

# THERMODYNAMIK I

**Prof. Dr. Dimos Poulidakos**



# Thermodynamik I

## Inhaltsverzeichnis

### **Kapitel 1 Konzepte und Definitionen**

1.1	Begriff der Materie	1
1.2	Molekülmasse	2
1.3	Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Molekularbewegung	4
1.4	Molekulare Erklärung der Aggregatzustände	6
1.5	Phasenübergänge	7
1.6	Aggregatzustände und Phasenübergänge am Beispiel Wasser	8
1.7	Der Begriff des thermodynamischen Systems	9
1.8	Der thermodynamische Zustand und die Zustandsgrößen	12
1.9	Definitionen: Dichte, spezifisches Volumen, Druck, Temperatur	14
1.10	Thermometer und Temperaturskalen	17
1.11	Bibliographie	20

### **Kapitel 2 Der erste Hauptsatz, der Begriff der Energie und Anwendungen für geschlossene Systeme**

2.1	Der Energiebegriff	21
2.2	Mechanische Energie	22
2.3	Energie eines Systems - Erster Hauptsatz	30
2.4	Wärmeübertragung	32
2.5	Leistungsbilanz	42
2.6	Energieanalyse von Kreisprozessen	46

### **Kapitel 3 Eigenschaften reiner kompressibler Substanzen, Quasistatische Zustandsänderungen**

3.1	Das Zustandsprinzip für einfache Systeme	50
3.2	Die $p, v, T$ – Beziehung	50
3.3	Thermodynamische Zustandsdaten	57
3.4	Die $p$ - $v$ - $T$ Beziehung für Gase	69
3.5	Das Modell idealer Gase	74
3.6	Zustandsgleichungen realer Gase	79

### **Kapitel 4 Elemente der kinetischen Gastheorie**

4.1	Molekülmasse	85
4.2	Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Molekularbewegung	86
4.3	Thermische Energie	88
4.4	Temperatur	89
4.5	Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten der Moleküle	90
4.6	Druck	96
4.7	Innere Energie	100

## **Kapitel 5 Der erste Hauptsatz in offenen Systemen – Energieanalyse in einem Kontrollvolumen**

5.1 Die Massenstrom-Bilanz (Massenerhaltung)	104
5.2 Die Energiestrom-Bilanz (Energieerhaltung)	107
5.3 Die Arbeit am System (Kontrollvolumen)	108
5.4 Anwendungen	111

## **Kapitel 6 Der zweite Hauptsatz – Der Begriff der Entropie**

6.1 Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes	118
6.2 Formulierungen des zweiten Hauptsatzes	120
6.3 Reversible und irreversible Prozesse	122
6.4 Energiebilanz des irreversiblen Prozesses	123
6.5 Der Kreisprozess nach Carnot	126
6.6 Die Kelvin-Temperatur-Skala	131
6.7 Maximale Wirkungsgrade von Kreisprozessen	133
6.8 Die Clausius-Ungleichung und der Entropiebegriff	136
6.9 Definition der Entropiedifferenz	140
6.10 Entropie einer reinen einfachen Substanz	141
6.11 Entropiebilanz für geschlossene Systeme	151
6.12 Entropiebilanz für offene Systeme	162
6.13 Isentrope Prozesse	164

## **Kapitel 7 Nutzbarkeit der Energie – Exergie**

7.1 Definitionen und Begriffe	174
7.2 Exergiebilanz für geschlossene Systeme	180
7.3 Exergiebilanz für offene Systeme	183
7.4 Der Exergetische Wirkungsgrad (2nd Law Efficiency)	187

## **Kapitel 8 Thermodynamische Beziehungen für einfache, kompressible Substanzen**

8.1 Thermodynamische Differentiale	191
8.2 Die Maxwell'schen Gleichungen	195
8.3 Die Thermodynamischen Potentiale und ihre Bedeutung	199
8.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung	204
8.5 Beziehungen für einphasige Systeme	206
8.6 Weitere nützliche thermodynamische Beziehungen	210
8.7 Bestimmung von Tabellenwerten durch Integration, Verwendung von p-v-T-Daten und spezifischen Wärmen	213

# Kapitel 1: Definitionen und molekulare Grundlagen

## 1.1. Begriff der Materie

Das Wort Thermodynamik stammt aus dem griechischen „thermotis“ = Wärme und „dynamis“ = Kraft. Die Thermodynamik als Wissenschaft hat ihren Ursprung im Bestreben, das Wesen der Wärme zu verstehen sowie die Prozesse und Maschinen, die Wärme in mechanische Arbeit umwandeln können zu beschreiben und zu optimieren. Von besonderer Bedeutung ist die Frage nach der Menge der mechanischen Arbeit, die aus einer bestimmten Wärmemenge gewonnen werden kann. Die Bedeutung der Thermodynamik ist also im Zusammenhang mit der Wärme-Kraft-Maschine zu sehen. Sie hat immensen Einfluss auf unser heutiges Leben.

Die Thermodynamik baut auf einem Materiebegriff auf. Im Temperaturbereich, in dem sich die Prozesse bewegen, die von der technischen Thermodynamik behandelt werden, liegt die Materie in Form von Atomen vor, die in der Regel ausserdem chemische Bindungen eingehen und somit Moleküle bilden. Ausnahmen bilden die Edelgase, die nur sehr schwer chemische Verbindungen bilden und daher als einatomige Gase vorkommen. Bezieht man einatomige Moleküle in den Molekülbegriff ein, so sind es stets Moleküle, die die Phänomene und makroskopischen Effekte hervorbringen, die in der technischen Thermodynamik behandelt werden. Sie werden als unveränderlich angenommen, d.h. chemische Reaktionen werden ausgeklammert. Die Einbeziehung chemischer Reaktionen führt zur chemischen Thermodynamik, einem separaten Fach.

Der Begriff des Atoms ( $\alpha\tau\omicron\mu\omicron$  = unteilbar) wurde ursprünglich von Demokritus

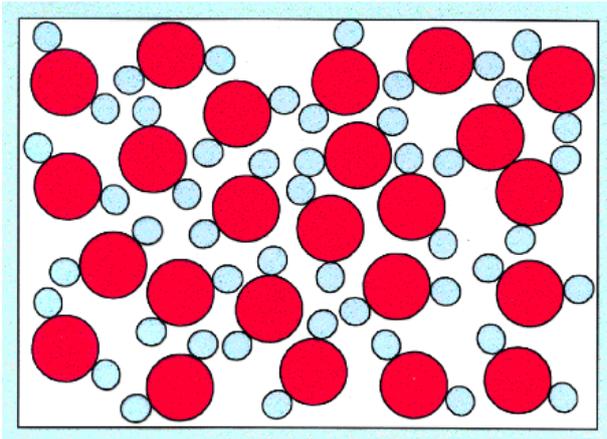


Abb. 1.1: Wasser in  $10^8$ facher Vergrößerung

vorgeschlagen. Er stellte sich vor, dass Materie aus kleinsten Teilchen aufgebaut ist, die nicht mehr weiter zerlegt werden können und die charakteristischen Eigenschaften der betreffenden Materieform tragen. Heute wissen wir, dass der Atombegriff nach Demokritus dem modernen Begriff des Moleküls entspricht, welches seinerseits aus Atomen (= Bausteine der Elemente) aufgebaut ist. Die moderne Physik hat schliesslich gezeigt, dass auch

Atome weiter in Elementarteilchen (Protonen, Neutronen, Elektronen etc.) zusammengesetzt ist.

Für die Thermodynamik können wir im Sinne von Demokritus die Materie als Ansammlung von Teilchen betrachten. Diese Teilchen können Atome sein

(eiatomige Edelgase, wie z.B. He) oder mehratomige Moleküle (z.B. Wasser = H<sub>2</sub>O).

Zur Illustration der molekularen Natur der Materie stellen wir eine mit Wasser gefüllte Glaskugel mit einem Durchmesser von 12 cm vor. Bei der Betrachtung sehen wir darin nur eine homogene durchsichtige Flüssigkeit, eben Wasser. Vergrössern wir diese Kugel um einen Faktor 10<sup>8</sup> auf den Durchmesser der Erde (12'000 km), so sehen wir darin die in Fig. 1.1 gezeigte Struktur mit Teilchen von 1 – 2 cm Ausdehnung. Die grossen Kugeln stellen dabei Sauerstoff-Atome dar, bei den kleineren handelt es sich um Wasserstoff. Zwischen ihnen besteht eine feste chemische Bindung. Jede dieser Atomgruppen stellt ein Wassermolekül dar. Die Ausdehnung eines solchen Teilchens ist von der Grössenordnung von 1 Angström (10<sup>-10</sup> m resp. 0.1 nm).

Materie kann in unterschiedlichen Aggregatzuständen auftreten. Im Rahmen der technischen Thermodynamik sind dabei hauptsächlich die Zustände **gasförmig**, **flüssig** und **fest** von Bedeutung. Flüssigkeiten und Gase haben die Fähigkeit zu fließen und widerstehen Deformation nicht, obgleich sie Viskosität haben. Sie können ihre Form verändern. Formveränderungen werden bereits von beliebig kleinen Kraftwirkungen hervorgerufen und können nach Wegfall der Kraftwirkung weiter bestehen. Anders als Flüssigkeiten besetzen Gase jedoch kein festgelegtes Volumen, daher dehnen sie sich aus und sind bestrebt, ein zur Verfügung stehendes Volumen vollständig und gleichmässig auszufüllen. Eine **Flüssigkeit** ist nicht in der Lage, ein beliebiges Volumen vollständig und gleichmässig auszufüllen. Sie ist, wie wir sehen werden, ein Spezialfall eines Gases. Die Kräfte für die Veränderung der Form bleiben vergleichbar mit denen, die bei Gasen aufgewendet werden müssen, die Veränderung des Volumens hingegen erfordert sehr viel höhere Kräfte. Bei einem **Festkörper** führt eine Kraftwirkung zwar auch zu einer Veränderung von Form und Volumen, diese ist jedoch zunächst elastisch, d.h. der Körper nimmt nach Wegfall der Kraftwirkung seine anfängliche Form und Grösse wieder an, d.h. er widersteht der Deformation. Erst ab einer bestimmten Stärke der Kraftwirkung, die im Verhältnis zu Gasen und Flüssigkeiten gross ist, kommt es zu einer plastischen, d.h. bleibenden Verformung.

Bei Erwärmung oder Abkühlung findet ein Übergang zwischen diesen Aggregatzuständen statt. Die beschriebenen Eigenschaften von Körpern unterschiedlichen Aggregatzustandes haben ihre Ursachen in der molekularen Struktur und den Wechselwirkungen der Moleküle untereinander.

## 1.2. Molekülmasse

Eine der grundlegendsten Eigenschaften der Moleküle ist ihre Masse. Sie ist die Summe der Massen der Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist (es ist klar, dass bei der Bildung von Molekülen, ähnlich wie bei der Bildung von Atomkernen, Energie freigesetzt wird, was über die Beziehung  $E = m \cdot c^2$  zu einem

Massendefekt führt, so dass strenggenommen die Moleküle weniger Masse aufweisen, als die Atome aus denen sie bestehen zusammengenommen. Bei der chemischen Bindung ist dieser Masseneffekt jedoch extrem klein und somit vernachlässigbar). Die Atommassen sind bekannt und lassen sich z.B. aus dem Periodensystem der Elemente entnehmen. Meist werden relative Massenzahlen angegeben. Bezugspunkt ist die Masse des Kohlenstoffatoms, dessen Massenzahl auf 12 festgelegt wurde. Die Masse des Kohlenstoffatoms beträgt  $1,992646 \cdot 10^{-26}$  kg, so dass eine relative Atommasse  $1,6605388 \cdot 10^{-27}$  kg entspricht. Die relative Molekülmasse ist die Summe der Massenzahlen der beteiligten Atome und wird auch molare Masse oder Molmasse genannt. Ein Mol einer bestimmten Substanz ist als diejenige Menge definiert, deren Masse in Gramm einen Zahlenwert aufweist, der gleich der relativen Molekülmasse ist. Ein Mol (mol) Kohlenstoff sind demnach 12 g dieses Elements, ein Mol Kohlendioxid ca. 44 g, ein Mol Wasser ca. 18 g usw. Analog ist das Kilomol (kmol) auf der Basis der Masse in Kilogramm definiert.

Ausgehend von der Definition der molaren Masse wird sofort klar, dass ein Mol bzw. ein Kilomol einer bestimmten Substanz stets die gleiche Anzahl von Molekülen enthält, unabhängig davon, welche Substanz wir vor uns haben. Die Anzahl ist gleich dem Kehrwert der Masse, die der relativen Atommasse entspricht, und wird Avogadro-Konstante oder Avogadro-Zahl genannt:

$$N_A = 6,02214179 \cdot 10^{26} \text{ 1/kmol} = 6,02214179 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \quad (1.1)$$

Um zu ermitteln, wie viele Moleküle in einer vorgegebenen Menge einer bestimmten Substanz enthalten sind, benötigt man die Molmasse  $M$ . Für eine Masse  $m$  erhält man die Anzahl der Moleküle zu:

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A \quad (1.2)$$

An dieser Stelle kann die erste elementare Zustandsgrösse eingeführt werden: die Dichte. Die Anzahl der in einem bestimmten Volumen vorhandenen Moleküle, bezogen auf das Volumen selbst, wird als Moleküldichte bezeichnet:

$$n = \frac{m}{M} \cdot N_A \cdot \frac{1}{V} \quad (1.3)$$

Sie hat die Masseinheit  $1/m^3$ . Die Dichte selbst ist die auf das Volumen bezogene Masse definiert und hat die Masseinheit  $kg/m^3$ . Die reziproke Grösse heisst spezifisches Volumen und hat die Masseinheit  $m^3/kg$ :

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ bzw. } v = \frac{V}{m} \quad (1.4)$$

In Gl. (1.3) kann die Masse  $m$  und das Volumen  $V$  demzufolge durch die Dichte ersetzt werden, wodurch der Zusammenhang zwischen Moleküldichte und "Massen"-Dichte erhalten wird:

$$n = \frac{\rho}{M} \cdot N_A \quad (1.5)$$

Später wird nochmals auf die Dichte als Zustandsgrösse eingegangen werden.

### 1.3. Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Molekularbewegung

Moleküle befinden sich, unabhängig vom Aggregatzustand der betrachteten Materie, in ständiger Bewegung. Diese Bewegung ist fundamental und unabhängig von der Bewegung des betrachteten Körpers insgesamt. Jedes einzelne Molekül hat zu jedem Zeitpunkt eine Geschwindigkeit  $\vec{w}_i$  mit den Komponenten  $w_{x,i}$ ,  $w_{y,i}$  und  $w_{z,i}$  in jeder der drei Koordinatenrichtungen. Die Bewegung ist ungeordnet und von stochastischer Natur, da ständig Wechselwirkungen mit anderen Molekülen stattfinden, bei denen sich Richtung und Betrag der Geschwindigkeit ändern. Der mittlere Geschwindigkeitsvektor eines grossen Ensembles von Molekülen, d.h. einer makroskopischen Ansammlung von Materie ist in sehr guter Näherung Null, wenn die Geschwindigkeiten  $\vec{w}_i$  auf ein Koordinatensystem bezogen sind, in dem der betrachtete Körper sich in seiner Gesamtheit in Ruhe befindet:

$$\sum_{i=1}^N \vec{w}_i \cong \vec{0} \quad (1.6)$$

Die Näherung ist umso genauer, je grösser die Anzahl  $N$  der beteiligten Moleküle ist. Wenn  $N$  klein ist, z.B. im Fall mikroskopisch kleiner Partikel oder Tröpfchen, kann die Abweichung von  $N$  so gross werden, dass eine stochastische Bewegung des Teilchens insgesamt beobachtet werden kann. Dies ist die bekannte Brown'sche Molekularbewegung, die später noch näher betrachtet wird.

Durch die von Null verschiedene Geschwindigkeit verfügt jedes einzelne Molekül über kinetische Energie. Parallel zu dieser Translationsbewegung können mehratomige Moleküle auch eine Rotationsbewegung ausführen. Bei der Translation verschiebt sich das Molekül als Ganzes im Raum, sein die Koordinaten seines Schwerpunkts ändern sich. Bei der Rotationsbewegung kreisen sich die Positionen der Atome um den Schwerpunkt des Moleküls, ohne dabei zur Translationsbewegung beizutragen. Hinzu kommt ferner, dass die Atome im Molekül um ihre Gleichgewichtsposition schwingen können. Sowohl die Rotationsbewegung als auch molekulare Schwingungen verkörpern ebenfalls kinetische Energie, die zu der in der Translationsbewegung vorhandenen hinzukommt.

Die gesamte, der stochastischen Bewegung der Moleküle enthaltene kinetische Energie nennen wir *thermische Energie*. Ohne im Moment näher auf den Begriff der Temperatur einzugehen, wird festgestellt, dass die stochastische Bewegung mit wachsender Temperatur stärker und mit abnehmender Temperatur schwächer wird.

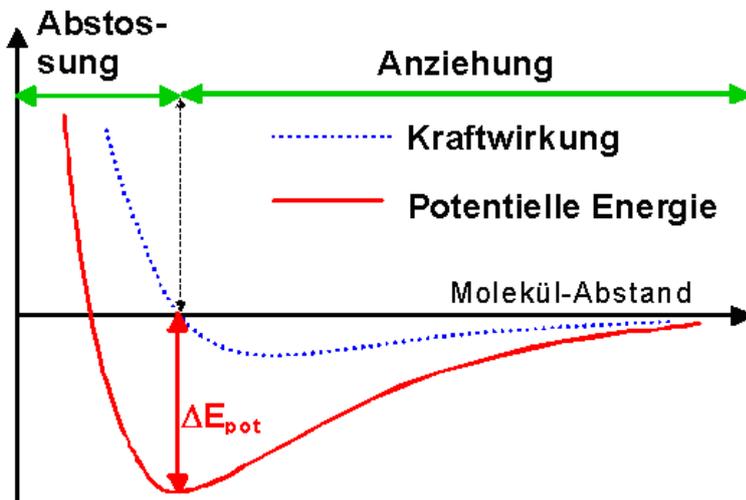


Abb. 1.2: Kraftwirkung zwischen sich annähernden Molekülen und daraus resultierende potentielle Energie

Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind elektrodynamischer Natur. Wenn sich zwei Moleküle nahe genug beieinander befinden, treten aufgrund der inhomogenen Verteilung der elektrischen Ladungen im Molekül bzw. im Atom (Elektronenhülle negativ - Kern positiv) elektrostatische Kraftwirkungen auf, die mit Verringerung des Abstands stärker werden (Abb. 1.2). Dabei kommt es zuerst zu einer Anziehung der

Moleküle, mit weiterer Verringerung des Abstands dann zu einer Abstossung.

Das elektrostatische Feld, welches die Kraftwirkung zwischen den Molekülen verursacht, ist ein Potentialfeld. Bei Annäherung zweier Moleküle wird durch die Anziehung potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt, Das Potential verringert sich. Bei weiterer Annäherung ändert sich das Vorzeichen der Kraft und das Potential steigt an. Die Kraft ist gleich der Ableitung des Potentials nach dem Abstand zwischen den Molekülen:

$$F = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dr} \quad \text{bzw.} \quad \Delta E_{\text{pot}} = \int_r^{\infty} F \cdot dr \quad (1.7)$$

Somit korrespondiert das Minimum des Potentials mit dem Abstand, auf dem die Kraftwirkung null wird, d.h. mit dem Punkt, wo sich die anziehende und die abstossende Wirkung gegenseitig aufheben.

Je nach dem mittleren Abstand und der mittleren kinetischen Energie der Moleküle können diese Wechselwirkungen verschieden stark ausgeprägt sein und so unterschiedliche makroskopische Eigenschaften des betrachteten Körpers hervorbringen. Die eingangs beschriebenen Aggregatzustände der Materie lassen sich qualitativ mit den Kraftwirkungen zwischen den Molekülen erklären.

## 1.4. Molekulare Erklärung der Aggregatzustände

### Gase

In Gasen ist der mittlere Abstand zwischen den Molekülen gross im Vergleich zu den Abmessungen des einzelnen Moleküls. Die Kraftwechselwirkungen sind daher im Allgemeinen klein. Sie wachsen nur dann an, wenn sich zwei Moleküle im Verlauf ihrer stochastischen Bewegung nahe kommen. Durch die Kraftwirkung kommt es dann zu einer gegenseitigen Ablenkung der Flugbahnen, wobei sich die Geschwindigkeiten und die Bewegungsrichtung ändern. Diese Wechselwirkungen sind auf verhältnismässig kurze Zeiträume beschränkt, über wesentlich längere Zeitintervalle bewegen sich die Moleküle nahezu geradlinig und mit konstanter Geschwindigkeit. Es liegt daher nahe, sich die kurzen Intervalle, während der die Moleküle in Wechselwirkung treten, als Kollisionen massebehafteter, elastischer Partikel vorzustellen. Die vereinfachte Vorstellung, bei der die Moleküle sich unabhängig voneinander ohne gegenseitige Kraftwirkungen bewegen und nur durch elastische Stösse Impuls und Energie austauschen, führt zum Modell des *Idealen Gases*. In der Tat verhalten sich alle Gase bei geringer Dichte in sehr guter Näherung wie ideale Gase. Einatomige Gase, also alle Edelgase, bilden einen Spezialfall des idealen Gases. In ihrem Fall liegt die thermische Energie ausschliesslich in Form der kinetischen Energie der Translationsbewegung vor. Rotation und molekulare Schwingungen können bei einatomigen Gasen keine Rolle spielen. Ein ideales Gas dieser Art wird *Perfektes Gas* genannt.

In der Realität gehen die Kraftwirkungen zwischen den Molekülen bei Vergrösserung der Distanzen nie ganz gegen Null. Wenn die Dichte eines Gases erhöht wird, dann beginnen die Kraftwirkungen die makroskopischen Eigenschaften des Gases zu beeinflussen. Man spricht dann von einem *Realen Gas*. Alle Gase sind grundsätzlich Reale Gase, die Vorstellungen vom Idealen bzw. Perfekten Gas stellen Näherungen dar.

### Flüssigkeiten

Flüssigkeiten sind strenggenommen reale Gase, bei denen die Moleküle so dicht benachbart sind, dass der Abstand zwischen ihnen der räumlichen Ausdehnung der einzelnen Moleküle sehr nahe kommt. Der Abstand liegt in der Nähe des Minimums des Kraftpotentials (Abb. 1.2), das die elektrodynamischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen beschreibt, bzw. nahe dem Punkt wo sich anziehende und abstossende Kräfte etwa kompensieren. Dennoch sind die Moleküle beweglich, sie können die Position zueinander verändern. Die Flüssigkeit bleibt leicht deformierbar, wie schon in Abschnitt 1 beschrieben.

## Festkörper

Während in flüssiger Materie die Moleküle zwar zusammenhaften, aber untereinander frei beweglich sind, nehmen sie in einem Festkörper feste Relativpositionen zueinander ein. Dabei entstehen regelmässige Strukturen, sogenannte Kristallgitter. Die Moleküle sind an ihre Gitterplätze gebunden und nicht mehr frei beweglich. Die intermolekularen Kraftwirkungen sind bestrebt, Moleküle auf ihren angestammten Gitterplatz zurückzubefördern, sobald sie sich von diesem entfernen. Durch die Wechselwirkung der intermolekularen Kräfte und der Trägheit der Moleküle kommen schwingfähige Systeme zustande. Jedes Molekül führt Schwingungen um seine Ruhelage aus, die die thermische Molekularbewegung und somit die thermische Energie des Festkörpers darstellt.

Amorphe, also nichtkristalline Festkörper stellen einen Sonderfall dar. Hierbei handelt es sich um Flüssigkeiten, deren Zähigkeit so hoch ist, dass sie sich einer Deformation so stark entgegensetzen, dass sie sich praktisch wie Festkörper verhalten.

### 1.5. Phasenübergänge

Die Veränderung des Aggregatzustandes wird als Phasenübergang bezeichnet. Es sind Übergänge vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand und zurück, vom flüssigen in den festen und direkt vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand möglich. Die einzelnen Phasenübergänge haben unterschiedliche Namen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Tab. 1.1 Bezeichnung der einzelnen Phasenübergänge

von	nach	fest	flüssig	gasförmig
fest		-	<b>Schmelzen</b>	<b>Sublimation</b>
flüssig		<b>Erstarrung</b>	-	<b>Verdampfung</b>
gasförmig		<b>Resublimation</b>	<b>Kondensation</b>	-

Bei der Abkühlung eines Gases kann es zum Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand kommen. Dabei verringert sich der Abstand der Moleküle, wobei gemäss Abb. 1.2 potentielle Energie in kinetische umgewandelt wird, die als thermische Energie in Erscheinung tritt und durch Kühlen abgeführt werden muss, damit der Kondensationsvorgang fortschreiten kann. In analoger Weise wird auch bei der Umwandlung gasförmig - fest thermische Energie freigesetzt. Beim Übergang flüssig - fest wird ebenfalls thermische Energie frei, da die Moleküle im Kristallgitter einen energetisch günstigeren Zustand im Kristallgitter einnehmen, als in der Flüssigkeit. Bei den jeweils umgekehrten Prozessen muss jeweils dieselbe thermische Energiemenge aufgebracht werden, um den Festkörper zu schmelzen oder zu sublimieren, bzw., die Flüssigkeit zu verdampfen. Die bei Phasenumwandlungen aufzuwendende thermische Energie wird latente Schmelz-, Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme bezeichnet.

## 1.6. Aggregatzustände und Phasenübergänge am Beispiel Wasser

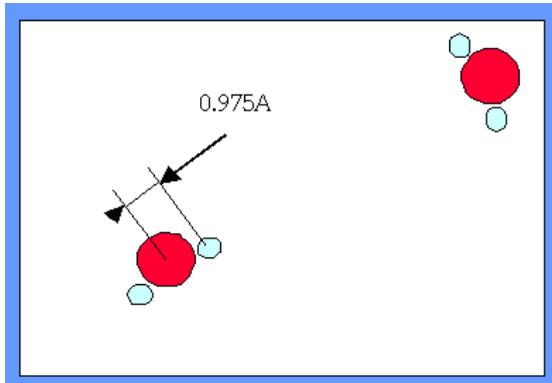


Abb. 1.3 Struktur von Wasserdampf

Betrachten wir als Beispiel Wasserdampf bei einer geringen Dichte (Abb. 1.3). Moleküle bestehend aus je einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bewegen sich stochastisch, wobei ihr mittlerer Abstand grösser ist als die Reichweite der molekularen Kraftwirkungen. Es kommt zu elastischen Stössen, bei denen die Moleküle Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit ändern. In diesem Zustand kann der Wasserdampf annähernd als ideales Gas angesehen werden. Wird die Dichte

erhöht und dem Gas thermische Energie entzogen, dann kommen sich die Moleküle näher und es kommt zur Zusammenballung durch die Wirkung der

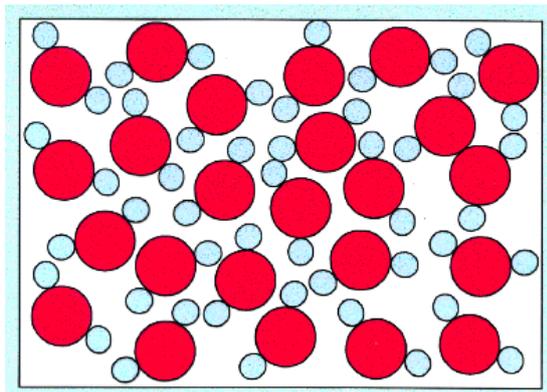


Abb. 1.4 Flüssiges Wasser

molekularen Anziehungskräfte. Es kommt zur Kondensation und es bildet sich flüssiges Wasser (Abb. 1.4). Reduzieren wir nun die Temperatur in unserem Wassertropfen, so wird die Bewegung der Moleküle langsamer, deren mittlere kinetische Energie nimmt ab. Unterhalb einer bestimmten Temperatur können die Moleküle in einer ganz bestimmten Struktur aneinander haften bleiben. Sie können sich dann nicht mehr frei bewegen, sondern ordnen sich dabei in einem ganz bestimmten Muster an, welches man

**Kristall** nennt. Den kristallinen Zustand von Wasser nennt man **Eis**. Die noch

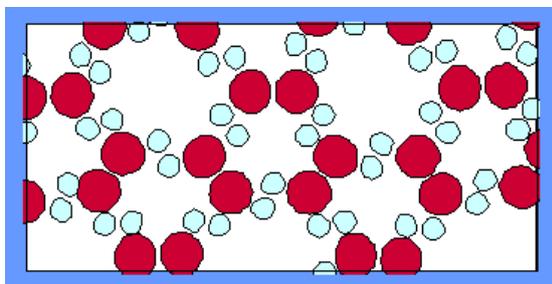


Abb. 1.5 Molekulare Struktur von Eis - Wasser als Feststoff

vorhandene kinetische Energie bewirkt, dass die Moleküle um ihre festen Gitterplätze herum Schwingungen ausführen. Das entsprechende Muster von Eis ist in Abb. 1.5 dargestellt. Alle diese kristallinen Zustände besitzen spezielle Symmetrieeigenschaften. Eis gehört zur Gruppe der hexagonalen Symmetrie.

Die Kristallstruktur wird durch die Anordnung der Elektronen im Molekül

bestimmt. Im Wassermolekül bilden deshalb die Bindungen zwischen den beiden Wasserstoffatomen und dem Sauerstoffatom einen Winkel von  $109^\circ$ . Bei Eis

entsteht dadurch eine relativ lockere Struktur, die weit entfernt ist von der dichtest möglichen Packung. Das erklärt, warum **die Dichte von Eis geringer ist als diejenige von flüssigem Wasser**. Die meisten Substanzen haben anders als Wasser in kristalliner Form ihre dichteste Packung und dehnen sich beim Schmelzen aus.

Es gibt eine Reihe von formstabilen Stoffen, die keine kristalline Struktur aufweisen. Sie werden als amorph bezeichnet. Glas ist das prominenteste Beispiel für einen amorphen Stoff. Beim Abkühlen einer Glasschmelze kommt es zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Zähigkeit, ohne dass eine Phasenumwandlung stattfindet. Letztlich führt die extrem grosse Viskosität zur Formstabilität des abgekühlten Glases. Die Moleküle sind dabei unregelmässig angeordnet, wie in einer Flüssigkeit. Setzt man einen Glaskörper lange Zeit hohem Druck aus, so fließt das Glas langsam in eine neue Form.

Die Tatsache, dass amorphe Körper im Grunde extrem viskose Flüssigkeiten darstellen, hat zu einer zweiten, moderneren Unterteilung der Aggregatzustände geführt. Man unterteilt hierbei in **gasförmig**, **amorph** und **kristallin** anstelle von gasförmig, flüssig und fest.

## 1.7. Der Begriff des thermodynamischen Systems

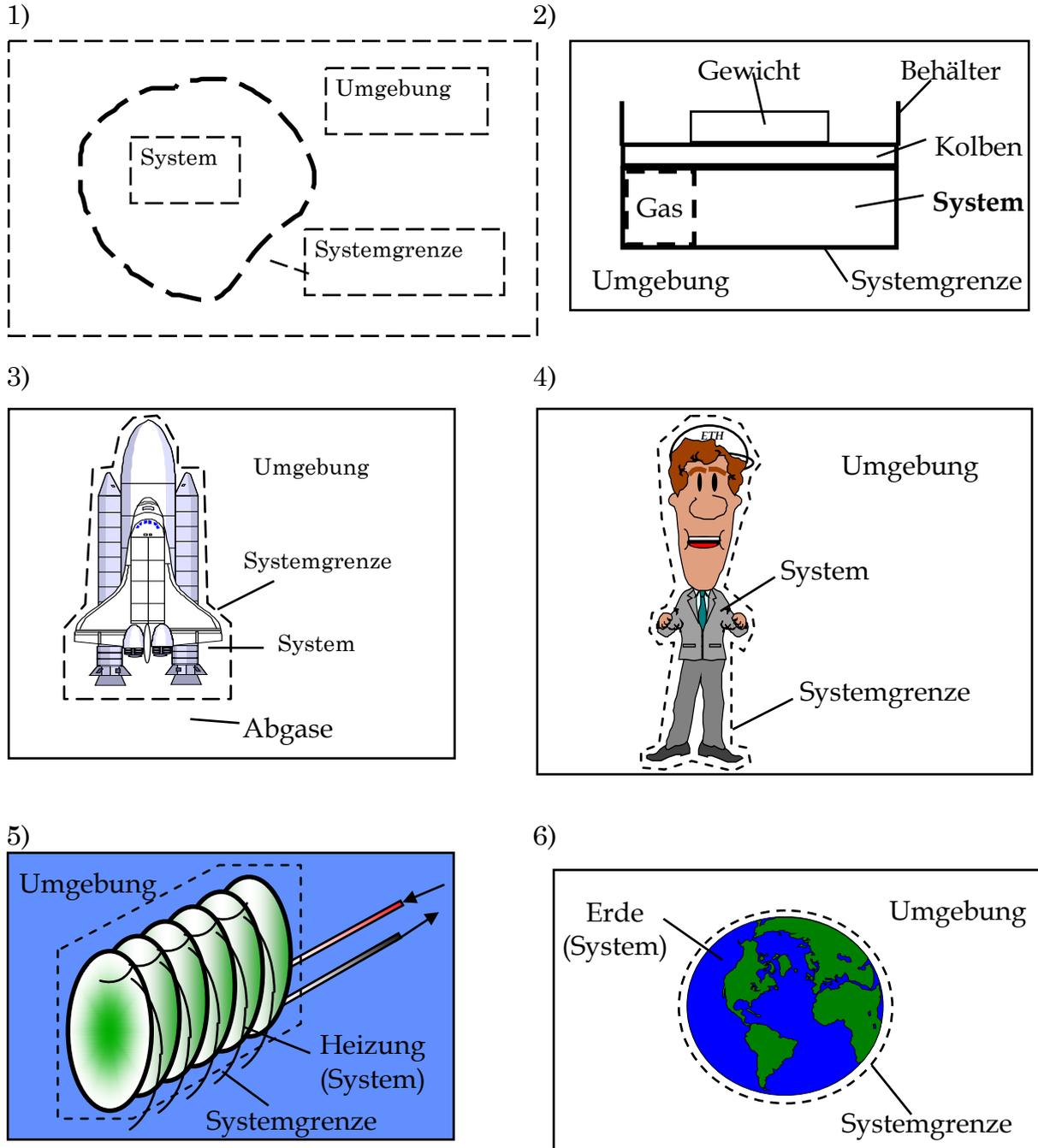
Wir definieren als **thermodynamisches System ein Teilgebiet des Raums mit der zu einem bestimmten Zeitpunkt darin enthaltenen Materie in Form von Molekülen**, für den eine **thermodynamische Untersuchung** durchgeführt wird.

Alles was **ausserhalb** des Systems liegt, nennt man **Umgebung**.

Ein **System** ist von seiner **Umgebung** durch eine gedachte oder eine materielle Begrenzung, die sogenannte **Systemgrenze**, **getrennt**.

Die Systemgrenze muss nicht zeitlich konstant bleiben. Systeme können ihre Grösse und Form verändern, dies ist sogar sehr oft Gegenstand der Betrachtungen.

Abb. 1.6 Beispiele von Systemen:



Alle Wechselwirkungen zwischen System und Umgebung finden über die Systemgrenze statt, welche eine reale oder gedachte geschlossene Fläche darstellt. Es ist deshalb wichtig, dass vor jeder thermodynamischen Analyse diese Systemgrenze definiert wird. Alle Untersuchungen beziehen sich dann auf diese Grenze.

## Arten von Systemen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Arten von Systemen zu definieren und zu unterscheiden, nämlich bezüglich:

- Masse strömt über die Systemgrenze
- Thermische Energie strömt über die Systemgrenze
- physikalisch-chemische Eigenschaften

Vom Standpunkt des **Massenstromes** aus können zwei Systemarten definiert werden:

**a) geschlossene Systeme**, d.h., es fließt kein Massenstrom über die Systemgrenze, in diesem Fall bleibt die Masse des Systems bzw. die Anzahl der im System enthaltenen Moleküle konstant.

**b) offene Systeme**: Es fließen Massenströme über die Systemgrenze.

Vom Standpunkt der **Thermischen Energie** können ebenfalls zwei Systemarten definiert werden:

**a) isolierte Systeme**: Es fließt keine Thermische Energie über die Systemgrenze, ein solches System nennt man **adiabat**.

**b) nicht isolierte Systeme**: Es fließt thermische Energie über die Systemgrenze. Solche Systeme nennt man **diatherm** oder auch **nicht adiabat**. Hier kann der Begriff der **Wärme** eingeführt werden. **Wärme** oder der **Wärmestrom** im physikalischen Sinne ist über eine Systemgrenze hinweg transportierte thermische Energie.

Ferner können Systeme auch in Bezug auf ihre **physikalischen Eigenschaften** (Wärmeleitfähigkeit, mechanische Festigkeit etc.) oder **chemische Zusammensetzung** charakterisiert werden:

**a)** Systeme, bei denen die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung überall (d.h. in jedem Teilvolumen des Systems) gleich sind, nennt man **homogene Systeme**. (Beispiel: Gas, das in einem Kolben eingeschlossen ist).

**b)** Wenn die unter a) genannten Bedingungen nicht erfüllt sind, handelt es sich um ein **heterogenes System** (Beispiel: Gesteinsbrocken wie Granit, der aus verschiedenen kristallisierten Mineralien zusammengesetzt ist).

Grundsätzlich ist jedes System heterogen. Der Begriff des homogenen Systems stellt eine Idealisierung dar, da die Moleküle im System sich in ständiger Bewegung befinden und deshalb nie an unterschiedlichen Orten im System

genau die gleiche Dichte herrschen kann. Die durch die Molekularbewegung hervorgerufenen Dichteschwankungen werden **thermische Dichtefluktuationen** genannt. Man bezeichnet ein System als homogen, wenn die Grösse der Dichteunterschiede diesen thermischen Fluktuationen entspricht.

Das folgende Beispiel (siehe Abb. 1.7) soll zeigen, wie diese Begriffe anzuwenden und zu kombinieren sind:

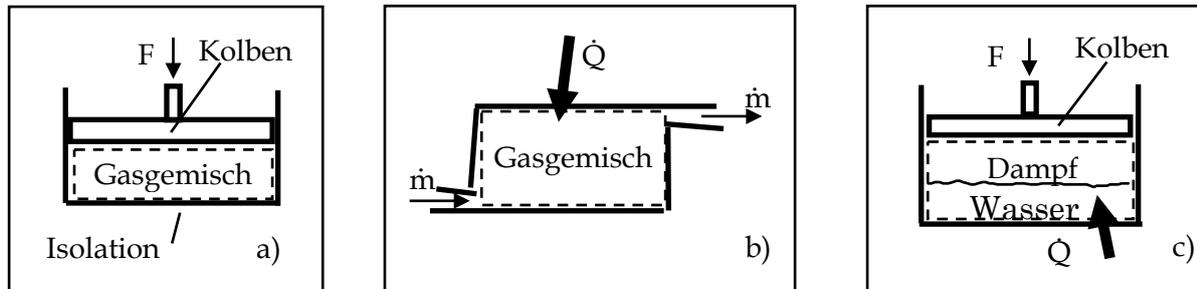


Abb. 1.7 Beispiele für die System-Charakterisierung

- Isolierter Kolben mit Gas gefüllt: geschlossenes (obwohl sich die Systemgrenze verschieben lässt) adiabates und homogenes System.
- Von Gas durchströmter Wärmetauscher: offenes, diathermes und homogenes System.
- Kolben, gefüllt mit einem Wasser-Dampf-Gemisch: geschlossenes, diathermes und heterogenes (wegen der zwei Phasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften) System.

## 1.8. Der thermodynamische Zustand und die Zustandsgrössen

Ein System besitzt eine Reihe von makroskopischen Eigenschaften wie Druck, Temperatur, Masse, Volumen, Energie, anhand derer das Verhalten eines Systems beschrieben werden kann.

Das Wort **thermodynamischer Zustand** bezieht sich auf den Zustand eines Systems, welcher durch seine thermodynamischen Eigenschaften (Zustandsgrössen) vollständig definiert ist.

Insbesondere ist ein thermodynamischer Zustand nicht vom Prozess abhängig, wie er erreicht wurde, d.h. der zwischen zwei Zuständen 1 und 2 zurückgelegte Weg hat keinen Einfluss.

Die thermodynamischen Eigenschaften, die den thermodynamischen Zustand definieren, nennt man **Zustandsgrößen**. Sie sind makroskopisch und quantifizierbar (d.h. messbar) und ebenfalls Prozess unabhängig. (Beispiel: die von einem Flugzeug in einem inhomogenen Strömungsfeld zu leistende Arbeit gegen den Luftwiderstand ist abhängig von der gewählten Route und damit keine Zustandsgrösse).

Beispiele von Zustandsgrößen:

- Druck  $p$  [N/m<sup>2</sup>]
- Temperatur  $T$  [K]
- Volumen  $V$  [m<sup>3</sup>]
- Masse  $m$  [kg]
- Stoffmenge  $n$  [kmol]

Wir unterscheiden zwischen sogenannten **intensiven** und **extensiven Zustandsgrößen**:

**Intensive Zustandsgrößen** ändern ihre Werte bei einer gedachten Teilung eines homogenen Systems nicht. Beispiele dazu sind z.B. Druck und Temperatur.

**Extensive Zustandsgrößen** sind im Wesentlichen an die Stoffmenge gebunden und setzen sich damit additiv aus den entsprechenden Zustandsgrößen der einzelnen Teile des Systems zusammen.

Unter **spezifischen Zustandsgrößen** verstehen wir extensive Zustandsgrößen, welche auf die Masseneinheiten bezogen sind, sie haben damit intensiven Charakter.

Allgemeine Definition:  $x = \frac{X}{m}$  (Beispiel: wenn  $X=V$ , dann  $x = v$  [m<sup>3</sup>/kg])

Die spezifischen Größen werden hier mit Kleinbuchstaben bezeichnet.

Die Zustandsgrößen können sich auch auf die Stoffmenge beziehen, man spricht dann von **molaren Zustandsgrößen**. Die Bezugsgrösse ist dann ein Kilomol.

Die molare Masse ist für jede Substanz eine charakteristische Grösse. Sie bezieht sich immer auf die gleiche Anzahl Moleküle, welche durch die Avogadrosche Zahl bestimmt wird ( $N = 6,022 \cdot 10^{26}$  Teilchen/kmol)

Beispiele für Molmassen:

$$M_{O_2} \cong 32 \text{ kg/kmol} \quad M_{N_2} \cong 28 \text{ kg/kmol}$$

## 1.9. Definitionen: Dichte, spezifisches Volumen, Druck, Temperatur

### a) Dichte

Vom mikroskopischen Standpunkt aus haben wir die Dichte als die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit kennengelernt. Vom makroskopischen Standpunkt aus, der für unsere Betrachtungen massgebend sein soll, kann die lokale Dichte in einem System, in dem die Dichte makroskopisch variiert, wie folgt definiert werden:

$$\rho = \lim_{V \rightarrow V'} \left( \frac{m}{V} \right) \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

wobei  $V'$  das kleinste Volumen darstellt, das für eine makroskopische Betrachtung Sinn macht. Wenn das Volumen  $V'$  zu klein wird, dringen wir in die Struktur der Atome ein, wo wir Atomkerne mit einem Durchmesser von  $10^{-15}$  m und einer Dichte von  $6 \cdot 10^{17}$  kg/m<sup>3</sup> finden und dazwischen sehr viel leeren Raum.

Betrachten wir ein Gas, das bei Atmosphärendruck  $2.5 \cdot 10^{25}$  Teilchen/m<sup>3</sup> enthält und legen wir (willkürlich) fest, dass unser Volumen  $V'$  für eine makroskopische Kontinuumsbetrachtung  $10^6$  Teilchen enthalten soll, finden wir ein minimales Volumen von  $4 \cdot 10^{-20}$  m<sup>3</sup>, was einen Würfel mit  $0.35 \mu\text{m}$  Kantenlänge entspricht

Die Dichte ist eine intensive Zustandsgrösse, welche im allgemeinen Fall vom Ort abhängig ist. Für die Gesamtmasse des Systems gilt:

$$m = \int_V \rho \cdot dV$$

### b) spezifisches Volumen

Das spezifische Volumen ist der reziproke Wert der Dichte und damit auch eine intensive Zustandsgrösse:

$$v = \frac{1}{\rho} \quad \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$$

Ähnlich kann auch das molare Volumen (Molvolumen) definiert werden:

$$\bar{v} = \frac{M}{\rho} = v \cdot M \quad \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right]$$

### c) Druck

Der **Druck** ist die Kraft, die ein komprimiertes Gas pro Flächeneinheit auf eine Gefässwand ausübt. Wie diese Kraft aus der Sicht der Atomhypothese zustande kommt, ist in Abb. 1.8 angedeutet. Diese zeigt einen Zylinder mit einer beweglichen Kolbenplatte.

Die Kreise mit den Pfeilen stellen Moleküle mit ihrer momentanen Bewegungsrichtung dar. Sie stossen sehr oft gegeneinander und gegen die Wände (auch gegen die Kolbenplatte) und ändern dabei ihre Richtung. Jede Richtungsänderung bedeutet auch eine Impulsänderung, welche nach den Newton'schen Gesetzen durch einen Kraftstoss bewirkt werden muss. Für die zahlreichen Impulsänderungen, die an der Kolbenplatte stattfinden muss eine Gegenkraft ausgeübt werden, das ist die Kraft, mit der wir den Kolbenboden nach unten drücken müssen. Bei einem Druck von 1 bar finden in der Grössenordnung  $10^{24}$  Stösse pro  $\text{s}\cdot\text{cm}^2$  statt, wobei die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in der Grössenordnung von 100 m/s liegt.

Natürlich ist diese Kraft **proportional zur Kolbenfläche**. Wenn wir bei einer konstanten Anzahl Moleküle pro Kubikzentimeter (d.h. die Anzahl Stösse pro  $\text{cm}^2$  und sec bleibt konstant) die Kolbenfläche erhöhen, nimmt die Kraft im Verhältnis zur Fläche zu.

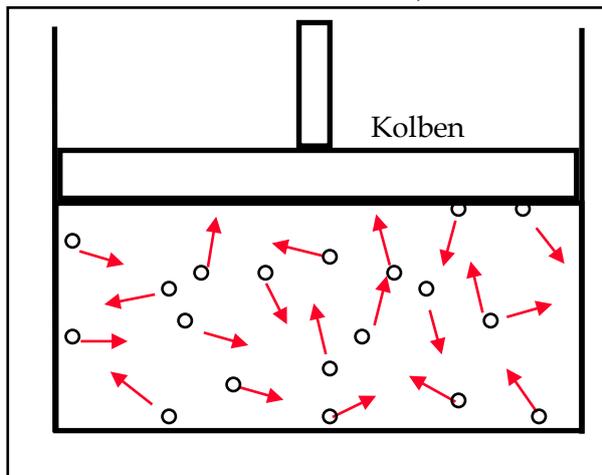


Abb. 1.8: Zylinder mit Kolben

Verdoppeln wir nun die Anzahl der Moleküle im Behälter, (wir verdoppeln also die Dichte) und halten dabei die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle konstant (konstante Temperatur). Dabei verdoppelt sich auch die Anzahl der Stösse auf den Kolbenboden, dabei wird die Druckkraft verdoppelt. Wir können deshalb mit guter Näherung annehmen, dass der **Druck proportional zur Dichte** ist.

Vom mikroskopischen Standpunkt aus betrachtet, ist Druck folglich das Resultat einer riesigen Zahl von Kraftstössen, welche die Moleküle beim Aufprall auf eine Wand ausüben. Für die makroskopische Definition des Druckes betrachten wir eine kleine ebene Fläche ( $A$ ), deren Mitte sich in einem bestimmten Punkt ( $R$ ) eines ruhenden Fluids befindet. Das Fluid übt von der einen Seite eine Normalkraft  $F_{\text{normal}}$  auf diese Fläche aus. Von der anderen Seite wird genau die entgegengesetzte Kraft ausgeübt. Bei einem ruhenden Fluid gibt es sonst keine anderen Kräfte.

Der Druck an diesem Punkt (R) ist dann definiert als:

$$p = \lim_{A \rightarrow A'} \left( \frac{F_{\text{normal}}}{A} \right) \quad \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \text{ oder } [\text{Pa}]$$

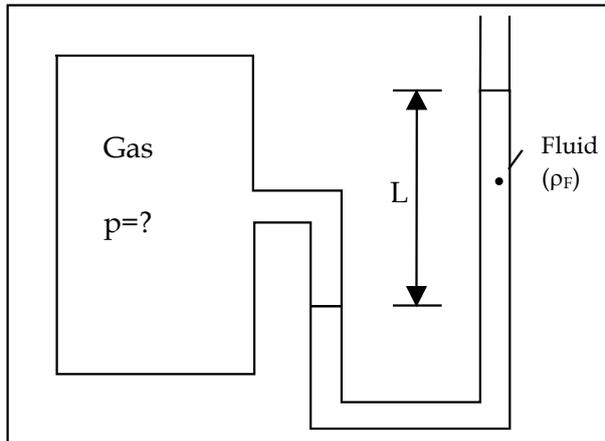


Fig. 1.9: Manometer

wobei  $A'$  die kleinste Fläche darstellt, die für die Kontinuumsbetrachtung sinnvoll ist. Die Einheit Pa heisst "Pascal", benannt nach dem französischen Physiker und Mathematiker **Blaise Pascal** (1623 - 1662),  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$ .

Aus der mikroskopischen Betrachtung lernen wir, dass die Dauer eines Stosses ca.  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  sec beträgt und ein Gas bei Atmosphärendruck ca.  $3.4 \cdot 10^{23}$ .

Stösse pro  $\text{s} \cdot \text{cm}^2$  ausübt. Für eine Kontinuumsbetrachtung müssen gleichzeitig immer eine grosse Anzahl Stösse stattfinden, d.h. die Fläche  $A'$  sollte insgesamt  $10^{14} - 10^{15}$  Stösse pro Sekunde erhalten. Damit erhält die kleinste quadratische Fläche  $A'$  (bei Atmosphärendruck) eine Seitenlänge von  $0.5 \mu\text{m}$ .

Bedingt durch die Schwerkraft (z.B. Erdatmosphäre), andere äussere Kräfte oder in strömenden Fluids ist der Druck im Allgemeinen vom Ort abhängig.

Übliche Druckeinheiten sind:

- Pa, kPa (=  $10^3$  Pa), MPa (=  $10^6$  Pa)
- bar =  $10^5$  Pa
- Atmosphäre = 1.01325 bar

Ein bekannter Apparat für die Druckmessung ist das Manometer (siehe Abb. 1.9). Es misst die Druckdifferenz gegen den Atmosphärendruck

$$p - p_{\text{atm}} = \rho_F \cdot g \cdot L$$

Je nachdem ob  $p$  grösser oder kleiner ist als  $p_{\text{atm}}$ , spricht man vom *Überdruck* resp. *Unterdruck*. (engl.: *gauge pressure* resp. *vacuum pressure*)

Ist das Rohr oben abgeschlossen und befindet sich über dem Flüssigkeitsspiegel ein absolutes Vakuum, misst der Apparat den absoluten Druck. Wir haben dann ein sogenanntes Barometer.

## d) Temperatur und thermisches Gleichgewicht

Die Temperatur eines Systems ist eine intensive Zustandsgrösse. Vom mikroskopischen Standpunkt her haben wir die Temperatur als ein Mass für die kinetische Energie der Teilchen kennen gelernt. Vom makroskopischen Standpunkt her verbinden wird die Temperatur mit den Begriffen für „heiss“ und „kalt“ gemäss unseren Sinnen. Mit Hilfe unserer Sinne können wir Temperaturen vergleichen, d.h. wir können bestimmen welche Körper heisser und welche kälter sind als andere. Für eine absolute Angabe von Temperaturen brauchen wir Thermometer und wir müssen Temperaturskalen definieren.

**Thermisches Gleichgewicht:** Wenn es auch schwierig ist, den Begriff der makroskopischen Temperatur basierend auf Grundgrössen zu definieren, können wir unser Verständnis erweitern über den Begriff der Gleichheit der Temperatur

Zwei Systeme, die ihre Zustände nicht ändern, wenn sie über eine diatherme Wand miteinander in Berührung gebracht werden, sind im **thermischen Gleichgewicht**.

Sobald sich zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht befinden, gibt es zwischen ihnen keinen Wärmeaustausch und sie besitzen die **gleiche Temperatur**.

Daraus lässt sich der **Nullte Hauptsatz der Thermodynamik** herleiten:

Wenn sich zwei Systeme mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht befinden, sind auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

## 1.10. Thermometer und Temperaturskalen

Jeder Körper, der irgendeine Eigenschaft besitzt, die von der Temperatur abhängig ist (Ausdehnung, elektrischer Widerstand etc.), kann als Thermometer benutzt werden. Natürlich ist es vorteilhaft, wenn diese Eigenschaft leicht und genau messbar ist.

Als Temperaturskala bezeichnet man die Beziehung zwischen den Messwerten für die obige temperaturabhängige Eigenschaft und der Temperatur selbst.

Ein bekanntes Beispiel ist die Temperaturmessung über die Ausdehnung eines Flüssigkeitsvolumens mittels einer Glaskapillare. Die Steighöhe der Flüssigkeit in der Kapillare ist ein direktes Mass für die Temperatur.

## a) Gastemperatur-Skala und Kelvin Skala

Für die Definition einer Temperaturskala benötigt man zwei physikalisch wohl definierte Punkte, denen man einen Temperaturwert zuordnet. Im Falle der Kelvinskala ist dies einmal der absolute Nullpunkt. Als zweiten Punkt wählt man gemäss internationaler Vereinbarung den Tripelpunkt des reinen Wassers, welcher leicht und exakt reproduziert werden kann.

Der Tripelpunkt (er wird in einem späteren Kapitel im Detail diskutiert) ist der Gleichgewichtspunkt zwischen Eis, Wasserdampf und flüssigem Wasser. Wir ordnen ihm den Wert **273.16 Kelvin** zu. Mit dieser Definition wird die Temperaturdifferenz zwischen dem Eispunkt (273.15 K, Temperatur des schmelzenden Eises bei  $p = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$ ) und dem Siedepunkt (Gleichgewicht zwischen Dampf und flüssigem Wasser bei  $p = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$ ) genau 100 K und entspricht damit den Temperaturintervallen der **Celsius-Skala** (siehe nächster Abschnitt).

Bestimmung der Temperatur mit dem Gasthermometer: Die Bestimmung des absoluten Nullpunktes der Temperaturskala ist nicht direkt sondern nur durch Extrapolation möglich. Wir benützen dazu das Gasthermometer gemäss Abb. 1.10:

Beim Gasthermometer handelt es sich um ein Manometer, mit dem der temperaturabhängige Gasdruck gemessen wird. Dabei wird das Volumen des Gases konstant gehalten, indem das Niveau im Quecksilberbad mittels des Kolbens entsprechend eingestellt wird.

$p (= \rho_{\text{Hg}} \cdot g \cdot L)$  ist der Gasdruck im Behälter mit konstantem Volumen, welcher im thermischen Gleichgewicht mit einem Bad einer vorgegebenen Temperatur ist. Die Temperaturskala kann nun über eine einfache lineare Beziehung zwischen dem Druck und der Temperatur des Gases definiert werden:

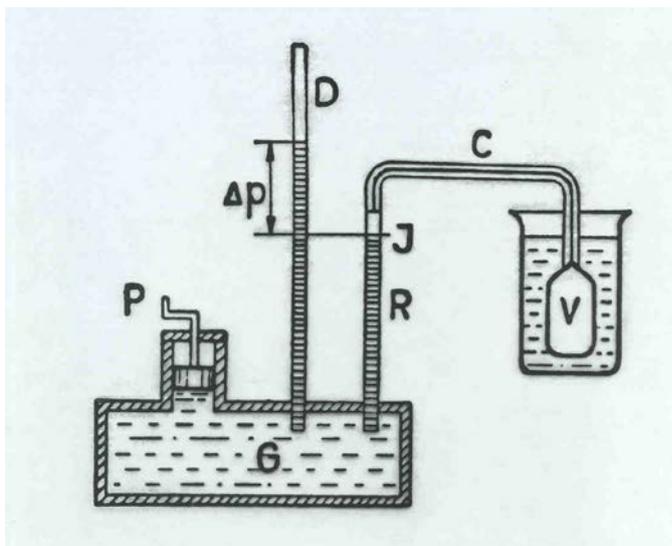


Abb. 1.10: Gasthermometer

$$T = \lambda \cdot p \quad (\lambda \text{ ist eine willkürliche Konstante})$$

Der absolute Temperaturnullpunkt wird damit dem Gasdruck null gleichgesetzt (bei einer endlichen Füllmenge von Gas im Behälter). Vom mikroskopischen Standpunkt her entspricht dies dem Zustand, wo die Moleküle keine kinetische Energie mehr besitzen. Sie sind also vollständig

in Ruhe und führen keine Stösse mit der Wand mehr durch.

Für die Bestimmung des Wertes von  $\lambda$  stellen wir den Gasbehälter in ein Bad mit Tripelpunkt-Bedingungen. In der Wahl des Zahlenwertes für  $T_{tp}$  sind wir grundsätzlich frei. Aus bereits erwähnten Gründen wählen wir den Wert 273,16 K. Es gilt dann:

$$T_{tp} = 273.16 = \lambda \cdot p_{tp} \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{273.16}{p_{tp}}$$

Anmerkung: Historisch gesehen wurde der Wert für  $\lambda$  so bestimmt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Eispunkt und Siedepunkt 100 K beträgt. Der Wert von 273.16 K für den Tripelpunkt ergibt sich als Folge daraus.

Bei der Definition der Gastemperatur-Skala ist zu beachten, dass die Drücke  $p(T)$  und  $p_{tp}$  von der Füllmenge im Behälter des Gasthermometers abhängen. dabei spielen insbesondere anziehende und abstossende Kräfte zwischen den Molekülen eine Rolle. Diese Kräfte treten umso weniger in Erscheinung, je kleiner die Füllmenge, d.h. je grösser der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen ist. Führen wir nun Versuche mit zwei Bädern mit den Temperaturen  $T$  und  $T_{tp}$  durch. Dabei füllen wir den Behälter mit unterschiedlichen Mengen und wählen auch noch verschiedene Gasarten. Das Resultat für das Verhältnis  $p(T)/p_{tp}$  dieser Versuche ist in Abb. 1.11 dargestellt.

Wie man im Abb. 1.11 erkennen kann, wird im Grenzübergang  $p_{tp} \rightarrow 0$  das Verhältnis  $p(T)/p_{tp}$  von der untersuchten Gasart unabhängig. Die oben erwähnten zwischenmolekularen Kräfte verschwinden vollständig. Die genaue Definition der Gastemperatur-Skala lautet demnach:

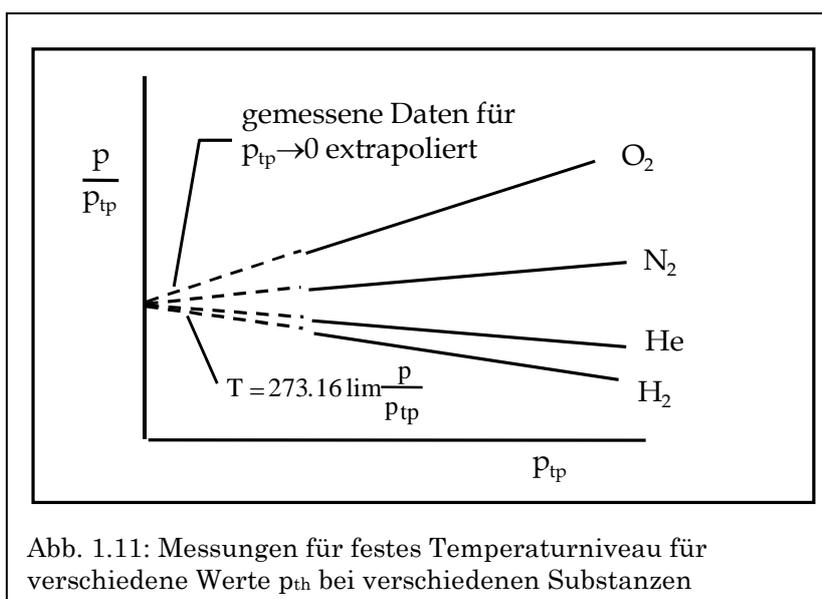


Abb. 1.11: Messungen für festes Temperaturniveau für verschiedene Werte  $p_{th}$  bei verschiedenen Substanzen

$$T = 273.16 \cdot \lim_{p, p_{tp} \rightarrow 0} \left( \frac{p(T)}{p_{tp}} \right)$$

Diese Gleichung ist nun unabhängig von den Eigenschaften eines spezifischen Gases, hängt aber von den Eigenschaften der Gase im Allgemeinen ab. Zum Beispiel verlangen die Messungen von tiefen Temperaturen, dass die als Füllgas benützten Gase nicht

kondensieren. Die tiefste mit dem Gasthermometer messbare Temperatur mit Helium als Füllgas ist ca. 1K.

Aufgrund dieser Beschränkungen ist es wünschenswert eine stoffunabhängige Temperaturskala zu definieren. Diese **thermodynamische Temperaturskala** oder auch **Kelvin-Skala** genannt, kann mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik definiert werden. Dieser zweite Hauptsatz wird in Kapitel 5 eingeführt.

Die Gastemperatur-Skala und die thermodynamische Skala sind im gesamten Anwendungsbereich des Gasthermometers identisch. Deshalb wird das Symbol „K“ (= Grad Kelvin) auch für das Gasthermometer benützt.

### b) andere Temperaturskalen

Die **Celsius-Skala** ist mit den Fixpunkten „Schmelzpunkt des Eises“ (= 0 °C) und „Siedepunkt des Wassers“ (= 100 °C) bei Atmosphärendruck definiert. Die Kelvin-Skala benützt die gleiche Grad-Einteilung. Damit:

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

$$\text{Absoluter Nullpunkt: } 0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tripelpunkt des Wassers } 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Im englischen Sprachraum wird mehr die **Fahrenheit-Skala** benützt. Sie beinhaltet eine um den Faktor 1,8 feinere Gradeinteilung und hat den Nullpunkt gegenüber der Celsius-Skala zu einer tieferen Temperatur verschoben, so dass alle Temperaturen des täglichen Lebens im positiven Bereich liegen.

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \cdot T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$0 \text{ }^{\circ}\text{F} = -17,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Schmelzpunkt} \quad 32 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

$$\text{Siedepunkt} \quad 212 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

Die **Rankine-Skala** benützt dieselbe Gradeinteilung wie die Fahrenheit-Skala, bezieht sich aber analog der Kelvin-Skala auf den absoluten Nullpunkt.

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1,8 \cdot T(\text{K})$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459,67$$

## 1.11. Bibliographie

1. R.P. Feynman, R.B. Leighton und M. Sands, Feynman Vorlesungen über Physik, Band 1, Oldenbourg Verlag München, 1991.

## Kapitel 2 Der Erste Hauptsatz

(Der Begriff der Energie und Anwendung auf geschlossene Systeme)

### 2.1 Der Energiebegriff

Energie ist eine fundamentale Grösse der Physik und damit auch der Thermodynamik. Der Energiebegriff ist an sich eine abstrakte mathematische Idee, welche nichts über die in der Natur auftretenden Prozesse und wirkenden Kräfte aussagt. In der Natur sind - bis heute jedenfalls - keine Prozesse bekannt, in denen Energie erzeugt oder vernichtet wird. Diese phänomenologische Tatsache ist bekannt als das **Prinzip der Energieerhaltung**.

Dieses Prinzip besagt, dass sich für jedes System eine Zahl ermitteln lässt, welche dessen Energieinhalt beschreibt. Ist das System unabhängig, d.h. steht es in keinerlei Wechselwirkung mit einem anderen System, bleibt diese Zahl immer dieselbe, unabhängig von der Art der Prozesse die innerhalb des Systems ablaufen.

Energie kann in verschiedenen Formen auftreten. Die heutige Physik kennt folgende Energiearten:

- Potentielle Energie im Gravitationsfeld
- Kinetische Energie (Bewegung von Masse)
- Wärme (als besondere Form der kinetischen Energie)
- Elektromagnetische Energie (Elektromagnetische Strahlung, Energie von statischen elektrischen und magnetischen Feldern)
- Bindungsenergie in den Atomkernen (starke und schwache Kernwechselwirkung)

Damit können wir in Bezug auf die Energie folgendes festhalten:

- Energie kann innerhalb eines Systems in verschiedenen Formen gespeichert sein.
- Sie kann sich von einer Art in eine andere umwandeln (z.B. für den Apfel der vom Baum fällt: potentielle Energie → kinetische Energie → Wärme)
- Sie kann von einem System auf ein anderes übertragen werden (z.B. die Sonne überträgt Energie in Form von Strahlung auf die Erde).

## 2.2 Mechanische Energie

Da sich der Begriff der Energie in der Thermodynamik als Erweiterung des Energiekonzeptes der Mechanik verstehen lässt, sollen hier zuerst die wichtigsten Begriffe der mechanischen Energie eingeführt werden.

### a) kinetische Energie und Arbeit

Wir betrachten einen Körper im freien Raum, auf den eine Kraft  $\vec{F}$  ausgeübt wird. Die Kraft bewirkt, dass sich der Körper auf einer gekrümmten Bahn bewegen wird. (siehe Fig. 2.1)

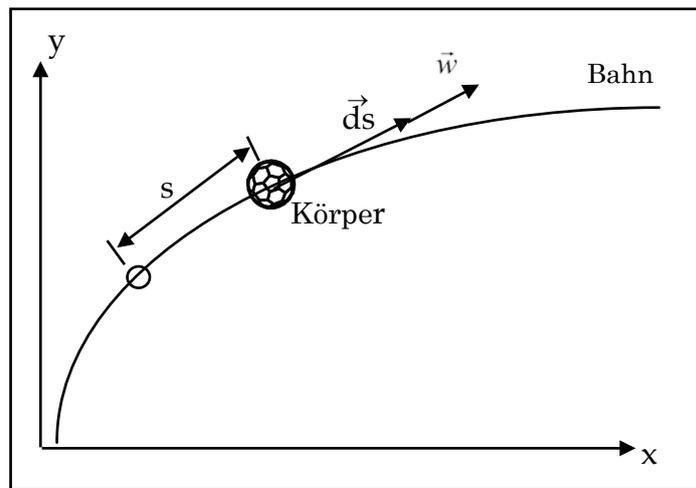


Fig. 2.1: Bewegung eines Körpers

- m: Masse des Körpers
- $\vec{F}$ : angreifende Kraft mit den Komponenten  $[F_s, F_n]$
- $\vec{w}$ : Geschwindigkeit
- s: Länge der gekrümmten Bahn

Im allgemeinen Fall ist die Kraft variabel und damit eine Funktion des zurückgelegten Weges s.

$$\vec{F} = [F_s(s), F_n(s)]$$

Das Newton'sche Prinzip auf diesen Fall angewendet ergibt:

$$F_s = m \cdot \frac{dw}{dt} = m \cdot \frac{dw}{ds} \cdot \frac{ds}{dt} = m \cdot \frac{dw}{ds} \cdot w$$

Wir verfolgen nun diesen Vorgang entlang der Bahn von einem Punkt 1 zu einem Punkt 2, d.h. wir integrieren die Wirkung der Kraft über dieses Wegstück.

$$\int_{s_1}^{s_2} F_s \cdot ds = \int_{w(s_1)}^{w(s_2)} m \cdot w \cdot dw = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (w_2^2 - w_1^2)$$

Die linke Seite der Gleichung kennen wir als die entlang des Weges geleistete Arbeit:

$$W_{1,2} = \int_{s_1}^{s_2} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \int_{s_1}^{s_2} F_s \cdot ds$$

Die Grösse:

$$KE = \frac{1}{2} \cdot m \cdot w^2$$

nennen wir die kinetische Energie.

Die rechte Seite der Gleichung beschreibt somit die Änderung der kinetischen Energie auf dem Wegstück 1,2

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot (w_2^2 - w_1^2) = \Delta(KE)$$

Wir finden also die geleistete Arbeit wieder in Form von kinetischer Energie vor.

Die kinetische Energie ist eine **Zustandsgrösse**, welche durch die jeweiligen Geschwindigkeiten in den Endpunkten eindeutig definiert ist. Sie ist eine extensive Variable (proportional zur Masse).

Die geleistete Arbeit hingegen ist keine Zustandsgrösse, d.h. einem Punkt kann nicht eine spezifische Arbeit zugeordnet werden, um diesen zu erreichen. Sie hängt im Allgemeinen vom Weg ab über den ein Punkt erreicht wird.

$$W_{12} \neq W_2 - W_1$$

## b) potentielle Energie und Arbeit

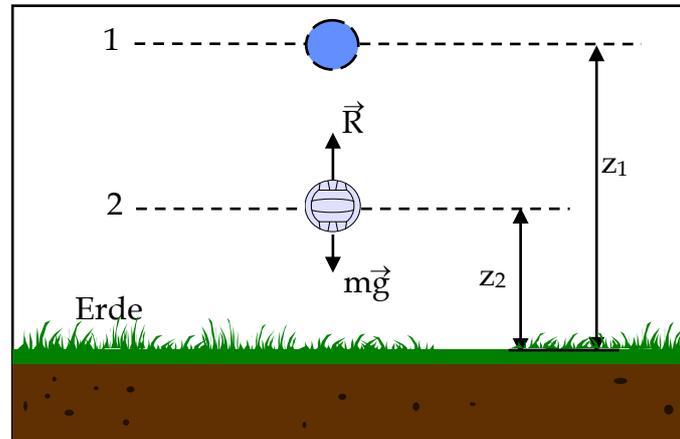


Fig. 2.2: Potentielle Energie eines Balles

Wir betrachten nun einen Körper im Gravitationsfeld der Erde, welcher sich ursprünglich mit einer Geschwindigkeit  $w_1$  auf dem Niveau 1 befindet. (siehe Fig. 2.2) Durch die wirkende Schwerkraft wird der Körper nach unten beschleunigt, wobei gleichzeitig durch die Luft eine Reibungskraft  $R$  ausgeübt wird, welche geschwindigkeits- und damit ortsabhängig ist. Die Integration der Kraftwirkung vom Niveau 1 bis zum Niveau 2 ergibt (positive  $z$ -Koordinate nach unten):

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot (w_2^2 - w_1^2) = \int_1^2 (mg - R(z)) \cdot dz = m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) - \int_1^2 R(z) \cdot dz$$

Die linke Seite der Gleichung stellt wiederum die Änderung der kinetischen Energie dar. Auf der rechten Seite finden wir als ersten Term die Änderung der potentiellen Energie im Gravitationsfeld der Erde:

$$\Delta(PE) = mg \cdot (z_2 - z_1)$$

Der zweite Term stellt die Reibungsarbeit der Luft dar. Die obige Bilanzgleichung lässt sich damit schreiben als:

$$\Delta(PE) = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (w_2^2 - w_1^2) + \int_1^2 R(z) \cdot dz$$

Die potentielle Energie wird also umgewandelt in kinetische Energie des Körpers und Reibungsarbeit (Erwärmung der Luft und des Körpers).

Auch die potentielle Energie ist eine **extensive Zustandsgrösse**. Bei den für den Maschinenbauer interessanten thermodynamischen Vorgängen sind die

auftretenden Höhendifferenzen ( $z_1 - z_2$ ) in der Regel klein und die potentielle Energie kann vernachlässigt werden

Treten keine Reibungskräfte auf ( $R = 0$ ), ist die Änderung der kinetischen Energie gleich der Änderung der potentiellen Energie. Damit bleibt die Summe von kinetischer und potentieller Energie konstant.

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot w_2^2 + m \cdot g \cdot z_2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot w_1^2 + m \cdot g \cdot z_1$$

### c) Thermodynamische Definition der Arbeit

In der Mechanik ist die Arbeit definiert als die Kraftwirkung auf einen Körper integriert über eine Wegstrecke.

$$W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

In der Thermodynamik wird auch Arbeit geleistet, z.B. wenn ein Gas komprimiert wird oder bei der Dehnung eines Flüssigkeitsfilms. Wir brauchen also eine allgemeinere Definition der Arbeit:

***Ein System leistet Arbeit an seiner Umgebung, wenn der alleinige Effekt der Wechselwirkung auf alles ausserhalb des Systems die Hebung eines Gewichtes sein könnte.***

d.h. die Hebung des Gewichtes wird in dieser Definition als Analogie für alle übrigen möglichen Arbeitsleistungen verwendet.

Wie schon erwähnt, ist Arbeit keine Zustandsgrösse, sondern hängt von den Details des Weges 1→2 ab. Im Fall des fallenden Körpers hängt die Luftreibung z.B. von der Geschwindigkeit ab.

Um dies deutlich zu machen schreiben wir üblicherweise:

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W$$

wobei der Ausdruck  $\delta W$  für ein inexaktes, d.h. unvollständiges Differential steht (im Gegensatz zum vollständigen Differential  $dW$ ).

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W \neq W_2 - W_1$$

Die Grössen  $W_1$  und  $W_2$  sind bedeutungslos, da die Arbeit  $W$  keine Zustandsfunktion darstellt.

Betrachten wir hingegen z.B. eine Volumenänderung, wird diese durch ein vollständiges (exaktes) Differential beschrieben, da das Volumen eine Zustandsfunktion ist.

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1$$

Für die Arbeit wählen wir in Bezug auf die Vorzeichen die folgende Konvention:

$W > 0$ : Vom System geleistete Arbeit (**abgeführte** Arbeit)  
 $W < 0$ : Am System geleistete Arbeit (**zugeführte** Arbeit)

Die pro Zeiteinheit geleistete Arbeit nennen wir **Leistung**.

$$\dot{W} = \frac{dW}{dt} = \vec{F} \bullet \frac{d\vec{s}}{dt} = \vec{F} \bullet \vec{w}$$

Umgekehrt ist die geleistete Arbeit die über die Zeit integrierte Leistung:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} \dot{W} \cdot dt = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F} \bullet \vec{w} \cdot dt = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F} \bullet \frac{d\vec{s}}{dt} \cdot dt$$

#### d) Expansions- und Kompressionsarbeit

Wird ein Gas (oder eine Flüssigkeit) komprimiert, ist dies mit einem gewissen Kraftaufwand und damit mit einer Arbeitsleistung verbunden. Betrachten wir ein Gas in einem Zylinder-Kolben-Apparat gemäss Fig. 2.3.

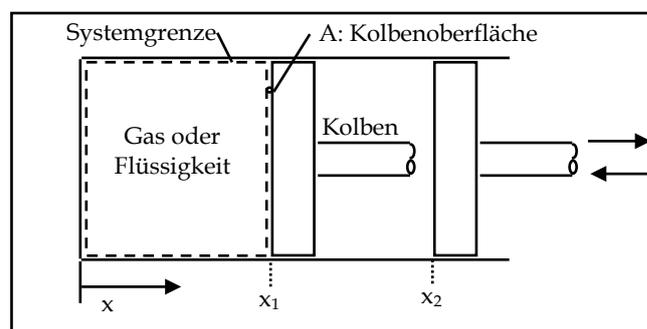


Fig. 2.3 Kolbenapparat für die Kompression eines Gases

Bedingt durch den Gasdruck  $p$  im inneren des Zylinders wirkt auf die Kolbenplatte mit der Fläche  $A$  eine Kraft  $p \cdot A$ . Wird nun die Kolbenplatte um ein Wegstück  $dx$  nach aussen verschoben, gibt das System eine Arbeitsleistung nach aussen ab.

$$\delta W = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV$$

Dies ist in Uebereinstimmung mit der getroffenen Vorzeichen-Konvention:

Expansion:	$dV > 0$	$\delta W > 0$
Kompression	$dV < 0$	$\delta W < 0$

Eine endliche Volumenänderung  $V_1 \rightarrow V_2$  ergibt sich als Arbeitsleistung:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) \cdot dV$$

wobei natürlich der Druck im System von dessen Volumen abhängt.

Diese Gleichung zeigt, dass im sog.  $p$ - $V$  Diagramm (siehe Fig. 2.4) die Arbeit als Fläche unter der Kurve dargestellt wird. Sie ist für ein beliebig geformtes System gültig (nicht nur für den Zylinder gemäss Fig. 2.3), solange der Druck im betrachteten Volumen überall gleich ist. Eine solche Annahme nennt man auch **quasistatische Näherung**, welche in der Thermodynamik für viele Prozesse gültig ist.

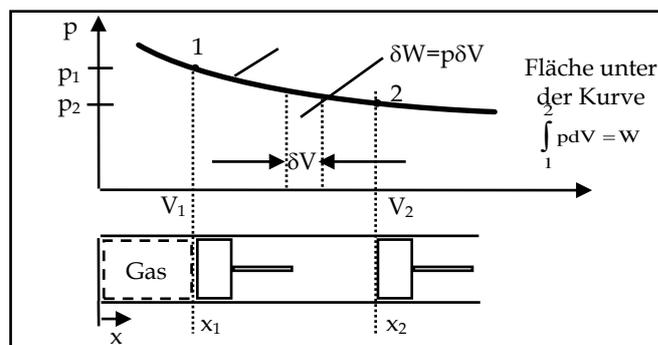


Fig. 2.4: Arbeit ist Fläche unter der Kurve

Die Bedeutung der quasistatischen Näherung ist, dass das Fluid während dem Prozess eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchläuft, d.h. innerhalb des Fluids treten von keiner Zustandsgrösse (Druck, Temperatur, Dichte) Gradienten auf.

Für die Berechnung der Arbeitsleistung wird die Funktion  $p(V)$  benötigt. Sie kann experimentell oder analytisch bestimmt werden und hängt vom Prozess ab,

z.B. die Temperatur kann konstant bleiben (isothermer Prozess) oder es wird keine Wärme zu- oder abgeführt (adiabatischer Prozess). Fig.2.5 illustriert verschiedene Möglichkeiten für die Funktion  $p(V)$

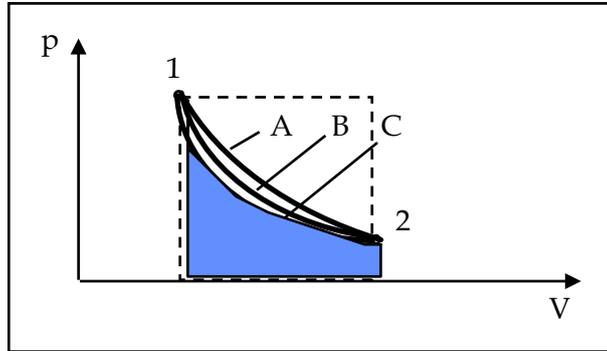


Fig. 2.5: Verschiedene Integrationswege

Fig. 2.5 illustriert, dass die Fläche unter der Kurve vom Weg abhängt und macht nochmals deutlich, dass die Arbeit keine Zustandsfunktion ist.

Eine mögliche analytische Darstellung für die Funktion  $p(V)$  ist der folgende Ansatz:

$$p \cdot V^n = konst \quad p(V) = \frac{konst}{V^n}$$

Ein solcher Prozess wird polytrope Zustandsänderung genannt und die Zahl  $n$  heisst Polytropen-Exponent und ist vom Prozess abhängig. Für einige idealisierte Prozesse kann dieser Exponent theoretisch hergeleitet werden.

Die in einem Gas unter Druck gespeicherte Energie beruht auf der gegenseitigen Abstossung der Atomhüllen (Elektronen), es handelt sich also um elektromagnetische Energie.

**Beispiel 2.1:** Ein Gas wird in einem Zylinder mit beweglichem Kolben expandiert. Für die Druck - Volumen - Beziehung gilt der Polytropen-Ansatz:  $p \cdot V^n = konst.$  (siehe Fig. 2.6).

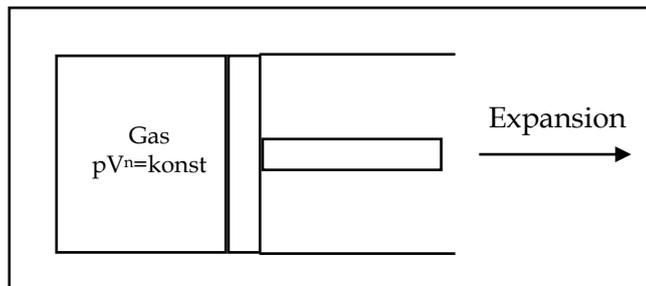


Fig. 2.6: Polytrope Expansion im Kolben

Der Anfangsdruck ist 3 bar bei einem Volumen von  $0.1 \text{ m}^3$ . Das Gas wird auf ein Volumen von  $0.2 \text{ m}^3$  expandiert. Es gilt die geleistete Arbeit zu berechnen für die Polytropen-Exponenten  $n = 1.5, 1.0, 0.0$  (siehe Fig. 2.7).

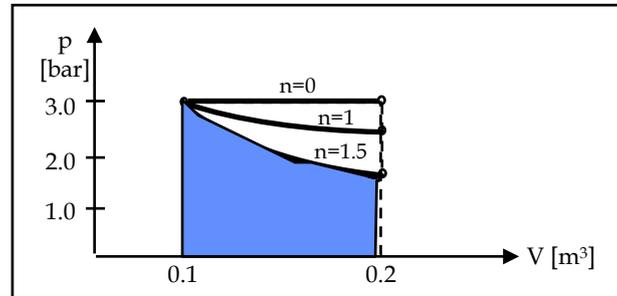


Fig. 2.7: Zustandsänderungen mit verschiedenen Polytropen-Exponenten

Lösung:

$n \neq 1$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{konst}}{V^n} \cdot dV = \text{konst} \cdot \left( \frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \right) \quad \text{mit} \quad \text{konst} = p_1 \cdot V_1^n$$

Für  $n=0$  (isobarer Prozess) wird die Lösung dann

$$W = p_1 \cdot (V_2 - V_1)$$

$n=1$ :

$$W = p_1 \cdot V_1 \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Numerischen Ergebnisse:	$n = 0$ :	$W = 30.0 \text{ kJ}$
	$n = 1$ :	$W = 20.8 \text{ kJ}$
	$n = 1.5$ :	$W = 17.6 \text{ kJ}$

Fig. 2.7 zeigt bereits, dass die zu leistende Arbeit umso grösser ist je kleiner der Polytropen-Exponent.

## 2.3 Energie eines Systems - erster Hauptsatz

Der erste Hauptsatz, in Worten ausgedrückt, besagt nichts anderes als die Energieerhaltung im Sinne der Thermodynamik. Die genauere Bedeutung dieser Aussage soll im Folgenden ausgeführt werden. Dabei muss neben der thermischen Energie auch die potentielle und die kinetische Energie des Systems mitberücksichtigt werden:

### a) Energieformen der Thermodynamik

KE	Kinetische Energie, sie stellt die makroskopische Bewegungsenergie eines Systems dar und besteht aus der translatorischen Bewegung des Schwerpunktes des Systems und allenfalls einer Rotation um diesen Schwerpunkt.
PE	Potentielle Energie des Systems, bedingt durch die Lage im Gravitationsfeld der Erde
U	Innere Energie, sie enthält alle übrigen Energieformen, hauptsächlich Wärme und chemische Bindungsenergien
u	spezifische innere Energie pro Masseneinheit ( $u = U/m$ )
E	Gesamtenergie eines Systems, sie setzt sich aus allen möglichen Energieformen zusammen.

In der klassischen (makroskopischen) Thermodynamik besteht die gesamte Energie aus den Formen **kinetische Energie, potentielle Energie und innere Energie**

$$E = KE + PE + U$$

Die Einführung der inneren Energie in die Energiebilanz ist die thermodynamische Erweiterung des Energiekonzeptes der Mechanik.

Für Energiedifferenzen zwischen zwei Zuständen 1 und 2 ergibt sich damit

$$E_2 - E_1 = (KE_2 - KE_1) + (PE_2 - PE_1) + (U_2 - U_1)$$

resp:

$$\Delta E = \Delta KE + \Delta PE + \Delta U$$

Wir betrachten nun einen thermodynamischen Vorgang an einem geschlossenen System. Ausgehend von einem Zustand 1 wird dem System ein gewisse Wärmemenge  $Q_{12}$  zugeführt und gleichzeitig eine Arbeitsleistung  $W_{12}$  nach aussen abgegeben (siehe Fig. 2.8)

Das Prinzip der Energieerhaltung besagt nun für diesen Vorgang:

$$E_2 = E_1 + Q_{12} - W_{12}$$

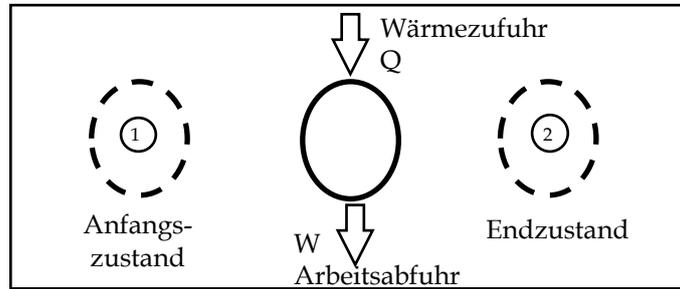


Fig. 2.8: Prozess am geschlossenen System

Damit kommen wir zu der folgenden Formulierung des **1. Hauptsatzes**:

$$\Delta E = Q - W$$

Da in vielen thermodynamischen Anwendungen die potentielle und die kinetische Energie keine Rolle spielen (vernachlässigbar sind), ist auch diese zweite Formulierung gebräuchlich:

$$\Delta U = Q - W$$

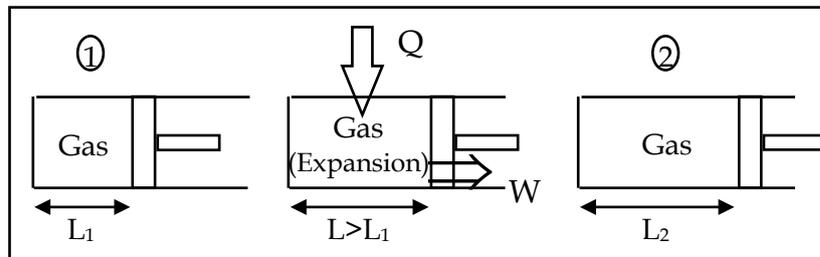


Fig. 2.9: Realer Prozess mit Arbeitsleistung

Eine konkrete Realisierung dieses Prozesses wird in Fig. 2.9 gezeigt. Ein in einem Zylinder eingeschlossenes Gas wird mittels eines beweglichen Kolbens expandiert. Gleichzeitig wird über die Zylinderwand eine Wärmemenge  $Q$  zugeführt. Bei diesem Prozess wird eine Arbeit  $W$  nach aussen geleistet.

Für die Wärme  $Q$  ist die Vorzeichenkonvention umgekehrt zu derjenigen für die Arbeit.

- $Q > 0$  dem System zugeführte Wärme
- $Q < 0$  vom System abgegebene Wärme

Ist  $Q = 0$  sprechen wir von einem adiabaten Prozess, d.h. einem Prozess bei dem keine Wärme übertragen wird. Es gilt dann  $\Delta E = -W$ . Die Betrachtung von adiabaten Zustandsänderungen liefert die experimentelle Evidenz für den ersten Hauptsatz. Die Arbeitsleistung zwischen zwei bestimmten Zuständen ist bei einem adiabaten Prozess immer die selbe, unabhängig von den Details des Prozesses.

Die bei einem allgemeinen Prozess von einem Zustand 1 zu einem Zustand 2 übertragene Wärmemenge ist Weg abhängig, d.h. die Wärme **ist keine Zustandsgrösse** und  $\delta Q$  ist ein unvollständiges Differential.

$$Q = \int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

## 2.4 Wärmeübertragung

Bei thermodynamischen Maschinen spielt die Wärmeübertragung eine wichtige Rolle. In diesem Abschnitt werden einige Grundzüge dieses Phänomens behandelt, die Wärmeübertragung wird im Detail in der Vorlesung Thermodynamik II behandelt.

Wärme fliesst immer von einem höheren zu einem tieferen Niveau, es braucht also ein Temperaturgefälle. Im Folgenden zuerst einige Definitionen

**Wärmeübertragungsleistung:** übertragene Wärmemenge pro Zeiteinheit

Symbol:  $\dot{Q}$ , Dimension: *Joule/sec* resp. *Watt*

Damit gilt für die gesamte Wärme:  $Q_{12} = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} \cdot dt$

**Wärmefluss:** Wärmeübertragungsleistung pro Flächeneinheit

Symbol:  $\dot{Q}''$  oder  $\dot{q}$  Dimension: *Joule/sec.m<sup>2</sup>* resp: *Watt/m<sup>2</sup>*

Für die gesamte übertragene Leistung gilt:  $\dot{Q} = \int_A \dot{q} \cdot dA$

und für die Wärmemenge:  $Q_{12} = \int_{t_1}^{t_2} \int_A \dot{q} \cdot dA \cdot dt$

Für die Wärmeübertragung gibt es drei verschiedene Mechanismen, nämlich

- Wärmeleitung (heat conduction)
- Konvektion (convection)
- Strahlung (radiation)

### 2.4.1 Wärmeleitung

Wärmeleitung lässt sich physikalisch verstehen aus der Atom-Struktur der Materie. In Gasen und Flüssigkeiten sind die Atome frei beweglich. Ihre kinetische Energie ist proportional zur Temperatur. Die Bewegung der Moleküle wird durch häufige Stöße unterbrochen, so dass mehr eine Zitterbewegung entsteht.

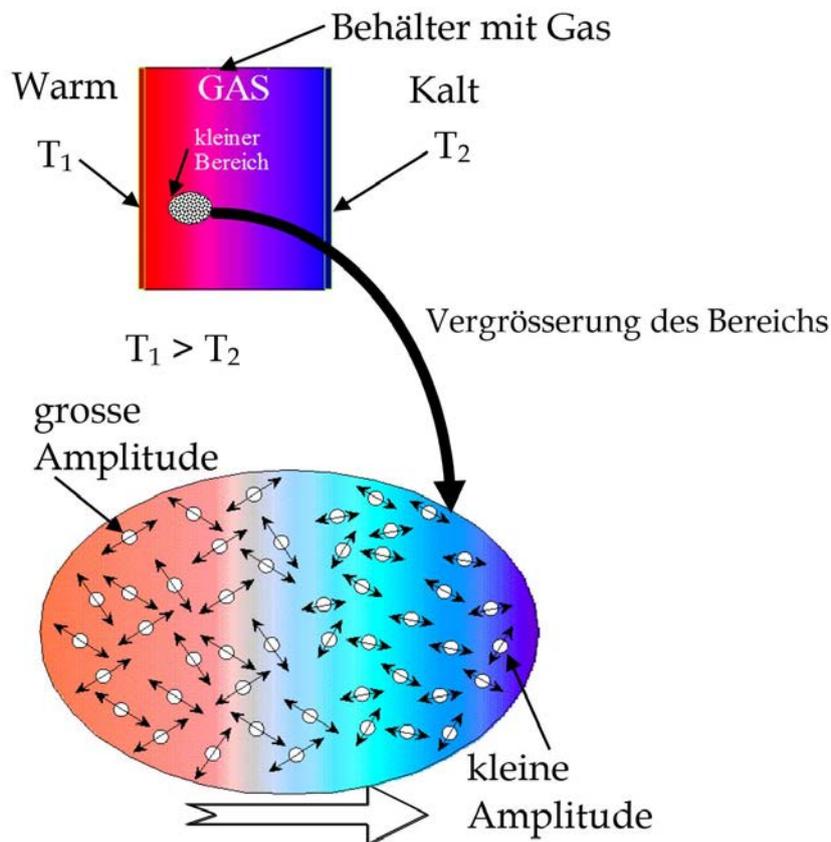


Fig. 2.10: Mechanismus der Wärmeleitung

Der Vorgang der Wärmeleitung ist in Fig. 2.10 illustriert. Ist die Temperatur auf der einen Seite des Fluids höher als auf der anderen Seite, gilt dies auch für die kinetische Energie der Moleküle. Bei den häufigen Stößen wird jedesmal ein Impuls übertragen. Ein „heisses“ Molekül überträgt nun im Mittel mehr Impuls und kinetische Energie auf ein „kaltes“ Molekül als umgekehrt. Damit wird allmählich kinetische Energie vom heißen Bereich in den kalten transportiert.

Makroskopisch gesehen wird dabei Wärme transportiert. In Gasen und Flüssigkeiten ist dieser Vorgang immer mit der gleichzeitigen Diffusion von Molekülen verbunden. Man spricht deshalb auch von der Diffusion von thermischer Energie.

In Festkörpern sitzen die Atome auf festen Plätzen und können als Oszillatoren betrachtet werden, d.h. sie schwingen um ihren mittleren Platz mit einer Amplitude proportional zur Temperatur. Ist nun auf der einen Seite des Festkörpers die Temperatur höher, d.h. die Atome schwingen mit einer grösseren Amplitude, wird diese heftigere Schwingung allmählich auf die kältere Seite übertragen, da alle Oszillatoren im Festkörper miteinander gekoppelt sind. Auch bei diesem Vorgang wird Wärme transportiert.

Phänomenologisch ist bekannt, dass die Wärmeleitung proportional zum Temperaturgefälle, d.h., zum Temperaturgradienten ist. Diese Tatsache kann mathematisch in Form des **Gesetzes von Fourier** formuliert werden:

$$\dot{Q}'' = \dot{q} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dn}$$

- n die Senkrechte zur betrachteten Fläche
- $\dot{q}$  Wärmefluss
- $\lambda$  Wärmeleitkoeffizient (W/(m·K))

Die Bedeutung des Fourier'schen Gesetzes wird in Fig. 2.11 illustriert.

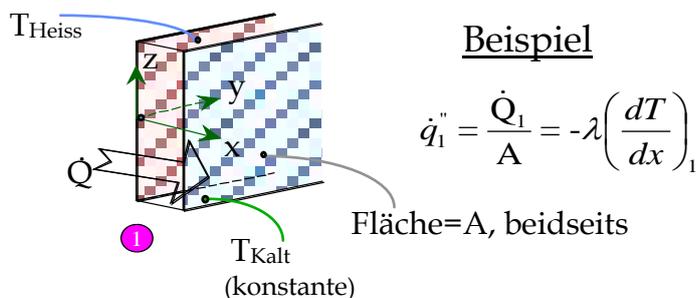


Fig. 2.11: Illustration zum Gesetz von Fourier

Der Proportionalitätsfaktor  $\lambda$  ist eine stoffspezifische Grösse, die als die Wärmeleitfähigkeit eines Materials bezeichnet wird. Die Grössenordnung variiert im Bereich von 1000 W/m·K (Metalle, Einkristalle) bis zu etwa 0.01 W/(m·K) (isolierende Schaumstoffe).

Das negative Vorzeichen auf der rechten Seite der Gleichung bedeutet, dass die Wärme in Richtung des negativen Temperatur-Gradienten fliesst, also in Richtung zur tieferen Temperatur. (siehe Fig. 2.12)

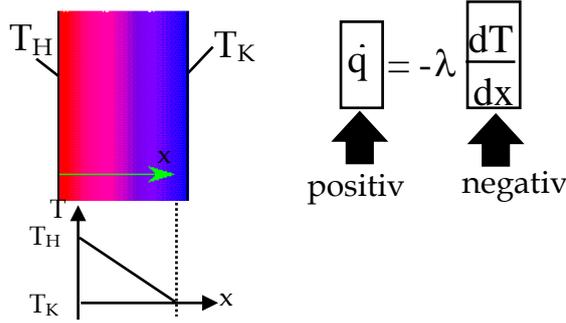
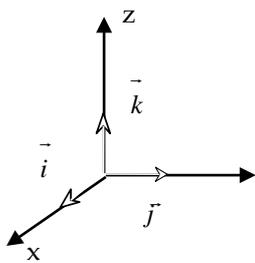


Fig. 2.12: Wärmefluss in Richtung negativer Temperaturgradient

Die Verallgemeinerung des Gesetzes von Fourier für ein dreidimensionales kartesisches Koordinatensystem sieht wie folgt aus:



$$\dot{q} = -\lambda \cdot \left[ \frac{dT}{dx} \vec{i} + \frac{dT}{dy} \vec{j} + \frac{dT}{dz} \vec{k} \right]$$

( $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  = Einheitsvektoren)

oder in abgekürzter Schreibweise:

$$\dot{q} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

2.4.2 Konvektion

Der konvektive Wärmetransport ist die Wärmeübertragung in einer makroskopischen Strömung eines Fluids, tritt also nur in Gasen und Flüssigkeiten auf. Ein Beispiel konvektiver Wärmeübertragung ist, wenn eine kalte Strömung an einem heissen Körper vorbeiströmt und sich dabei erwärmt (siehe Fig.2.13):

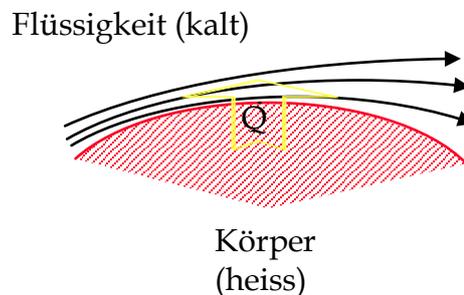


Fig. 2.13: Prinzip der konvektiven Wärmeübertragung

Zwischen der Strömung in einer gewissen Entfernung von der Wand ( $T = T_k$ ) und der Wandoberfläche bildet sich eine Grenzschicht aus mit einem Temperaturgefälle, durch das die Wärme transportiert wird. (siehe Fig. 2.14)

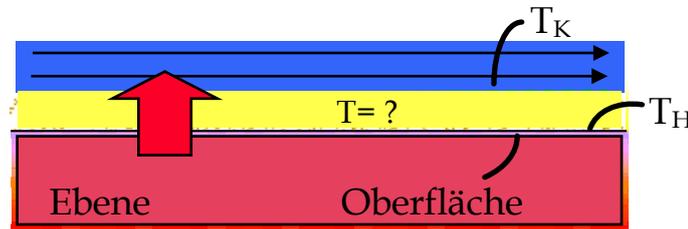


Fig. 2.14: Details des konvektiven Wärmeüberganges

Durch die Turbulenz treten auch Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Wand auf, welche konvektiven Wärmetransport verursachen. Die Grenzschicht in allernächster Nähe zur Wand ist allerdings immer laminar und parallel zur Wand, so dass senkrecht zur Wand Wärmetransport nur durch Leitung stattfinden kann. Der konvektive Wärmeübergang zwischen einem Fluid und einer Wand setzt sich also zusammen aus:

- Konvektivem Wärmetransport im turbulenten Teil der Strömung
- Wärmeleitung in der laminaren Grenzschicht.

Das Fourier Gesetz besagt, dass Wärmeleitung immer auftritt, wenn ein Temperaturgradient vorhanden ist. Existiert gleichzeitig aber ein konvektiver Transport, kann die Wärmeleitung in der Regel vernachlässigt werden.

Die Temperatur im ungestörten Fluid und die Wandtemperatur sind bekannt, nicht aber die Temperaturverteilung in der Grenzschicht. Der konvektive Wärmeübergang kann als proportional zu der bekannten Temperaturdifferenz beschrieben werden:

$$\dot{q} = \dot{Q}'' = \frac{\dot{Q}}{A} = \alpha \cdot (T_h - T_k)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  (W/m<sup>2</sup>.K) bezeichnet man als Wärmeübergangskoeffizienten (Englisch:  $h$  = heat transfer coefficient)

Dieser Wärmeübergangskoeffizient ist nicht a priori bekannt. Er muss experimentell oder rechnerisch bestimmt werden, was oft eine äusserst komplexe Aufgabe ist. Er hängt ab von:

- der Art der Strömung (laminar/turbulent)
- der Geometrie der betrachteten Oberfläche
- der Oberflächen-Rauhigkeit
- der Art der Flüssigkeit.

Es können vier Arten des konvektiven Wärmeüberganges unterschieden werden:

a) Wärmeübergang mit erzwungener Konvektion

Die Strömung wird von aussen, z.B. durch ein Gebläse geliefert. Die Strömungsgeschwindigkeit ist also vorbestimmt. (siehe Fig. 2.15)

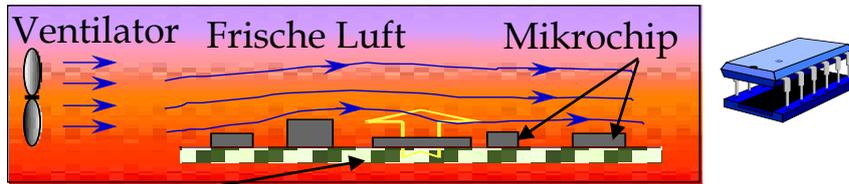
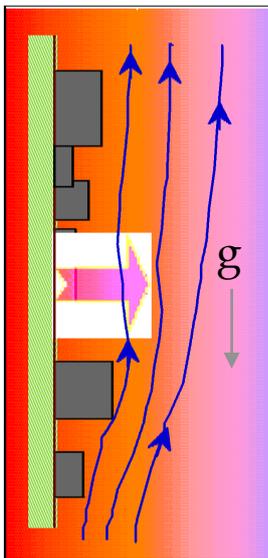


Fig. 2.15: Wärmeübergang mit erzwungener Konvektion

b) Natürliche oder freie Konvektion



Freie Konvektion findet z.B. ausgeprägt an einer senkrechten Wand statt. Durch den Temperaturunterschied zwischen Wand und angrenzendem Fluid, wird dieses in Wandnähe erwärmt oder gekühlt. Dadurch entstehen bedingt durch die Schwerkraft im Fluid Auftriebs- (resp. Abtriebs-) Kräfte, welche eine Strömung in Gang setzen. Die Strömung ist nicht von aussen vorgegeben, sondern entsteht erst durch den Wärmeübergang. (Siehe Fig. 2.16)

Fig. 2.16: natürliche Konvektion

c) Sieden (Boiling)

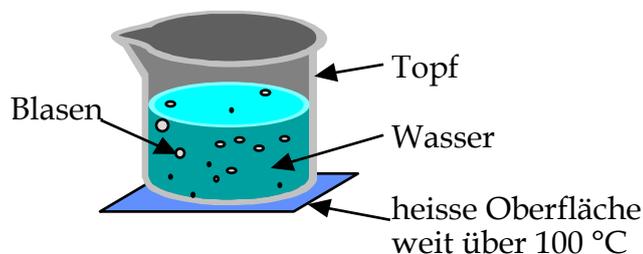


Fig. 2.17: Wärmeübergang beim Sieden

Ist bei einem konvektiven Wärmeübergang eine Phasenänderung flüssig - gasförmig eingeschlossen, ist der Wärmeübergang besonders intensiv. Die Blasenbildung führt zu einer Störung der Grenzschicht, was den Wärmeübergang begünstigt. Zusätzlich wird für die Phasenänderung sehr viel Wärme benötigt (Verdampfungswärme)

d) Kondensation

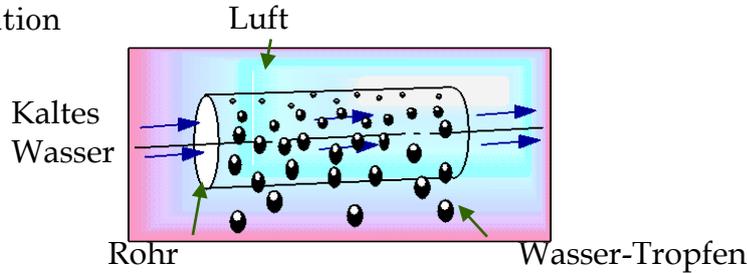


Fig. 2.18: Wärmeübergang mit Kondensation

Beim Wärmeübergang mit Kondensation haben wir einerseits die Wirkung, dass die freigesetzte Kondensationswärme für einen hohen Wärmeübergang sorgt. Der Flüssigkeitsfilm hingegen, der sich z.B. auf einem Wärmetauscher-Rohr bildet (siehe Fig. 2.18), stellt eine isolierende Schicht dar, die den Wärmeübergang reduziert. Das Abtropfen des Kondensats stellt deshalb eine wichtige Randbedingung dar für den Wärmeübergang.

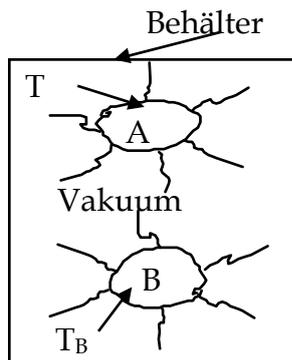
Art der Konvektion	$\alpha$ [W/m <sup>2</sup> K]
Natürliche Konvektion	
Gase	2-25
Flüssigkeiten	50-1'000
Erzwungene Konvektion	
Gase	25-250
Flüssigkeiten	50-20'000
Siedendes Wasser	2'000-25'000
Kondensation von Wasserdampf	5'000-100'000

Die obige Tabelle gibt einen Überblick über die beim konvektiven Wärmeübergang auftretenden Koeffizienten.

## 2.4.3 Wärmestrahlung

Wärmestrahlung ist elektromagnetische Strahlung wie das Licht. Der Wellenlängenbereich erstreckt sich vom fernen Infrarot bis hin zum Sichtbaren (Glühen bei sehr heissen Körpern)

In jeglicher Materie, die eine gewisse Temperatur besitzt, befinden sich die Atome und Moleküle in angeregten Zuständen. Durch die gegenseitige Wechselwirkung ändern sich diese Energiezustände sehr häufig, dabei werden Energiequanten (Photonen) emittiert.



Zur Illustration der Wirkung der Wärmestrahlung betrachten wir zwei in einem Vakuumbehälter eingeschlossene Körper (siehe Fig. 2.20), welche sich auf unterschiedlichen Temperaturen  $T_A$  und  $T_B$  befinden.

Nach einer gewissen Zeit wird thermisches Gleichgewicht eintreten, da der heissere Körper durch Strahlung Wärme auf den kälteren überträgt. Andere Wärmeübertragungsmechanismen treten mangels eines Fluids nicht auf.

Fig. 2.20:

Viele grundsätzliche Überlegungen in Bezug auf Strahlung können anhand einer idealisierten Situation - **dem schwarzen Körper** - angestellt werden. (siehe Fig. 2.21). Ein schwarzer Körper absorbiert jegliche auf ihn auftreffende Strahlung vollständig. Der schwarze Körper im Hohlraum wird nach genügend langer Zeit im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung sein. Deshalb wird er die absorbierte Strahlungsmenge auch wieder emittieren, d.h. für den schwarzen Körper sind sowohl Absorptionsvermögen als auch Emissionsvermögen maximal.

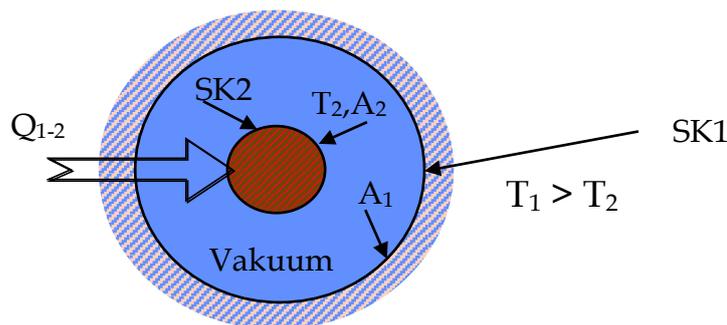


Fig. 2.21: Schwarzer Körper im Hohlraum

Für einen solchen Körper lässt sich herleiten, dass die emittierte Strahlungsleistung proportional zur 4. Potenz der Temperatur ist.

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \beta \cdot T^4$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\beta$  wird später diskutiert. Tritt wie im Fall von Fig.2.21 von einer Wand mit der Temperatur  $T_2$  eine Gegenstrahlung auf, ist die netto Wärmeübertragung durch Strahlung:

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \beta \cdot (T_1^4 - T_2^4)$$

#### 2.4.4 Zusammenfassendes Beispiel

Heisser Kaffee wird am Automaten oft in dünnen Plastikbechern ausgegeben, so dass man sich die Finger verbrennt. Man kann sich damit behelfen, dass man zwei dieser Becher ineinander stellt, die durch eine Luftschicht voneinander getrennt sind. Diese Situation ist in Fig. 2.22 idealisiert dargestellt.

Die in diesem Beispiel auftretenden Wärmübergänge sind vielfältig. Insgesamt kann man 8 verschiedene Wärmeströme unterscheiden:

- q<sub>1</sub>: Natürliche Konvektion vom Kaffee zur Wand 1
- q<sub>2</sub>: Wärmeleitung durch die Wand 1
- q<sub>3</sub>: Natürliche Konvektion von der Wand 1 zur Luft im Zwischenraum
- q<sub>4</sub>: Natürliche Konvektion von der Luft im Zwischenraum zur Wand 2
- q<sub>5</sub>: Netto-Wärmestrahlung zwischen den Wänden 1 und 2
- q<sub>6</sub>: Leitung durch die Wand 2
- q<sub>7</sub>: Natürliche Konvektion von der Wand 2 zur Zimmerluft
- q<sub>8</sub>: Netto-Wärmestrahlung von der Wand 2 an die Zimmerwand

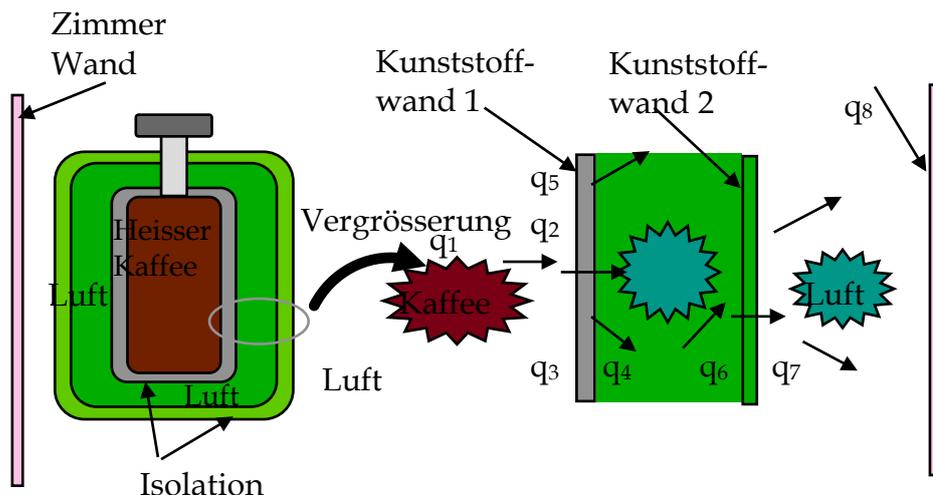


Fig.2.22 Wärmeübergänge beim doppelwandigen Kaffeebecher

Grundsätzlich tritt auch noch Wärmeleitung in der Luft sowohl im Zwischenraum als auch im Zimmer auf, die aber wegen der gleichzeitigen Konvektion vernachlässigbar ist.

## 2. 5 Die Leistungsbilanz

Bis anhin wurde der erste Hauptsatz als Energiebilanz, integriert über einen endlichen Zeitabschnitt  $\Delta t$  eingeführt. Er kann aber auch als momentane Leistungsbilanz ( $\Delta t \rightarrow 0$ ) betrachtet werden. In Worten geschrieben lautet er:

zeitliche Änderung des Betrages der totalen Energie des Systems	=	zeitliche Netto- Wärmeübertra- gung durch die Systemgrenze	+	zeitliche über die System - grenze transferierte Netto - Arbeit (Leistung)
--	---	---	---	--

Mathematisch formal geschrieben ist es eine Betrachtung der Energiebilanz pro Zeiteinheit  $\Delta t$ , wobei man  $\Delta t \rightarrow 0$  streben lässt:

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} - \frac{W}{\Delta t} \quad \text{resp. mit } \Delta t \rightarrow 0 \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{Q}{\Delta t} \right) - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{W}{\Delta t} \right)$$

Somit lautet der erste Hauptsatz in differentieller Form:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \quad \text{resp. im Detail:} \quad \frac{d(KE)}{dt} + \frac{d(PE)}{dt} + \frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

Im Folgenden drei Beispiele zur Illustration dieses Prinzips

**Beispiel a)** Ein im Schwerfeld der Erde nach unten bewegtes Gewicht treibt einen elektrischen Generator an. Die elektrische Leistung wird an einer Widerstandsheizung in Wärme umgewandelt, welche an ein in einem Behälter eingeschlossenes Fluid übertragen wird. Fig. 2.23 zeigt diese Vorrichtung mit drei verschiedenen Systemgrenzen für die thermodynamische Betrachtung:

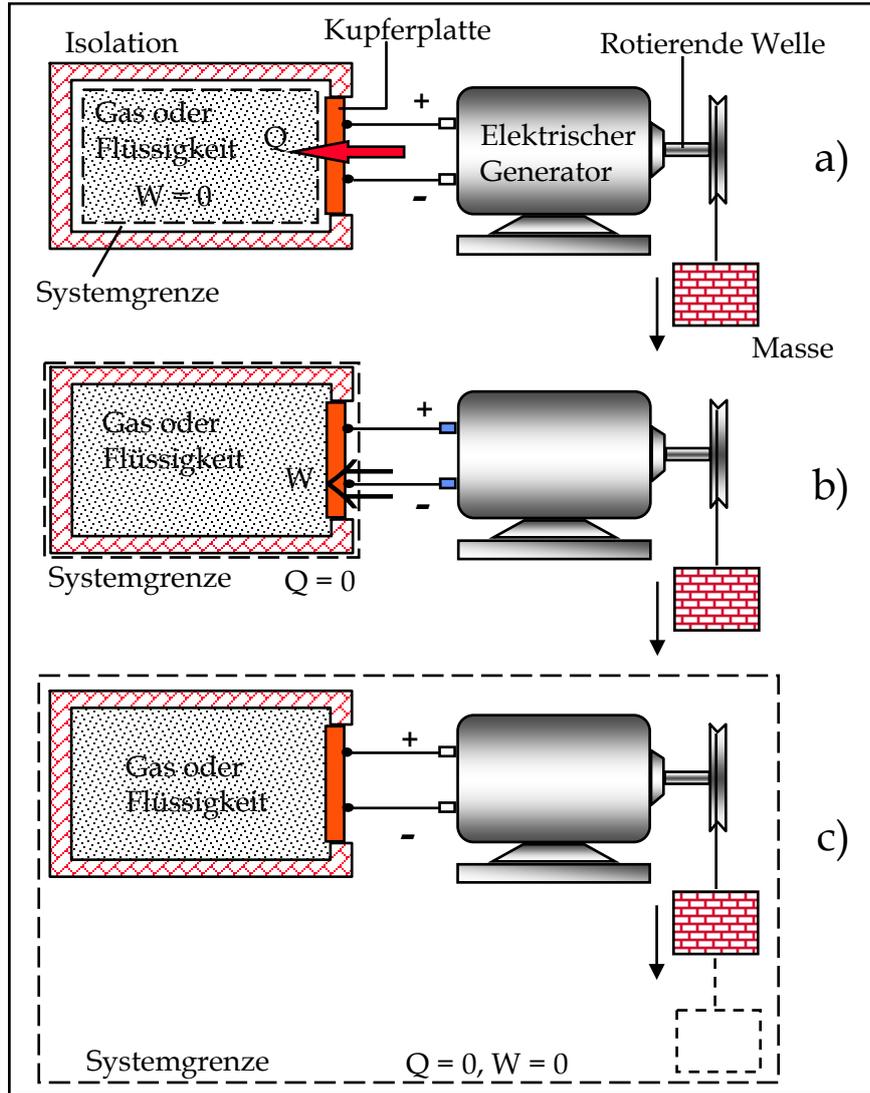


Fig. 2.23 Beispiel thermodynamisches System mit drei verschiedenen Systemgrenzen

a) das System besteht nur aus dem Fluid das Wärme aufnimmt.

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}$$

b) das System besteht aus dem Behälter mit der Widerstandsheizung. Energie wird in elektrischer Form über die Systemgrenze übertragen.

$$\frac{dE}{dt} = -\dot{W}_{\text{elektrisch}}$$

c) die Systemgrenze umfasst die gesamte Vorrichtung, es gibt keine Energieflüsse über die Systemgrenze hinweg:

$$\frac{dE}{dt} = 0$$

**Beispiel b)** In einem Zylinder mit beweglichem Kolben sind 5 kg Wasserdampf eingeschlossen. Von aussen wird der Zylinder durch eine Feuerung mit einer Wärmemenge  $Q$  beheizt. Gleichzeitig sorgt ein Propeller mit einer Arbeitsleistung  $W_{\text{Prop}}$  für eine homogene Mischung. (siehe Fig. 2.24) Wie gross ist die Arbeitsleistung des Kolbens  $W_{\text{Kolb}}$  nach einer Zustandsänderung von  $U_1$  nach  $U_2$ ?

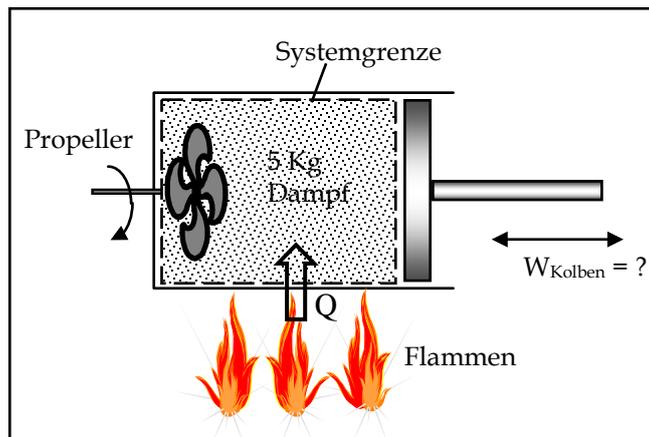


Fig. 2.24: System mit diversen Energieflüssen über die Systemgrenze

Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} W_{\text{Prop}} &= -18.5 \text{ kJ} & u_1 &= 2709.9 \text{ kJ/kg} \\ Q &= 80.0 \text{ kJ} & u_2 &= 2659.6 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Lösung: Als System betrachten wir nur den Dampf allein.

$$\Delta E = \Delta(KE) + \Delta(PE) + \Delta U = Q - W$$

mit  $W = W_{\text{Prop}} + W_{\text{Kolb}}$ ,  $U = m \cdot u$ ,  $\Delta(KE) = \Delta(PE) \cong 0$  ergibt sich:

$$W_{\text{Kolb}} = Q - W_{\text{Prop}} - m \cdot (u_2 - u_1) = 80 + 18.5 - 5 \cdot (2659.6 - 2709.9) = \underline{\underline{+350 \text{ kJ}}}$$

Das positive Vorzeichen bedeutet, dass Arbeit vom System nach aussen geleistet wird (Expansion!)

Beispiel c): Einem Elektromotor wird eine elektrische Leistung von 2 kW zugeführt. Dieser liefert bei 995 RPM ( $\omega = 100 \text{ rad/sec}$ ) ein Drehmoment von  $M = 18 \text{ Nm}$ . Durch die Verlustleistung wird im Motor auch Wärme produziert. Zum Zeitpunkt 0 nach dem Einschalten ist die Oberfläche des Motors noch auf Umgebungstemperatur. Der Motor gibt also zu Beginn noch keine Wärme ab. Die Wärmeabgabe beginnt erst allmählich und erreicht schliesslich asymptotisch den Wert von 0.2 kW nach folgendem Gesetz:

$$\dot{Q}(t) = 0.2 \cdot (1 - e^{-0.05t})$$

Als System betrachten wir den Motor selbst (siehe Fig. 2.26)

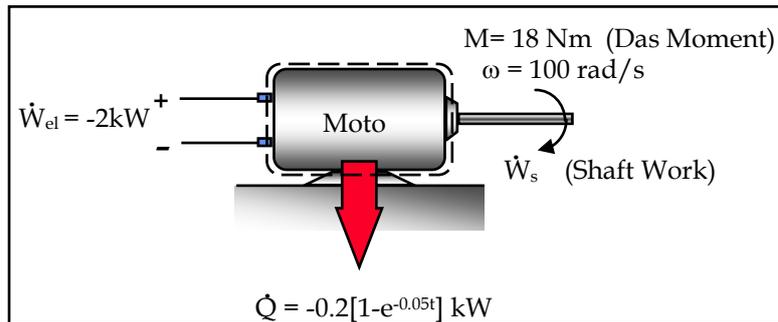


Fig. 2.26: Das System Elektromotor

Wir wollen untersuchen, wie der zeitliche Verlauf des Energie-Inhaltes des Motors aussieht. Dazu untersuchen wir die Energiebilanz gemäss Fig. 2.27:

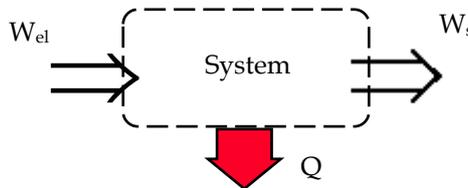


Fig. 2.27 Energiebilanz des Motors

Der erste Hauptsatz besagt:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \dot{E}(t) = \dot{Q}(t) - \dot{W}$$

Die elektrische Energie können wir gleichbedeutend wie mechanische Arbeit behandeln.

$$\dot{W} = \dot{W}_{el} + \dot{W}_s$$

Die Arbeitsleistung einer rotierenden Maschine ist:

$$\dot{W}_s = M \cdot \omega = 18 \text{ Nm} \cdot 100 \text{ rad/sec} = 1800 \text{ W} \quad \text{und} \quad \dot{W}_{el} = -2000 \text{ W}$$

$$\dot{E} = -0.2 \cdot [1 - e^{-0.05t}] - (1.8 - 2.0) \text{ [kW]} = 0.2 \cdot e^{-0.05t} \text{ [kW]}$$

Dieser zeitliche Verlauf ist in Fig. 2.28 dargestellt. Der Energie-Inhalt des Motors nimmt anfänglich mit 200 W zu (die gesamte Verlustleistung bleibt im Motor). Allmählich beginnt dann Wärme nach aussen abzufließen bis schliesslich ein thermisches Gleichgewicht erreicht ist. (Dies ist notwendig, denn sonst würde sich der Motor immer weiter erhitzen, bis er schliesslich verbrennt).

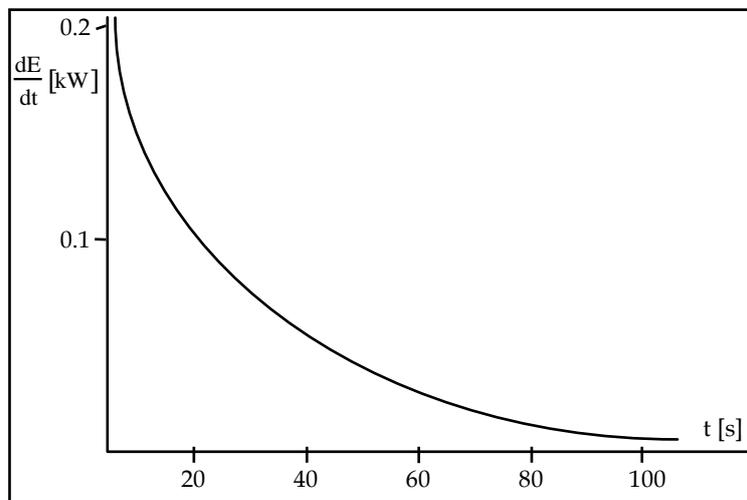


Fig. 2.28: Zeitlicher Verlauf der Wärmeaufnahme des Motors

Die gesamte Wärmemenge, die der Motor in der Aufheizphase aufnimmt, ist die Fläche unter der Kurve:

$$\Delta E = \int_0^{\infty} \dot{E} \cdot dt = \int_0^{\infty} 0.2 \cdot e^{-0.05t} \cdot dt = -\frac{0.2}{0.05} (0 - 1) = 4 \text{ kJ}$$

## 2.6 Energieanalyse von Kreisprozessen

Führen wir mit einem System eine Reihe von Teilprozessen durch, die wieder zum Anfangspunkt zurückführen nennen, wir dies einen Kreisprozess, mit anderen Worten: bei einem Kreisprozess haben alle Zustandsvariablen am Schluss denselben Wert wie am Anfang. Kreisprozesse die periodisch wiederholt werden können, spielen eine sehr wichtige Rolle in der Thermodynamik und finden eine Vielfältige Anwendung in Wärme-Kraft-Maschinen (Diesel- und Ottomotor, Dampfmaschine, Dampf- und Gasturbine, Wärmepumpe etc.).

Der erste Hauptsatz, angewendet auf den Kreisprozess, ergibt:

$$\Delta E_{KP} = Q_{KP} - W_{KP}$$

Da die Energie eines Systems  $E$  eine Zustandsvariable darstellt, muss für den Kreisprozess natürlich gelten:  $\Delta E_{KP} = 0$ . Damit lautet der erste Hauptsatz für einen Kreisprozess:

$$W_{KP} = Q_{KP}$$

$W$  und  $Q$  sind keine Zustandsvariablen und können deshalb beide von 0 verschieden sein. Die Beziehung besagt also, dass in einem Kreisprozess Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme umgewandelt werden kann. (siehe Fig. 2.29). Diese Beziehung muss für alle Kreisprozesse gelten, unabhängig vom Arbeitsmittel und der Art der Teilprozesse.

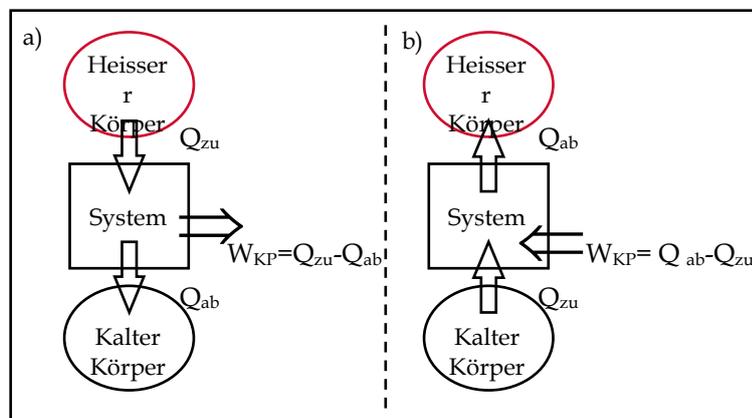


Fig. 2.29 Zwei wichtige Kreisprozesse: a) Arbeitsmaschine  
b) Kältemaschine und Wärmepumpe

Die beiden wichtigsten Varianten von Kreisprozessen sind demnach:

- Der Arbeitsmaschinenprozess, bei dem Wärme in Arbeit umgewandelt wird.
- Der Kältemaschinen- (resp. Wärmepumpen-) Prozess, bei dem Wärme mittels Arbeitsleistung von einem tieferen auf ein höheres Niveau gehoben wird.

In beiden Fällen muss das System mit einem kalten und einem heissen Wärmereservoir, die beide ausserhalb des Systems liegen, in Kontakt sein. Dies ist eine Forderung des zweiten Hauptsatzes, den wir später behandeln werden.

a) der Arbeitsmaschinen-Prozess

Dieser Prozess liefert bei jedem Zyklus (Kreisprozess) eine Netto-Arbeit  $W_{KP}$  an die Umgebung. Für die Situation mit den zwei Wärmereservoirs lautet der erste Hauptsatz für den Kreisprozess:

$$W_{KP} = Q_{zu} - Q_{ab}$$

Wobei:	$Q_{zu}$	Wärme die auf dem hohen Niveau zugeführt wird, (mittels Verbrennung, Kernreaktionen, Sonnenstrahlung etc.)
	$Q_{ab}$	Wärme, die an das Reservoir mit der tieferen Temperatur wieder abgeführt wird (Gewässer, Atmosphäre etc.).

Es gilt zu beachten, dass hier die Zu- und Abwärme beide positiv gerechnet werden. Die Abwärme tritt z.B. bei einer Dampfturbine dort auf, wo der entspannte Dampf kondensiert werden muss, bevor er als Flüssigkeit wieder auf das hohe Druckniveau gebracht wird.

Bei allen thermischen Arbeitsmaschinen ist der sog. thermische Wirkungsgrad von grosser Bedeutung. Er stellt das Verhältnis dar zwischen der geleisteten Arbeit und der zugeführten Wärme (z.B. in Form einer bestimmten Brennstoffmenge).

$$\eta_{th} = \frac{W_{KP}}{Q_{zu}} = 1 - \frac{Q_{ab}}{Q_{zu}}$$

Der erste Hauptsatz besagt nun, dass der thermische Wirkungsgrad  $\eta_{th} =$  maximal 1 sein kann ( $Q_{ab} = 0$ ). Der zweite Hauptsatz wird dann zeigen, dass  $Q_{ab}$  immer  $> 0$  und damit  $\eta_{th} < 1$  sein muss.

#### b) Kältemaschinen- und Wärmepumpen-Prozess

Hier stammt die zugeführte Wärme vom kälteren Reservoir. Mittels der zugeführten Arbeitsleistung  $W_{KP}$  wird diese Wärme (entgegen dem natürlichen Vorgang) auf ein höheres Temperaturniveau „gepumpt“ und an das heisse Reservoir abgegeben. Wärmepumpe und Kältemaschine sind grundsätzlich die gleichen Maschinen, nur ist man einmal an der Wärme interessiert, die an das obere Niveau abgegeben wird (Wärmepumpe) oder an der Wärme, die dem kälteren Reservoir entzogen wird (Kältemaschine).

Die Energiebilanz für diesen Fall lautet:

$$-W_{KP} = Q_{zu} - Q_{ab} \quad \text{resp.} \quad W_{KP} = Q_{ab} - Q_{zu}$$

(Da die Arbeit hier jetzt zugeführt wird, kehrt sich das Vorzeichen in der Gleichung gegenüber der Arbeitsmaschine um).

*Kältemaschine:*

Das Ziel der Kältemaschine ist es, einen Raum, ein Fluid oder ein Objekt zu kühlen, d.h. auf einer tieferen Temperatur als die Umgebung zu halten. Das zweite Wärmereservoir, wohin die Wärme abgegeben wird ist die Umgebung.

Der thermische Wirkungsgrad wird bei der Kältemaschine (und auch Wärmepumpe) Leistungsziffer genannt. Gemessen wird diese hier an der Wärmemenge  $Q_{zu}$ , die dem kalten Reservoir entzogen wird im Verhältnis zur notwendigen Arbeit:

$$\varepsilon_K = \frac{Q_{zu}}{W_{KP}} = \frac{Q_{zu}}{Q_{ab} - Q_{zu}}$$

Eine typische Anwendung ist der Kühlschrank oder die Kälteerzeugung für eine Klimaanlage.

*Wärmepumpe:*

Hier geht es darum, einen Raum, ein Fluid oder ein Objekt auf höherer Temperatur zu halten, als die Umgebung, wobei ein Teil der Wärme der Umgebung entzogen werden soll. Die dem System (Wärmepumpe) zugeführte Wärme  $Q_{zu}$  wird dem Reservoir auf Umgebungstemperatur entnommen. Interessiert ist man an der Wärmemenge  $Q_{ab}$ , welche an das Reservoir auf dem höheren Niveau abgegeben wird. Daran wird auch die Leistungsziffer gemessen.

$$\varepsilon_W = \frac{Q_{ab}}{W_{KP}} = \frac{Q_{ab}}{Q_{ab} - Q_{zu}} = \varepsilon_K + 1$$

Bei der Wärmepumpe ist die in Wärme umgewandelte zugeführte Arbeit, welche auf dem höheren Niveau abgegeben wird, mit von Interesse. Deshalb ist die Leistungsziffer der Wärmepumpe höher im Vergleich zur Kältemaschine.



## Kapitel 3: Eigenschaften reiner kompressibler Substanzen

### 3.1 Das Zustandsprinzip für einfache Systeme

Wir haben bisher einige Zustandsvariablen kennengelernt wie z.B.  $p$ ,  $v$ ,  $T$  und  $n$ . Sind alle möglichen Zustandsvariablen eines Systems definiert, sprechen wir von einem bestimmten thermodynamischen Zustand.

Aus der Beobachtung vieler thermodynamischer Systeme wissen wir, dass nicht alle Zustandsvariablen unabhängig voneinander bestimmbar sind. Ein thermodynamischer Zustand ist also bereits bestimmt, wenn die entsprechende Zahl der unabhängigen Zustandsvariablen definiert ist. Alle übrigen Zustandsvariablen lassen sich dann aus der Unterguppe der unabhängigen Zustandsvariablen bestimmen.

Das **Zustandsprinzip** sagt nun aus, wie viele unabhängige Zustandsvariablen ein System besitzt. Wir betrachten hier ein sogenanntes einfaches System, d.h. ein geschlossenes System, bei dem die kinetische und die potentielle Energie vernachlässigt werden kann.

Aus zahlreichen empirischen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass ein System eine unabhängige Zustandsvariable besitzt für jede Art, wie dessen Energiezustand geändert werden kann.

Für das einfache System haben wir gesehen, dass dessen Energiezustand entweder durch Transport von Arbeit oder Wärme über die Systemgrenze geändert werden kann. Damit besagt das **Zustandsprinzip für einfache Systeme**, dass dessen thermodynamischer Zustand durch **genau zwei unabhängige Zustandsvariablen** bestimmt wird.

Üblicherweise bezieht man die Zustandsvariablen auf 1 kg der Systemmasse, d.h. es ist vorteilhaft mit den folgenden intensiven Eigenschaften zu arbeiten:

Spezifisches Volumen:  $v = \frac{V}{m}$       Spezifische innere Energie:  $u = \frac{U}{m}$

### 3.2 Die $p,v,T$ -Beziehung

Für ein einfaches System sind die wichtigsten Zustandsvariablen  $p$ ,  $v$ , und  $T$ . Da gemäss dem Zustandsprinzip nur zwei von diesen unabhängig bestimmbar sind, kann die dritte durch eine Funktion der beiden anderen ausgedrückt werden:  
z.B.

$$p = f(v, T)$$

Die Verknüpfung zwischen den Grössen  $p$ ,  $v$  und  $T$  spielt in der Thermodynamik eine Schlüsselrolle und wird **thermische Zustandsgleichung** genannt.

**3.2.1 p-v-T-Fläche**

Die Funktion  $p = f(v,T)$  wird als Fläche über der Ebene dargestellt, welche durch die  $v$ - und  $T$ -Achse aufgespannt wird. Fig. 3.1 stellt die  $p$ - $v$ - $T$ -Fläche für Wasser dar. Wasser vergrössert sein Volumen beim Gefrieren.

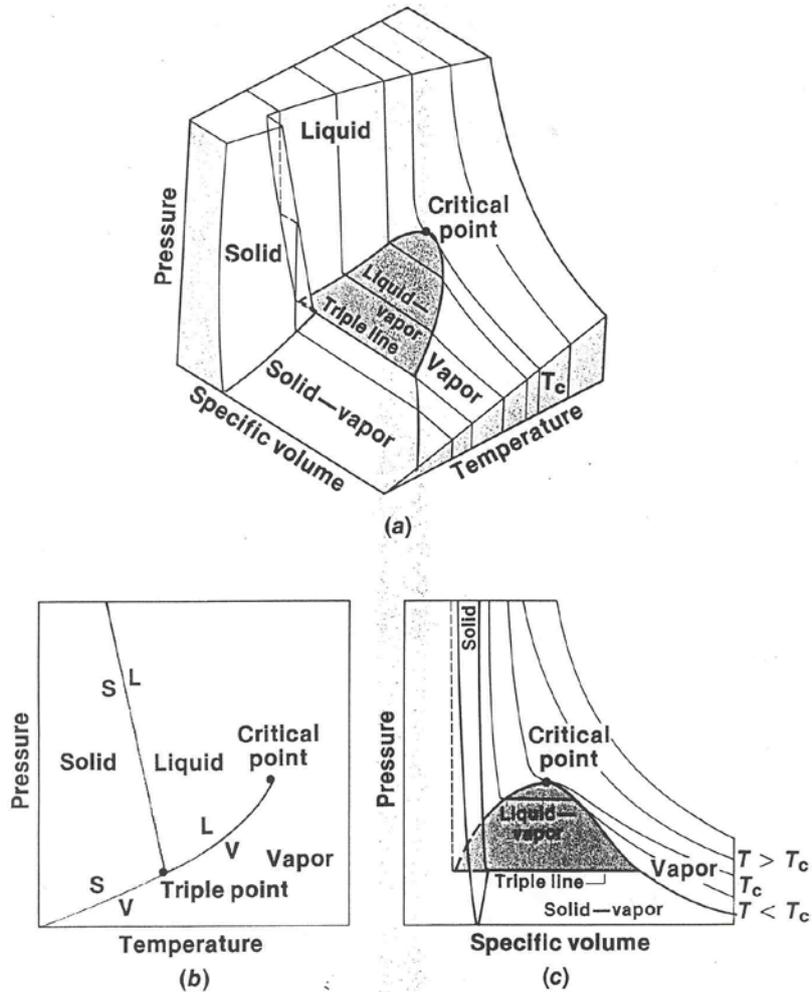


Bild 3.1

Copyright © 1996 John Wiley & Sons, Inc. Moran/THERMODYNAMICS 3E

3.2a

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Fig. 3.1  $p$ - $v$ - $T$ -Fläche sowie die Projektionen in die  $p$ - $v$ - und die  $p$ - $T$ -Ebene

In Fig. 3.1 lassen sich drei Einphasengebiete erkennen, nämlich

S: fest (solid)  
L: flüssig (liquid)  
V: dampfförmig (vapour)

In diesen Einphasengebieten ist der thermodynamische Zustand durch ein beliebiges Paar der drei Zustandsvariablen  $p, v$  und  $T$  bestimmt.

Zwischen diesen Einphasengebieten liegt das sogenannte **Nassdampf-Gebiet**, wo Flüssigkeit und Dampf gleichzeitig existieren. Dieses spielt in der technischen Thermodynamik eine sehr wichtige Rolle. Daran schliesst sich gegen tiefere Temperaturen hin das Eis-Dampf-Zweiphasengebiet. Diese beiden Bereiche werden durch die Triple-Linie getrennt, wo Wasser gleichzeitig fest, flüssig und dampfförmig existiert.

Die Zustände entlang der Grenzlinien der Zweiphasengebiete nennt man die **Sättigungszustände**. Eine spezielle Bedeutung hat die Trennlinie zwischen der Dampfphase und dem Zweiphasengebiet. Dies ist die sog. **Dampfdruckkurve**, welche aussagt, welcher Dampfdruck bei welcher Temperatur maximal erreicht werden kann. Eine weitere Reduktion des spezifischen Volumens führt ins Zweiphasengebiet, wobei der Druck  $p$  konstant bleibt.

Der in Bezug auf die Temperatur oberste Punkt des Nassdampf-Gebietes heisst **kritischer Punkt  $T_k$** . Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur kann nicht mehr zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase unterschieden werden.

### 3.2.2 Projektionen der $p$ - $v$ - $T$ -Fläche

Anstelle der dreidimensionalen Darstellung der  $p$ - $v$ - $T$ -Fläche sind im Ingenieurwesen Projektionen derselben in eine der Ebenen, die von den Koordinatenachsen aufgespannt werden, eher gebräuchlich und helfen zu einem vertieften Verständnis der Zusammenhänge.

a) die  $p$ - $T$ -Projektion (siehe Fig. 3.1b)

In diesem Diagramm werden alle Grenzlinien zwischen den verschiedenen Phasen dargestellt, diese Darstellung heisst deshalb auch das **Phasendiagramm**.

Hier reduzieren sich die Zweiphasengebiete auf Linien, eine Linie im Zweiphasengebiet wird zu einem Punkt. Die Tripellinie reduziert sich damit zum **Tripelpunkt**.  $p$  und  $T$  sind hier keine unabhängigen Variablen mehr. Der

thermodynamische Zustand im Zweiphasengebiet wird deshalb nur durch die **Variablenpaare v-T oder v-p** vollständig bestimmt.

Die Reduktion der Linie im Zweiphasengebiet zu einem Punkt bedeutet gleichzeitig, dass die Durchquerung des Zweiphasengebietes bei einem bestimmten Druck gleichzeitig auch bei einer bestimmten Temperatur, also isotherm erfolgt.

b) die p-v Projektion (siehe Fig. 3.1c)

Sie ist eine der gebräuchlichsten Darstellungen für den Ingenieur und wichtig für viele Prozesse. Die Isothermen im Nassdampfgebiet sind horizontal. Im kritischen Punkt wird die horizontale Gerade zu einem Punkt, es ist der Wendepunkt der entsprechenden Isotherme.

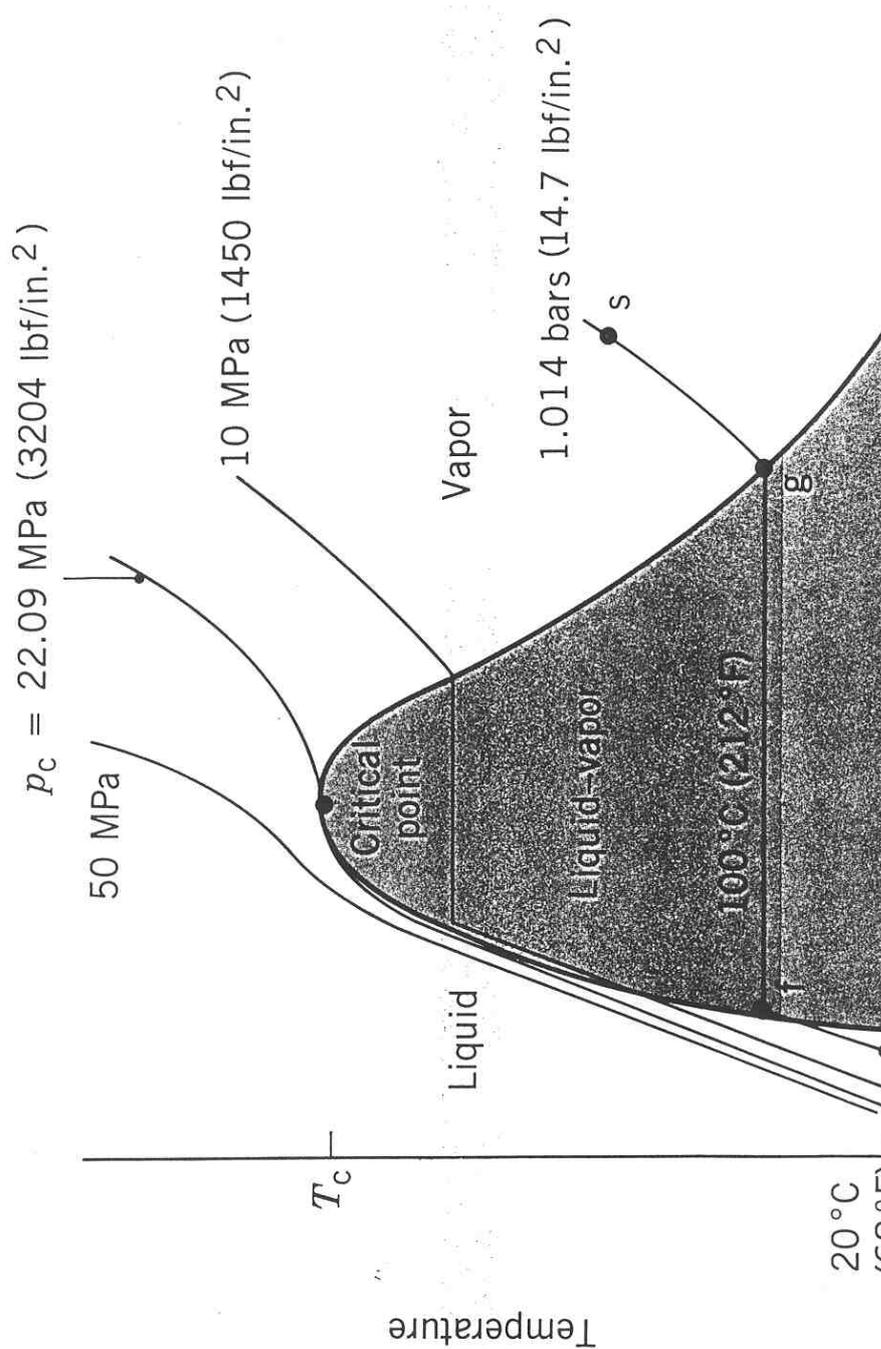
c) die p-T Projektion

Analog der Isothermen im p-v Diagramm werden hier die Linien konstanten Druckes (Isobaren) im Zweiphasengebiet zu horizontalen Geraden.

### 3.2.3 Phasenübergänge

Bei Prozessen, die über die einzelnen Phasengrenzen hinweg führen, treten Phasenübergänge auf. Je nach Art der Phasengrenze und der Richtung der Überquerung kennen wir dafür verschiedene Namen:

flüssig	→	dampfförmig	Verdampfen
dampfförmig	→	flüssig	Kondensation
fest	→	flüssig	Schmelzen
flüssig	→	fest	Erstarren / Gefrieren
fest	→	dampfförmig	Sublimation
dampfförmig	→	fest	Resublimation



Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Fig. 3.2: Projektion der p-v-T-Fläche in die T-v-Ebene

a) Verdampfung

Betrachten wir ein geschlossenes System, bestehend aus 1 kg Wasser bei 20 °C, eingeschlossen in einem Zylinder (siehe Fig. 3. 3). Über einen beweglichem Kolben wird ein konstanter Druck von 1,014 bar ( Atmosphäredruck) auf das System ausgeübt.

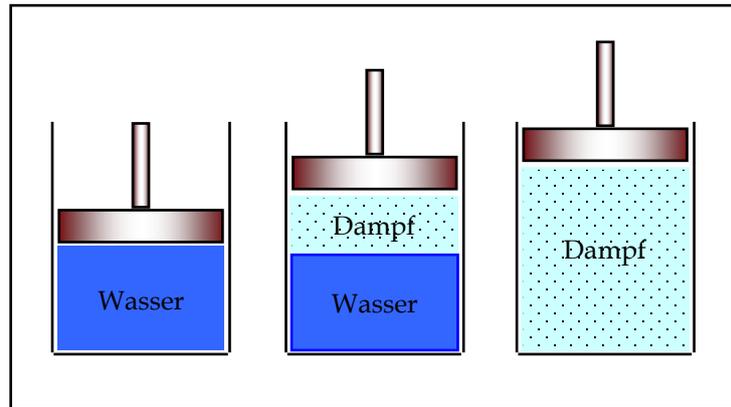


Fig. 3.3: Wassererwärmung (Verdampfung) bei konstantem Druck

Im T-v Diagramm (siehe Fig. 3. 2) ist der Anfangszustand des Systems als Punkt. l bezeichnet. Er befindet sich innerhalb des flüssigen Einphasengebietes. Man bezeichnet diesen Zustand auch als unterkühlte Flüssigkeit.

Wir beginnen nun das Wasser zu erwärmen. Dabei nimmt das spezifische Volumen wegen der thermischen Ausdehnung leicht zu. Bei 100 °C erreichen wir den Sättigungszustand (Punkt f), das heisst der Dampfdruck des Wassers erreicht Atmosphärendruck.

Weitere Wärmezufuhr führt zu keiner Temperaturerhöhung, aber es beginnt sich eine Dampfmenge auszubilden. (siehe Fig. 3. 3b). Dabei nimmt das spezifische Volumen (bei konstanter Temperatur und Druck) sehr stark zu. Wir befinden uns im Dampf-flüssig Zweiphasengebiet.

Wenn alles Wasser verdampft ist, erreicht man den Zustand des gesättigten Dampfes (Punkt g). Eine zusätzliche Wärmezufuhr erhöht jetzt wieder Temperatur und spezifisches Volumen. Diesen Zustand (Punkt s) bezeichnet man als überhitzten Dampf.

Folgen wir einer Isobaren oberhalb des kritischen Punktes, findet kein Phasenübergang mehr statt. Es wird nicht mehr zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase unterschieden.

Im Phasendiagramm (siehe Fig. 3.4) findet die gesamte Durchquerung des Zweiphasengebietes im Punkt  $c_2$  statt

Ein Zustand im Zweiphasengebiet und damit auch die Aufteilung in Dampf und Flüssigkeit ist zwar durch die Angabe von  $p$ ,  $v$  resp.  $T$ ,  $v$  eindeutig bestimmt. Diese Angabe ist aber unhandlich, da die Aufteilung in Dampf und Flüssigkeit nur indirekt über Tabellen ermittelt werden kann.

Ein bequeme und gebräuchliche Grösse ist die Angabe *des Massenanteils des Dampfes* an der Gesamtmasse  $x$ : (englisch: „*quality*“)

$$x = \frac{m_{\text{Dampf}}}{m_{\text{Dampf}} + m_{\text{flüssig}}}$$

Für eine bestimmte Grösse von  $x$  berechnet sich dann das spezifische Volumen des Gemisches als:

$$v(x, T) = v_f(T) + x(v_g(T) - v_f(T))$$

Der Klammerausdruck auf der rechten Seite bedeutet das Zusatzvolumen des Dampfes gegenüber der Flüssigkeit.

### b) Schmelzen und Sublimation

Den Schmelzvorgang betrachten wir anhand des Phasendiagramms (Fig. 3.4). Ein Stück unterkühltes Eis (z.B.  $-10\text{ °C}$ , Punkt  $a_1$ ) wird langsam erwärmt, bis er bei  $0\text{ °C}$  zu schmelzen beginnt (Punkt  $a_2$ ). Während dem ganzen Schmelzvorgang bleiben Druck und Temperatur konstant (das Volumen nimmt bei Wasser dabei ab). Erst wenn alles Eis vollständig geschmolzen ist, nimmt die Temperatur weiter zu und man erreicht Punkt  $a_3$ .

Wird der Aufwärmvorgang bei einem Druck unterhalb des Tripelpunktes durchgeführt (siehe Fig. 3.4), geht das Eis beim Phasenübergang direkt in Dampf über, d.h. es findet Sublimation statt (Punkte  $b_1, b_2, b_3$ )

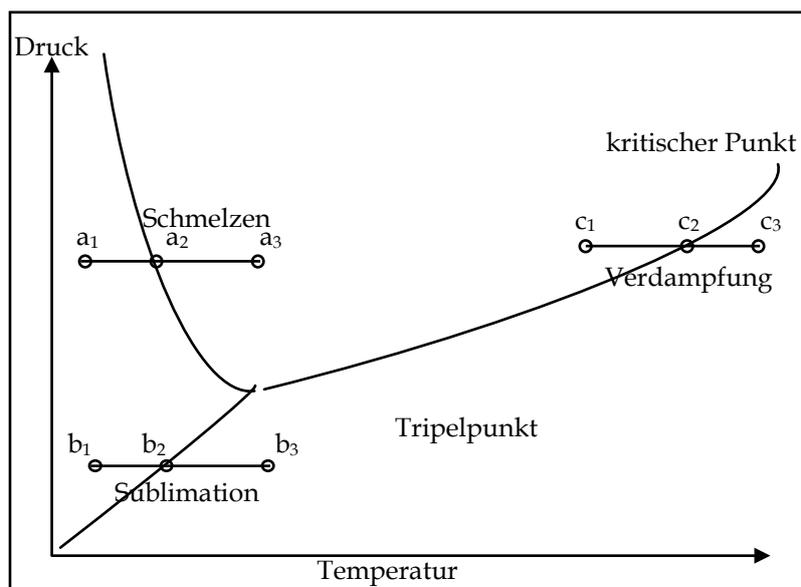


Fig. 3.4 Zustandsdiagramm für Wasser

### 3.3 Thermodynamische Zustandsdaten

Zustandsdaten reiner Stoffe liegen in verschiedenen Formen vor wie **Diagramme**, **Tabellen** oder in Form von **Gleichungen**. Letztere Form gewinnt immer mehr an Bedeutung bei der Darstellung der Zustandsdaten in Form von Computerprogrammen.

In den meisten Thermodynamikbüchern liegen diese in Form von Tabellen vor, weshalb deren Gebrauch von Wichtigkeit ist. Im weiteren beschränken wir uns auf die Darstellung der Tabellen für Wasser, da deren Aufbau auch für andere reine Stoffe massgebend ist.

Bei der Bestimmung von Zwischenwerten der Tabellen kann lineare Interpolation benutzt werden. Die Auflösung der Tabellen ist so gewählt, dass dies genügend genau ist.

#### 3.3.1 Druck, spezifisches Volumen und Temperatur

Für Wasser existieren dazu eine ganze Reihe von Tabellen, nämlich (Siehe Anhang)

- Tabelle des Sättigungszustandes (flüssig und dampfförmig mit dem Druck als Variable)
- Tabelle für überhitzten Dampf
- Tabelle für flüssiges Wasser

Es ist oft vorteilhaft, aus Gründen der Anschaulichkeit diese Tabellen zusammen mit einer Skizze des T-v oder T-p Diagramms zu verwenden. Der Gebrauch der Tabellen soll anhand des folgenden Beispiels illustriert werden:

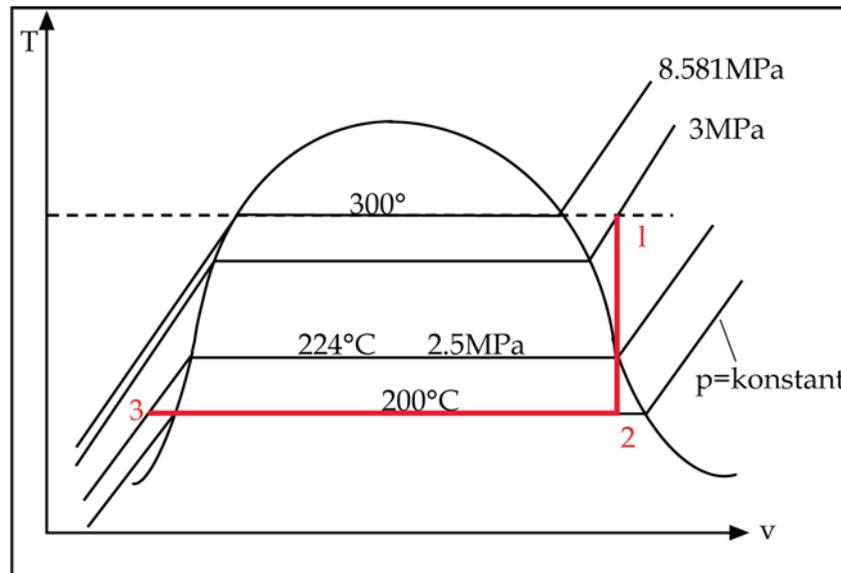


Fig.3.5: Prozess-Schritte des Beispiels

**Beispiel:** (Siehe Fig. 3.5) Wasserdampf ist bei einem Druck von 3.0 MPa und einer Temperatur von 300 °C (Zustand 1) in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen. Der Dampf wird nun bei konstantem Volumen auf 200 °C heruntergekühlt (Zustand 2). Anschliessend wird das Wasser bei konstanter Temperatur komprimiert bis zu einem Druck von 2.5 Mpa (Zustand 3).

**Aufgabe:** Zeichnen Sie die Zustände 1,2 und 3 in einem T-v Diagramm ein (d.h. es sind die fehlenden Drücke resp. Temperaturen sowie die spezifischen Volumene  $v_1, v_2, v_3$  zu bestimmen. Bestimmen Sie ebenfalls den Dampfgehalt  $x_2$ .

**Lösung:** Wir betrachten als geschlossenes System den Wasserdampf allein.

Sowohl der Skizze als auch der Tabelle für überhitzten Dampf entnehmen wir, dass der Zustand 1 (3.0 MPa, 300 °C) im Bereich der überhitzten Dampfes liegt.

Für das spezifische Volumen  $v_1$  erhalten wir durch Interpolation (zwischen den Werten für 280 °C:  $v = 0.0771 \text{ m}^3/\text{kg}$  und 320 °C:  $v = 0.0850 \text{ m}^3/\text{kg}$ )

$$v_1 = \frac{1}{2} \cdot (0.0771 + 0.0850) = 0.0811 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Dieses spezifische Volumen gilt auch für den Zustand 2 (Abkühlung bei konstantem Volumen). Der Tabelle für gesättigten Wasserdampf kann entnommen werden, dass das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes bei 200 °C grösser ist ( $v_g = 0.1274 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $v_f = 0.0012 \text{ m}^3/\text{kg}$ ), wir befinden uns deshalb im Zweiphasengebiet. Der zugehörige Druck beträgt 1.554 Mpa.

Für den Zusammenhang zwischen dem Dampfanteil  $x$  und dem spezifischen Volumen haben wir bereits hergeleitet:

$$v(x, T) = v_f(T) + x(v_g(T) - v_f(T))$$

Damit können wir  $x$  aus den bekannten Daten berechnen:

$$x_2 = \frac{v(x, T) - v_f(T)}{v_g(T) - v_f(T)} = \frac{0.0811 - 0.0012}{0.1274 - 0.0012} = 0.633$$

Im Zustand 2 befinden sich also 63,3% des Wassers in Form von Dampf.

Die Temperatur von 200 °C bei 2.5 Mpa im Zustand 3 liegt unter der Sättigungstemperatur. Gemäss Tabelle für gesättigtes Wasser liegt diese zwischen 220 und 230 °C. (Der Tabelle für flüssiges Wasser entnehmen wir 224 °C). Wir befinden uns im Gebiet des flüssigen (unterkühlten) Wassers. Der entsprechenden Tabelle entnehmen wir für das spezifische Volumen:

$$v_3 = 1.1555 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

TABLE A-4 (Continued)

$T$ °C	$v$ m <sup>3</sup> /kg	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K	$v$ m <sup>3</sup> /kg	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K
$p = 5.0 \text{ bars} = 0.50 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 151.86^\circ\text{C}$ )					$p = 7.0 \text{ bars} = 0.70 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 164.97^\circ\text{C}$ )			
Sat.	0.3749	2561.2	2748.7	6.8213	0.2729	2572.5	2763.5	6.7080
180	0.4045	2609.7	2812.0	6.9656	0.2847	2599.8	2799.1	6.7880
200	0.4249	2642.9	2855.4	7.0592	0.2999	2634.8	2844.8	6.8865
240	0.4646	2707.6	2939.9	7.2307	0.3292	2701.8	2932.2	7.0641
280	0.5034	2771.2	3022.9	7.3865	0.3574	2766.9	3017.1	7.2233
320	0.5416	2834.7	3105.6	7.5308	0.3852	2831.3	3100.9	7.3697
360	0.5796	2898.7	3188.4	7.6660	0.4126	2895.8	3184.7	7.5063
400	0.6173	2963.2	3271.9	7.7938	0.4397	2960.9	3268.7	7.6350
440	0.6548	3028.6	3356.0	7.9152	0.4667	3026.6	3353.3	7.7571
500	0.7109	3128.4	3483.9	8.0873	0.5070	3126.8	3481.7	7.9299
600	0.8041	3299.6	3701.7	8.3522	0.5738	3298.5	3700.2	8.1956
700	0.8969	3477.5	3925.9	8.5952	0.6403	3476.6	3924.8	8.4391

$p = 10.0 \text{ bars} = 1.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 179.91^\circ\text{C}$ )				
Sat.	0.1944	2583.6	2778.1	6.5865
200	0.2060	2621.9	2827.9	6.6940
240	0.2275	2692.9	2920.4	6.8817
280	0.2480	2760.2	3008.2	7.0465
320	0.2678	2826.1	3093.9	7.1962
360	0.2873	2891.6	3178.9	7.3349
400	0.3066	2957.3	3263.9	7.4651
440	0.3257	3023.6	3349.3	7.5883
500	0.3541	3124.4	3478.5	7.7622
540	0.3729	3192.6	3565.6	7.8720
600	0.4011	3296.8	3697.9	8.0290
640	0.4198	3367.4	3787.2	8.1290

$p = 15.0 \text{ bars} = 1.5 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 198.32^\circ\text{C}$ )			
0.1318	2594.5	2792.2	6.4448
0.1325	2598.1	2796.8	6.4546
0.1483	2676.9	2899.3	6.6628
0.1627	2748.6	2992.7	6.8381
0.1765	2817.1	3081.9	6.9938
0.1899	2884.4	3169.2	7.1363
0.2030	2951.3	3255.8	7.2690
0.2160	3018.5	3342.5	7.3940
0.2352	3120.3	3473.1	7.5698
0.2478	3189.1	3560.9	7.6805
0.2668	3293.9	3694.0	7.8385
0.2793	3364.8	3783.8	7.9391

$p = 20.0 \text{ bars} = 2.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 212.42^\circ\text{C}$ )				
Sat.	0.0996	2600.3	2799.5	6.3409
240	0.1085	2659.6	2876.5	6.4952
280	0.1200	2736.4	2976.4	6.6828
320	0.1308	2807.9	3069.5	6.8452
360	0.1411	2877.0	3159.3	6.9917
400	0.1512	2945.2	3247.6	7.1271
440	0.1611	3013.4	3335.5	7.2540
500	0.1757	3116.2	3467.6	7.4317
540	0.1853	3185.6	3556.1	7.5434
600	0.1996	3290.9	3690.1	7.7024
640	0.2091	3362.2	3780.4	7.8035
700	0.2232	3470.9	3917.4	7.9487

$p = 30.0 \text{ bars} = 3.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 233.90^\circ\text{C}$ )			
0.0667	2604.1	2804.2	6.1869
0.0682	2619.7	2824.3	6.2265
0.0771	2709.9	2941.3	6.4462
0.0850	2788.4	3043.4	6.6245
0.0923	2861.7	3138.7	6.7801
0.0994	2932.8	3230.9	6.9212
0.1062	3002.9	3321.5	7.0520
0.1162	3108.0	3456.5	7.2338
0.1227	3178.4	3546.6	7.3474
0.1324	3285.0	3682.3	7.5085
0.1388	3357.0	3773.5	7.6106
0.1484	3466.5	3911.7	7.7571

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

TABLE A-2 (Continued)

Temp. °C	Press. bars	Specific Volume m <sup>3</sup> /kg		Internal Energy kJ/kg		Enthalpy kJ/kg			Entropy kJ/kg · K		Temp. °C
		Sat. Liquid $v_f \times 10^3$	Sat. Vapor $v_g$	Sat. Liquid $u_f$	Sat. Vapor $u_g$	Sat. Liquid $h_f$	Evap. $h_{fg}$	Sat. Vapor $h_g$	Sat. Liquid $s_f$	Sat. Vapor $s_g$	
50	.1235	1.0121	12.032	209.32	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	1.7038	8.0763	50
55	.1576	1.0146	9.568	230.21	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	1.7679	7.9913	55
60	.1994	1.0172	7.671	251.11	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	1.8312	7.9096	60
65	.2503	1.0199	6.197	272.02	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	1.8935	7.8310	65
70	.3119	1.0228	5.042	292.95	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	1.9549	7.7553	70
75	.3858	1.0259	4.131	313.90	2475.9	313.93	2321.4	2635.3	1.0155	7.6824	75
80	.4739	1.0291	3.407	334.86	2482.2	334.91	2308.8	2643.7	1.0753	7.6122	80
85	.5783	1.0325	2.828	355.84	2488.4	355.90	2296.0	2651.9	1.1343	7.5445	85
90	.7014	1.0360	2.361	376.85	2494.5	376.92	2283.2	2660.1	1.1925	7.4791	90
95	.8455	1.0397	1.982	397.88	2500.6	397.96	2270.2	2668.1	1.2500	7.4159	95
100	1.014	1.0435	1.673	418.94	2506.5	419.04	2257.0	2676.1	1.3069	7.3549	100
110	1.433	1.0516	1.210	461.14	2518.1	461.30	2230.2	2691.5	1.4185	7.2387	110
120	1.985	1.0603	0.8919	503.50	2529.3	503.71	2202.6	2706.3	1.5276	7.1296	120
130	2.701	1.0697	0.6685	546.02	2539.9	546.31	2174.2	2720.5	1.6344	7.0269	130
140	3.613	1.0797	0.5089	588.74	2550.0	589.13	2144.7	2733.9	1.7391	6.9299	140
150	4.758	1.0905	0.3928	631.68	2559.5	632.20	2114.3	2746.5	1.8418	6.8379	150
160	6.178	1.1020	0.3071	674.86	2568.4	675.55	2082.6	2758.1	1.9427	6.7502	160
170	7.917	1.1143	0.2428	718.33	2576.5	719.21	2049.5	2768.7	2.0419	6.6663	170
180	10.02	1.1274	0.1941	762.09	2583.7	763.22	2015.0	2778.2	2.1396	6.5857	180
190	12.54	1.1414	0.1565	806.19	2590.0	807.62	1978.8	2786.4	2.2359	6.5079	190
200	15.54	1.1565	0.1274	850.65	2595.3	852.45	1940.7	2793.2	2.3309	6.4323	200
210	19.06	1.1726	0.1044	895.53	2599.5	897.76	1900.7	2798.5	2.4248	6.3585	210
220	23.18	1.1900	0.08619	940.87	2602.4	943.62	1858.5	2802.1	2.5178	6.2861	220
230	27.95	1.2088	0.07158	986.74	2603.9	990.12	1813.8	2804.0	2.6099	6.2146	230
240	33.44	1.2291	0.05976	1033.2	2604.0	1037.3	1766.5	2803.8	2.7015	6.1437	240
250	39.73	1.2512	0.05013	1080.4	2602.4	1085.4	1716.2	2801.5	2.7927	6.0730	250
260	46.88	1.2755	0.04221	1128.4	2599.0	1134.4	1662.5	2796.6	2.8838	6.0019	260
270	54.99	1.3023	0.03564	1177.4	2593.7	1184.5	1605.2	2789.7	2.9751	5.9301	270
280	64.12	1.3321	0.03017	1227.5	2586.1	1236.0	1543.6	2779.6	3.0668	5.8571	280
290	74.36	1.3656	0.02557	1278.9	2576.0	1289.1	1477.1	2766.2	3.1594	5.7821	290
300	85.81	1.4036	0.02167	1332.0	2563.0	1344.0	1404.9	2749.0	3.2534	5.7045	300
320	112.7	1.4988	0.01549	1444.6	2525.5	1461.5	1238.6	2700.1	3.4480	5.5362	320
340	145.9	1.6379	0.01080	1570.3	2464.6	1594.2	1027.9	2622.0	3.6594	5.3357	340
360	186.5	1.8925	0.006945	1725.2	2351.5	1760.5	720.5	2481.0	3.9147	5.0526	360
374.14	220.9	3.155	0.003155	2029.6	2029.6	2099.3	0	2099.3	4.4298	4.4298	374.14

Source: Tables A-2 through A-5 are adapted from K. Wark, *Thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1983, as extracted from J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill, and J. G. Moore, *Steam Tables*, Wiley, New York, 1969.

**TABLE A-5** Properties of Compressed Liquid Water

$T$ °C	$v \times 10^3$ m <sup>3</sup> /kg	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K	$v \times 10^3$ m <sup>3</sup> /kg	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg	$s$ kJ/kg · K
$p = 25 \text{ bars} = 2.5 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 223.99^\circ\text{C}$ )				$p = 50 \text{ bars} = 5.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 263.99^\circ\text{C}$ )				
20	1.0006	83.80	86.30	.2961	.9995	83.65	88.65	.2956
40	1.0067	167.25	169.77	.5715	1.0056	166.95	171.97	.5705
80	1.0280	334.29	336.86	1.0737	1.0268	333.72	338.85	1.0720
100	1.0423	418.24	420.85	1.3050	1.0410	417.52	422.72	1.3030
140	1.0784	587.82	590.52	1.7369	1.0768	586.76	592.15	1.7343
180	1.1261	761.16	763.97	2.1375	1.1240	759.63	765.25	2.1341
200	1.1555	849.9	852.8	2.3294	1.1530	848.1	853.9	2.3255
220	1.1898	940.7	943.7	2.5174	1.1866	938.4	944.4	2.5128
Sat.	1.1973	959.1	962.1	2.5546	1.2859	1147.8	1154.2	2.9202
$p = 75 \text{ bars} = 7.5 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 290.59^\circ\text{C}$ )				$p = 100 \text{ bars} = 10.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 311.06^\circ\text{C}$ )				
20	.9984	83.50	90.99	.2950	.9972	83.36	93.33	.2945
40	1.0045	166.64	174.18	.5696	1.0034	166.35	176.38	.5686
80	1.0256	333.15	340.84	1.0704	1.0245	332.59	342.83	1.0688
100	1.0397	416.81	424.62	1.3011	1.0385	416.12	426.50	1.2992
140	1.0752	585.72	593.78	1.7317	1.0737	584.68	595.42	1.7292
180	1.1219	758.13	766.55	2.1308	1.1199	756.65	767.84	2.1275
220	1.1835	936.2	945.1	2.5083	1.1805	934.1	945.9	2.5039
260	1.2696	1124.4	1134.0	2.8763	1.2645	1121.1	1133.7	2.8699
Sat.	1.3677	1282.0	1292.2	3.1649	1.4524	1393.0	1407.6	3.3596
$p = 150 \text{ bars} = 15.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 342.24^\circ\text{C}$ )				$p = 200 \text{ bars} = 20.0 \text{ MPa}$ ( $T_{\text{sat}} = 365.81^\circ\text{C}$ )				
20	.9950	83.06	97.99	.2934	.9928	82.77	102.62	.2923
40	1.0013	165.76	180.78	.5666	.9992	165.17	185.16	.5646
80	1.0222	331.48	346.81	1.0656	1.0199	330.40	350.80	1.0624
100	1.0361	414.74	430.28	1.2955	1.0337	413.39	434.06	1.2917
140	1.0707	582.66	598.72	1.7242	1.0678	580.69	602.04	1.7193
180	1.1159	753.76	770.50	2.1210	1.1120	750.95	773.20	2.1147
220	1.1748	929.9	947.5	2.4953	1.1693	925.9	949.3	2.4870
260	1.2550	1114.6	1133.4	2.8576	1.2462	1108.6	1133.5	2.8459
300	1.3770	1316.6	1337.3	3.2260	1.3596	1306.1	1333.3	3.2071
Sat.	1.6581	1585.6	1610.5	3.6848	2.036	1785.6	1826.3	4.0139
$p = 250 \text{ bars} = 25 \text{ MPa}$				$p = 300 \text{ bars} = 30.0 \text{ MPa}$				
20	.9907	82.47	107.24	.2911	.9886	82.17	111.84	.2899
40	.9971	164.60	189.52	.5626	.9951	164.04	193.89	.5607
100	1.0313	412.08	437.85	1.2881	1.0290	410.78	441.66	1.2844
200	1.1344	834.5	862.8	2.2961	1.1302	831.4	865.3	2.2893
300	1.3442	1296.6	1330.2	3.1900	1.3304	1287.9	1327.8	3.1741

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

### 3.3.2 Die Enthalpie

In der bisherigen Definition der Energie eines Systems haben wir die innere Energie  $U$  sowie die kinetische und potentielle Energie  $KE$  und  $PE$  berücksichtigt, wobei die beiden letzteren oft vernachlässigbar sind. Hingegen steckt in einem Gas unter Druck eine Energieform, die wir bisher nicht berücksichtigt haben. Wir definieren deshalb als neue Grösse die Enthalpie  $H$ :

$$H = U + p \cdot V$$

Die Grösse  $p \cdot V$  bedeutet diejenige Arbeit, die nötig ist, um das Volumen  $V$  des Systems gegen die Wirkung des konstanten Aussendruckes  $p$  aufzuspannen. Der deutsche Name der Enthalpie ist „Wärmefunktion“.

Da  $U$ ,  $p$  und  $V$  je Zustandsgrössen sind, ist auch die Enthalpie  $H$  wieder eine Zustandsgrösse.

Die Enthalpie lässt sich auch als spezifische Grösse definieren:

$$\text{Pro Masse:} \quad h = \frac{H}{m} = u + p \cdot v$$

$$\text{Pro Mol:} \quad \bar{h} = \frac{H}{n} = \bar{u} + p \cdot \bar{v}$$

Damit sind natürlich auch die spezifische innere Energie und Enthalpie im Nassdampfgebiet definiert:

$$u(x) = u_f + x \cdot (u_g - u_f) = (1-x) \cdot u_f + x \cdot u_g$$

und analog:

$$h(x) = h_f + x \cdot (h_g - h_f) = (1-x) \cdot h_f + x \cdot h_g$$

Der Differenz  $h_g - h_f$  kommt eine wichtige Bedeutung zu. Sie stellt die Energie- (Wärme)-menge dar, die einem Fluid zugeführt werden muss, um dieses bei konstantem Druck und Temperatur vom flüssigen in den gasförmigen Zustand überzuführen. Man nennt diese Grösse **Verdampfungsenthalpie** oder **Verdampfungswärme**  $h_{fg}$ .

$$h_{fg} = h_g - h_f$$

**Referenzzustände:** Die Grössen  $u$  und  $h$  sind thermodynamische Potentiale, welche in Bezug auf einen Referenzzustand definiert sind, analog der potentiellen Energie im Gravitationsfeld. Für Wasser wählt man als

Referenzzustand flüssige Sättigung bei 0.01 °C. Für diesen Zustand wird  $u = 0$  gesetzt. Da in Energiebilanzen immer Differenzen zwischen zwei Zuständen  $u_2 - u_1$  oder  $h_2 - h_1$  auftreten, fällt der Wert des Referenzzustandes weg. Er spielt keine Rolle und kann willkürlich gewählt werden.

### 3.3.3 Die Wärmemenge und der Begriff der spezifischen Wärme

Die exakte Definition des Quantitätsbegriffes für die Wärmemenge war eine mühselige Geschichte. Das Resultat jahrzehntelanger Bemühungen lässt sich durch die Hauptgleichung der Kalorik zusammenfassen:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Die Wärmemenge, die einem System zugeführt wird ist proportional zu dessen Masse  $m$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Die Proportionalitätskonstante  $c$  ist die spezifische Wärmekapazität.

Wenn wir einem System Wärme zuführen, können wir zwei idealisierte Grenzfälle unterscheiden: Der Prozess wird entweder bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck durchgeführt:

**Konstantes Volumen:** Bei der Wärmezufuhr mit konstantem Volumen wird keine Arbeit durch Volumenänderung geleistet. Die zugeführte Wärme ändert nur die spezifische innere Energie  $u$ , für deren vollständiges Differential wir schreiben können (gemäss dem Zustandsprinzip genügen zwei unabhängige Variablen für die Beschreibung des Systems):

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

Da wir einen Prozess mit  $dv = 0$  betrachten bleibt nur der zweite Term auf der rechten Seite, und wir definieren als spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

**Konstanter Druck:** Wird einem System Wärme bei konstantem Druck zugeführt, wird sich dessen Volumen ändern und es wird Arbeit gegen den Aussendruck geleistet. Die zugeführte Wärme führt zu einer Änderung der Enthalpie des Systems:

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

Wir betrachten jetzt einen Prozess mit  $dp = 0$  und es ist wiederum nur der zweite Term relevant; die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck wird:

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \right]$$

$c_p$  und  $c_v$  sind Material abhängige Größen und hängen zudem von Druck und Temperatur ab. Fig. 3.6 zeigt ein Beispiel dieser Abhängigkeiten.

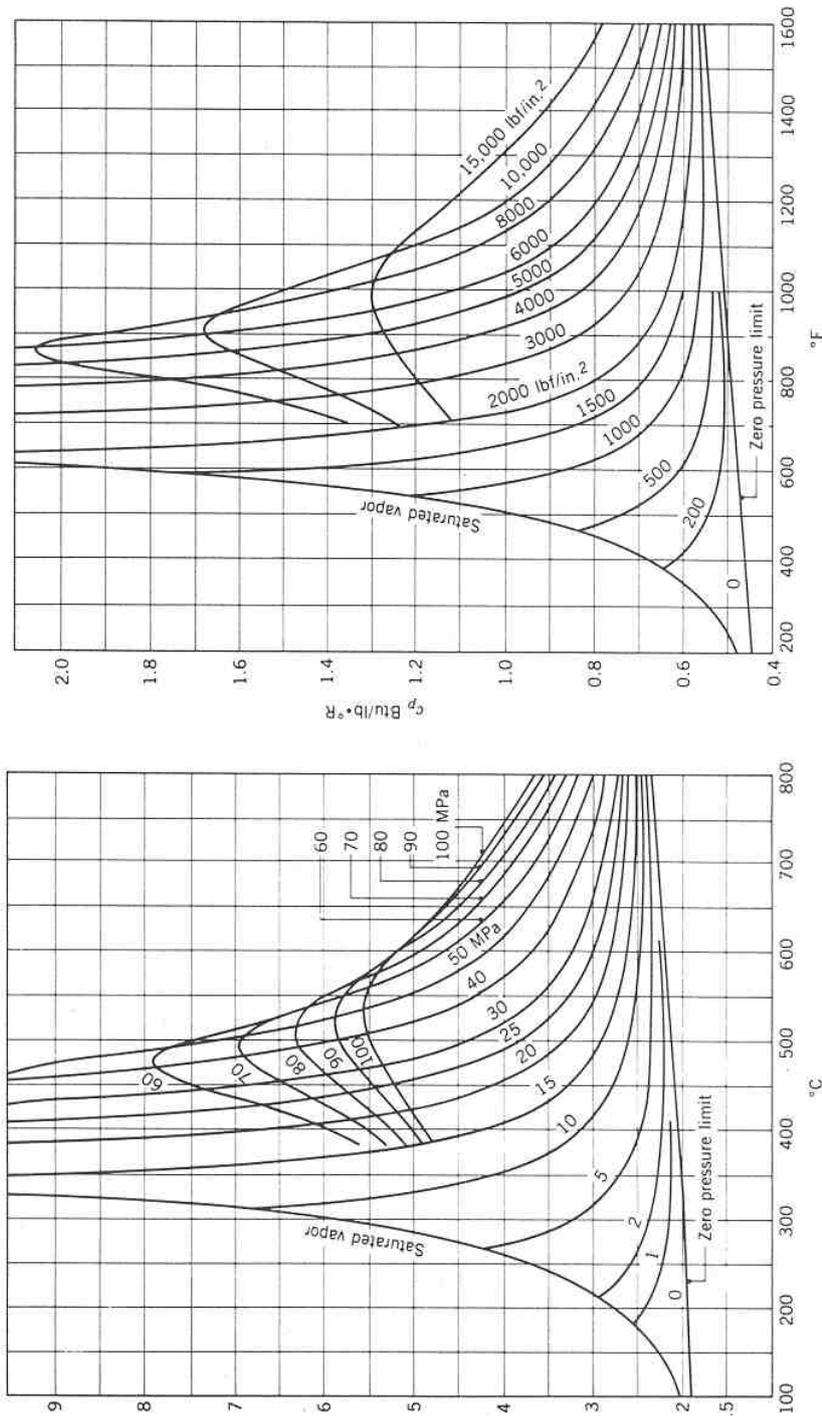


Figure 3.8  $c_p$  of water vapor as a function of temperature and pressure.

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Fig. 3.6: Abhängigkeit von  $c_p$  von Druck und Temperatur

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen wird später noch eine wichtige Rolle spielen. Wir führen dazu ein eigenes Symbol (Kappa) ein:

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

### 3.3.4 Näherungen für Flüssigkeiten

Verwendung von Daten im flüssigen Sättigungszustand: Wenn wir von einer Flüssigkeit an der Phasengrenze (im Sättigungszustand) ausgehen und den Druck weiter erhöhen, wissen wir schon aus Erfahrung, dass sich dann das spezifische Volumen nur noch geringfügig ändert. Analoges gilt auch für  $c_v$  und damit  $u$ . Tabellenwerte von der flüssigen Phasengrenze können deshalb mit guter Näherung auch innerhalb des Flüssig-Gebietes verwendet werden:

$$v(T, p) \cong v_f(T)$$

$$u(T, p) \cong u_f(T)$$

Diese Näherungen können nun für die Beschreibung der Enthalpie bei einem Druck  $p$  oberhalb des Sättigungsdruckes  $p_{\text{sätt}}$  angewendet werden.

$$p = p_{\text{sätt}} + \Delta p$$

Die Enthalpie wird damit:

$$\begin{aligned} h(T, p) &\cong u_f(T) + (p_{\text{sätt}}(T) + \Delta p) \cdot v_f(T) = u_f(T) + p_{\text{sätt}}(T) \cdot v_f(T) + \Delta p \cdot v_f(T) \\ &= \underline{h_f(T) + v_f(T) \cdot \Delta p} \end{aligned}$$

Ist der zweite Term auf der rechten Seite genügend klein, kann er vernachlässigt werden und es gilt:

$$h(T, p) \cong h_f(T)$$

Bei hohen Drücken oder grossen Anforderungen an die Genauigkeit müssen die richtigen Daten für die entsprechenden Zustände verwendet werden.

Aus den obigen Überlegungen lässt sich ein Modell für **inkompressible Medien** herleiten, d.h. wenn bei einer Substanz ein Bereich von Zuständen existiert, wo das spezifische Volumen nur sehr wenig vom Druck abhängt und die spezifische innere Energie praktisch nur eine Funktion der Temperatur ist, nennt man das Fluid (in Bezug auf einen ausgewählten Bereich von Zuständen) inkompressibel.

Die spezifische Wärmekapazität kann dann als gewöhnliches Differential geschrieben werden (da  $u$  eine alleinige Funktion von  $T$  ist):

$$c_v(T) = \frac{du}{dT}$$

Für die spezifische Enthalpie ergibt sich als Konsequenz:

$$h(T, p) = u(T) + p \cdot v \quad (\text{inkompressibel})$$

$c_p$  ist als Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur definiert:

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{du}{dT} + \frac{d}{dT}(p \cdot v) = \frac{du}{dT} = c_v$$

Die Ableitung des Produktes  $p \cdot v$  fällt weg, da wegen der Inkompressibilität das Volumen sich nicht ändert und der Druck konstant gehalten wird.

Somit gilt für inkompressible Fluide:  $c_p = c_v$

Die Differenzen von  $u$  und  $h$  zwischen zwei Zuständen können für inkompressible Fluide einfach geschrieben werden:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c(T) \cdot dT$$

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c(T) \cdot dT + \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp = \int_{T_1}^{T_2} c(T) \cdot dT + v \cdot (p_2 - p_1)$$

Viele Prozesse in der Thermodynamik finden in Bereichen statt, wo die spezifische Wärmekapazität sich nicht oder nur wenig ändert. Die Schreibweise kann dann weiter vereinfacht werden zu: (inkompressibel,  $c = \text{konstant}$ )

$$u_2 - u_1 = c \cdot (T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = c \cdot (T_2 - T_1) + v \cdot (p_2 - p_1)$$

### 3.4 Die p-v-T Beziehung für Gase

Systeme, die für den Ingenieur von Interesse sind, arbeiten oft vollständig in der Gasphase. Die p-v-T Beziehung für Gase ist daher von spezieller Bedeutung. Sie soll deshalb in diesem Abschnitt genauer untersucht werden.

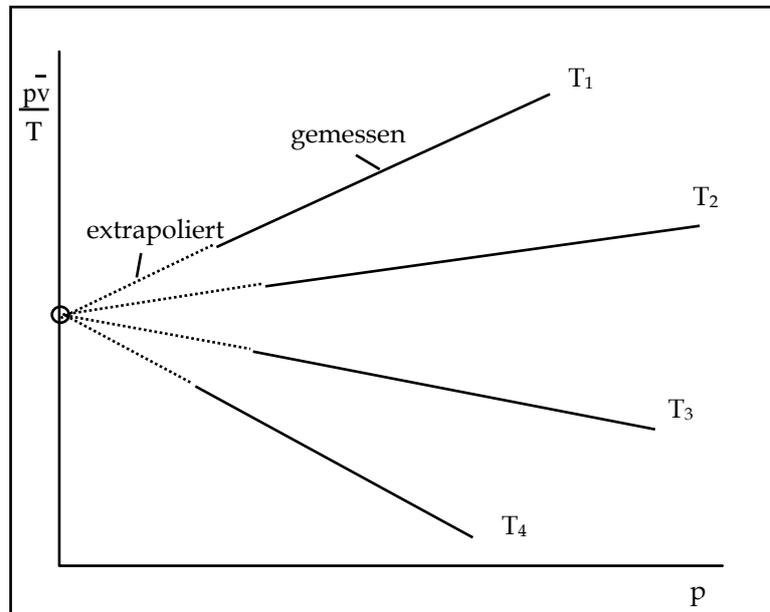


Fig. 3.7: Skizze der Grösse  $p \cdot \bar{v} / T$  als Funktion des Druckes für ein Gas bei verschiedenen Temperaturen

Wir betrachten ein Gas, eingeschlossen in einem Zylinder, dessen Volumen über einen beweglichen Kolben verändert werden kann. Das System (Gas) wird zudem auf einer konstanten Temperatur gehalten. Druck und spezifisches Volumen werden nun für eine grosse Zahl von Zuständen gemessen und die Grösse  $p \cdot \bar{v} / T$  berechnet. Tragen wir nun diese Werte in Funktion des Druckes auf, ergibt sich ein Bild gemäss Fig. 3.7. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kurven streben für  $p \rightarrow 0$  alle gegen den exakt gleichen Grenzwert, dies ist eine experimentelle Tatsache.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p \cdot \bar{v}}{T} = \bar{R}$$

Wir finden den selben Grenzwert  $\bar{R}$  für alle beliebigen Gase. Wir nennen deshalb  $\bar{R}$  die **universelle Gaskonstante**. Sie hat den Wert:

$$\bar{R} = 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}}$$

Die physikalische Bedeutung des Grenzüberganges  $p \rightarrow 0$  liegt darin, dass die Abstände zwischen den Molekülen sehr gross werden. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen (gegenseitige Anziehungskräfte, die durch elektromagnetische Dipol- oder höhere Momente entstehen) verschwindet. Die universelle Gaskonstante hat die Dimension einer spezifischen Energie pro Masseneinheit und pro Temperatureinheit. Im Grenzfall der grossen Abstände können die Moleküle wie Massenpunkte (Massen ohne Ausdehnung) behandelt werden und  $\bar{R}$  stellt deren kinetische Energie dar.

Bei einem endlichen Druck und einem realen Gas ist diese Wechselwirkung vorhanden und das Verhältnis  $p\bar{v}/T$  wird von  $\bar{R}$  abweichen.

Wir definieren deshalb den Realgas-Faktor (englisch: Compressibility Factor):

$$Z = \frac{p \cdot \bar{v}}{\bar{R} \cdot T}$$

Im idealen Fall ohne Wechselwirkung zwischen den Molekülen wird  $Z=1$ .

Die universelle Gaskonstante bezieht sich immer auf die gleiche Anzahl Teilchen, nämlich  $1 \text{ Mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$  Teilchen. Anstelle des Molvolumens  $\bar{v}$  können wir auch das massenspezifische Volumen einsetzen:  $\bar{v} = vM$

$$Z = \frac{p \cdot v \cdot M}{\bar{R} \cdot T} = \frac{p \cdot v}{(\bar{R}/M) \cdot T} = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \quad \text{mit} \quad R = \frac{\bar{R}}{M}$$

$R$  ist nun eine Gas-spezifische Konstante, welche sich auf 1 kg des Gases bezieht und deshalb für jedes Gas auf eine unterschiedliche Anzahl Teilchen. Sie beträgt z.B. für Luft  $R = 287 \text{ J/kg.K}$

Gemäss den bisherigen Überlegungen muss im Grenzfall  $p \rightarrow 0$  natürlich gelten:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (Z) = 1$$

Im allgemeinen ist  $Z$  eine Funktion von Druck und Temperatur und kann mathematisch in Form eines Polynoms dargestellt werden:

$$Z(T, p) = 1 + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + D(T) \cdot p^3 + \dots$$

Die Abhängigkeit vom Druck kann auch ersetzt werden durch eine Abhängigkeit vom spezifischen Volumen (Zustandsprinzip!)

$$Z(T, v) = 1 + \frac{B'(T)}{v} + \frac{C'(T)}{v^2} + \frac{D'(T)}{v^3} + \dots$$

Diese Polynom-Darstellungen sind bekannt unter dem Namen „Virialgleichung“ und die Koeffizienten des Polynoms heissen „*Virialkoeffizienten*“. Die thermische Zustandsgleichung eines realen Gases kann geschrieben werden als:

$$p \cdot v = Z(T, p) \cdot R \cdot T$$

Fig. 3.8 stellt den Verlauf des Realgas-Faktors für Wasserstoff dar. Man beachte die starken Anziehungskräfte bei der Kurve für 35 K, welche knapp über dem kritischen Punkt ( $T_{\text{krit}} = 33.24 \text{ K}$ ) liegt.

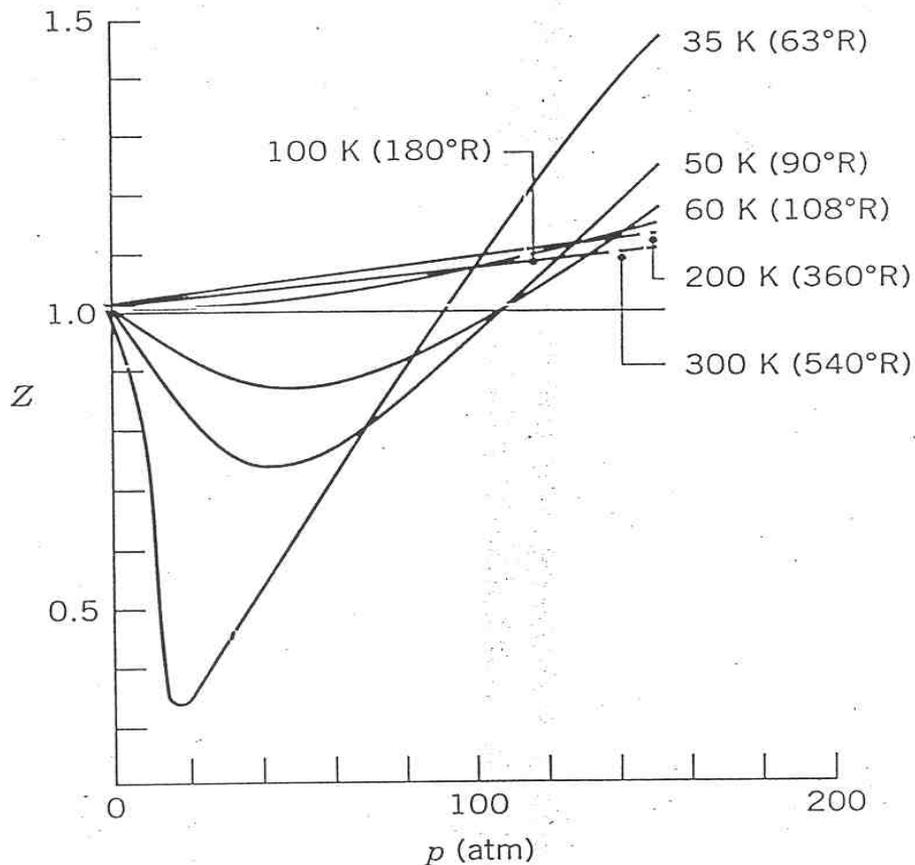


Bild 3.8 Abhängigkeit des  $Z$  von dem Druck bei konstanter Temperatur für Wasserstoff

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Fig. 3.8: Realgas-Faktor für Wasserstoff

Alle Gase zeigen eine qualitative Ähnlichkeit mit dem Verhalten von Wasserstoff. Wählen wir für die Darstellung verallgemeinerte Koordinaten, die über den kritischen Punkt normiert sind fallen viele Kurven beinahe zusammen. (siehe Fig. 3.9)

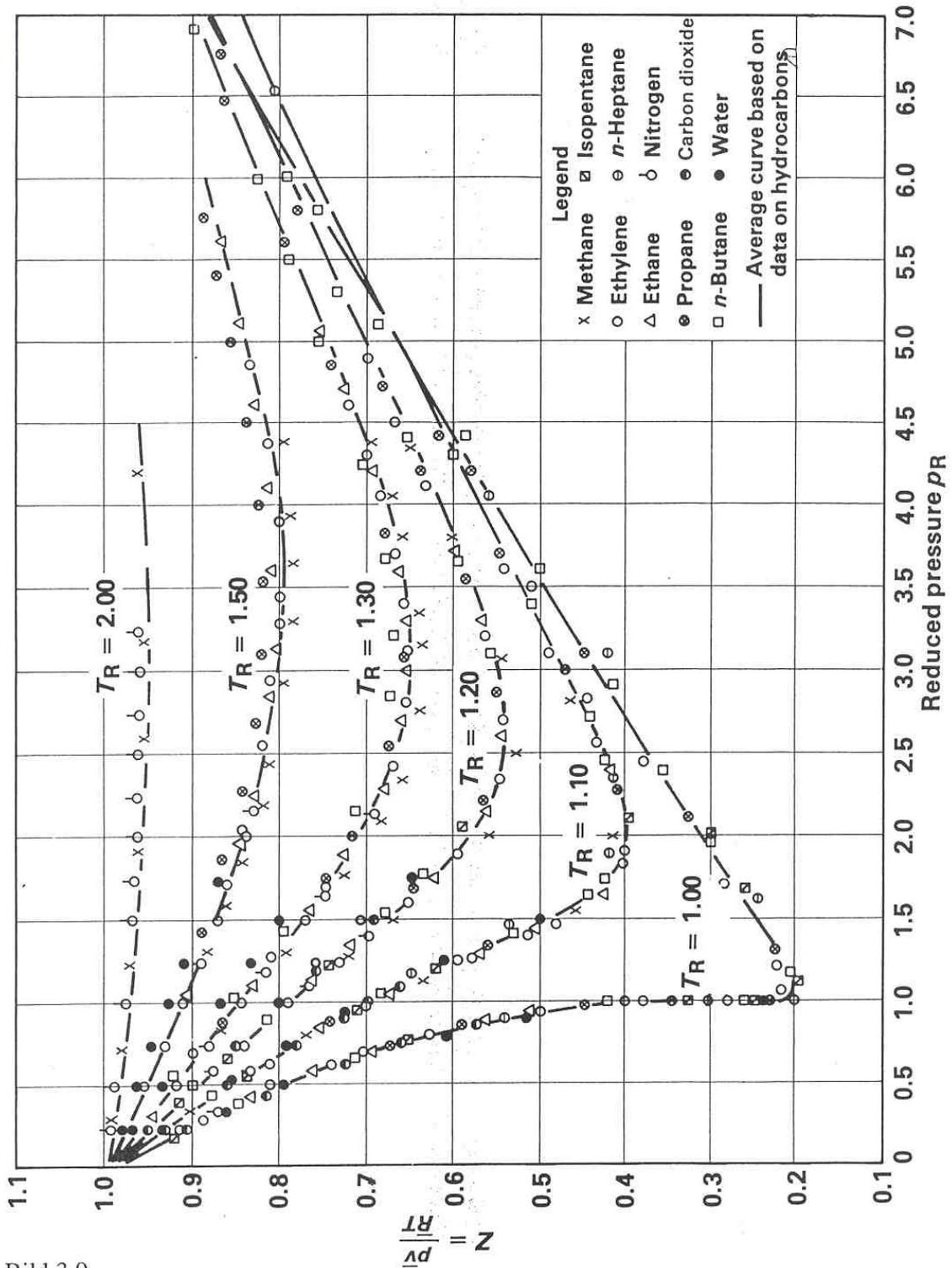


Bild 3.9

Copyright © 1996 John Wiley & Sons, Inc. Moran/THERMODYNAMICS 3E

3.11b

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Fig. 3.9 Verallgemeinerte Darstellung des Realgas-Faktors für verschiedene Gase

In Fig. 3.9 ist  $Z(p_R, T_R)$  dargestellt. Die reduzierten Koordinaten wurden wie folgt auf den kritischen Punkt normiert:

$$\text{reduzierter Druck: } p_R = \frac{p}{p_c} \quad \text{reduzierte Temperatur: } T_R = \frac{T}{T_c}$$

Für das reduzierte spezifische Volumen wird für die Normierung der Wert eingesetzt, der sich aus der idealen Gasgleichung für den kritischen Punkt ergibt:

$$v'_R = \frac{\bar{v}}{\bar{R} \cdot (T_c / p_c)}$$

Anhand von tabellierten Werten für  $p_c$  und  $T_c$  können verschiedene Darstellungen des verallgemeinerten Diagramms konstruiert werden, so z.B. mit den Parametern  $(p_R, T_R)$ ,  $(v'_R, T_R)$  oder  $(p_R, v'_R)$ . Alle diese Darstellungen sind (gute) Näherungen. Für exakte Ergebnisse müssen die p-v-T Daten der verschiedenen Gase aus Tabellen benützt werden.

Im Bereich des kritischen Punktes variiert  $Z$  von Gas zu Gas relativ stark. Der Wert von  $Z_c$  liegt im Bereich  $0.2 < Z_c < 0.33$  mit einem Mittelwert von  $Z_c = 0.27$ . Der kritische Punkt wird deshalb in der verallgemeinerten Darstellung nicht sehr exakt wiedergegeben. Eine Verbesserung kann erzielt werden, wenn der exakte Wert von  $Z_c$  in die Definition miteinbezogen wird.

$$Z = f(p_R, T_R, Z_c)$$

### 3.5 Das Modell idealer Gase

Bei einem Gas, dessen Moleküle (oder Atome) keine elektromagnetischen Momente besitzen, treten auch bei von 0 verschiedenen Drücken (d.h. bei endlichen Abständen zwischen den Atomen/Molekülen) keine Wechselwirkungskräfte auf. Ein solches Gas wird ideales Gas genannt und der Realgas-Faktor wird dann  $Z = 1$ . Wir erhalten somit die **ideale Gasgleichung** (resp. thermische Zustandsgleichung für ideale Gase):

$$\text{Für } Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} = 1 \quad \text{gilt} \quad p \cdot v = R \cdot T$$

Edelgase (He, Ne etc.) mit ihren geschlossenen Elektronenschalen besitzen eine grosse Symmetrie und keine elektromagnetischen Momente. Sie verhalten sich deshalb nahezu wie ideale Gase.

Einige andere gebräuchliche Formen der idealen Gasgleichung sind:

$$\text{mit } v = \frac{V}{m} \quad p \cdot V = m \cdot R \cdot T$$

$$\text{mit } R = \frac{\bar{R}}{M} \text{ und } v = \frac{\bar{v}}{M} \quad p \cdot \bar{v} = \bar{R} \cdot T$$

$$\text{mit } m = n \cdot M \text{ und } R = \frac{\bar{R}}{M} \quad p \cdot V = n \cdot \bar{R} \cdot T$$

M: Molekulargewicht

n: Molzahl

Das ideale Verhalten von Gasen (keine zwischenmolekularen Kräfte) bringt auch Vereinfachungen für die innere Energie und die Enthalpie. Wie später hergeleitet wird, hängen beide nur noch von der Temperatur ab. (Der Term  $pV$  in der Enthalpie kann durch  $R \cdot T$  ersetzt werden). Das ideale Gasmodell kann deshalb wie folgt zusammengefasst werden:

$$\begin{aligned} p \cdot v &= R \cdot T \\ u &= u(T) \\ h &= h(T) = u(T) + R \cdot T \end{aligned}$$

Wir können nun die Zusammenhänge zwischen **innerer Energie**, **Enthalpie** und den **spezifischen Wärmen** im Falle des **idealen Gases** näher spezifizieren. Da die innere Energie nur von  $T$  abhängt, ist deren Ableitung nach der Temperatur ein totales Differential und damit ist (analog zu der Betrachtung der inkompressiblen Fluids) auch  $c_v$  nur eine Funktion der Temperatur:

$$c_v(T) = \frac{du}{dT} \quad \rightarrow \quad c_v \cdot dT = du$$

Die Integration der obigen Gleichung (durch Separation der Variablen) ergibt:

$$u(T_2) - u(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \cdot dT$$

Analoges gilt für die Enthalpie, welche ebenfalls nur eine Funktion der Temperatur ist:

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

$$h(T_2) - h(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \cdot dT$$

Nun gilt aber wegen dem idealen Gasgesetz:

$$h = u + p \cdot v = u + R \cdot T \quad \rightarrow \quad \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R = c_v + R$$

In Bezug auf die **spezifischen Wärmekapazitäten** haben wir also die folgende Beziehung gefunden (pro Gewichtseinheit resp. pro Mol):

$$c_p - c_v = R \quad \text{d.h.} \quad c_p > c_v, \quad \text{und} \quad R > 0$$

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = \bar{R}$$

Wir können nun darauf basierend einige nützliche Beziehungen zum Verhältnis der spezifischen Wärmen  $\kappa$  herleiten:

$$\kappa(T) = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} = \frac{c_v(T) + R}{c_v(T)} = \frac{c_p(T)}{c_p(T) - R}$$

Diese Gleichungen können nun nach  $c_v$  resp.  $c_p$  aufgelöst werden:

$$c_v(T) = \frac{R}{\kappa(T) - 1} \quad c_p(T) = \frac{\kappa(T) \cdot R}{\kappa(T) - 1}$$

Wärmekapazitäten sind stoffabhängige Grössen und müssen experimentell bestimmt werden. Sie sind erhältlich in Form von Tabellen, Gleichungen (Polynomen) oder Diagrammen (siehe Fig. 3.10)

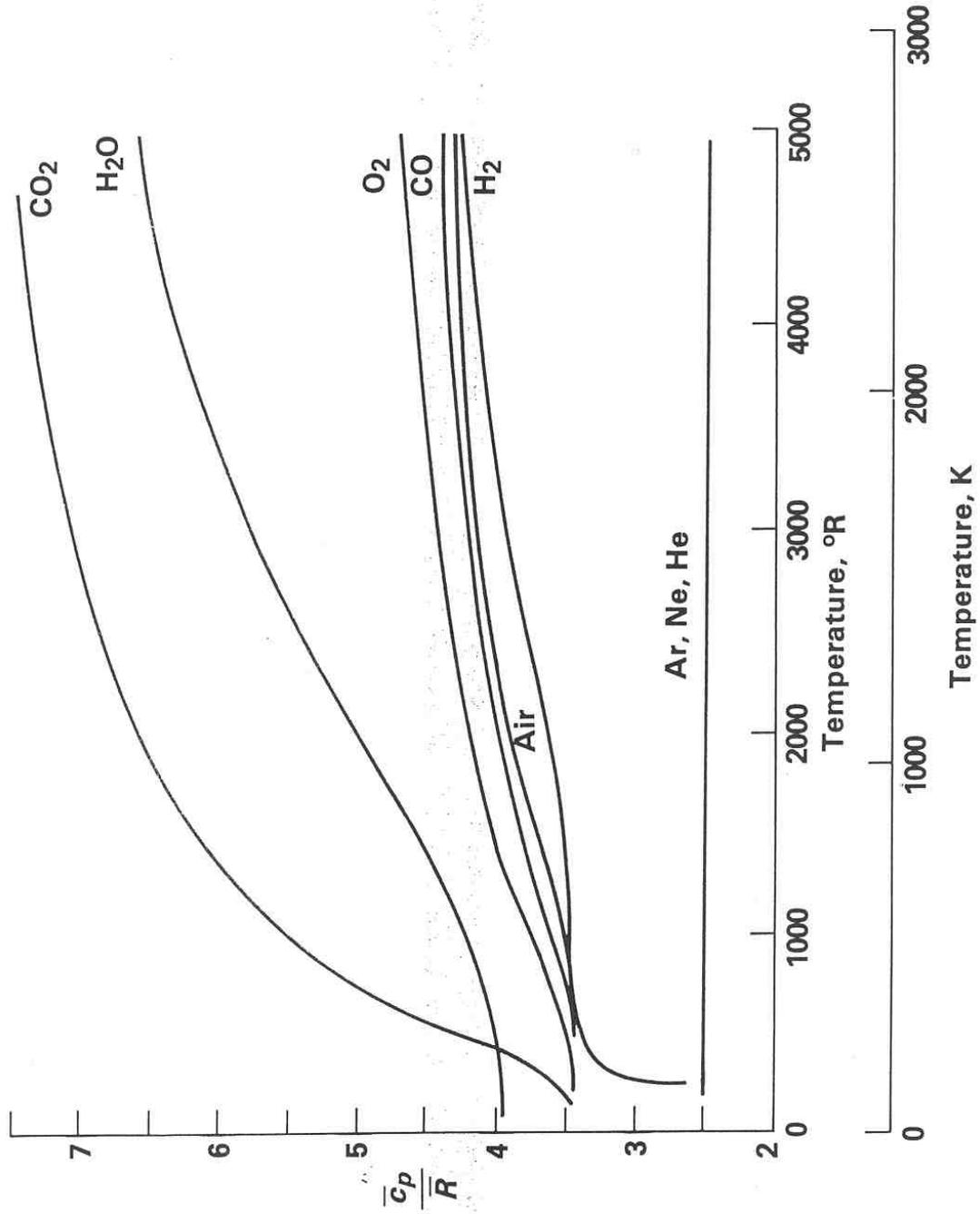


Bild 3.6

Copyright © 1996 John Wiley & Sons, Inc. Moran/THERMODYNAMICS 3E

3.8a

Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Fig. 3.10 Spezifische Wärmekapazitäten verschiedener Gase

Für viele in der Technik wichtige Gase stellt die Annahme des idealen Gases eine sehr gute Näherung dar. Es existieren deshalb auch Tabellen für diese Gase, die auf dieser Annahme beruhen.

Für die Erzeugung der Tabellen für die Enthalpie genügt es dann als Referenzzustand eine Referenztemperatur  $T_{\text{ref}}$  einzuführen.

$$h(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p(T) \cdot dT + h(T_{\text{ref}})$$

Für Gase ist es sinnvoll,  $h_{\text{ref}} = 0$  zu setzen bei  $T_{\text{ref}} = 0$  K. Die tabellierten Werte für  $h$  in einer idealen Gastabelle sind demnach mit dem folgenden Integral berechnet worden:

$$h(T) = \int_0^T c_p(T) \cdot dT$$

Viele thermodynamische Prozesse laufen in Temperaturbereichen ab, in denen sich die spezifischen Wärmekapazitäten wenig ändern. Die Annahme von konstanten Werten ist dann eine gute Näherung und für  $u$  und  $h$  können geschlossene Formeln angegeben werden

$$\begin{aligned} u(T_2) - u(T_1) &= c_v \cdot (T_2 - T_1) \\ h(T_2) - h(T_1) &= c_p \cdot (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Ein Gas, das mit dieser Näherung beschrieben werden kann, nennt man perfektes (in Bezug auf einen bestimmten Temperaturbereich) Gas. Die konstanten Wärmekapazitäten bedeuten genau genommen die über das entsprechende Temperaturintervall gemittelten Werte:

$$\langle c_v \rangle = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \cdot dT}{T_2 - T_1} \qquad \langle c_p \rangle = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \cdot dT}{T_2 - T_1}$$

In vielen Fällen genügt es auch, als konstanten Wert den Mittelwert zwischen den beiden Endpunkten einzusetzen.

***Polytrope Zustandsänderungen für ein ideales Gas:***

Die polytrope Zustandsänderung wurde bereits früher eingeführt. Sie genügt der Beziehung:

$$p \cdot v^n = \text{konst.} \qquad \text{resp.} \qquad p \cdot V^n = \text{konst.}$$

Der Exponent  $n$  ist eine reale konstante und heisst Polytropen-Exponent.

Die allgemeine Polytropen-Beziehung ergibt im Vergleich von zwei Zuständen 1 und 2:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^n$$

Der Polytropenexponent kann im Prinzip jeden beliebigen Wert annehmen zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$ . Für ideale Gase sind nun einigen speziellen Prozessen ausgewählte Werte für  $n$  zugeordnet.

***Isobarer Prozess***, d.h. Prozess mit konstantem Druck ( $n = 0$ )

$$p = \text{konst} \quad \rightarrow \quad p \cdot v^0 = \text{konst} \quad \rightarrow \quad \mathbf{n = 0}$$

***Isothermer Prozess***, d.h. Prozess mit konstanter Temperatur ( $n = 1$ )

$$T = \text{konst} \quad \rightarrow \quad R \cdot T = p \cdot v^1 = \text{konst} \quad \rightarrow \quad \mathbf{n = 1}$$

***Isochorer Prozess***, d.h. Prozess mit konstantem Volumen ( $n = +\infty$ )

$$v = \text{konst} \quad \rightarrow \quad \frac{v_1}{v_2} = 1 = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{1/n} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{n} = 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{n = +\infty}$$

***Isentroper (resp. adiabatisher) Prozess***, d.h. Prozess mit konstanter Entropie, bei dem kein Wärmeaustausch stattfindet. ( $n = \kappa = c_p/c_v$ )

$$p \cdot v^\kappa = \text{konst} \quad \rightarrow \quad \mathbf{n = \kappa}$$

Die Bedeutung dieses Prozesses wird später diskutiert.

Mit Hilfe der idealen Gasgleichung kann die Polytropenbeziehung auch in eine T,v- oder eine T,p-Beziehung umgeschrieben werden:

$$p = \frac{R \cdot T}{v} \quad \rightarrow \quad \frac{R \cdot T}{v} v^n = \text{konst} \quad \rightarrow \quad T \cdot v^{n-1} = \text{konst}$$

$$v = \frac{R \cdot T}{p} \quad \rightarrow \quad p \cdot \left( \frac{R \cdot T}{p} \right)^n = \text{konst} \quad \rightarrow \quad T^n \cdot p^{1-n} = \text{konst} \quad \rightarrow \quad T \cdot p^{\frac{1-n}{n}} = \text{konst}$$

Unter Verwendung der idealen Gasgleichung kann die Arbeitsleistung bei einem polytropen Prozess vereinfacht werden:

Allgemein gilt:

$$\int_1^2 p dv = \begin{cases} n=1: & p_1 v_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \\ n \neq 1: & \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-n} \end{cases}$$

Nach Verwendung der idealen Gasgleichung werden diese Beziehungen zu

$$\int_1^2 p dv = \begin{cases} n=1: & RT \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \\ n \neq 1: & \frac{R(T_2 - T_1)}{1-n} \end{cases}$$

### 3.6 Zustandsgleichungen realer Gase

#### 3.6.1 Einleitung

In Kapitel 3.4 wurde die p-v-T-Beziehung für Gase in allgemeiner Form unter Einführung eines Realgas-Faktors Z(T) geschrieben:

$$\frac{p \cdot v}{R \cdot T} = Z(T)$$

wobei die Funktion Z(T) in eine inverse Potenzreihe von v entwickelt werden kann:

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

Die Koeffizienten  $B(T)$  etc. nennt man die Virialkoeffizienten. Sind alle diese Koeffizienten = 0 erhält man die ideale Gasgleichung. Je mehr zusätzliche Koeffizienten berücksichtigt werden, um so genauer wird die Darstellung der Zustandsgleichung. Die möglichen Darstellungen werden deshalb anhand der Anzahl justierbarer Konstanten in Klassen eingeteilt.

### 3.6.2 Die Van der Waals-Gleichung

Die bekannteste Darstellung einer Zustandsgleichung für reale Gase wurde 1873 von Van der Waals eingeführt. Sie beruht auf den folgenden physikalischen Überlegungen:

- Moleküle sind keine punktförmigen Masseteilchen (wie für die ideale Gasgleichung angenommen) sondern sie nehmen ein minimales spezifisches Volumen „ $b$ “ ein (z.B. das Volumen im kondensierten Zustand).
- Zwischenmolekulare Kräfte führen zu einer gegenseitigen Anziehung bei kleinen Abständen und damit zu einer Verringerung des Druckes, welche durch einen Druckkorrektur-Term „ $-a/v^2$ “ berücksichtigt wird.

Die Van der Waals-Gleichung lautet somit (hier in einer Darstellung pro Mol):

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

Diese Gleichung enthält gegenüber der idealen Gasgleichung zwei zusätzliche Konstanten. Bezieht man die van der Waals-Gleichung auf die Zustandsgleichung mit Realgasfaktor  $Z(T)$  erhält man (nach Entwicklung in eine Taylor-Reihe):

$$Z(T) = \frac{\bar{v}}{\bar{v} - b} - \frac{a/\bar{R} \cdot T}{\bar{v}} = 1 + \frac{1}{\bar{v}} \cdot \left(b - \frac{a}{\bar{R} \cdot T}\right) - \frac{1}{\bar{v}^2} \cdot \frac{b^2}{2!} + \frac{1}{\bar{v}^3} \cdot \frac{b^3}{3!} - \dots$$

Die beiden Konstanten  $a$  und  $b$  können mit Hilfe der folgenden Überlegung bestimmt werden:

Der kritische Punkt stellt auf der Isothermen im  $p$ - $v$ -Diagramm einen Wendepunkt dar, deshalb:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_{T_k} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_{T_k} = 0$$

Angewendet auf die Van der Waals-Gleichung erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = -\frac{\bar{R} \cdot T_k}{(\bar{v}_k - b)^2} + \frac{2a}{\bar{v}_k^3} = 0$$

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

Wir können  $T_k$  und  $p_k$  als die unabhängigen Variablen betrachten (welche aus Messungen bestimmt werden können).  $v_k$  ist dann eine abhängige Variable, welche durch die Vorgabe der beiden anderen bestimmt ist. Neben den beiden Konstanten  $a$  und  $b$  müssen wir also auch  $v_k$  bestimmen können. Die dritte Gleichung, welche dies ermöglicht, ist die Van der Waals-Zustandsgleichung selbst:

$$p_k = \frac{\bar{R} \cdot T_k}{\bar{v}_k - b} - \frac{a}{\bar{v}_k^2}$$

Auf die Darstellung der Auflösung dieses Gleichungssystems wird verzichtet. Die Lösung lautet:

$$a = \frac{27 \bar{R}^2 T_k^2}{64 p_k} \quad (1)$$

$$b = \frac{\bar{R} \cdot T_k}{8 p_k} \quad (2)$$

$$\bar{v}_k = \frac{3 \bar{R} \cdot T_k}{8 p_k} \quad (3)$$

Wir können uns wieder wie zu Beginn des Abschnittes auf den Realgasfaktor beziehen, wie er aus der Van der Waals Gleichung resultiert. Wir setzen jetzt aber die berechneten Grössen für  $a$  und  $b$  ein und führen gleichzeitig wie in Kapitel 3 die in Bezug auf den kritischen Punkt normierten Grössen ein, nämlich die reduzierte Temperatur  $T_R$  und das pseudo-reduzierte Volumen  $v'_R$ :

$$T_R = \frac{T}{T_k} \quad v'_R = \frac{\bar{v}}{(\bar{R} \cdot T_k / p_k)}$$

Wir erhalten dann eine verallgemeinerte Darstellung, die von den individuellen Materialeigenschaften unabhängig ist:

$$Z = \frac{v'_R}{v'_R - 1/8} - \frac{27/64}{T_R \cdot v'_R}$$

Anstelle der  $(Z, v'_R, T_R)$ -Darstellung kann auch eine  $(Z, p_R, T_R)$ -Darstellung gewählt werden. Nach einigen Umformungen erhält man:

$$Z^3 - \left( \frac{p_R}{8 \cdot T_R} + 1 \right) Z^2 + \left( \frac{27 \cdot p_R}{64 \cdot T_R^2} \right) Z - \frac{27 \cdot p_R^2}{512 \cdot T_R^3} = 0$$

Am Anschaulichsten ist allerdings die  $(p, v, T)$ -Darstellung in Polynomform. Man erhält sie durch Ausmultiplizieren der Van der Waals-Gleichung:

$$\bar{v}^3 \cdot p - \bar{v}^2 \cdot (p \cdot b + \bar{R} \cdot T) + \bar{v} \cdot a - a \cdot b = 0$$

resp. nach Einsetzen der kritischen Grössen für die beiden Konstanten a und b

$$\bar{v}^3 \cdot p - \bar{v}^2 \cdot \left( \frac{p}{p_k} \frac{\bar{R} \cdot T_k}{8} + \bar{R} \cdot T \right) + \bar{v} \cdot \frac{27 \bar{R}^2 T_k^2}{64 p_k} - \frac{27 \cdot \bar{R}^3 T_k^3}{512 \cdot p_k^2} = 0$$

Aus dieser Darstellung erkennt man, dass die Isothermen im  $p$ - $v$ -Diagramm resp. die Isobaren im  $T$ - $v$ -Diagramm durch Polynome 3. Grades dargestellt werden. Die Wahl der Konstanten a und b bewirkt, dass die Isotherme im kritischen Punkt eine horizontale Wendetangente erhält. Isothermen über dem kritischen Punkt haben ein monotonen Gefälle gegen grössere Volumen. Für Isothermen im Zweiphasengebiet mit Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes (siehe Fig. 7.1) zeigen die Kurven ein lokales Maximum (Punkt S2) und ein lokales Minimum (Punkt S3). Die Druckabnahme bei verkleinertem Volumen von S2 nach S3 ist natürlich unphysikalisch. Im Zweiphasengebiet fallen Isothermen und Isobaren zusammen. Das entsprechende Kurvenstück des Polynoms muss durch eine horizontale Gerade ersetzt werden und zwar so, dass die darunter und darüber liegenden Flächenstücke gleich gross sind. Dies ist eine Folge des zweiten Hauptsatzes, der besagt, dass beim Kreisprozess S1-S2-S3-S4-S1, der nur mit einem Wärmereservoir in Kontakt steht, keine Arbeit geleistet werden darf. Die Schnittpunkte S1 und S4 bilden die Zweiphasengrenze.

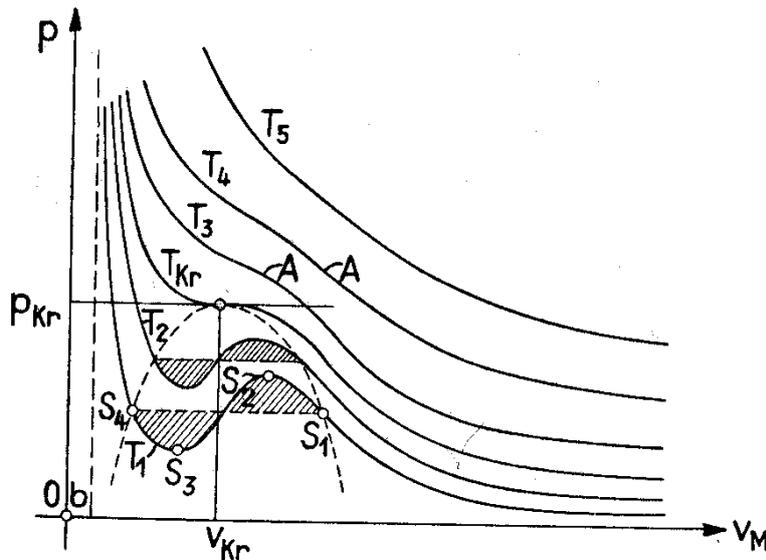


Fig. 7.1: Interpretation des Van der Waals-Kurven im Zweiphasengebiet.

Mit Hilfe von Gleichung 3 können wir den Realgas-Faktor am kritischen Punkt berechnen:

$$Z_k = \frac{p_k \cdot \bar{v}_k}{R \cdot T_k} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Gemessene Werte hingegen liegen im Bereich zwischen 0.23 und 0.33. Die Van der Waals Gleichung ist also speziell im Bereiche des kritischen Punktes nicht sehr genau. Es wurden deshalb in der Vergangenheit verschiedene Anstrengungen unternommen, genauere Zustandsgleichungen zu entwickeln.

### 3.6.3 Verbesserte Zustandsgleichungen

Die **Redlich-Kwong-Zustandsgleichung** ist eine weitere Gleichung, die auf nur zwei Konstanten basiert. Sie wurde durch empirische Anpassung entwickelt:

$$p = \frac{\bar{R} \cdot T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}}$$

Die beiden Konstanten a und b werden durch die analoge Überlegung wie bei der Van der Waals-Gleichung aus dem kritischen Punkt gewonnen:

$$a = 0.42748 \frac{\bar{R}^2 T_k^{5/2}}{p_k}, \quad b = 0.08664 \frac{\bar{R} \cdot T_k}{p_k}$$

Ebenfalls kann aus dieser Beziehung der Realgasfaktor  $Z$  gewonnen werden, hier dargestellt in Funktion der reduzierten Grössen  $v'_R$  und  $T_R$ .

$$Z = \frac{v'_R}{v'_R - 0.08664} - \frac{0.42748}{(v'_R + 0.08664) \cdot T_R^{3/2}}$$

Für den Realgasfaktor am kritischen Punkt ermittelt man den Wert,  $Z_k = 0.333$ , was im Vergleich zur Van der Waals-Gleichung einiges besser im Bereich der experimentell ermittelten Werte liegt. Die Redlich-Kwong Zustandsgleichung wird allgemein als die beste Zustandsgleichung bezeichnet, die auf nur zwei Konstanten beruht.

Modelle mit mehreren Konstanten können natürlich viel besser an die experimentellen Werte angepasst werden. Ihre Handhabung ist dafür entsprechend komplizierter. Ein Beispiel dafür ist die **Beattie-Bridgeman-Gleichung**, sie enthält 5 Konstanten:

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} + \frac{\beta}{\bar{v}^2} + \frac{\gamma}{\bar{v}^3} + \frac{\delta}{\bar{v}^4}$$

wobei

$$\beta = B \cdot \bar{R} \cdot T - A - c \frac{\bar{R}}{T^2} \quad \delta = B \cdot b \cdot c \cdot \frac{\bar{R}}{T^2} \quad \gamma = -B \cdot b \cdot \bar{R} \cdot T + A \cdot a - B \cdot c \cdot \frac{\bar{R}}{T^2}$$

Die fünf Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sowie  $A$  und  $B$  erhält man durch numerische Kurvenanpassung an die experimentellen Werte.

## Kapitel 4: Elemente der kinetischen Gastheorie

Die kinetische Gastheorie beschäftigt sich mit der detaillierten Betrachtung der stochastischen Bewegung der Moleküle in einem Körper. Am einfachsten ist die mathematische Analyse des perfekten (eiatomigen) Gases. Mit ihrer Hilfe können die wichtigsten makroskopischen Eigenschaften und Phänomene erklärt werden.

### 4.1 Molekülmasse

Eine der grundlegendsten Eigenschaften der Moleküle ist ihre Masse. Sie ist die Summe der Massen der Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist (es ist klar, dass bei der Bildung von Molekülen, ähnlich wie bei der Bildung von Atomkernen, Energie freigesetzt wird, was über die Beziehung  $E = m \cdot c^2$  zu einem Massendefekt führt, so dass strenggenommen die Moleküle weniger Masse aufweisen, als die Atome aus denen sie bestehen zusammengenommen. Bei der chemischen Bindung ist dieser Masseneffekt jedoch vernachlässigbar klein). Die Atommassen sind bekannt und lassen sich z.B. aus dem Periodensystem der Elemente entnehmen. Meist werden relative Massenzahlen angegeben. Bezugspunkt ist die Masse des Kohlenstoffatoms, dessen Massenzahl auf 12 festgelegt wurde. Die Masse des Kohlenstoffatoms beträgt  $1.992646 \cdot 10^{-26}$  kg, so dass eine relative Atommasse  $1.6605388 \cdot 10^{-27}$  kg entspricht. Die relative Molekülmasse ist die Summe der Massenzahlen der beteiligten Atome und wird auch molare Masse oder Molmasse genannt. Ein Mol einer bestimmten Substanz ist als diejenige Menge definiert, deren Masse in Gramm einen Zahlenwert aufweist, der gleich der relativen Molekülmasse ist. Ein Mol (mol) Kohlenstoff sind demnach 12 g dieses Elements, ein Mol Kohlendioxid ca. 44 g, ein Mol Wasser ca. 18 g usw. Analog ist das Kilomol (kmol) auf der Basis der Masse in Kilogramm definiert.

Ausgehend von der Definition der molaren Masse wird sofort klar, dass ein Mol bzw. ein Kilomol einer bestimmten Substanz stets die gleiche Anzahl von Molekülen enthält, unabhängig davon, welche Substanz wir vor uns haben. Die Anzahl ist gleich dem Kehrwert der Masse, die der relativen Atommasse entspricht, und wird Avogadro-Konstante genannt:

$$N_A = 6.02214179 \cdot 10^{26} \text{ 1/kmol} = 6.02214179 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \quad (4.1)$$

Um zu ermitteln, wieviel Moleküle in einer vorgegebenen Menge einer bestimmten Substanz enthalten sind, benötigt man die Molmasse  $M$ . Für eine Masse  $m$  erhält man die Anzahl der Moleküle zu:

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A \quad (4.2)$$

An dieser Stelle kann die erste elementare Zustandsgrösse eingeführt werden: die Dichte. Die Anzahl der in einem bestimmten Volumen vorhandenen Moleküle, bezogen auf das Volumen selbst, wird als Moleküldichte bezeichnet:

$$n = \frac{m}{M} \cdot N_A \cdot \frac{1}{V} \quad (4.3)$$

Sie hat die Masseinheit  $1/m^3$ . Die Dichte selbst ist die auf das Volumen bezogene Masse definiert und hat die Masseinheit  $kg/m^3$ . Die reziproke Grösse heisst spezifisches Volumen und hat die Masseinheit  $m^3/kg$ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{V}{m} \quad (4.4)$$

In Gl. (4.3) kann die Masse  $m$  und das Volumen  $V$  demzufolge durch die Dichte ersetzt werden, wodurch der Zusammenhang zwischen Moleküldichte und "Massen"-Dichte erhalten wird:

$$n = \frac{\rho}{M} \cdot N_A \quad (4.5)$$

Später wird nochmals auf die Dichte als Zustandsgrösse eingegangen werden.

## 4.2 Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Molekularbewegung

Moleküle befinden sich, unabhängig vom Aggregatzustand der betrachteten Materie, in ständiger Bewegung. Diese Bewegung ist fundamental und unabhängig von der Bewegung des betrachteten Körpers insgesamt. Jedes einzelne Molekül hat zu jedem Zeitpunkt eine Geschwindigkeit  $\vec{w}_i$  mit den Komponenten  $w_{x,i}$ ,  $w_{y,i}$  und  $w_{z,i}$  in jeder der drei Koordinatenrichtungen. Die Bewegung ist ungeordnet und von stochastischer Natur, da ständig Wechselwirkungen mit anderen Molekülen stattfinden, bei denen sich Richtung und Betrag der Geschwindigkeit ändern. Der mittlere Geschwindigkeitsvektor eines grossen Ensembles von Molekülen, d.h. einer makroskopischen Ansammlung von Materie ist in sehr guter Näherung Null, wenn die Geschwindigkeiten  $\vec{w}_i$  auf ein Koordinatensystem bezogen sind, in dem der betrachtete Körper sich in seiner Gesamtheit in Ruhe befindet:

$$\sum_{i=1}^N \vec{w}_i \cong \vec{0} \quad (4.6)$$

Die Näherung ist umso genauer, je grösser die Anzahl  $N$  der beteiligten Moleküle ist. Wenn  $N$  klein ist, z.B. im Fall mikroskopisch kleiner Partikel oder Tröpfchen, kann die Abweichung von  $N$  so gross werden, dass eine stochastische Bewegung

des Teilchens insgesamt beobachtet werden kann. Dies ist die bekannte Brown'sche Molekularbewegung, die später noch näher betrachtet wird.

Durch die von Null verschiedene Geschwindigkeit verfügt jedes einzelne Molekül über kinetische Energie. Parallel zu dieser Translationsbewegung können mehratomige Moleküle auch eine Rotationsbewegung ausführen. Bei der Translation verschiebt sich das Molekül als Ganzes im Raum, d.h. die Koordinaten seines Schwerpunkts ändern sich. Bei der Rotationsbewegung kreisen die Atome um den Schwerpunkt des Moleküls, ohne dabei zur Translationsbewegung beizutragen. Hinzu kommt ferner, dass die Atome im Molekül um ihre Gleichgewichtsposition schwingen können. Sowohl die Rotationsbewegung als auch molekulare Schwingungen verkörpern kinetische Energie, die zu der in der Translationsbewegung vorhandenen hinzukommt. Die gesamte, der stochastischen Bewegung der Moleküle enthaltene kinetische Energie nennen wir **thermische Energie**. Ohne im Moment näher auf den Begriff der Temperatur einzugehen, wird festgestellt, dass die stochastische Bewegung mit wachsender Temperatur stärker und mit abnehmender Temperatur schwächer wird.

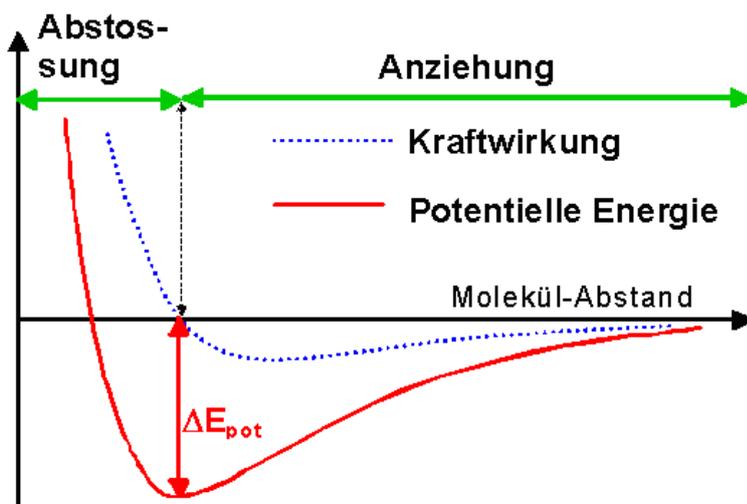


Fig. 4.1: Kraftwirkung zwischen sich annähernden Molekülen und daraus resultierende potentielle Energie

Moleküle, mit weiterer Verringerung des Abstands dann zu einer Abstossung.

Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind elektrodynamischer Natur. Wenn sich zwei Moleküle nahe genug beieinander befinden, treten aufgrund der inhomogenen Verteilung der elektrischen Ladungen im Molekül bzw. im Atom (Elektronenhülle negativ - Kern positiv) elektrostatische Kraftwirkungen auf, die mit Verringerung des Abstands stärker werden (Abb. 4.1). Dabei kommt es zuerst zu einer Anziehung der

Das elektrostatische Feld, welches die Kraftwirkung zwischen den Molekülen verursacht, ist ein Potentialfeld. Bei Annäherung zweier Moleküle wird durch die Anziehung potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt, Das Potential verringert sich. Bei weiterer Annäherung ändert sich das Vorzeichen der Kraft und das Potential steigt an. Die Kraft ist gleich der Ableitung des Potentials nach dem Abstand zwischen den Molekülen:

$$F = \frac{dE_{\text{pot}}}{dr} \quad \text{bzw.} \quad \Delta E_{\text{pot}} = \int_r^{\infty} F \cdot dr \quad (4.7)$$

Somit korrespondiert das Minimum des Potentials mit dem Abstand, auf dem die Kraftwirkung null wird, d.h. mit dem Punkt, wo sich die anziehende und die abstossende Wirkung gegenseitig aufheben.

Je nach dem mittleren Abstand und der mittleren kinetischen Energie der Moleküle können diese Wechselwirkungen verschieden stark ausgeprägt sein und so unterschiedliche makroskopische Eigenschaften des betrachteten Körpers hervorbringen. Die eingangs beschriebenen Aggregatzustände der Materie lassen sich qualitativ mit den Kraftwirkungen zwischen den Molekülen erklären.

### 4.3 Thermische Energie

Es wird davon ausgegangen, dass jedes einzelne Molekül zu jedem Zeitpunkt eine Geschwindigkeit  $\vec{w}_i$  mit den Komponenten  $w_{x,i}$ ,  $w_{y,i}$  und  $w_{z,i}$  inne hat. Durch die ständigen Kollisionen der Moleküle untereinander hat die Molekülbewegung einen stochastischen Charakter und die Geschwindigkeiten ändern sich ständig. Wie bereits gezeigt wurde, ist der Mittelwert der Geschwindigkeiten der Moleküle mit sehr guter Näherung Null, sofern sich die einzelnen Geschwindigkeiten auf ein Koordinatensystem beziehen, in dem sich der betrachtete Körper in Ruhe befindet (Gl. 1.6).

Durch die Tatsache, dass jedes Molekül eine individuelle, von Null verschiedene Geschwindigkeit und eine Masse besitzt, verfügt es über einen bestimmten Betrag an kinetischer Energie. Aus der Mechanik wissen wir, dass die kinetische Energie sich wie folgt ausdrücken lässt:

$$E_{\text{kin},i} = \frac{m_M}{2} \cdot \vec{w}_i^2 = \frac{m_M}{2} \cdot w_i^2 \quad \text{wobei } w_i = |\vec{w}_i| = \sqrt{\vec{w} \cdot \vec{w}} \quad (4.8)$$

Mit  $m_M$  wird hier und im Weiteren die Masse eines einzelnen Moleküls bezeichnet. Die Summe

$$E_{\text{th}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_M}{2} \cdot w_i^2 \quad (4.9)$$

ist im Gegensatz zur Summe der Geschwindigkeiten nicht Null. Das bedeutet, dass die stochastische Bewegung aller Moleküle zusammengenommen eine endliche Menge kinetischer Energie repräsentiert. Wie bereits erwähnt, nennen wir diese kinetische Energie **thermische Energie**. Da hier ein einatomiges Gas betrachtet wird, gibt es keine weiteren Komponenten (Rotation, Molekülschwingungen), die zur kinetischen Energie des Moleküls beitragen.

Die mittlere kinetische Energie pro Molekül erhält man per Division durch die Anzahl der Moleküle:

$$\overline{E_{\text{th}}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_M}{2} \cdot w_i^2 = \frac{m_M}{2} \cdot \overline{w^2} \quad (4.10)$$

Hierbei ist  $\overline{w^2}$  der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeiten der Moleküle. Es kann ferner eine spezifische thermische Energie  $e_{\text{th}}$  definiert werden, die sich aus der thermischen Energie bezogen auf die Gesamtmasse des betrachteten Gases ergibt:

$$e_{\text{th}} = \frac{E_{\text{th}}}{N \cdot m_M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{w_i^2}{2} = \frac{\overline{w^2}}{2} \quad (4.11)$$

#### 4.4 Temperatur

Die (**absolute**) **Temperatur** beschreibt die mittlere kinetische Energie pro Teilchen und "Bewegungstyp". Die Bewegungstypen, Freiheitsgrade genannt, setzen sich zusammen aus den Bewegungen entlang der drei Raumachsen (Translation), den möglichen Drehbewegungen (Rotation), sowie den Schwingungsmöglichkeiten der Teilchen (Vibration). Im Fall des in diesem Kapitel betrachteten perfekten Gases existieren nur drei Freiheitsgrade - die der Translationsbewegung.

Die gesamte kinetische Energie der Moleküle lässt sich in Anteile zerlegen, die aus jeder der drei Geschwindigkeitskomponenten resultieren:

$$\begin{aligned} E_{\text{th}} &= m_M \sum_{i=1}^N \frac{w_i^2}{2} = m_M \sum_{i=1}^N \frac{w_{x,i}^2 + w_{y,i}^2 + w_{z,i}^2}{2} \\ &= m_M \sum_{i=1}^N \frac{w_{x,i}^2}{2} + m_M \sum_{i=1}^N \frac{w_{y,i}^2}{2} + m_M \sum_{i=1}^N \frac{w_{z,i}^2}{2} = E_{\text{th},x} + E_{\text{th},y} + E_{\text{th},z} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Durch die ständigen Kollisionen der Moleküle des perfekten Gases kommt es zu einer ständigen Umverteilung der kinetischen Energie zwischen den beteiligten Molekülen. Durch den stochastischen Charakter der Zusammenstöße zwischen den Molekülen, bei denen keine Richtung im Raum bevorzugt wird, strebt das Gas einem Zustand zu, bei dem die Anteile der thermischen Energie, die den einzelnen Freiheitsgraden zugeordnet sind, sich angleichen. Aus  $E_{\text{th},x} = E_{\text{th},y} = E_{\text{th},z}$  folgt:

$$\begin{aligned}\lim_{t \rightarrow \infty} E_{\text{th},x} &= \frac{E_{\text{th}}}{3} = N \cdot \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \\ \lim_{t \rightarrow \infty} E_{\text{th},y} &= \frac{E_{\text{th}}}{3} = N \cdot \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \\ \lim_{t \rightarrow \infty} E_{\text{th},z} &= \frac{E_{\text{th}}}{3} = N \cdot \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T\end{aligned}\quad (4.13)$$

Hierbei ist  $T$  die absolute Temperatur und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Letztere wird benötigt, um die Temperatur in Kelvin (K) ausdrücken zu können. Im Grunde genommen könnte die Temperatur in Einheiten der Energie, also in Joule (J) angegeben werden. Die Boltzmann-Konstante hat den Wert  $k_B = 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ .  $2 \cdot k_B$  ist eigentlich nichts anderes als eine Umrechnungskonstante für die beiden Masseinheiten J und K, die für die Temperatur verwendet werden können.

Die Temperatur ist allgemein gleich der thermischen Energie dividiert durch die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$ . Damit erhält man eine Beziehung, die auch für mehratomige Gase, in denen die Moleküle über mehr als drei Freiheitsgrade verfügen, gültig ist:

$$E_{\text{th}} = N \cdot \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T \quad \text{bzw.} \quad e_{\text{th}} = \frac{f}{2} \cdot \frac{k_B \cdot T}{m_M} \quad (4.14)$$

Warum verkörpert die Temperatur nur die thermische Energie bezogen auf die Anzahl der Freiheitsgrade? Wir werden sehen, dass die Temperatur diejenige Zustandsgrösse ist, die das thermische Gleichgewicht beschreibt. Wenn zwei Körper bzw. Systeme die gleiche Temperatur aufweisen, sind sie im thermischen Gleichgewicht, was bedeutet, dass kein Austausch von thermischer Energie zwischen ihnen stattfindet<sup>1</sup>. Der Austausch thermischer Energie geschieht durch die Übertragung von Bewegungsimpuls von Molekül zu Molekül. Bei diesem Prozess kann nur der auf die Richtung projizierte Anteil des Impulses übertragen werden, in der sich Moleküle aufeinander zu bewegen, mithin also der Anteil, der einem Freiheitsgrad entspricht.

#### 4.5 Die Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeit der Moleküle

Die Aufteilung der kinetischen Energie bzw. der Geschwindigkeit auf einzelne Moleküle innerhalb eines grossen Ensembles kann durch eine Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung wiedergegeben werden. So beschreibt die Funktion

<sup>1</sup> Wenn zwei Körper mit gleicher Temperatur in Kontakt gebracht werden, kommt es auf mikroskopischer Ebene immer zum Austausch von kinetischer Energie der Moleküle. So kann zufällig ein schnelleres Molekül des ersten Körpers mit einem langsameren des zweiten zusammenstossen, wobei Energie vom ersten auf den zweiten Körper übergeht. Da die Temperatur die mittlere kinetische Energie in der Richtung des stattfindenden Austauschs beschreibt, ist jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher Energieübertragung in der Gegenrichtung stattfinden, gleich gross. Im Mittelwert wird keine thermische Energie übertragen.

$Y(w)$  [2], wie gross die Wahrscheinlichkeit  $P$  ist, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit  $w_i$  aus dem Intervall  $[w, w+dw]$  besitzt:

$$P(w \leq w_i \leq w + dw) = Y(w) \cdot dw \quad (4.15)$$

Hierbei ist  $w_i$  der Betrag des Geschwindigkeitsvektors  $\vec{w}_i$  (s. Gl.4.8). Da die Geschwindigkeit eine vektorielle Grösse ist, können die einzelnen Komponenten in den Raumrichtungen im Allgemeinfall unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen aufweisen. Nach genügend langer Zeit nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Geschwindigkeit der Moleküle in einem System eine zeitunabhängige Form an. Man spricht von einer Gleichgewichtsverteilung. Das Erreichen dieses Gleichgewichtszustands dauert in der Realität meist nur wenige Mikro- bis Millisekunden. Durch den stochastischen Charakter der Zusammenstösse zwischen den Molekülen, bei denen keine Richtung im Raum bevorzugt wird, weisen die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors im Gleichgewichtszustand identische Verteilungsfunktionen auf:

$$Y_x(w) = Y_y(w) = Y_z(w) = \varphi(w) \quad (4.16)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit dem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{w}_i$  im Intervall  $[\vec{w}, \vec{w} + d\vec{w}]$  vorzufinden, beträgt

$$Y(\vec{w}) \cdot d\vec{w} = \varphi(w_x) \cdot \varphi(w_y) \cdot \varphi(w_z) \cdot dw_x \cdot dw_y \cdot dw_z \quad (4.17)$$

Da im Gleichgewichtszustand keine Raumrichtung bevorzugt wird, muss die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Vorfinden einer bestimmten Kombination der drei Geschwindigkeitskomponenten nur eine Funktion vom Betrag der Geschwindigkeit sein:

$$\varphi(w_x) \cdot \varphi(w_y) \cdot \varphi(w_z) = \Phi(w) = \Phi\left(\sqrt{w_x^2 + w_y^2 + w_z^2}\right) \quad (4.18)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Molekül mit dem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{w}_1$  vorzufinden, der aus den Komponenten  $w_{x,1}$ ,  $w_{y,1}$ ,  $w_{z,1}$  besteht, muss gleich der Wahrscheinlichkeitsdichte für  $\vec{w}_2$  sein, wenn die Beträge beider Vektoren gleich sind, d.h. wenn  $\sqrt{w_{x,1}^2 + w_{y,1}^2 + w_{z,1}^2} = \sqrt{w_{x,2}^2 + w_{y,2}^2 + w_{z,2}^2}$  ist.

Die Funktionalgleichung (4.18) wird durch den Ansatz einer Normalverteilung

$$\varphi(x) = a \cdot e^{-b \cdot x^2} \quad \Phi(x) = a^3 \cdot e^{-b \cdot x^2} \quad (4.19)$$

<sup>2</sup> Häufig wird  $W$  als Formelzeichen für eine Wahrscheinlichkeitsdichte verwendet. Da  $W$  aber später für die mechanische Arbeit benötigt wird, wurde hier  $Y$  gewählt.

gelöst, wie durch Einsetzen von Gl. (4.19) in Gl. (4.18) gezeigt werden kann:

$$\phi(w_x) \cdot \phi(w_y) \cdot \phi(w_z) = a \cdot e^{-b \cdot w_x^2} \cdot a \cdot e^{-b \cdot w_y^2} \cdot a \cdot e^{-b \cdot w_z^2} = a^3 \cdot e^{-b(w_x^2 + w_y^2 + w_z^2)} = \Phi(w) \quad (4.20)$$

Es kann gezeigt werden, dass keine andere Funktion als die Normalverteilung in der Lage ist, die Funktionalgleichung (4.15) zu lösen.

Zu beachten ist, dass die Funktion  $\Phi(w) = a^3 \cdot e^{-b \cdot w^2}$  lediglich die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass eine bestimmte Kombination der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten  $w_x$ ,  $w_y$ ,  $w_z$  auftritt, die den Betrag  $w$  ergibt. Es gibt jedoch eine Vielzahl von Kombinationen der Geschwindigkeitskomponenten  $w_x$ ,  $w_y$ ,  $w_z$ , die zu dem gleichen Betrag des Geschwindigkeitsvektors führen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für einen bestimmten Betrag der Geschwindigkeit ist das Integral über alle diese Kombinationen:

$$Y(w) = \int_{w=\sqrt{w_x^2+w_y^2+w_z^2}} \phi(w_x) \cdot \phi(w_y) \cdot \phi(w_z) dw_x dw_y dw_z = \int_{w=\sqrt{w_x^2+w_y^2+w_z^2}} \Phi(w) dw_x dw_y dw_z \quad (4.21)$$

Da  $\Phi(w)$  nicht von  $w_x$ ,  $w_y$ ,  $w_z$ , sondern nur von  $w = \sqrt{w_x^2 + w_y^2 + w_z^2}$  abhängt, eine Grösse, die bei der Integration unverändert bleibt, kann  $\Phi(w)$  vor das Integral gezogen werden. Das Integral selbst ergibt die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius  $w$ :

$$Y(w) = \Phi(w) \cdot \int_{w=\sqrt{w_x^2+w_y^2+w_z^2}} dw_x dw_y dw_z = 4\pi \cdot w^2 \cdot \Phi(w) \quad (4.22)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Geschwindigkeit der Moleküle in einem perfekten Gas hat folglich die Gestalt

$$Y(w) = a^3 \cdot 4\pi \cdot w^2 \cdot e^{-b \cdot w^2} = A \cdot w^2 \cdot e^{-b \cdot w^2} \quad (4.23)$$

Da die Konstante  $a$  zunächst unbekannt ist, kann sie mit  $4\pi$  zu einer neuen Konstante  $A$  zusammengefasst werden. Es bleibt nun, die Konstanten  $A$  und  $b$  zu ermitteln. Hierzu kann auf zwei Feststellungen zurückgegriffen werden. Erstens muss das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung im Intervall  $[0, \infty]$  eins ergeben, da die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül in diesem Geschwindigkeitsintervall anzutreffen, gleich Eins ist:

$$\int_0^{\infty} Y(w) \cdot dw = \int_0^{\infty} A \cdot w^2 \cdot e^{-b \cdot w^2} \cdot dw = A \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4b^{3/2}} = 1 \quad (4.24)$$

Hierbei ist das bestimmte Integral  $\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-r^2 \cdot x^2} \cdot dx = \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) / 2r^{n+1}$ , wobei die  $\Gamma$ -Funktion, eine Verallgemeinerung der Fakultät für reelle bzw. komplexe Argumente, in dem hier erforderlichen Spezialfall unter Nutzung einer rekursiven Darstellung wie folgt berechnet werden kann:  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  und  $\Gamma(x+1) = x \cdot \Gamma(x)$ .

Zweitens kann mit Hilfe der Verteilungsfunktion die spezifische thermische Energie im System ausgedrückt werden. Die Summe in Gl. (4.11) wird dabei durch das folgende Integral angenähert:

$$e_{\text{th}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{w_i^2}{2} \cong \int_0^{\infty} \frac{w^2}{2} \cdot Y(w) \cdot dw = \int_0^{\infty} \frac{w^2}{2} \cdot A \cdot w^2 \cdot e^{-b \cdot w^2} \cdot dw = A \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{16 \cdot b^{5/2}} \quad (4.25)$$

Durch Division von Gl. (4.25) durch Gl. (4.24) kann zunächst die Konstante A eliminiert werden. Man erhält:

$$e_{\text{th}} = \frac{3}{4 \cdot b} \quad \text{und somit} \quad b = \frac{3}{4 \cdot e_{\text{th}}} \quad (4.26)$$

Nun kann die Konstante A aus Gl. (4.24) ermittelt werden:

$$A = \frac{4b^{3/2}}{\sqrt{\pi}} = \frac{4}{e_{\text{th}}^{3/2} \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^{3/2} = \frac{4}{(4/3 \cdot e_{\text{th}})^{3/2} \sqrt{\pi}} = \frac{4}{(e_{\text{th}}/6)^{3/2} 8\sqrt{8}\sqrt{\pi}} \quad (4.27)$$

Die Verteilungsfunktion ist somit

$$Y(w) = \frac{4}{(4/3 \cdot e_{\text{th}})^{3/2} \sqrt{\pi}} \cdot w^2 \cdot e^{-\frac{3}{4} \frac{w^2}{e_{\text{th}}}} \quad (4.28)$$

Für das hier betrachtete perfekte Gas gilt  $f = 3$  und entsprechend Gl. (4.14):

$$e_{\text{th}} = \frac{E_{\text{th}}}{m_M} = \frac{3}{2} \cdot \frac{k_B T}{m_M} \quad (4.29)$$

Somit kann die Verteilungsfunktion auch wie folgt geschrieben werden:

$$Y(w) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot w^2 \cdot e^{-\frac{m_M}{2} \frac{w^2}{k_B T}} \quad (4.30)$$

Abgeleitet wurde die Verteilungsfunktion Gl. (4.30) im Jahre 1860 von James Clerk Maxwell und Ludwig Boltzmann. Sie heisst deshalb **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**.

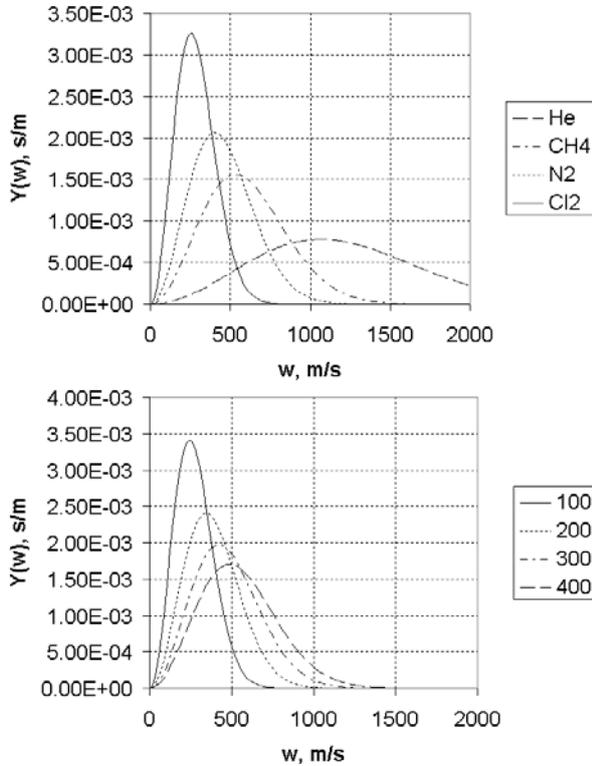


Abb. 4.2 Geschwindigkeitsverteilungen der Moleküle für verschiedene Gase bei 273.15 K (0 °C) nach Gl. 1.30 (links) und für Stickstoff (N<sub>2</sub>) bei unterschiedlicher Temperatur (rechts, Parameter: T, K)

In Abb. 4.2 (links) sind Geschwindigkeitsverteilungen dargestellt, die mit Gl. (4.30) berechnet wurden. Dabei wurde die Molmasse von 4 (Helium) bis ca. 70 (Chlorgas, Cl<sub>2</sub>) variiert. Bei gleicher Temperatur sind die Moleküle des Heliums etwa 4 mal schneller, als die des Chlors.

Den Einfluss der Temperatur erkennt man in Abb. 4.2 (rechts), wo die Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Stickstoffmoleküle unter Variation der Temperatur von 100 bis 400 K dargestellt sind.

Interessant ist die Frage nach der mittleren Geschwindigkeit, nach dem des quadratischen Mittelwert, der auch RMS-Wert genannt wird (RMS-Wert = Root-Mean-Square = Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeit). Die mittlere Geschwindigkeit erhält man durch Integration der Geschwindigkeit  $w$  gewichtet mit der Wahrscheinlichkeitsdichte ihres Auftretens:

$$\bar{w} = \int_0^{\infty} w \cdot Y(w) \cdot dw = \int_0^{\infty} w \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot w^2 \cdot e^{-\frac{m_M \cdot w^2}{2 k_B T}} \cdot dw \quad (4.31)$$

Das Integral kann durch die Substitution  $w \cdot dw = d(w^2/2)$  vereinfacht werden:

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{k_B T}{m_M}\right)^2 \cdot 2 \cdot \int_0^\infty \left(\frac{m_M}{k_B T} \cdot \frac{w^2}{2}\right) \cdot e^{-\frac{m_M \cdot w^2}{k_B T} \cdot \frac{1}{2}} \cdot d\left(\frac{m_M}{k_B T} \cdot \frac{w^2}{2}\right) = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B T}{\pi \cdot m_M}} \cdot \int_0^\infty x \cdot e^{-x} \cdot dx, \quad (4.32)$$

Das Integral kann partiell integriert werden und ergibt nach Einsetzen der Integrationsgrenzen den Wert 1. Damit ist die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B T}{\pi \cdot m_M}} \quad (4.33)$$

Der Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeit wird analog erhalten, indem über  $w^2$  gewichtet mit der Verteilungsfunktion  $Y(w)$  integriert wird:

$$\overline{w^2} = \int_0^\infty w^2 \cdot Y(w) \cdot dw = \int_0^\infty w^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot w^2 \cdot e^{-\frac{m_M \cdot w^2}{2 \cdot k_B T}} \cdot dw \quad (4.34)$$

In diesem Fall ist das Ergebnis trivial, denn nach Gl. (4.25), die als Randbedingung zur Ermittlung der Konstanten  $A$  diente, erhält man als Ergebnis des Integrals in Gl. (4.34) sofort  $2e_{th}$ . Die spezifische thermische Energie ist mit der Temperatur gem. Gl. (4.29) verknüpft. Der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeit und der RMS-Wert sind somit

$$\overline{w^2} = 2 \cdot e_{th} = 3 \cdot \frac{k_B T}{m_M} \quad \sqrt{\overline{w^2}} = \text{RMS}(w) = \sqrt{3 \cdot \frac{k_B T}{m_M}} \quad (4.35)$$

Ein weiterer charakteristischer Wert ist die Geschwindigkeit  $w_{max}$ , bei der die Wahrscheinlichkeitsdichte maximal ist. Dieser wahrscheinlichste Geschwindigkeitswert kann durch Nullsetzen der Ableitung der Verteilungsfunktion berechnet werden:

$$\frac{dY}{dw} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot \left(2w_{max} \cdot e^{-\frac{m_M \cdot w_{max}^2}{2 \cdot k_B T}} - 2w_{max}^3 \cdot \frac{m_M}{2k_B T} \cdot e^{-\frac{m_M \cdot w_{max}^2}{2 \cdot k_B T}}\right) = 0 \quad (4.36)$$

Nach Umstellung erhält man:

$$w_{\max} = \sqrt{2 \cdot \frac{k_B T}{m_M}} \quad (4.37)$$

Die charakteristischen Geschwindigkeitswerte unterscheiden sich lediglich in einem Faktor vor dem Ausdruck  $\sqrt{2k_B T/m_M}$ . Der Faktor beträgt 1 für  $w_{\max}$ ,  $\sqrt{4/\pi} = 1,1284$  für  $\bar{w}$  und  $\sqrt{3/2} = 1,2247$  für  $\sqrt{w^2}$ . Die Geschwindigkeitswerte sind demnach wie folgt gestaffelt:  $w_{\max} < \bar{w} < \sqrt{w^2}$ . Ihre Lage lässt sich am besten darstellen, wenn man die Maxwell-Boltzmann-Verteilung über einer mass-einheitenlosen Geschwindigkeit  $w^* = w/w_{\max}$  abträgt. Der so erhaltene Graph der Verteilung (Abb. 4.3) ist universell und nicht von der Molekülmasse bzw. der Temperatur abhängig.

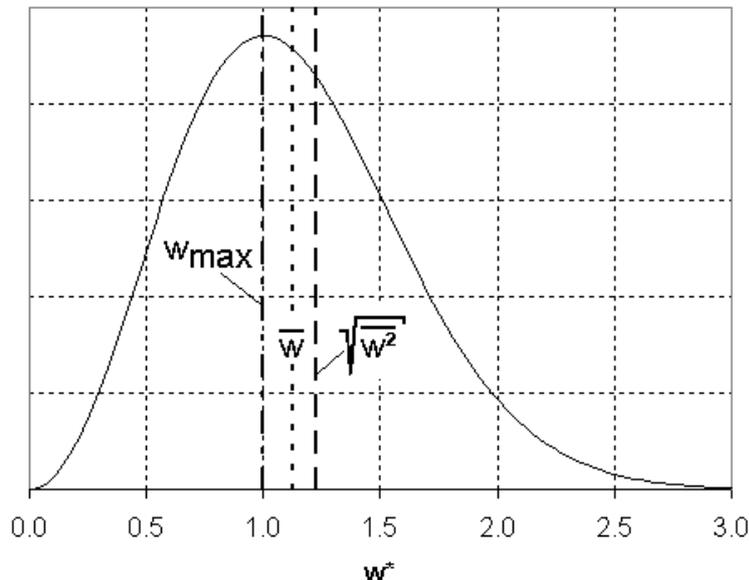


Abb. 4.3 Lage der charakteristischen Geschwindigkeitswerte der Maxwell-Boltzmann-Verteilung

## 4.6 Der Druck

Wenn die Moleküle eines Gases bei ihrer stochastischen Bewegung auf eine Wand treffen, so werden sie dort reflektiert und übertragen mechanischen Impuls auf die Wand, der eine Kraftwirkung zur Folge hat. Die aus der Kollision von sehr vielen Molekülen hervorgehende Kraft bezogen auf die Flächeneinheit wird **Druck** genannt:

$$p = \frac{F}{A} \quad (4.38)$$

Da die Masseinheit der Kraft Newton [N] ist ( $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$ ), hat der Druck die Masseinheit  $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$ . Sie wird Pascal genannt ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$ ). Für

technische Anwendungen gibt es Kilopascal und Megapascal (1 kPa = 1000 Pa, 1 MPa = 10<sup>6</sup> Pa). Oft wird noch die Einheit bar benutzt (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa).

Die Moleküle treffen aus unterschiedlichen Richtungen und mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auf die Wand. Die Geschwindigkeitsverteilung ist durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung vorgegeben, wogegen die Richtung über den Raumwinkel gleichverteilt ist, d.h. alle Richtungen treten mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf. Wenn ein Molekül mit einer Geschwindigkeit  $w$  unter einem Winkel von  $\Theta$  auf die Wand trifft, so wird das Teilchen unter dem gleichen Winkel reflektiert (Einfallswinkel = Ausfallswinkel). Dabei kehrt sich die Geschwindigkeitskomponente in Richtung senkrecht zur Wand um (s. Abb. 4.4). Im weiteren bezeichnen wir, wie in Abb. 4.4 geschehen, die Richtung senkrecht zur Wand als  $x$ -Richtung. Bei der Kollision eines einzelnen Moleküls wird somit ein Impuls von

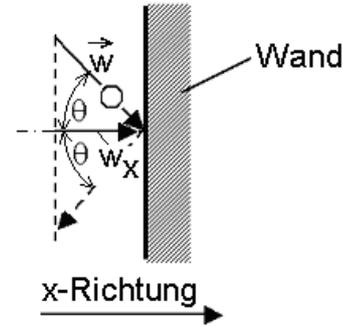


Abb. 4.4 Kollision eines Moleküls mit einer Wand

$$I_0 = 2 \cdot m \cdot w_x \tag{4.39}$$

auf die Wand übertragen. Mit dem Einfallswinkel  $\Theta$  ergibt sich:

$$I_0 = 2 \cdot m \cdot w \cdot \cos(\Theta) \tag{4.40}$$

Bei der Berechnung des Impulses der von einer grossen Anzahl Moleküle verursacht wird, ist zu berücksichtigen, dass

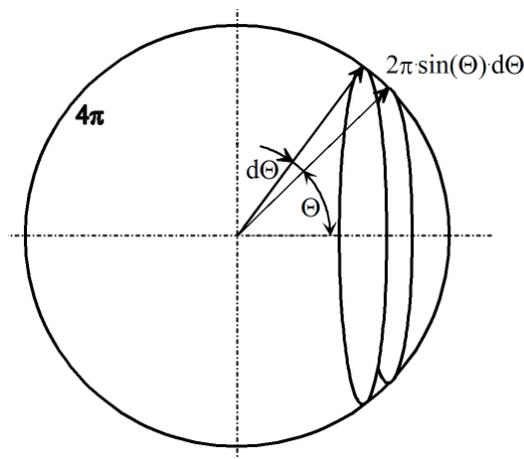


Abb. 4.5 Raumwinkel für alle Moleküle aus der Richtung  $\Theta$

- die Geschwindigkeiten der Moleküle stochastisch verteilt sind und der Maxwell-Boltzmann-Verteilung Gl. (4.30) gehorchen und
- dass die Moleküle sich in allen Raumrichtungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit bewegen.

Betrachten wir zunächst alle Moleküle, die sich mit einer konstanten Geschwindigkeit  $w_0$  bewegen. Der Raumwinkel, aus dem Moleküle unter einem Winkel aus dem Intervall von  $\Theta$  bis  $\Theta+d\Theta$  auf die Wand zufliegen, beträgt  $2\pi \sin(\Theta) \cdot d\Theta$  (Abb. 4.5). Da die Einheitskugel einen Raumwinkel von  $4\pi$

umfasst, beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen aus dem genannten Winkelintervall kommt

$$\frac{2\pi \sin(\Theta) \cdot d\Theta}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin(\Theta) \cdot d\Theta \quad (4.41)$$

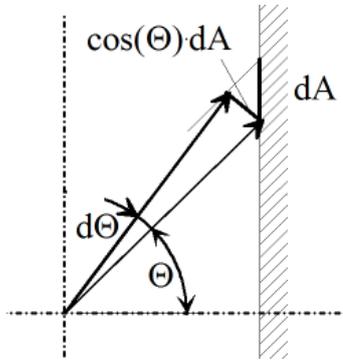


Abb. 4.6 Projektion des Wandelements  $dA$  auf die Richtung  $\Theta$

Die Anzahl der Teilchen, die in einem Zeitintervall  $dt$  auf eine Fläche  $dA$  der Wand prallen, ist gleich der Anzahl der Moleküle, die sich in einem zylindrischen Volumen mit der Grundfläche  $dA' = \cos(\Theta) \cdot dA$  (Abb. 4.6) und der Länge  $w_0 \cdot dt$  befinden, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit nach Gl. (4.41). Bei einer mittleren Moleküldichte des Gases  $n$  erhält man die Anzahl der Teilchen  $N_0$  in dem genannten zylindrischen Volumen zu

$$N_0 = n \cdot dV = n \cdot L \cdot dA' = n \cdot w_0 \cdot dt \cdot \cos(\Theta) \cdot dA \quad (4.42)$$

Der Impuls, der auf die Fläche  $dA$  im Zeitintervall  $dt$  von Molekülen übertragen wird, die mit einer Geschwindigkeit von  $w_0$  ankommen, wird erhalten, indem der Impulsbeitrag eines einzelnen Moleküls mit der Anzahl der in Richtung  $Q$  auf die Wand zufliegenden Moleküle multipliziert und das Produkt über das Winkelintervall von  $0$  bis  $\pi/2$  integriert wird:

$$dI = \int_0^{\pi/2} I_0 \cdot N_0 \cdot \frac{1}{2} \sin(\Theta) \cdot d\Theta \quad (4.43)$$

Die Integration ist deshalb nicht von  $0$  bis  $\pi$  durchzuführen, was der gesamten Einheitskugel entspräche, weil Moleküle mit einem Winkel  $\Theta > \pi/2$  sich von der Wand wegbewegen und deshalb nicht mit ihr zusammenstossen. Nach Einsetzen von  $I_0$  und  $N_0$  und Zusammenfassung sowie ausklammern der nicht von  $\Theta$  abhängigen Terme erhält man:

$$dI = m \cdot n \cdot w_0^2 \cdot dt \cdot dA \cdot \int_0^{\pi/2} \cos^2(\Theta) \cdot \sin(\Theta) \cdot d\Theta \quad (4.44)$$

Das Integral selbst ergibt  $1/3$ :

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2(\Theta) \cdot \sin(\Theta) \cdot d\Theta = - \int_0^{\pi/2} \cos^2(\Theta) \cdot d \cos(\Theta) = - \frac{1}{3} \cos^3(\pi/2) + \frac{1}{3} \cos^3(0) = \frac{1}{3} \quad (4.45)$$

Dies entspricht der Anzahl der Freiheitsgrade der Translationsbewegung. Man erhält:

$$dI = \frac{1}{3} \cdot m \cdot n \cdot w_0^2 \cdot dt \cdot dA \quad (4.46)$$

Man erkennt, dass nur 1/6 der kinetischen Energie  $w_0^2/2$  zum Druck beiträgt. Das kann so interpretiert werden, dass nur ein translatorischer Freiheitsgrad, nämlich derjenige in Richtung senkrecht zur Wand eine Druckwirkung hervorbringt. Davon wiederum wird nur 1/2 wirksam, da die andere Hälfte der Moleküle sich von der Wand wegbewegt. In Gl. (4.46) tritt trotzdem der Faktor 1/3 auf, da jedes Molekül durch die Reflektion seinen doppelten Bewegungsimpuls deponiert.

Kraft ist Impulsänderung pro Zeiteinheit und Druck ist Kraft pro Flächeneinheit. Damit erhält man den Druck, der von den Molekülen der Geschwindigkeit  $w_0$  verursacht wird, zu

$$p_0 = \frac{1}{3} \cdot m \cdot n \cdot w_0^2 \quad (4.47)$$

Nun muss noch berücksichtigt werden, dass die Geschwindigkeit der Moleküle nicht konstant ist, sondern der Maxwell-Boltzmann-Verteilung genügt:

$$p = \int_0^{\infty} Y(w_0) \cdot p_0(w_0) \cdot dw_0 = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot w_0^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot w_0^2}{2 k_B T}} \cdot \frac{1}{3} \cdot m \cdot n \cdot w_0^2 \cdot dw_0 \quad (4.48)$$

Alle von  $w_0$  unabhängigen Grössen können vor das Integral gebracht werden:

$$p = \frac{1}{3} \cdot m \cdot n \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} w_0^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot w_0^2}{2 k_B T}} \cdot w_0^2 \cdot dw_0 \quad (4.49)$$

Das Integral kann mit Hilfe der Formel auf Seite 92 gelöst werden, wobei

$$r^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{k_B T} \quad (4.50)$$

einzusetzen ist. Dabei erhält man für das Integral mit dem Vorfaktor aus der Maxwell-Boltzmann-Gleichung

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} w_0^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot w_0^2}{2 k_B T}} \cdot w_0^2 \cdot dw_0 = 3 \cdot \frac{k_B T}{m} \quad (4.51)$$

und für den Druck

$$p = n \cdot k_B T \quad (4.52)$$

Der Druck, den ein perfektes Gas auf eine Oberfläche, z.B. den Systemrand ausübt, ist somit proportional zur Temperatur  $T$  und der Moleküldichte  $n$ . Die Moleküldichte kann nach Gl. (4.5) mit Hilfe der Avogadro-Zahl und der relativen Molekülmasse  $M$  in die "Massen"-Dichte  $\rho$  umgerechnet werden:

$$p = \rho \cdot \frac{1}{M} \cdot N_A \cdot k_B T \quad (4.53)$$

Die Konstante  $N_A \cdot k_B$  bekommt einen neuen Namen. Sie wird **universelle Gaskonstante** genannt und  $\bar{R}$  mit bezeichnet, da sie unabhängig von der Art des betrachteten Gases ist. Ihr Wert beträgt  $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  bzw.  $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ . Der Quotient aus universeller Gaskonstante und Molmasse  $M$  wird **spezifische Gaskonstante**  $R$  genannt. Sie hat für jedes Gas einen individuellen Wert:

$$R = \frac{\bar{R}}{M} \quad (4.54)$$

Ersetzt man die Dichte  $\rho$  durch das spezifische Volumen  $v = 1/\rho$  und führt man die spezifische Gaskonstante  $R$  in Gl. (4.53) ein, dann erhält man die bekannte **Zustandsgleichung** für das ideale Gas:

$$p \cdot v = R \cdot T \quad (4.55)$$

Wir haben diese Gleichung für ein perfektes Gas hergeleitet. Sie gilt jedoch auch für ein **mehratomiges ideales Gas**. Die Tatsache, dass mehratomige Gase über zusätzliche Freiheitsgrade für Rotations- und Oszillationsbewegungen verfügen, hat auf die Ableitung von Gl. (4.55) keinen Einfluss, da der Druck nur durch die translatorische Bewegungskomponente verursacht wird, die senkrecht zur Wand gerichtet ist. Rotations- und Oszillationsbewegungen tragen nicht zum Druck bei.

## 4.7 Innere Energie

Da hier ein einatomiges Gas betrachtet wird, gibt es keine weiteren Komponenten (Rotation, Molekülschwingungen), die zur kinetischen Energie des Moleküls beitragen. Es gibt ferner ausser den Kollisionen der Moleküle, die im Falle idealer Gase näherungsweise als Ereignisse von nahezu unendlich kurzer Dauer angenommen werden, keine anderen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die kinetische Energie der Translationsbewegung der Teilchen eines einatomigen Gases beschreibt die in ihm enthaltene **thermischen Energie** (d.h.

kinetische Energie) vollständig und wird entspricht deshalb der *Innere Energie* und wird mit  $U$  bezeichnet.

Für perfekte Gase gilt: 
$$U = E_{th} = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B T \quad (4.56)$$

Erinnern wir uns an die Berechnung der Anzahl der Teilchen  $N$  im System nach Gl. (4.2) und an die Definition der spezifischen Gaskonstante. Durch die entsprechenden Substitutionen erhält man

für perfekte Gase: 
$$U = E_{th} = \frac{3}{2} \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A \cdot k_B T = \frac{3}{2} \cdot m \cdot R \cdot T \quad (4.57)$$

Die spezifische innere Energie wird bei Division durch die Masse des Gases erhalten:

für perfekte Gase: 
$$u = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad (4.57)$$

Die Enthalpie ist  $h = u + p \cdot v$ . Damit ergibt sich für das perfekte Gas:

$$h = p \cdot v + \frac{3}{2} \cdot R \cdot T = R \cdot T + \frac{3}{2} \cdot R \cdot T = \frac{5}{2} \cdot R \cdot T \quad (4.58)$$

Die innere Energie eines perfekten Gases ist folglich nur eine Funktion von der Temperatur. Wird das Volumen eines Systems konstant gehalten, so muss für eine Temperaturänderung von  $dT$  eine Wärmemenge von  $dU$  zugeführt werden. Die isochore Wärmekapazität  $C_v$  bzw. die spezifische isochore Wärmekapazität  $c_v$  eines perfekten Gases ist folglich:

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V=\text{const}} = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{V=\text{const}} = \frac{3}{2} \cdot m \cdot R \quad \text{bzw.} \quad c_v = \frac{C_v}{m} = \frac{3}{2} \cdot R \quad (4.59)$$

Wird der Druck während der Wärmezufuhr konstant gehalten, verrichtet das System zusätzlich die Arbeit  $dW = m \cdot p \cdot dV$ . Die Volumenänderung selbst ergibt sich aus der Zustandsgleichung zu  $dV = R \cdot dT / p$ . Somit ist die isobare Wärmekapazität

$$C_p = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{p=\text{const}} + m \cdot R \cdot dT = \frac{5}{2} \cdot m \cdot R \quad \text{bzw.} \quad c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{5}{2} \cdot R \quad (4.60)$$

Die Zahl 3 in den obigen Ausdrücken stammt von den drei translatorischen Freiheitsgraden  $v_x, v_y, v_z$ . Für das Modell des Massenpunktes (welches gut dem

einatomigen Gas (Edelgas) entspricht, sind dies die einzigen möglichen Freiheitsgrade.

Zweiatomige Moleküle können zusätzlich um die beiden Achsen senkrecht zur Molekülachse rotieren, was zwei zusätzliche Freiheitsgrade ergibt. Das Trägheitsmoment für die Molekülachse selbst ist zu klein und diese Rotation kann nicht angeregt werden. Zusätzlich können die beiden Atome noch gegeneinander oszillieren, das ergibt einen zusätzlichen Freiheitsgrad, der aber erst bei hohen Temperaturen ( $> 1000$  K) angeregt wird.

Für mehratomige Moleküle sind dann alle drei Rotations-Freiheitsgrade angeregt, die Zahl der oszillatorischen Freiheitsgrade nimmt mit der Komplexität der Moleküle zu.

Der Ausdruck für  $u$  kann deshalb in Funktion der Freiheitsgrade  $f$  verallgemeinert werden (für nicht punktförmige Moleküle):

$$\text{für ideale Gase: } u = \frac{f}{2} \cdot R \cdot T \text{ und entsprechend } h = u + p \cdot v = \left(\frac{f}{2} + 1\right) \cdot R \cdot T \quad (4.61)$$

Wir kommen damit zu der wichtigen Erkenntnis, dass die spezifischen Wärmen (für ideale Gase)  $c_p$  und  $c_v$  aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden können:

$$\text{für ideale Gase: } c_v = \frac{du}{dT} = \frac{f}{2} \cdot R \text{ und } c_p = \frac{dh}{dT} = \left(\frac{f}{2} + 1\right) \cdot R \quad (4.62)$$

Damit haben wir uns ein grundlegendes Verständnis für die unterschiedlichen spezifischen Wärmen je nach Molekülstruktur erarbeitet:

Einige Beispiele: (zu beachten: die Differenz  $c_p - c_v = R$  gilt überall, auch bei realen Gasen!)

Molekülart	$c_v$	$c_p$
Einatomig $f = 3$ (z.B. He)	$\frac{3}{2} \cdot R$	$\frac{5}{2} \cdot R$
Zweiatomig $f = 5$ (z.B. O <sub>2</sub> oder N <sub>2</sub> )	$\frac{5}{2} \cdot R$	$\frac{7}{2} \cdot R$
Dreiatomig CO <sub>2</sub> bei 100 K: $f = 5$	$\frac{5}{2} \cdot R$	$\frac{7}{2} \cdot R$

Dreiatomig CO <sub>2</sub> bei 1800 K: f = 12	$\frac{12}{2} \cdot R$	$\frac{14}{2} \cdot R$
---	------------------------	------------------------

Bei einem realen Gas unterscheiden sich daher die thermische Energie und die innere Energie, da die Innere Energie den Anteil der potentiellen Energie einschliesst, der durch die molekularen Kraftwirkungen verursacht wird, die im realen Gas ständig wirken:

für reale Gase: 
$$\Delta U = \Delta E_{\text{th}} + \Delta E_{\text{pot}} \neq \Delta E_{\text{th}} \quad (4.62)$$

Der Anteil der aus der intermolekularen Kraftwirkung resultierenden potentiellen Energie ist druckabhängig. Deshalb ist eine Änderung der inneren Energie nicht mehr nur mit Hilfe der Wärmekapazität zu beschreiben:

für reale Gase: 
$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + c_v \cdot dT \quad (4.63)$$

Während die auf Grundlage der molekular-kinetischen Betrachtung abgeleitete Zustandsgleichung Gl. (4.55) für perfekte und ideale Gase gleichermassen gilt, verliert sie für reale Gase auf Grund der Kraftwirkungen zwischen den Molekülen ihre Gültigkeit (s. Kapitel 3).

## Kapitel 5: Der erste Hauptsatz in offenen Systemen (Energieanalyse eines Kontrollvolumens)

In der Technik sind viele Anwendungen vom thermodynamischen Standpunkt her als offene Systeme zu betrachten, d.h. neben dem Austausch von Arbeit und Wärme über die Systemgrenze fließen auch Massenströme. (z.B. Turbinen, Verbrennungsmotoren, Düsen, Wärmetauscher etc.).

Bei der Behandlung von offenen Systemen müssen deshalb die Massenströme über die Systemgrenzen und die damit verbundenen Energieströme in die Energiebilanz (1. Hauptsatz) mit einbezogen werden.

### 5.1 Die Massenstrom-Bilanz (Massenerhaltung)

Im Folgenden wird nun die Massenstrombilanz für ein offenes System eingeführt. Die Betrachtung gilt sowohl für ein makroskopisches Kontrollvolumen einer ganzen Maschine (z.B. Gasturbine) oder auch für ein infinitesimales Volumenelement. Das Prinzip der Massenstrombilanz wird in Fig. 5.1 illustriert.

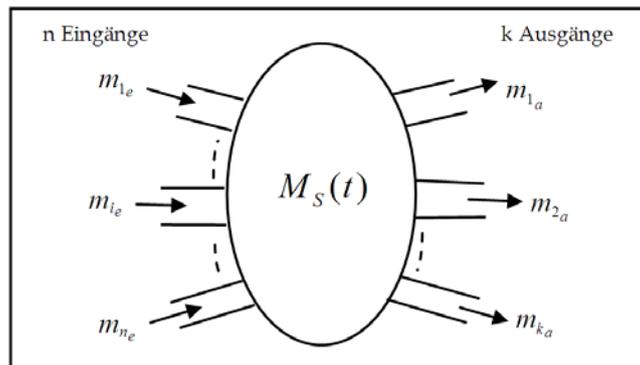


Fig. 5.1 Prinzip der Massenstrombilanz

Das Prinzip der Massenstrom-Bilanz lässt sich am einfachsten in Worten erklären:

Zeitliche Änderung des Masseninhaltes eines Systems	=	Summe der eintretenden Massenströme	-	Summe der austretenden Massenströme
---	---	---	---	---

Mathematisch lässt sich diese Beziehung wie folgt ausdrücken:  $M_s$  Masseninhalt des Systems (Kontrollvolumens),  $\dot{m}_{\text{ein}}$ ,  $\dot{m}_{\text{aus}}$ , : ein- resp. austretender Massenstrom

$$\frac{dM_s}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,\text{ein}} - \sum_{j=1}^k \dot{m}_{j,\text{aus}}$$

Wir betrachten also ein System mit  $n$  eintretenden und  $k$  austretenden Teil-Massenströmen. In vielen Fällen bleibt der Masseninhalt eines Systems konstant (z.B. Gasturbine im stationären Betrieb). Die Massenstrom-Bilanz des stationären Prozesses vereinfacht sich dann zu:

$$\sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,\text{ein}} = \sum_{j=1}^k \dot{m}_{j,\text{aus}}$$

Diese Darstellung ist für ein System geeignet mit definierten Eintritts- und Austrittsstellen (z.B. Rohre). Betrachten wir hingegen ein beliebiges Kontrollvolumen, das nicht durch Wände definiert ist, mit Eingangs- und Ausgangsöffnungen, ist die folgende allgemeinere Darstellung notwendig. Da sie eine Integration über die Oberfläche des Kontrollvolumens beinhaltet, wird sie die **Massenstrom-Bilanz in Integralform** genannt. Das Prinzip wird in Fig. 5.2 dargestellt:

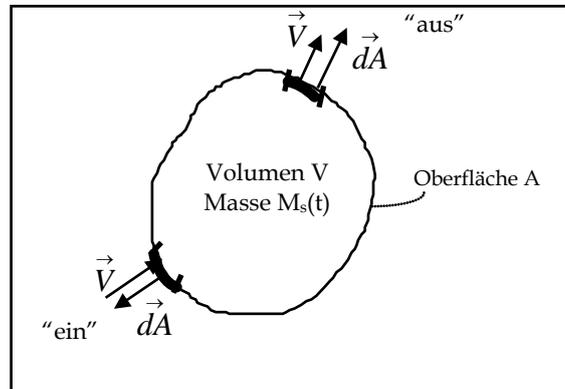


Fig. 5.2: Prinzip der integralen Massenstrom-Bilanz

Die Gesamtmasse des Systems ist gleich dem Integral der Dichte über das Volumen:

$$M_s(t) = \int_V \rho(t) \cdot dV$$

Der Massenstrom durch ein Flächenelement ist proportional zur Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Flächenelement. Dies kann mathematisch dargestellt werden durch das Skalarprodukt des Geschwindigkeitsvektors mit einem Vektor, der das Flächenelement darstellt und senkrecht zu diesem steht.

$$\dot{m}_{\text{aus}} = \int_A \rho \cdot (\vec{w} \cdot d\vec{A})$$

Da wir den Oberflächenvektor als gegen aussen gerichtet nehmen, ist auch der austretende Massenfluss nach aussen positiv gerechnet, d.h. dort wo der

Geschwindigkeitsvektor nach innen schaut, wird das Skalarprodukt negativ.  
Die Massenstrom-Bilanz in Integralform lautet nun:

$$\frac{d}{dt} \left( \int_V \rho \cdot dV \right) + \int_A \rho \cdot (\vec{w} \cdot d\vec{A}) = 0$$

A ist eine geschlossene Fläche, welche das Volumen V einschliesst. Für den stationären Fall (Masse im Kontrollvolumen bleibt konstant) erhält man:

$$\int_A \rho \cdot (\vec{w} \cdot d\vec{A}) = 0$$

Wir können die **Massenstrom-Bilanz** auch **in differentieller Form** schreiben.

Die Komponenten des Oberflächenvektors  $d\vec{A}$  werden durch das zugehörige Flächenelement dargestellt, d.h.

$$dA_x = dy \cdot dz \quad dA_y = dx \cdot dz \quad dA_z = dx \cdot dy$$

Setzt man dies in obiger Gleichung ein und schreibt das Skalarprodukt in Komponenten aus, erhält man:

$$\rho \cdot (w_x \cdot dy \cdot dz + w_y \cdot dx \cdot dz + w_z \cdot dx \cdot dy) = 0$$

oder wenn wir das ganze durch ein infinitesimales Volumenelement  $dx \cdot dy \cdot dz$  dividieren:

$$\frac{d}{dx}(\rho \cdot w_x) + \frac{d}{dy}(\rho \cdot w_y) + \frac{d}{dz}(\rho \cdot w_z) = 0$$

Der Operator  $\left( \frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} + \frac{d}{dz} \right)$  wird in der Vektoralgebra mit **div** (für Divergenz) abgekürzt. Das Prinzip der Massenerhaltung ausgedrückt in differentieller Form heisst dann:

$$\text{div}(\rho \cdot \vec{w}) = 0$$

Im Falle einer inkompressiblen Strömung (d.h.  $\rho = \text{konst.}$ ) vereinfacht sich die obige Darstellung noch weiter zu:

$$\rho \cdot \text{div}(\vec{w}) = 0 \quad \text{oder auch nur} \quad \text{div}(\vec{w}) = 0$$

Anschaulich gesprochen heisst dies: In einem inkompressiblen Fluid besitzt das Geschwindigkeitsfeld einer Strömung keine Quellen (ist divergenzfrei).

## 5.2 Energiestrom-Bilanz (Energieerhaltung)

Bei der Energiebilanz (1. Hauptsatz) für offene Systeme, müssen wir neben den Energieflüssen, die die Systemgrenze in Form von Wärme oder Arbeit überschreiten, die Energieflüsse berücksichtigen, welche mit den ein- und austretenden Massenströmen verbunden sind. In Worten ausgedrückt heisst die Erhaltungsgleichung folgendermassen:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Energiezunahme im} \\ \text{System während} \\ \text{Zeitintervall } \Delta(t) \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Energiezunahme} \\ \text{durch Wärme oder} \\ \text{Arbeit} \end{array} \right|$$

wie im geschlossenen System

$$+ \left| \begin{array}{l} \text{Energie der} \\ \text{eintretenden Masse} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{Energie der} \\ \text{austretenden Masse} \end{array} \right|$$

Die Bedeutung dieser Beziehung wird in Fig. 5.3 illustriert.

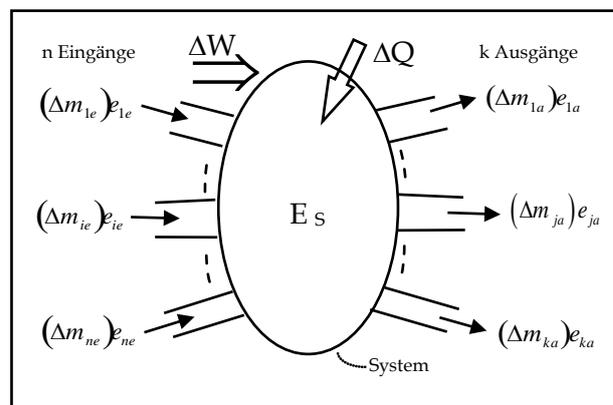


Fig. 5.3 Energiebilanz des offenen Systems mit  $n$  Eingängen und  $k$  Ausgängen

Wir betrachten nun die Änderung des Energieinhaltes eines Systems zwischen der Zeit  $t$  und  $t+\Delta t$

$$E_s(t + \Delta t) - E_s(t) = \Delta Q - \Delta W + \sum_{i=1}^n (\Delta m \cdot e)_{i,e} - \sum_{j=1}^k (\Delta m \cdot e)_{j,a}$$

Für jeden ein- resp. austretenden Massenstrom müssen wir die gesamte (totale) Energie berücksichtigen, da sowohl kinetische als auch potentielle Energie sich zwischen Ein- und Ausgang wesentlich ändern können. Wir berücksichtigen die totale spezifische Energie wie folgt:

$$\frac{E}{\Delta m} = e = \left( u + \frac{1}{2} w^2 + g \cdot z \right)$$

Die Energie-Erhaltungsgleichung sieht deshalb im Detail ausgeschrieben wie folgt aus:

$$\Delta E_s = \Delta Q - \Delta W + \sum_{i=1}^n (\Delta m_{i,e}) \cdot \left( u_{i,e} + \frac{1}{2} w_{i,e}^2 + g \cdot z_{i,e} \right) - \sum_{j=1}^k (\Delta m_{j,a}) \cdot \left( u_{j,a} + \frac{1}{2} w_{j,a}^2 + g \cdot z_{j,a} \right)$$

Diese Differenzgleichung kann durch den üblichen Grenzübergang  $\Delta t \rightarrow 0$  in eine Differentialgleichung umgewandelt werden.

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta t} \right) = \frac{dE_s}{dt} = \dot{E}_s \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta t} \right) = \frac{dQ}{dt} = \dot{Q} \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta W}{\Delta t} \right) = \frac{dW}{dt} = \dot{W}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta m_{i,e}}{\Delta t} \right) = \frac{dm_{i,e}}{dt} = \dot{m}_{i,e} \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta m_{j,a}}{\Delta t} \right) = \frac{dm_{j,a}}{dt} = \dot{m}_{j,a}$$

Damit kann die Energieerhaltungs-Gleichung (1. Hauptsatz für offene Systeme) in differentieller Form geschrieben werden:

$$\frac{dE_s}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,e} \cdot e_{i,e} - \sum_{j=1}^k \dot{m}_{j,a} \cdot e_{j,a}$$

### 5.3 Die Arbeit am System (Kontrollvolumen)

Die an einem offenen System geleistete Arbeit bedarf einer gesonderten Betrachtung. Es ist sinnvoll diese Arbeit in zwei Komponenten zu zerlegen, nämlich eine Komponente, die nicht mit einem Massenstrom über die Systemgrenze verbunden ist (Arbeit die über **bewegliche Kolben** oder **drehende Wellen** die Systemgrenze überschreitet) und eine zweite Komponente, die direkt durch den Massenfluss durch das System geleistet wird (**Ein- und Ausschleibe-Arbeit**).

## a) Die Ein- oder Ausschiebe-Arbeit

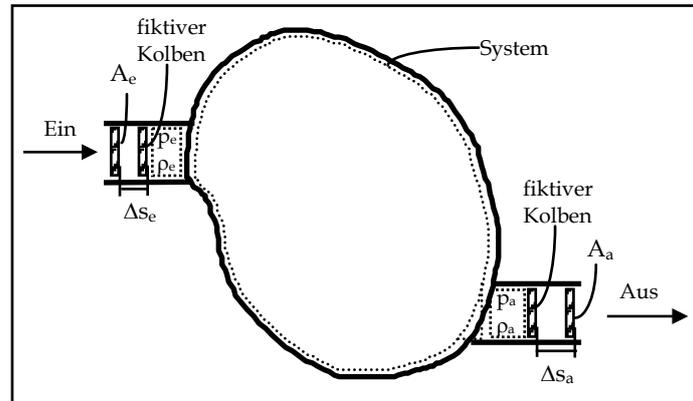


Fig. 5.4: Ein- und Ausschiebe-Arbeit des Massenflusses

Da das System am Eingang einen gewissen Druck  $p_e$  besitzt, muss Arbeit geleistet werden, um Masse in das System hineinzuschieben. (Siehe Fig. 5.4) Diese Einschiebe-Arbeit ist:

$$W_e = p_e \cdot \Delta V = p_e \cdot A_e \cdot \Delta s$$

Die pro Zeiteinheit geleistete Arbeit ist die Einschiebe-Leistung

$$\dot{W}_e = p_e \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t} = p_e \cdot A_e \cdot \frac{\Delta s}{\Delta t} = p_e \cdot A_e \cdot w_e$$

Diese Arbeit wird in das System hineingesteckt. Im Gegenzug muss das System beim Ausschieben der Masse Arbeit leisten gegen den Aussendruck (Druck am Ausgang): Die entsprechende Ausschiebeleistung ist:

$$\dot{W}_a = p_a \cdot A_a \cdot w_a$$

## b) Übrige Arbeit

Zur übrigen Arbeit gehören alle möglichen Anteile, die nicht mit einem Massenfluss verbunden sind. Im mechanischen Bereich ist dies z.B. die Arbeit einer rotierenden Welle oder eines bewegten Kolbens (Verschiebung der Systemgrenze). Dazu gehören aber auch alle magnetischen oder elektrischen Energieflüsse. Zieht man die Systemgrenze z.B. um eine ganze Turbo-Generatorgruppe, verlässt die gesamte Nutzenergie das System in Form von elektrischer Energie. Wir nennen diese Arbeit  $W_s$ .

**c) Gesamtbilanz der Arbeit**

Aus den obigen Überlegungen kann man die Bilanz für die totale Arbeitsleistung  $\dot{W}_{tot}$  des Systems herleiten:

$$\dot{W}_{tot} = \dot{W}_s + p_a \cdot A_a \cdot w_a - p_e \cdot A_e \cdot w_e$$

Der Term  $A \cdot w$  stellt den Volumenstrom dar, dieser kann auch durch den Massenstrom  $\dot{m}$  und das spezifische Volumen  $v = V / m$  dargestellt werden:

$$\dot{W}_{tot} = \dot{W}_s + p_a \cdot \dot{m}_a \cdot v_a - p_e \cdot \dot{m}_e \cdot v_e$$

**d) Energiebilanz**

Die Arbeit stellt nur einen Teil der gesamten Energieflüsse dar. Wir können nun diese Arbeitsbilanz in die Gesamtenergie-Bilanz einsetzen, die wir im Abschnitt 5.2 hergeleitet haben (1. Hauptsatz für offene Systeme):

$$\frac{dE_s}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,e} \cdot \left( u_{i,e} + p_{i,e} \cdot v_{i,e} + \frac{w_{i,e}^2}{2} + g \cdot z_{i,e} \right) - \sum_{j=1}^k \dot{m}_{j,a} \cdot \left( u_{j,a} + p_{j,a} \cdot v_{j,a} + \frac{w_{j,a}^2}{2} + g \cdot z_{j,a} \right)$$

In den beiden Klammern erscheint die spezifische Enthalpie der Massenströme:  $h = u + p \cdot v$ . Damit vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$\frac{dE_s}{dt} = \dot{Q} + \left\{ -\dot{W}_s + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{i,e} \cdot \left( h_{i,e} + \frac{w_{i,e}^2}{2} + g \cdot z_{i,e} \right) - \sum_{j=1}^k \dot{m}_{j,a} \cdot \left( h_{j,a} + \frac{w_{j,a}^2}{2} + g \cdot z_{j,a} \right) \right\}$$

Analog zur Massenbilanz kann auch die Energiebilanz für ein Volumenelement in integraler Form dargestellt werden:

$$\frac{d}{dt} \int_{Vol} \rho \left( h + \frac{w^2}{2} + g \cdot z \right) \cdot dV = \dot{Q} - \left\{ \dot{W}_s + \int_A \rho \left( h + \frac{w^2}{2} + g \cdot z \right) \cdot (\vec{w} \cdot d\vec{A}) \right\}$$

Wie schon bei der Massenbilanz wird das Oberflächenintegral negativ im Bereich des eintretenden Massenflusses. In Worten ausgedrückt bedeutet diese Darstellung: Die zeitliche Änderung des Energieinhaltes eines Volumens (Volumen-Integral) ist gleich dem Oberflächen-Integral über die ein- und austretenden Energieflüsse.

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer auf der rechten Seite stellt die Netto abgegebene Arbeitsleistung dar. Der erste Hauptsatz für offene Systeme kann so abgekürzt geschrieben werden:

$$\frac{dE_s}{dt} = \dot{E}_s = \dot{Q} - \dot{W}_{\text{tot}}$$

Wir erhalten die analoge Darstellung, wie für ein geschlossenes System, nur dass beim offenen System in der Arbeit  $\dot{W}_{\text{tot}}$  die Ein- und Ausschbearbeit mit inbegriffen ist.

Ist die zeitliche Ableitung  $\dot{E}_s = 0$  erhalten wir einen stationären Prozess. Die Energieerhaltung am offenen System wird damit:

$$\dot{Q} - \dot{W}_{\text{tot}} = 0$$

Diese Darstellung haben wir bereits für den Kreisprozess am geschlossenen System gefunden. Der Kreisprozess am geschlossenen System und der stationäre Prozess am offenen System zeigen eine starke Verwandtschaft.

## 5.4 Anwendungen

In der Technik gibt es sehr viele offene Systeme, von denen wir im Folgenden einige Beispiele betrachten wollen:

### 5.4.1 Technische Komponenten als offene Systeme

#### a) Düsen und Diffusoren

Eine Düse ist eine Verengung in einer Strömung und ein Diffusor eine Erweiterung. Diese Objekte sind in Fig. 5.5 dargestellt. Der Energiesatz (1. Hauptsatz) für ein System mit je einem Ein- und Ausgang lautet:

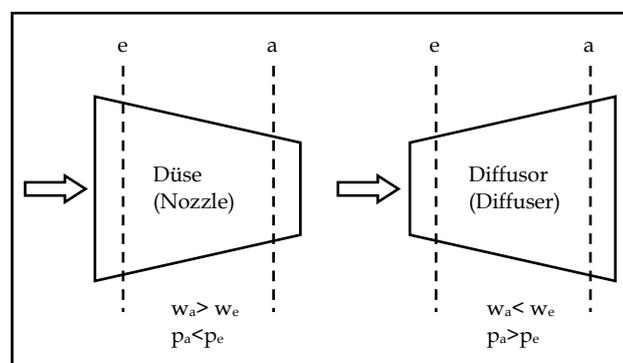


Fig. 5.5 Düse und Diffusor als einfache offene Systeme

$$\frac{dE_s}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \dot{m}_1 \cdot \left( h_1 + \frac{w_1^2}{2} + g \cdot z_1 \right) - \dot{m}_2 \cdot \left( h_2 + \frac{w_2^2}{2} + g \cdot z_2 \right)$$

Wir betrachten einen stationären Zustand ( $\dot{E}_s = 0$ ), Die Düse (der Diffusor) ist so gegen aussen isoliert, dass kein Wärmeaustausch stattfindet ( $\dot{Q} = 0$ ), Arbeit wird keine abgegeben ( $\dot{W}_s = 0$ ) und die potentielle Energie kann vernachlässigt werden ( $z_1 = z_2 = 0$ ). Es bleibt somit:

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_2 + \frac{w_2^2}{2} = \text{konst}$$

Wird das Fluid in der Düse beschleunigt, nimmt die kinetische Energie zu, die Enthalpie muss gleichzeitig abnehmen. Da kein Wärmeaustausch stattfindet, bleibt die innere Energie  $u$  ebenfalls konstant, d.h. der (statische) Druck muss abnehmen. Anschaulich gesprochen: Das auftretende Druckgefälle bewirkt die Beschleunigung des Fluids. Der umgekehrte Vorgang gilt für den Diffusor.

Düse und Diffusor können miteinander kombiniert werden (siehe Fig. 5.6). Bei einem Element für Strömungen im **Unterschallbereich** sprechen wir von einer **Ventouri-Düse**. Ein Element für den **Überschallbereich** wird **Laval-Düse** genannt.

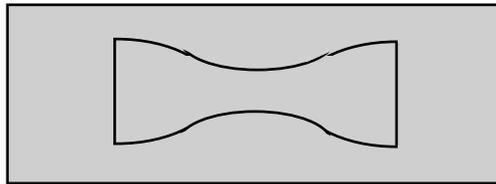


Fig. 5.6: Prinzip der Ventouri-Düse

## b) Turbinen

Turbinen werden von einem Fluid (heisse Verbrennungsgase, Dampf, Wasser) durchströmt, welches sich dabei von einem hohen Druckniveau auf ein tieferes entspannt und dabei Arbeit leistet. Diese Arbeit wird über Schaufeln an eine rotierende Welle übertragen. Turbinen sind wichtige Elemente in Dampf, Gas oder Wasser-Kraftwerken und Flugtriebwerken. (siehe Fig. 5.7)

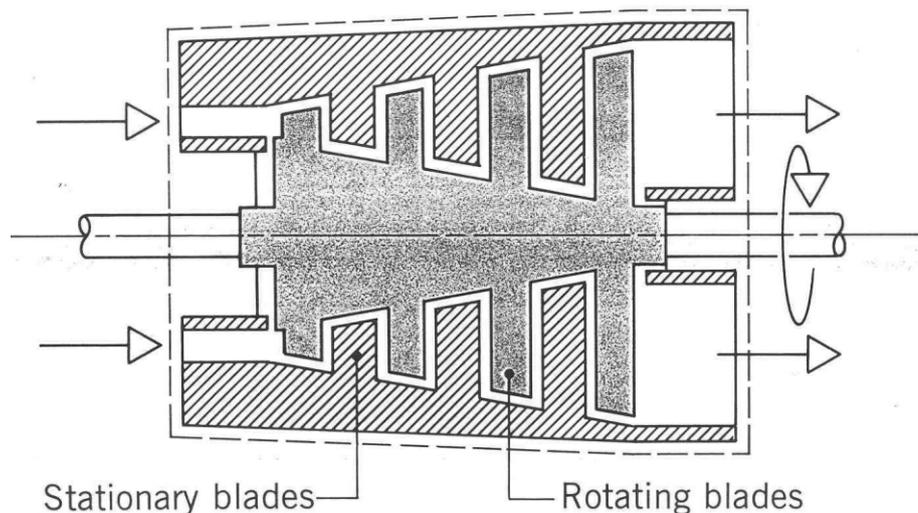


Fig. 5.7: Typische Turbine

Copyright © 1996 John Wiley & Sons, Inc. Aus Moran/Thermodynamics 3E  
Kopiert mit Erlaubnis des Autors

## c) Kompressoren und Pumpen

Diese Komponenten üben die umgekehrte Funktion der Turbine aus. Über eine Antriebswelle wird Arbeit an ein Turbinenrad oder Kolbenaggregat übertragen. Der Druck des Fluids, welches durch die Maschine strömt, wird dabei erhöht. Pumpen und Kompressoren sind von der thermodynamischen Betrachtung her identisch, nur ist bei der Pumpe der geförderte Massenstrom von Interesse, welcher mit möglichst wenig Druckanstieg realisiert werden soll. Beim Kompressor liegt das Interesse beim Druckanstieg. Fig. 5.8 zeigt einige mögliche Varianten von Pumpen und Kompressoren.

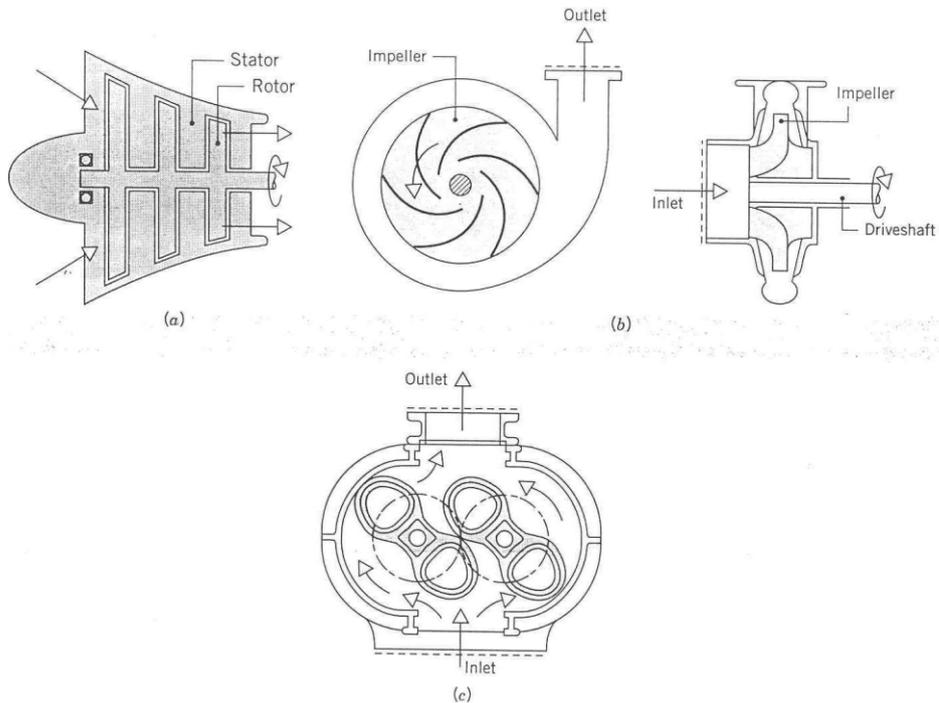


Fig. 5.8: Verschiedene Pumpen und Kompressoren

Copyright © 1996 John Wiley & Sons, Inc. Aus Moran/Thermodynamics 3E  
Kopiert mit Erlaubnis des Autors

#### d) Wärmeübertrager

Wärmeübertrager werden (wie Düsen und Diffusoren) von einem Fluid durchströmt, wobei keine Arbeit geleistet wird. Es soll aber möglichst viel Wärme über die Systemgrenze an die Umgebung (resp. umgekehrt) übertragen werden. Es gibt auch Wärmeübertrager mit zwei Fluidströmen, wo die Wärme vom heisseren Strom auf den kälteren übertragen wird. Typische Konfigurationen von Wärmeübertrager sind in Fig. 5.9 dargestellt.

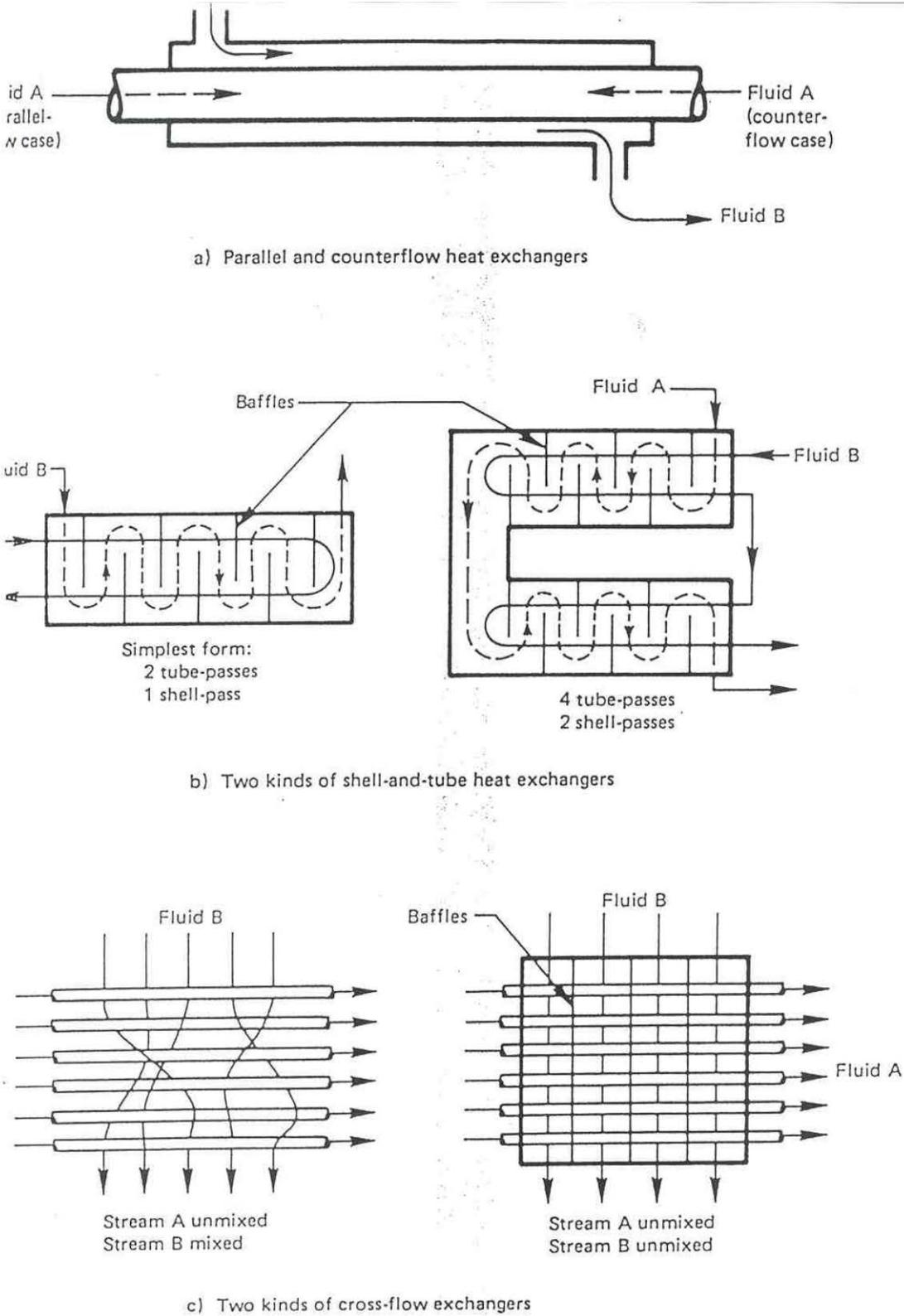


Fig. 5.9: Drei verschiedene Wärmeübertrager

### e) Drosselemente (throttling devices)

In einer Drossel wird ein Fluid von einem hohen Druckniveau auf ein tieferes entspannt, ohne dass dabei Arbeit geleistet wird. Da bei der Entspannung auch keine Wärme übertragen wird und in einer typischen Anwendung die kinetische Energie vor und nach der Entspannung vernachlässigbar ist, bleibt die Enthalpie konstant (Isenthalper Prozess).

Drosseln sind wichtige Elemente in Wärmepumpen (Kältemaschinen). Die Entspannung erfolgt dort von einem flüssigen in einen gasförmigen Zustand. Bei der Verdampfung kühlt sich das Fluid sehr stark ab (es wird „Kälte erzeugt“).

### 5.4.2 Detailliertes Beispiel (Dampfturbine)

Bei einer Dampfturbine lassen sich der Zustand und der Massenstrom des Dampfes sowohl auf der Eingangs- als auch auf der Ausgangsseite relativ genau messen. Ebenfalls lässt sich die an der Welle abgegebene Arbeitsleistung gut bestimmen. Da es im inneren der Dampfturbine heiss ist, wird ein gewisser Wärmestrom über das Gehäuse verloren gehen, dieser Wärmeverlust ist aber schlecht direkt messbar. Hingegen lässt er sich aus den gemessenen Daten bestimmen. Diese Daten sind in Fig. 5.10 gegeben.

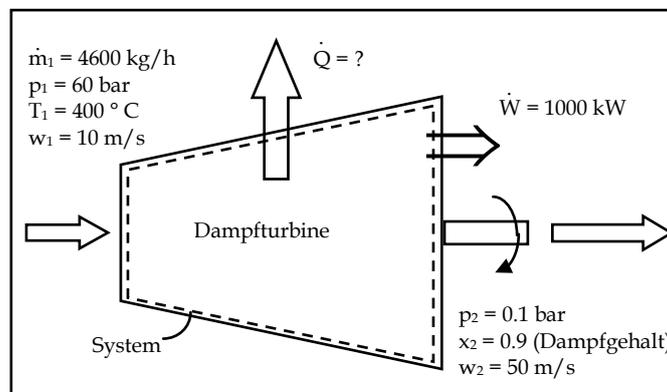


Fig. 5.10 Ein- und Austrittsbedingungen

**Lösung:** Wir betrachten die Turbine als Kontrollvolumen, d.h. das Turbinengehäuse ist die Systemgrenze. Der in der Turbine stattfindende Prozess ist in Fig. 5.11 Im T,v-Diagramm dargestellt.

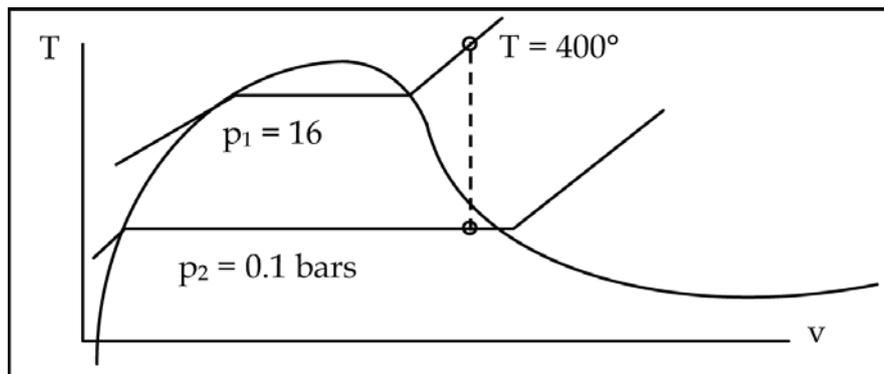


Fig. 5.11 Dampfturbinenprozess im  $T,v$ -Diagramm

Wir arbeiten mit folgenden Annahmen:

Der Prozess ist stationär:  $\frac{dE_s}{dt} = 0$  und  $\frac{dM_s}{dt} = 0 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$

Die Differenz in der potentiellen Energie ist vernachlässigbar:  $\dot{m} \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \cong 0$

Der 1. Hauptsatz für dieses System sieht dann folgendermassen aus:

$$0 = -\dot{W}_s + \dot{Q} + \dot{m} \cdot \left( h_1 + \frac{w_1^2}{2} \right) - \dot{m} \cdot \left( h_2 + \frac{w_2^2}{2} \right)$$

oder

$$\dot{Q} = \dot{W}_s + \dot{m} \cdot \left[ (h_2 - h_1) + \left( \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} \right) \right]$$

Zur numerischen Berechnung müssen die Enthalpiewerte den Wasserdampf-Tabellen entnommen werden. Im Zustand 2 befinden wir uns im 2-Phasengebiet, deshalb:

$$h_2 = h_{f2} + x \cdot (h_{g2} - h_{f2})$$

$$\text{mit: } h_{f2} = 191.83 \text{ kJ/kg}, \quad h_{g2} = 2584.7 \text{ kJ/kg} \quad x = 0.9$$

$$h_2 = 191.83 + 0.9(2584.7 - 191.83) = 2213.3 = 2345.4 \text{ kJ/kg}$$

$$h_1 = 3177.2 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta(E_{kin}) = 0.5(2500 - 100) = 1200 \text{ J/kg} = 1.2 \text{ kJ/kg}$$

Damit erhalten wir:

$$\dot{Q} = 1000 + (4600 / 3600)[(2345.4 - 3177.2) + 1.2] = -61.3 \text{ kW}$$

# Kapitel 6: Der Zweite Hauptsatz und der Entropiebegriff

## 6.1 Bedeutung des zweiten Hauptsatzes

### 6.1.1 Richtung vom Prozessabläufen

Es ist eine Tatsache der täglichen Erfahrung, dass Prozesse *spontan nur in einer vorgegebenen Richtung* ablaufen. Dies können wir anhand einiger Beispiele (siehe Fig. 6.1) illustrieren.

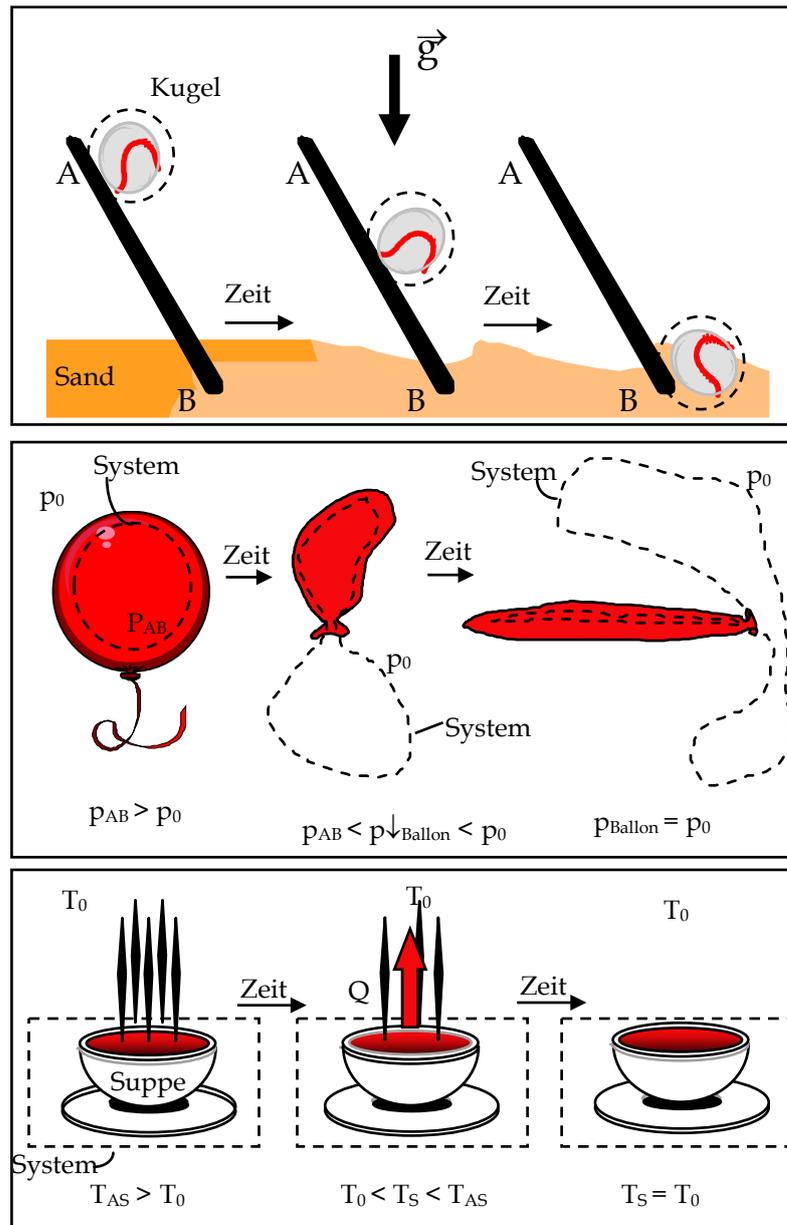


Fig. 6.1: Beispiele zum spontanen Ablauf von Prozessen

Eine Kugel, die wir auf einer schiefen Ebene loslassen, wird nach unten rollen und beim Aufprall in den Sand Wärme erzeugen. Diese Wärme wird sich nach einer gewissen Zeit in der Umgebung so verteilt haben, dass überall die gleiche Temperatur herrscht. Der umgekehrte Vorgang, dass der Sand rund um die Kugel plötzlich heiss wird, die Wärme sich in kinetische Energie der Kugel umwandelt, so dass diese wieder an den Ursprungsort aufsteigen kann, wird nicht spontan stattfinden.

Ein mit Druckluft gefüllter Ballon wird sich spontan entleeren, wenn das Ventil geöffnet wird. Wenn wir genügend lange warten, wird sich ein vollständiges Druckgleichgewicht mit der Umgebung einstellen.

Ein Gefäss, das mit heisser Suppe gefüllt ist, wird von selbst seine Wärme nach und nach an die Umgebung abgeben, bis ein vollständiges Temperatur-Gleichgewicht erreicht ist.

In all diesen Fällen kann der Anfangszustand wieder hergestellt werden, aber nicht mittels eines spontanen Prozesses, wir brauchen dazu entweder einen Kran, eine Pumpe oder eine Heizung. In alle diese Elemente müssen wir Energie hineinstecken (z.B. elektrisch), und verändern damit den Zustand der Umgebung nachhaltig.

Wir haben bis anhin das Prinzip der Massen- und Energie-Erhaltung (1. Hauptsatz) diskutiert. Die vorherigen Beispiele zeigen aber, dass nicht jeder Prozess, der den 1. Hauptsatz erfüllt, auch stattfinden kann. Anhand der Energiebilanz allein können wir nicht feststellen, ob und in welcher Richtung ein Prozess ablaufen wird. In einfachen Fällen hilft uns die Erfahrung dies festzustellen. Für komplexere Fälle brauchen wir *eine Richtlinie*, diese wird uns der *zweite Hauptsatz* liefern.

Aus dem bisherigen können wir festhalten, dass ein Prozess innerhalb eines Systems spontan stattfindet, bis ein vollständiges Gleichgewicht eintritt, mit anderen Worten, es braucht ein Ungleichgewicht (Höhenunterschiede, Druckunterschiede oder Temperaturunterschiede) um einen Prozess in Gang zu setzen. Solche Ausgleichsprozesse können Bruchteile von Sekunden oder Jahre dauern, aber das Prinzip der Massen- und Energie-Erhaltung müssen immer erfüllt sein.

### 6.1.2 Möglichkeiten der Arbeitsleistung

Grundsätzlich ist es möglich, diese spontan ablaufenden Prozesse zu nutzen und Arbeit zu gewinnen.

- So kann zum Beispiel die nach unten fallende Masse mittels einer geeigneten Vorrichtung (Seil und Umlenkrolle) eine andere Masse hochziehen.

- Die aus dem Ballon entweichende Druckluft kann über eine Turbine geleitet werden und so Arbeit leisten.
- Die Wärme im Suppentopf kann über einen Wärmetauscher in eine Wärme-Kraft-Maschine geleitet werden, die Arbeit leistet.

Verallgemeinert kann man formulieren, dass die potentielle Möglichkeit eines Systems zur Arbeitsleistung mit der Differenz einer intensiven Zustandsgrösse verbunden ist.

Die Möglichkeit der Arbeitsleistung geht unwiederbringlich verloren, wenn man den Ausgleichsprozess ablaufen lässt ohne die Arbeitsleistung zu nutzen. Bei all den Prozessen gemäss Fig. 6.1 wird die im System vorhandene spezielle Energieform als **Wärme an die Umgebung** abgegeben, wenn keine Vorkehrungen zur Arbeitsleistung getroffen werden, nämlich:

- die potentielle Energie der Kugel nach dem Aufprall im Sand,
- die potentielle Energie des Gases unter Druck geht in kinetische Energie über während dem Ausströmen und schliesslich in Wärme nach dem Abklingen der Strömung
- die Wärme im Suppentopf nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes.

Der zweite Hauptsatz wird auch darüber Auskunft geben, welcher Anteil dieser Energie in Arbeit umgewandelt werden könnte bei Verwendung einer idealen (verlustfreien) Vorrichtung. Er wird auch weiter erklären, welche zusätzlichen Einschränkungen auftreten, wenn sich die Vorrichtung (Maschine) nicht ideal verhält, also z.B. Reibungsverluste oder Wärmeverluste durch das Gehäuse etc. aufweist.

## 6.2 Formulierungen des zweiten Hauptsatzes

Zusammenfassend können wir feststellen, dass uns der zweite Hauptsatz hilft, Aussagen zu treffen über:

- die Richtung, in der ein Prozess ablaufen wird, und
- welcher Anteil der fliessenden Energie in Arbeit umgewandelt werden kann.
- Er wird uns auch helfen, eine absolute Temperaturskala zu definieren, welche unabhängig ist von irgendwelchen Stoffeigenschaften.

Für den zweiten Hauptsatz gibt es zahlreiche Formulierungen. Wir wollen hier die zwei gebräuchlichsten diskutieren, nämlich die **Formulierung von Clausius** und die **Formulierung von Kelvin-Planck**.

Die **Formulierung von Clausius (1854)** drückt unsere direkte Erfahrung aus und ist deshalb leicht zu akzeptieren. Sie lautet:

**Wärme kann nicht von selbst (spontan) von einem Körper mit tieferer Temperatur auf einen Körper mit höherer Temperatur übertragen werden.**

Die Wärmeübertragung auf ein höheres Niveau wird nicht generell ausgeschlossen, aber „*nicht von selbst*“ bedeutet, dass dazu Arbeit aufgewendet werden muss.

Für die Einführung der Formulierung nach Kelvin-Planck müssen wir zuerst den Begriff des Wärmereservoirs definieren. Ein **Wärmereservoir** ist ein geschlossenes System, dessen Temperatur immer konstant bleibt, unabhängig davon wieviel Wärme zu- oder abgeführt wird, d.h. ein Wärmereservoir ist ein System mit unendlicher Wärmekapazität, welches eine Idealisierung von grossen Systemen darstellt, wie z.B. Seen, Flüsse oder die Atmosphäre etc.

Die **Kelvin-Planck-Formulierung** lautet:

**Es ist unmöglich eine Maschine zu bauen, welche in einem thermischen Kreisprozess kontinuierlich Arbeit an die Umgebung abgibt und dabei nur in Kontakt mit einem einzigen Wärmereservoir steht, aus welchem diese Wärme bezieht.**

Fig. 6.2 zeigt eine solche Maschine, deren Konstruktion nach dem 2. Hauptsatz unmöglich ist. (Man nennt diesen Typ von Maschine Perpetuum Mobile 2. Art.). Der 1. Hauptsatz würde in dieser Situation verlangen, dass die gesamte aus dem Reservoir bezogene Wärme in Arbeit umgewandelt werden müsste. Der 2. Hauptsatz erklärt, dass dies nicht möglich ist. Es braucht für einen Kreisprozess ein 2. Wärmereservoir auf tieferer Temperatur, an das Abwärme abgegeben werden kann.

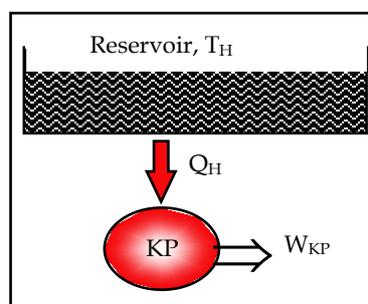


Fig. 6.2 Perpetuum Mobile 2. Art

## 6.3 Reversible und irreversible Prozesse

Ein Prozess ist *reversibel*, d.h. *umkehrbar*, wenn der Ausgangszustand im System und allen Teilen der Umgebung wieder hergestellt werden kann, ohne dass eine Veränderung zurückbleibt. Dies bedeutet unter anderem auch, dass bei einem reversiblen Prozess die Arbeit abgeführt und ohne Verlust gespeichert wird, die benötigt wird, um das System wieder in den Ausgangspunkt zurückzuführen.

Alle in der Natur und Technik auftretenden Prozesse sind grundsätzlich *irreversibel* d.h. *nicht umkehrbar*, da sie irreversible Teilprozesse enthalten. Beispiele solcher irreversibler Teilprozesse sind:

- Wärmeübertragung bei einer endlichen Temperaturdifferenz (immer von  $T_{\text{heiss}}$  nach  $T_{\text{kalt}}$ )
- Unkontrollierte Expansion von Fluiden zu einem tieferen Druck
- spontane chemische Reaktionen
- Spontane Mischung von Materie unterschiedlicher Zusammensetzung oder in unterschiedlichen Zuständen
- Gleitreibung (zwischen Festkörpern als auch in Fluiden)
- Inelastische Deformation
- Stromleitung durch elektrische Widerstände
- Magnetisierung oder Polarisierung mit Hysterese

Ein reversibler Prozess kann auch als Grenzfall eines Prozesses verstanden werden, bei dem der Einfluss aller dieser irreversiblen Teilprozesse gegen Null geht.

Solche Irreversibilitäten, in allen realen Prozessen vorhanden, verursachen unerwünschte Verluste und verkleinern den Wirkungsgrad von Prozessen. Um eine optimale Maschine zu entwerfen, muss der Ingenieur diese Irreversibilitäten erkennen und minimieren. Für viele Systemanalysen ist es sinnvoll die Irreversibilitäten aufzuteilen in

- innere Irreversibilität (innerhalb der Systemgrenzen) und
  - äussere Irreversibilität (ausserhalb der Systemgrenze, in der Umgebung)
- Diese Unterscheidung wird einzig durch die Wahl der Systemgrenze bestimmt.

Wenn auch vollständig reversible Prozesse in der Realität nicht auftreten, gibt es trotzdem Vorgänge, die diesen sehr nahe kommen. Fig. 6.3 zeigt zwei Beispiele

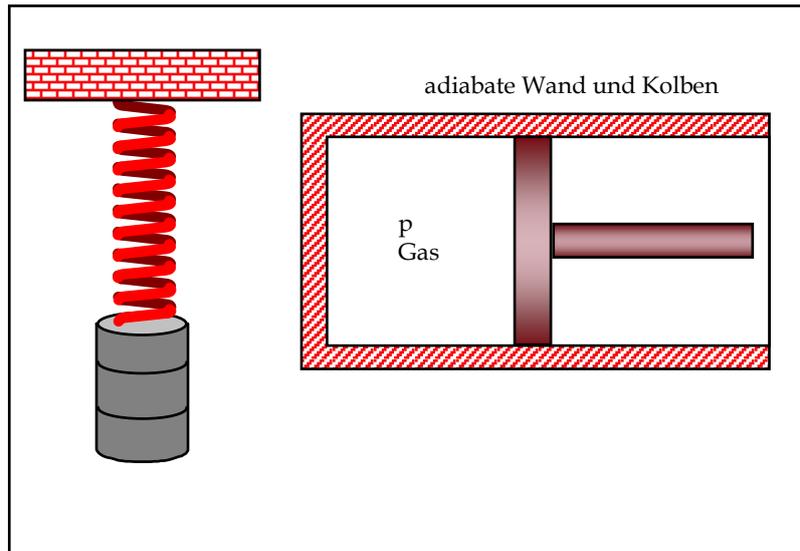


Fig. 6.3 Beispiele von „reversiblen“ Prozessen

a) Federpendel im Vakuum: Das Pendel im Vakuum wird nur noch durch die Materialdämpfung gebremst. Lässt man diese gegen Null gehen, kehrt das Pendel bei jedem Zyklus zum Ausgangspunkt zurück, der Prozess ist reversibel.

b) Gasdruckfeder mit adiabaten Wänden: Expandieren wir ein Gas in einem Zylinder mit beweglichem Kolben unter folgenden Randbedingungen:

- es findet kein Wärmeaustausch statt (adiabate Expansion)
- es gibt keine Reibung zwischen Zylinderwand und Kolben
- die Expansion ist unendlich langsam, so dass sich das Gas immer im Gleichgewichtszustand befindet

Wird genau die Arbeit an die Umgebung abgegeben, die wir später benötigen, um das Gas wieder in den Ausgangszustand zu komprimieren. Wenn wir die geleistete Arbeit verlustfrei zwischenspeichern (z.B. reibungsfreies Schwungrad), ist der Prozess reversibel.

## 6.4 Energiebilanz des irreversiblen Prozesses

Am Prozessverlauf im p-V-Diagramm ist nicht zu erkennen, ob ein Prozess reversibel oder irreversibel ist. Dies offenbart sich nur bei einer Betrachtung der Energieflüsse. In beiden Fällen gilt selbstverständlich der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Die Arbeit, die sich durch Integration des Drucks über der Volumenänderung ergibt, ist die reversible Arbeit des Systems. In Fig. 6.4 sind zwei Expansionsprozesse dargestellt, die im p-V-Diagramm völlig identisch ablaufen. Die Eigenart des irreversiblen Prozesses besteht darin, dass ein Teil dieser Arbeit im Prozess selber vollständig in thermische Energie umgewandelt wird (Verluste,  $W_{vl} = Q_{vl}$ ), während der reversible Prozess die volle Prozessarbeit geleistet wird:

$$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Die Umwandlung eines Teils dieser Arbeit in Wärme geschieht durch einen vollständig irreversiblen Prozess, wie z.B. durch Reibung, versinnbildlicht durch das rote Teufelchen. Dadurch ist die Arbeit, die vom Prozess an der Umgebung geleistet wird, im Fall des irreversiblen Prozesses kleiner:

$$W_{irr} < W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

An dieser Stelle wird der innere Wirkungsgrad  $\eta_i$  eingeführt, der in realen Prozessen stets kleiner 1 ist:

$$W_{irr} = \eta_i \cdot W_{rev} = \eta_i \cdot \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \quad \eta_i < 1$$

In beiden Fällen gilt jedoch der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta U_{rev} = Q_{rev} - W_{rev}$$

$$\Delta U_{irr} = Q_{irr} - W_{irr}$$

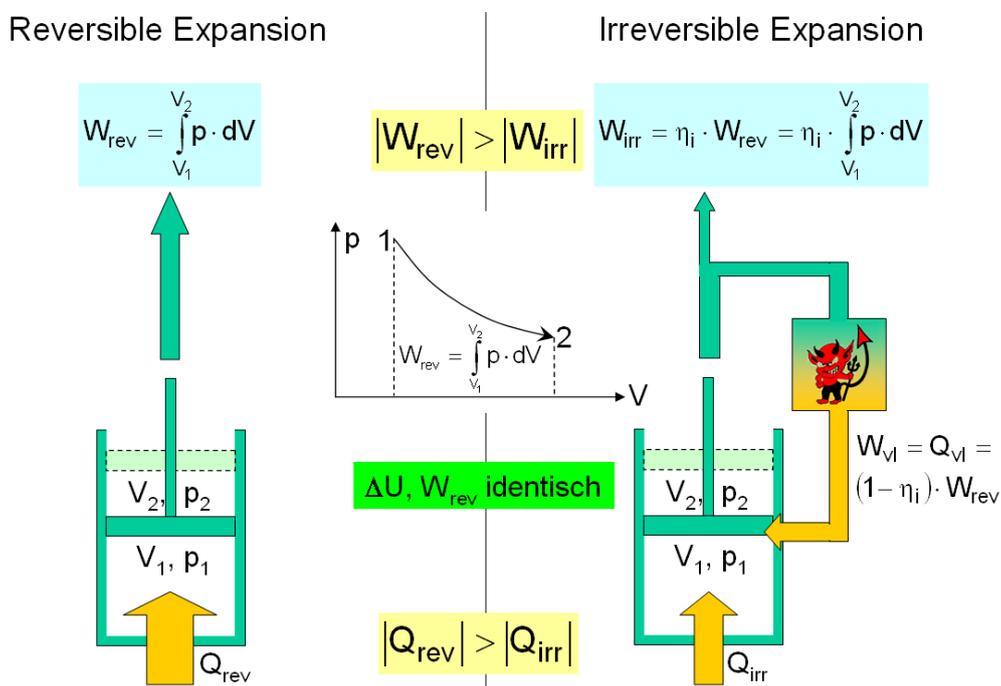


Fig. 6.4 Reversible und irreversible Entspannung mit identischem Prozessverlauf im p-V-Diagramm

Da beide Prozesse im p-V-Diagramm identisch sind, ist die Änderung der inneren Energie gleich (sie ist als thermodynamisches Potential nur von dem Anfangs-

und dem Endzustand abhängig), woraus zwingend folgt, dass beim irreversiblen Prozess dem System weniger thermische Energie von aussen zugeführt werden muss, dafür aber dann eben auch weniger Arbeit vom System verrichtet wird.

$$\Delta U_{\text{rev}} = \Delta U_{\text{irr}} \rightarrow Q_{\text{irr}} < Q_{\text{rev}}$$

In analoger Weise verhält sich ein Kompressionsprozess, bei dem Arbeit am System verrichtet wird. Hier wird ein dieser Arbeit in Wärme umgewandelt. Um dem gleichen Weg im p-V-Diagramm zu folgen, muss nun mehr Arbeit aufgewandt und entsprechend mehr Wärme aus dem Prozess abgeführt werden (Fig. 6.5). Auch hier gilt selbstverständlich der erste Hauptsatz der Wärmelehre.

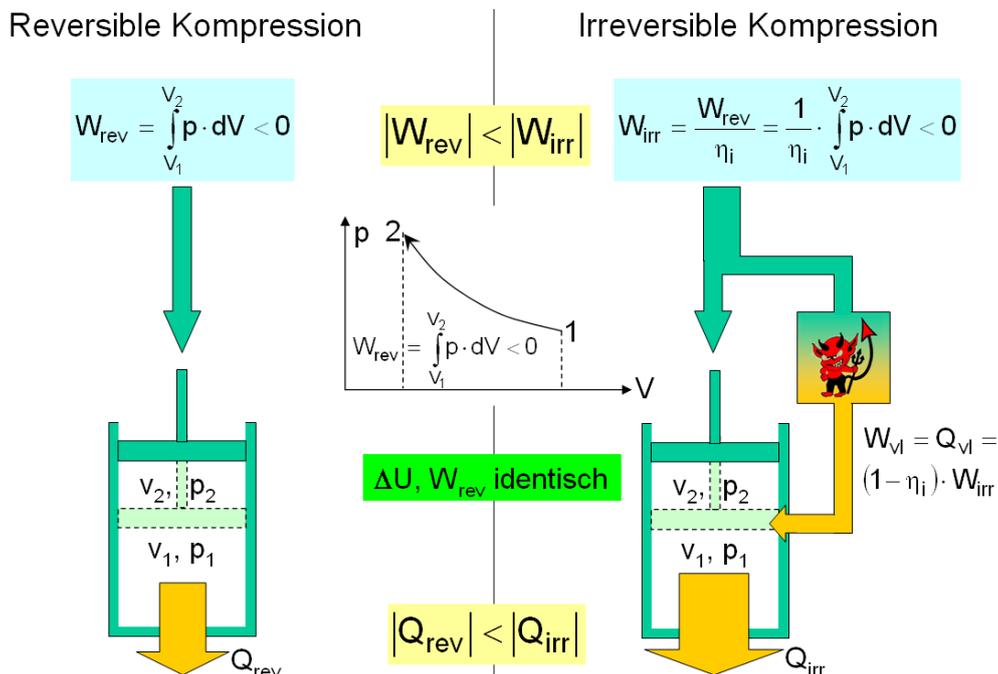


Fig. 6.5 Reversible und irreversible Kompression mit identischem Prozessverlauf im p-V-Diagramm

Bei einem adiabatischen Prozess, also einem Prozess, bei dem kein Austausch von thermischer Energie mit der Umgebung stattfindet, muss der Verlauf des irreversiblen Prozesses sich von dem des reversiblen Prozesses unterscheiden. So wird z.B. bei einer irreversiblen adiabaten Entspannung vom Druck  $p_1$  zum Druck  $p_2 < p_1$  der Teil der vom System geleisteten reversiblen Arbeit, der in thermische Energie umgewandelt wird dazu führen, dass die innere Energie und damit die Temperatur am Ende des Entspannungsprozesses höher ist, als bei einer reversiblen adiabaten Entspannung. Im Extremfall geht die gesamte reversible Arbeit verloren. Dann bleibt bei einem adiabaten Prozess die innere Energie konstant. Wenn es sich um eine Entspannung eines idealen Gases handelt, bleibt dann auch die Temperatur konstant wegen  $\Delta U = c_v \Delta T$ .

### 6.5 Der Kreisprozess nach Carnot

Der zweite Hauptsatz sagt unter anderem aus, dass Wärme nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann, es gibt eine gewisse Abwärme. Wir haben aber bisher die Frage nicht beantwortet, welcher Anteil in Arbeit umgewandelt werden kann und welcher Anteil als Abwärme anfällt.

Aus dem bisher Gesagten lässt sich schliessen, dass am meisten Arbeit aus einem Prozess gewonnen werden kann, wenn dieser verlustfrei, d.h. reversibel durchgeführt wird.

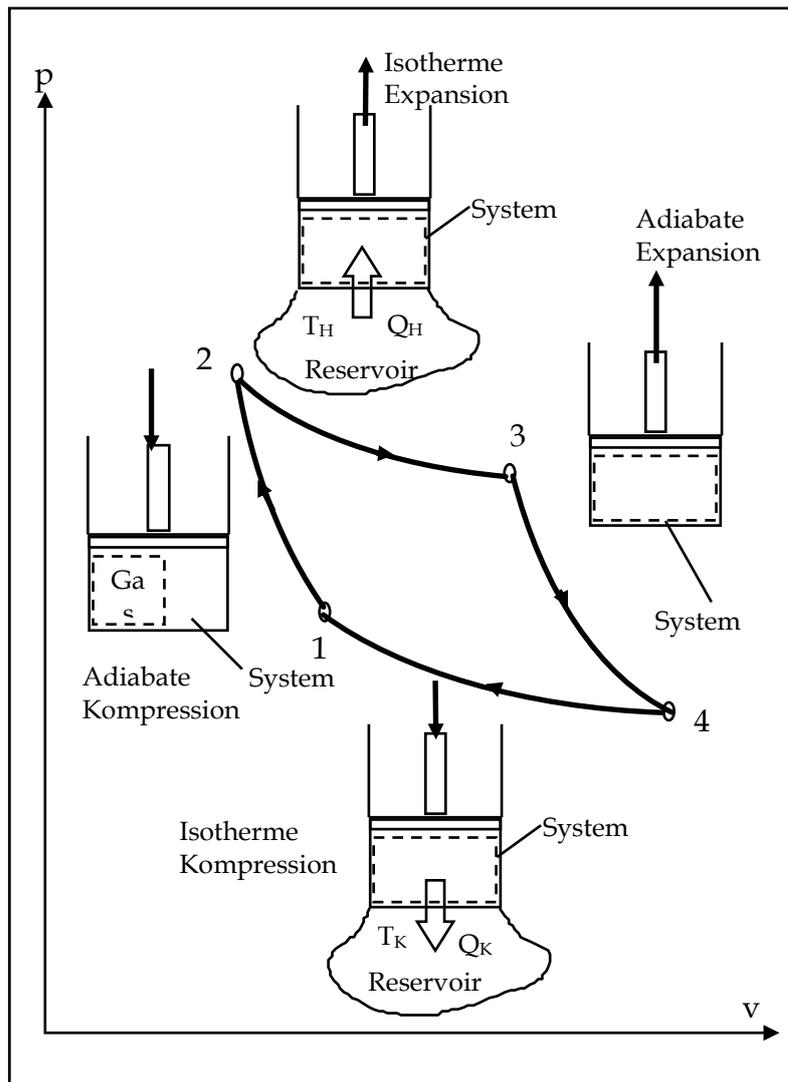


Fig. 6.6 der Carnot-Prozess im p-v Diagramm

Der Carnot-Kreisprozess ist ein Beispiel eines idealisierten reversiblen Kreisprozesses, der zwischen zwei Temperaturniveaus  $T_1$  und  $T_2$  arbeitet. (Sadi Carnot 1824). Er ist der am besten untersuchte reversible Kreisprozess und dient allgemein zur Definition der theoretisch maximalen umsetzbaren Wärmemenge,

d.h. des theoretisch maximalen Wirkungsgrades eines reversiblen Prozesses. Die hier angestellten Überlegungen gelten sowohl für Wärme-Kraftprozesse als auch für Wärmepumpen/Kältemaschinen.

Fig. 6.6 illustriert den Ablauf des Prozesses, die einzelnen Teilschritte im  $p$ - $v$ -Diagramm sind im Detail in Fig. 6.7 dargestellt

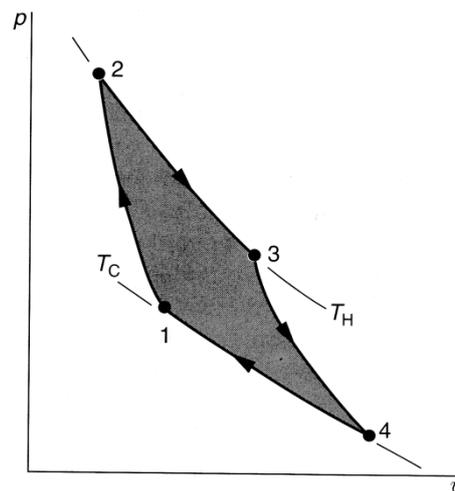


Fig. 6.7 Darstellung des Carnotprozesses im  $p$ - $v$ -Diagramm, arbeitend zwischen den Temperaturniveaus  $T_H$  und  $T_C$

Der Carnot-Prozess besteht aus 4 reversiblen Teilprozessen:

- 1 → 2: Das System ist thermisch isoliert und wird reversibel und **adiabatisch komprimiert**, so dass die Temperatur von  $T_C$  nach  $T_H$  ansteigt.
- 2 → 3: Das System ist mit dem Wärmereservoir  $T_H$  verbunden, es wird reversibel **isotherm expandiert**. Es wird dabei Wärme aus dem Reservoir  $T_H$  bezogen
- 3 → 4: Das System ist thermisch isoliert und wird reversibel **adiabatisch expandiert**, so dass die Temperatur von  $T_H$  nach  $T_C$  absinkt.
- 4 → 1: Das System ist mit dem Reservoir  $T_C$  verbunden und wird reversibel **isotherm komprimiert**, es wird dabei Wärme an das Reservoir  $T_C$  abgegeben.

Im  $p$ - $v$ -Diagramm wird die geleistete Arbeit für jeden Teilprozess als Fläche unter dem jeweiligen Kurvenstück dargestellt. Die abgegebene Arbeit ist positiv bei einer Volumenvergrößerung (Prozess 2→3→4) und negativ bei der Volumenverkleinerung, d.h. es muss Arbeit ins System hineingesteckt werden (Prozess 4→1→2).

Wenn wir den Kreis in der bisher angegebenen Richtung durchlaufen, ist die abgegebene Arbeit grösser als die hineingesteckte, d.h. es wird beim Kreisprozess

netto Arbeit geleistet. Diese wird durch die innerhalb der Kurve eingeschlossene Fläche dargestellt.

Der Durchgang im Uhrzeigersinn stellt einen Wärme-Kraft-Prozess dar. Es wird Arbeit geleistet, Wärme aus dem Reservoir  $T_H$  bezogen und die Abwärme an das Reservoir  $T_C$  abgegeben.

Beim Durchgang im Gegenuhrzeigersinn werden alle Prozesse umgekehrt, es handelt sich dann um einen Wärmepumpen/Kältemaschinenkreislauf, in den Arbeit hineingesteckt werden muss, dabei wird Wärme aus dem Reservoir  $T_C$  bezogen und an das Reservoir  $T_H$  abgegeben.

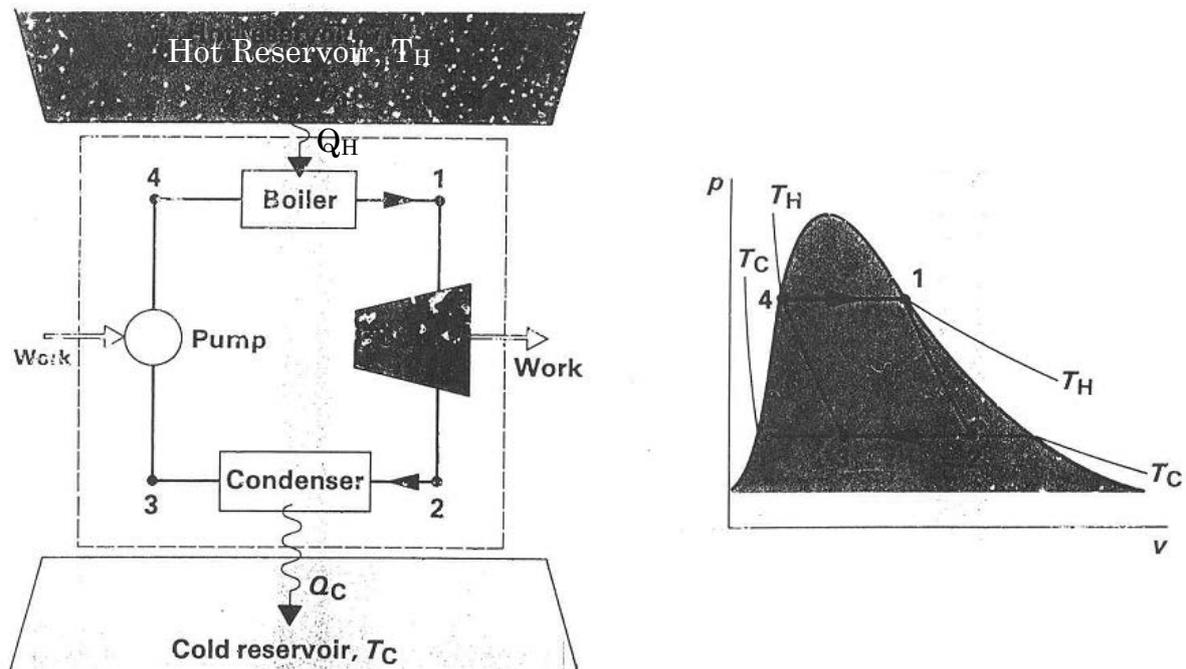


Fig. 6.8: Dampfturbinenprozess

Copyright © 1996 John Wiley & Sons, Inc. Aus Moran/Thermodynamics 3E  
Kopiert mit Erlaubnis des Autors

Der Carnot-Prozess ist nicht nur auf das idealisierte Kolben-Aggregat beschränkt. Fig. 6.8 zeigt einen vereinfachten **Dampfturbinenprozess** (im  $p$ - $v$ -Diagramm), bei dem das Fluid (Wasser) mehrere Komponenten durchläuft. Wenn wir diesen Kreislauf idealisiert (reversibel) betrachten, ergeben sich folgende Teilprozesse

- 1  $\rightarrow$  2      Quasistatische Expansion in der **Turbine**, wobei das Fluid Arbeit abgibt
- 2  $\rightarrow$  3      Isotherme (und gleichzeitig isobare, da Phasenänderung)  
Kompression im **Kondensator**, wobei natürlich Wärme abgegeben werden muss.

- 3 → 4 Das kondensierte Wasser wird in der **Pumpe** quasistatisch und adiabatisch komprimiert und der Hochdruckseite wieder zugeführt, dabei muss natürlich Arbeit geleistet werden.
- 4 → 1 Im **Dampfkessel** wird das Wasser dann isotherm (und isobar, da Phasenänderung) expandiert, d.h. verdampft. Dabei wird Wärme zugeführt.

### Schlussfolgerungen aus dem Carnot-Prozess

Wir haben bereits bei der Betrachtung des 1. Hauptsatzes den Wirkungsgrad für einen Kreisprozess eingeführt:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{W_{\text{KP,th}}}{Q_{\text{H}}} = \frac{Q_{\text{H}} - Q_{\text{C}}}{Q_{\text{H}}} = 1 - \frac{Q_{\text{C}}}{Q_{\text{H}}}$$

Der 1. Hauptsatz hat uns erklärt, dass  $\eta_{\text{th}}$  maximal 1 sein kann (im Falle, dass  $Q_{\text{C}} = 0$ ). Nach dem 2. Hauptsatz unterliegen nun Kreisprozesse zusätzlichen Begrenzungen. Er besagt, dass bei einer zwischen zwei Reservoirs reversibel betriebenen Wärmekraftmaschine zwingend ein Teil  $Q_{\text{C}}$  der zugeführten Wärme  $Q_{\text{H}}$  an das kalte Reservoir  $T_{\text{C}}$  abgegeben werden muss. Damit erhalten wir eine weitere Einschränkung für den Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{th}} < 1$$

Man kann die Schlussfolgerungen in Bezug auf den Carnot Prozess wie folgt zusammenfassen:

- 1) Es ist unmöglich durch einen Kreisprozess Wärme vollständig (d.h. zu 100 %) in Arbeit umzuwandeln.
- 2) Alle reversiblen Wärmekraft-Prozesse, die zwischen zwei identischen thermischen Reservoirs arbeiten, haben denselben thermischen Wirkungsgrad.
- 3) Der thermische Wirkungsgrad eines irreversiblen Wärmekraftprozesses ist immer geringer als derjenige eines reversiblen Kreisprozesses zwischen den selben thermischen Reservoirs. Irreversibilität bedeutet Verlust von möglicher Arbeitsleistung.

Die letzte Aussage soll im folgenden bewiesen werden: Wir betrachten zwei Wärmekraftprozesse zwischen den selben Reservoirs, wie in Fig. 6.9 dargestellt.

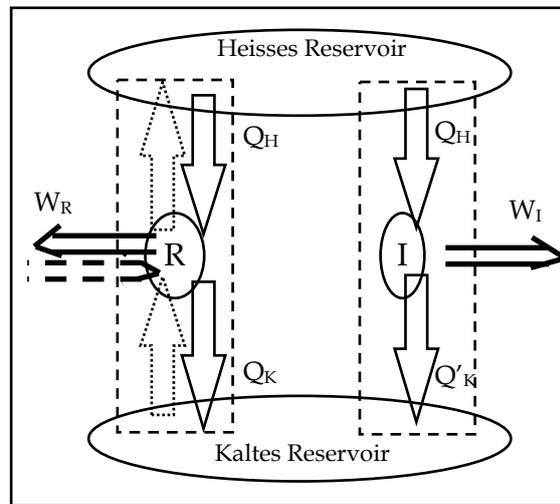


Fig. 6.9: Figur zur Beweisführung

R ist der reversible Prozess, der die Arbeit  $W_R$  leistet, der irreversible Prozess I leistet die Arbeit  $W_I$ .

Die Bilanz des 1. Hauptsatzes lautet für die beiden Prozesse:

$$\text{Reversibel (R)} \quad Q_K = Q_H - W_R \quad \text{Irreversibel (I):} \quad Q'_K = Q_H - W_I$$

Wir nehmen an, dass beide Maschinen die gleiche Wärmemenge  $Q_H$  dem Reservoir entnehmen. Wir können nun die reversible Maschine umgekehrt betreiben. Wegen der Reversibilität bleiben die Beträge von  $Q_H$ ,  $Q_K$  und  $W_R$  gleich, nur die Vorzeichen ändern sich. Wir können nun die von (R) zum heissen Reservoir beförderte Wärmemenge direkt in die Maschine (I) einspeisen, d.h. wir brauchen das heisse Reservoir nicht mehr. Die Arbeitsleistung  $W_I$  können wir für den Antrieb von (R) benützen und wir erhalten eine Netto-Arbeitsleistung des Kreisprozesses:

$$W_{KP} = W_I - W_R$$

Der zweite Hauptsatz nach der Kelvin-Planck-Formulierung verbietet, dass diese Netto-Arbeitsleistung positiv ist, denn sonst hätten wir eine Wärme-Kraft-Maschine, die Arbeit leistet und nur mit einem Reservoir in Kontakt ist. Es muss also gelten:

$$W_R > W_I \quad \text{oder} \quad \frac{W_R}{Q_H} > \frac{W_I}{Q_H} \quad \text{oder} \quad \eta_R > \eta_I$$

Mit der analogen Überlegung beweist man auch, dass nur für reversible Prozesse der höchste Wirkungsgrad erreicht werden kann. (Ersetze (R) und (I) durch (R1) und (R2)).

## 6.6 Die Kelvin-Temperatur-Skala

Mit Hilfe des 2. Hauptsatzes und des Carnot-Prozesses kann man eine von irgendwelchen Materialien unabhängige Temperaturskala definieren.

Da der theoretisch maximale Wirkungsgrad für jeden reversiblen Prozess der gleiche ist, kann dieser nur eine Funktion der Temperaturen der verwendeten Reservoirs  $T_H$  und  $T_C$  sein.

$$\eta_{\text{th,rev}} = f(T_H, T_C)$$

Die Definition des Wirkungsgrades aus dem 1. Hauptsatz hat ergeben:

$$\eta_{\text{th,rev}} = \frac{W_{\text{KP,rev}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

Damit muss auch das Verhältnis der Wärmen nur eine Funktion der Temperatur sein:

$$\frac{Q_C}{Q_H} = F(T_H, T_C)$$

Durch die bisherigen Überlegungen ist diese Funktion nicht definiert. In der Literatur wird sie oft als Postulat folgendermassen eingeführt:

$$F(T_H, T_C) = \frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

Dieses Postulat folgt allerdings direkt aus dem Carnot-Prozess und der Zustandsgleichung für ideale Gase. In Kapitel 3 haben wir für den isothermen Prozess (Polytrope mit  $n=1$ ) kennen gelernt:

$$Q_H = R \cdot T_H \cdot \ln \frac{v_3}{v_2} \quad \text{und} \quad -Q_C = R \cdot T_C \cdot \ln \frac{v_1}{v_4} = Q_{C,ab}$$

Die Nummerierung der Zustände bezieht sich auf den Carnot-Prozess (siehe Fig. 6.7). Die Punkte 2 und 3 sowie 4 und 1 sind je durch einen adiabaten Prozess zwischen denselben Isothermen miteinander verbunden. Unter Verwendung der

Zustandsgleichung für ideale Gase und der Polytropengleichung für adiabate Prozesse:

$$\frac{p \cdot v}{T} = \text{konst} \quad \text{und} \quad p \cdot v^\kappa = \text{konst}$$

kann gezeigt werden, dass gilt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$

Daraus folgt dann direkt:

$$F(T_C, T_H) = \frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

Die angesetzte Funktion ist somit kein willkürliches Postulat, sondern ergibt sich aus dem Carnotprozess und der Zustandsgleichung für ideale Gase. Sowohl der Carnotprozess als auch die ideale Gasgleichung implizieren die Existenz eines absoluten Nullpunktes.

Für die Skalierung der Kelvin-Temperaturskala brauchen wir einen Referenzpunkt  $T_K$ . Wie schon bei der Gastemperatur wählen wir dafür den Tripelpunkt (TP) von Wasser und setzen

$$T_K = 273.16 \text{ K}$$

Die Definition der Kelvinskala, basierend auf dem Carnotprozess, lautet somit:

$$T = 273.16 \cdot \left( \frac{Q}{Q_{\text{TP}}} \right)_{\text{rev}}$$

Die so gewählte Temperaturskala ist fast identisch mit der anhand eines  $\text{H}_2$ -Gasthermometers bestimmten Temperatur. Im Bereich tiefer Temperaturen ergeben sich Abweichungen von bis zu 0.2 K. Im Bereiche zwischen 0 und 100 °C sind die Abweichungen kleiner als 0.001K.

Die in der Definitionsgleichung auftretenden Werte sind immer positiv, es existieren keine negativen Temperaturen (siehe Fig. 6.10). Der Nullpunkt der Kelvin-Skala ist der absolute Nullpunkt. Dies entspricht einem Zustand der Materie, bei dem die Atome/Moleküle absolut keine kinetische Energie mehr besitzen.

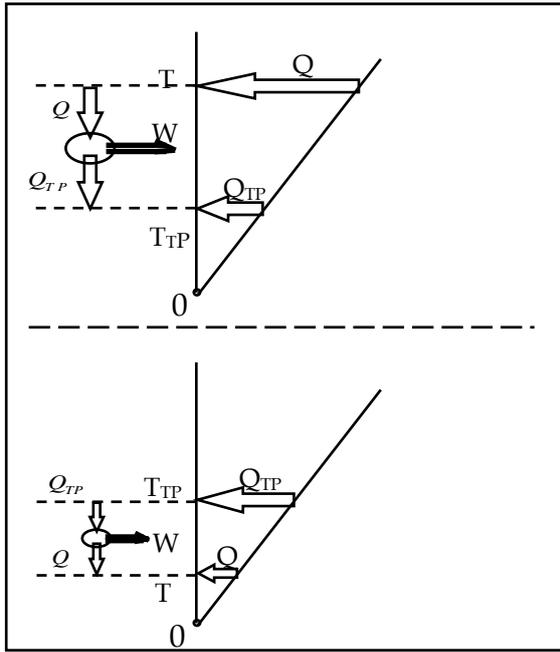


Fig. 6.10: Illustration zur Definition des absoluten Nullpunktes

T(K)	Substance <sup>a</sup>	State <sup>b</sup>
3 to 5	He	Vapour pressure point
13.8033	e-H <sub>2</sub>	Triple point
≈17	e-H <sub>2</sub>	Vapour pressure point
≈20.3	e-H <sub>2</sub>	Vapour pressure point
24.5561	Ne	Triple point
54.3584	O <sub>2</sub>	Triple point
83.8058	Ar	Triple point
234.3156	Hg	Triple point
273.16	H <sub>2</sub> O	Triple point
302.9146	Ga	Melting point
429.7485	In	Freezing point
505.078	Sn	Freezing point
692.677	Zn	Freezing point
933.473	Al	Freezing point
1234.93	Ag	Freezing point
1337.33	Au	Freezing point
1357.77	Cu	Freezing point

<sup>a</sup>He denotes <sup>3</sup>He or <sup>4</sup>He; e-H<sub>2</sub> is hydrogen at the equilibrium concentration of the ortho- and paramolecular forms.

<sup>b</sup>Triple point: temperature at which the solid, liquid, and vapour phases are in equilibrium. Melting point, freezing point: temperature, at a pressure of 101.325 kPa, at which the solid and liquid phases are in equilibrium.

Source: H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia* 27, 3-10 (1990)

Tab. 6.8: Tabelle mit den Definitionspunkten der Internationalen Temperaturskala ITS90

Die auf dem Carnotprozess basierende Kelvin-Temperatur-Skala ist unhandlich im Gebrauch. Man hat deshalb 1927 durch internationale Übereinkunft eine Skala für den praktischen Gebrauch konstruiert, welche durch eine Anzahl von Fixpunkten definiert ist, die alle auf spezifischen Materialeigenschaften basieren (ITS27). Diese Skala wurde dann in der Vergangenheit laufend korrigiert und verbessert, heute gilt ITS90 (siehe Tabelle 6.8)

## 6.7 Maximale Wirkungsgrade von Kreisprozessen

### a) Wärmekraftprozesse

Die Betrachtung von Wärmekraftprozessen als Kreisprozesse mit Hilfe des 1. Hauptsatzes hat ergeben:

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

Ist der Kreisprozess ein reversibler Carnotprozess gilt für das Verhältnis der zu- und abgeführten Wärme die Beziehung:

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

(Zur Erinnerung: Auf dieser Beziehung beruht auch die Definition der Kelvin-Temperaturskala). Damit erhalten wir für den Wirkungsgrad des Carnotprozesses:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

Nach dem 2. Hauptsatz gilt der Carnot-Wirkungsgrad auch für jeden beliebigen anderen reversiblen Kreisprozess zwischen zwei Wärmereservoirs und stellt das **theoretische Maximum** dar, welches ein Kreisprozess erreichen kann.

Der Wirkungsgrad für einen Wärmekraftprozess ist somit vom 2. Hauptsatz her limitiert auf einen Wert deutlich <1. Als unteres Wärmereservoir steht im Allgemeinen die Umgebung zur Verfügung. Die obere Arbeitstemperatur hat deshalb eine immense Bedeutung in der Technik um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen. Die Beschränkungen kommen hier in der Regel durch Materialprobleme.

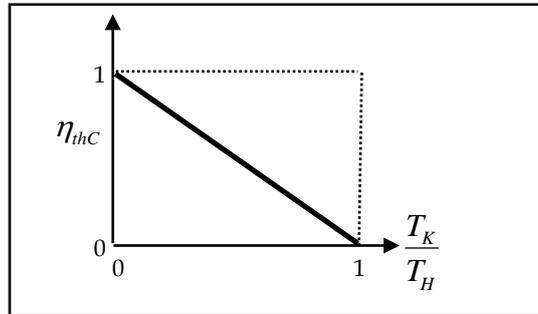


Fig. 6.11 Carnot Wirkungsgrad als Funktion von  $T_C/T_H$

Fig. 6.11 zeigt den Carnot-Wirkungsgrad als Funktion des Verhältnisses  $T_C/T_H$ . Der Wert 0 ist nicht erreichbar, da weder für  $T_C$  der absolute Nullpunkt noch für  $T_H$  der Wert  $\infty$  erreicht werden kann. Fig. 6.12 zeigt den Verlauf des Carnot-Wirkungsgrades in Funktion der oberen Prozess-Temperatur unter der Annahme, dass  $T_C = \text{Umgebungstemperatur} = 293 \text{ K}$  beträgt.

Um einen idealen thermischen Wirkungsgrad von 80 % zu erreichen müsste demnach die obere Prozess-Temperatur 1500 K erreichen. Die Wirkungsgrade von realen Maschinen nehmen sich dagegen bescheiden aus:

Gasturbine		35 %
Dampfturbine	fossil	40 %
Dampfturbine	nuklear	30 %
Gas/Dampf-Kombi		50 %
Motoren	Diesel	30 – 35 %
	Otto	25 – 30 %

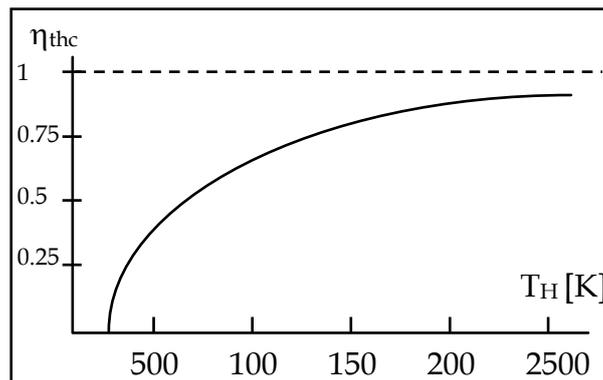


Fig. 6.12: Carnot-Wirkungsgrade in Funktion der oberen Prozesstemperatur

Die höchsten Eintrittstemperaturen (für kontinuierlich arbeitende Maschinen) erträgt die Gasturbine (ca. 1400 K), allerdings sind dort auch die Austrittstemperaturen mit 600 – 700 K relativ hoch. Bei der Dampfturbine ist man durch die Dissoziation des Wasserdampfes auf etwa 800 K beschränkt. Im Kernreaktor kommt die zusätzliche Beschränkung hinzu, dass das Wasser wegen der Moderatorfunktion in flüssiger Form bleiben muss, d.h. die Temperatur muss unterhalb des kritischen Punktes (647 K) bleiben. Der beste Wirkungsgrad wird heute durch das Gas/Dampf-Kombikraftwerk erreicht, da hier die grösste Temperaturspanne genutzt werden kann. Die Wirkungsgrade dieser Prozesse erreichen alle ca. 60 % des idealen Carnot-Wirkungsgrades für die entsprechenden Prozesstemperaturen. Die Irreversibilitäten kommen im Wesentlichen durch Temperaturgefälle in Wärmetauschern, Reibungsverluste der Strömung in der Maschine und Wärmeverluste durch das Gehäuse zustande.

Bei Motoren sind die Spitzentemperaturen wesentlich höher, dies allerdings immer nur kurzzeitig. Die Wirkungsgrade sind aber trotzdem relativ niedrig, da die Abgastemperaturen sehr hoch sind und die notwendige Zylinderkühlung zu beträchtlichen Wärmeverlusten während dem Arbeitsprozess führt. Der Dieselmotor weist wegen der höheren Verdichtung und höheren Arbeitstemperatur gegenüber dem Ottomotor einen deutlichen Vorteil auf.

#### b) Kältemaschinen und Wärmepumpen

Auch diese Prozesse haben wir bereits mit Hilfe des 1. Hauptsatzes betrachtet. Die Qualität dieser Prozesse wird durch die sogenannte Leistungsziffer  $\varepsilon$  beschrieben (aus dem Englischen wird auch oft die Bezeichnung Chiffre of Performance = COP verwendet).

Bei der Kältemaschine sind wir an der Wärmemenge  $Q_k$  interessiert, welche wir dem kalten Reservoir (z.B. Kühlschrank) entziehen, deshalb:

$$\varepsilon_{KM} = \frac{Q_C}{W_{KP}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$$

Der optimale Prozess ist auch hier ein reversibler Carnot-Prozess, der hier in umgekehrter Richtung durchlaufen wird. Deshalb sind die Wärmemengen proportional zu den Temperaturen:

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H} = \xi \quad \text{und damit} \quad Q = \xi \cdot T$$

Damit können auch für die Leistungsziffer die Wärmemengen durch die Temperaturen ersetzt werden:

$$\varepsilon_{KM,max} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

Analog folgt für die Wärmepumpe, wo wir an der auf der heissen Seite abgegebenen Wärmemenge interessiert sind:

$$\varepsilon_{WP,max} = \frac{Q_H}{W_{KP}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{T_H}{T_H - T_C} = \frac{T_H - T_C + T_C}{T_H - T_C} = 1 + \frac{T_C}{T_H - T_C} = 1 + \varepsilon_{KM,max}$$

Bei Wärmepumpen und Kältemaschinen sind die Temperaturniveaus der Anwendung sehr individuell. Die Angabe der Leistungsziffer allein ist noch kein Indikator für die Qualität der Maschine. Diese wird am Verhältnis der realen zur idealen (reversiblen) Leistungsziffer gemessen. Dieses Verhältnis liegt bei modernen Maschinen im Bereich von 0.5 – 0.6.

## 6.8 Die Clausius-Ungleichung und der Entropiebegriff

Der zweite Hauptsatz macht eine Aussage über die Richtung, in welcher Prozesse spontan ablaufen werden, nämlich in Richtung des Ausgleichs (von Temperaturdifferenzen, Druckdifferenzen etc.). Solche Ausgleichsprozesse enthalten ein gewisses Potential für Arbeitsleistung, wenn dieses ideal genutzt wird ist der Prozess umkehrbar, d.h. reversibel. Lassen wir den Ausgleichsprozess ohne Nutzung des Arbeitspotentials ablaufen, geht dieses irreversibel verloren.

Wir führen nun einen neuen Begriff ein, die Entropie, welche ein quantitatives Kriterium für die Richtung des spontanen Prozessablaufes sowie ein Mass für die Irreversibilität darstellt.

Wir betrachten hierzu für eine anschauliche Einführung des Entropiebegriffes ein Standardsystem für einen vollständig irreversiblen Prozess. Dieses besteht aus einem Wärmereservoir der Temperatur  $T$  und einer gespannten Feder (siehe Fig. 6.13a). Die Feder wird nun entspannt und die potentielle Energie der Feder wird dabei über einen angebrachten Kolben vollständig in Wärme umgewandelt.

Das Ausmass des Vorganges lässt sich anhand der erzeugten Wärmemenge ablesen. Sie ist aber noch kein Mass für die Irreversibilität.

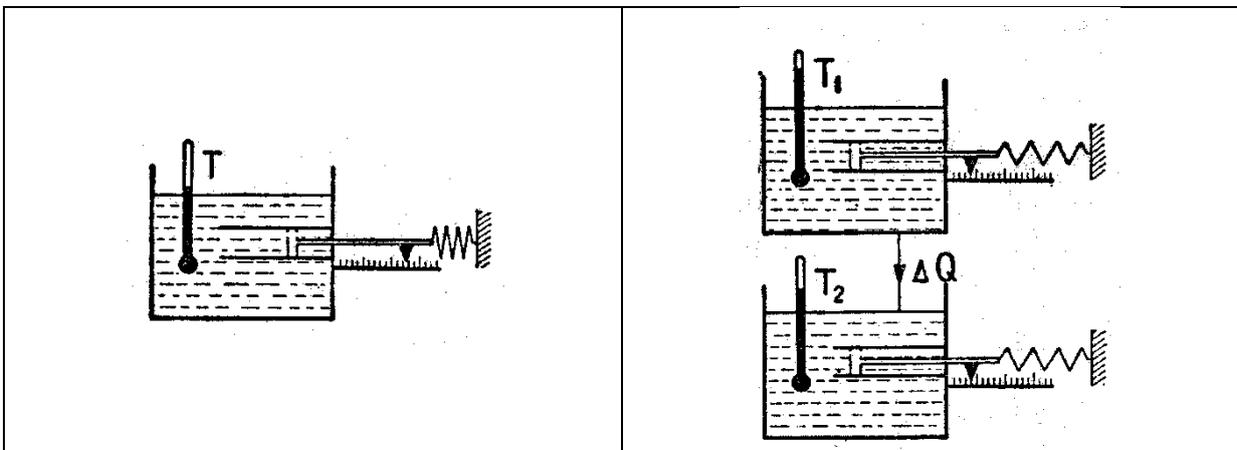


Fig. 6.13 a) irreversibler Standardprozess b) Irreversibler Prozess bei zwei verschiedenen Temperaturen und Wärmekraft Kreisprozess dazwischen

Führen wir den Prozess mit zwei verschiedenen Wärmereservoirs  $T_1$  und  $T_2$  durch ( $T_1 > T_2$ ), sehen wir, dass die dem Reservoir  $T_1$  zugeführte Wärme noch für einen reversiblen Kreisprozess zwischen  $T_1$  und  $T_2$  genutzt werden kann. Der Prozess mit Wärmezufuhr in das heissere Reservoir  $T_1$  ist also weniger irreversibel als bei Wärmezufuhr in das kältere Reservoir  $T_2$ . Wir können nun das Mass der Irreversibilität definieren als das Verhältnis zwischen:

$$\frac{\text{dem Wärmereservoir zugeführten Wärmemenge}}{\text{Temperatur des Behälters bei der Aufnahme}}$$

und nennen dieses Verhältnis den Entropiezuwachs  $\Delta S$

$$\frac{\Delta Q}{T} = \Delta S = S_2 - S_1$$

Die Entropie innerhalb eines Systems ist – im Gegensatz zur Energie – keine Erhaltungsgrösse. Bei einem irreversiblen Prozess wird Entropie produziert.

Eine mathematisch korrektere Einführung des Entropiebegriffes führt über die Clausius-Ungleichung. Diese Ungleichung lautet:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- ∮ Umlaufintegral über einen ganzen Kreisprozess
- δQ zugeführte Wärmemenge
- T absolute Temperatur an der Systemgrenze, wo die Wärme δQ übertragen wird

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse (z.B. Carnot-Prozess). Für alle übrigen (irreversiblen) Prozesse gilt das <-Zeichen.

Die Clausius Ungleichung kann aus einem Gedankenexperiment mit einer Apparatur gemäss Fig. 6.14 hergeleitet werden.

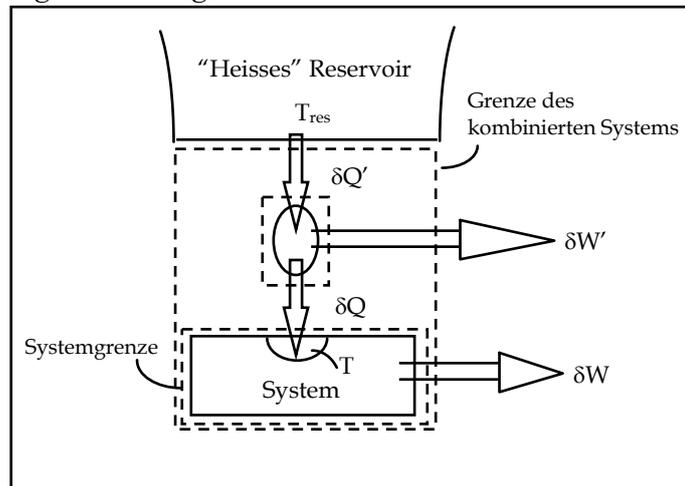


Fig. 6.14 Gedankenexperiment zur Herleitung der Clausius-Ungleichung

Ein Wärmereservoir der Temperatur  $T_{res}$  steht in Kontakt mit einem System der Temperatur  $T$  ( $T = \text{variabel}$ ). Das System leistet eine Arbeit  $\delta W$ . Zwischen die beiden Temperaturen  $T_{res}$  und  $T$  ist ein reversibler Kreisprozess geschaltet, welcher die Arbeit  $\delta W'$  leistet. Grundsätzlich lassen wir sowohl an der Grenze des Reservoirs  $T_{res}$  als auch an der Grenze des Systems  $T$  Wärmeflüsse in beiden Richtungen zu.

Dem Zwischenzyklus wird aus dem Reservoir eine Wärmemenge  $\delta Q'$  zugeführt und von diesem eine Wärmemenge  $\delta Q$  an das System abgegeben. Der Zwischenzyklus ist ein reversibler Kreisprozess, deshalb gilt:

$$\frac{\delta Q'}{T_{Res}} = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{resp.} \quad \delta Q' = T_{Res} \frac{\delta Q}{T}$$

Wir betrachten nun die Energiebilanz des kombinierten Systems Zwischenzyklus plus System (Index C)

$$dE_C = \delta Q' - \delta W_C \quad \text{wobei} \quad \delta W_C = \delta W' + \delta W$$

Die Wärmemenge  $\delta Q'$  kann durch die Beziehung für den Carnot-Prozess ersetzt werden:

$$\delta W_C = T_{\text{Res}} \frac{\delta Q}{T} - dE_C$$

Wir integrieren diesen Ausdruck nun über einen ganzen Kreisprozess (d.h.  $dE_C = 0$ )

$$W_C = \oint T_{\text{Res}} \frac{\delta Q}{T} = T_{\text{Res}} \oint \frac{\delta Q}{T}$$

Da wir insgesamt eine Maschine vor uns haben, die nur mit einem Wärmereservoir  $T_{\text{Res}}$  in Verbindung steht, kann sie nach dem 2. Hauptsatz keine Arbeit leisten:

$$W_C \leq 0 \quad \text{und deshalb} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 = -S_{\text{Zykl}}$$

Zur Veranschaulichung können wir die Clausius-Ungleichung auf den Carnotprozess anwenden:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Die Bedingung für den reversiblen Kreisprozess ist also erfüllt. Handelt es sich um einen irreversiblen Prozess zwischen denselben Wärmereservoirs  $T_1$  und  $T_2$ , wird die geleistete Arbeit kleiner, dafür nimmt die abgeführte Wärme  $Q_2$  zu, deshalb:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 = -\Delta S_{\text{Zykl}}$$

Dies bedeutet, dass beim irreversiblen Kreisprozess mehr Entropie abgeführt wird als zugeführt, der irreversible Kreisprozess produziert Entropie.

## 6.9 Definition der Entropiedifferenz

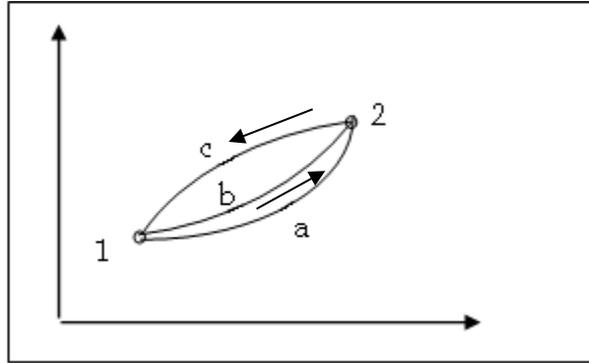


Fig. 6.15: Varianten reversibler Kreisprozesse

Wir betrachten nun beliebige reversible Kreisprozesse zwischen zwei Punkten 1 und 2 (siehe Fig. 6.15) und greifen zwei dieser Prozesse heraus, nämlich der Prozess über die Pfade A und C respektive über die Pfade B und C. Die Pfade A, B und C sind beliebig wählbar, müssen aber reversible Prozesse darstellen. Für beide Kreisprozesse gilt die Clausius-Ungleichung (da reversibel) mit dem Gleichheitszeichen:

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0$$

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_B + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0$$

Damit muss auch gelten:

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_A = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_B$$

Damit haben wir gezeigt, dass der Wert des Integrals unabhängig vom gewählten Weg ist, da die Pfade A und B beliebige reversible Pfade darstellen. Das Integral beschreibt deshalb die Änderung einer Zustandsgrösse, für die wir bereits den Begriff der Entropie eingeführt haben.

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = S_2 - S_1$$

Der Index (rev) soll daran erinnern, dass der Pfad von 1 nach 2 über einen reversiblen Prozess verlaufen muss.

Da die **Entropie eine Zustandsfunktion** ist, ist die Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen immer dieselbe, unabhängig davon, ob ein reversibler oder ein irreversibler Prozess durchlaufen wird.

Die **Einheit der Entropie** ist:  $S:$   $\left[ \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right]$

Sie ist eine extensive Zustandsgrösse, wir können deshalb auch die spezifische Entropie definieren:

$$s = S/m \quad \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}; \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]$$

Die Entropie erfüllt die zu Beginn des Abschnittes 6.7 aufgestellten Zielsetzungen folgendermassen:

***Ein Prozess wird spontan immer in der Richtung ablaufen, dass die Entropie zunimmt.***

***Die Entropie ist ein Mass dafür, wieviel von der potentiellen Arbeitsmöglichkeit einer thermischen Energiemenge schon verloren (verbraucht) ist.***

## 6.10 Entropie einer reinen einfachen Substanz

Die Gleichung zur Bestimmung der Entropie-Differenz kann auch benützt werden um den Absolutwert der Entropie für einen Zustand zu bestimmen. Solche Entropiewerte können dann in Form von Tabellen oder Diagrammen dargestellt werden,

$$S_y = S_x + \int_x^y \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

wobei  $S_x$  der Wert der Entropie im Referenzzustand  $x$  ist. Der Referenzzustand und der zugehörige Wert der Entropie können willkürlich gewählt werden.

Für Wasser wird die Entropie null gesetzt beim Tripelpunkt, man wählt also den selben Referenzpunkt wie für die innere Energie. Für Fluide, die in Kältemaschinen oder Wärmepumpen eingesetzt werden (z.B. Ammoniak oder Kältemittel R12) wird der Zustand der gesättigten Flüssigkeit bei  $-40^\circ\text{C}$  als Referenzzustand gewählt.

Bei Prozessen mit reinen einfachen Substanzen treten nur Entropiedifferenzen auf und die Wahl des Referenzzustandes hat dann keine Bedeutung. Bei Prozessen mit chemischen Reaktionen, d.h. wenn Substanzen verschwinden und

dafür andere neu entstehen, müssen absolute Entropiewerte verwendet werden, welche mit Hilfe des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik definiert werden können.

### 6.10.1 Tabellenwerte der Entropie

Die thermodynamischen Tabellen und damit auch die Darstellung der Entropiewerte sind nach 4 Gebieten (im Phasendiagramm) aufgeteilt:

#### a) Gebiet des überhitzten Dampfes

In diesem Gebiet sind Druck und Temperatur unabhängige Variablen. Die spezifische Entropie  $s$  (zusammen mit  $u$ ,  $h$  und  $v$ ) muss demnach tabelliert werden in Funktion der Temperatur **und** des Druckes.

#### b) gesättigte Zustände

Auf der Sättigungslinie (Zweiphasengrenze) sind Druck und Temperatur abhängige Variablen. Die Werte für  $s$ ,  $v$ ,  $u$  und  $h$  werden in Funktion der Temperatur zusammen mit dem zugehörigen Sättigungsdruck dargestellt. Dies gilt sowohl für die flüssige als auch die gasförmige Sättigungslinie.

#### c) Nassdampfgebiet

Die Werte für  $s$ ,  $h$ ,  $u$  und  $v$  sind unterschiedlich, je nachdem ob der Zustand flüssig oder gasförmig ist. Im Nassdampfgebiet setzen sich die Werte aus den entsprechenden Anteilen zusammen: Diese Zusammensetzung wird für die Entropie analog formuliert, wie wir das für die Enthalpie kennen gelernt haben.

$$s(x, T) = (1 - x) \cdot s_f + x \cdot s_g = s_f + x \cdot (s_g - s_f)$$

#### d) Gebiet der unterkühlten Flüssigkeit

Die Darstellung ist analog wie im Gebiet des überhitzten Dampfes. Wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeit gilt auch als gute Näherung:

$$s(T, p) \approx s_f(T)$$

### 6.10.2 Diagramme

Oft ist es hilfreich Zustände und Prozesse im Zusammenhang mit dem 2. Hauptsatz graphisch darzustellen. Gebräuchliche Diagramme mit der Entropie als einer Achse sind das T-s und das h-s Diagramm.

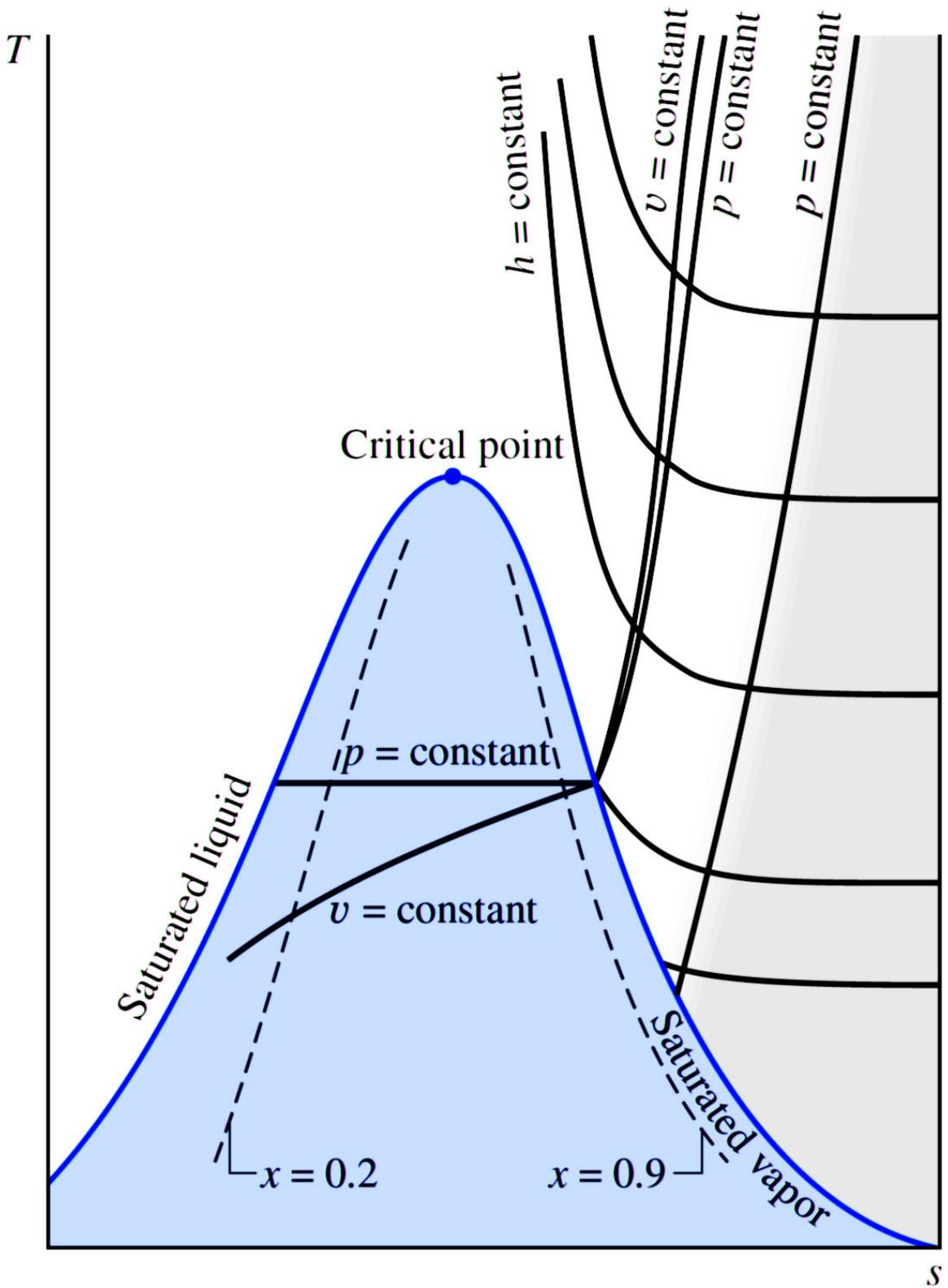
#### a) Das T-s Diagramm

(Siehe Fig. 6.16). Ähnlich wie beim T-v Diagramm liegt das Zweiphasengebiet unter der glockenförmigen Sättigungskurve. Zum Gebiet des überhitzten Dampfes kann folgendes bemerkt werden:

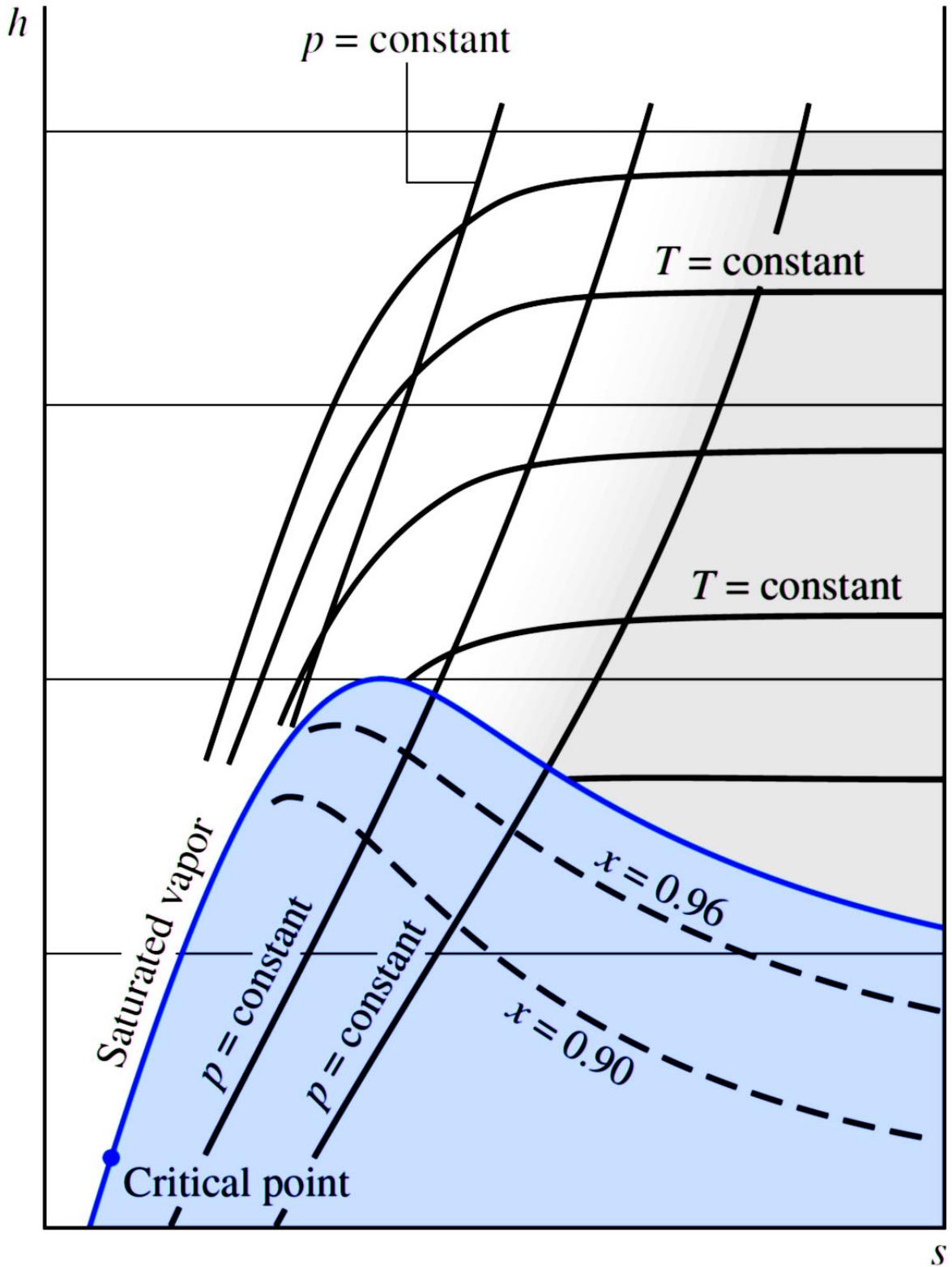
- Die  $v = \text{konstant}$  Linien (Isochoren) verlaufen steiler als die  $p = \text{konstant}$  Linien (Isobaren).
- Im grau schattierten Bereich (bei grossen Entropiewerten und kleinen Drücken) ist die Abhängigkeit der Enthalpie vom Druck gering, deshalb gilt näherungsweise:

$$h(T, p) \approx h(T)$$

**Dies ist auch das Gebiet, in dem das Modell des idealen Gases eine sehr gute Näherung des Zustandsverlaufes darstellt (kleiner Druck = grosse Molekülabstände = kleine Wechselwirkung zwischen den Molekülen).**



**Fig. 6.16** (Mit Erlaubnis kopiert aus Moran/Shapiro)



**Fig. 6.17** (Mit Erlaubnis kopiert aus Moran/Shapiro)

## b) Das h-s Diagramm

Dieser Diagrammtyp ist auch bekannt unter dem Namen Mollier-Diagramm (nach R. Mollier, 1863 – 1935) (siehe Fig. 6.17). Speziell zu beachten ist die Position des kritischen Punktes. Der kritische Punkt ist nicht der Punkt auf der Sättigungslinie mit der grössten Enthalpie.

Dieses Diagramm dient im besonderen zur Untersuchung von Prozessen im Gebiet des überhitzten Dampfes und im Zweiphasengebiet. Die Kurven für verschieden konstante Werte von  $x$  liegen weit auseinander.

Für grössere Werte von  $s$  und  $h$  verlaufen in diesem Diagramm die Isothermen horizontal. Dies ist wiederum der grau schattierte Bereich, wo das ideale Gasgesetz seine Gültigkeit hat.

## 6.10.3 TdS-Gleichungen

Betrachten wir den 1. Hauptsatz für ein reines einfaches kompressibles System, welches einen reversiblen Prozess ausführt (z.B. isotherme Expansion, siehe Fig. 6.18)

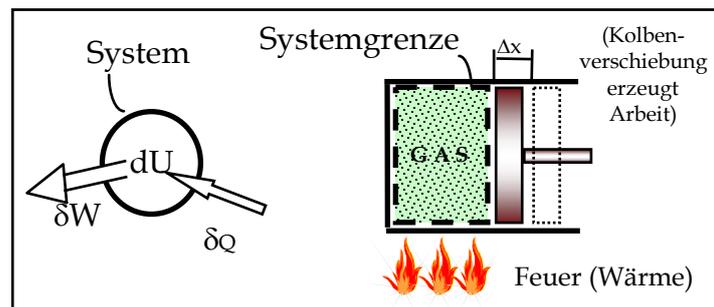


Fig. 6.18 reversibler Prozess am einfachen System; links: Abstraktion; rechts: realistisches Beispiel

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + \delta W_{\text{rev}}$$

Diese Formulierung enthält die beiden unvollständigen Differentiale  $\delta Q$  und  $\delta W$ , welche eine Integration nicht ohne weiteres zulassen.

Für den betrachteten Prozess ist die Arbeit, wie früher definiert, gegeben durch

$$\delta W_{\text{rev}} = p \cdot dV$$

Das unvollständige Differential  $\delta Q$  wird über die Definition der Entropie mit dem vollständigen Differential  $dS$  verknüpft (zur Erinnerung:  $S$  ist eine Zustandsfunktion)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

was umgeschrieben werden kann als:

$$\delta Q_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

Damit erhalten wir aus der Betrachtung eines reversiblen Prozesses eine Darstellung des 1. Hauptsatzes, welche nur aus vollständigen Differentialen besteht:

$$T \cdot dS = dU + p \cdot dV$$

Diese Gleichung gilt auch sowohl für massenspezifische als auch für molspezifische Grössen:

$$T \cdot ds = du + p \cdot dv$$

$$T \cdot d\bar{s} = d\bar{u} + p \cdot d\bar{v}$$

Diese Gleichung wird als die 1. TdS-Gleichung bezeichnet. Sie kann zum Beispiel für die Integration der Entropiedifferenz in einem Prozess benutzt werden. Ihre Bedeutung ist aber allgemeiner, da sie Beziehungen herstellt zwischen verschiedenen thermodynamischen Grössen ( $u$ ,  $s$ ,  $h$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $T$ ). Sie kann auch als Zusammenfassung des 1. und 2. Hauptsatzes betrachtet werden.

Die zweite TdS-Gleichung erhalten wir über die Enthalpie:

$$H = U + p \cdot V \quad \text{resp. als Differential:} \quad dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

oder anders geschrieben:

$$dU + p \cdot dV = dH - V \cdot dp$$

Dies eingesetzt in die 1. TdS-Gleichung ergibt die 2. TdS-Gleichung:

$$T \cdot dS = dH - V \cdot dp$$

Auch diese Gleichung gilt wiederum für massenspezifische und molspezifische Grössen:

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dp$$

$$T \cdot d\bar{s} = d\bar{h} - \bar{v} \cdot dp$$

Die 1. und 2. TdS-Gleichung wurden im Hinblick auf einen reversiblen Prozess hergeleitet. Da aber in diesen Gleichungen nur Zustandsgrössen mit ihren vollständigen Differentialen auftreten, sind **sie beliebig integrierbar und gelten damit auch für irreversible Prozesse**. In diesem Umstand liegt die wahre Bedeutung der TdS-Gleichungen.

*Anwendungsbeispiel: Entropieänderung bei Verdampfung/Kondensation*

Diese Vorgänge finden bei konstantem Druck statt, deshalb folgt aus der 2. TdS-Gleichung mit  $dp = 0$ :

$$T \cdot ds = dh$$

Die Integration des ganzen Vorganges, der auch bei konstanter Temperatur abläuft, ergibt:

$$\int_f^g T \cdot ds = T \int_f^g ds = \int_f^g dh \quad \Rightarrow \quad T \cdot (s_g - s_f) = (h_g - h_f)$$

Sind die Stoffdaten für  $h$  bekannt, kann daraus leicht die Entropiedifferenz ( $s_g - s_f$ ) ermittelt werden oder umgekehrt.

*Weitere Beziehungen*

Wie schon erwähnt, liegt die Bedeutung der TdS-Gleichungen darin, dass damit Beziehungen zwischen den verschiedenen Grössen der Thermodynamik hergeleitet werden können. Beginnen wir mit der 1. TdS-Gleichung in der Form:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

Da  $S$  und  $V$  zwei unabhängige Zustandsgrössen sind, kann  $U$  in Funktion dieser beiden Variablen betrachtet werden:  $U = U(S, V)$  und damit wird das Differential:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Der Vergleich dieses Ausdruckes mit der obigen Gleichung ergibt dann direkt:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \qquad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Analoge Überlegungen können für die 2. TdS-Gleichung und die Enthalpie angestellt werden:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

Die Enthalpie kann als Funktion der beiden unabhängigen Zustandsgrößen S und p betrachtet werden:  $H = H(S,p)$ .

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

Der Vergleich dieses Ausdruckes mit der obigen Gleichung ergibt dann direkt:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \qquad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

### 6.10.4 Entropieänderung idealer Gase

Für die Berechnung von Entropiedifferenzen können die beiden TdS-Gleichungen nach ds aufgelöst werden:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} \cdot dv$$

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

Für ideale Gase gelten die folgenden Bedingungen:

$$du = c_v \cdot dT \qquad dh = c_p \cdot dT \qquad p \cdot v = R \cdot T$$

Damit werden die differentiellen Entropieänderungen zu:

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

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

Diese Gleichungen können nun leicht zwischen zwei beliebigen Zuständen (1) und (2) integriert werden:

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \frac{dT}{T} + R \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \frac{dT}{T} - R \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Für die direkte Berechnung der Temperatur-Integrale müssten die funktionalen Abhängigkeiten für  $c_v$  und  $c_p$  bekannt sein. Da für ein ideales Gas der Zusammenhang gilt:  $c_p - c_v = R$  genügt an sich eine dieser Funktionen. Im Allgemeinen Fall sind diese Funktionen aber nicht bekannt und es ist deshalb notwendig, mit tabellierten Werten zu arbeiten.

Die Druckabhängigkeit der Entropiedifferenz ist in der obigen Gleichung geschlossen dargestellt und kann numerisch berechnet werden. Es genügt also, Tabellen für einen bestimmten Referenzdruck zu erstellen. Typischerweise wählt man  $p = 1 \text{ atm} (= 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa})$ . Ferner muss für die Erstellung der Tabellen eine Referenztemperatur mit zugehörigem Entropiewert gewählt werden. Wir setzen sinnvollerweise die spezifische Entropie  $s = 0$  bei  $T = 0 \text{ K}$ . In den Tabellen finden wir dann die folgenden Werte aufgelistet:

$$s^0(T) = \int_0^T c_p(T) \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{für } (p = 1 \text{ atm})$$

Die Differenz zwischen zwei Zuständen mit  $T = T_1$  und  $T = T_2$  drückt sich dann wie folgt durch die tabellierten Werte aus:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \cdot \frac{dT}{T} = \int_0^{T_2} c_p(T) \cdot \frac{dT}{T} - \int_0^{T_1} c_p(T) \cdot \frac{dT}{T} = s^0(T_2) - s^0(T_1)$$

Für die gesamte Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen folgt daraus:

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

analog gilt diese Gleichung auch für die molbezogenen Grössen:

$$\bar{s}(T_2, p_2) - \bar{s}(T_1, p_1) = \bar{s}^0(T_2) - \bar{s}^0(T_1) - \bar{R} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

In vielen Fällen genügt es, den Verlauf von  $c_v(T)$  und  $c_p(T)$  durch konstante Werte anzunähern. Das Integral für die Entropiedifferenz ist dann direkt lösbar:

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = c_v \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

### 6.10.5 Entropieänderung inkompressibler Stoffe

Für inkompressible Stoffe (Festkörper, Flüssigkeiten) gilt immer näherungsweise  $v = \text{konst.}$  Auch Prozesse mit gasförmigen Stoffen können als inkompressibel behandelt werden, wenn das Volumen konstant bleibt. Die Konsequenzen daraus sind:

$$\begin{aligned} v = \text{konst.} : & \quad \rightarrow \quad c_p = c_v = c(T) \\ & \quad \rightarrow \quad du = c(T) \cdot dT \quad ds = c(T) \cdot \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

Für konstantes Volumen entfällt der Volumenterm im Ausdruck für die Entropiedifferenz. Deshalb muss auch der entsprechende Term für eine Druckänderung entfallen. Der Ausdruck für die Entropiedifferenz vereinfacht sich damit zu:

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c(T) \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{resp. bei konstantem } c: \quad s_2 - s_1 = c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

## 6.11 Entropiebilanz für geschlossene Systeme

### 6.11.1 Entropieänderung bei reversiblen Prozessen

In diesem Abschnitt betrachten wir den Zusammenhang zwischen Wärmeübertragung und Entropieänderung für reversible Prozesse in einem geschlossenen System. Einem System kann reversibel Wärme zu- oder abgeführt werden, damit kann auch die Entropie zu- oder abnehmen. Die Definitionsgleichung

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

hat dann folgende konkrete Bedeutung (die Temperatur ist immer positiv):

$\delta Q > 0$  (Wärmezufuhr):  $dS > 0$  (die Entropie des Systems nimmt zu)  
 $\delta Q < 0$  (Wärmeabfuhr):  $dS < 0$  (die Entropie des Systems nimmt ab)  
 $\delta Q = 0$  (Adiabates System):  $dS = 0$  (die Entropie bleibt konstant).

Ein reversibler adiabatischer Prozess ist gleichzeitig ein isentroper Prozess.

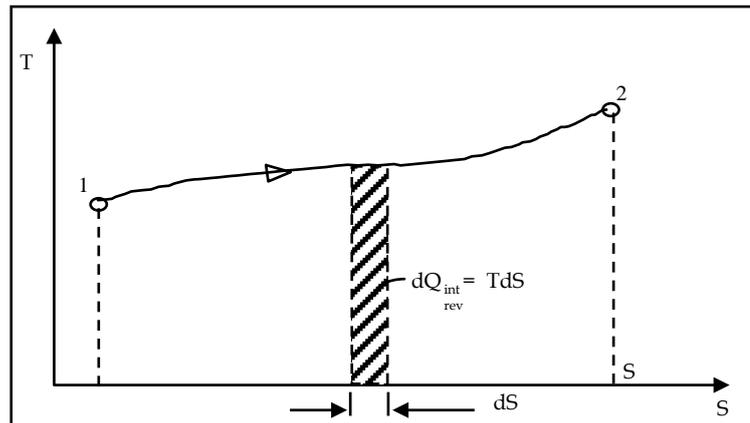


Fig. 6.19: Darstellung der Wärmezufuhr im TS-Diagramm

Die Definitionsgleichung für die Entropie kann nach der übertragenen Wärme aufgelöst werden.

$$\delta Q_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

was auch zwischen den Zuständen (1) und (2) integriert werden kann:

$$Q_{\text{rev}} = \int_1^2 T \cdot dS$$

Die übertragene Wärme wird im TS-Diagramm durch die Fläche unter der Kurve dargestellt. (siehe Fig. 6.19)

Diese Erkenntnis können wir nun auf den Carnot-Prozess anwenden. Die 4 Teilprozesse sind wie folgt definiert:

- 1 → 2      Isentrope Kompression ( $S = \text{konstant}$ )
- 2 → 3      Isotherme Expansion ( $T = \text{konstant.}$ , Wärmezufuhr  $Q_{2,3}$ )
- 3 → 4      Isentrope Expansion ( $S = \text{konstant}$ )
- 4 → 1      Isotherme Kompression ( $T = \text{konstant}$ , Wärmeabfuhr  $Q_{4,1}$ )

Im TS-Diagramm sind Prozesse mit  $T = \text{konstant}$  horizontale Geraden und mit  $S = \text{konstant}$  vertikale Geraden. Der Carnot-Prozess erscheint im TS-Diagramm als achsenparalleles Rechteck (siehe Fig. 6.20).

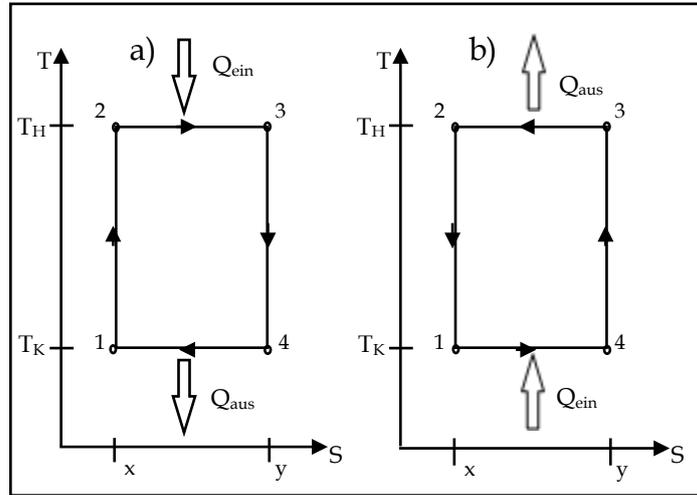


Fig. 6.20: Der Carnot-Prozess im T-S-Diagramm a) rechtslaufend = Wärme-Kraft-Prozess; b) linkslaufend = Kältemaschinen / Wärmepumpen-Prozess

Gemäss dem 1. Hauptsatz ist die abgegebene Arbeit gleich der Differenz zwischen zugeführter und abgeführter Wärmemenge:

$$W_{\text{KP}} = Q_{\text{ein}} - Q_{\text{aus}} = Q_{2,3} - Q_{4,1} = \text{Fläche}(2,3, y, x) - \text{Fläche}(1,4, y, x) = \text{Fläche}(2,3,4,1)$$

Die Arbeitsleistung des Carnot-Kreisprozesses wird durch die im Rechteck eingeschlossene Fläche repräsentiert.

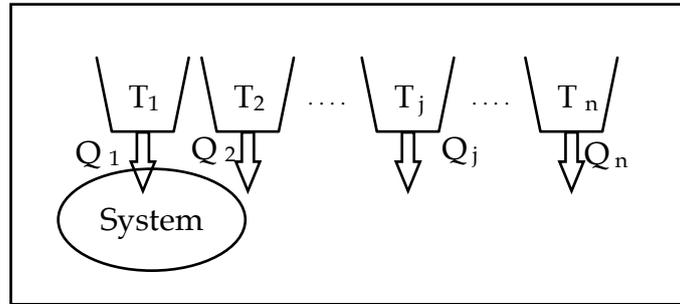
Ebenfalls kann der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses durch die Flächen im TS-Diagramm dargestellt werden.

$$\begin{aligned} \eta_c &= \frac{W_{\text{KP}}}{Q_{\text{ein}}} = \frac{Q_{2,3} - Q_{4,1}}{Q_{2,3}} \\ &= \frac{\text{Fläche}(2,3, y, x) - \text{Fläche}(1,4, y, x)}{\text{Fläche}(2,3, y, x)} = \frac{\text{Fläche}(2,3,4,1)}{\text{Fläche}(2,3, y, x)} \\ &= \frac{(T_H - T_C) \cdot (S_y - S_x)}{T_H \cdot (S_y - S_x)} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \end{aligned}$$

Damit haben wir das altbekannte Resultat wieder gefunden. Der Kälte- resp. Wärmepumpenprozess lässt sich auf die analoge Art behandeln.

**6.11.2 Entropie-Produktion**

Wir wollen jetzt anhand einer allgemeinen Formulierung einer Entropiebilanz für geschlossene Systeme die Produktion von Entropie während eines Prozesses untersuchen. Wir betrachten ein System, das mit n verschiedenen Wärmereservoirs verbunden ist (siehe Fig. 6.21).



*Fig. 6.21: System in Kontakt mit n verschiedenen Wärmereservoirs*

Die n Wärmeströme können entweder positiv oder negativ sein, d.h. die Wärme kann zu- oder abgeführt werden. Nach einem Prozess von einem Zustand (1) zu einem Zustand (2), wobei mit jedem der n Reservoirs eine endliche Wärmemenge  $Q_j$  ausgetauscht wird, lautet die gesamte Entropieänderung des Systems:

$$S_2 - S_1 \geq \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} \quad \text{resp.} \quad S_2 - S_1 - \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} \geq 0$$

Das Gleichheitszeichen entspricht dem reversiblen Prozess. Mit der obigen Ungleichung können wir das Konzept der Entropieproduktion (Entropie-Erzeugung) einführen. Die linke Seite der obigen Gleichung (2. Fassung) ist die erzeugte Entropie  $S_{\text{erz}}$ :

$$S_{\text{erz}} = S_2 - S_1 - \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} \geq 0$$

Ist der betrachtete Prozess ein Kreisprozess, d.h. Zustand (1) = Zustand (2) wird diese Gleichung zu: (wir erkennen die Clausius Ungleichung wieder)

$$S_{\text{erz,KP}} = - \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j}$$

Diese Beziehung für  $S_{\text{erz}}$ , welche eine Variante der möglichen Formulierungen des 2. Hauptsatzes darstellt, nennt man die Entropiebilanz eines geschlossenen Systems.

**Wichtig:** Infolge ihrer Definition ist  $S_{\text{erz}}$  **keine Zustandsgrösse** und darf nicht mit der Zustandsfunktion  $S$  verwechselt werden. Die Anwendung auf den Kreisprozess macht dies deutlich. In einen technisch realen Kreisprozess wird Entropie erzeugt ( $S_{\text{erz}} > 0$ ), während die Zustandsfunktion Entropie  $S$  nach jedem Zyklus wieder den selben Wert hat.

Die in der Entropiebilanz einzusetzenden Temperaturen  $T_j$  entsprechen der Temperatur des Teiles der Systemgrenze, wo die Wärmeübertragung stattfindet.

Anstelle einer Entropiebilanz für die erzeugte Entropie kann auch deren zeitliche Ableitung für deren momentane Produktionsrate aufgestellt werden:

$$\dot{S}_{\text{erz}} = \dot{S} - \sum_{j=1}^n \frac{\dot{Q}_j}{T_j}$$

wobei der Punkt über den Grössen für deren zeitliche Ableitung steht. Die Einheiten für die Erzeugungsrate der Entropie sind W/K.

Die Betrachtung von  $S_{\text{erz}}$  stellt ein wertvolles Werkzeug dar, um die „Reversibilität“ oder „Irreversibilität“ eines Prozesses abzuschätzen. Für reversible Prozesse ist natürlich  $S_{\text{erz}} = 0$ . Für reale Prozesse wird man versuchen  $S_{\text{erz}}$  zu minimieren, um eine technisch optimale Lösung zu finden.

Die thermodynamische Optimierung von Prozessen und Systemen ist heute ein wichtiges Teilgebiet der technischen Thermodynamik.

### 6.11.3 Mikroskopische Interpretation der Entropie

Wir haben bis anhin die Entropie vom makroskopischen Gesichtspunkt der Kontinuumstheorie her definiert. Sie hat aber auch ihre Bedeutung in der mikroskopischen Betrachtung der Teilchenstruktur der Materie.

In der statistischen Mechanik ist die Entropie mit der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit  $w$  verknüpft, mit der ein Zustand eingenommen wird.

$$S = k \cdot \ln(w)$$

wobei  $k$  = Boltzmann Konstante ( $k = 1.38066 \cdot 10^{-23}$  J/K). Die Boltzmann-Konstante ist nichts anderes als die Universelle Gaskonstante pro Teilchen:

$$k = \bar{R} / N_A$$

$N_A$  ist die Avogadro'sche Zahl ( $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen pro Mol).

Zur Illustration der Wahrscheinlichkeit von Zuständen betrachten wir ein Gefäss mit je  $n$  Teilchen der Sorte A und der Sorte B. Die Zahlenmässige Verteilung der Sorten A und B auf die linke und die rechte Seite des Gefässes bezeichnen wir als Makrozustand.

Betrachten wir die einzelnen Teilchen als Individuen (d.h. die Teilchen haben Nummern), gibt es sehr viele Möglichkeiten einen Makrozustand zu realisieren. Jede dieser Möglichkeiten stellt einen Mikrozustand dar. Die Anzahl der Mikrozustände ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der ein Makrozustand eingenommen wird. Dieses Prinzip wird in Fig. 6.22 für  $n = 2$  dargestellt.

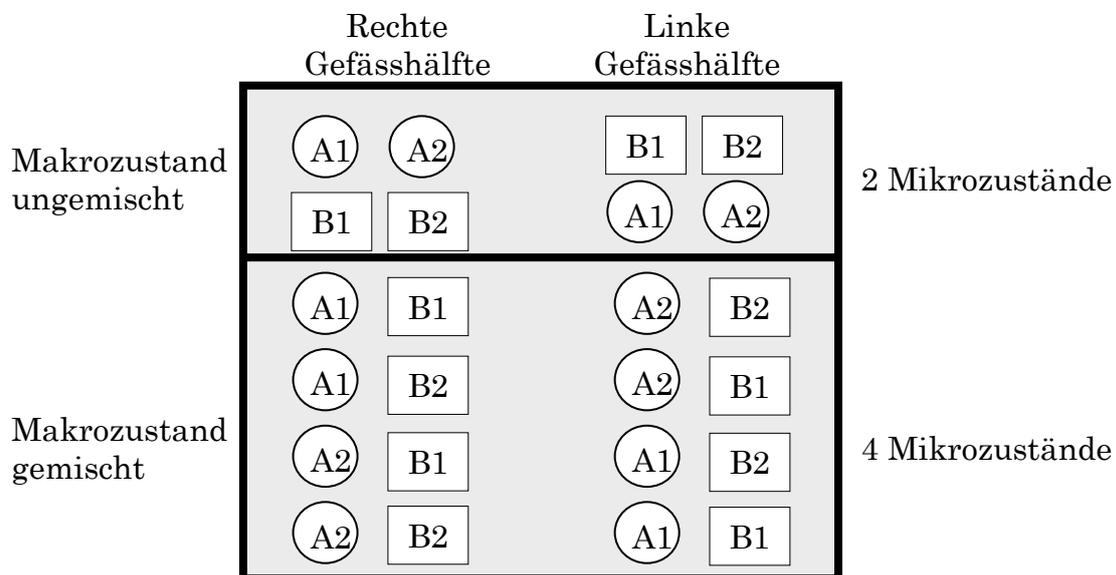


Fig. 6.22 Makro- und Mikrozustände

Für den Makrozustand, dass sich z.B. alle Teilchen der Sorte A auf der linken Seite und diejenigen der Sorte B auf der rechten Seite befinden, gibt es genau einen Mikrozustand, dies zu realisieren. Dieser Zustand wird deshalb nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit eingenommen.

Diese Überlegung veranschaulicht, dass die Entropie bei einem Mischungsvorgang zunimmt, d.h. der gemischte Zustand besitzt eine höhere Wahrscheinlichkeit als der ungemischte, da dieser durch eine höhere Anzahl von Mikrozuständen realisiert werden kann.

Die Entropie kann deshalb im Sinne der statistischen Mechanik auch als **Mass für die Unordnung** in einem System interpretiert werden.

### 6.11.4 Differentielle Betrachtung der Entropiebilanz

Wir haben bis anhin die Entropiebilanz aufgestellt für Prozesse, bei denen bestimmte Wärmemengen bei fest vorgegebenen Temperaturen übertragen werden. Der allgemeine Fall, wo die Wärme bei örtlich und zeitlich variierenden Temperaturen übertragen wird, bedarf einer differentiellen Betrachtung. Unseren Überlegungen legen wir einen Kreisprozess zugrunde, der aus einem irreversiblen Teil 1→2 besteht und einem reversiblen Teil 2→1 (siehe Fig. 6.23).

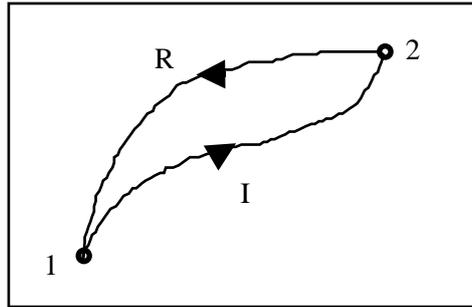


Fig. 6.23: Kreisprozess für die differentielle Betrachtung

Die Clausius-Ungleichung für diesen Prozess lautet:

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_G + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \leq 0$$

Der Index G bei der Integration über den irreversiblen Prozess bedeutet, dass die Temperatur über die Systemgrenze variabel sein kann. Beim reversiblen Integral entfällt dieser Index, da die Temperatur überall auf der Systemgrenze die selbe sein muss. **Unterschiedliche Temperaturen an der Systemgrenze führen zu systeminternen Wärmeflüssen (ohne Arbeitsleistung) und damit würde der Prozess irreversibel.**

Die Integration über den reversiblen Teil des Prozesses entspricht der Entropieänderung:

$$\int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = S_1 - S_2$$

Setzen wir dies in die Clausius-Ungleichung ein erhalten wir:

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_G + S_1 - S_2 \leq 0 \quad \text{oder} \quad S_2 - S_1 - \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_G \geq 0$$

Die Irreversibilität wird durch die erzeugte Entropie ausgedrückt.

$$S_{\text{Erz}} = S_2 - S_1 - \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_G$$

Im Vergleich zur bisherigen Entropiebilanz tritt anstelle der Summe über einige diskrete Wärmeübertragungen bei konstanten Temperaturen die Integration über alle infinitesimalen Wärmeübertragungen an der Systemgrenze.

Die Differenz zwischen erzeugter Entropie und Entropiezunahme im System finden wir in der Umgebung. Wir können nun das bisherige System und dessen Umgebung zu einem neuen **abgeschlossenen System** (isolated System) zusammenfassen. Ueber die Systemgrenze eines abgeschlossenen und damit thermisch isolierten Systems findet keine Wärmeübertragung statt. Damit gilt für das abgeschlossene System:

$$Q_j = 0 \rightarrow (\Delta E)_{\text{abgeschl}} = 0$$

$$(S_{\text{erz}})_{\text{abgeschl}} = (\Delta S)_{\text{abgeschl}} - \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{T_j} \rightarrow 0$$

oder

$$S_{\text{erz}} = (\Delta S)_{\text{Sys}} + (\Delta S)_{\text{Umgeb}} = (\Delta S)_{\text{abgeschl}}$$

Im abgeschlossenen System ist die erzeugte Entropie immer gleich dem Entropiezuwachs. In der Realität gibt es keine vollständig reversiblen Prozesse, bei jedem Prozess wird Entropie produziert. Deshalb nimmt in einem abgeschlossenen System die Entropie immer zu bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, der dem Entropiemaximum entspricht.

### 6.11.5 Beispiele zur Entropie-Produktion

#### a) *Verdampfen von Wasser durch Zuführen von mechanischer Arbeit*

In einem Zylinder, abgeschlossen mit einem frei beweglichen Kolben befindet sich Wasser, gesättigt bei 100 °C. Über einen Propeller wird dem System Arbeit zugeführt (welche innerhalb des Systems durch Reibung in Wärme übergeht), bis das Wasser vollständig in gesättigten Dampf übergegangen ist (siehe Fig. 6.24)

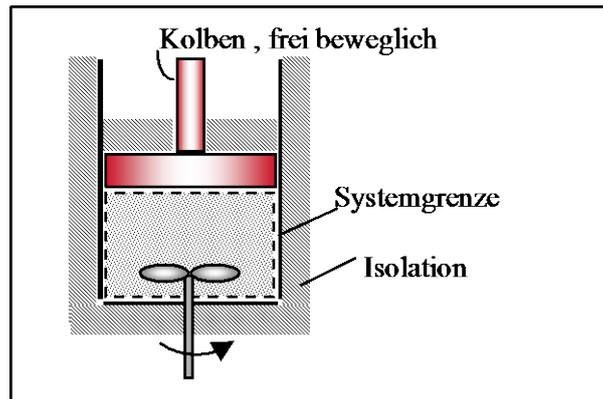


Fig. 6.24 Experimentelle Vorrichtung zu Beispiel a

Welches ist die erforderliche Arbeit, um 1 kg Wasser zu verdampfen, wieviel Entropie wird bei diesem Vorgang produziert?

Fig. 6.25 zeigt den Prozess  $f \rightarrow g$  sowohl im  $p$ - $v$ - als auch im  $T$ - $s$ -Diagramm. Der Prozess (Durchquerung des Zweiphasengebietes) findet bei sowohl konstanter Temperatur als auch konstantem Druck statt.

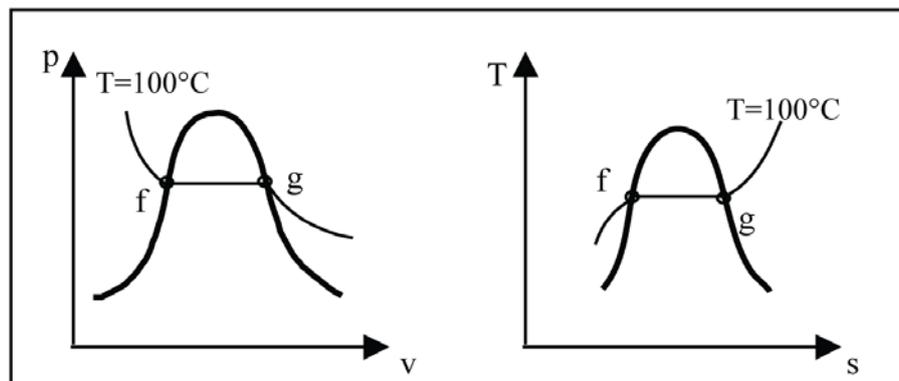


Fig. 6.25: Prozess des Verdampfens von Wasser

Für die **Lösung** des Problems treffen wir folgende Annahmen:

Der Behälter ist thermisch isoliert:  $\Delta Q=0$ .

Als System wird das Wasser (der Dampf) allein betrachtet

Das System befindet sich am Anfang und am Ende des Prozesses im Gleichgewicht und in Ruhe:  $\Delta(\text{KE}) = \Delta(\text{PE}) = 0$

Der erste Hauptsatz für diesen Vorgang lautet

$$\Delta U + \Delta(\text{KE}) + \Delta(\text{PE}) = Q - W$$

Aufgrund der getroffenen Annahmen bleibt:

$$\Delta U = -W$$

Alle übrigen Terme sind Null. In der Tabelle finden wir die massenspezifischen Werte für  $u_g$  und  $u_f$ .

$$\Delta U = m \cdot (u_g - u_f) = -W \quad \text{damit} \quad \frac{W}{m} = -(u_g - u_f)$$

Der Tabelle entnehmen wir:

$u_g$	(100 °C)	2506.5	kJ/kg
$u_f$	(100 °C)	418.94	kJ/kg
$u_g - u_f$		2087.6	kJ/kg

Die notwendige Arbeit pro kg ist deshalb:  $W/m = -2087.6 \text{ kJ/kg}$

Für die erzeugte Entropie betrachten wir die Entropiebilanz:

$$S_{\text{erz}} = S_g - S_f - \int_f^g \frac{\delta Q}{T}$$

Da kein Wärmeübergang stattfindet, bleibt:

$$S_{\text{erz}} = S_2 - S_1 = m \cdot (s_g - s_f) \quad \text{resp.} \quad \frac{S_{\text{erz}}}{m} = s_g - s_f$$

Die Werte entnehmen wir wiederum der Tabelle:

$s_g$	(100 °C)	7.3549	kJ/kg.K
$s_f$	(100 °C)	1.3069	kJ/kg.K
$s_g - s_f$		6.0480	kJ/kg.K

Der Prozess ist stark irreversibel.

Die produzierte Entropie pro kg Wasser ist:  $6.0480 \text{ kJ/kg.K}$

### b) Arbeitsleistung zwischen zwei endlichen Wärmereservoirs

Eine reversible Wärme-Kraft-Maschine (Carnot-Maschine) arbeitet zwischen zwei endlichen Wärmereservoir, welche je aus einem Wasserbehälter bestehen. Diese Behälter enthalten je eine Masse Wasser  $m_H$  resp.  $m_K$  und befinden sich ursprünglich auf der Temperatur  $T_{H,0}$  resp.  $T_{K,0}$ . Beim Betrieb ändern sich die Temperaturen laufend, dem heissen Reservoir wird Wärme entzogen und die Abwärme dem kalten zugeführt. Die Maschine arbeitet, bis vollständiges Gleichgewicht erreicht ist ( $T_H = T_K = T_\infty$ ).

Zu bestimmen sind:

- die Gleichgewichtstemperatur  $T_\infty$
- die geleistete Arbeit  $W_{a-e}$  zwischen Anfangszustand a und Endzustand e

Das System ist in Fig. 6.26 dargestellt, es umfasst die Carnotmaschine mit den beiden Wasserbehältern eingeschlossen.

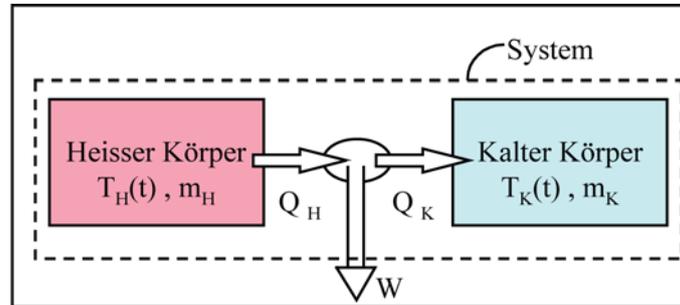


Fig. 6.26: Carnotmaschine mit endlichen Wärmereservoirs

Annahmen:

- Nach aussen ist das System thermisch isoliert.
- Die Wasserbehälter können als inkompressibel modelliert werden.
- Die spezifische Wärme ist über den vorkommenden Temperaturbereich konstant.
- Die Maschine selber besitzt keine Wärmekapazität.

Betrachten wir zuerst den 2. Hauptsatz mit der vollständigen Entropiebilanz:

$$S_{erz} = S_e - S_a - \int_a^e \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

Diese reduziert sich wegen  $\delta Q = 0$  und der Vorgabe der Reversibilität ( $S_{erz} = 0$ ) zu:

$$S_e - S_a = 0 = \Delta S_H + \Delta S_K$$

wobei  $\Delta S_H$  und  $\Delta S_K$  die Entropieänderungen des heissen und des kalten Körpers darstellen.

Wenn wir die beiden Wärmebehälter als Teilsysteme betrachten, folgt daraus:

$$\Delta S_H = (S_{H,e} - S_{H,a}) = -\Delta S_K = -(S_{K,e} - S_{K,a})$$

Die Entropiedifferenzen der beiden Teilsysteme erhalten wir durch Integration der Definitionsgleichung für die Entropie:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = m \cdot c \cdot \frac{dT}{T}$$

zwischen den entsprechenden Grenzen  $T_{H,a}$ ,  $T_\infty$  resp.  $T_{K,a}$ ,  $T_\infty$

$$m_H \cdot c \cdot \ln \frac{T_\infty}{T_{H,a}} = -m_K \cdot c \cdot \ln \frac{T_\infty}{T_{K,a}}$$

Die Auflösung dieser Gleichung nach  $T_\infty$  ergibt ( $b = \frac{m_K}{m_K + m_H}$ )

$$T_\infty = T_{K,0}^b \cdot T_{H,0}^{1-b}$$

Die Endtemperatur  $T_\infty$  wird physikalisch (neben den Anfangsbedingungen) vollständig durch die Vorgabe der Reversibilität bestimmt.

Für die Bestimmung der geleisteten Arbeit betrachten wir den 1. Hauptsatz

$$\Delta U_{a-e} = \overset{0}{\cancel{Q_{a-e}}} - W_{a-e}$$

Die Änderung der inneren Energie setzt sich wiederum aus den beiden Teilsystemen zusammen:

$$U_e - U_a = (U_{H,e} - U_{H,a}) + (U_{K,e} - U_{K,a})$$

Damit können wir für die geleistete Arbeit schreiben:

$$W_{a-e} = m_H \cdot c \cdot (T_H - T_\infty) + m_K \cdot c \cdot (T_K - T_\infty)$$

Setzen wir den Ausdruck, den wir für  $T_\infty$  gefunden haben, ein erhalten wir schliesslich:

$$W_{a-e} = m_H \cdot c \cdot T_H \left[ 1 - \left( \frac{T_K}{T_H} \right)^b \right] + m_K \cdot c \cdot T_K \left[ 1 - \left( \frac{T_H}{T_K} \right)^{1-b} \right]$$

## 6.12 Entropiebilanz für offene Systeme

Die Entropiebilanz für offene Systeme ist eine Verallgemeinerung der Entropiebilanz für geschlossene Systeme. Da Entropie eine Zustandsfunktion ist, ist Entropie eine Eigenschaft des Zustandes der Materie und wird wie die Wärme konvektiv durch die die Systemgrenze überschreitenden Massenströme übertragen. Analog wie die Energiebilanz für offene Systeme formulieren wir auch die Entropiebilanz für offene Systeme in Form von momentanen Übertragungs- und Erzeugungsraten.

$$\dot{S}_{erz} = \frac{dS}{dt} - \sum_{i=1}^l \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum_{j=1}^m \dot{m}_{j,a} \cdot s_{j,a} - \sum_{k=1}^n \dot{m}_{k,e} \cdot s_{k,e}$$

Diese Entropiebilanz beschreibt eine Situation (thermische Maschine) wo:

- über l verschiedene Wärmetauscherflächen Wärmeströme  $\dot{Q}_i$  bei Temperaturen  $T_i$  übertragen werden,
- durch m Oeffnungen Massenströme  $\dot{m}_{j,a}$  mit einer spezifischen Entropie  $s_{j,a}$  austreten
- durch n Oeffnungen Massenströme  $\dot{m}_{k,e}$  mit einer spezifischen Entropie  $s_{k,e}$  einströmen

Diese Darstellung ist sinnvoll für Systeme, wo die Bedingungen über die Wärmetauscherflächen und die Ein- und Austrittsöffnungen als konstant angenommen werden können. Der allgemeine Fall Bedarf einer infinitesimalen Betrachtung. Analog zur Massenstrombilanz kann auch die Bilanz der Entropieströme in einer Integralform dargestellt werden:

$$\dot{S}_{erz} = \frac{d}{dt} \int_V \rho \cdot s \cdot dV + \int_A \frac{(\vec{q} \cdot d\vec{A})}{T} + \int_A \rho \cdot s \cdot (\vec{w} \cdot d\vec{A})$$

Die entsprechenden Symbole sind in Fig. 6.27 definiert.

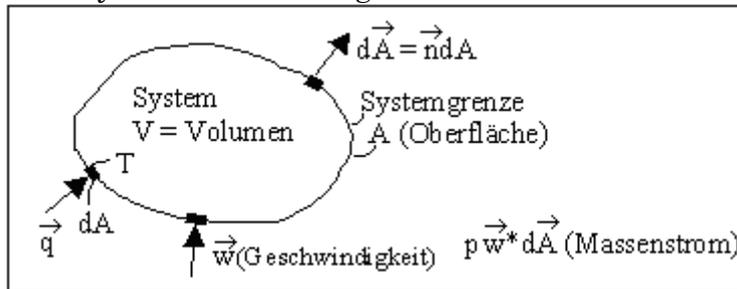


Fig. 6.27: Zur Definition der Integralform der Entropiestrom-Bilanz

Wir erkennen in diesem Ausdruck die wesentlichen Transportterme für die Entropie:

konvektiver Transport durch den Massenstrom: 
$$= \int_A \rho \cdot s \cdot (\vec{w} \cdot d\vec{A})$$

Entropietransport durch Wärmeübertragung: 
$$= \int_A \frac{(\vec{q} \cdot d\vec{A})}{T}$$

Die Integrationen haben sich jeweils über die gesamte Systemgrenze zu erstrecken, wobei das Vorzeichen für ein- und austretende Ströme jeweils automatisch durch das Skalarprodukt wiedergegeben wird.

## 6.13 Isentrope Prozesse

Der Ausdruck isentroper Prozess bedeutet Prozess bei konstanter Entropie. Damit die Entropie konstant bleibt darf keine Wärme übertragen werden und der Prozess muss reversibel sein, d.h. es handelt sich um einen adiabatischen und reversiblen Prozess.

Zur Darstellung isentroper Prozesse sind insbesondere die Temperatur-Entropie ( $T$ - $s$ ) und Enthalpie-Entropie ( $h$ - $s$ ) Diagramme und die entsprechenden Tabellen sinnvoll. Solche Diagramme sind in Fig. 6.28 dargestellt. Jeder isentroper Prozess wird in diesen Diagrammen als vertikale Gerade dargestellt: (z.B. Prozess  $1 \leftrightarrow 2 \leftrightarrow 3$  in Fig. 6.28). Ist einmal ein Ausgangszustand bestimmt, sind alle weiteren Zustände, die über einen isentropen Prozess erreicht werden können, festgelegt. Es gibt feste Beziehungen zwischen den Grössen ( $p, v, T$ ) für alle diese Zustände.

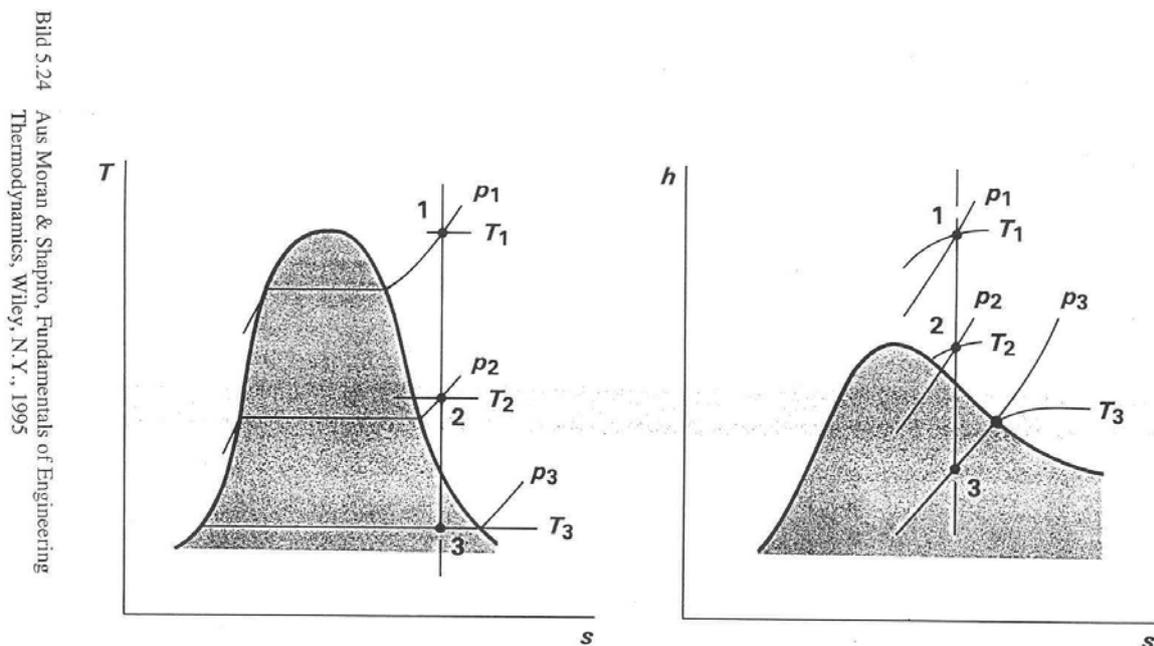


Fig. 6.28 Mit Erlaubnis des Autors

### 6.13.1 Der isentrope Prozess beim idealen Gas

Für ein ideales Gas, wenn wir die spezifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$  als konstant annehmen, können wir diese Beziehungen zwischen den Grössen  $p$ ,  $v$  und  $T$  in

Form von algebraischen Funktionen angeben. Diese Beziehungen können wir herleiten durch die Bedingung der konstanten Entropie:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Berücksichtigen wir ferner die bisherigen Definitionen für  $c_p$  und  $c_v$ :

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad \text{und} \quad c_p = c_v + R \quad \rightarrow \quad c_p = R \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \quad \text{und} \quad c_v = R \cdot \frac{1}{\kappa - 1}$$

Kombinieren wir diese Ausdrücke mit den Entropiegleichungen erhalten wir:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} \quad (\text{wenn } s_1 = s_2 \text{ und } \kappa = \text{konst})$$

Daraus kann auch eine entsprechende Beziehung zwischen  $p$  und  $v$  hergeleitet werden:

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

Wenn wir diese Gleichung umschreiben, erhalten wir die früher definierte Form der Polytropen-Gleichung:

$$p_1 \cdot v_1^\kappa = p_2 \cdot v_2^\kappa \quad \text{oder allgemein} \quad p \cdot v^\kappa = \text{konst}$$

Dies bedeutet, dass ein polytroper Prozess mit dem Polytropen-Koeffizienten  $n = \kappa$  ( $\kappa = \text{konst.}$ ) eine isentrope Aenderung darstellt. Andere polytrope Prozesse sind im Bild 6.27 sowohl im  $p$ - $v$  als auch im  $T$ - $s$  Diagramm dargestellt.

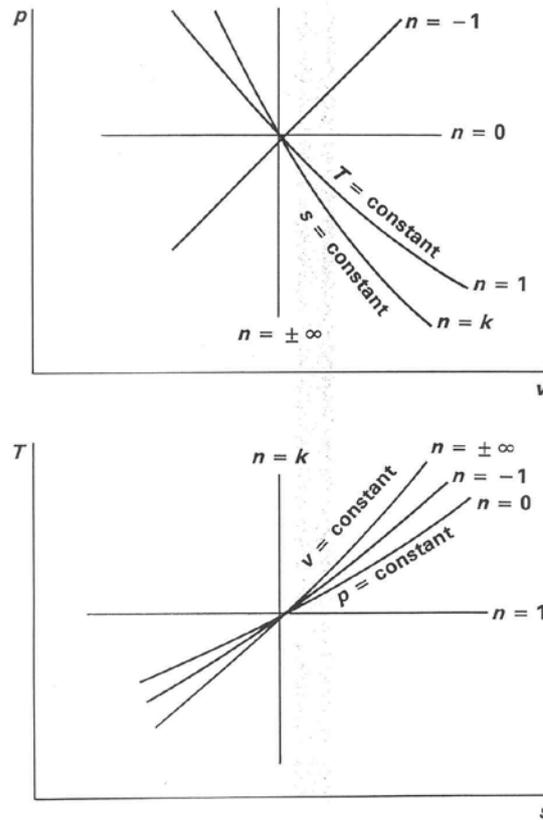


Bild 5.25  
 Copyright © 1998, John Wiley & Sons, Inc. Moran/THERMODYNAMICS 3E 5.31a

*Fig. 6.29* Mit Erlaubnis des Autors

Zur Vervollständigung im folgenden eine Liste einiger spezieller polytroper Zustandsänderungen:

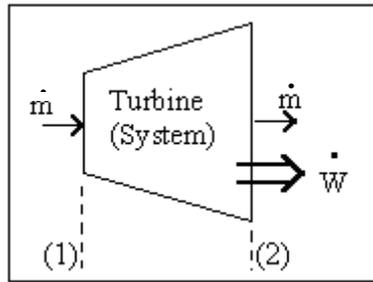
$n = 0:$	$pv^0 = konst$	$\rightarrow$	<i>Isobare</i>
$n = 1:$	$pv = konst (= RT)$	$\rightarrow$	<i>Isotherme</i>
$n = \kappa:$	$pv^\kappa = konst$	$\rightarrow$	<i>Isentrope</i>
$n = \pm\infty:$	$pv^\infty = konst$	$\rightarrow$	<i>Isochore</i>

**6.13.2 Anwendungen isentroper Prozesse, der isentrope Wirkungsgrad**

Der isentrope Wirkungsgrad vergleicht die Leistungsfähigkeit eines realen Elementes mit der Leistungsfähigkeit eines idealen, verlustfrei arbeitenden Elementes bei den selben Eintrittsbedingungen und dem gleichen Austrittsdruck.

Diese Überlegungen werden wir im folgenden anwenden auf Turbinen, Düsen, Kompressoren und Pumpen.

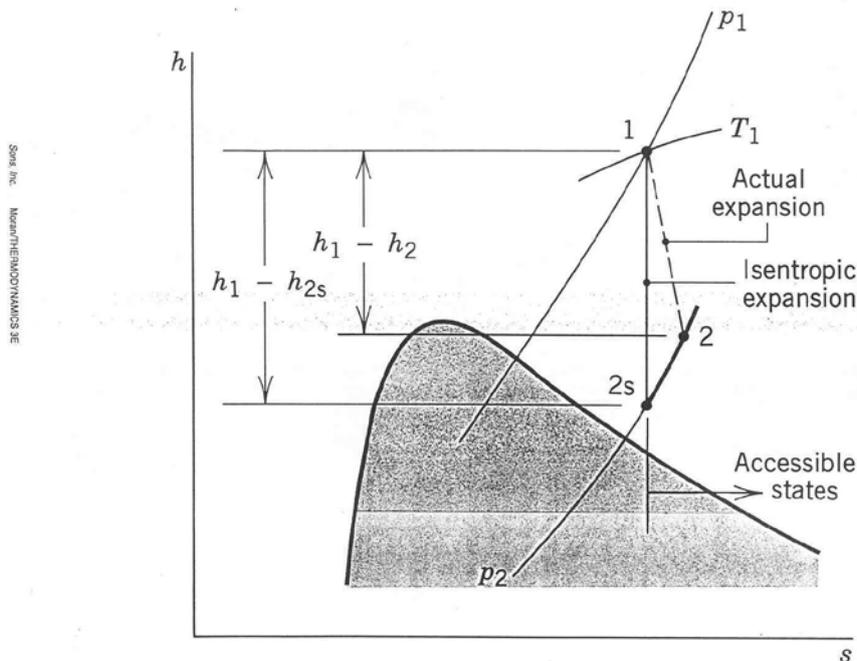
**a) Turbinen**



*Fig. 6.30: Prinzip der Turbine*

Das Prinzip einer (Gas- oder Dampf-) Turbine ist in Fig. 6.30 dargestellt. Ein Massenstrom  $\dot{m}$  tritt bei einem Zustand (1) in die Turbine ein, entspannt sich dort und tritt bei einem Zustand (2) wieder aus. Bei diesem Prozess wird eine Arbeit  $\dot{W}$  geleistet.

Dieser Arbeitsprozess ist in Fig. 6.31 im Mollier-Diagramm dargestellt. Für die Energiebilanz können wir Effekte der potentiellen Energie vernachlässigen ( $\Delta(K.E) = 0$ ). Die kinetische Energie ändert sich zwar während dem Prozess, jedoch sind diese Änderungen im Vergleich zu Änderung der Entropie vernachlässigbar. ( $\Delta(K.E) = 0$ ). Ferner vernachlässigen wir Wärmeverluste durch das Turbinengehäuse, der Turbinenprozess wird als adiabatisch angenommen.



*Fig. 631* Mit Erlaubnis des Autors

Für die Energiebilanz erhalten wir somit

$$\dot{W}/\dot{m} = h_1 - h_2$$

Für den realen nicht reversiblen Prozess verlangt die Entropiebilanz:

$$\dot{S}_{\text{erz}}/\dot{m} = s_2 - s_1 > 0$$

Der Arbeitsprozess erstreckt sich von einem Druck  $p_1(h_1, s_1)$  zu einem Druck  $p_2(h_2, s_2)$ . Der ideale verlustfreie Prozess verläuft isentrop und verläuft bis zum Endpunkt  $p_2(h_{2,s}, s_1)$ . Aus dem Mollier-Diagramm ist ersichtlich:

$$h_{2,s} < h_2$$

Die ideal maximale Arbeitsleistung ist somit:

$$\dot{W}_{\text{max}}/\dot{m} = h_1 - h_{2,s}$$

Daraus folgt der isentrope Turbinen-Wirkungsgrad:

$$\eta_{T,s} = \frac{\dot{W}/\dot{m}}{\dot{W}_{\text{max}}/\dot{m}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2,s}}$$

Moderne Gas- oder Dampfturbinen haben einen inneren isentropen Wirkungsgrad von 90 – 95 % (nicht zu verwechseln mit dem isentropen Wirkungsgrad einer Anlage, der bei ca. 60 % liegt)

## b) Düsen

Für den in einer Düse stattfindenden Prozess gilt die gleiche Darstellung im Mollier-Diagramm wie für die Turbine. Nur ist deren Zweck, aus der Enthalpie des Gases unter Druck (anstelle der Arbeit) kinetische Energie zu erzeugen. Der isentrope Wirkungsgrad für die Düse folgt deshalb aus dem Vergleich der kinetischen Energie am Austritt einer realen Düse mit der isentrop maximal erreichbaren. (die kinetische Energie am Eintritt zur Düse wird vernachlässigt ( $KE_{\text{ein}} = 0$ ):

$$\eta_{D,s} = \frac{w_2^2/2}{w_{2,\text{max}}^2/2} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2,s} - h_1}$$

**c) Kompressoren**

In einem Kompressor wird ein Fluid von einem Zustand (1) mit Druck  $p_1(h_1, s_1)$  in einen Zustand (2) mit Druck  $p_2(h_2, s_2)$  übergeführt, wobei Arbeit aufgewendet werden muss.

$$-\dot{W}/\dot{m} = h_2 - h_1$$

Im h-s Diagramm ist dies ein Vorgang, der in umgekehrter Richtung zum Vorgang in der Turbine verläuft (siehe Fig. 6.32), wobei für den realen Prozess wiederum zu beachten ist:

$$s_2 > s_1$$

Der isentrope Vorgang führt zum Zustand  $p_2(h_{2,s}, s_1)$ . Aus Fig. 6.32 können wir herauslesen, dass

$$h_{2,s} < h_2$$

Die minimal aufzuwendende Arbeit ist:

$$-\dot{W}_{\min}/\dot{m} = h_{2,s} - h_1$$

Der isentrope Kompressor-Wirkungsgrad ist das Verhältnis der isentrop minimal aufzuwendenden Arbeit zum realen Arbeitsaufwand:

$$\eta_{K,s} = \frac{\dot{W}_{\min}/\dot{m}}{\dot{W}/\dot{m}} = \frac{h_{2,s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

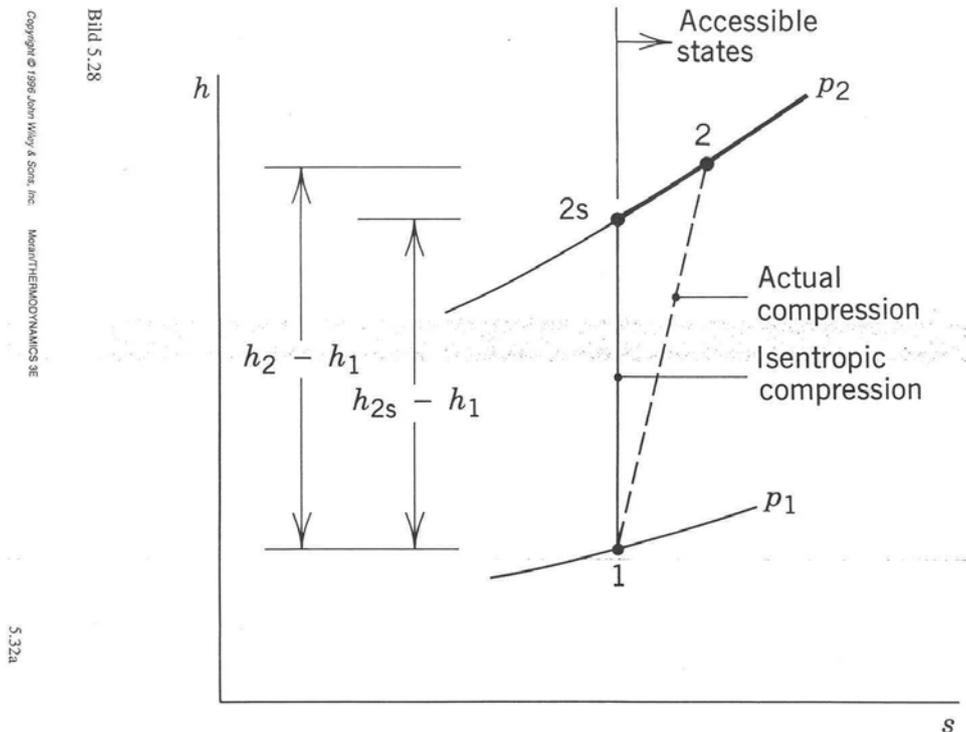


Fig. 6.32 Mit Erlaubnis des Autors

### 6.13.3 Wärmeübertragung und Arbeit bei stationären, intern-reversiblen Prozessen mit einem Eingang und einem Ausgang

In diesem Abschnitt betrachten wir Systeme mit einem Eintritt (Index 1) und einem Austritt (Index 2) sowie einem konstanten Massendurchfluss  $\dot{m}$ . Untersucht werden die Wechselwirkungen zwischen Wärmeübertragung und Arbeit für reversible Prozesse, also unter Abwesenheit von inneren Irreversibilitäten.

#### a) Isotherme reversible Prozesse

Für Prozesse mit konstanter Temperatur ergibt die Entropiebilanz:

$$\dot{S}_{\text{Erz}} = 0 = -\frac{\dot{Q}}{T} + \dot{m}(s_2 - s_1)$$

Die übertragene Wärmemenge (pro Masseneinheit) ist dann:

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = T(s_2 - s_1)$$

$$\frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{m}} = T(s_2 - s_1) - (h_2 - h_1) - \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} - g(z_2 - z_1)$$

**Bemerkung für ideale Gase:** Bei einem isothermen Prozess bleibt die innere Energie für ideale Gase konstant ( $\Delta u = 0$ ). Somit fällt im 1. Hauptsatz für dieses offene System auch der Enthalpieterm auf der rechten Seite weg ( $\Delta h = 0$ ).

### b) allgemeine reversible Prozesse

Ändert sich die Temperatur, wird die Wärmeübertragung durch das entsprechende Integral dargestellt:

$$\frac{\dot{Q}_{rev}}{\dot{m}} = \int_1^2 T \cdot ds$$

Dies eingesetzt in den 1. Hauptsatz ergibt:

$$\frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{m}} = \int_1^2 T \cdot ds - (h_2 - h_1) - \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} - g(z_2 - z_1)$$

Durch Anwendung der 2. Tds-Gleichung:

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dp$$

wird das Wärmeintegral zu:

$$\int_1^2 T \cdot ds = h_2 - h_1 - \int_1^2 v \cdot dp$$

Setzen wir dies in die obige Formulierung des 1. Hauptsatzes ein, vereinfacht sich diese zu:

$$\frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{m}} = - \int_1^2 v \cdot dp - \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} - g(z_2 - z_1)$$

**c) Anwendungen**

Bei **Düsen und Diffusoren** wird keine Arbeit geleistet ( $\dot{W} = 0$ ) und die Änderung der potentiellen Energie kann vernachlässigt werden ( $\Delta(\text{PE}) = 0$ ).

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = -\int_1^2 v \cdot dp$$

Sowohl für **Turbinen** als auch für **Kompressoren und Pumpen** gilt die Näherung:  $\Delta(\text{KE}) = \Delta(\text{PE}) = 0$ . Damit wird der 1. Hauptsatz zu:

$$\frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{m}} = -\int_1^2 v \cdot dp$$

**d) Ausführung des Integrals  $\int_1^2 v \cdot dp$** 

Damit wir dieses Integral analytisch lösen können, brauchen wir eine entsprechende Darstellung der Funktion  $v(p)$ . Wir finden diese, wenn wir dem Vorgang einen polytropen Prozess zugrunde legen.

$$p \cdot v^n = konst \quad \text{resp.} \quad v(p) = (konst)^{1/n} \cdot \frac{1}{p^{1/n}}$$

Nach einsetzen dieser Funktion erhalten wir:

$$-\int_1^2 v \cdot dp = -(konst)^{1/n} \int_1^2 \frac{dp}{p^{1/n}}$$

Für die weitere Berechnung müssen die Fälle  $n \neq 1$  und  $n = 1$  unterschieden werden:

$n \neq 1$

$$-\int_1^2 v \cdot dp = -(konst)^{1/n} \cdot \frac{n}{n-1} \cdot \left( p_2^{\frac{n-1}{n}} - p_1^{\frac{n-1}{n}} \right)$$

Nach Verwendung der Beziehung:  $v = (\text{konst})^{1/n} \cdot p^{-1/n}$  erhalten wir:

$$-\int_1^2 v \cdot dp = \frac{-n}{n-1} \cdot (p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1)$$

n = 1

$$-\int_1^2 v \cdot dp = -p_1 \cdot v_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Ist das Arbeitsmedium ein ideales Gas ( $p \cdot v = R \cdot T$ ), können die obigen Gleichungen noch vereinfacht werden:

Für den Fall  $n \neq 1$  kann das Resultat sowohl in Funktion der Anfangs und Endtemperatur ausgedrückt werden:

n ≠ 1

$$-\int_1^2 v \cdot dp = \begin{cases} -\frac{n}{n-1} \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \\ -\frac{n}{n-1} \cdot R \cdot T_1 \cdot \left[ \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \end{cases}$$

Für den Fall  $n = 1$  (= isothermer Fall) bleibt nur die Darstellung in Funktion des Druckes:

n = 1

$$-\int_1^2 v \cdot dp = -R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

## Kapitel 7: Nutzbarkeit der Energie – Exergie

### 7.1 Definitionen und Begriffe

#### 7.1.1 Qualitative Bewertung der Energie

Anhand des 2. Hauptsatzes haben wir gesehen, dass Wärmeenergie ein unterschiedliches Potential für Arbeitsleistung besitzt, je nach ihrem Temperaturniveau. Diese Unterschiede werden durch die Zustandsfunktion „Entropie“ beschrieben. Prozesse laufen spontan immer so ab, dass die Entropie zunimmt, die Möglichkeit des Systems Arbeit zu leisten nimmt dabei ab. Die Entropie stellt also ein Mass dar für den Verlust der Arbeitsfähigkeit einer Energiemenge in Form von Wärme.

Für Energie gilt das Erhaltungsprinzip, Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, man kann sie nur von einer Form in eine andere überführen. Nach dem 2. Hauptsatz wird dabei die Möglichkeit, Arbeit zu leisten wegen der dabei auftretenden Irreversibilitäten abnehmen. Wir werden in diesem Kapitel eine allgemeinere, für alle Energieformen gültige Bewertung für die Energie einführen.

Das folgende Beispiel zeigt qualitativ die unterschiedliche Wertigkeit von verschiedenen Energieformen (Fig. 7.1)

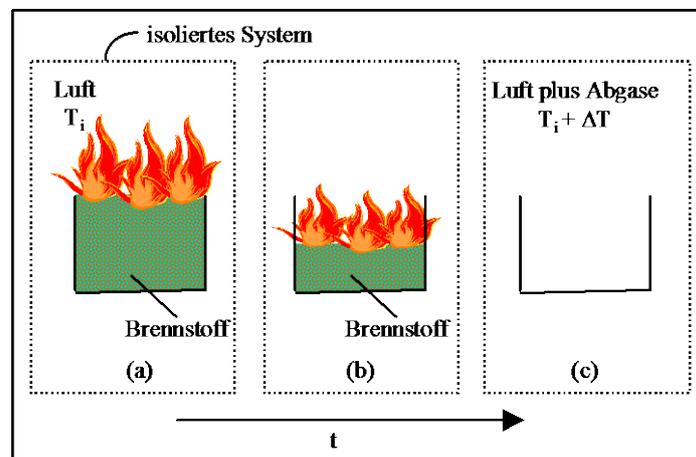


Fig. 7.1: Beispiel zur Wertigkeit der Energie

Wir betrachten ein System, bestehend aus einem Gefäss gefüllt mit Brennstoff und einer grossen Menge Luft (siehe Fig. 7.1a). Dieser Brennstoff wird nun entzündet (Fig. 7.1b) und verbrennt vollständig, bis nur noch erwärmte Luft und Abgase übrig bleiben (Fig. 7.1c). Anstelle dieses „nutzlosen“ Verbrennens hätte der Brennstoff in einem Verbrennungsmotor genutzt und damit Arbeit gewonnen werden können (z.B. zum Antrieb eines Fahrzeuges).

Die Ergebnisse dieses „Versuches“ können wir wie folgt zusammenfassen:

Die totale Energie des isolierten Systems bleibt konstant (Energieerhaltung). Offensichtlich nimmt die Arbeitsfähigkeit der im System vorhandenen Energie zwischen den Zuständen  $a \rightarrow b \rightarrow c$  ständig ab.

Die im Brennstoff vorhandene hochwertige chemische Energie entwertet sich durch die Verbrennung. Sie wird in niederwertige thermische Energie umgewandelt.

In unserer Gesellschaft, wo täglich riesige Mengen von nicht erneuerbaren fossilen Brennstoffen verbraucht werden, sind Bewertungskriterien für die Energie von grosser Wichtigkeit. Die Optimierung des Einsatzes von Energiequellen beinhaltet eine sorgfältige Bewertung der verschiedenen Energieformen, die Arbeitsfähigkeit einer Energiemenge sollte maximal genutzt werden.

Eine solche Bewertung können wir quantitativ anhand der Exergie-Analyse durchführen. Bewertet wird die Arbeitsfähigkeit (resp. den für Arbeit nutzbaren Anteil der Energie = Nutzbarkeit) der entsprechenden Energieform.

Der Begriff der Exergie wurde 1953 von Z. Rant eingeführt. Das englische Wort „Availability“ (Arbeitsfähigkeit oder Nutzbarkeit der Energie für Arbeit) ist ein Synonym dafür und wurde bereits 1941 von J.H. Keenan verwendet.

Als **Exergie** bezeichnen wir den Anteil des Energieinhaltes eines Systems, der maximal (mittels eines reversiblen Prozesses) in Arbeit umgewandelt werden kann bis zum vollständigen Ausgleich mit der Umgebung.

Vollständiger Ausgleich bedeutet, dass sich das System mit seiner Umgebung im vollständigen Gleichgewicht befindet, dies in Bezug auf alle Energieformen (thermisch, mechanisch, chemisch etc.) Unter Umgebung verstehen wir ein  $\infty$ -grosses System, dessen Zustand (Temperatur  $T_0$ , Druck  $p_0$ , chemische Zusammensetzung) durch den Prozess nicht verändert wird. Für die quantitative Bestimmung der Exergie muss der Zustand der Umgebung definiert werden. Man wählt üblicherweise mittlere Zustände der Atmosphäre an der Erdoberfläche ( $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 0, 15 \text{ oder } 25 \text{ °C}$ ).

Den Energieanteil, der nach dem Erreichen des Gleichgewichtes im System zurückbleibt (und nicht mehr in Arbeit umgewandelt werden kann), bezeichnen wir als **Anergie**.

Energie setzt sich also aus Exergie und Anergie zusammen. Ein System im Gleichgewicht besitzt nur noch Anergie und keine Exergie mehr. Es befindet sich in einem „thermodynamisch toten Zustand“ (dead state).

**7.1.2 Die Exergie eines geschlossenen Systems**

Für die Definition der Exergie betrachten wir ein System (siehe Fig. 7.2), welches sich ursprünglich in einem beliebigen Zustand befindet. Über einen reversiblen Prozess wird es in den Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung (Größen mit Index 0) übergeführt.

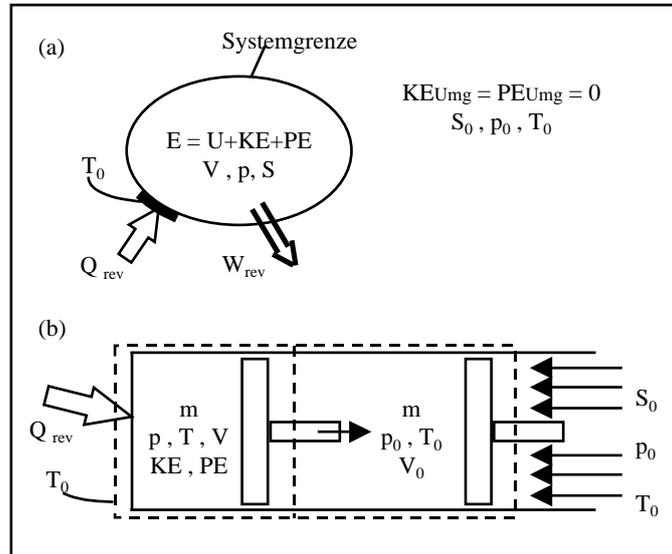


Fig. 7.2 System für die Definition der Exergie a) Prinzip, b) reale Vorstellung

Die Energiebilanz des 1. Hauptsatzes lautet dafür:

$$E_0 - E = Q_{rev} - W_{rev}$$

Wobei:

$$E = U + KE + PE$$

Für den Gleichgewichtszustand gilt  $KE_0 = PE_0 = 0$  und damit:

$$E_0 = U_0$$

Damit lautet die vollständige Bilanz:

$$(U_0 - U) - KE - PE = Q_{rev} - W_{rev}$$

Reversible Wärmeübertragung muss ohne Temperaturdifferenz und damit bei der Umgebungstemperatur  $T_0$  erfolgen:

$$\delta Q_{rev} = T_0 \cdot dS \quad \rightarrow \quad Q_{rev} = T_0 \cdot (S_0 - S)$$

Die Arbeitsleistung bei der Expansion besteht aus zwei Teilen:

$$W_{rev} = W_{nutz,rev} + p_0 \cdot (V_0 - V)$$

nämlich dem effektiv nutzbaren Anteil und der Arbeit, die bei der Expansion gegen den konstanten Umgebungsdruck  $p_0$  geleistet werden muss. Setzen wir alles in die obige Formulierung des 1. Hauptsatzes ein erhalten wir:

$$(U_0 - U) - KE - PE = T_0(S_0 - S) - W_{nutz,rev} - p_0(V_0 - V)$$

Die maximal nutzbare Arbeit (reversibler Prozess)  $W_{nutz,rev}$  nennen wir die **Exergie (Ex)**

$$E_x = W_{nutz,rev} = U - U_0 + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) + KE + PE$$

Die Exergie ist eine extensive Grösse, wie alle Bestandteile in der obigen Gleichung. Man kann auch eine spezifische Exergie definieren:

$$e_x = \frac{E_x}{m}$$

$$e_x = u - u_0 + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) + ke + pe$$

wobei:  $ke = \frac{KE}{m}$  und  $pe = \frac{PE}{m}$

Aus den obigen Definitionen kann man einen Ausdruck für die Exergieänderung zwischen zwei Zuständen (1) und (2) herleiten. Da auf der rechten Seite dieser Gleichung alle Grössen Zustandsfunktionen darstellen, ist auch die Exergie eine Zustandsfunktion.

$$E_{x2} - E_{x1} = (U_2 - U_1) + p_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1) + (KE_2 - KE_1) + (PE_2 - PE_1)$$

$$e_{x2} - e_{x1} = (u_2 - u_1) + p_0(v_2 - v_1) - T_0(s_2 - s_1) + (ke_2 - ke_1) + (pe_2 - pe_1)$$

Zu beachten ist, dass die kinetische und die potentielle Energie des Systems direkte Bestandteile der Exergie darstellen. Diese Energien können direkt ohne Einschränkungen vollständig in Arbeit umgewandelt werden.

### 7.1.3 Das Gouy – Stodola – Theorem für geschlossene Systeme

Das Gouy-Stodola Theorem stellt eine Verbindung dar zwischen der Entropieerzeugung und verlorener Exergie (Verlust der Arbeitsfähigkeit). Wie eingangs zu diesem Kapitel erwähnt wurde stellen Entropie und Exergie je ein Mass dar für die Arbeitsfähigkeit eines Systems, das aber unterschiedlich definiert ist. Zwischen beiden muss es deshalb eine Beziehung geben. Das Theorem ist erstmals in den folgenden zwei Publikationen vorgestellt worden:

A. Stodola, Steam Turbines (translated by L.C. Loewenstein) Van Nostrand, N.Y., 1905, p. 402.

G. Gouy, Sur l'énergie utilisable, Journal de Physique, Vol. 8, 1889, pp. 501-518.

Zur Herleitung dieses Theorems betrachten wir ein System (siehe Fig. 7.3), welches in thermischem Kontakt mit  $n$  Reservoirs steht. Zusätzlich können mit der Umgebung (Index 0) Wärme und Arbeit ausgetauscht werden.

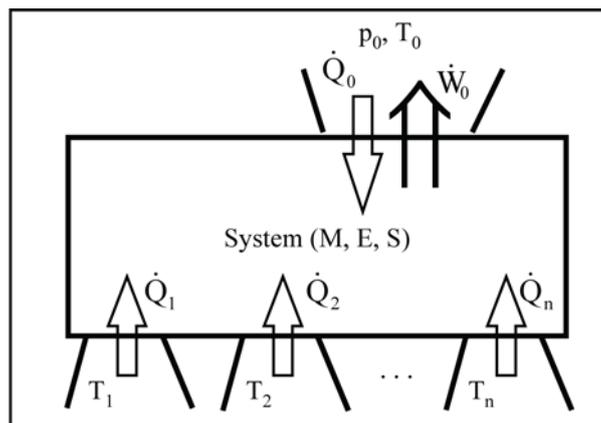


Fig. 7.3 System zur Herleitung des Gouy-Stodola-Theorems

Wir stellen für dieses System die Energiefluss-Bilanz und die Bilanz der Entropie-Erzeugungsrate auf:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}_0 + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i - \dot{W}_0$$

$$\dot{S}_{erz} = \frac{dS}{dt} - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \frac{\dot{Q}_i}{T_i} \geq 0$$

Löst man die zweite Gleichung nach  $\dot{Q}_0$  auf und setzt das Resultat in der ersten Gleichung ein, erhalten wir eine Darstellung für  $\dot{W}_0$  unabhängig von  $\dot{Q}_0$ .

$$\dot{W}_0 = -\frac{d}{dt}(E - T_0 \cdot S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \cdot \dot{Q}_i - T_0 \cdot \dot{S}_{Erz} \quad (\text{A})$$

Das System soll nun optimiert, d.h. die Arbeitsleistung maximiert werden, indem die Wärmeströme  $\dot{Q}_1 \dots \dot{Q}_i \dots \dot{Q}_n$  konstant bleiben und man nur  $\dot{Q}_0$  verändert.

Die maximale Arbeit erhalten wir für einen reversiblen Prozess, d.h.

$$\dot{W}_{\max} = \dot{W}_{rev} \quad \rightarrow \quad \dot{S}_{Erz} = 0$$

(Damit wird implizit der Wärmestrom  $\dot{Q}_0$  verändert). Für die reversible maximal mögliche Arbeit ergibt sich:

$$\dot{W}_{rev} = -\frac{d}{dt}(E - T_0 \cdot S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \cdot \dot{Q}_i \quad (\text{B})$$

Die verlorene Arbeitsmöglichkeit ist die Differenz zwischen der maximal möglichen und der effektiv vorhandenen Arbeitsleistung (Differenz zwischen den beiden Gleichungen (B) – (A)).

$$\boxed{\dot{W}_{Verlust} = \dot{W}_{rev} - \dot{W}_0 = T_0 \cdot \dot{S}_{Erz}}$$

Die durch vorhandene Irreversibilitäten verlorene Arbeit ist proportional zur erzeugten Entropie und zur Umgebungstemperatur.

Anstelle der verlorenen Arbeit können wir auch den Exergieverlust betrachten. Die Exergie stellt nur den Anteil der nutzbaren Arbeit dar (ohne die Ausdehnungsarbeit des Systems gegen den Aussendruck).

$$dE_x = dW_{nutz} = dW_0 - p_0 \cdot dV$$

resp. als Exergiestrom:

$$\dot{E}_x = \dot{W}_{nutz} = \dot{W}_0 - p_0 \frac{dV}{dt}$$

Benützen wir die Gleichung (A) für  $\dot{W}_0$

$$\dot{E}_x = -\frac{d}{dt}[E + p_0 \cdot V - T_0 \cdot S] + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \cdot \dot{Q}_i - T_0 \cdot \dot{S}_{Erz} \quad (\text{A}') \quad (\text{A'})$$

Für den maximalen Exergiestrom gilt wiederum die Bedingung der Reversibilität:

$$\dot{E}_{x,max} = \dot{E}_{x,rev} \quad \rightarrow \quad \dot{S}_{erz} = 0$$

$$\underbrace{\dot{E}_{x,rev}}_{\text{maximale Exergie}} = - \underbrace{\frac{d}{dt}(E + p_0 \cdot V - T_0 \cdot S)}_{\text{Zeitliche Änderung der System-Exergie}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \cdot Q_i}_{\text{Exergieänderung wegen der Wärmeübertragung}} \quad (B')$$

Den Exergieverlust erhalten wir aus der Differenz der beiden Gleichungen (B') – (A'):

$$\dot{E}_{x,verl} = \dot{E}_{x,rev} - \dot{E}_x = T_0 \cdot \dot{S}_{Erz}$$

Der Exergieverlust ist damit identisch zur verlorenen Arbeit. Für den stationären Fall ergibt Gleichung (B'):

$$\dot{E}_{x,rev} = \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \cdot Q_i$$

Die zugeführten Wärmeströme werden im reversiblen Fall mit dem Carnot-Wirkungsgrad in Exergie (resp. Arbeit) umgewandelt.

## 7.2 Exergiebilanz für geschlossene Systeme

Ein geschlossenes System kann seinen Zustand durch die Übertragung von Wärme und Arbeit ändern und damit ändert sich auch dessen Exergieinhalt. Da bei jedem Prozess Irreversibilitäten auftreten, ist die über die Systemgrenze übertragene Exergie nicht gleich der Exergiezunahme im System.

Die Exergiebilanz kann ausgehend von der Energie- und Entropiebilanz für eine Zustandsänderung von einem Zustand (1) zu einem Zustand (2) hergeleitet werden.

Energiebilanz: 
$$E_2 - E_1 = \int_1^2 \delta Q - W$$

Entropiebilanz: 
$$S_{erz} = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

T ist wie üblich die Temperatur an der Systemgrenze, wo die Wärme übertragen wird. Nach Multiplikation der Entropiebilanz mit T<sub>0</sub> und Subtraktion von der Energiebilanz erhält man

$$E_2 - E_1 - T_0(S_2 - S_1) = \int_1^2 \delta Q - T_0 \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - W - T_0 \cdot S_{erz}$$

Benützen wir die in Abschnitt 7.1.2 getroffene Definition für die Exergie, erhalten wir für die Exergiedifferenz zwischen den beiden Zuständen:

$$E_{x2} - E_{x1} = (E_2 - E_1) + p_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1)$$

Durch Kombination der letzten beiden Gleichungen erhält man schliesslich die Exergiebilanz für geschlossene Systeme:

$E_{x2} - E_{x1} = \underbrace{\int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta Q}_{\text{Exergietransfer durch Wärmeübertragung}} - \underbrace{[W - p_0(V_2 - V_1)]}_{\text{Exergietransfer durch Übertragung von Arbeit}} - \underbrace{T_0 \cdot S_{Erz}}_{\text{Exergieverlust durch Entropieerzeugung}}$			
Exergieänderung des Systems	Exergietransfer durch Wärmeübertragung	Exergietransfer durch Übertragung von Arbeit	Exergieverlust durch Entropieerzeugung

Exergie kann also durch Wärme oder Arbeit übertragen werden. Exergieverluste innerhalb des Systems sind mit der Entropieproduktion verbunden (Gouy-Stodola Theorem). Die Exergiebilanz stellt keine grundsätzlich neue Aussage dar. Sie ist eine direkte Folge der Anwendung des 1. und 2. Hauptsatzes (sowie der entsprechenden Definition der Exergie).

Aus der obigen Exergiebilanz zwischen zwei Zuständen kann direkt als deren zeitliche Ableitung eine Bilanz für Exergieströme hergeleitet werden:

$$\frac{dE_x}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i - \left[ \dot{W} - p_0 \frac{dV}{dt} \right] - T_0 \cdot \dot{S}_{Erz}$$

***Exergieverlust beim stationären Wärmeübergang***

Wärme fliesst nur beim Vorhandensein einer Temperaturdifferenz. Wird Wärme in einem Wärmetauscher (z.B. Dampferzeuger im Kraftwerk, Heizkörper für die Raumheizung) von einem Fluid auf ein anderes übertragen, wird dabei ein Temperaturabfall stattfinden, dabei geht Exergie verloren.

Die Situation ist schematisch in Fig. 7.4a dargestellt.

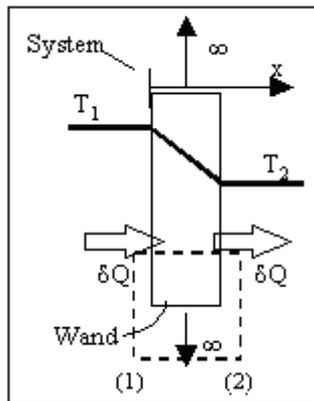


Fig. 7.4a Temperaturverlauf beim Wärmeübergang

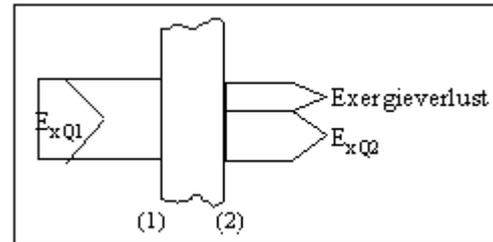


Fig. 7.4b Exergieströme beim Wärmeübergang

Die Wärme  $\delta Q$  am Eintritt und am Austritt der Wärmetauscherwand ist die selbe (Energieerhaltung). Die zugehörigen Exergien sind:

$$\text{Eintritt: } E_{x,Q1} = \delta Q \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \quad \text{Austritt: } E_{x,Q2} = \delta Q \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right)$$

Die Wärmemenge enthält als Exergie die Arbeit, die mittels des Carnotwirkungsgrades daraus erzeugt werden kann. Die Differenz zwischen eintretender und austretender Exergie ist der Exergieverlust in der Wand (siehe Fig. 7.4b).

$$E_{x,Q1} - E_{x,Q2} = T_0 \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \delta Q$$

Setzen wir  $T_2 = T_1 - \Delta T$  mit  $\Delta T \ll T_1$ , dann können wir den Exergieverlust schreiben als:

$$E_{x,Q1} - E_{x,Q2} = T_0 \frac{\Delta T}{T_1 \cdot (T_1 - \Delta T)} \delta Q \approx \frac{T_0 \cdot \Delta T}{T_1^2} \delta Q$$

Aus dieser zweiten Formulierung ist ersichtlich, dass der Exergieverlust um so kleiner ausfällt, je höher das Temperaturniveau bei der Wärmeübertragung ist.

**Abgeschlossene Systeme**

Bei abgeschlossenen Systemen wird weder Wärme noch Arbeit über die Systemgrenze übertragen ( $Q = W = 0$ ). Die Exergiebilanz reduziert sich damit auf:

$$(E_{x2} - E_{x1})_{abgeschl.} = -T_0 \cdot S_{erz} \leq 0$$

Es tritt ein Exergieverlust auf durch die innerhalb des Systems stattfindende Entropieerzeugung. Auch diese Gleichung drückt aus, dass die Arbeitsfähigkeit eines Systems bei irreversiblen Prozessen immer abnehmen muss.

**7.3 Exergiebilanz für offene Systeme**

Für die Herleitung der Exergiebilanz für offene Systeme betrachten wir ein System (Verallgemeinerung einer thermischen Maschine), wo einzelne Teilmassen  $dm_i$  über  $l$  verschiedene Öffnungen einströmen und über  $k$  Ausgänge wieder ausströmen. Das System ist über  $n$  Wärmetauscherflächen mit unterschiedlichen Wärmereservoirs verbunden, über die Wärmemengen  $\delta Q_i$  ausgetauscht werden. Gleichzeitig wird über die Umgebung (Index 0) Wärme und Arbeit ausgetauscht. (siehe Fig. 7.5)

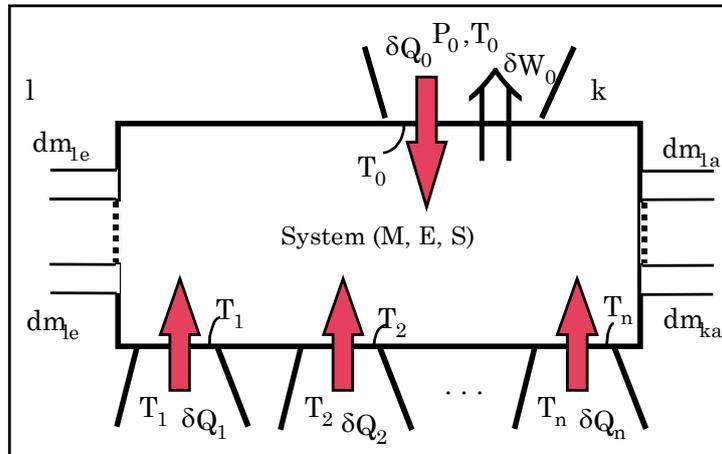


Fig. 7.5: Verallgemeinerte thermische Maschine

Die Energiebilanz für dieses System lautet:

$$dE_s = \sum_{i=1}^l (e_{ie} + p_{ie} v_{ie}) \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k (e_{ia} + p_{ia} v_{ia}) \cdot dm_{ia} - \delta W_0 + \delta Q_0 + \sum_{i=1}^n \delta Q_i$$

wobei für die spezifische Energie  $e$  gilt:  $e = u + ke + pe = u + \frac{w^2}{2} + g \cdot z$

$\delta W_0$  ist die übrige vom System an die Umgebung abgegebene Arbeit, d.h. Arbeit, die z.B. über eine Welle gelistet wird (ohne Ein- und Ausschlebearbeit für die Teilmassen).

Ebenfalls können wir die Entropiebilanz für dieses System aufstellen:

$$\delta S_{Erz} = -\sum_{i=1}^l (s_i \cdot dm_i)_e + \sum_{i=1}^k (s_i \cdot dm_i)_a - \frac{\delta Q_0}{T_0} - \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

Die Entropiebilanz kann nach  $\delta Q_0$  aufgelöst und das Resultat in die Energiebilanz eingesetzt werden. Daraus erhält man für die an die Umgebung geleistete Arbeit:

$$\delta W_0 = \sum_{i=1}^l (e_{ie} + p_{ie} \cdot v_{ie} - T_0 \cdot s_{ie}) \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k (e_{ia} + p_{ia} \cdot v_{ia} - T_0 \cdot s_{ia}) \cdot dm_{ia} - d(E - T_0 \cdot S) + \sum_{i=1}^n \delta Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) - T_0 \cdot \delta S_{Erz}$$

Im weiteren gehen wir analog vor, wie bei der Herleitung des Gouy-Stodola-Theorems. Die Arbeitsleistung  $\delta W_0$  soll maximiert werden, was wir erreichen wenn der Vorgang reversibel ist.

$$\delta W_{0,\max} = \delta W_{0,\text{rev}} \quad \rightarrow \quad \delta S_{Erz} = 0$$

Wenn wir bei dieser Optimierung alle Wärmemengen  $\delta Q_i$  ( $i = 1 \dots n$ ) konstant lassen, ist dies gleichbedeutend mit einer Variation der Wärmemenge  $\delta Q_0$ .

Die Energiebilanz für den reversiblen Fall lautet:

$$\delta W_{0,\text{rev}} = \sum_{i=1}^l (e_{ie} + p_{ie} \cdot v_{ie} - T_0 \cdot s_{ie}) \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k (e_{ia} + p_{ia} \cdot v_{ia} - T_0 \cdot s_{ia}) \cdot dm_{ia} - d(E - T_0 \cdot S) + \sum_{i=1}^n \delta Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)$$

Für die verlorene Arbeit finden wir analog dem früheren Resultat:

$$\delta W_{0,\text{Verlust}} = \delta W_{0,\text{rev}} - \delta W_0 = T_0 \cdot (\delta S_{Erz})$$

Das Gouy-Stodola Theorem gilt also auch für offene Systeme. Anstelle der Bilanzgleichung für eine endliche Arbeit, kann auch deren zeitliches Differential für die Leistung aufgestellt werden:

$$\dot{W}_{0,\text{rev}} = \sum_{i=1}^l (e_{ie} + p_{ie} \cdot v_{ie} - T_0 \cdot s_{ie}) \cdot \dot{m}_{ie} - \sum_{i=1}^k (e_{ia} + p_{ia} \cdot v_{ia} - T_0 \cdot s_{ia}) \cdot \dot{m}_{ia} - \frac{d}{dt}(E - T_0 \cdot S) + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)$$

Aus der Energiebilanz folgt direkt die Bilanz für die Exergie, wenn wir die früher getroffene Definition: „Exergie = maximal nutzbare Arbeit im reversiblen Fall“ berücksichtigen.

$$\delta E_x = \delta W_{0,rev,nutz} = \delta W_{0,rev} - p_0 \cdot dV$$

Verwenden wir die obige Gleichung für  $\delta W_{0,rev}$ , erhalten wir:

$$\begin{aligned} \delta W_{s_{rev},nutz} &= \sum_{i=1}^l (e_{ie} + p_{ie} \cdot v_{ie} - T_0 \cdot s_{ie}) \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k (e_{ia} + p_{ia} \cdot v_{ia} - T_0 \cdot s_{ia}) \cdot dm_{ia} - \\ &\quad - d(E - T_0 \cdot S + p_0 \cdot V) + \sum_{i=1}^n \delta Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \end{aligned}$$

Für die Energiet Terme gelten die folgenden Beziehungen:

$$e_y + p_y \cdot v_y = u_y + p_y \cdot v_y + ke_y + pe_y = h_y + \frac{1}{2} w_y^2 + g \cdot z_y$$

analog für alle Terme  $e_y = e_i$ ,  $E$ ,  $e_a$ . Damit erhalten wir für die Exergiebilanz:

$$\begin{aligned} \delta W_{0,rev,nutz} &= \underbrace{\sum_{i=1}^l \left( h_{ie} - T_0 \cdot s_{ie} + \frac{1}{2} w_{ie}^2 + g \cdot z_{ie} \right) \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k \left( h_{ia} - T_0 \cdot s_{ia} + \frac{1}{2} w_{ia}^2 + g \cdot z_{ia} \right) \cdot dm_{ia}}_{\text{Differenz zwischen ein- und ausströmender, an die Massenströme gebundene Exergie}} - \\ &\quad \underbrace{- d \left( U + p_0 \cdot V - T_0 \cdot S + \frac{1}{2} M \cdot w^2 + M \cdot g \cdot z \right)}_{\text{Änderung des Exergieinhaltes des Systems}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \delta Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)}_{\text{Exergieübertragung durch Wärmeströme}} \end{aligned}$$

Der an die Strömung gebundene Exergietransport wird in obiger Gleichung als Differenz zwischen ein- und ausströmender Exergie dargestellt. Die absolute spezifische Exergie eines strömenden Fluids wird als Differenz zum Gleichgewichtszustand mit der Umgebung (dead state mit  $p_0, V_0, T_0, KE_0 = PE_0 = 0$ ) formuliert.

$$\begin{aligned} e_{x,Strömung} &= \left( h - T_0 \cdot s + \frac{1}{2} \cdot w^2 + g \cdot z \right) - (h_0 - T_0 \cdot s_0) \\ &= (h - h_0) - T_0 (s - s_0) + \frac{1}{2} \cdot w^2 + g \cdot z \end{aligned}$$

Die gesamte Exergie einer strömenden Fluidmasse:  $E_{x,Strömung} = m \cdot e_{x,Strömung}$  wird dann:

$$E_{x,Strömung} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0) + \frac{1}{2} \cdot m \cdot w^2 + m \cdot g \cdot z$$

Diesen Ausdruck nennt man auch „Strömungsexergie“ (flow availability oder flow exergy).

Wenn wir nun in die Exergiebilanz für das System gemäss Fig. 7.5 mit Ausdrücken für den Absolutwert der ein- und auströmenden Exergie aufstellen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \delta W_{0,rev,nutz} = & \sum_{i=1}^l e_{x,i,str,e} \cdot dm_{ie} + \sum_{i=1}^l (h_0 - T_0 \cdot s_0) \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k e_{x,i,str,a} \cdot dm_{ia} - \sum_{i=1}^k (h_0 - T_0 \cdot s_0) \cdot dm_{ia} - \\ & - dE_x - (h_0 - T_0 \cdot s_0) \cdot dM + \sum_{i=1}^n \delta Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \end{aligned}$$

oder wenn wir alle Terme mit dem Referenzwert der Umgebung zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \delta W_{s_{rev,nutz}} = & \sum_{i=1}^l e_{x,str,ie} \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k e_{x,str,ia} \cdot dm_{ia} - dE_x + \sum_{i=1}^n \delta Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + \\ & + (h_0 - T_0 \cdot s_0) \cdot \underbrace{\left[ \sum_{i=1}^l dm_{ie} - \sum_{i=1}^k dm_{ia} - dM \right]}_{=0 \text{ wegen Massenerhaltung}} \end{aligned}$$

Wegen der Massenerhaltung müssen sich alle Terme mit den Referenzwerten zum Umgebungszustand (Enthalpie, Entropie) wegheben und somit vereinfacht sich der obige Ausdruck zu:

$$\delta W_{0,rev,nutz} = \sum_{i=1}^l e_{x,str,ie} \cdot dm_{ie} - \sum_{i=1}^k e_{x,str,ia} \cdot dm_{ia} - dE_x + \sum_{i=1}^n \delta Q_i \cdot \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right)$$

Wenn wir anstelle einer Bilanz für endliche Exergiebeträge eine Bilanz für Exergieströme durch ein offenes System aufstellen wollen, erhalten wir dies durch die zeitliche Ableitung der obigen Gleichung: (Division durch  $\Delta t$  und Grenzübergang  $\Delta t \rightarrow 0$ ).

**Exergiebilanz für das offene System:**

für reversiblen Prozess

$$\frac{dE_x}{dt} = \sum_{i=1}^l \dot{m}_{ie} \cdot e_{x, str, ie} - \sum_{i=1}^k \dot{m}_{ia} \cdot e_{x, str, ia} - \dot{W}_{0, rev, nutz} + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right)$$

Betrachten wir einen irreversiblen Prozess, müssen wir berücksichtigen, dass

$$\dot{W}_{0, nutz} = \dot{W}_{0, nutz, rev} - T_0 \cdot \dot{S}_{erz}$$

für einen irreversiblen Prozess

$$\frac{dE_x}{dt} = \sum_{i=1}^l \dot{m}_{ie} \cdot e_{x, str, ie} - \sum_{i=1}^k \dot{m}_{ia} e_{x, str, ia} - \dot{W}_{0, nutz} + \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) - T_0 \cdot \dot{S}_{erz}$$

**7.4 Der exergetische Wirkungsgrad (2<sup>nd</sup> Law Efficiency)**

Das Ziel dieses Abschnittes ist zu zeigen, wie das Exergiekonzept genutzt werden kann, um die Effizienz der Nutzung von Energiequellen zu beurteilen. In diesem Zusammenhang führen wir den exergetischen Wirkungsgrad ein.

Zuerst ein anschauliches Beispiel: Wenn wir hochwertige chemische Energie (in Form von Heizöl) in einer Ölfeuerung für die Raumheizung einsetzen, geschieht dies normalerweise mit einem hohen energetischen Wirkungsgrad (> 90 %), aber Exergie wird verschleudert, da Wärmeenergie bei einer Temperatur erzeugt wird, die nur wenig über der Umgebungstemperatur liegt. Die Effizienz wäre sehr viel besser, wenn wir mit einem Dieselgenerator Strom erzeugen und die Wärme im Abgas für die Raumheizung nutzen würden.

Die vollständige Analyse einer Heizung müsste an einem offenen System durchgeführt werden. Brennstoff und Verbrennungsluft werden der Brennkammer zugeführt und Abgase verlassen den Kamin. Der Hauptteil der erzeugten Wärme wird an das Kesselwasser übertragen und als Nutzwärme den zu beheizenden Räumen zugeführt. Der Heizkessel gibt zudem einen gewissen Verlustwärmestrom ab. Die im Brennstoff zugeführte Exergie bedarf einer gesonderten Betrachtung (siehe Thermodynamik II, Kapitel Verbrennung). Wir vereinfachen unsere Betrachtung deshalb und beschränken uns auf das geschlossene System des wasserführenden Teils der Heizung. (siehe Fig. 7.6)

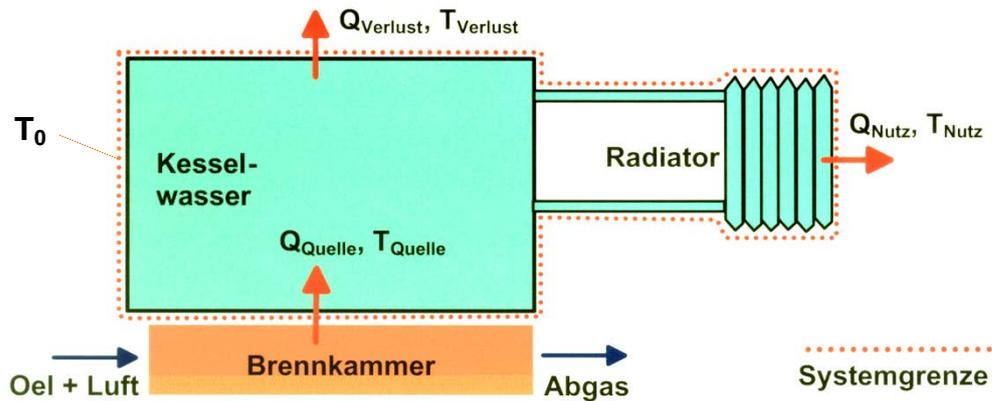


Fig. 7.6: zu betrachtendes System für die Exergieanalyse

Der erste Hauptsatz für das vereinfachte (geschlossene) System lautet:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}_Q - \dot{Q}_V - \dot{Q}_N - \underbrace{\dot{W}}_{=0} \quad \text{also bleibt} \quad \dot{Q}_Q = \dot{Q}_N + \dot{Q}_V$$

Für die vollständige Exergiebilanz erhalten wir:

$$\frac{dE}{dt} = \left(1 - \frac{T_0}{T_Q}\right) \dot{Q}_Q - \left(1 - \frac{T_0}{T_N}\right) \dot{Q}_N - \left(1 - \frac{T_0}{T_V}\right) \dot{Q}_V - \left[ \underbrace{\dot{W}}_{=0} - p_0 \frac{dV}{dt} \right] - T_0 \dot{S}_{\text{erz}}$$

Davon bleibt somit:

$$\underbrace{\left(1 - \frac{T_0}{T_Q}\right) \cdot \dot{Q}_Q}_{\text{zugeführte Exergie}} = \underbrace{\left(1 - \frac{T_0}{T_N}\right) \cdot \dot{Q}_N}_{\text{genutzte Exergie}} + \underbrace{\left(1 - \frac{T_0}{T_V}\right) \cdot \dot{Q}_V}_{\text{Exergieverluste}} + \underbrace{T_0 \cdot \dot{S}_{\text{erz}}}_{\substack{\text{Irreversibilitäten} \\ \text{Verluste} \\ \text{Heizung}}}$$

Die beiden abfliessenden Exergieströme N und V sind beide viel kleiner als der zugeführte Exergiestrom Q. Beim Wärmeübergang vom heissen Flammengas an das viel kältere Kesselwasser wird viel Entropie erzeugt, d.h. Exergie vernichtet.

Wir können nun den exergetischen Wirkungsgrad definieren als das Verhältnis:

$$\varepsilon = \frac{\text{genutzter Exergiestrom}}{\text{zugeführter Exergiestrom}} = \frac{\left(1 - T_0/T_N\right) \cdot \dot{Q}_N}{\left(1 - T_0/T_Q\right) \cdot \dot{Q}_Q}$$

Zur Unterscheidung betrachten wir den energetischen Wirkungsgrad, der in diesem Falle nahe bei 1 liegen kann:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_N}{\dot{Q}_Q}$$

Der energetische Wirkungsgrad bewertet die Nutzung der Energie in der Quantität, während dem der exergetische Wirkungsgrad die qualitative Nutzung bewertet. Das Verhältnis zwischen diesen beiden ist:

$$\frac{\epsilon}{\eta} = \frac{1 - T_0/T_N}{1 - T_0/T_Q}$$

Um einen guten exergetischen Wirkungsgrad zu erreichen ist es notwendig jeden Prozess möglichst einem reversiblen Prozess anzunähern. Für den vorliegenden Fall der Heizung wäre es also nötig, das Temperaturgefälle (Verbrennungsgase / Kesselwasser) im Heizkessel für eine Arbeitsleistung zu nutzen. Bei einem Wärmeaustausch sollte die Temperatur der Quelle  $T_Q$  nahe bei der Nutztemperatur  $T_N$  liegen. Fig. 7.7 zeigt den exergetischen Wirkungsgrad für einen typischen Fall der Verwendung von fossilen Brennstoffen ( $T_Q = 2200$  K) in Funktion der Nutztemperatur.

Diese Überlegungen führen zur Wärme/Kraft-Kopplung, die heute vielerorts praktiziert wird. Die konsequente Nutzung der Exergie in einem Energiesystem, wo auch hochwertige Energie benötigt wird, führt zu einer Reduktion des gesamten Energieverbrauchs (Nutzung von Abwärme für Prozesse mit niedrigem Exergiebedarf).

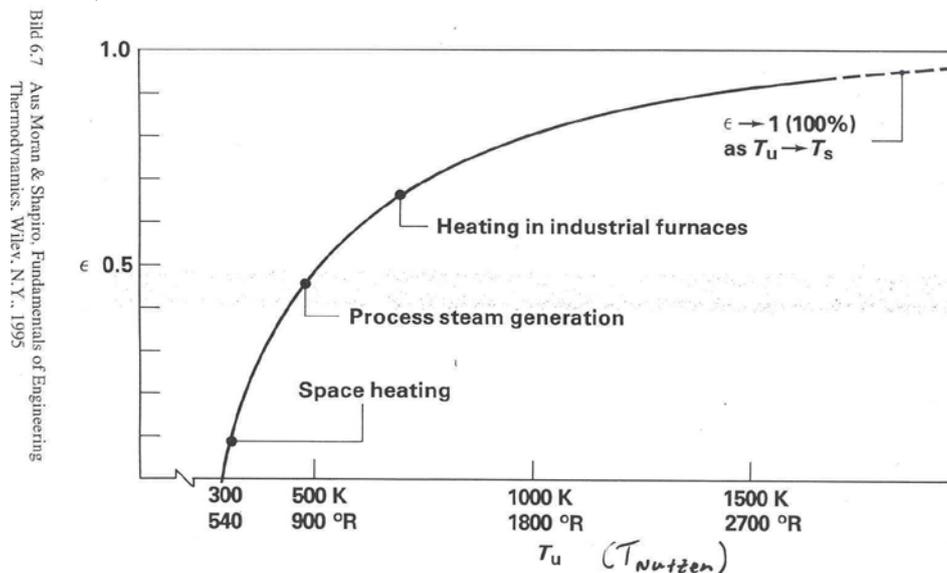


Fig. 7.7: Exergetischer Wirkungsgrad in Funktion der Nutztemperatur für einen typischen Fall bei der Anwendung fossiler Brennstoffe (mit Erlaubnis des Autors).

**Exergetischer Wirkungsgrad für ein offenes System mit Arbeitsleistung:**

Ein solches System wird z.B. durch eine Turbine realisiert. Die Exergiebilanz für diesen Prozess lautet: (1 = Eingang, 2 = Ausgang)

$$\frac{dE_x}{dt} = \dot{m}(e_{x1, str} - e_{x2, str}) + \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)}_0 - \dot{W}_{0, nutz} - T_0 \dot{S}_{Erz}$$

Wenn wir annehmen, dass der Prozess stationär ist und keine Wärmeverluste durch das Turbinengehäuse auftreten, reduziert sich die Exergiebilanz zu:

$$\dot{m} \cdot (e_{x1, str} - e_{x2, str}) = \dot{W}_{0, nutz} + T_0 \cdot \dot{S}_{erz}$$

und damit kann der exergetische Wirkungsgrad geschrieben werden als:

$$\varepsilon = \frac{\overbrace{\dot{W}_{0, nutz}}^{\text{genutzte Exergie}}}{\underbrace{\dot{m} \cdot (e_{x1, str} - e_{x2, str})}_{\text{zugeführte Exergie}}} = \frac{\dot{W}_{0, nutz}}{\dot{W}_{0, nutz} + T_0 \cdot \dot{S}_{erz}} = \frac{1}{1 + \left[ (T_0 \cdot \dot{S}_{erz}) / \dot{W}_{0, nutz} \right]}$$

Wird zum Beispiel noch Abwärme der Turbine für Heizzwecke bei einer Temperatur TA benutzt, muss dies in der Bilanz der genutzten Exergie berücksichtigt werden.

$$\dot{m} \cdot (e_{x1, str} - e_{x2, str}) = \underbrace{\dot{W}_{0, nutz} + \dot{Q}_A \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_A}\right)}_{\dot{E}_{x, nutz}} + T_0 \cdot \dot{S}_{erz}$$

Der exergetische Wirkungsgrad schreibt sich dann verallgemeinert:

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}_{x, nutz}}{\dot{m} \cdot (e_{x1, str} - e_{x2, str})} = \frac{\dot{E}_{x, nutz}}{\dot{E}_{x, nutz} + T_0 \cdot \dot{S}_{erz}}$$

Allgemein ist es sinnvoll, den exergetischen Wirkungsgrad von allen in der Energietechnik auftretenden Komponenten zu untersuchen (wie z.B. Kompressoren, Düsen, Wärmetauscher etc.).

## Kapitel 8: Thermodynamische Beziehungen für einfache kompressible Substanzen (reale Gase und Dämpfe)

Einige thermodynamische Grössen wie Druck, Temperatur, spezifisches Volumen etc. sind durch entsprechende Experimente leicht messbar. Die Werte der thermodynamischen Potentiale hingegen wie z.B.  $u$ ,  $h$  und  $s$  sind durch Messungen nicht direkt bestimmbar. Diese Werte, die wir normalerweise aus Tabellen oder Graphiken beziehen, müssen mit Hilfe messbarer Grössen und entsprechenden Beziehungen rechnerisch ermittelt werden. In diesem Kapitel werden solche Beziehungen explizit dargestellt und diskutiert.

### 8.1 Thermodynamische Differentiale

Wie früher diskutiert (siehe Kapitel 3) genügen zwei unabhängige intensive Zustandsgrössen, um den thermodynamischen Zustand eines Systems zu bestimmen. Alle übrigen Zustandsgrössen können als Funktionen dieser zwei unabhängigen Variablen ausgedrückt werden.

Vollständige Differentiale von Zustandsgrössen sind exakte Differentiale; dies im Gegensatz zu den differentialen von „Nicht-Zustandsgrössen“ wie Wärme oder Arbeit, die keine exakten Differentiale darstellen.

Im folgenden sollen die mathematischen Eigenschaften der Differentiale von Funktionen zweier Variablen kurz zusammengefasst werden.

#### 8.1.1 Mathematische Grundregeln

Das vollständige exakte Differential ist definiert als:

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

Setzen wir für die partiellen Differentiale die Funktionen  $M$  und  $N$  ein:

wobei

$$M(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad N(x, y) = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

erhalten wir:

$$dz = M \cdot dx + N \cdot dy$$

Wenn die Funktionen M und N stetige partielle Ableitungen 1. Ordnung bezüglich beider Variablen besitzen, ist für die gemischte Ableitung zweiter Ordnung die Reihenfolge der Differentiation vertauschbar:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

was gleichbedeutend ist mit:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Umgekehrt, wenn die obigen Gleichungen erfüllt sind, ist dies ein Beweis, dass die Differentiale exakt sind. Im Sinne der Thermodynamik ist dann die Funktion z(x,y) eine Zustandsfunktion.

Im Folgenden sind noch zwei weitere wichtige Beziehungen zwischen partiellen Differentialen aufgelistet. Sie finden in späteren Abschnitten in diesem Kapitel Anwendung.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z &= 1 \\ \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &= -1 \end{aligned}$$

Für die Herleitung betrachten wir das System der drei Grössen x,y,z, wovon zwei als unabhängige Variablen betrachtet werden können. Wir wählen die beiden Darstellungen:

$$x = x(y, z) \quad \text{und} \quad y = y(x, z)$$

Die vollständigen Differentiale dieser beiden Funktionen sind:

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

Aus den beiden obigen Gleichungen eliminieren wir dy:

$$\left[ 1 - \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] \cdot dx = \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] \cdot dz$$

Wir können nun differentielle Veränderungen betrachten, bei denen entweder  $dx$  oder  $dz = 0$  ist. Das bedeutet, dass die beiden Koeffizienten (Ausdrücke in den eckigen Klammern) von  $dx$  und  $dz = 0$  sein müssen. Die oben genannten Beziehungen folgen dann direkt aus dieser Bedingung.

### 8.1.2 Anwendung auf die Zustandsgleichung

Eine thermodynamische Zustandsgleichung  $p = p(v, T)$  ist ein typisches Beispiel für eine Funktion mit zwei unabhängigen Variablen. Ihr vollständiges Differential lautet:

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

Beziehen wir uns auf die üblichen graphischen Darstellungen, erhalten die partiellen Ableitungen die folgenden Bedeutungen:

$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  Steigung einer Isochoren in einem p-T Diagramm

$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$  Steigung einer Isothermen in einem p-v Phasendiagramm

Fig. 8.2 illustriert diese Ueberlegungen. Dabei sollen wir uns daran erinnern, dass sowohl das p-T als auch das p-v-Diagramm Projektionen der dreidimensionalen p-v-T-Fläche auf die p-T resp. die p-v-Ebene darstellen.

Fig.8.2a zeigt das p-v-Diagramm. Darin ist ersichtlich, dass die Isothermen überall im Einphasengebiet eine negative Steigung aufweisen:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0 \quad (\text{im Einphasengebiet})$$

Eine Ausnahme gilt für den kritischen Punkt, wo

$$\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]_{kp} = 0$$

Für Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes durchqueren die Isothermen das Zweiphasengebiet bei konstantem Druck. Es gilt dort:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{und} \quad p = p_{\text{Sat}}(T)$$

Fig. 8.2b zeigt das zugehörige p-T-Diagramm. Die Steigung der Isochoren ist überall positiv und deren Krümmung relativ klein.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v > 0$$

Entlang der Phasenänderungslinie ist der Druck vom Volumen unabhängig. Die Temperatur ist die einzige unabhängige Variable. Im p-T-Diagramm fallen deshalb im Zweiphasengebiet alle Isochoren zusammen. Deshalb ist auch die Steigung der Isochoren im Zweiphasengebiet unabhängig vom Volumen und entspricht der Steigung der Sättigungs-Dampfdruckkurve.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{Sat}}$$

Bild 7.1  
Aus Moran & Shapiro, Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Wiley, N.Y., 1996

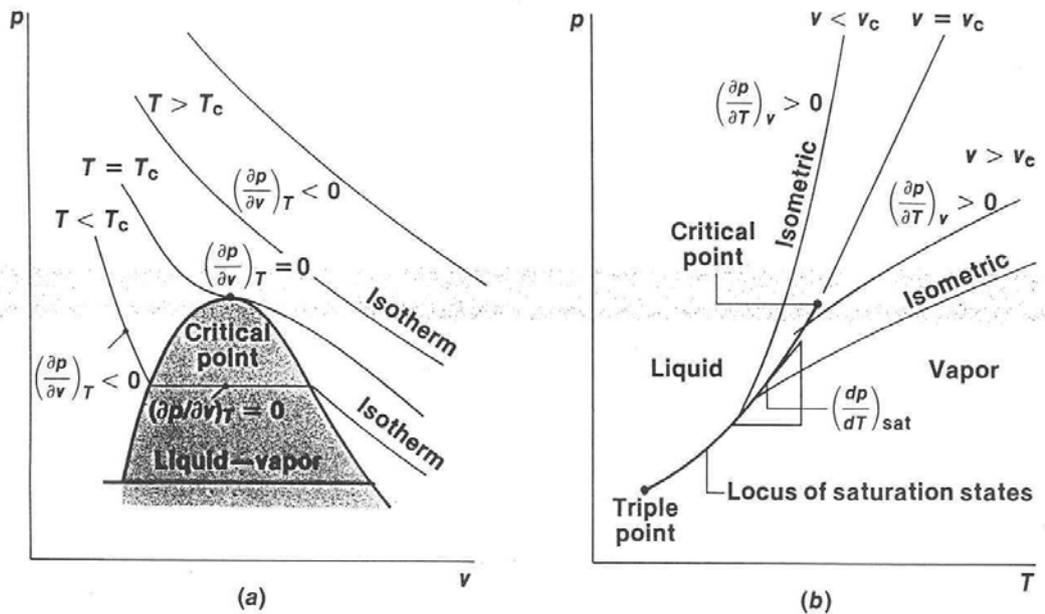


Fig. 8.2: Ableitungen der Isothermen im p-v und der Isochoren im p-T-Diagramm. Kopiert mit Erlaubnis des Autors

## 8.2 Die Maxwell'schen Gleichungen

In diesem Abschnitt werden wir Ausdrücke herleiten, die unter dem Namen Maxwell'sche Beziehungen bekannt sind. Ferner werden wir auch den Begriff der fundamentalen thermodynamischen Funktion (genannt auch thermodynamisches Potential) einführen.

Zuerst beschäftigen wir uns mit den sogenannten **exakten Hauptdifferentialen**. Zwei solcher Differentiale haben wir bereits als die sog. T.ds-Gleichungen eingeführt:

$$du = T \cdot ds - p \cdot dv \quad (8.2.1)$$

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dp \quad (8.2.2)$$

Des weiteren führen wir zwei neue Funktionen ein:  
Die **spezifische Gibb'sche Funktion** (auch **freie Enthalpie** genannt):

$$\boxed{g = h - T \cdot s} \quad (\text{Definition}) \quad (8.2.3)$$

Die **spezifische Helmholtz'sche Funktion** (auch **freie Energie** genannt):

$$\boxed{\psi = u - T \cdot s} \quad (\text{Definition}) \quad (8.2.4)$$

**Anmerkung:** die Gibb'sche Funktion (resp. freie Enthalpie) spielt eine wichtige Rolle in der chemischen Thermodynamik. Sie beschreibt den nutzbaren Anteil der chemischen Enthalpie z.B. in einem Verbrennungsprozess oder bei der Wasserstoff-Oxydation in einer Brennstoffzelle.

Da sich die neu definierten Funktionen aus thermodynamischen Zustandsfunktionen zusammensetzen, sind auch sie selbst wieder Zustandsfunktionen. Ihre Einheiten sind wie diejenigen von  $u$  und  $h$  **Einheiten der spezifischen Energie J/kg**.

Aus den neu definierten Funktionen können wir nun die entsprechenden exakten Differentiale bilden:

$$d\psi = du - T \cdot ds - s \cdot dT$$

und unter Verwendung von (8.2.1) erhalten wir:

$$\boxed{d\psi = -p \cdot dv - s \cdot dT} \quad (8.2.5)$$

Analog verfahren wir für die Gibb'sche Funktion:

$$dg = dh - T \cdot ds - s \cdot dT$$

und unter Verwendung von (8.2.2)

$$\boxed{dg = v \cdot dp - s \cdot dT} \quad (8.2.6)$$

Die vier Differentialgleichungen (8.2.1, 8.2.2, 8.2.5, 8.2.6) bilden die Basis für eine grosse Anzahl wichtiger Beziehungen zwischen thermodynamischen Zustandsfunktionen. Jede von Ihnen stellt ein exaktes Differential dar. Diesen Differentialen liegen die folgenden Zustandsfunktionen zugrunde:  $u(s,v)$ ,  $h(s,p)$ ,  $\psi(v,T)$  und  $g(T,p)$ .

Nutzen wir zuerst die Darstellung  $u(s,v)$ . Das vollständige Differential lautet:

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

Durch den Vergleich mit (8.2.1) erhalten wir den direkten Bezug zu den fundamentalen Grössen  $T$  und  $p$ :

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

Aehnlich können wir mit  $h = h(s,p)$  verfahren. Das vollständige Differential lautet:

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_s dp$$

Ueber den Vergleich mit (8.2.2) erhalten wir Beziehungen zu  $T$  und  $v$ :

$$T = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p, \quad v = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_s$$

Analog können wir mit den Funktionen  $\psi(v,T)$  und  $g(T,p)$  verfahren. Das liefert die Beziehungen:

$$-p = \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_T, \quad -s = \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_v$$

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

Da alle vier oben eingeführten Differentiale exakt sind, können wir die Regel anwenden, dass die gemischten partiellen Ableitungen 2. Ordnung einander gleich sind.

Übertragen wir die allgemeine Darstellung  $dz = M \cdot dx + N \cdot dy$  auf (8.2.1) übernimmt T die Rolle von M und  $-p$  die Rolle von N, deshalb:

$$\boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v} \quad (8.2.7)$$

Analog erhalten wir aus (8.3.2) mit  $T \rightarrow M$  und  $v \rightarrow N$ :

$$\boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left( \frac{\partial v}{\partial s} \right)_p} \quad (8.2.8)$$

Gleichermassen erhalten wir aus den Gleichungen (8.2.5) und (8.2.6) die folgenden Ausdrücke:

$$\boxed{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T} \quad (8.2.9)$$

$$\boxed{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T} \quad (8.2.10)$$

Die vier Beziehungen (8.2.7) bis (8.2.10) nennt man die Maxwell'schen Beziehungen. Die spezielle Bedeutung der Maxwell-Gleichungen liegt darin, dass auf der linken Seite nur partielle Ableitungen zwischen den Grössen (p,v,T) vorkommen, Grössen die also durch Messungen direkt bestimmt werden können und die über die p-V-T-Beziehung zugänglich sind. Die Maxwell'schen Gleichungen stellen Beziehungen her zu partiellen Ableitungen, in denen die Entropie vorkommt, also einer Grösse, die nicht direkt messbar ist.

Weiter oben sind für jede der Grössen  $T$ ,  $p$ ,  $v$  und  $s$  je zwei Beziehungen angegeben. Wenn wir die entsprechenden rechten Seiten dieser Beziehungen gleich setzen erhalten wir vier zusätzliche Gleichungen mit partiellen Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \quad (8.2.11)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T \quad (8.2.12)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad (8.2.13)$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad (8.2.14)$$

Alle in diesem Abschnitt gemachten Herleitungen basieren auf den T.ds-Gleichungen (8.2.1) und (8.2.2), deren Bedeutung damit dokumentiert wird.

### 8.3 Die thermodynamischen Potentiale und ihre Bedeutung

In diesem Abschnitt wollen wir den Begriff der fundamentalen thermodynamischen Funktion, auch thermodynamisches Potential genannt, erläutern.

Eine fundamentale Funktion liefert eine vollständige Beschreibung eines thermodynamischen Zustandes. Der Begriff „thermodynamisches Potential“ wird in Analogie zur potentiellen Energie verwendet, welche durch die Physik für konservative Kraftfelder (z.B. Masse im Gravitationsfeld, elektrische Ladung im elektrostatischen Feld) definiert wurde. Eine Potentialfunktion ist eine Funktion, deren Energiewert durch den Zustand allein festgelegt ist und nicht vom Weg abhängt, wie dieser erreicht wurde.

Wir haben bisher vier solche thermodynamischen Potentiale definiert, welche alle eine bestimmte Energieform beschreiben und durch zwei unabhängige Variablen bestimmt sind.

$$u = u(s, v)$$

$$h = h(s, p)$$

$$\psi = \psi(T, v)$$

$$g = g(T, p)$$

Im Prinzip können alle interessierenden thermodynamischen Grössen aus einer der fundamentalen Funktionen hergeleitet werden.

Betrachten wir als Beispiel die Helmholtz'sche Funktion  $\Psi(T, v)$ , welche durch die unabhängigen Variablen  $T$  und  $v$  festgelegt wird. Druck und spezifische Entropie erhält man durch die früher dargestellten partiellen Ableitungen:

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

Aus der Definition von  $\Psi$  folgt dann:

$$\psi = u - T \cdot s \quad \rightarrow \quad u = \psi + T \cdot s$$

Ist  $\Psi$  bestimmt, ist somit auch  $u$  festgelegt. Daraus folgen dann weitere Grössen wie  $c_v$  und  $h$ :

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad h = u + p \cdot v \quad g = h - T \cdot s$$

Ähnlich könnte man vorgehen, indem man mit der Gibb'schen Funktion  $g(T,p)$  beginnt, die durch die unabhängigen Variablen  $T$  und  $p$  festgelegt ist. Dasselbe gilt auch für die Funktionen  $u(s,v)$  und  $h(s,p)$ .

Im weiteren wollen wir das mathematische Prinzip untersuchen, nach dem die fundamentalen thermodynamischen Funktionen (fundamentale thermodynamische Potentiale) konstruiert sind. Jedes der oben diskutierten Potentiale ist eine spezifische Darstellung der Energiefunktion, wobei eine oder mehrere extensive Variablen durch andere intensive Variablen ersetzt wurden.

Diese Untersuchung führt uns zu einem tieferen Verständnis über die gegenseitige Verknüpfung dieser Potentiale. Im folgenden wird gezeigt, dass die verschiedenen Potentiale durch sogenannte „**Legendre-Transformationen**“ ineinander übergeführt werden können.

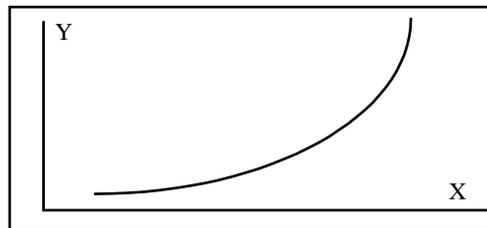


Fig. 8.3: Einfache Funktion

Zur Herleitung des Prinzips der Legendre-Transformation betrachten wir eine einfache Funktion mit nur einer Variablen (siehe Fig. 8.3):

$$Y = Y(x)$$

In jedem Punkt dieser Kurve ist eine Steigung definiert:

$$K(x) = \frac{dY}{dx}$$

Die Legendre-Transformation besteht nun darin, dass anstelle der Variablen  $x$  die Ableitung der Funktion  $K(x)$  als neue unabhängige Variable eingeführt wird. Wir kombinieren also die beiden Funktionen:

$$Y = Y(x) \quad \text{und} \quad K = \frac{dY}{dx}$$

zu einer neuen Darstellung  $Y = Y(K)$

Die Zuordnung des Funktionswertes Y zur Variablen K beinhaltet dann implizit folgenden Integrationsprozess:

$$dY = K(x') \cdot dx' \quad \rightarrow \quad Y(x) = \int_0^x K(x') \cdot dx' + C$$

Daraus ist ersichtlich, dass bei der Einführung der Ableitung als neue Variable Information verloren gegangen ist, nämlich der Wert der Integrationskonstanten C, welche nun bei der Rückintegration beliebig eingeführt werden kann. Fig.8.4 zeigt, dass Y(K) eine ganze Kurvenschar darstellt, welche durch eine beliebige Verschiebung der ursprünglichen Funktion in vertikaler Richtung zustande kommt.

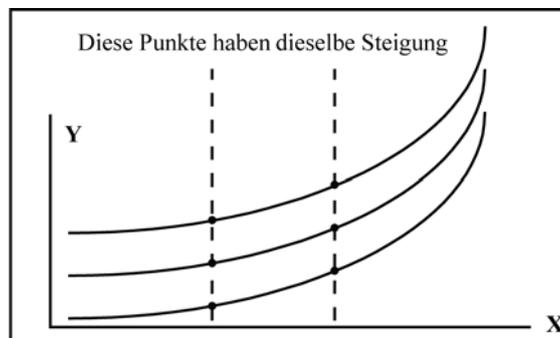


Fig. 8.4: Kurvenschar Y(x), basierend auf der Funktion Y(K)

Damit die Funktion Y(K) eindeutig bestimmt ist, benötigen wir eine zusätzliche Information. Um dieses Problem zu lösen, greifen wir auf den Dualismus von „Punktgeometrie“ und „Liniengeometrie“ zurück, wie er von Pluecker beschrieben wird. Demnach kann jede beliebige Kurve dargestellt werden durch eine unendliche Schar von Geraden, welche die Kurve in jedem Punkt tangential berühren. (siehe Fig. 8.5)

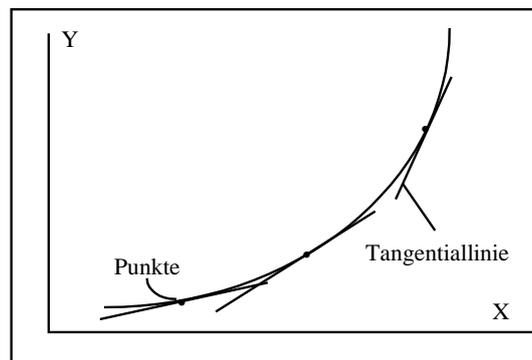


Fig. 8.5 Darstellung einer Kurve durch ihre Tangentenschar

Jede dieser Tangenten kann nun z.B. eindeutig definiert werden durch deren Schnittpunkt mit der y-Achse und ihre Steigung K.

Wir definieren nun eine neue Funktion  $\Phi(K)$ , welche diesen Schnittpunkt mit der y-Achse beschreibt. Sie liefert die zusätzliche Information, welche den Absolutwert der Funktion  $Y(x)$  eindeutig festlegt. Die neu definierte Funktion  $\Phi(K)$  enthält also wieder die gesamte Information.

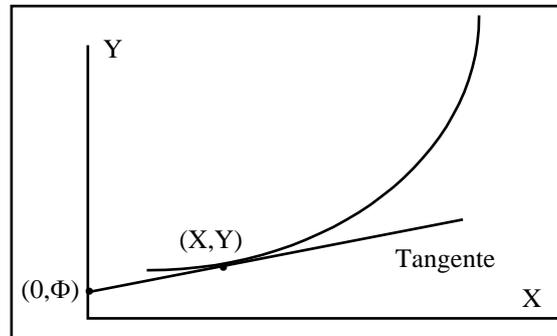


Fig. 8.6: Prinzip der Definition der Funktion  $\Phi(K)$

Das Prinzip dieses Vorgehens ist in Fig. 8.6 illustriert. Die Tangente durch den Punkt  $(X, Y)$  besitzt eine Steigung  $K$  und hat den Schnittpunkt  $\Phi(K)$  mit der y-Achse. Einfache geometrische Überlegungen ergeben dann die folgenden Beziehungen:

$$K = \frac{Y - \Phi}{X - 0} \quad \text{oder} \quad \boxed{\Phi = Y - K \cdot X}$$

Wir haben jetzt also die folgenden drei Beziehungen zur Verfügung:

$$Y = Y(X)$$

$$K = \frac{dY}{dX}$$

$$\Phi = Y - K \cdot X$$

Die Funktion  $Y(X)$  und deren Ableitung sind natürlich ursprünglich definiert. Mit Hilfe von diesem Gleichungssystem können wir jetzt  $X$  und  $Y$  eliminieren und erhalten die neue Funktion  $\Phi(K)$ , welche die gleiche vollständige Information enthält, wie die ursprüngliche Funktion  $Y(X)$ .  **$\Phi(K)$  ist die Legendre'sche Transformation der Funktion  $Y(X)$ .**

Wir können nun zeigen, dass die thermodynamischen Potentiale  $h(s, p)$ ,  $g(T, p)$  und  $\Psi(T, v)$  nichts anderes sind als verschiedene Legendre'sche Transformationen der inneren Energie  $u(s, v)$ .

**a) Spezifische Enthalpie**

$$Y = u(s, v)$$

$$x = v$$

$$K = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$$

$$\Phi(K) = Y - K \cdot X = u - (-p) \cdot v = u + p \cdot v = h$$

u und v können eliminiert werden und wir erhalten h(s,p)

**b) Helmholtz-Potential oder freie Energie**

$$Y = u(s, v)$$

$$x = s$$

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

$$\Phi(K) = Y - K \cdot X = u - (T) \cdot s = \Psi$$

In diesem Fall können wir u und s eliminieren und erhalten  $\Psi(T, v)$

**c) Gibb'sche Funktion oder freie Enthalpie**

In diesem Fall ersetzen wir die beiden unabhängigen Variablen s und v gleichzeitig durch die entsprechenden Ableitungen. Das analoge Vorgehen liefert uns:

$$Y = u(s, v)$$

$$x_1 = s$$

$$K_1 = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T$$

$$x_2 = v$$

$$K_2 = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$$

$$\Phi(K) = Y - K_1 \cdot X - K_2 \cdot X = u - (T) \cdot s - (-p) \cdot v = h - T \cdot s = g$$

Nach der Elimination von u, s und v erhalten wir g(T,p)

Welche dieser hier angegebenen Formen der Energiefunktion schliesslich am sinnvollsten verwendet wird, hängt von der Art der vorhandenen Daten ab aber auch von der Art des betrachteten Prozesses (z.B. Verwendung von g für Verbrennungsprozesse).

## 8.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

In diesem Abschnitt wollen wir Prozesse *mit Phasenänderungen* untersuchen und dabei Beziehungen für die Änderung der spezifischen Enthalpie, inneren Energie und Entropie herleiten. Insbesondere werden wir die Clapeyron-Gleichung herleiten, welche eine Beziehung herstellt zwischen der Enthalpieänderung bei einem Phasenübergang und den p-v-T-Daten. Diese Beziehung kann schliesslich für alle isothermen Phasenänderungen (Verdampfen, Schmelzen, Sublimation) angewendet werden. Allgemein zeigt dieser Abschnitt, wie man Werte für  $\Delta s$ ,  $\Delta u$  und  $\Delta h$  für Phasenübergänge aus p-v-T-Daten (Tabellen) ermitteln kann.

Die Entropieänderung kann über die die Maxwellsche Gleichung (8.2.9) aus p-v-T-Daten ermittelt werden:

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

Bei einem Phasenübergang bei konstanter Temperatur ist der Druck vom Volumen unabhängig. Die Ableitung des Druckes nach der Temperatur bezieht sich deshalb auf einen beliebigen Punkt im Zweiphasengebiet (d.h. sie ist für den ganzen isothermen Phasenübergang konstant):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{d p}{d T}\right)_{\text{SaeT}}$$

Die obige Maxwellgleichung schreibt sich deshalb für das Zweiphasengebiet:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{d p}{d T}\right)_{\text{SaeT}}$$

Wegen der Konstanz von Druck und Temperatur werden die partiellen zu vollständigen Differentialen und die obige Gleichung kann umgeschrieben werden zu:

$$ds = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{SaeT}} \cdot dv$$

Die Integration dieser Gleichung zwischen den beiden Phasengrenzen ergibt:

$$s_g - s_f = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{SaeT}} (v_g - v_f)$$

Durch die zweite T.ds-Gleichung kann nun eine Beziehung zwischen der Entropiedifferenz und der Enthalpiedifferenz hergestellt werden:

$$dh = T \cdot ds + \underbrace{v \cdot dp}_{=0}$$

wobei der zweite Term wegen dem konstanten Druck wegfällt: Die Integration zwischen den Phasengrenzen bei konstanter Temperatur ergibt:

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T}$$

Wenn wir dieses Resultat in der obigen Beziehung  $s(v)$  einsetzen, erhalten wir die **Clapeyron-Gleichung**:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{Satt}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)}$$

Den gemachten Voraussetzungen nach ist diese Gleichung nicht nur für den Phasenübergang flüssig (f) → gasförmig (g) gültig, sondern für jeden beliebigen isothermen/isobaren Phasenübergang wie auch Schmelzen oder Sublimation. Wir schreiben deshalb verallgemeinert für einen Prozess zwischen zwei beliebigen Phasengrenzen ‘ und ‘:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{Satt}} = \frac{h'' - h'}{T(v'' - v')}$$

$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{Satt}}$  ist die Steigung der entsprechenden Sättigungskurve (im p-T-

Diagramm). Diese Steigung ist gewöhnlich positiv. Es gibt aber auch Ausnahmen, wie z.B. Eis (und einige andere Substanzen), dessen spezifisches Volumen beim Schmelzen bekanntlich abnimmt:

$$\text{Eis:} \quad h'' - h' > 0, \quad v'' - v' < 0$$

Nachdem wir nun eine Beziehung zwischen der Enthalpieänderung und p-v-T-Daten hergestellt haben kann auch die entsprechende Änderung der inneren Energie für den Phasenübergang bestimmt werden aus der Definition: ( $h = u + p$ )

$$u_g - u_f = h_g - h_f - p(v_g - v_f)$$

Im folgenden betrachten wir noch eine Näherungsform der Clapeyron-Gleichung, welche bei den folgenden Annahmen gültig ist: Das Flüssigvolumen ist

gegenüber der Dampfphase vernachlässigbar und für die Dampfphase gilt die Zustandsgleichung für ideale Gase, d.h.

$$v_f \ll v_g \qquad v_g = \frac{RT}{p}$$

Damit kann in der Clapeyron-Gleichung das Volumen  $v_f$  weggelassen werden und  $v_g$  ersetzt man durch die ideale Gasgleichung. Als Resultat erhält man die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{Saet}} = \frac{h_g - h_f}{R \cdot T^2 / p}$$

Nach Multiplikation mit  $1/p$  kann diese Gleichung umgeschrieben werden zu:

$$\boxed{\left( \frac{d(\ln p)}{dT} \right)_{\text{Saet}} = \frac{h_g - h_f}{R \cdot T^2}}$$

Die Integration der obigen Gleichung ergibt die Dampfdruckkurve basierend auf der Verdampfungsenthalpie und einem Referenzpunkt (Integrationskonstante) für den Druck

$p_{D,0} = p_D(T_0)$ :

$$\boxed{p_D(T) = p_{D,0} \cdot e^{-\frac{h_g - h_f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}}$$

Es ist zu beachten, dass diese Gleichung aufgrund der getroffenen Annahmen nur noch für Verdampfungsvorgänge gültig ist.

## 8.5 Beziehungen für einphasige Bereiche

Die Clapeyron-Gleichung liefert uns Beziehungen für  $\Delta s$ ,  $\Delta u$  und  $\Delta h$  bei Phasenübergängen. In diesem Abschnitt werden wir die entsprechenden Beziehungen für den **einphasigen Bereich** herleiten.

Als Grundlage dazu benötigen wir neben den p-v-T-Daten (die wir aus Tabellen oder Diagrammen beziehen) zusätzliche Werte für  $c_p$  oder  $c_v$ . Da im einphasigen Gebiet Isobaren und Isothermen nicht mehr zusammenfallen, müssen jeweils zwei Zustandsgrößen in die Beschreibung miteinbezogen werden. Zweckmässige Paare von Zustandsgrößen sind entweder (T,v) oder (T,p). Im folgenden werden beide Varianten angewendet.

***T und v als unabhängige Variablen***

Beginnen wir mit der Entropie  $s = s(v, T)$  und bilden das vollständige Differential:

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (8.5.1)$$

Die zweite partielle Ableitung kann durch die Maxwell'sche Gleichung ersetzt werden:

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

und erhalten somit:

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (8.5.2)$$

Ebenso stellen wir das vollständige Differential für die innere Energie  $u = u(T, v)$  auf:

$$du = \underbrace{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}_{=c_v} dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (8.5.3)$$

Die erste partielle Ableitung kann durch die spezifische Wärme (Definition) ersetzt werden:

$$du = c_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (8.5.4)$$

Im weiteren können wir das Differential  $du$  (linke Seite von 8.5.4) durch die T·ds-Gleichung ersetzen:

$$du = T \cdot ds - p \cdot dv \quad (8.5.5)$$

Kombinieren wir die rechte Seite von (8.5.4) mit der rechten Seite von (8.5.5) und ersetzen gleichzeitig  $ds$  gemäss (8.5.2) erhalten wir:

$$\left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv = \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v - c_v \right] dT \quad (8.5.6)$$

T und v sind die beiden unabhängigen Variablen. Wir können nun Prozesse anschauen bei denen  $v = \text{konst}$ ,  $dv = 0$  und  $dT \neq 0$  oder aber  $T = \text{konst}$ ,  $dT = 0$  und  $dv \neq 0$  ist. Aus dieser Überlegung folgt, dass die beiden Faktoren vor  $dv$  und  $dT$  jeweils für sich 0 sein müssen:

$$dv=0 \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad (8.5.7)$$

$$dT=0 \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (8.5.8)$$

Die Kombination von (8.5.2) mit (8.5.7) ergibt für  $ds$ :

$$\boxed{ds = \frac{c_v}{T} \cdot dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv} \quad (8.5.9)$$

Analog erhalten wir für  $du$  durch Kombination von (8.5.4) mit (8.5.8)

$$\boxed{du = c_v \cdot dT + \left( T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) \cdot dv} \quad (8.5.10)$$

Die beiden Differentiale  $ds$  und  $du$  in den Gleichungen (8.5.9) und (8.5.10) sind hier allein durch die Variablen  $p$ ,  $v$ ,  $T$  und  $c_v$  ausgedrückt. Die darin enthaltenen partiellen Ableitungen können analytisch berechnet werden, wenn eine entsprechende  $p$ - $v$ - $T$ -Beziehung (z.B. ideale Gasgleichung, Van der Waals-Gleichung etc.) benutzt wird.

Sind die entsprechenden analytischen Funktionen vorhanden, können auch die endlichen Änderungen  $\Delta s$  und  $\Delta u$  berechnet werden, die einer Differenz zwischen zwei Zuständen 1 und 2 entsprechen. Wir erhalten diese Änderungen durch die Integration der Gleichungen (8.5.9) und (8.5.10):

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v}{T} dT + \int_1^2 T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (8.5.11)$$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v dT + \int_1^2 \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (8.5.12)$$

Wie diese Integration von 1 nach 2 zu verstehen ist, wollen wir am Beispiel der Gleichung (8.5.12) genauer untersuchen. Da  $u$  eine Zustandsfunktion ist, kann die Differenz  $u_2 - u_1$  über einen beliebigen Integrationsweg berechnet werden. Definitionsgemäss ist  $c_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, d.h. wir müssen die Integration der Temperaturänderung entlang einer Isochoren ausführen. Wir wählen deshalb einen Integrationsweg 1-x-y-2 gemäss Fig. 8.7.

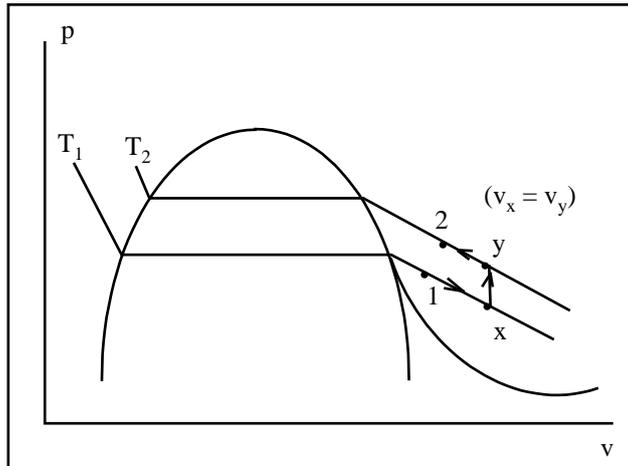


Fig. 8.7: Integrationsweg für Gleichung (8.6.12)

Entlang den Wegstücken 1-x und y-2 ist  $dT = 0$  und  $dv \neq 0$ , für das Wegstück x-y gilt  $dT \neq 0$  und  $dv = 0$ . Daraus resultiert die detaillierte Darstellung des Integrals (8.5.12):

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v dT + \int_1^2 \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv = \int_{T_x}^{T_y} c_v dT + \int_{v_1}^{v_x} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv + \int_{v_y}^{v_2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

Die Integration über die Volumenänderung hängt von der folgenden partiellen Ableitung ab:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Legen wir unserem System das Verhalten des idealen Gases zu Grunde, d.h.  $p \cdot v = R \cdot T$ , können wir diese Ableitung leicht berechnen:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

Damit wird die über  $dv$  zu integrierende Funktion (Ausdruck in eckiger Klammer):

$$\left[ T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] = T \cdot \frac{R}{v} - p = p - p = 0$$

Wie früher schon diskutiert, zeigt dieses Resultat, dass für ideale Gase die spezifische innere Energie unabhängig vom Volumen ist und nur von der Temperatur abhängt.

***T und p als unabhängige Variablen***

Für die Darstellung in Funktion der unabhängigen Variablen T und p beginnen wir diesmal mit den vollständigen Differentialen für ds und dh:

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

Durch analoges Vorgehen wie im letzten Abschnitt (Verwendung einer Maxwell-Beziehung und einer T.ds-Gleichung) finden wir:

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

und können schliesslich  $\Delta s$  und  $\Delta h$  in Funktion von  $c_p$  und den p-v-T-Daten darstellen:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p}{T} dT - \int_1^2 \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \qquad (8.5.13)$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p dT + \int_1^2 \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \qquad (8.5.14)$$

Die hier auftretende partielle Ableitung kann wiederum aus einer analytischen Darstellung der p-v-T-Beziehung rechnerisch ermittelt werden. Die analoge Überlegung für die eckige Klammer wie im letzten Abschnitt zeigt, dass diese für ein ideales Gas wiederum verschwindet und wir finden die bekannte Darstellung für  $\Delta h$  in Funktion von  $c_p$  allein.

**8.6 Weitere nützliche thermodynamische Beziehungen**

Im folgenden werden weitere Beziehungen eingeführt, die für die thermodynamische Analyse nützlich sind. Alle hier neu eingeführten Grössen haben gemeinsam, dass sie durch partielle Ableitungen anderer thermodynamischer Grössen dargestellt werden.

### 8.6.1 Kompressibilität

Beginnen wir mit dem spezifischen Volumen, welches man als Funktion von  $(p, T)$  betrachtet kann. Das vollständige Differential lautet dann:

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

Daraus können wir zwei wichtige thermodynamische Grössen ableiten, nämlich:

#### *thermischer Ausdehnungskoeffizient $\beta$*

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [K^{-1}]$$

#### *Isotherme Kompressibilität*

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad [(Pa)^{-1}]$$

Interessant ist auch die isentrope (resp. adiabatische) Kompressibilität, wie sie z.B. in einer Schallwelle eine wichtige Rolle spielt. Wir definieren deshalb die

#### *Isentrope Kompressibilität*

$$\alpha = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \quad [(Pa)^{-1}]$$

#### *Schallgeschwindigkeit*

$$c = \sqrt{-v^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s} = \sqrt{v/\alpha} \quad [m/s]$$

Da die Schallgeschwindigkeit experimentell leicht bestimmt werden kann, dient sie zur indirekten Messung von  $\alpha$ .

### 8.6.2 Joule Thomson Effekt

Beim Joule-Thomson Versuch lässt man ein Gas von einem Zustand  $T_1, p_1$  durch eine poröse Membran auf einen Zustand  $T_2, p_2$  expandieren. Der entsprechende experimentelle Aufbau ist in Fig. 8.8a dargestellt. Der Prozess läuft adiabatisch, d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ab. Bei diesem Vorgang handelt es sich um einen Drosselprozess, bei dem weder Wärme noch Arbeit ausgetauscht

werden und deshalb bleibt (nach dem 1. Hauptsatz für offene Systeme) die spezifische Enthalpie  $h$  erhalten ( $h_1 = h_2$ ). Uns interessiert bei diesem Versuch speziell, wie sich die Temperatur bei dieser Druckabsenkung ändert. Dieses Verhalten wird durch die partielle Ableitung der Temperatur nach dem Druck bei konstanter Enthalpie beschrieben:

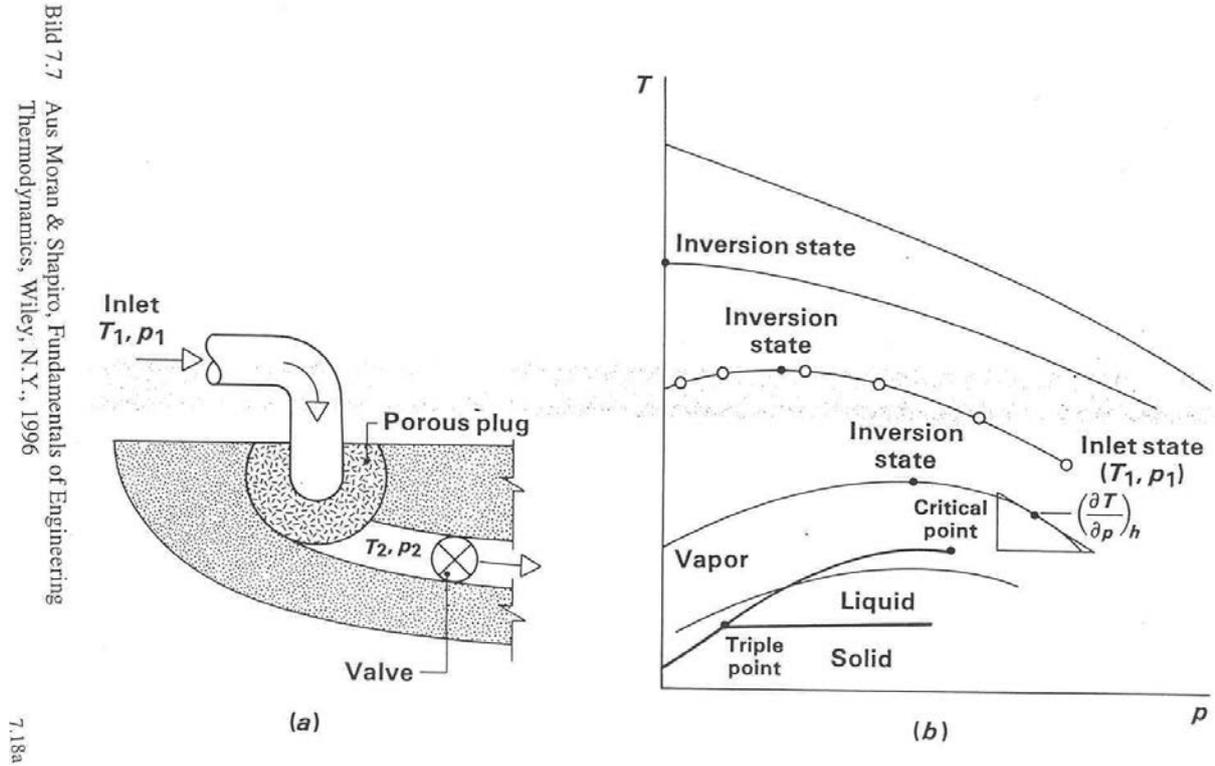


Fig.8.8: a Apparatur für den Joule-Thomson Versuch; b: Kurven konstanter Enthalpie im T-p Diagramm

**Joule - Thomson Koeffizient**

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad [K/Pa]$$

Wir verwenden nun eine Grundregel für die Partiellen Ableitungen von drei untereinander verknüpften Größen

$$\underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h}_{\mu_j} \underbrace{\left( \frac{\partial p}{\partial h} \right)_T}_T \underbrace{\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p}_{c_p} = -1$$

Daraus lässt sich eine Beziehung zwischen dem der spezifischen Wärme  $c_p$  und dem Joule Thomson-Koeffizient herleiten:

$$c_p = \frac{-1}{\mu_j \left( \frac{\partial p}{\partial h} \right)_T} = -\frac{1}{\mu_j} \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$$

Bereits für die Herleitung von Gleichung (8.5.14) wurde die folgende Beziehung verwendet:

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

$c_p$  kann somit durch  $\mu_j$  und p-v-T-Daten bestimmt werden:

$$c_p = -\frac{1}{\mu_j} \left[ v - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \right]$$

Der Koeffizient  $\mu_j$  kann durch die Apparatur gemäss Fig. 8.8a experimentell bestimmt werden. Führen wir den Versuch für sehr viele Anfangs- und Endzustände durch können wir schliesslich die Kurven konstanter Enthalpie (Isenthalpen) im p-T-Diagramm konstruieren. (siehe Fig. 8.8b). Der Joule-Thomson-Koeffizient ist durch die Steigung dieser Kurven dargestellt. Gemäss unserer täglichen Erfahrung sinkt die Temperatur eines Gases, wenn der Druck in einer Drossel abgesenkt wird. Dieser Effekt wird technisch ausgenutzt bei der Verflüssigung von Gasen. Fig. 8.8b zeigt aber auch, dass es Bereiche gibt, in denen der Joule-Thomson-Koeffizient negativ ist, d.h. die Temperatur sinkt bei einer Druckerhöhung. Die Bereiche mit positiver und negativer Steigung werden durch den sogenannten Inversionspunkt getrennt, wo die Kurventangente horizontal verläuft ( $\mu_j = 0$ ).

## 8.7 Bestimmung von Tabellenwerten durch Integration, Verwendung von p-v-T-Daten und spezifischen Wärmen

In den vorhergehenden Abschnitten wurden alle notwendigen Beziehungen hergeleitet, um Differenzen der Potentiale  $s$ ,  $u$  und  $h$  sowohl im Zweiphasengebiet als auch im Einphasengebiet zu bestimmen. Diese Beziehungen können wir nun benutzen, um Werte dieser Potentiale für einen beliebigen Zustand in Bezug auf einen frei wählbaren Referenzzustand zu ermitteln. Das mathematische Vorgehen kann als Integration des vollständigen Differentials des entsprechenden Potentials vom Referenzpunkt zum gewünschten Zustand X bezeichnet werden.

$$u(X) - u_0 = \int_0^X du$$

Der frei wählbare Referenzwert  $u_0$  wird üblicherweise = 0 gesetzt.

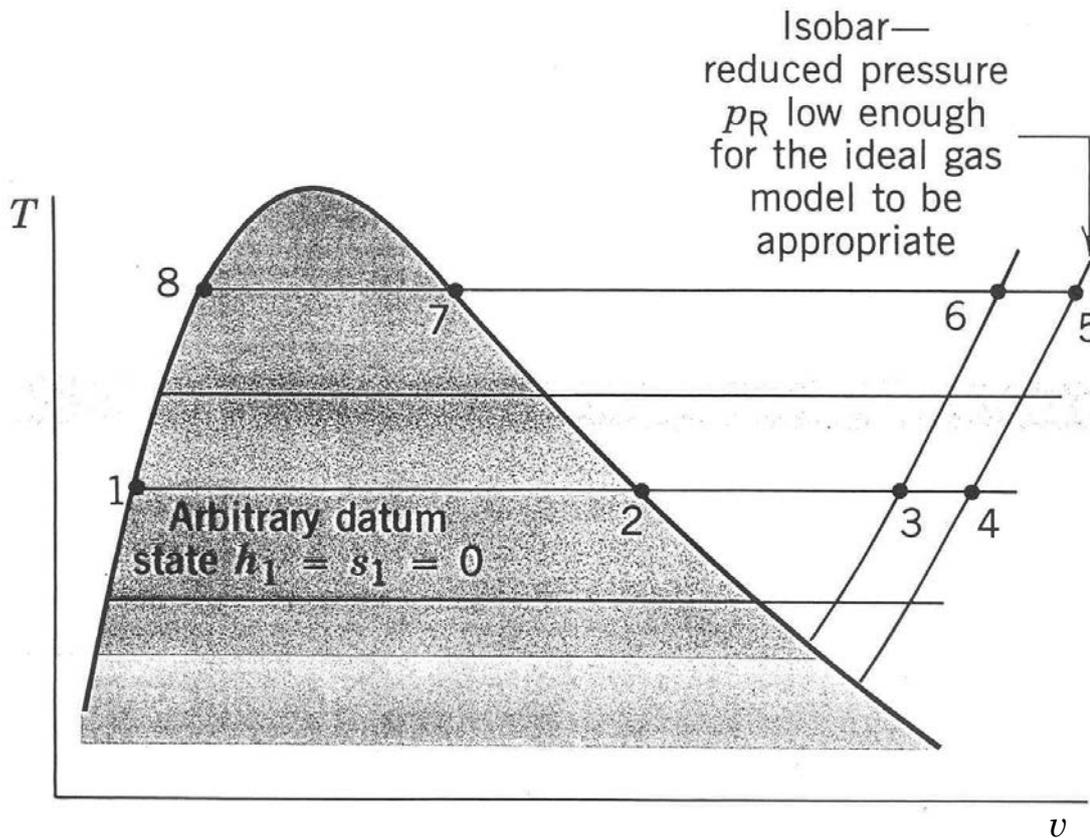
Grundsätzlich können alle Tabellen von Interesse für alle thermodynamisch möglichen Zustände aus den folgenden Beziehungen hergeleitet werden:

$$c_p = c_{p,0}(T)$$

$$p = p(v, T) \quad \text{resp.} \quad v = v(p, T)$$

wobei die Grösse  $c_{p,0}$  die nach dem Druck Null extrapolierte Wärmekapazität bei konstantem Druck darstellt. Wie dabei vorzugehen ist, wird anhand von Fig. 8.9 erläutert. Diese Figur stellt das T-v-Diagramm eines Stoffes inkl. dessen Zweiphasengebiet dar.

Bild 7.8 Aus Moran & Shapiro, Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Wiley, N.Y., 1996



*Fig. 8.9: T-v-Diagramm zur Illustration der Integrationswege. Kopiert mit Erlaubnis des Autors.*

In der Fig. 8.9 sind 8 Punkte bezeichnet, die so ausgewählt wurden, dass wenn diese Punkte durch einen Integrationsweg erreicht werden können, auch jeder beliebige weitere Punkt im T-v-Diagramm durch analoges Vorgehen erreicht

werden kann. Wir betrachten zwei Isothermen a und b. Deren Schnittpunkte mit den Phasengrenzen definieren 4 Punkte (1, 2, 7 und 8). Ferner betrachten wir zwei Isobaren im Einphasengebiet, die eine bei einem beliebigen Druck, die zweite bei einem Druck, der klein genug ist, dass sich das Gas wie ein ideales Gas verhält. Die Schnittpunkte der zwei Isobaren mit den zwei Isothermen definieren die übrigen 4 Punkte (3 und 6 resp. 4 und 5).

Wir wollen nun zeigen, wie allen diesen Punkten Werte für s und h zugeordnet werden können, u ist dann über die Beziehung  $u = h - p \cdot v$  automatisch definiert.

Wir beginnen beim Punkt 1 und betrachten zuerst die Punkte auf der zugehörigen Isothermen a. Die Wahl des Zustandes 1 kann willkürlich erfolgen. Wir definieren  $s_1 = h_1 = 0$ . Die Bestimmung von h im **Punkt 2** erfolgt über die Clapeyron-Gleichung:

$$h_2 - h_1 = T_a \cdot (v_2 - v_1) \cdot \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{SaeT}}$$

Diese Gleichung gilt für jeden beliebigen Punkt 2 auf der Isothermen a im Zweiphasengebiet. Die Entropie bestimmen wir durch Integration der T·ds-Gleichung ( $dp = 0$ , da im Zweiphasengebiet Isotherme = Isobare):

$$dh = T \cdot ds + v \cdot \underbrace{dp}_{=0} \qquad s_2 - s_1 = \frac{h_2 - h_1}{T_a}$$

Um vom Punkt 2 an der Phasengrenze zum **Punkt 3** im Einphasengebiet (auf der selben Isotherme a) zu gelangen, können wir die Gleichungen (8.5.13) für ds und (8.5.14) für dh benutzen. Diese lauten für isotherme Prozesse ( $dT = 0$ ):

$$s_3 - s_2 = - \int_{p_2}^{p_3} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$h_3 - h_2 = \int_{p_2}^{p_3} \left[ v - T_a \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \cdot dp$$

Um nun vom Punkt 3, der auf der Isothermen a bei einem beliebigen Druck im Einphasengebiet gewählt werden kann, auf der Isobaren zu einem **Punkt 6** bei einer beliebig wählbaren Temperatur  $T_b$  zu gelangen, wählen wir folgendes Vorgehen: Wir gehen auf der Isothermen a weiter bis zu einem **Punkt 4**, bei dem der Druck tief genug ist, dass für diesen Zustand die Annahme des Verhaltens idealer Gas gültig ist. Für diesen Prozess sind die selben Gleichungen gültig wie für den Prozess  $2 \rightarrow 3$ . Der isobare Prozess von  $T_a$  nach  $T_b$  erfolgt nun bei diesem tiefen Druck zu einem **Punkt 5**. (Bei einem direkten Uebergang  $3 \rightarrow 6$  müsste das nicht ideale Verhalten des Gases mitberücksichtigt werden.) Die Bestimmung von s und h erfolgt wiederum nach den Gleichungen (8.5.13) und

(8.5.14) jetzt für den isobaren Fall ( $dp = 0$ ) wobei wir jetzt für  $c_p$  den auf den Druck Null extrapolierten Wert  $c_{p,0}$  einsetzen können. Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$s_5 - s_4 = - \int_{T_4}^{T_5} c_{p,0} \frac{dT}{T}$$

$$h_5 - h_4 = \int_{T_4}^{T_5} c_{p,0} dT$$

Vom Punkt 5 gelangen wir zum **Punkt 6** über den analogen isothermen Prozess ( $T = T_b$ ) wie  $2 \rightarrow 3$ . Dies ist auch gültig für den Bereich zwischen dem Punkt 6 und dem **Punkt 7**. Für den Bereich des Zweiphasengebietes zwischen Punkt 7 und **Punkt 8** gilt dann wieder die Clapeyron-Gleichung.

Damit sind wir nun in der Lage für jeden beliebigen Punkt im T-v-Diagramm die Werte für u, h und s zu berechnen, d.h. wir können alle gewünschten Tabellen berechnen oder auch ein h-s-Diagramm konstruieren.