	0.006	1817.8	2422.9	4.001	4.950
366	200.600	0.002048	0.006	1830.5	2408.7	4.021	4.925
367	203.020	0.002082	0.006	1843.8	2393.1	4.041	4.899
368	205.460	0.002120	0.005	1858.1	2375.9	4.062	4.870
369	207.930	0.002164	0.005	1873.5	2356.6	4.085	4.838
370	210.440	0.002215	0.005	1890.7	2334.5	4.111	4.801
373.95	220.640	0.003106	0.003	2084.3	2084.3	4.407	4.407

Temp	1 bar			10 bar			25 bar		
	ρ kg/m³	h kJ/kg	s kJ/kg/K	ρ kg/m³	h kJ/kg	s kJ/kg/K	ρ kg/m³	h kJ/kg	s kJ/kg/K
10	999,7	42,118	0,15108	1000,1	42,995	0,151	1000,8	44,455	0,15086
20	998,21	84,006	0,29646	998,62	84,853	0,29628	999,3	86,262	0,29596
30	995,65	125,82	0,43673	996,05	126,64	0,43645	996,72	128,01	0,43599
40	992,22	167,62	0,57237	992,61	168,41	0,57202	993,27	169,74	0,57143
50	988,03	209,42	0,70377	988,43	210,19	0,70335	989,08	211,49	0,70266
60	983,2	251,25	0,83125	983,59	252	0,83077	984,24	253,26	0,82998
70	977,76	293,12	0,95509	978,16	293,86	0,95455	978,82	295,08	0,95366
80	971,79	335,05	1,0755	972,19	335,77	1,075	972,86	336,96	1,074
90	965,31	377,06	1,1928	965,72	377,76	1,1922	966,4	378,92	1,1911
100	0,58967	2675,8	7,361	958,77	419,84	1,3065	959,47	420,97	1,3053
110	0,57315	2696,3	7,4155	951,36	462,04	1,4181	952,08	463,13	1,4168
120	0,55767	2716,6	7,4678	943,51	504,38	1,5272	944,26	505,43	1,5258
130	0,54311	2736,7	7,5183	935,21	546,88	1,6339	935,99	547,89	1,6325
140	0,52936	2756,7	7,5672	926,48	589,58	1,7386	927,29	590,55	1,737
150	0,51636	2776,6	7,6148	917,31	632,5	1,8412	918,15	633,43	1,8395
160	0,50402	2796,4	7,661	907,68	675,7	1,9421	908,57	676,57	1,9403
170	0,49229	2816,2	7,7062	897,58	719,2	2,0414	898,53	720,02	2,0395
180	0,48113	2836	7,7503	5,1431	2777,4	6,5857	888	763,81	2,1372
190	0,47048	2855,7	7,7934	4,9916	2803,5	6,6427	876,96	808	2,2337
200	0,46031	2875,5	7,8356	4,8539	2828,3	6,6955	865,38	852,65	2,329
210	0,45059	2895,2	7,8769	4,7268	2852,2	6,7456	853,2	897,83	2,4235
220	0,44129	2915	7,9174	4,6087	2875,5	6,7934	840,38	943,63	2,5173
230	0,43237	2934,8	7,9572	4,4983	2898,4	6,8393	12,24	2821,8	6,2955
240	0,42382	2954,6	7,9962	4,3944	2920,9	6,8836	11,842	2852,3	6,3555
250	0,4156	2974,5	8,0346	4,2965	2943,1	6,9265	11,487	2880,9	6,4107
260	0,4077	2994,4	8,0723	4,2038	2965,1	6,9681	11,165	2908,2	6,4625
270	0,40011	3014,4	8,1094	4,1159	2986,9	7,0087	10,871	2934,6	6,5114
280	0,3928	3034,4	8,1459	4,0322	3008,6	7,0482	10,598	2960,1	6,5581
290	0,38575	3054,4	8,1818	3,9524	3030,2	7,0868	10,344	2985,1	6,6028
300	0,37895	3074,5	8,2172	3,8762	3051,6	7,1246	10,107	3009,6	6,6459
310	0,3724	3094,7	8,252	3,8032	3073	7,1616	9,8848	3033,6	6,6875
320	0,36607	3114,9	8,2864	3,7333	3094,4	7,1979	9,6749	3057,4	6,7278
330	0,35995	3135,1	8,3202	3,6662	3115,7	7,2335	9,4763	3080,8	6,767
340	0,35404	3155,5	8,3536	3,6018	3136,9	7,2685	9,2879	3104	6,8052
350	0,34832	3175,8	8,3866	3,5398	3158,2	7,3029	9,1087	3127	6,8424
360	0,34278	3196,3	8,4191	3,4801	3179,4	7,3367	8,9378	3149,8	6,8788
370	0,33742	3216,7	8,4512	3,4225	3200,7	7,37	8,7746	3172,5	6,9143
380	0,33222	3237,3	8,4829	3,367	3221,9	7,4028	8,6184	3195,1	6,9492
390	0,32719	3257,9	8,5142	3,3133	3243,2	7,4351	8,4687	3217,7	6,9834
400	0,3223	3278,6	8,5452	3,2615	3264,5	7,4669	8,3251	3240,1	7,017
410	0,31756	3299,3	8,5757	3,2114	3285,8	7,4984	8,187	3262,5	7,05
420	0,31296	3320,1	8,6059	3,1629	3307,1	7,5294	8,0541	3284,8	7,0824
430	0,30849	3340,9	8,6358	3,1159	3328,5	7,56	7,926	3307,1	7,1143
440	0,30414	3361,9	8,6653	3,0704	3349,9	7,5902	7,8025	3329,3	7,1458
450	0,29992	3382,8	8,6946	3,0262	3371,3	7,62	7,6833	3351,6	7,1767
460	0,29582	3403,9	8,7235	2,9834	3392,8	7,6495	7,5681	3373,8	7,2073
470	0,29182	3425	8,7521	2,9418	3414,3	7,6786	7,4567	3396	7,2374
480	0,28793	3446,2	8,7804	2,9014	3435,8	7,7075	7,3489	3418,3	7,2671
490	0,28415	3467,4	8,8084	2,8621	3457,4	7,736	7,2445	3440,5	7,2964
500	0,28046	3488,7	8,8361	2,824	3479,1	7,7641	7,1433	3462,7	7,3254

- -

Tabelle A.12.: Wasserdampftafeln

Temp	50 bar			100 bar			200 bar		
	ρ kg/m³	h kJ/kg	s kJ/kg/K	ρ kg/m³	h kJ/kg	s kJ/kg/K	ρ kg/m³	h kJ/kg	s kJ/kg/K
10	1002	46,883	0,15062	1004,4	51,719	0,15009	1009	61,307	0,14888
20	1000,4	88,607	0,29543	1002,7	93,281	0,29435	1007,1	102,57	0,29207
30	997,82	130,28	0,43522	1000	134,82	0,43368	1004,3	143,84	0,43053
40	994,36	171,95	0,57046	996,52	176,36	0,56851	1000,8	185,16	0,56461
50	990,16	213,64	0,7015	992,31	217,94	0,6992	996,53	226,51	0,69461
60	985,33	255,36	0,82865	987,48	259,55	0,82602	991,71	267,92	0,8208
70	979,92	297,13	0,95218	982,08	301,21	0,94923	986,35	309,38	0,94341
80	973,97	338,95	1,0723	976,17	342,94	1,0691	980,49	350,9	1,0627
90	967,54	380,86	1,1893	969,78	384,73	1,1858	974,18	392,49	1,1788
100	960,63	422,85	1,3034	962,93	426,62	1,2996	967,44	434,17	1,292
110	953,28	464,95	1,4147	955,65	468,61	1,4106	960,28	475,94	1,4025
120	945,49	507,19	1,5236	947,94	510,73	1,5191	952,72	517,84	1,5105
130	937,28	549,59	1,6301	939,81	553	1,6253	944,76	559,87	1,616
140	928,63	592,18	1,7344	931,28	595,45	1,7293	936,42	602,07	1,7194
150	919,56	634,98	1,8368	922,32	638,11	1,8313	927,69	644,45	1,8208
160	910,05	678,04	1,9374	912,95	681,01	1,9315	918,57	687,05	1,9203
170	900,08	721,4	2,0363	903,14	724,18	2,0301	909,05	729,89	2,0181
180	889,65	765,08	2,1338	892,88	767,68	2,1271	899,12	773,02	2,1143
190	878,72	809,16	2,23	882,16	811,53	2,2229	888,77	816,46	2,2091
200	867,26	853,68	2,3251	870,94	855,8	2,3174	877,97	860,27	2,3027
210	855,23	898,71	2,4193	859,18	900,53	2,411	866,69	904,48	2,3952
220	842,58	944,32	2,5127	846,84	945,81	2,5037	854,91	949,16	2,4867
230	829,23	990,62	2,6057	833,87	991,71	2,5959	842,59	994,37	2,5774
240	815,1	1037,7	2,6983	820,18	1038,3	2,6876	829,67	1040,2	2,6676
250	800,09	1085,7	2,791	805,7	1085,8	2,7792	816,09	1086,7	2,7573
260	784,03	1134,9	2,8841	790,3	1134,3	2,871	801,78	1134	2,8469
270	24,651	2819,8	6,0211	773,83	1183,9	2,9633	786,63	1182,2	2,9365
280	23,655	2858,1	6,0909	756,07	1235	3,0565	770,52	1231,5	3,0265
290	22,802	2893	6,1536	736,71	1288	3,1514	753,29	1282,1	3,1172
300	22,053	2925,7	6,211	715,29	1343,3	3,2488	734,71	1334,4	3,2091
310	21,383	2956,6	6,2646	691,04	1402	3,3502	714,46	1388,6	3,3029
320	20,777	2986,2	6,3149	51,894	2782,8	5,7133	692,06	1445,5	3,3996
330	20,224	3014,7	6,3626	48,913	2835,8	5,8019	666,76	1505,9	3,5006
340	19,714	3042,4	6,408	46,539	2882,1	5,8782	637,23	1571,6	3,6086
350	19,242	3069,3	6,4516	44,564	2924	5,9459	600,64	1646	3,729
360	18,802	3095,6	6,4935	42,873	2962,7	6,0075	548,01	1740,1	3,8787
370	18,39	3121,5	6,534	41,394	2998,9	6,0642	144,44	2526,5	5,1097
380	18,002	3146,9	6,5732	40,081	3033,2	6,1172	121,07	2659,4	5,3149
390	17,636	3171,9	6,6112	38,9	3065,9	6,1669	108,81	2747,2	5,4483
400	17,29	3196,7	6,6483	37,827	3097,4	6,2141	100,5	2816,9	5,5525
410	16,961	3221,2	6,6844	36,844	3127,9	6,259	94,255	2876,2	5,64
420	16,648	3245,4	6,7196	35,937	3157,5	6,302	89,278	2928,7	5,7163
430	16,35	3269,5	6,7541	35,096	3186,4	6,3434	85,158	2976,4	5,7847
440	16,065	3293,4	6,7879	34,312	3214,6	6,3833	81,652	3020,4	5,8469
450	15,792	3317,2	6,821	33,578	3242,3	6,4219	78,609	3061,7	5,9043
460	15,53	3340,9	6,8535	32,887	3269,6	6,4593	75,926	3100,7	5,9579
470	15,279	3364,4	6,8854	32,236	3296,5	6,4957	73,53	3137,8	6,0082
480	15,038	3387,9	6,9168	31,619	3323	6,5311	71,368	3173,5	6,0559
490	14,805	3411,3	6,9477	31,034	3349,2	6,5657	69,401	3207,9	6,1012
500	14,581	3434,7	6,9781	30,478	3375,1	6,5995	67,598	3241,2	6,1446

Tabelle A.13.: Wasserdampftafeln

A.3. Bildungsenthalpien, Heiz- und Brennwerte

Anorganische Stoffe

	M	$h^0_{B,m}$	$g^0_{B,m}$	s^0_m	$c^0_{p,m}$
C (Graphit)	12.011	0	0	5.740	8.527
CO_2 (g)	44.01	-393.51	-394.36	213.74	37.11
CO (g)	28.01	-110.53	-137.17	197.67	29.14
H_2 (g)	2.016	0	0	130.684	28.824
H_20 (g)	18.015	-241.82	-228.57	188.83	33.58
H_20 (l)	18.015	-285.83	-237.13	69.91	75.291
N_2 (g)	28.013	0	0	191.61	29.125
NO (g)	30.01	90.25	86.55	210.76	29.844
O_2 (g)	31.999	0	0	205.138	29.355

Organische Stoffe

	M	$h^0_{B,m}$	$g^0_{B,m}$	s^0_m	$c^0_{p,m}$
CH_4 (g), Methan	16.04	-74.81	-50.72	186.26	35.31
C_3H_8 (g), Propan	44.10	-103.85	-23.49	269.91	73.5
C_4H_{10} (g), Butan	58.13	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C_8H_{18} (l), Oktan	114.23	-249.9	6.4	361.1	
CH_3OH (l), Methanol	32.04	-238.66	-166.27	126.8	81.6
C_2H_5OH (l), Ethanol	46.07	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C_2H_5OH (g), Ethanol	46.07	-235.10	-168.49	282.70	65.44

M: Molare Masse in g/mol

$h^0_{B,m}$: Standard-Bildungsenthalpie in kJ/mol

$g^0_{B,m}$: freie Standard-Bildungsenthalpie (Gibbs Enthalpie) in kJ/mol

s^0_m : molare Entropie in J/mol/K

$c^0_{p,m}$: molare Wärmekapazität in J/mol/K

^{0}: Referenzbedingung 25°C und 1 bar

Tabelle A.14.: Bildungsenthalpien ausgewählter Stoffe

Brennstoff	Brennwert Δh_o in $^{MJ}/_{kg}$	Heizwert Δh_u in $^{MJ}/_{kg}$
Holz, lufttrocken	15,91 – 18,0	14,65 – 16,75
Braunkohle	20,93 – 21,35	19,68 – 20,10
Steinkohle	29,31 – 35,17	27,31 – 34,12
Koks	28,05 – 30,56	27,84 – 30,35
Ethanol	29,73	26,96
Oktan	48,150	44,59
Benzin (Mittelwert)	46,05	42,7
Diesel	45,4	42,7
(leichtes) Heizöl*		
schweres Heizöl*	42,3	40,2
Wasserstoff	141,8	119,98
Methan	55,5	50,01
Erdgas (L - H)**	42-52	38-48
Propan	50,35	46,35
Butan	49,5	45,72

Tabelle A.15.: Heiz- und Brennwerte verschiedener Brennstoffe [14]; * Daten von [16], **Daten von [17]

B. Wichtige Formeln

B.1. Grundzusammenhänge

Kraft, Arbeit, Energie, spezifische Energie

$W = F_R \cdot s$

$W = m \cdot g \cdot h$

$W = k \cdot \frac{s^2}{2}$

$W = m \cdot \frac{v^2}{2}$

$E_{pot} = m \cdot g \cdot h$

$E_{kin} = m \cdot \frac{v^2}{2}$

$W = m \cdot w$

$Q = m \cdot q$

$E_{xy} = m \cdot e_{xy}$

$U = m \cdot u$

Temperaturskalen

$T\ [\mathrm{K}] = T\,[°\mathrm{C}] + 273,15\,K$

Dichte, Volumen, spezifisches Volumen, ideales Gas

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

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p}{R \cdot T}$

Ideales Gas

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

$p = \rho \cdot R \cdot T$

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

$R_m = 8,314\ ^{J}/_{(mol \cdot K)}$

B.2. Hauptsätze

1. Hauptsatz, geschlossenes System

$Q_{12} + W_{12} = U_2 + E_{kin,2} + E_{pot,2} + E_{el,2} - (U_1 + E_{kin,1} + E_{pot,1} + E_{el,1})$

1. Haupsatz, stationäres offenes System

$\dot{Q}_{12} + P = \dot{m}\left[h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2}\right) + \cdot g \cdot (z_2 - z_1)\right]$

$P = \dot{m} \cdot w_t$

1. Hauptsatz, instationäres System

$\dot{Q}_{12} + P_{mech} + \dot{m}_{ein}\left[h_1 + \frac{v_1^2}{2} + g \cdot z_1\right]$

$-\dot{m}_{aus}\left[h_2 + \frac{v_2^2}{2} + g \cdot z_2\right] = \frac{dE}{dt}$

$\dot{m}_{ein} - \dot{m}_{aus} = \frac{dm}{dt}$

Zustandsänderung idealer Gase

Isochore

$V_2 = V_1$

$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$

$Q_{12} = U_2 – U_1 = m \cdot c_v \cdot \Delta T$

$W_{12} = 0$

Isobare

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$

$Q_{12} = m \cdot c_p \cdot \Delta T$

$\dot{Q}_{12} = \dot{m}\,[h_2 - h_1] = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$

Isotherme

$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$

$W_{12} = -Q_{12} = -m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$

$W_{12} = -Q_{12} = m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$

Adiabate

$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$

$T_1 V_1^{\kappa - 1} = T_2 V_2^{\kappa - 1}$

$\frac{T_1}{p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}$

geschlossen:

$W_{12} = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) =$

$= \frac{1}{\kappa - 1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$

offen:

$P = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$

Poytrope

$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}$

$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}$

$\frac{T_1}{p_1^{\frac{n-1}{n}}} = \frac{T_2}{p_2^{\frac{n-1}{n}}}$

geschlossen:

$W_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]$

$= m \cdot \frac{R}{n-1}(T_2 - T_1)$

$Q_{12} = m \cdot c_V \cdot \frac{n-\kappa}{n-1}(T_2 - T_1)$

offen:

$P = \dot{m}\frac{n}{n-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1) = \dot{m}\frac{n}{n-1}R\,(T_2 - T_1)$

$\dot{Q}_{12} = \dot{m} \cdot c_V \cdot \frac{n-\kappa}{n-1}(T_2 - T_1)$

Entropie

$dS = \frac{dQ}{T}$

$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dW_{diss}}{T}$

$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{Systemgrenze} + \dot{S}_{irrevers.}$

Entropieänderung ideales Gas
$s_2–s_1 = c_v \cdot ln\frac{T_2}{T_1} + R \cdot ln\frac{v_2}{v_1}$
$s_2–s_1 = c_p \cdot ln\frac{T_2}{T_1} - R \cdot ln\frac{p_2}{p_1}$

Exergie
Spez. Exergie = $w_{ex} = h_1–h_u - T_u(s_1 - s_u)$
$W_{ex} = m \cdot w_{ex}$
Exergiefluss: $\dot{W}_{ex} = \dot{m} \cdot w_{ex}$

B.3. Stoffeigenschaften

Reale Gase
Realgasfaktor
$Z = \frac{p \cdot v_m}{R_m \cdot T}$ oder $Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T}$
Virialgleichung
$p \cdot v_m = R_m \cdot T \cdot [1 + B/v_m + C/v_m^2 + \ldots]$
van-der-Waals-Gleichung
$\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right) \cdot (v_m - b) = R_m \cdot T$

Dämpfe
Dampfanteil im Nassdampfgebiet
$x = \frac{m''}{m'+m''}$
Volumen im Nassdampfgebiet
$v = v' + x(v''–v')$
Enthalpie: $h = (1-x) \cdot h' + x \cdot h'' = h' + x \cdot \Delta h_v$
Entropie: $s = (1-x) \cdot s' + x \cdot s'' = s' + x \cdot \Delta h_v/T')$
Innere Energie:
$u = (1-x) \cdot u' + x \cdot u'' = u' + x \cdot (u''–u')$

B.4. Technische Geräte

Gerät	Konstante
Wärmeübertrager	p
Turbine Verdichter	s
Pumpe, Wasserturbine	s (nahezu: v, T)
Drossel	h

Wärmetauscher
$\dot{Q}_{12} = |\dot{m}_{warm} \cdot (h_2 - h_1)_{warm}| = \dot{m}_{kalt} \cdot (h_2 - h_1)_{kalt}$

Turbine
$q_{12} + w_{t,12} = h_2 - h_1 + \left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2}\right) + g \cdot (z_2 - z_1)$
$\eta_{thermodyn.} = \frac{w_{real}}{w_{isentrop}}$

Pumpe
$w_{t,12} = h_2 - h_1 = v \cdot (p_2–p_1) = \frac{p_2–p_1}{\rho}$

Drossel
$h_2 = h_1$

B.5. Kreisprozesse

allgemein:

Prozess	Konstante			
	1	2	3	4
Carnot	s	T	s	T
Joule	s	p	s	p
Otto	s	v	s	v
Diesel	s	p	s	v
Stirling	v	T	v	T
Dampfkraft	s	p	s	p
Kaltdampf	*s*	*p*	*h*	*p*

rechtslaufend; Wärmekraftmaschine:
$|W| = Q_{zu} - |Q_{ab}|$
$\eta = \frac{-w}{q_{zu}} = 1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}}$
$|Q_{ab}| = Q_{zu} + W$
mehrere Wirkungsgrade:
$\eta_{ges} = \Pi_i \eta_i = \eta_{ideal} \cdot \eta_{mech} \cdot \eta_{in} \cdot \eta_{el} \cdot \ldots$
linkslaufend:
Wärmepumpe:$\varepsilon = \frac{|q_{ab}|}{w}$;
Kältemaschine:$\varepsilon = \frac{|q_{zu}|}{w}$

Carnot
$\eta = \frac{-w}{q_{zu}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

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

Otto
Verdichtungsverhältnis: $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$
$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$

Diesel
Verdichtungsverhältnis: $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$
Einspritzverhältnis: $\phi = \frac{V_3}{V_2}$
$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa \cdot \varepsilon^{\kappa-1}} \cdot \frac{\phi^\kappa - 1}{\phi - 1}$

Dampfkraft:
Speisewasserpumpe
$P_{SWP} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) = \dot{m} \cdot (p_2 - p_1)/\rho$
Wärmezufuhr im Kessel und Überhitzer:

$\dot{Q}_{Kessel} = \dot{m} \cdot (h_3 - h_2)$
Leistung der Turbine:
$|P_{Turbine}| = \dot{m} \cdot (h_3 - h_4)$
Wärmeabfuhr im Kondensator:
$|\dot{Q}_{Kondensator}| = \dot{m} \cdot (h_4 - h_1)$
$\eta = 1 - \frac{q_{41}}{q_{23}} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_1}$

Kaltdampf
$\varepsilon_K = \frac{q_{41}}{w_t} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$
$\varepsilon_{wp} = \frac{q_{23}}{w_t} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} = 1 + \varepsilon_K$

Allgemeine Kennzahlen
$\eta = \frac{Nutzen}{Aufwand} = 1 - \frac{Verluste}{Aufwand}$
Wirkungsgrad (leistungsbezogen)
$\eta = \frac{\dot{E}_{Nutzen}}{\dot{E}_{Aufwand}}$
Nutzungsgrad (energiebezogen)
$\varsigma = \frac{E_{Nutzen}}{E_{Aufwand}}$

B.6. Mischungsgesetze

Massenbruch
$w_k = \frac{m_k}{m}$
$m = \sum_k m_k$
$\sum_k w_k = 1$

Molenbruch:
$y_k = \frac{n_k}{n}$
$n = \sum_k n_k \sum_k y_k = 1$

Partialdichte oder
Massen-Konzentration:
$\rho_k = \frac{m_k}{V}$
$\sum_k \rho_k = \frac{1}{V} \cdot \sum m_k = \frac{m}{V} = \rho$

Volumenanteil oder
Raumanteil:
$r_k = \frac{V_k}{V}$
$r_k = \frac{V_k}{V} = y_k = \frac{n_k}{n}$

Molare Konzentration
$c_i = \frac{n_i}{V}$

Beladung:
$W_k = \frac{m_k}{m_{Bezug}}$
$Y_k = \frac{n_k}{n_{Bezug}}$

Umrechnungen:
$m = m_{Bezug} + \sum m_k = m_{Bezug} \cdot (1 + \sum W_k)$
$M = \sum_i y_k \cdot M_k = \frac{M_k}{w_k} \cdot y_k$
$w_k = \frac{W_k}{1 + W_k + \sum_i W_i}$
$w_1 = \frac{W_1}{1 + W_1}$

Gesetz von Dalton
$y_k = \frac{p_k}{p_o}$
$\sum_k p_k = p_o$

Thermodynamische Eigenschaften
bei Mischungen idealer Gase
$c_p = \sum_k w_k c_{p,k}$
$c_{p,m} = \sum_k y_k \cdot c_{p,k_m}$
$c_v = \sum_k w_k \cdot c_{v,k}$
$c_{v,m} = \sum_k y_k \cdot c_{v,k_m}$
$u = \sum_k w_k \cdot u_k$
$u_m = \sum_k y_k \cdot u_{k,m}$
$h = \sum_k w_k \cdot h_k$
$h_m = \sum_k y_k \cdot h_{k,m}$

B.7. Feuchte Luft

Konstanten

Luft
$M_{tr.L.} = 28,95 \frac{kg}{kmol}$; $R_{tr.L.} = 0,2872 \frac{kJ}{kg \cdot K}$;
$c_{p,tr.L.} = 1,005 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
Dampf
$M_D = 18,015 \frac{kg}{kmol}$
$R_D = 0,4615 \frac{kJ}{kg \cdot K}$; $c_{p,D} = 1,852 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
$\boldsymbol{\Delta} h_v = 2501,6 \frac{kJ}{kg}$
Wasser (flüssig)
$c_w = 4,19 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
Eis:
$c_{eis} = 2,04 \frac{kJ}{kg \cdot K}$; $\Delta h_s = 333,5 \frac{kJ}{kg}$

Grundgleichungen

$\varphi = \frac{p_D}{p_s(T)}$
$p_{tr.L.} = p_0 - p_D$
$y_D = \frac{p_D}{p_0}$
$x = \frac{m_D}{m_{tr.L.}} \quad \left[\frac{kg\,Wasser}{kg\,tr.Luft}\right]$
$x = \frac{R_{tr.L.} \cdot p_D}{R_D \cdot (p_0 - p_D)}$
$x = \frac{0,6222 \cdot \varphi}{\frac{p_0}{p_s(T)} - \varphi}$
$p_D = \frac{x}{0,6222 + x} \cdot p_0$
$p_{tr.L.} = \frac{0,6222}{0,6222 + x} \cdot p_0$
$\psi = \frac{x}{x_s(T)}$

Massenbilanz

$m_L = m_{tr.L.} + m_w$

$\dot{m}_L = \dot{m}_{tr.L.} + \dot{m}_w$

$m_L = m_{tr.L.}(1+x)$

$\dot{m}_L = \dot{m}_{tr.L.}(1+x)$

$R_L = \frac{R_{tr.L.}+x \cdot R_D}{1+x}$

$\rho = \frac{1+x}{R_{tr.L.}(1+x \cdot 1{,}61)} \cdot \frac{p}{T}$

$\rho = \frac{1+x}{R_{tr.L.}+x \cdot R_D} \cdot \frac{p}{T}$

$V = \frac{m_L[kg\,Luft]}{\rho\left[\frac{kg\,Luft}{m^3}\right]}$

$\dot{V} = \frac{\dot{m}_L\left[\frac{kg\,Luft}{s}\right]}{\rho\left[\frac{kg\,Luft}{m^3}\right]}$

$V = v\left[\frac{m^3}{kg\,tr.\,Luft}\right] \cdot m_{tr.L.}\,[kg\,tr.\,Luft]$

Enthalpie von feuchter Luft

ungesättigt:

$h_x(\vartheta) = c_{p,tr.L.} \cdot \vartheta + x \cdot (c_{p,D} \cdot \vartheta + \Delta h_v)$

gesättigt:

$h_x(\vartheta) = c_{p,tr.L} \cdot \vartheta + x_s \cdot (c_{p,D} \cdot \vartheta + \triangle h_v)$

$+(x - x_s) \cdot c_w \cdot \vartheta$

gesättigt mit Eis:

$h_x(\vartheta) = c_{p,tr.L} \cdot \vartheta + x_s \cdot (c_{p,D.} \cdot \vartheta + \Delta h_v)$

$-(x - x_s) \cdot (\Delta h_s - c_{eis} \cdot \vartheta)$

Zustandsänderungen

Wärmeübertragung

$Q = m_{tr.L.} \cdot (h_2 - h_1)$

$\dot{Q} = \dot{m}_{tr.L.} \cdot (h_2 - h_1)$

$Q = m_{tr.L.} \cdot (c_{p,tr.L} \cdot \Delta\vartheta + x \cdot c_{p,D.} \cdot \Delta\vartheta)$

Wärmeübertragung mit Kondensation:

Kondensatmenge pro kg. tr. Luft:

$\Delta x = x_1 - x_s(\vartheta_2)$

$Q = m_{tr.L.} \cdot (h_{x,2} - h_{x,1})$

$Q = m_{tr.L.} \cdot (c_{p,tr.L} \cdot \Delta\vartheta + x_1 \cdot c_{p,D.} \cdot \Delta\vartheta - (x_1 - x_s(\vartheta_2)) \cdot$

$(\triangle h_v(\vartheta_2))$

Mischungen

$x_m = \frac{x_1 \cdot m_{tr.L.1} + x_2 \cdot m_{tr,L.2}}{m_{tr.L.1} + m_{tr.L.2}}$

$h_{x,m} = \frac{h_{x,1} \cdot m_{tr.L1} + h_{x,2} \cdot m_{tr,L.2}}{m_{tr.L.1} + m_{tr.L.2}}$

Wassereinspritzung

$x_2 = \frac{x_1 \cdot m_{tr.L.1} + m_{Wasser/Dampf}}{m_{tr.L.1}}$

$h_{x,2} = \frac{h_{x,1} \cdot m_{tr.L.1} + m_{Wasser/Dampf} \cdot h_{Wasser/Dampf}}{m_{tr.L.1}}$

$h_{Wasser} = c_w \cdot \vartheta /\ h_{Dampf} = \Delta h_v + c_{p,D} \cdot \vartheta$

B.8. Chemische Reaktionen

$\Delta H^0_{Rkt} = \sum_k v_k \cdot H^0_{B,k}$

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie

$\frac{d\Delta H_{Rkt}}{dT} = \sum_{Prod.} v_{Prod} \cdot c_{p,Prod.} - \sum_{Ausg.} v_{Ausg.} \cdot c_{p,Ausg}$

Gleichgewichtskonstanten

$\frac{\Pi p_k^{\nu_k}}{(p^0)^{\nu}} = \frac{1}{(p^0)^v} \cdot \frac{p_D^{\nu_d} \cdot p_E^{\nu_e} \cdot \ldots}{p_A^{\nu_a} \cdot p_B^{\nu_b} \cdot \ldots} = K(T)$

$K_y(T) = \Pi y_k^{v_k} = \frac{y_D^{\nu_d} \cdot y_E^{\nu_e} \cdot \ldots}{y_A^{\nu_a} \cdot y_B^{\nu_b} \cdot \ldots} = K(T) \cdot \left(\frac{p^0}{p}\right)^v$

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$R_m \cdot T \cdot ln\,K = -\Delta H_{Rkt} + T \cdot \Delta S_{Rkt}$

$\Delta H_{Rkt}(T) = \Delta H^0_{Rkt} + \sum_k v_k \cdot \int_{298}^{T} c_{p,m_k} dT$

$\Delta S_{Rkt}(T) = \Delta S^0_{Rkt} + \sum_k v_k \cdot \int_{298}^{T} \frac{c_{p,m_k}}{T} dT$

$R_m \cdot T^0 \cdot ln\,K^0 = -\Delta G^0_{Rkt} = -\sum v_k G^0_k$

Temperatur-/Druckabhängigkeit

der Glgw.-Konstanten

$\frac{d(ln\,K(T))}{dT} = \frac{\Delta H_{Rkt}}{R_m \cdot T^2}$

$ln\,K(T) = \frac{\Delta H^0_{Rkt}}{R_m}\left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right) + ln\,K^0$

$\left(\frac{\partial(lnK_y)}{\partial p}\right)_T = \frac{-\nu}{p} = -\frac{\Delta V}{R_m \cdot T}$

B.9. Verbrennung

Feststoff

$c + h + o + s + w + a = 1$

$\Delta h_u = (33{,}9 \cdot c + 121{,}4 \cdot h + 10{,}5 \cdot s]$

$-15{,}2 \cdot o - 2{,}44 \cdot w) \cdot 10^3 [kJ/kg]$

$o_{min} = \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32}$

$o^*_{min} = 32 \cdot o_{min}$

$o^*_{min} = 2{,}664 \cdot c + 7{,}937 \cdot h + 0{,}998 \cdot s - o$

$l_{min} = \frac{o_{min}}{0{,}21}\ \left[{}^{kmol}/_{kg\,Brennstoff}\right]$

$l^*_{min} = \frac{o^*_{min}}{0{,}232}\ \left[{}^{kg}/_{kg\,Brennstoff}\right]$

$\lambda = \frac{l}{l_{min}} = \frac{o}{o_{min}}$

$n_r = l + \frac{1}{12}\left(3 \cdot h + \frac{3}{8}o + \frac{2}{3}w\right)$

$m_r = l * + c + h + w + s + o$

Gas

Einzelrechnung für jede Komponente notwendig

Adiabate Flammentemperatur

aus Bilanz - Anwendungsfälle unterscheiden - siehe Seite 201

nach Rosin und Fehling

$\bar{H} = \frac{\Delta h_u(0^\circ C)+c_{Brennstoff}\cdot\vartheta_{Brennstoff}+\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,Luft}\cdot\vartheta_{Luft}}{n_{r,min}+(\lambda-1)\cdot l_{min}}$

$l' = \frac{(\lambda-1)\cdot l_{min}}{n_{r,min}+(\lambda-1)\cdot l_{min}}$

Kesselwirungsgrad

$\eta_{Kessel} = \frac{\frac{\dot{Q}_{Nutz}}{\dot{m}_{Brennstoff}}}{\Delta h_u(T_o)+c_{Brennstoff}\cdot(T_{Brennstoff}-T_o)+\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,m_{Luft}}\cdot(T_{Luft}-T_o)}$

feuerungstechnischer Wirkungsgrad

$\Delta h_{Verlust} = (\frac{c}{12}\cdot c_{p,CO_2} + (\frac{h}{2}+\frac{w}{18})\cdot c_{p,H_2O}$
$+0,21\cdot(\lambda-1)\cdot l_{min}\cdot c_{p,O_2}+0,79\cdot\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,N_2})(T_{Rauchgas}-T_0)$

$\Delta h_{Verlust} = (\sum_k n_{k,Rauchgas}\cdot c_{k,Rauchgas})(T_{Rauchgas}-T_0)$

$\eta_{FTW} = 1-\frac{\Delta h_{Verlust}}{\Delta h_u(T_o)+c_{Brennstoff}\cdot(T_{Brennstoff}-T_o)+\lambda\cdot l_{min}\cdot c_{p,Luft}\cdot(T_{Luft}-T_o)}$

ohne Vorwärmungen:

$\eta_{FTW} = 1-\frac{\Delta h_{Verlust}}{\Delta h_u}$

B.10. Chemische Reaktionen und Arbeit

Potenzialdifferenz an einer Elektrode:

$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{R_m\cdot T}{z\cdot F} ln \frac{Ox^{\nu Ox}}{Red^{\nu Red}}$

Elektromotorische Kraft (EMK):

$EMK = \Delta\Phi_{rechts} - \Delta\Phi_{links}$

Nernst-Gleichung:

$EMK = EMK^0 + \frac{R_m\cdot T}{z\cdot F}\cdot ln\left[\frac{Ox_{rechts}^{\nu Ox,rechts}}{Red_{rechts}^{\nu Red,rechts}}\cdot\frac{Red_{links}^{\nu red,links}}{Ox_{links}^{\nu ox,links}}\right]$

Kalorische/elektrochemische Beziehungen

$EMK^0 = \frac{R_m\cdot T}{z\cdot F}\cdot lnK$

$\Delta G_{Rkt} = -z\cdot F\cdot EMK^0$

Nomenklatur

A	Fläche
a	Aktivität
a	Ascheanteil (Verbrennungsrechnung)
a	van-der-Waals-Konstante
B	Virialkoeffizient
b	van-der-Waals-Konstante
C	Virialkoeffizient
c	Kohlenstoffanteil (Verbrennungsrechnung)
c_{eis}	spez. Wärmekapazität von festem Wasser
$c_{p,D}$	spez. Wärmekapazität von Wasserdampf
$c_{p,m}$	molare Wärmekapazität bei konst. Druck
c_p	spez. Wärmekapazität bei konst. Druck
$c_{v,m}$	molare Wärmekapazität bei konst. Volumen
c_v	spez. Wärmekapazität bei konst. Volumen
c_w	spez. Wärmekapazität von flüssigem Wasser
c_k	Konzentration (in Mol) der Komp. k
E	Energie
e	spezifische Energie
E_{kin}	kinetische Energie
E_{pot}	potentielle Energie
F	Faraday-Konstante
F	Kraft
f	Freiheitsgrad
g	Erdbeschleunigung ($g = 9,81 m/s^2$)
$g_{B,m}$	molare freie Bildungsenthalpie
H	Enthalpie
h	Wasserstoffanteil (Verbrennungsrechnung)
h	spez. Enthalpie
h_m	molare Enthalpie
h_x	spez. Enthalpie (bezogen auf 1 kg tr. Luft)
$h_{B,m}$	molare Bildungsenthalpie
h_m	molare Enthalpie
k	Federkonstante
l_{min}	minimaler Luftbedarf (molar)
l^*_{min}	minimaler Luftbedarf (massenbez.)
$\dot{m}$	Massenstrom
$\dot{m}_L$	Massenstrom der gesamten Luft
$\dot{m}_{tr.Luft}$	Massenstrom an trockener Luft
m	Masse
m_D	Masse Dampf
m_L	Masse der gesamten Luft
$M_{tr.L.}$	Molmasse von trockener Luft (gemittelt)
$m_{tr.L.}$	Masse der trockenen Luft

M_k	Molmasse der Komponente k
m_r	Rauchgasmenge in kg
n	Polytropenkoeff.
n	Stoffmenge
n_k	Molmene der Komponente k
n_r	Rauchgasmenge (in mol)
o	Sauerstoffanteil (Verbrennungsrechnung)
o_{min}	minimaler Sauerstoffbedarf (molar)
o^*_{min}	minimaler Sauerstoffbedarf (massenbez.)
p	Druck
$p_{tr.L.}$	Partialdruck der trockenen Luftbestandteile
p_D	Partialdruck Wasserdampf
p_0	Gesamtdruck
p_s	Sättigungsdampfdruck
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$\dot{Q}$	Wärmestrom
Q	Wärme
q	spez. Wärme
R_D	spez. Gaskonstante von Wasserdampf
R_L	spez. Gaskonstante der gesamten Luft (gemittelt)
R_m	allg. Gaskonstante (8,314 J/mol/K)
$R_{tr.L.}$	spez. Gaskonstante von trockener Luft (gemittelt)
r_k	Volumenanteil der Komponente k
S	Entropie
s	Strecke
s	spez. Entropie
s_m	molare Entropie
T	Temperatur
U	innere Energie
$u_{,m}$	molare innere Energie
v	Geschwindigkeit
v	spez. Volumen
v_m	molares Volumen
W	Arbeit
w	Wasseranteil (Verbrennungsrechnung)
w	spezifische Arbeit
W_{diss}	dissipierte Arbeit
w_{ex}	Exergie
W_m	mechanische Arbeit
W_t	technische Arbeit
W_k	Beladung (Masse) der Komp. k
w_k	Massenbruch der Komponente k
x	Beladung der Luft mit Wasser, absolute Feuchte
x	Dampfanteil
$\widetilde{Y}_k$	Molalität der Komponente k
Y_k	Beladung (in mol) der Komp. k
y_k	Molenbruch der Komponente k
Z	Realgasfaktor
z	Elektronen pro Teilchen/Formelumsatz

z	Höhenkooridinate

Griechische Symbole

β	therm. Ausdehnungskoeff.
χ	Kompressibilitätskoeff.
ΔG_{Rkt}	freie Reaktionsenthalpie
Δh_o	Brennwert
Δh_s	Schmelzenthalpie
Δh_u	Heizwert
Δh_v	Verdampfungsenthalpie
ΔH_{Rkt}	Reaktionsenthalpie
$\Delta h_{Verlust}$	Rauchgasverlust
η	Wirkungsgrad
η_{Kessel}	Kesselwirkungsgrad
γ	Spannungskoeff.
κ	Adiabatenkoeffizient
λ	Luftzahl
μ	chemisches Potenzial
ϕ	Einspritzverhältnis
ψ	Feuchtegrad
ρ	Dichte
ε	Verdichtungsverhältnis
ε_K	Leistungszahl Kältemaschine
ε_{WP}	Leistungszahl Wärmepumpe
Φ	Spannung, el. Potenzial
φ	relative Feuchte
ϑ	Temperatur (auschließlich in °C)
ζ	Nutzungsgrad
$\bar{\mu}$	elektrochemisches Potenzial

Indices

^{0}	Bezug chemische Standardbedingungen (1 bar, 25°C)
$_0$	Standard, Umgebung
$_1$	zu Zustand 1 gehörend
$_2$	zu Zustand 2 gehörend
$_m$	molar
$_p$	bei konstantem Druck
$_t$	technisch
$_u$	Standard, Umgebung
$_v$	bei konstantem Volumen
$_x$	bezogen auf 1 kg tr. Luft
$_{12}$	Prozessgröße zwischen Zustand 1 und 2
$_{L.}$	feuchte Luft insgesamt (mit Wasser)
$_{tr.L.}$	ausschließlich trocken Luft ohne Wasser

Literaturverzeichnis

[1] Bureau international des poids et mesures. The international system of units, May 2019. URL: https://www.bipm.org/utils/common/pdf/si-brochure/SI-Brochure-9.pdf.

[2] Bureau international des poids et mesures. Thermometry: Si base unit (kelvin), May 2019. URL: https://www.bipm.org/metrology/thermometry/units.html.

[3] Peter W. Atkins. *Physical Chemistry.* Oxford University Press, 1986.

[4] NIST Standard Reference Database 23: Fluid Thermodynamic and Transport Properties REFPROP, 2010.

[5] Bernd Glück. *Bausteine der Heizungstechnik - Zustands- und Stoffwerte.* 1991.

[6] Reinhard Fehling Paul O. Rosin. Das it-diagramm der verbrennung. *VDI-Verlag*, 1929.

[7] Franz Joos. *Technische Verbrennung.* Springer, 2006.

[8] Eckhard Rebhan. *Energiehandbuch.* Springer Berlin Heidelberg, 2014. URL: https://www.ebook.de/de/product/22706784/eckhard_rebhan_energiehandbuch.html.

[9] Jürgen Warnatz; Ulrich Maas; Robert W. Dibble. *Verbrennung.* Springer, 2001.

[10] Michael G. Zabedakis. *Flammability characteristics of combustible gases and vapours.* Bureau of Mines, 1965.

[11] Dilip R. Ballal Arthur H. Lefebvre. *Gas Turbine Combustion.* Taylor & Francis Ltd., 2010. URL: https://www.ebook.de/de/product/15266690/arthur_h_lefebvre_dilip_r_ballal_gas_turbine_combustion.html.

[12] Günther, Rudolf. *Verbrennung und Feuerungen.* Springer Berlin Heidelberg, 1984. URL: https://www.ebook.de/de/product/21514521/rudolf_guenther_verbrennung_und_feuerungen.html.

[13] E. Rahimzei, K. Sann, and M. Vogel. *Kompendium Lithium-Ionen-Batterien.* 2015.

[14] Karl Stephan and Franz Mayinger. *Thermodynamik: Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. Grundlagen und technische Anwendungen.* Springer Lehrbuch. Springer, Berlin, Heidelberg, 14 edition, 1999.

[15] E. Lemmon, M. McLinden, and M. Huber. Refprop: Reference thermodynamic and fluid dynamic properties, 2013.

[16] Ernst-Rudolf Schramek Hermann Recknagel, Eberhard Sprenger. *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik*. Number 70. Oldenbourg, Mchn., 2001.

[17] BDEW Bundesverband der Energie-und Wasserwirtschaft e.V. Erdgas - Zahlen, Daten, Fakten. Berlin, 2017.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Offenes, geschlossenes, adiabates und abgeschlossenes System (von links nach rechts) 14
2.2. Prozess- und Zustandsgrößen 15
2.3. Temperaturmessung in einem Gasthermometer: Zwei-Punkt-Kalibrierung 19
2.4. Temperaturmessung in einem Gasthermometer: absolute Temperatur 19
2.5. Dreidimensionale Darstellung des Idealen Gasgesetzes. Das Ideale Gasgesetz beschreibt eine Fläche im p, T, V-Diagramm. 24

3.1. Veränderung des Volumens bei einem kugelförmigen Element 31
3.2. Volumenarbeit an einer Kolbenstange 32
3.3. Kräftebilanz an der Systemgrenze 32
3.4. Ersatzmodell für ein geschlossenes System: Der Kolben 34
3.5. Zeppelin im Flug: Ein Beispiel, bei dem alle Energieformen in Erscheinung treten. 35
3.6. Bilanz am offenen (durchströmten) System 36
3.7. Energiebilanz am offenen (durchströmten) System 37
3.8. Die Auslegung von Turbinen und Verdichter (links: Flugzeugturbine als Antriebselement, rechts: Kolbenverdichter einer Kälteanlage) kann direkt über die Kenngröße Enthalpie erfolgen. 39
3.9. Drosselstelle in einer Rohrleitung: Ventile stellen immer eine Drosselstelle dar. 40
3.10. Darstellung der Isochoren im p-v-Diagramm 45
3.11. Darstellung der Isobaren im p-v-Diagramm 46
3.12. Isotherme im p-v-Diagramm 47
3.13. Adiabate im p-v-Diagramm 49
3.14. Der Kolbenverdichter als in Teilschritten durchströmtes, offenes adiabates System 50
3.15. Polytrope im p-v-Diagramm 51

4.1. Reversibilität und Irreversibilität 56
4.2. Einführung in den Entropiebegriff 56
4.3. Wärmeübertragung zwischen zwei Subsystemen innerhalb eines abgeschlossenen Systems . . . 59
4.4. T-s-Diagramm zur Darstellung von Zustandsänderungen 63
4.5. T-s-Diagramm von isothermen, isobaren und isochoren Zustandsänderungen (links) sowie von isentropen bzw. adiabatisch, irreversiblen Zustandsänderungen (rechts) 64
4.6. Graphische Visualisierung der Zustandsänderung eines Arbeit-verrichtenden Systems bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands mit der Umgebung (Zustand U), Fall 1: $s_u > s_1$ 65
4.7. Graphische Visualisierung der Zustandsänderung eines Arbeit-verrichtenden Systems bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands mit der Umgebung (Zustand U), Fall 2: $s_u < s_1$ 66

5.1. Realgasfaktor verschiedener Gase [3] 70

5.2. Dreidimensionale Darstellung der van-der-Waals-Gleichung (links original), sowie Konstruktion der Maxwell'schen Geraden im Nassdampfgebiet (rechts) . . . 71
5.3. Darstellung der van-derWaals-Isothermen mit Maxwell'schen Geraden im Nassdampfgebiet . . 72
5.4. Dreidimensionale Darstellung der thermischen Zustandsgleichung eines Dampfes (links) sowie Projektion in die p-T-Ebene mit Dampfdruckkurve (rechts oben) sowie p-v-Ebene mit Nassdampfgebiet (rechts unten) am Beispiel von Wasserdampf . . . 75
5.5. Komplette Darstellung der thermischen Zustandsgleichung (idealer Stoff, beispielhaft) mit allen drei Aggregatszuständen . . . 77
5.6. Komplette Darstellung der thermischen Zustandsgleichung (Spezialfall Wasser) mit allen drei Aggregatszuständen . . . 78
5.7. T-s-Diagramm von Wasserdampf . . . 80
5.8. h-s-Diagramm von Wasserdampf. Zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit erfolgt meist nur die Darstellung im farbig hinterlegten Ausschnitt (siehe Abbildung 5.9) . . . 81
5.9. h-s-Diagramm von Wasser (generiert aus Daten von [4]) . . . 82
5.10. p-h-Diagramm von Kohlendioxid . . . 83
5.11. p-h-Diagramm von Ammoniak . . . 83

6.1. Schematische Darstellung eines Wärmeübertrages (nur Warmseite) . . . 85
6.2. Schematische Darstellung eines Wärmeübertrages (Kalt- und Warmseite) . . . 86
6.3. Schematische Darstellung Turbine / Verdichter . . . 87
6.4. Symbole für energietechnische Geräte . . . 90
6.5. Lösung im h-s-Diagramm des Beispiels DAMPFBETRIEBENE TURBINE . . . 91

7.1. Prinzip der Wärmekraftmaschine als thermodynamischer Kreisprozess dargestellt im p-v-Diagramm 93
7.2. Prinzip der Wärmekraftmaschine als Fließbild . . . 94
7.3. Prinzip der Kältemaschine / Wärmepumpe als Fließbild . . . 95
7.4. p-v- und T-s-Diagramm des Carnot-Prozesses . . . 96
7.5. Prinzipskizze und p-v- / T-s-Diagramm des Joule-Prozesses . . . 97
7.6. Gasturbine . . . 98
7.7. p-v- / T-s-Diagramm des Otto-Prozesses . . . 99
7.8. Zyklen des Otto-Prozesses . . . 100
7.9. p-v- / T-s-Diagramm des Diesel-Prozesses . . . 101
7.10. Zyklen des Diesel-Prozesses . . . 102
7.11. p-v- / T-s-Diagramm des Seilinger-Prozesses . . . 103
7.12. Stirling-Prozess: Kolbenzylinderdesign und Kreisprozessabfolge . . . 104
7.13. Prinzipskizze und p-v- / T-s-Diagramm des Clausius-Rankine-Prozesses . . . 106
7.14. Clausius-Rankine-Prozess im h-s-Diagramm . . . 107
7.15. Clausius-Rankine-Prozess mit Zwischenüberhitzung im T-s-Diagramm . . . 108
7.16. Prinzipskizze Dampfkraftwerk mit Kohlefeuerung . . . 109
7.17. Atomkraftwerk mit Kühltürmen . . . 110
7.18. Prinzipskizze und p-v- / T-s-Diagramm des Kaltdampfprozesses . . . 110
7.19. Darstellung der übertragenen Wärmemengen im Kaltdampfprozess (hier mit Überhitzung im Verdampfer / Unterkühlung im Kondensator) . . . 111
7.20. Auslegung der Dampfturbine im h-s-Diagramm . . . 114

8.1. Darstellung von Sankey-Diagrammen in Pfeilform (links) oder in Prozessform (rechts) 116
8.2. Darstellung der Energieflüsse in einer Wasserkraftanlage: Links: Normierung der potenziellen Energie des Wassers auf die Meereshöhe, rechts: Normierung der potenziellen Energie auf den Auslass des Kraftwerks 116
8.3. Sankey-Diagramm brennstoffbeheizter Ofen 118
8.4. Sankey-Diagramm kraftstoffbetriebener Motor 119

9.1. Beispiel für Phasen und Komponenten 122
9.2. Darstellung eines Trocknungsvorgangs im System Massenbrüche 126
9.3. Darstellung eines Trocknungsvorgangs im System Massenbrüche 127
9.4. Graphische Visualisierung - Gesetz von Dalton 128

10.1. Physikalische Effekte, bei denen feuchte Luft involviert ist, spielen sowohl in der Natur (Meteorologie) wie auch in der Technik (Kühl- und Kältetechnik) ein große Rolle 132
10.2. Graphische Darstellung von Dampfdrucksituationen bei feuchter Luft 133
10.3. Enthalpie in Abhängigkeit der absoluten Feuchte - Grundform des h-x Diagramms 140
10.4. h,x-Diagramm: Grundsätzlicher Aufbau 142
10.5. Höhenlinien im h,x-Diagramm 143
10.6. h,x-Diagramm: Beispiel (p_0=1 bar) 144
10.7. h,x-Diagramm: Beispiel (p_0=1 bar) mit Randmaßstab für Wasserdosierung 145
10.8. h,x-Diagramm: Anwendungsbeispiele zum Auslesen von Werten und Taupunktsbestimmung . . 147
10.9. Wärmeübertragung ohne Kondensation (links) und mit Kondensation (rechts) im h,x-Diagramm 149
10.10Mischung zweier Luftmengen im h,x-Diagramm (links ohne, rechts mit Kondensation aus dem Nebelgebiet) 151
10.11Zudosierung von Wasser (links) und Verdunstung (rechts) im h,x-Diagramm 153
10.12Prinzip des Aspirationspsychrometers nach Assmann 155
10.13h,x-Diagramm beim Druckniveau 1 bar und 5 bar 157
10.14Beispiel Mischung von Luftmengen (links) / Zudosierung von Wasser (rechts) 158
10.15Beispiel Kühlgrenztemperatur 160

11.1. Siedeverhalten von Dampfmischungen 162
11.2. Zeotrope (links) und azeotrope (rechts) Mischungen 162
11.3. Prinzip der Absorptionskältemaschine bzw. des Kraft-Wärme-Kälte-Verbundes bei Einsatz von Ammoniak als Kältemittel und Wasser als Absorbens 164
11.4. Prinzip des Kalina-Prozesses zur Verstromung von Niedertemperatur-Wärme 165

12.1. Messung der Standardbildungsenthalpie einer Verbindung durch Ermittlung der Reaktionsenthalpien bei der Verbrennung der Verbindung in einem Kalorimeter 169
12.2. Graphische Darstellung des Kirchhoff'schen Gesetzes 170
12.3. Innere Energie und Gleichgewichtszustand 175

13.1. Verbrennungsprozesse sind immer noch Hauptlieferant für Wärme und Arbeit - Traditionelle Holzofenfeuerung (links), moderner Gasbrenner mit Wärmetauscher (Mitte), BHKW auf Basis eines Otto-Motors (rechts) 187
13.2. Visualisierung Energieflüsse zur Berechnung der adiabaten Flammentemperatur 200

13.3. H-T-Diagramm für Heizöl 202
13.4. Diagramm zur Bestimmung der adiabaten Flammentemperatur nach Rosin und Fehling 203
13.5. Lösungsweg mit Diagramm für Beispiel ADIABATE FLAMMENTEMPERATUR - GASFÖRMIGER BRENNSTOFF 205
13.6. Visualisierung Energieflüsse zur Ofenbilanz 206
13.7. Übersicht über die verschiedenen Brennstoffarten 208
13.8. Herstellungswege für regenerative Brennstoffe und deren Verwendungswege, angepasst nach [7, 8] 209
13.9. Graphische Darstellung des Zündvorgangs sowie der Zündgrenzen 210
13.10Dreiecksdiagramm für Zündgrenzen im System O_2, N_2, CH_4 [10] 212
13.11Zündgrenzen für flüssige Brennstoffe [11] 213
13.12Flammengeschwindigkeit unterschiedlicher Brennstoff/Luft-Gemische bei 20°C und graphische Darstellung der Auswirkung auf den Verbrennungsprozess, Geschwindigkeiten vereinfacht nach [12] 213
13.13Rost- (links) und Wirbelschichtfeuerung (rechts) 214
13.14Verbrennungsvorgang bei Feststoffen 215

14.1. Prinzipskizze Metall-Metallion-Elektrode 220
14.2. Prinzipskizze Gas-Elektrode 222
14.3. Prinzipskizze der elektrochemischen Zelle 224

Videotutorials

Manche mehrdimensionalen Zusammenhänge oder Abfolgen von Zustandsänderungen lassen sich in Texten und Diagrammen oft nur schwer beschreiben. Zur Unterstützung des Verständnisses stehen zusätzlich zu den Schaubildern einige Videotutorials zur Verfügung, die begleitend zum Buch verwendet werden können:

Volumen- und Druckhebearbeit:

`https://www.youtube.com/watch?v=oz1etbnQHB4`

Spezifische Wärmekapazitäten

`https://www.youtube.com/watch?v=JtLICbufegQ`

Thermische Zustandsgleichung:

`https://www.youtube.com/watch?v=MA9GTu44YUo`

Kreisprozesse allgemein:

`https://www.youtube.com/watch?v=UYdaUokCAR0`

Otto-/Diesel-Prozess:

`https://www.youtube.com/watch?v=P3yS3wBjyK0`

`https://www.youtube.com/watch?v=3CcWOCc3284`

Dampfkraftprozess:

`https://www.youtube.com/watch?v=JFhAf9R7cgw`

Tabellenverzeichnis

5.1. Viriakoeffizienten B in cm^3/mol [3] . . . 70
5.2. van-der-Waals-Konstanten für ausgewähltre Gase [3] . . . 73

6.1. Änderung von Zustands- und Prozessgrößen in thermodynamisch idealen Geräten . . . 90

13.1. Zündgrenzen für Brennstoff-Luft-Gemsiche (Werte differieren teilweise nach Quelle und Messmethodik) [10, 7] . . . 211
13.2. Grundtypen Flammen [9] . . . 212

14.1. Standard-Elektrodenpotenziale in V [3] . . . 226

A.1. Stoffdaten von Gasen, $c_p/c_v/\kappa$ bei 25°C/ 1 bar . . . 233
A.2. Molare Wärmekapazitäten als integraler Mittelwert $c_{p,m}$ zwischen 0°C und der angegebenen Temperatur . . . 234
A.3. Dichte von Luft in $^{kg}/_{m^3}$ . . . 235
A.4. Spezifische Enthalpie von Luft in $^{kJ}/_{kg}$ . . . 236
A.5. Spezifische Entropie von Luft in $^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$ . . . 237
A.6. Spezifische Wärmekapazität c_p von Luft in $^{kJ}/_{(kg \cdot K)}$ . . . 238
A.7. Dichte von Wasser in $^{kg}/_{m^3}$ . . . 239
A.8. Spezifische Enthalpie von Wasser in $^{kJ}/_{kg}$ . . . 240
A.9. Spezifische Entropie von Wasser in $^{kJ}/_{kg \cdot K}$ . . . 241
A.10. Spezifische Wärmekapazität c_p von Wasser in $^{kJ}/_{kg \cdot K}$ . . . 242
A.12. Wasserdampftafeln . . . 250
A.13. Wasserdampftafeln . . . 251
A.14. Bildungsenthalpien ausgewählter Stoffe . . . 252
A.15. Heiz- und Brennwerte verschiedener Brennstoffe [14]; * Daten von [16], **Daten von [17] . . . 253

Index

überhitzter Dampf, 74

abgeschlossenes System, 13
absolute Feuchte, 135
absolute Temperatur, 20
Absorptionskältemaschine, 163
Adiabate, 47
adiabates System, 13
Akkumulator, 223, 228
Aktivitätskoeffizient, 219
Anergie, 65
Anode, 225
Arbeit, 9
Avogadro-Konstante, 218
azeotropes Gemisch, 162

Batterie, 223, 228
Beladung, 123, 125, 135
Bleiakkumulator, 228
Brennstoff, 187
Brennwert, 188

Carnot-Prozess, 95
chemische Reaktion, 167
chemisches Potenzial, 172
Clausius-Rankine-Prozess, 105–107, 163

Dampf, 74, 131, 134
Dampfanteil, 75
Dampfdruck, 75, 133, 134, 193
Dampfdruckkurve, 75, 136
Deflagration, 210
Detonation, 210
Dichte, 16
Dichte (feuchte Luft), 138
Diesel-Prozess, 101
Dieselprozess, 99
dissipierte Arbeit, 33
Drossel, 89
Druck, 16

elektrochemische Spannungsreihe, 226
elektrochemische Zelle, 223
elektrochemisches Potenzial, 218
Elektrolysezelle, 223
Elektromotorische Kraft, 224
Elementarladung, 218
endotherme Reaktion, 168
Energie, 9–12, 29, 30
Enthalpie, 38, 129, 139
Entropie, 57
Exergie, 65
exotherme Reaktion, 168
Explosion, 209

feuchte Luft, 132
Feuchte, absolut, 135
Feuchte, relative, 134
Feuchtegrad, 136
feuerungstechnischer Wirkungsgrad, 207
Flamme, 212
freie Enthalpie, 176
Fugazität, 219

galvanische Zelle, 223
Gas-Elektrode, 223
Gesamtwirkungsgrad, 120
geschlossener Kreisprozess, 94
geschlossenes System, 13
Gesetz von Dalton, 128
Gibbs'sche Enthalpie, 176

Gleichgewicht, 16

Hauptsatz der Thermodynamik, 17, 29, 55
Heizwert, 188
Hubraum, 101
Hubwerk, 119

ideale Flüssigkeit, 26
Ideale Gasgesetz, 22
innere Energie, 12
instationär, 54
Isobare, 45
Isochore, 44
isochore Zustandsänderung, 44
Isotherme, 46

Joule-Prozess, 97

Kältemaschine, 95, 111
Kalina-Prozess, 163
kalorische Zustandsgleichung, 40
Kaltdampfprozess, 109
Kathode, 225
kinetische Energie, 10
Kirchhoff'sches Gesetz, 170
Komponente, 121
Kompressibilitätskoeffizient, 26
Kompressionsraum, 101
Konzentration, molar, 123
Kraft, 9
Kreisprozess, 93, 163
Kreisprozessmedium, 94
kritischer Punkt, 74, 75

Leistung, 35
Leistungszahl, 111
linkslaufender Kreisprozess, 95
Luftbedarf, 191
Luftverhältnis, 188, 192

Masse, 15
Massenbruch, 122, 125
Metallelektrode, 220, 221
minimale Luftbedarf, 188, 191, 195
minimale Sauerstoffbedarf, 188, 191, 195
Mischung Gas - Dampf, 131
Mischung idealer Gase, 128
Molalität, 124, 219
Molarität, 124
Molenbruch, 122
Molmasse, 125

Nassdampf, 74
Nassdampfgebiet, 74–80
Nennleistung, 120
Nernst-Gleichung, 225, 227
Nutzarbeit, 32
Nutzungsgrad, 117

offener Kreisprozess, 94
Otto-Prozess, 99

Partialdruck, 128, 134
Phase, 121, 131
polytrope Zustandsänderung, 51
potenzielle Energie, 10
Prinzip des kleinsten Zwanges, 180
Prozessgröße, 14
Pumpe, 88, 119

Rauchgas, 192, 195, 207
Rauchgasverlust, 207
Reaktionsgleichung, 167
Realgasfaktor, 69
rechtslaufender Kreisprozess, 93
Redox-Elektrode, 223
relative Feuchte, 134
reversibel, 55
Reversibilität, 55

Sankey-Diagramm, 115
Sattdampf, 74
Satz von Avogadro, 22
Satz von Hess, 169
Sauerstoffbedarf, 191
Schornsteinverlust, 207
Seilinger-Prozess, 103
Siedelinie, 75
Spannungskoeffizient, 26
spezifische Arbeit, 30
spezifische Wärmekapazität, 41, 129

spezifisches Volumen, 14, 16
stationäres System, 13
Stirling-Prozess, 103
System, 13

Taulinie, 75
technische Arbeit, 35
Temperatur, 17
Temperaturmessung, 20
thermische Zustandsgleichung, 21
thermischer Ausdehnungskoeffizient, 26
thermischer Wirkungsgrad, 120
thermisches Gleichgewicht, 17
Tripelpunkt, 19, 76
Turbine, 87, 88

van-der-Waals-Gleichung, 71
Verbrennung, 187
Verbrennungsrechnung, 188, 190
Verdichter, 87
Verdichtungsverhältnis, 103
Verdunstung, 134
Virialgleichung, 69
Virialkoeffizient, 70
Vollbenutzungsstunden, 120
Volllaststunden, 120
Volumenanteil, 123
Volumenarbeit, 30
Vorzeichenkonvention, 29

Wärme, 11
Wärmeübertrager, 85
Wärmekapazität, 41
Wärmekraftmaschine, 93, 163
Wärmepumpe, 95, 111
Wärmestrom, 35
Wärmetönung, 168
Wirkungsgrad, 117
Wirkungsgrad, feuerungstechnischer, 207

Zündgrenze, 212
Zündung, 209, 210
zeotropes Gemisch, 162
Zustandsgröße, 14