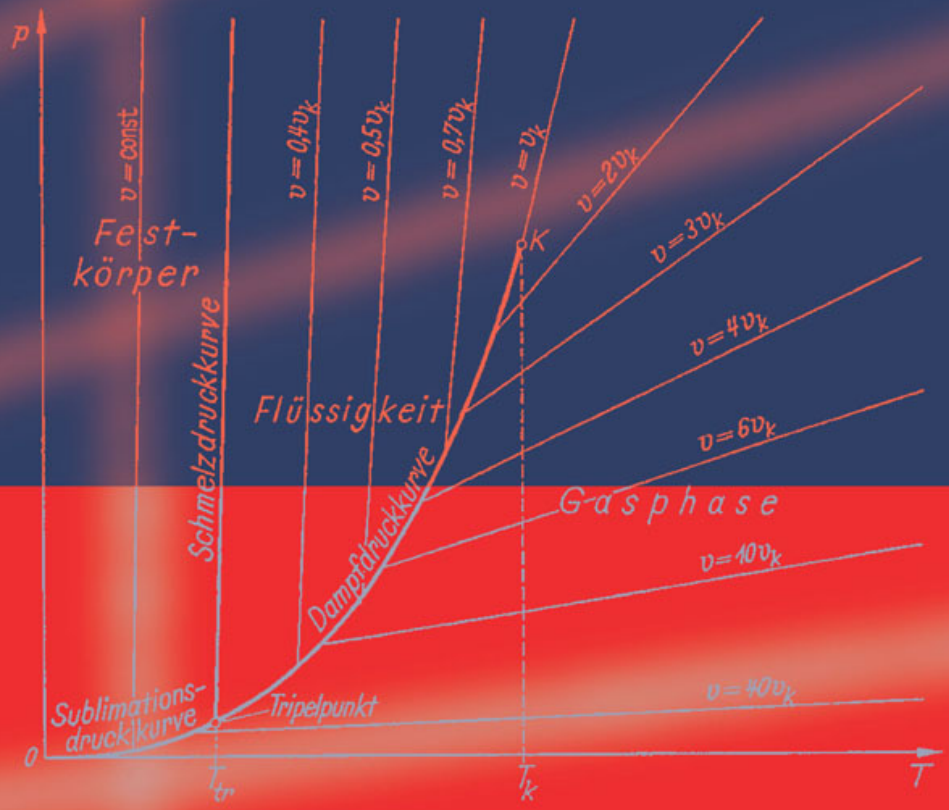
Baehr · Kabelac

Thermodynamik

14. Auflage



Springer

Springer-Lehrbuch

Hans Dieter Baehr • Stephan Kabelac

Thermodynamik

Grundlagen und technische Anwendungen

14. Auflage

Springer

Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Hans Dieter Baehr
emer. o. Professor für Thermodynamik
an der Universität Hannover

Professor Dr.-Ing. habil. Stephan Kabelac
Institut für Thermodynamik
Helmut-Schmidt-Universität
Universität der Bundeswehr Hamburg
Holstenhofweg 85
22043 Hamburg
kabelac@hsu-hh.de

ISSN 0937-7433
ISBN 978-3-642-00555-8 e-ISBN 978-3-642-00556-5
DOI 10.1007/978-3-642-00556-5
Springer Dordrecht Heidelberg London New York

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009
Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Einbandentwurf: WMXDeesign Gmbh, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Vorwort zur vierzehnten Auflage

Gedanken sind nicht stets parat,
man schreibt auch, wenn man keine hat.
Wilhelm Busch (1832-1908)

Die Thermodynamik gehört zu den Grundlagenwissenschaften der Technik. Der Energietechnik und der Verfahrenstechnik (Chemietechnik) bietet die Thermodynamik eine allgemeine Energielehre sowie eine Materialtheorie der zur Energiewandlung eingesetzten Fluide und der durch die Verfahrenstechnik umzuwandelnden Stoffe.

Die Thermodynamik entstand im 19. Jahrhundert aus technischen Fragestellungen; die Technik ist auch heute ihr wichtigstes Anwendungsgebiet. Daher darf die thermodynamische Analyse energie- und verfahrenstechnischer Anlagen in einem Lehrbuch der Thermodynamik nicht fehlen. Unser Lehrbuch bietet in nur einem Band dem Studenten und dem in der Praxis tätigen Ingenieur eine umfassende, klar und verständlich geschriebene Darstellung der Thermodynamik unter ausgewogener Berücksichtigung ihrer Aspekte Energielehre und Materialtheorie sowie ihrer Anwendungen in der Energie- und Verfahrenstechnik.

In den drei ersten Kapiteln werden grundlegende Begriffe eingeführt und die beiden Hauptsätze behandelt, die in den Bilanzgleichungen für Energie, Entropie und Exergie ihren quantitativen Ausdruck finden. Unsere Darstellung der Grundlagen unterscheidet sich von manchen anderen Lehrbüchern durch die Betonung des Phasenbegriffs, eine sorgfältige Einführung der thermodynamischen Temperatur und die strikte Unterscheidung von Prozess und Zustandsänderung. Aufgrund unserer pädagogischen Erfahrungen haben wir darauf verzichtet, Energie und Entropie aus Erfahrungssätzen umständlich herzuleiten. Stattdessen werden die beiden Hauptsätze durch Postulate formuliert, die unmittelbar zu den Größen Energie und Entropie und deren Eigenschaften führen. Das Kapitel über den zweiten Hauptsatz enthält auch dessen Aussagen zur Theorie der thermodynamischen Eigenschaften der Materie bis zu den Fundamentalgleichungen und den Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen. Die für Energieumwandlungen wichtigen Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz werden mit den in diesem Buch genau definierten Begriffen Exergie und Anergie anschaulich formuliert. Dies bildet die Basis der exergetischen Analyse energietechnischer Systeme in den späteren Kapiteln mit den technischen Anwendungen der Thermodynamik.

Die thermodynamischen Eigenschaften reiner Fluide sind Gegenstand des vierten Kapitels. Verschiedene Formen ihrer thermischen Zustandsgleichung und die Phasengleichgewichte werden ausführlich behandelt und in Diagrammen veranschaulicht. Wir erläutern zunächst zwei einfache Stoffmodelle: das ideale Gas und das inkompressible Fluid. Schließlich gehen wir auf die Bedeutung der Fundamentalgleichung für die umfassende und thermodynamisch konsistente Darstellung aller thermodynamischer Zustandsgrößen eines reinen Stoffes ein, für den zahlreiche und genaue Messwerte vorliegen.

Im umfangreichen fünften Kapitel über Gemische und chemische Reaktionen findet der Leser die für Gemische grundlegenden Konzepte, nämlich die partiellen molaren Zustandsgrößen, die chemischen Potentiale der Gemischkomponenten und die Bedingungen des Phasengleichgewichts. Dann werden die idealen Gasgemische, die Gas-Dampf-Gemische am Beispiel der feuchten Luft und die idealen Lösungen behandelt. Bei den realen Gemischen haben wir die von G. N. Lewis eingeführten Größen Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizient verwendet, aber auch gezeigt, dass man mit ihrer Hilfe nur eine, wenn auch formal sehr geschickte Umformulierung des Realanteils des chemischen Potentials erhält. Die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts nach verschiedenen Methoden wird eingehend erläutert. Bei der Behandlung der chemischen Reaktionen sind wir von der Erhaltung der Elemente ausgegangen, die ihren quantitativen Ausdruck in den Reaktionsgleichungen findet. Um die beiden Hauptsätze auf reagierende Gemische anwenden zu können, müssen die Enthalpien und Entropien der Reaktionsteilnehmer aufeinander abgestimmt werden. Die Lösung dieses Problems durch die Reaktionsenthalpien und ihre Rückführung auf die Standard-Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer sowie die Entropieabstimmung durch den dritten Hauptsatz der Thermodynamik werden ausführlich dargestellt. Schließlich gehen wir auf die Bedingungen des Reaktionsgleichgewichts und die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ein, die dank der Entwicklung der Computertechnik kaum noch größere rechentechnische Probleme aufwirft.

Im sechsten Kapitel werden die stationären Fließprozesse behandelt, die in vielen Maschinen und Apparaten energie- und verfahrenstechnischer Anlagen auftreten. Dabei beschränken wir uns auf die eindimensionale Theorie, die mit den Querschnittsmittelwerten der Zustandsgrößen arbeitet. Mit der Dissipationsenergie lassen sich die Aussagen des zweiten Hauptsatzes in die Energiebilanzgleichung integrieren. Die thermodynamischen Aussagen über Strömungs- und Arbeitsprozesse werden auf adiabate Düsen und Diffusoren sowie auf adiabate Turbinen und Verdichter angewendet. Nach den Energiebilanzen von Wärmeübertragern und der Berechnung des Temperaturverlaufs der beiden Fluidströme behandeln wir verschiedene Stofftrennprozesse wie das Trocknen, Verdampfen, Destillieren, Rektifizieren und Absorbieren. Dabei wollen wir dem Leser vor allem das Verständnis für die energetischen Prinzipien dieser Prozesse vermitteln. Die Dimensionierung der dazu einge-

setzten Apparate bleibt den Lehrbüchern über thermische Verfahrenstechnik vorbehalten.

Das siebente Kapitel ist den Verbrennungsprozessen und den Verbrennungskraftanlagen gewidmet. Bei der sogenannten Verbrennungsrechnung werden die Massen (oder Stoffmengen) des Brennstoffs, der (auch feuchten) Verbrennungsluft und der Verbrennungsprodukte durch dimensionslose Gleichungen verknüpft; sie sind als bequem zu handhabende Arbeitsmittel in zwei Tabellen zusammengefaßt. Die Energetik der Verbrennungsprozesse wird ausführlich behandelt unter Erläuterung der Konzepte Heizwert, Brennwert, Abgasverlust und adiabate Verbrennungstemperatur. Die Bedeutung der Teilkondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfs und ihre Nutzung in Brennwertkesseln haben wir besonders hervorgehoben. Die Aussagen des zweiten Hauptsatzes werden mit der Einführung der Brennstoff-Exergie und der Berechnung des Exergieverlustes bei der adiabaten Verbrennung berücksichtigt. Die Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschinen, zu denen die Gasturbinen, die Verbrennungsmotoren und die Brennstoffzellen gehören, wird nicht nur an Hand einfacher Modelle entwickelt. Bei der Bewertung von Brennstoffzellen weisen wir auch darauf hin, dass stets Brennstoffzellen-*Systeme* untersucht werden müssen, die auch die Wasserstoffherstellung umfassen.

Das achte Kapitel beschäftigt sich mit Wärmekraftanlagen, wie sie im großen Maßstab in Kraftwerken zur Stromerzeugung zum Einsatz kommen. Dieses gründlich überarbeitete Kapitel führt zunächst in die Energiebedarfsstruktur von Deutschland ein, es werden die Primärenergieträger, die Umwandlungspfade von der Primärenergie zur Nutzenergie sowie die Struktur des Nutzenergiebedarfs vorgestellt. Ein Energieflussbild für die Bundesrepublik Deutschland wurde neu aufgenommen. Da die thermischen Kraftwerke nach wie vor den Großteil der elektrischen Energieversorgung bereitstellen, wird der ihnen zugrundeliegende Dampfkreisprozess ausführlich behandelt. Dessen energetische und insbesondere exergetische Analyse betrifft ein Kerngebiet der Technischen Thermodynamik, die hieraus rekrutierten Prozessverbesserungen, wie z. B. die Zwischenüberhitzung werden, ausführlich erläutert. Auf die zunehmend wichtigen Kombi-Kraftwerke, bei denen ein einfacher Dampfkreisprozess einer Gasturbinenanlage nachgeschaltet ist, und auf die Kernkraftwerke gehen wir ebenfalls ein. Das Kapitel endet mit Berechnungen der CO_2-Emission bei der Stromerzeugung.

Das neunte Kapitel führt in die thermodynamischen Grundlagen des Heizens und Kühlens ein. Die Bereitstellung von Niedertemperatur-Wärme und von Kälte ist für ca. 40 % des Primärenergiebedarfs verantwortlich. Es werden die konventionellen Heizsysteme und die Wärmepumpen thermodynamisch analysiert und durch Ausführungen zur Kraft-Wärmekopplung ergänzt, wie sie z. B. in Blockheizkraftwerken realisiert wird. Abschließend werden die Kälteprozesse behandelt, und zwar der Kaltdampf-Kompressionskälteprozeß,

wie auch die Prozesse mit thermischer Verdichtung durch Absorption des Kältemittels in einem Lösungsmittel.

Das zehnte Kapitel schließt dieses Lehrbuch durch ausführliche Tabellen ab. Es werden Tabellen zu den Einheiten und auch umfangreiche Stoffdaten-Tabellen zusammengestellt; für die Wärmekapazität, die Enthalpie und die Entropie von Luft und von Verbrennungsgasen im idealen Gaszustand werden Berechnungsgleichungen abgegeben. Hervorzuheben ist weiterhin das ausführliche Stichwort-Verzeichnis sowie die aktuellen, umfassenden Literaturangaben.

Wir hoffen, dass dieses Lehrbuch der Thermodynamik eine gelungene Kombination aus gut verständlicher Einführung, aus wissenschaftlicher Präzision und aus Vollständigkeit bietet, die es für Studenten ebenso wertvoll macht wie für den berufstätigen Ingenieur.

Herrn Dipl.-Ing. V. Grabenstein und Herrn Dipl.-Ing. M. Dragon danken wir für ihre geduldige Unterstützung bei der Erstellung der Druckvorlage.

Bochum und Hamburg, *H. D. Baehr*
im Frühjahr 2009 *S. Kabelac*

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeine Grundlagen 1
1.1 Thermodynamik 1
1.1.1 Von der historischen Entwicklung der Thermodynamik 1
1.1.2 Was ist Thermodynamik? 9
1.2 System und Zustand 11
1.2.1 System und Systemgrenzen 12
1.2.2 Zustand und Zustandsgrößen 13
1.2.3 Extensive, intensive, spezifische und molare Zustandsgrößen, Dichten 16
1.2.4 Fluide Phasen. Zustandsgleichungen 20
1.3 Prozesse 21
1.3.1 Prozeß und Zustandsänderung 21
1.3.2 Reversible und irreversible Prozesse 23
1.3.3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik als Prinzip der Irreversibilität 26
1.3.4 Quasistatische Zustandsänderungen und irreversible Prozesse 27
1.3.5 Stationäre Prozesse 29
1.4 Temperatur 30
1.4.1 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur 30
1.4.2 Thermometer und empirische Temperatur 33
1.4.3 Die Temperatur des idealen Gasthermometers 35
1.4.4 Celsius-Temperatur. Internationale Praktische Temperaturskala 39
1.4.5 Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase 41

2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik 43
2.1 Der 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme 43
2.1.1 Mechanische Energien 43
2.1.2 Der 1. Hauptsatz. Innere Energie 47
2.1.3 Die kalorische Zustandsgleichung fluider Phasen 51
2.1.4 Die Energiebilanzgleichung 54
2.2 Arbeit und Wärme 56
2.2.1 Mechanische Arbeit und Leistung 56
2.2.2 Volumenänderungsarbeit 58

2.2.3 Wellenarbeit 62
2.2.4 Elektrische Arbeit und Arbeit nichtfluider Systeme . . . 64
2.2.5 Wärme und Wärmestrom 68
2.3 Energiebilanzgleichungen 70
2.3.1 Energiebilanzgleichungen für geschlossene Systeme 70
2.3.2 Massenbilanz und Energiebilanz für einen Kontrollraum 75
2.3.3 Instationäre Prozesse offener Systeme 82
2.3.4 Der 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse 85
2.3.5 Enthalpie 87

3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik 93
3.1 Entropie und Entropiebilanzen 93
3.1.1 Einführende Überlegungen 94
3.1.2 Die Formulierung des 2. Hauptsatzes durch Entropie und thermodynamische Temperatur 97
3.1.3 Die Entropiebilanzgleichung für geschlossene Systeme . 101
3.1.4 Die Irreversibilität des Wärmeübergangs und die thermodynamische Temperatur 106
3.1.5 Die Umwandlung von Wärme in Nutzarbeit. Wärmekraftmaschinen 112
3.1.6 Die Entropiebilanzgleichung für einen Kontrollraum . . 117
3.1.7 Die Entropiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse 120
3.2 Die Entropie als Zustandsgröße 125
3.2.1 Die Entropie reiner Stoffe 125
3.2.2 Die Messung thermodynamischer Temperaturen und die Entropie idealer Gase 129
3.2.3 Das T,s-Diagramm 134
3.2.4 Fundamentalgleichungen und charakteristische Funktionen 137
3.2.5 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen. Phasengleichgewicht 142
3.3 Die Anwendung des 2. Hauptsatzes auf Energieumwandlungen: Exergie und Anergie 150
3.3.1 Die beschränkte Umwandelbarkeit der Energie 150
3.3.2 Die Definitionen von Exergie, Anergie und thermodynamischer Umgebung 152
3.3.3 Die Rolle der Exergie in der Thermodynamik und ihren technischen Anwendungen 156
3.3.4 Die Berechnung von Exergien und Exergieverlusten . . . 159
3.3.5 Exergie und Anergie der Wärme 164
3.3.6 Exergie und Anergie eines Stoffstroms 169
3.3.7 Exergiebilanzen und exergetische Wirkungsgrade 171

4 Die thermodynamischen Eigenschaften reiner Fluide 177
4.1 Die thermischen Zustandsgrößen 177
4.1.1 Die p, v, T-Fläche 178
4.1.2 Das p, T-Diagramm und die Gleichung von Clausius-Clapeyron 181
4.1.3 Die thermische Zustandsgleichung 185
4.1.4 Das Prinzip der korrespondierenden Zustände 190
4.1.5 Kubische Zustandsgleichungen 192
4.2 Das Naßdampfgebiet 199
4.2.1 Nasser Dampf 199
4.2.2 Dampfdruck und Siedetemperatur 200
4.2.3 Die spezifischen Zustandsgrößen im Naßdampfgebiet .. 203
4.3 Zwei Stoffmodelle: ideales Gas und inkompressibles Fluid 208
4.3.1 Die Zustandsgleichungen des idealen Gases 208
4.3.2 Die spezifischen Wärmekapazitäten idealer Gase 211
4.3.3 Entropie und isentrope Zustandsänderungen idealer Gase 214
4.3.4 Das inkompressible Fluid 217
4.4 Zustandsgleichungen, Tafeln und Diagramme 220
4.4.1 Die Bestimmung von Enthalpie und Entropie mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung 221
4.4.2 Fundamentalgleichungen 224
4.4.3 Schallgeschwindigkeit und Isentropenexponent 226
4.4.4 Tafeln der Zustandsgrößen 229
4.4.5 Zustandsdiagramme 231

5 Gemische und chemische Reaktionen 235
5.1 Mischphasen und Phasengleichgewichte 235
5.1.1 Größen zur Beschreibung der Zusammensetzung 236
5.1.2 Mischungsgrößen und die Irreversibilität des Mischungsvorgangs 240
5.1.3 Partielle molare Größen 244
5.1.4 Die Gibbs-Funktion einer Mischphase 249
5.1.5 Chemische Potentiale. Membrangleichgewicht 252
5.1.6 Phasengleichgewichte 258
5.1.7 Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen 260
5.2 Ideale Gemische 266
5.2.1 Ideale Gasgemische 266
5.2.2 Die Zustandsgleichungen idealer Gasgemische 268
5.2.3 Ideale Lösungen 272
5.2.4 Phasengleichgewicht. Gesetz von Raoult 277
5.3 Ideale Gas-Dampf-Gemische. Feuchte Luft 281
5.3.1 Der Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes und der Taupunkt 282
5.3.2 Absolute und relative Feuchte 286

5.3.3 Die Wasserbeladung 288
5.3.4 Das spezifische Volumen feuchter Luft 290
5.3.5 Die spezifische Enthalpie feuchter Luft 291
5.3.6 Das Enthalpie,Wasserbeladungs-Diagramm 296
5.3.7 Die spezifische Entropie feuchter Luft 299
5.4 Reale fluide Gemische 302
5.4.1 Realpotential und Fugazitätskoeffizient 302
5.4.2 Thermische Zustandsgleichungen für Gemische 307
5.4.3 Die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts mit der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches 310
5.4.4 Exzeßpotential und Aktivitätskoeffizient 311
5.4.5 Das Verdampfungsgleichgewicht bei mäßigen Drücken . 315
5.4.6 Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten 321
5.5 Chemisch reagierende Gemische 328
5.5.1 Reaktionen und Reaktionsgleichungen 328
5.5.2 Stöchiometrie 333
5.5.3 Reaktionsenthalpien und Standard-Bildungsenthalpien 339
5.5.4 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik 344
5.5.5 Die Anwendung des 2. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen 347
5.5.6 Chemische Exergien 351
5.6 Reaktionsgleichgewichte 356
5.6.1 Die Bedingungen des Reaktionsgleichgewichts 357
5.6.2 Das Reaktionsgleichgewicht in einfachen Fällen. Gleichgewichtskonstanten 363
5.6.3 Gasgleichgewichte 368
5.6.4 Heterogene Reaktionsgleichgewichte 372

6 Stationäre Fließprozesse 377
6.1 Technische Arbeit, Dissipationsenergie und die Zustandsänderung des strömenden Fluids 377
6.1.1 Dissipationsenergie und technische Arbeit 378
6.1.2 Polytropen. Polytrope Wirkungsgrade 384
6.2 Strömungs- und Arbeitsprozesse 389
6.2.1 Strömungsprozesse 389
6.2.2 Adiabate Düsen und Diffusoren 396
6.2.3 Querschnittsflächen adiabater Düsen und Diffusoren . . 399
6.2.4 Adiabate Turbinen und Verdichter 403
6.2.5 Nichtadiabate Verdichtung 410
6.3 Wärmeübertrager 413
6.3.1 Die Anwendung des 1. Hauptsatzes 413
6.3.2 Die Temperaturen der beiden Fluidströme 416
6.3.3 Der Exergieverlust eines Wärmeübertragers 420
6.4 Thermische Stofftrennprozesse 422
6.4.1 Trocknen 422

6.4.2 Verdampfen und Eindampfen 429
6.4.3 Destillieren und Rektifizieren 432
6.4.4 Absorbieren 438

7 Verbrennungsprozesse und Verbrennungskraftanlagen 445
7.1 Mengenberechnung bei vollständiger Verbrennung 445
7.1.1 Brennstoffe und Verbrennungsgleichungen 446
7.1.2 Mindestluftmenge, Luftverhältnis und Verbrennungsgas 448
7.1.3 Brennstoffe mit bekannter Elementaranalyse 451
7.1.4 Brennstoffe mit bekannter chemischer Zusammensetzung 455
7.2 Energetik der Verbrennungsprozesse 459
7.2.1 Die Anwendung des 1. Hauptsatzes 459
7.2.2 Heizwert und Brennwert 466
7.2.3 Abgasverlust und Kesselwirkungsgrad 470
7.2.4 Die Nutzung der Wasserdampf-Teilkondensation in Brennwertkesseln 473
7.2.5 Die adiabate Verbrennungstemperatur 480
7.2.6 Die Exergie der Brennstoffe 482
7.2.7 Der Exergieverlust der adiabaten Verbrennung 486
7.3 Verbrennungskraftanlagen 489
7.3.1 Leistungsbilanz und Wirkungsgrad 489
7.3.2 Die einfache Gasturbinenanlage 491
7.3.3 Die genauere Berechnung des Gasturbinenprozesses . . . 496
7.3.4 Die Gasturbine als Flugzeugantrieb 502
7.3.5 Verbrennungsmotoren 506
7.3.6 Die Brennstoffzelle 510
7.3.7 Brennstoffzellen-Systeme 519

8 Thermodynamik der Wärmekraftanlagen 525
8.1 Die Umwandlung von Primärenergie in Nutzenergie 525
8.1.1 Übersicht über die Umwandlungsverfahren 529
8.1.2 Thermische Kraftwerke 532
8.1.3 Kraftwerkswirkungsgrade 534
8.1.4 Kreisprozesse für Wärmekraftmaschinen 537
8.2 Dampfkraftwerke 543
8.2.1 Die einfache Dampfkraftanlage 543
8.2.2 Zwischenüberhitzung 550
8.2.3 Regenerative Speisewasser- und Luftvorwärmung 551
8.2.4 Das moderne Dampfkraftwerk 555
8.2.5 Kombinierte Gas-Dampf-Kraftwerke 557
8.2.6 Kernkraftwerke 560
8.3 Die CO_2-Emissionen der Stromerzeugung 562
8.3.1 Die Berechnung der CO_2-Emission 563
8.3.2 Ergebnisse 566

9 Thermodynamik des Heizens und Kühlens 571
9.1 Heizen und Kühlen als thermodynamische Grundaufgaben . . . 571
9.1.1 Die Grundaufgabe der Heiztechnik und der Kältetechnik 571
9.1.2 Wärmepumpe und Kältemaschine 574
9.1.3 Wärmetransformation 578
9.2 Heizsysteme 581
9.2.1 Heizzahl und exergetischer Wirkungsgrad 581
9.2.2 Konventionelle Heizsysteme 584
9.2.3 Wärmepumpen-Heizsysteme 586
9.2.4 Kraft-Wärme-Kopplung. Heizkraftwerke 588
9.3 Einige Verfahren zur Kälteerzeugung 592
9.3.1 Kältemittel 592
9.3.2 Kompressionskältemaschinen 594
9.3.3 Absorptionskältemaschinen 599
9.3.4 Das Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung 604

10 Mengenmaße, Einheiten, Stoffdaten 609
10.1 Mengenmaße 609
10.1.1 Masse und Gewicht 609
10.1.2 Teilchenzahl und Stoffmenge 610
10.1.3 Das Normvolumen 612
10.2 Einheiten 613
10.2.1 Die Einheiten des Internationalen Einheitensystems . . . 613
10.2.2 Einheiten anderer Einheitensysteme. Umrechnungsfaktoren 616
10.3 Stoffdaten 618
10.3.1 Allgemeine Daten 618
10.3.2 Berechnungsgleichungen für Enthalpie und Entropie von Luft und Verbrennungsgasen 620
10.3.3 Tabellen der mittleren spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Entropie beim Standarddruck 624
10.3.4 Aus der Dampftafel für Wasser 627
10.3.5 Heizwerte, Brennwerte und Brennstoff-Exergien 628

Literatur 631

Sachverzeichnis 651

Häufig verwendete Formelzeichen

a. Lateinische Formelbuchstaben

A	Fläche; Affinität einer Reaktion
a	Schallgeschwindigkeit
a_{ki}	Zahl der Atome des Elements k in der Verbindung i
B	zweiter Virialkoeffizient
$\dot{B}_{\mathrm{Q}}$	Anergie eines Wärmestroms
b	spezifische Anergie der Enthalpie; Kovolumen
C	dritter Virialkoeffizient
C_{pm}	molare isobare Wärmekapazität
C^0_{pm}	molare isobare Wärmekapazität eines idealen Gases
c	Geschwindigkeit; spezifische Wärmekapazität
c_{i}	Stoffmengenkonzentration der Komponente i
$c_{\mathrm{p}}, c_{\mathrm{v}}$	spezifische isobare bzw. isochore Wärmekapazität
$c^0_{\mathrm{p}}, c^0_{\mathrm{v}}$	spezifische isobare bzw. isochore Wärmekapazität idealer Gase
$\bar{c}^0_{\mathrm{p}}$	mittlere spezifische isobare Wärmekapazität idealer Gase
d	Stoffmengendichte
E	Gesamtenergie eines Systems
$\dot{E}$	Exergiestrom
$\dot{E}_{\mathrm{Q}}$	Exergie eines Wärmestroms
$\dot{E}_{\mathrm{v}}$	Exergieverluststrom, Leistungsverlust
e	spezifische Exergie der Enthalpie; elektrische Elementarladung
e_{v}	spezifischer Exergieverlust
F	Helmholtz-Funktion; Kraft; Faraday-Konstante
f	spezifische Helmholtz-Funktion
f_{i}	Fugazität der Komponente i
G	Gibbs-Funktion; Gewichtskraft
$\bar{G}_{\mathrm{i}}$	partielle molare Gibbs-Funktion der Komponente i
g	spezifische Gibbs-Funktion; Fallbeschleunigung
H	Enthalpie
$H^{\mathrm{f}\square}$	molare Standard-Bildungsenthalpie
$H_{\mathrm{i,Lm}}$	Henry-Koeffizient der Komponente i in einem Lösungsmittel

H_o	spezifischer Brennwert
H_u	spezifischer Heizwert
$\bar{H}_\mathrm{i}$	partielle molare Enthalpie der Komponente i
h	spezifische Enthalpie; Planck-Konstante
h^+	spezifische Totalenthalpie
h^*	spezifische Enthalpie feuchter Luft
I_el	elektrische Stromstärke
j	spezifische Dissipationsenergie; spezifische Massieu-Funktion
K	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion
k	Isentropenexponent; Wärmedurchgangskoeffizient; Boltzmann-Konstante
L	molare Luftmenge
l	spezifische Luftmenge
M	molare Masse
m	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
N	Anzahl der Komponenten eines Gemisches; Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
n	Stoffmenge; Polytropenexponent
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom
P	Leistung
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
Q	Wärme
$\dot{Q}$	Wärmestrom
q	auf die Masse bezogene Wärme
$\dot{q}$	Wärmestromdichte
R	spezifische (individuelle) Gaskonstante
R_el	elektrischer Widerstand
R_m	molare (universelle) Gaskonstante
r_i	Raum- oder Volumenanteil der Komponente i
S	Entropie
$S^\square$	molare Standardentropie
$\dot{S}$	Entropiestrom
$\dot{S}_\mathrm{Q}$	Entropietransportstrom
$\dot{S}_\mathrm{irr}$	Entropieproduktionsstrom, Entropieerzeugungsrate
$\bar{S}_\mathrm{i}$	partielle molare Entropie der Komponente i
s	spezifische Entropie
s_irr	spezifische Entropieerzeugungsrate
s^*	spezifische Entropie feuchter Luft

T	thermodynamische Temperatur
T_m	thermodynamische Mitteltemperatur der Wärmeaufnahme
t	Celsius-Temperatur
U	innere Energie
U_el	elektrische Spannung
$\bar{U}_\mathrm{i}$	partielle molare innere Energie der Komponente i
u	spezifische innere Energie
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\bar{V}_\mathrm{i}$	partielles molares Volumen der Komponente i
v	spezifisches Volumen
v^*	spezifisches Volumen feuchter Luft
W	Arbeit
W_m	molare Arbeit
w	spezifische Arbeit
w_t	spezifische technische Arbeit
X	Wasserbeladung feuchter Luft
$\tilde{X}$	molare Beladung einer Flüssigkeit
x	Dampfgehalt; Stoffmengenanteil der Komponente 1
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i
$\tilde{Y}$	molare Beladung eines Gases
y	spezifische Strömungsarbeit
Z	Realgasfaktor
z	Reaktionsumsatz; Höhenkoordinate
$\dot{z}$	Umsatzrate einer Reaktion

b. Griechische Formelbuchstaben

β	Wärmeverhältnis
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i; Massenanteil in der Elementaranalyse
Δh_v	spezifische Verdampfungsenthalpie
Δh_s	isentrope Enthalpiedifferenz
$\Delta^\mathrm{M} Z$	Mischungsgröße Z
$\Delta^\mathrm{R} Z$	Reaktionsgröße Z
ε	Umsatzgrad einer Reaktion; Leistungszahl
ζ	exergetischer Wirkungsgrad
η	(energetischer) Wirkungsgrad
η_C	Carnot-Faktor
η_th	thermischer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine
η_s	isentroper Wirkungsgrad

η_ν	polytroper Wirkungsgrad
Θ	Temperatur des idealen Gasthermometers
ϑ	empirische Temperatur; reduzierte Temperatur
κ	Isentropenexponent idealer Gase
λ	Luftverhältnis
$\lambda_{\mathrm{i,Lm}}$	technischer Löslichkeitskoeffizient der Komponente i in einem Lösungsmittel
μ	auf die Brennstoffmasse bezogene Masse
μ_{i}	chemisches Potential der Komponente i
ν	auf die Stoffmenge des Brennstoffs bezogene Stoffmenge; Polytropenverhältnis
ν_{i}	stöchiometrische Zahl der Verbindung i
π	reduzierter Druck; Druckverhältnis
π_{0i}	Poynting-Korrektur des Stoffes i
ρ	Dichte
ρ_{i}	Partialdichte (Massenkonzentration) der Komponente i
σ	Salinität des Meerwassers; Oberflächenspannung
ξ	Heizzahl
ξ_{i}	Massenanteil der Komponente i
τ	Zeit
φ	relative Feuchte; reduziertes Volumen
φ_{i}	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
ω	Nutzungsfaktor; Winkelgeschwindigkeit

c. Indices

0	Bezugszustand; hochgestellt: ideales Gas
0i	Doppelindex: reiner Stoff i
$1, 2, \ldots$	Zustände $1, 2, \ldots$; Komponenten $1, 2, \ldots$ eines Gemisches
12	Doppelindex: Prozeßgröße eines Prozesses, der vom Zustand 1 zum Zustand 2 führt
A, B, ...	Systeme A, B, ...
a	Austrittsquerschnitt, Austrittszustand
ad	adiabat
B	Brennstoff; Brüdendampf
BZ	Brennstoffzelle
D	Destillat, Kopfprodukt
E	Eis; hochgestellt: Exzeßgröße
e	Eintrittsquerschnitt, Eintrittszustand
el	elektrisch
fl	flüssig

G	Gas; Gut
g	gasförmig
i	Komponente i eines Gemisches
iG	hochgestellt: ideales Gas
iGM	hochgestellt: ideales Gasgemisch
iL	hochgestellt: ideale Lösung
irr	irreversibel
K	Kessel; Konzentrat
KM	Kältemaschine
k	kritisch, am kritischen Punkt
L	Luft; Lösung
Lm	Lösungsmittel
m	molar, stoffmengenbezogen
max	maximal
min	minimal
n	Normzustand
R	Rücklauf, Reformat
Re	hochgestellt: Realanteil
rev	reversibel
s	Sättigung; isentrop
T	Taupunkt; Turbine
tr	Tripelpunkt, trockenes Verbrennungsgas
u	Umgebung
V	Verdichter; Verbrennungsgas
v	Verlust; Verdampfung
W	Wasser; Welle
WE	Wärmeerzeuger
WKM	Wärmekraftmaschine
WP	Wärmepumpe
Z	Zulauf
$'$	auf der Siedelinie; Brennstoff und Luft
$''$	auf der Taulinie; Verbrennungsgas

d. Besondere Zeichen

:=	definiert durch
(1.1)	Gleichungsnummer. Die erste Zahl gibt die Nummer des Kapitels an.
[1.1]	Nummer des Literaturverzeichnisses am Ende des Buches

1 Allgemeine Grundlagen

Auch die besten Weisheiten werden beim Formulieren und Aussprechen leicht banal.
Hermann Hesse (1877–1962)

Bevor wir einige Grundbegriffe der Thermodynamik einführen, gehen wir kurz auf ihre geschichtliche Entwicklung ein und versuchen dann, die Frage zu beantworten: Was ist Thermodynamik? In den darauf folgenden Abschnitten definieren wir das thermodynamische System und behandeln seine Beschreibung durch Zustandsgrößen. Dabei führen wir den für die klassische Thermodynamik grundlegenden Begriff der Phase ein. Bei der daran anschließenden Behandlung der thermodynamischen Prozesse erhalten wir mit dem Prinzip der Irreversibilität eine erste Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Schließlich führen wir die Temperatur als die erste typisch thermodynamische Zustandsgröße ein.

1.1 Thermodynamik

Um die Bedeutung der Thermodynamik für die Natur- und Technikwissenschaften zu klären, ist ein Rückblick auf ihre geschichtliche Entwicklung hilfreich[1]. Danach werden die verschiedenen Gebiete und Richtungen der Thermodynamik auch hinsichtlich ihres Beitrags zur Lösung technischer Probleme betrachtet.

1.1.1 Von der historischen Entwicklung der Thermodynamik

Als der französische Ingenieur-Offizier N.L.S. Carnot[2], Abb. 1.1, im Jahre 1824 seine einzige, später berühmt gewordene Schrift ,,Réflexions sur la

[1] Zur Geschichte der Thermodynamik vgl. man die Darstellungen von C. Truesdell [1.1], D.S.L. Cardwell [1.2] und R. Plank [1.3]. Ausführliche Biographien bedeutender Forscher und Wissenschaftler findet man in [1.4].

[2] Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832) schloß mit 18 Jahren sein Studium an der Ecole Polytechnique in Paris ab. Nach einem zweijährigen Militär-Ingenieur Studium an der Ecole du Génie in Metz diente er als Ingenieur-Offizier. 1819 wurde er aus dem Militärdienst entlassen und widmete sich seitdem wissenschaftlichen Studien. Am 24. August 1832 starb er in Paris während einer Choleraepidemie.

Abb. 1.1. N.L.S. Carnot im Alter von 17 Jahren

Abb. 1.2. Rudolf Clausius

puissance motrice de feu et sur les machines propres à développer cette puissance“ veröffentlichte [1.5], begründete er eine neue Wissenschaft: die Thermodynamik. Schon lange Zeit zuvor hatte man sich mit den Wärmeerscheinungen beschäftigt, und man hatte auch praktische Erfahrungen im Bau von Wärmekraftmaschinen, besonders von Dampfmaschinen, gewonnen. Carnot jedoch behandelte das Problem der Gewinnung von Nutzarbeit aus Wärme erstmals in allgemeiner Weise. Als gedankliche Hilfsmittel schuf er die Begriffe der vollkommenen Maschine und des reversiblen (umkehrbaren) Kreisprozesses. Seine von realen Maschinenkonstruktionen und von bestimmten Arbeitsmedien wie Wasserdampf oder Luft abstrahierenden Überlegungen führten ihn zur Entdeckung eines allgemein gültigen Naturgesetzes, das wir heute als den 2. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnen.

Nach Carnot läßt sich mit einer Wärmekraftmaschine nur dann Arbeit gewinnen, wenn ihr Wärme bei höherer Temperatur zugeführt und bei niedrigerer Temperatur entzogen wird. Die größte Arbeit liefert dabei die reversibel arbeitende Maschine. Diese maximale Arbeit hängt nur von den Temperaturen der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe ab. Carnot legte 1824 seinen „Réflexions“ die damals vorherrschende Stofftheorie der Wärme zugrunde, wonach Wärme eine unzerstörbare Substanz (caloricum) ist, die in der Wärmekraftmaschine nicht verbraucht wird, sondern Arbeit durch ihr Absinken von der hohen Temperatur zur niedrigen Temperatur erzeugt.

Zwischen 1840 und 1850 setzte sich eine andere Auffassung über die Natur der Wärme durch, das Prinzip der Äquivalenz von Wärme und Ar-

beit, wonach Arbeit in Wärme und auch Wärme in Arbeit umwandelbar sind. An der Entdeckung und Formulierung dieses Prinzips waren mehrere Forscher beteiligt. J.R. Mayer[3] beschäftigte sich mit dem Äquivalenzprinzip in mehreren theoretischen Arbeiten und erweiterte es in spekulativer Weise zum allgemeinen Satz von der Erhaltung der Energie. Er berechnete als erster das ,,mechanische Wärmeäquivalent" durch die korrekte Anwendung des Energieerhaltungssatzes auf die Erwärmung eines idealen Gases unter konstantem Druck. Unabhängig von Mayers theoretischen Überlegungen bestimmte J.P. Joule[4] das ,,mechanische Wärmeäquivalent" in zahlreichen, geschickt ausgeführten Versuchen. Dabei untersuchte er auch die Umwandlung elektrischer Energie in Wärme und fand, daß die Wärmeabgabe eines stromdurchflossenen elektrischen Leiters proportional zu seinem elektrischen Widerstand und dem Quadrat der Stromstärke ist.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Carnot, Mayer und Joule gelang es 1850 erstmals R. Clausius[5], Abb. 1.2, die beiden Hauptsätze der Thermodynamik zu formulieren. Er fand die erste quantitative Formulierung des 1. Hauptsatzes durch Gleichungen zwischen den Größen Wärme, Arbeit und der von ihm erstmals eingeführten inneren Energie, einer Zustandsgröße des Systems. Zur quantitativen Formulierung des 2. Hauptsatzes führte er 1854 eine neue Größe ein, die er als ,,Äquivalenzwert einer Verwandlung", später (1865) als *Entropie* bezeichnete. Der von Clausius geschaffene Entropiebegriff nimmt eine Schlüsselstellung im Gebäude der Thermodynamik ein. In dem von Clausius erstmals formulierten Prinzip von der Vermehrung der Entropie bei irreversiblen Prozessen finden die Aussagen des 2. Hauptsatzes über die Richtung aller natürlichen Vorgänge ihren prägnanten Ausdruck.

---

[3] Julius Robert Mayer (1814–1878) war praktischer Arzt in Heilbronn. Er behandelte in seinen zwischen 1842 und 1848 veröffentlichten Arbeiten naturwissenschaftliche Probleme, insbesondere die Erhaltung der ,,Kraft" (Energie). Da Mayer ein wissenschaftlicher Außenseiter ohne gründliche mathematische und physikalische Kenntnisse war, fanden seine Arbeiten kaum Beachtung. Erst spät und nach einem Prioritätsstreit mit J.P. Joule wurde J.R. Mayer volle Anerkennung zuteil.

[4] James Prescott Joule (1818–1889) lebte als finanziell unabhängiger Privatgelehrter in Manchester, England. Neben den Experimenten zur Bestimmung des ,,mechanischen Wärmeäquivalents" und seinen Untersuchungen über die Erwärmung stromdurchflossener Leiter (Joulesche ,,Wärme") sind die gemeinsam mit W. Thomson ausgeführten Versuche über die Drosselung von Gasen (Joule-Thomson-Effekt) zu nennen.

[5] Rudolf Julius Emanuel Clausius (1818–1888) studierte in Berlin. 1855 wurde er als Professor für Theoretische Physik an das neue Eidgenössische Polytechnikum in Zürich berufen. 1867 wechselte er zur Universität Würzburg, von 1869 bis zu seinem Tode lehrte er in Bonn. Clausius gehörte zu den hervorragenden Physikern seiner Zeit. Neben seinen berühmten thermodynamischen Untersuchungen sind besonders seine Arbeiten zur kinetischen Gastheorie hervorzuheben.

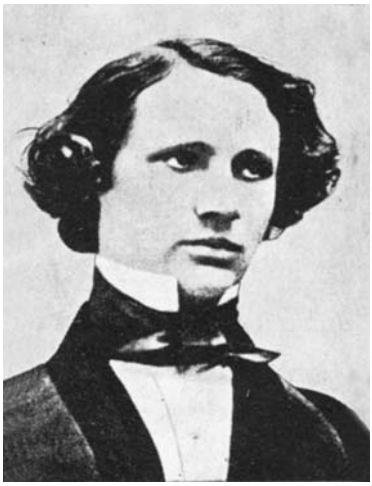


Abb. 1.3. W. Thomson im Jahre 1846

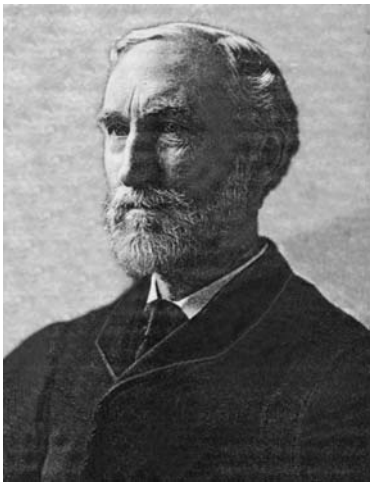


Abb. 1.4. Josiah W. Gibbs

Unabhängig von Clausius gelangte nur wenig später (1851) W. Thomson[6] (Lord Kelvin), Abb. 1.3, zu einer anderen Formulierung des 2. Hauptsatzes als Verbot, Arbeit durch Abkühlen eines Stoffes unter die Umgebungstemperatur zu gewinnen. Bekannt wurde der von ihm 1852 aufgestellte Satz von der Zerstreuung der mechanischen Energie (dissipation of mechanical energy), daß sich nämlich bei allen natürlichen (irreversiblen) Prozessen der Vorrat an umwandelbarer oder arbeitsfähiger Energie vermindert. Schon früh (1848) erkannte Thomson, daß aus den Carnotschen Überlegungen, also aus dem 2. Hauptsatz, die Existenz einer universellen „absoluten" Temperaturskala folgt, die von den Eigenschaften spezieller Thermometer unabhängig ist. Ihm zu Ehren wird die Einheit dieser *thermodynamischen Temperatur* als das Kelvin bezeichnet.

Mit den klassischen Arbeiten von Clausius und Thomson hatte die Thermodynamik im zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts einen gewissen Abschluß ihrer Entwicklung erreicht. Es ist bemerkenswert, wie eng dabei reine und angewandte Forschung zusammenwirkten. Ein technisches Problem, die Gewinnung von Nutzarbeit aus Wärme durch die Dampfmaschine, hatte ein neues Gebiet der Physik entstehen lassen, an dessen Ausbau Ingenieure, Ärzte und Physiker in gleicher Weise beteiligt waren. Von den Ingenieuren, die Wesentliches

[6] William Thomson (1824–1907), seit 1892 Baron Kelvin of the Largs, studierte in Glasgow und Cambridge. Er war von 1846 bis 1899 Professor für Naturphilosophie und theoretische Physik an der Universität Glasgow. Neben seinen grundlegenden thermodynamischen Untersuchungen behandelte er vor allem Probleme der Elektrizitätslehre. Er beteiligte sich an der Verlegung des ersten transatlantischen Kabels (1856–1865). Er konstruierte eine Reihe von Apparaten für physikalische Messungen, unter ihnen das Spiegelgalvanometer und das Quadrantenelektrometer.

zur Entwicklung der Thermodynamik beitrugen, sei besonders W.J. Rankine[7], ein Zeitgenosse von Clausius und Thomson, genannt. Wie diese erforschte er die Grundlagen der Thermodynamik; seine Veröffentlichungen standen, vielleicht zu Unrecht, im Schatten seiner beiden bedeutenden Zeitgenossen.

Die thermodynamische Temperatur und der von Clausius geschaffene Entropiebegriff gestatteten es, aus den Hauptsätzen der Thermodynamik zahlreiche neue und allgemeingültige Gesetze für des Verhalten der Materie in ihren Aggregatzuständen herzuleiten. Diese auch auf Gemische, auf chemische Reaktionen und auf elektrochemische Prozesse ausgedehnten Untersuchungen ließen gegen Ende des 19. Jahrhunderts eine neue Wissenschaft enstehen: die *physikalische Chemie*. Ihre Grundlagen wurden vor allem von J.W. Gibbs[8] gelegt, Abb. 1.4, der erstmals die Massen der Komponenten eines Gemisches als Variablen in die Thermodynamik einführte und Kriterien für das thermodynamische Gleichgewicht von Systemen aus mehreren Phasen aufstellte. Zur Beschreibung des Verhaltens von Gemischen definierte er die chemischen Potentiale der Komponenten. Die Thermodynamik der Gemische hat auch ein anderer amerikanischer Forscher, G.N. Lewis[9], erheblich gefördert. Mit den von ihm geschaffenen Größen Fugazität (1901) und Aktivität (1907) lassen sich die thermodynamischen Eigenschaften realer Gemische meist einfacher und übersichtlicher darstellen und berechnen als mit den von Gibbs eingeführten chemischen Potentialen.

Wendet man die Hauptsätze der Thermodynamik auf chemisch reagierende Gemische an, so kann man das sich am Ende der Reaktion einstellende

---

[7] William John MacQuorn Rankine (1820–1872), schottischer Ingenieur, war auf mehreren Gebieten des Ingenieurwesens tätig: Eisenbahnbau, Schiffbau, Dampfmaschinenbau. Von 1855 bis zu seinem Tode war er Professor für Ingenieurwesen an der Universität Glasgow. Er schrieb mehrere Lehrbücher über angewandte Mechanik, Bauingenieurwesen und Dampfmaschinen, die zahlreiche Auflagen erlebten.

[8] Josiah Willard Gibbs (1839–1903) verbrachte bis auf drei Studienjahre in Paris, Berlin und Heidelberg sein ganzes Leben in New Haven (Connecticut, USA) an der Yale-Universität, wo er studierte und von 1871 bis zu seinem Tode Professor für mathematische Physik war. Er lebte zurückgezogen bei seiner Schwester und blieb unverheiratet. Seine berühmten thermodynamischen Untersuchungen sind in einer großen Abhandlung „On the equilibrium of heterogeneous substances“ (1876–1878) enthalten, die zuerst unbeachtet blieb, weil sie in einer wenig verbreiteten Zeitschrift veröffentlicht wurde. Gibbs schrieb auch ein bedeutendes Werk über statistische Mechanik, das zum Ausgangspunkt der modernen Quantenstatistik wurde.

[9] Gilbert Newton Lewis (1875–1946) studierte an der Harvard-Universität und ein Jahr bei W. Nernst in Göttingen. Von 1906 bis 1912 arbeitete er am Massachusetts Institut of Technology (M.I.T.) in Boston, danach bis zu seinem Tod als Dekan des College of Chemistry der Universität Berkeley in Kalifornien. Seine Untersuchungen zur Thermodynamik sind in dem mit M. Randall verfaßten Standardwerk „Thermodynamics and the free energy of chemical substances“ (New York 1923) zusammengefaßt.

chemische Gleichgewicht zwischen den reagierenden Stoffen bestimmen. Es war aber nicht möglich, das chemische Gleichgewicht allein aus thermischen und kalorischen Daten zu berechnen, weil die hierzu benötigten Entropiewerte der verschiedenen Stoffe nur bis auf eine unbekannte Konstante bestimmbar waren. Diesen Mangel beseitigte ein neuer „Wärmesatz“, den W. Nernst[10] 1906 aufstellte. Dieses Theorem, das M. Planck[11] 1911 erweiterte, macht eine allgemein gültige Aussage über das Verhalten der Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur, womit die unbestimmten Entropiekonstanten festgelegt werden konnten. Das Wärmetheorem wird heute als dritter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich verschiedene Forscher erneut mit den Grundlagen der Thermodynamik. Bis dahin war insbesondere die Bedeutung des Wärmebegriffs unklar, vgl. [1.6], und Hilfsvorstellungen in Gestalt von Hypothesen über den molekularen Aufbau der Materie dienten zur Erklärung der Wärmeerscheinungen im Sinne einer „mechanischen Wärmetheorie“. Erste Neubegründungen der Thermodynamik als Lehre von makroskopisch meßbaren Eigenschaften physikalischer Systeme auf der Grundlage des Energieerhaltungssatzes und des 2. Hauptsatzes gaben 1888 H. Poincaré[12] und 1897 Max Planck, der seine thermodynamischen Untersuchungen aus den Jahren 1879 bis 1896 in einem berühmten Lehrbuch [1.7] zusammenfaßte. Von diesen Forschern wird die mechanische Wärmetheorie ausdrücklich aufgegeben; die Thermodynamik wird auf einem System makroskopisch meßbarer Größen ohne Bezug auf molekulare Vorstellungen aufgebaut.

---

[10] Walter Hermann Nernst (1864–1941) war von 1894–1905 Professor in Göttingen und von 1906–1933 Professor in Berlin mit Ausnahme einiger Jahre, in denen er Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt war. Er gehört zu den Begründern der physikalischen Chemie. Seine Arbeiten behandeln vornehmlich Probleme der Elektrochemie und der Thermochemie. Für die Aufstellung seines Wärmesatzes wurde er durch den Nobelpreis für Chemie des Jahres 1920 geehrt.

[11] Max Planck (1858–1947) wurde schon während seines Studiums durch die Arbeiten von Clausius zur Beschäftigung mit thermodynamischen Problemen angeregt. In seiner Dissertation (1879) und seiner Habilitationsschrift sowie in weiteren Arbeiten lieferte er wertvolle Beiträge zur Thermodynamik. 1885 wurde er Professor in Kiel; von 1889–1926 war er Professor für theoretische Physik in Berlin. Auch sein berühmtes Strahlungsgesetz leitete er aus thermodynamischen Überlegungen über die Entropie der Strahlung her. Hierbei führte er 1900 die Hypothese der quantenhaften Energieänderung ein und begründete damit die Quantentheorie. Für diese wissenschaftliche Leistung erhielt er 1918 den Nobelpreis für Physik.

[12] Jules Henri Poincaré (1854–1912), bedeutender französischer Mathematiker, war nach kurzer Ingenieurtätigkeit Professor an der Universität Caen. Von 1881 bis zu seinem Tod lehrte er an der Sorbonne in Paris. Schon 1892 wurde er Mitglied der Académie des Sciences, seit 1908 gehörte er der Académie Francaise an. Seine umfangreichen wissenschaftlichen Arbeiten behandeln Fragen der Mathematik und der Himmelsmechanik sowie philosophische Probleme der Naturwissenschaften.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wies G.H. Bryan[13] in seinen Arbeiten über die Grundlagen der Thermodynamik erstmals darauf hin, daß die innere Energie die wesentliche Größe zur Darstellung des 1. Hauptsatzes ist und daß die Größe Wärme eine untergeordnete Rolle spielt. Er betonte den Begriff der verfügbaren Energie (available energy), mit dessen Hilfe er sogar die Entropie definierte. An die Gedanken von Bryan anknüpfend, gab C. Carathéodory[14] 1909 eine axiomatische Begründung der Thermodynamik unter der Annahme, daß der Wärmebegriff ganz entbehrt werden kann [1.9]. Den zweiten Hauptsatz gründete er auf ein Axiom über die Erreichbarkeit von Zuständen eines Systems unter adiabater (wärmedichter) Isolierung.

Mit den Grundlagen der klassischen Thermodynamik und ihrer begrifflichen und mathematischen Struktur haben sich in den letzten Jahrzehnten verschiedene Autoren beschäftigt. Auf der berühmten Abhandlung von J.W. Gibbs [1.18] aufbauend, entwickelten L. Tisza [1.10] und H.B. Kallen [1.11] eine Theorie, in der die Existenz und die Eigenschaften der Zustandsgrößen Energie und Entropie von homogenen Systemen (Phasen) durch *Postulate* begründet werden. In ähnlicher Weise haben wir in diesem Buch den 1. und 2. Hauptsatz in den Abschnitten 2.1.2 und 3.1.2 behandelt. Als Beispiele einer mathematisch strengen Axiomatisierung der klassischen Thermodynamik seien die Bücher von D.R. Owen [1.12] und R. Giles [1.13] sowie die Untersuchungen von E.H. Lieb und J. Yngvason [1.14] genannt.

Ingenieure wie N.L.S. Carnot und W.J. Rankine hatten wesentlichen Anteil an der Grundlegung und Entwicklung der Thermodynamik im 19. Jahrhundert; denn auch technische Probleme gaben Anlaß, thermodynamische Theorien zu entwickeln. Die neuen thermodynamischen Erkenntnisse wurden schon früh für die Technik nutzbar gemacht. Bereits 1854 veröffentlichte R. Clausius [1.15] einen umfangreichen Aufsatz über die Theorie der Dampfmaschine, und 1859 erschien das erste *Lehrbuch der technischen Thermodynamik* [1.16]. Sein Autor G.A. Zeuner[15] gab darin eine strenge Darstellung

[13] George Hartley Bryan (1864–1928) war Professor für Mathematik an der Universität von North Wales. Neben dem Artikel „Allgemeine Grundlagen der Thermodynamik“ (1903) in der Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften ist sein Buch [1.8] über Thermodynamik zu nennen.

[14] Constantin Carathéodory (1873–1950) wurde als Sohn griechischer Eltern in Berlin geboren. Als Professor für Mathematik wirkte er an den Technischen Hochschulen Hannover und Breslau und an den Universitäten Göttingen, Berlin, Athen und München. Seine wissenschaftlichen Veröffentlichungen behandeln hauptsächlich Probleme der Variationsrechnung und der Funktionentheorie.

[15] Gustav Anton Zeuner (1828–1907) war ab 1855 Professor für Theoretische Maschinenlehre am Polytechnikum Zürich und von 1871 bis 1875 Direktor der Bergakademie Freiberg. Von 1873 bis 1897 lehrte er als Professor an der Technischen Hochschule Dresden. Neben den Grundlagen der technischen Thermodynamik und ihren Anwendungen auf die Gas- und Dampfmaschinen behandelte er eingehend die Strömung von kompressiblen Fluiden in Kanälen, insbesondere in Düsen.

der thermodynamischen Grundlagen und behandelte zahlreiche technische Anwendungen. Dieses bedeutende Lehrbuch erlebte mehrere Auflagen und wurde von seinem Autor erweitert und der wissenschaftlichen Entwicklung angepaßt. Zeuner berechnete auch Tabellen der thermodynamischen Eigenschaften vieler dampfförmiger Stoffe. Dieser Aufgabe widmete sich auch sein Nachfolger an der Technischen Hochschule Dresden, R. Mollier[16]. Er wurde besonders durch das von ihm geschaffene Enthalpie-Entropie-Diagramm für Wasser bekannt. Wie G.A. Zeuner hatte er mehrere bedeutende Schüler; sein Beitrag zur Weiterentwicklung der thermodynamischen Grundlagen war jedoch unerheblich.

Die Entwicklung der thermodynamischen Theorie seit 1900 blieb in der Lehre der technischen Thermodynamik, besonders in Deutschland, lange unbeachtet, weil Anwendungen der Thermodynamik wie die Kältetechnik, die Gas- und Dampfturbinen und die Verbrennungsmotoren bevorzugt behandelt wurden. Außerdem entwickelte sich die Wärmeübertragung als ein neues wissenschaftliches Gebiet, das sich inzwischen von der Thermodynamik weitgehend gelöst hat. Erst 1941 veröffentlichte J.H. Keenan[17] eine logisch strenge Darstellung der Thermodynamik, die an die Gedanken von Poincaré und Gibbs anknüpfte [1.17]. Dieses Buch hatte bedeutende Auswirkungen auf die Lehre der technischen Thermodynamik in den Englisch sprechenden Ländern, während es die Lehre in Deutschland bis 1960 kaum beeinflußte.

Ein wichtiges Ziel der technischen Thermodynamik ist die klare und möglichst anschauliche Formulierung der einschränkenden Aussagen des 2. Hauptsatzes über Energieumwandlungen. Hierzu eignet sich der schon von G.H. Bryan und anderen Forschern benutzte Begriff der verfügbaren Energie (available energy). Seine Bedeutung für die technischen Anwendungen hat seit 1938 F. Bošnjakovič[18] hervorgehoben und an zahlreichen Beispielen de-

---

[16] Richard Mollier (1863–1935) war ein Jahr lang Professor für Angewandte Physik und Maschinenlehre an der Unversität Göttingen. 1897 wurde er an die TH Dresden berufen, wo er bis 1933 lehrte und forschte. Neben dem berühmten Enthalpie-Entropie-Diagramm erlangte das von ihm vorgeschlagene Enthalpie-Wasserbeladung-Diagramm für feuchte Luft besondere Bedeutung.

[17] Joseph Henry Keenan (1900–1977) arbeitete nach dem Studium am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Cambridge, Massachusetts (USA), von 1922 bis 1928 als Ingenieur bei der General Electric Co. in Schenactady. Er lehrte von 1928 bis 1971 als Professor am MIT und war von 1940 bis 1953 Mitglied der American Academy of Arts and Sciences. Sein Hauptforschungsgebiet waren die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser.

[18] Fran Bošnjakovič (1902–1993), kroatischer Wissenschaftler, war der bedeutendste Schüler von R. Mollier in Dresden. Er lehrte als Professor für Thermodynamik an den Universitäten Beograd und Zagreb. 1953 wurde er an die TH Braunschweig berufen und wechselte 1961 zur TH Stuttgart. Er bevorzugte graphische Methoden zur Untersuchung von Prozessen und lieferte zahlreiche Beiträge auf

monstriert. Z. Rant[19] hat diese Überlegungen verallgemeinert und zwischen 1953 und 1963 die Größen Exergie und Anergie eingeführt. Mit ihnen lassen sich die Aussagen des 2. Hauptsatzes über Energieumwandlungen einprägsam formulieren, wobei auch der begrenzende Einfluß der irdischen Umgebung berücksichtigt wird.

Um die allgemeingültigen Beziehungen der Thermodynamik zur Lösung konkreter energie- oder verfahrenstechnischer Probleme anwenden zu können, muß man die thermodynamischen Eigenschaften der Arbeitsstoffe kennen, nämlich ihre Dichte, ihre Energie und ihre Entropie in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Seit G.A. Zeuner und R. Mollier haben sich daher viele Forscher der technischen Thermodynamik mit der Messung und Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften und ihrer Darstellung durch Zustandsgleichungen, Tabellen und Diagramme beschäftigt. In der Chemietechnik, die in Deutschland meistens als Verfahrenstechnik bezeichnet wird, werden derartige Daten auch für Gemische aus zwei oder mehreren Stoffen benötigt. Hier spielt auch die seit dem Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte Thermodynamik der Gemische eine wichtige Rolle bei der Berechnung von Prozessen zur thermischen Stofftrennung (Destillation, Rektifikation, Absorption, Extraktion) und der quantitativen Behandlung von chemischen Reaktionen. Die bedeutende Entwicklung der chemischen Industrie in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts beruhte auch auf der Anwendung der sogenannten chemischen Thermodynamik, nämlich der Thermodynamik der Gemische und der chemischen Reaktionen.

1.1.2 Was ist Thermodynamik?

Es ist nicht einfach, eine bestimmte Wissenschaft eindeutig und erschöpfend zu kennzeichnen und sie gegen ihre Nachbarwissenschaften scharf abzugrenzen. Dies trifft auch auf die Thermodynamik zu, die einerseits aus technischen Fragestellungen entstanden ist und durch diese weiterentwickelt wurde, andererseits in ihren Hauptsätzen grundlegende und allgemeingültige Gesetze der Physik und Chemie enthält. Wenn auch die Thermodynamik von der Untersuchung der Wärmeerscheinungen ausging, so hat sie im Lauf ihrer Entwicklung den engen Rahmen einer Wärmelehre längst gesprengt. Wir können sie vielmehr als eine *allgemeine Energielehre* definieren. Sie lehrt die Energieformen zu unterscheiden, zeigt ihre Verknüpfung in den Energiebilanzen des 1. Hauptsatzes und klärt durch die Aussagen des 2. Hauptsatzes die Bedingungen und Grenzen für die Umwandlung der

allen Gebieten der technischen Thermodynamik, von denen sein umfassendes Lehrbuch [0.1] hervorgehoben sei.

[19] Zoran Rant (1904–1972), slowenischer Ingenieur und Wissenschaftler, war seit 1962 Professor für Verfahrenstechnik an der TH Braunschweig. Neben seinen thermodynamischen Arbeiten sind seine Bücher über Soda-Herstellung und Verdampfer bekannt geworden.

verschiedenen Energieformen bei natürlichen Vorgängen und technischen Prozessen.

Thermodynamik als allgemeine Energielehre hat besondere Bedeutung für jene Bereiche der Technik, die man unter der Bezeichnung Energietechnik zusammenfaßt. Hierzu gehören Planung, Errichtung und Betrieb energietechnischer Anlagen, z.B. der Kraftwerke, und die Konstruktion ihrer Komponenten Turbinen, Verdichter, Pumpen und Wärmeübertrager, der Bau von Motoren und Flugtriebwerken sowie die Kälte-, Klima- und Heizungstechnik. Auch in anderen Gebieten der Technik, wo Energieumwandlungen eine Rolle spielen, müssen die Gesetze der Thermodynamik beachtet werden.

Für den in der Chemietechnik oder Verfahrenstechnik tätigen Ingenieur haben dagegen die allgemeinen Aussagen der Thermodynamik über das Verhalten der Materie in ihren Aggregatzuständen und über die Stoffumwandlungen bei chemischen Prozessen noch größere Bedeutung. Hier liefert die Thermodynamik die allgemein gültigen und ordnenden Beziehungen, denen alle Materialgesetze für reine Stoffe und Gemische genügen müssen. Man kann daher die Thermodynamik auch als eine *allgemeine Materialtheorie* bezeichnen. Kennzeichnend für beide Aspekte der Thermodynamik – Energielehre und Materialtheorie – ist die Allgemeingültigkeit ihrer Aussagen, die nicht an besondere Vorstellungen über den molekularen oder atomistischen Aufbau der Materie gebunden sind. Dies hat andererseits zur Folge, daß die Thermodynamik die konkreten Materialgesetze eines bestimmten Stoffes, die in der Thermodynamik als Zustandsgleichungen bezeichnet werden, nicht liefern kann. Diese müssen vielmehr durch Messungen oder auf Grund molekularer Modellvorstellungen bestimmt werden.

Die hier gekennzeichnete, nur mit makroskopischen Größen operierende Thermodynamik bezeichnet man häufig als *klassische* oder *phänomenologische Thermodynamik*, im Gegensatz zur *statistischen Thermodynamik*. Diese hat sich gegen Ende des 19. Jahrhunderts aus der kinetischen Gastheorie entwickelt und wurde besonders durch die Arbeiten von L. Boltzmann[20] und J.W. Gibbs gefördert. Die statistische Thermodynamik geht im Gegensatz zur klassischen Thermodynamik vom atomistischen Aufbau der Materie aus; die Gesetze der klassischen oder Quantenmechanik werden auf die Teilchen (Atome, Moleküle) angewendet, und durch statistische Methoden wird ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Teilchen und den makroskopischen Eigenschaften eines aus sehr vielen Teilchen bestehenden Systems gewonnen. Auch die statistische Thermodynamik ist wie die klassische Thermodynamik eine allgemeine „Rahmentheorie“; erst unter Zugrundelegung bestimmter Modelle für den atomaren oder molekularen Aufbau liefern

[20] Ludwig Boltzmann (1844–1906) war Professor in Graz, München, Wien, Leipzig und wieder in Wien. Er leitete das von Stefan empirisch gefundene Strahlungsgesetz aus der Maxwellschen Lichttheorie und den Hauptsätzen der Thermodynamik her. Durch die Anwendung statistischer Methoden fand er den grundlegenden Zusammenhang zwischen der Entropie und der „thermodynamischen Wahrscheinlichkeit“ eines Zustands.

ihre allgemeinen Gleichungen Aussagen über reale Systeme. Realistische Modelle kennt man jedoch nur für relativ einfache Systeme, z.B. das ideale Gas. Daher ist die praktische Bedeutung der statistischen Thermodynamik für die genaue Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften der Materie recht begrenzt.

Die in der klassischen Thermodynamik behandelten Systeme werden meistens als homogen, als sogenannte *Phasen*, angenommen. Bei realen Vorgängen (irreversiblen Prozessen) trifft diese Annahme jedoch nicht zu; die Materie muß als Kontinuum aufgefaßt und ihr Verhalten durch orts- und zeitabhängige Zustandsgrößen (Feldgrößen) beschrieben werden. Hierzu wurde, beginnend um 1930 mit Arbeiten von L. Onsager[21], die sogenannte *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse* entwickelt; sie ist eine phänomenologische Rahmentheorie der Vorgänge in kontinuierlichen Systemen. Da fast alle technisch wichtigen irreversiblen Vorgänge wie die Wärmeleitung oder die Strömung viskoser Fluide bereits im 19. Jahrhundert eingehend erforscht worden sind, hat die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse keine große Bedeutung für die Praxis erlangen können. Einen Überblick über die neuere Entwicklung gibt W. Muschik [1.19]

Die nun folgende Darstellung ist auf die klassische (oder phänomenologische) Thermodynamik beschränkt. Wir behandeln sie als grundlegende Technikwissenschaft, welche die Basis der Energietechnik und der Chemietechnik (Verfahrenstechnik) bildet. Daher stehen zunächst ihre Aussagen über Energien und Energieumwandlungen im Vordergrund. Auch auf die exakten und ordnenden Beziehungen, welche die klassische Thermodynamik für die makroskopischen Eigenschaften der Materie liefert, gehen wir ausführlich ein, wobei wir nicht nur reine Stoffe berücksichtigen, sondern auch die für die Chemietechnik wichtigen Gemische und chemischen Reaktionen. Neben den theoretischen Grundlagen behandeln wir verschiedene Anwendungen wie Strömungs- und Arbeitsprozesse, thermische Stofftrennprozesse, die Verbrennung, die Thermodynamik der Wärmekraftwerke und die thermodynamischen Grundlagen der Heizungs- und Kältetechnik.

1.2 System und Zustand

In diesem Abschnitt führen wir das thermodynamische System ein und erörtern seine Eigenschaften, die Zustandsgrößen. Die oft zutreffende Annahme, daß ein System homogen ist, also als sogenannte Phase behandelt werden kann, vereinfacht die Beschreibung des Systemverhaltens, weil hierzu nur wenige makroskopische Zustandsgrößen erforderlich sind.

[21] Lars Onsager (1903–1976), norwegischer Chemiker und Physiker, arbeitete seit 1928 in den USA, davon 39 Jahre an der Yale University in New Haven, Connecticut, wo er die J. Willard Gibbs-Professur für Theoretische Chemie innehatte. Für die Aufstellung der nach ihm benannten Reziprozitätsbeziehungen, die zu den Grundaussagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse gehören, erhielt er 1968 den Nobelpreis für Chemie.

1.2.1 System und Systemgrenzen

Eine thermodynamische Untersuchung beginnt damit, daß man den Bereich im Raum abgrenzt, auf den sich die Untersuchung beziehen soll. Dieses hervorgehobene Gebiet wird das thermodynamische System genannt. Alles außerhalb des Systems heißt die Umgebung. Teile der Umgebung können als weitere Systeme hervorgehoben werden. Das System wird von seiner Umgebung durch materielle oder gedachte Begrenzungsflächen, die Systemgrenzen, getrennt; ihre genaue Festlegung gehört zur eindeutigen Definition des Systems. Den Systemgrenzen ordnet man häufig idealisierte Eigenschaften zu, insbesondere hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit für Materie und Energie.

Die Grenzen eines geschlossenen Systems sind für Materie undurchlässig. Ein *geschlossenes System* enthält daher stets dieselbe Stoffmenge; sein Volumen braucht jedoch nicht konstant zu sein, denn die Systemgrenzen dürfen sich bewegen. Das im Zylinder von Abb. 1.5 enthaltene Gas bildet ein geschlossenes System. Durch Bewegen des dicht schließenden Kolbens können die Systemgrenze und damit das Volumen des Gases geändert werden; die Gasmenge bleibt jedoch konstant.

Lassen die Grenzen eines Systems Materie hindurch, so handelt es sich um ein *offenes System*. Die in den technischen Anwendungen der Thermodynamik vorkommenden offenen Systeme haben meistens fest im Raume liegende Grenzen, die von einem oder mehreren Stoffströmen durchflossen werden. Ein solches offenes System wird auch als *Kontrollraum* bezeichnet. Der von einer fest liegenden Systemgrenze oder Bilanzhülle umgebene Wärmeübertrager von Abb. 1.6 ist ein Beispiel eines offenen Systems.

Sind die Grenzen eines Systems nicht nur für Materie undurchlässig, verhindern sie vielmehr jede Wechselwirkung (z.B. auch einen Energieaustausch) zwischen dem System und seiner Umgebung, so spricht man von einem *abgeschlossenen* oder *isolierten System*. Jedes abgeschlossene System ist notwendigerweise auch ein geschlossenes System, während das Umgekehrte nicht

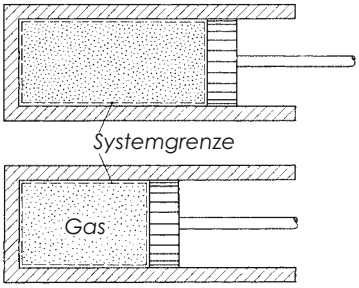


Abb. 1.5. Gas im Zylinder als Beispiel eines geschlossenen Systems. Trotz Volumenänderung bleibt die Gasmenge gleich

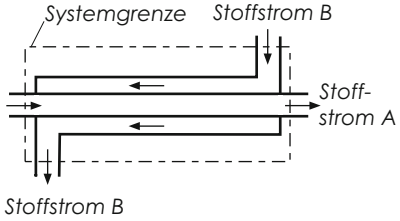


Abb. 1.6. Wärmeübertrager, der von zwei Stoffströmen A und B durchflossen wird, als Beispiel eines offenen Systems (Kontrollraums)

zutrifft. Ein abgeschlossenes System erhält man auch dadurch, daß man ein System und jene Teile seiner Umgebung, mit denen es in Wechselwirkung steht, zu einem abgeschlossenen Gesamtsystem zusammenfaßt. Man legt hier also eine Systemgrenze so, daß über sie hinweg keine merklichen, d.h. keine meßbaren Einwirkungen stattfinden.

Diese Zusammenfassung mehrerer Systeme zu einem abgeschlossenen Gesamtsystem ist ein Beispiel für die grundsätzlich willkürliche Verlegung der Systemgrenze. Man kann zwei Systeme als Teile eines Gesamtsystems auffassen oder sie als getrennte Systeme behandeln. Ebenso ist es häufig zweckmäßig, einen Teil eines größeren Systems als ein besonderes System hervorzuheben, um die Wechselwirkungen zwischen diesem Teilsystem und dem Rest des größeren Systems zu untersuchen.

Die Grenze offener Systeme dient häufig als Bilanzhülle, um Materie- und Energieströme zu erfassen, die in das System einströmen oder es verlassen. Man interessiert sich dabei weniger für das Innere des Systems, sondern stellt Massen- und Energie-Bilanzgleichungen auf, in denen nur Größen vorkommen, die an der Systemgrenze auftreten und dort gemessen werden können. Im Gegensatz dazu grenzt man ein geschlossenes System häufig mit dem Ziel ab, das Innere des Systems näher zu untersuchen oder die Eigenschaften der im System enthaltenen Materie mit jenen Größen, z.B. den Energieströmen, zu verknüpfen, die die Wechselwirkungen des Systems mit seiner Umgebung beschreiben.

1.2.2 Zustand und Zustandsgrößen

Die Abgrenzung eines Systems gegenüber seiner Umgebung ist nur ein notwendiger Teil der Systembeschreibung. Ein System ist außerdem ein Träger von Variablen oder physikalischen Größen, die seine Eigenschaften kennzeichnen. Da wir uns in der klassischen Thermodynamik darauf beschränken, makroskopisch meßbare Eigenschaften zu erfassen, kennzeichnet schon eine geringe Zahl von Variablen die Eigenschaften eines Systems. Ist das System beispielsweise eine bestimmte Gasmenge, so beschreiben wir seine Eigenschaften nicht etwa durch die Angabe der Ortskoordinaten aller Gasmoleküle und durch ihre Geschwindigkeiten oder Impulse, sondern durch wenige, *makroskopische* Variablen wie das Volumen V, den Druck p und die Masse m des Systems.

Nehmen die Variablen eines Systems feste Werte an, so sagen wir, das System befindet sich in einem bestimmten *Zustand*. Der Begriff des Zustands wird also durch die Variablen des Systems definiert; sie bestimmen einen Zustand dadurch, daß sie feste Werte annehmen. Man nennt daher die Variablen auch die *Zustandsgrößen* des Systems.

Als äußere Zustandsgrößen bezeichnen wir jene Größen, die den „äußeren“ (mechanischen) Zustand des Systems kennzeichnen: die Koordinaten im Raum und die Geschwindigkeit des Systems relativ zu einem Beobachter.

Der „innere“ (thermodynamische) Zustand wird durch Zustandsgrößen beschrieben, welche die Eigenschaften der Materie innerhalb der Systemgrenzen kennzeichnen. Zu diesen inneren oder im eigentlichen Sinne thermodynamischen Zustandsgrößen gehören z.B. der Druck, die Dichte oder die Temperatur.

Flüssige und gasförmige Stoffe gehören zu den wichtigsten Systemen, die in der Thermodynamik behandelt werden. Man faßt sie unter der gemeinsamen Bezeichnung *Fluide* zusammen. Einige ihrer einfachen thermodynamischen Zustandsgrößen besprechen wir in den folgenden Absätzen.

Um die Menge der Materie zu kennzeichnen, die ein fluides System enthält, kann man die Teilchenzahl N, die Stoffmenge n und die Masse m des Fluids benutzen. Diese Größen werden ausführlich in Abschnitt 10.1 behandelt. In den technischen Anwendungen bevorzugt man die Masse als Mengenmaß, während die Stoffmenge vorzugsweise bei der Behandlung von Gemischen und chemischen Reaktionen in der Chemietechnik benutzt wird.

Die räumliche Ausdehnung eines fluiden Systems wird durch sein Volumen V gekennzeichnet. Die Gestalt des von einem Fluid eingenommenen Raums spielt dagegen solange keine Rolle, als Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind. Dies ist aber, abgesehen von wenigen Ausnahmen wie kleinen Blasen oder Tropfen, stets der Fall. Es genügt also in der Regel das Volumen V als Variable, die die Größe des vom Fluid erfüllten Raums beschreibt, während seine Gestalt ohne Bedeutung ist.

Wir betrachten nun ein Volumenelement ΔV eines Fluids und die darin enthaltene Masse Δm. Bildet man den Quotienten $\Delta m/\Delta V$ und geht zur Grenze $\Delta V \to 0$ über, so erhält man eine neue Zustandsgröße, die (örtliche) Dichte

$$\rho := \lim_{\Delta V \to 0} (\Delta m/\Delta V) \ .$$

Innerhalb eines fluiden Systems ändert sich die Dichte von Ort zu Ort und mit der Zeit τ. Die räumliche Verteilung der Masse wird durch das Dichtefeld

$$\rho = \rho(x, y, z, \tau)$$

im fluiden System beschrieben.

Eine weitere Zustandsgröße fluider Systeme ist der Druck. Zu seiner Definition betrachten wir ein beliebig orientiertes Flächenelement ΔA in einem ruhenden Fluid. Ein *ruhendes* Fluid kann keine Schubkräfte und auch keine Zugkräfte aufnehmen. Auf das Flächenelement wirkt nur eine Druckkraft in Richtung der Flächennormale. Der Druck p in einem ruhenden Fluid ist nun als der Quotient aus dem Betrag ΔF der Druckkraft und der Größe des Flächenelements ΔA definiert, wobei der Grenzübergang $\Delta A \to 0$ vorgenommen wird:

$$p = \lim_{\Delta A \to 0} (\Delta F/\Delta A) \ .$$

Der Druck hängt, wie man durch eine Gleichgewichtsbetrachtung zeigen kann, von der Orientierung des Flächenelements im Fluid nicht ab, er ist eine skalare Größe. Wie die Dichte gehört auch der Druck zu den Feldgrößen:

$$p = p(x, y, z, \tau) \ .$$

Ein System heißt *homogen*, wenn seine chemische Zusammensetzung und seine physikalischen Eigenschaften innerhalb der Systemgrenzen überall gleich sind. Gleiche chemische Zusammensetzung liegt nicht nur dann vor, wenn das System aus einem einzigen reinen Stoff besteht, auch Gemische verschiedener Stoffe erfüllen diese Forderung, wenn nur das Mischungsverhältnis im ganzen System konstant ist. Jeden homogenen Bereich eines Systems bezeichnet man nach J.W. Gibbs [1.18] als *Phase*. Ein homogenes System besteht demnach aus einer einzigen Phase.

Ein System aus zwei oder mehreren Phasen (homogenen Bereichen) bezeichnet man als *heterogenes* System. An den Grenzen der Phasen ändern sich die Zustandsgrößen des Systems sprunghaft. Ein mit Wasser und Wasserdampf gefüllter Behälter ist ein heterogenes Zweiphasen-System. Hier ist zwar die chemische Zusammensetzung im ganzen System konstant, doch die Dichte und andere physikalische Eigenschaften des Wassers (der flüssigen Phase) unterscheiden sich erheblich von denen des Wasserdampfes.

Die Möglichkeit, ein System als Phase oder als heterogenes Mehrphasensystem aufzufassen, bedeutet eine kaum zu unterschätzende Vereinfachung der thermodynamischen Betrachtungsweise. Alle Zustandsgrößen hängen nicht von den Ortskoordinaten innerhalb der Phase ab, sondern sind räumlich konstant. Dagegen sind die Zustandsgrößen eines Systems, das nicht als Phase aufgefaßt werden kann, Funktionen der Ortskoordinaten, also Feldgrößen. Ihre räumliche und zeitliche Änderung muß in einer Kontinuumstheorie in der Regel durch partielle Differentialgleichungen beschrieben werden.

Für eine Phase vereinfacht sich die Definition der Dichte. Wegen der vorausgesetzten Homogenität ist es nicht erforderlich, ein Volumenelement herauszugreifen und durch den Grenzübergang $\Delta V \to 0$ eine örtliche Dichte zu definieren. Es gilt vielmehr

$$\rho := m/V \ ,$$

worin m die Masse und V das Volumen der Phase sind. Das Reziproke der Dichte ist das spezifische Volumen

$$\upsilon := V/m$$

der Phase, also der Quotient aus ihrem Volumen und ihrer Masse. Eine Phase hat in einem bestimmten Zustand nur eine Dichte, ein spezifisches Volumen und einen Druck. Diese Zustandsgrößen sind im ganzen homogenen System räumlich konstant. Sie ändern sich mit der Zeit, wenn sich der Zustand der Phase durch einen Prozeß des Systems verändert, vgl. Abschnitt 1.3.1.

Besondere Verhältnisse liegen vor, wenn man ein System unter dem Einfluß eines äußeren stationären Kraftfelds untersucht. Das wichtigste Beispiel ist das Schwerefeld der Erde. In einer senkrechten Gas- oder Flüssigkeitssäule nimmt der Druck p mit der Höhe z ab:

$$\mathrm{d}p = -g\,\rho\,\mathrm{d}z\ ,$$

wobei $g \approx 9{,}81\ \mathrm{m/s^2}$ die Fallbeschleunigung ist. Da die Dichte von Flüssigkeiten vom Druck kaum abhängt, gilt für die Druckdifferenz zwischen zwei Höhen z_1 und z_2

$$p_2 - p_1 = -g\,\rho\,(z_2 - z_1)\ .$$

Druckdifferenzen lassen sich durch Flüssigkeitssäulen bestimmter Höhe darstellen, was zur Druckmessung genutzt wird. Gase haben eine sehr kleine Dichte, so daß in einem Gasbehälter zwischen verschiedenen Höhen vernachlässigbar kleine Druckunterschiede auftreten. Das Gas kann in guter Näherung als Phase angesehen werden. Nur wenn man es mit Höhenunterschieden von mehreren Kilometern, wie z.B. in der Erdatmosphäre, zu tun hat, spielt die Druckänderung infolge des Schwerefelds eine Rolle.

1.2.3 Extensive, intensive, spezifische und molare Zustandsgrößen, Dichten

Eine Zustandsgröße, deren Wert sich bei der gedachten Teilung eines Systems als Summe der entsprechenden Zustandsgrößen der Teile ergibt, nennt man eine *extensive Zustandsgröße*. Beispiele extensiver Zustandsgrößen sind das Volumen V, die Masse m und die Stoffmenge n. Setzt man die Teilsysteme $A, B, C, \ldots$ mit den Werten $Z_\mathrm{A}, Z_\mathrm{B}, Z_\mathrm{C}, \ldots$ einer extensiven Zustandsgröße zu einem Gesamtsystem zusammen, so gilt für die extensive Zustandsgröße Z des Gesamtsystems

$$Z = Z_\mathrm{A} + Z_\mathrm{B} + Z_\mathrm{C} + \ldots\ .$$

Zustandsgrößen, die sich bei der Systemteilung oder beim Zusammenfügen von Teilsystemen zu einem Gesamtsystem nicht additiv, also nicht wie extensive Zustandsgrößen verhalten, heißen *intensive Zustandsgrößen*. Zu ihnen gehört beispielsweise der Druck p.

Dividiert man die extensive Zustandsgröße Z eines Systems durch seine Masse, seine Stoffmenge oder sein Volumen, so erhält man drei neue Arten von Zustandsgrößen, die man als spezifische Zustandsgrößen, molare Zustandsgrößen und als Dichten bezeichnet. Da in diesen drei Fällen eine extensive Zustandsgröße durch eine andere extensive Zustandsgröße dividiert wird, gehören die drei neuen Arten von Zustandsgrößen nicht zu den extensiven Zustandsgrößen; sie verhalten sich vielmehr wie intensive Zustandsgrößen.

Die zu einer extensiven Zustandsgröße Z gehörige *spezifische Zustandsgröße* ist durch die Gleichung

$$z := Z/m$$

definiert. Spezifische Größen sind massebezogene Größen. Wir kennen bereits das spezifische Volumen

$$\upsilon = V/m\ .$$

Alle spezifischen Größen kennzeichnen wir durch kleine Buchstaben, während wir für extensive Zustandsgrößen große Buchstaben verwenden[22]. Im folgenden Text werden wir spezifische Größen jedoch nicht immer wörtlich hervorheben, wenn durch den Zusammenhang und durch die Formelzeichen (kleine Buchstaben) klar ist, daß spezifische Größen gemeint sind[23].

Spezifische Größen gehören zu den intensiven Zustandsgrößen, denn bei Systemteilungen oder Systemzusammensetzungen verhalten sie sich nicht additiv. Dies wird besonders deutlich, wenn wir eine Phase betrachten. Bei der Teilung einer Phase werden die extensive Größe Z, z.B. das Volumen V, und die im Nenner stehende Masse m im gleichen Verhältnis geteilt: die spezifische Größe z der Phase, also z.B. ihr spezifisches Volumen v, hat in allen ihren Teilen denselben Wert.

Die zu einer extensiven Zustandsgröße Z gehörige *molare Zustandsgröße* ist durch die Gleichung

$$Z_{\mathrm{m}} := Z/n$$

definiert. Molare Zustandsgrößen sind stoffmengenbezogene Größen. Wir kennzeichnen ihre Formelzeichen entsprechend der Norm DIN 1304 durch den Index m. Als Beispiel sei das molare Volumen genannt:

$$V_{\mathrm{m}} := V/n\ .$$

Dividiert man die Masse m eines Systems durch seine Stoffmenge n, so erhält man die *molare Masse*

$$M := m/n\ .$$

Solange im System keine chemischen Reaktionen ablaufen, ändern sich weder n noch M. Die molare Masse ist dann eine vom Zustand des Systems

[22] Eine Ausnahme macht die Masse, die ja auch eine extensive Größe ist. Hierfür ist der kleine Buchstabe m allgemein gebräuchlich. Dasselbe gilt für die Stoffmenge n.

[23] Häufig trifft man folgende Ausdrucksweise an: Eine spezifische Größe, z.B. das spezifische Volumen sei das Volumen der Massen*einheit* (1 kg) oder sei das Volumen des Systems bezogen auf die Massen*einheit*. Beides ist falsch. Das spezifische Volumen ist kein Volumen, sondern eine Größe anderer Art mit der Dimension Volumen dividiert durch Masse. Das spezifische Volumen ist auch nicht das durch die Massen*einheit* dividierte Volumen. Beispielsweise wäre bei $V = 3\,\mathrm{m}^3$ und $m = 5\,\mathrm{kg}$ das spezifische Volumen

$$v = \frac{3\,\mathrm{m}^3}{1\,\mathrm{kg}} = 3\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kg} \quad \text{(falsch!)}$$

statt richtig

$$v = \frac{3\,\mathrm{m}^3}{5\,\mathrm{kg}} = 0{,}6\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kg}\ .$$

unabhängige Größe. Besteht das System aus einem einzigen Stoff, so ist seine molare Masse eine Stoffeigenschaft, die für jeden Stoff einen festen Wert hat. Er läßt sich für chemische Verbindungen aus den molaren Massen der Atome berechnen, aus denen die Verbindung besteht[24]. Die molare Masse von Kohlenstoff hat den Wert $M(\mathrm{C}) = (12{,}0107 \pm 0{,}0008)\,\mathrm{kg/kmol}$, die von Sauerstoff ist $M(\mathrm{O}) = (15{,}9994 \pm 0{,}0003)\,\mathrm{kg/kmol}$. Für die molare Masse von CO_2 erhält man daraus

$$\begin{aligned} M(\mathrm{CO_2}) &= M(\mathrm{C}) + 2\,M(\mathrm{O}) = (44{,}0095 \pm 0{,}0014)\,\mathrm{kg/kmol} \\ &= 44{,}010\,\mathrm{kg/kmol}\ . \end{aligned}$$

Eine Zusammenstellung der molaren Massen wichtiger Stoffe findet man in Tabelle 10.6.

Mit Hilfe der molaren Masse lassen sich spezifische und molare Zustandsgrößen eines Systems ineinander umrechnen. Es gilt für spezifische Zustandsgrößen

$$z := \frac{Z}{m} = \frac{Z}{n}\,\frac{n}{m} = \frac{Z_\mathrm{m}}{M}$$

und für molare Zustandsgrößen

$$Z_\mathrm{m} = M\,z\ .$$

Zwischen spezifischen und molaren Zustandsgrößen eines Systems besteht eine einfache Proportionalität.

Dividiert man die extensive Zustandsgröße Z eines Systems durch sein Volumen, so erhält man die zu Z gehörige *Dichte*. Sie ist somit durch die Gleichung

$$Z_\mathrm{v} := Z/V$$

definiert. Wir haben hier die Dichte durch den Index v gekennzeichnet. Meistens verwendet man besondere Formelzeichen, vor allem für die Massendichte

$$\rho := m/V\ .$$

Sie wird oft nur als Dichte bezeichnet. Die *Stoffmengendichte* d ist durch

$$d := \frac{n}{V} = \frac{1}{V_\mathrm{m}} = \frac{n}{m}\,\frac{m}{V} = \frac{\rho}{M}$$

definiert. Bei Gemischen bezieht man die Stoffmengen der einzelnen Komponenten auf das Volumen des Gemisches. Diese Quotienten werden nicht Stoffmengendichten der Komponenten genannt, sondern als *Konzentrationen* bezeichnet. Wir kommen hierauf in Abschnitt 5.1.1 zurück.

[24] Eine Zusammenstellung der Bestwerte von molaren Massen der Atome („Atomgewichte“) erscheint alle zwei Jahre in den Zeitschriften Pure and Applied Chemistry und Journal of Physical and Chemical Reference Data.

Tabelle 1.1. Mit V, n und m gebildete spezifische und molare Größen sowie Dichten

Z	Spezifische Größe	Molare Größe	Dichte
V	$\upsilon := \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$	$V_\mathrm{m} := \frac{V}{n} = \frac{1}{d}$	—
	spezifisches Volumen	molares Volumen	
n	$\frac{n}{m} = \frac{1}{M}$	—	$d := \frac{n}{V} = \frac{1}{V_\mathrm{m}}$
	spezifische Stoffmenge*		Stoffmengendichte
m	—	$M := \frac{m}{n}$	$\rho := \frac{m}{V} = \frac{1}{\upsilon}$
		molare Masse	Massendichte

* Diese Bezeichnung ist ungebräuchlich.

In Tabelle 1.1 sind die mit den extensiven Größen V, m und n gebildeten spezifischen und molaren Größen sowie Dichten aufgeführt. Weitere spezifische und molare Größen werden wir in späteren Abschnitten kennenlernen.

Beispiel 1.1. In einem Behälter mit dem Innenvolumen $V = 2{,}350\,\mathrm{m}^3$ befindet sich gasförmiges Ammoniak mit der Masse $m = 4{,}215\,\mathrm{kg}$. Man berechne die Stoffmenge des Ammoniaks, sein spezifisches und sein molares Volumen sowie die (Massen-) Dichte und die Stoffmengendichte.

Wir entnehmen Tabelle 10.6 die molare Masse von Ammoniak, $M = 17{,}0305\,\mathrm{kg/kmol}$, und erhalten für die Stoffmenge

$$n = m/M = 4{,}215\,\mathrm{kg}/(17{,}0305\,\mathrm{kg/kmol}) = 0{,}2475\,\mathrm{kmol}\ .$$

Das spezifische Volumen ist

$$\upsilon := V/m = 2{,}350\,\mathrm{m}^3/4{,}215\,\mathrm{kg} = 0{,}5575\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kg}\ .$$

Daraus ergibt sich das molare Volumen zu

$$V_\mathrm{m} = M\,\upsilon = 17{,}0305\,(\mathrm{kg/kmol}) \cdot 0{,}5575\,(\mathrm{m}^3/\mathrm{kg}) = 9{,}495\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}\ .$$

Die Massendichte erhalten wir als Kehrwert des spezifischen Volumens:

$$\rho = 1/\upsilon = (1/0{,}5575)\,\mathrm{kg/m}^3 = 1{,}7936\,\mathrm{kg/m}^3\ .$$

Die Stoffmengendichte wird

$$d = 1/V_\mathrm{m} = 0{,}1053\,\mathrm{kmol/m}^3\ .$$

1.2.4 Fluide Phasen. Zustandsgleichungen

Die Zahl der voneinander unabhängigen Zustandsgrößen, die man benötigt, um den Zustand eines Systems festzulegen, hängt von der Art des Systems ab und ist um so größer, je komplizierter sein Aufbau ist. Bei den meisten technischen Anwendungen der Thermodynamik haben wir es jedoch mit relativ einfachen Systemen zu tun: es sind Gase und Flüssigkeiten, also Fluide, deren elektrische und magnetische Eigenschaften wir nicht zu berücksichtigen brauchen. Auch Oberflächeneffekte (Kapillarwirkungen) spielen nur dann eine Rolle, wenn Tropfen oder Blasen als thermodynamische Systeme betrachtet werden.

Wir haben schon mehrfach betont, welch beträchtliche Vereinfachungen sich ergeben, wenn sich das Fluid wie eine Phase, also wie ein homogenes System verhält. Man vermeidet die komplizierte Beschreibung durch Feldgrößen, die sich innerhalb des Systems von Ort zu Ort verändern. In einer fluiden Phase haben alle intensiven Zustandsgrößen – und dazu gehören auch die spezifischen und molaren Zustandsgrößen – an jeder Stelle denselben Wert. Eine Phase hat also nur einen Druck, eine Dichte, ein spezifisches Volumen und ein molares Volumen; diese intensiven Zustandsgrößen ändern sich nur, wenn sich der Zustand der Phase ändert.

Besteht die fluide Phase aus einem reinen Stoff, so genügen wenige Zustandsgrößen, um ihren Zustand festzulegen. Es gilt der Erfahrungssatz:

> Der Zustand einer fluiden Phase eines reinen Stoffs wird durch zwei unabhängige intensive Zustandsgrößen und eine extensive Zustandsgröße festgelegt.

Die extensive Zustandsgröße (z.B. die Masse) beschreibt die Größe der Phase. Sie ändert sich bei einer Teilung der Phase, während die intensiven Zustandsgrößen der Teile dieselben Werte wie in der ungeteilten Phase haben. Interessiert man sich nicht für die Größe der Phase, so genügen bereits die beiden intensiven Zustandsgrößen, um ihren Zustand festzulegen, den wir auch als den intensiven Zustand bezeichnen. Die intensiven Zustände einer Phase lassen sich als Punkte in einem Diagramm darstellen, als dessen Koordinaten die beiden intensiven Zustandsgrößen dienen. Häufig wird das p, v-Diagramm, vgl. Abb. 1.7, benutzt. Verschiedene Zustände kennzeichnet man durch Ziffern, die auch als Indizes an den Formelzeichen der Zustandsgrößen eines Zustands erscheinen.

Da eine fluide Phase eines reinen Stoffes nur zwei unabhängige intensive Zustandsgrößen hat, hängen alle weiteren intensiven Zustandsgrößen von diesen beiden ab. Es bestehen also Materialgesetze der Form

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

die *Zustandsgleichungen* genannt werden. Wir werden in späteren Abschnitten verschiedene Zustandsgleichungen kennenlernen, z.B. die thermische Zu-

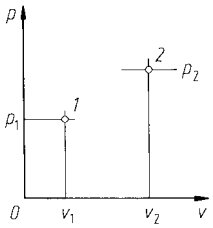


Abb. 1.7. p, v-Diagramm zur Darstellung der Zustände einer fluiden Phase

standsgleichung, in der z die Temperatur, $x = p$ und $y = v$ bedeuten. Zustandsgleichungen bringen die Materialeigenschaften eines Fluids zum Ausdruck; sie enthalten nur intensive Zustandsgrößen, denn Materialgesetze sind von der Größe des Systems unabhängig. Dies erklärt auch die Einführung von spezifischen oder molaren Größen anstelle der entsprechenden extensiven Größen. Nur mit spezifischen oder molaren Zustandsgrößen und mit anderen intensiven Zustandsgrößen (wie Druck und Temperatur) lassen sich Materialgesetze und andere Beziehungen formulieren, die von der Größe des Systems unabhängig sind.

1.3 Prozesse

Im folgenden erläutern wir die Begriffe Prozeß und Zustandsänderung. Die für die Thermodynamik grundlegende Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen führt zu einer ersten Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik als Prinzip der Irreversibilität.

1.3.1 Prozeß und Zustandsänderung

Steht ein thermodynamisches System in Wechselwirkung mit seiner Umgebung, wird z.B. das Volumen des Systems vergrößert oder Energie über die Systemgrenze zu- oder abgeführt, so ändert sich der Zustand des Systems, und es durchläuft einen Prozeß. Allgemein kann man einen Prozeß als zeitliche Folge von Ereignissen definieren, bei der die vorangehenden Ereignisse die nachfolgenden bestimmen. Bei jedem Prozeß ändert sich der Zustand des Systems, es durchläuft eine Zustandsänderung.

Obwohl eine enge Kopplung zwischen Prozeß und Zustandsänderung besteht, muß man beide Begriffe unterscheiden. Zur Beschreibung einer Zustandsänderung genügt es, nur die Zustände anzugeben, die das System durchläuft. So wird eine Zustandsänderung bereits dadurch festgelegt, daß eine Zustandsgröße des Systems konstant bleibt. Bleibt der Druck konstant, spricht man von einer *isobaren* Zustandsänderung; eine Zustandsänderung konstanten (spezifischen) Volumens nennt man *isochore* Zustandsänderung. Die Beschreibung des Prozesses erfordert dagegen nicht nur eine Angabe der

Zustandsänderung; es müssen auch die Wechselwirkungen zwischen dem System und seiner Umgebung, also die näheren Umstände festgelegt werden, unter denen die Zustandsänderung zustande kommt. So kann eine bestimmte Zustandsänderung durch zwei ganz verschiedene Prozesse bewirkt werden. Der Begriff des Prozesses ist weitergehend und umfassender als der Begriff der Zustandsänderung. Diese ergibt sich als Folge des Prozesses und ist ein Zeichen dafür, daß ein Prozeß stattfindet.

Ein Prozeß kann auch innerhalb eines Systems ablaufen, ohne daß äußere Einwirkungen auftreten. Ein solcher Prozeß wird durch das Aufheben innerer Hemmungen oder den Wegfall eines äußeren Zwangs ausgelöst. Man denke z.B. an einen gegenüber seiner Umgebung abgeschlossenen Behälter mit zwei Gasen, die durch eine Zwischenwand getrennt sind. Wird diese entfernt oder durchbohrt, so mischen sich die beiden Gase. Ein Metallstück, das an einem Ende erhitzt und am anderen gekühlt ist, wird von seiner Umgebung isoliert. Es gleicht dann seinen Wärmezustand aus, d.h. die unterschiedlichen Temperaturen seiner Teile streben einer gemeinsamen mittleren Temperatur zu. Bei diesen und ähnlichen Beispielen beobachtet man eine ausgeprägte Einseitigkeit der Prozesse: Es sind von selbst ablaufende Prozesse in einem abgeschlossenen System, das von einem ,,komplizierten" Zustand in einen einfacheren, ausgeglichenen Zustand strebt. Diese Prozesse laufen nicht ständig weiter, sie enden vielmehr nach kurzer oder längerer Zeit in einem Endzustand, der sich durch seine Einfachheit auszeichnet und in dem das System häufig homogen, also eine Phase ist.

Man nennt die betrachteten Prozesse, die in einem abgeschlossenen System ablaufen, Ausgleichsprozesse und ihren Endzustand den Gleichgewichtszustand des Systems. Während eines Ausgleichsprozesses finden Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilen des Systems statt, die unterschiedliche Dichten, Drücke, Temperaturen, Geschwindigkeiten oder unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben. Im Gleichgewichtszustand haben sich die Unterschiede der genannten Zustandsgrößen ausgeglichen. Der Gleichgewichtszustand ist ein Zustand des Systems, der sich mit der Zeit nicht mehr verändert, es sei denn, das System erfährt einen äußeren Eingriff.

Ausgleichsprozesse laufen von selbst ab. Es ist ein allgemein gültiger Erfahrungssatz, daß ein sich selbst überlassenes (abgeschlossenes) System einem Gleichgewichtszustand zustrebt. Sobald man eine anfänglich vorhandene Hemmung beseitigt hat, beginnt der Ausgleichsprozeß abzulaufen und endet erst im Gleichgewichtszustand. Die Umkehrung eines Ausgleichsprozesses wurde dagegen nie beobachtet. Das System verläßt den Gleichgewichtszustand nicht von selbst und kehrt nicht in den Anfangszustand zurück. Dies kann man nur durch einen äußeren Eingriff erzwingen. Die einseitige Richtung aller Ausgleichsvorgänge zum Gleichgewicht hin kennzeichnet man auch durch den Satz, daß Ausgleichsprozesse irreversibel oder nicht umkehrbar sind.

1.3.2 Reversible und irreversible Prozesse

Nach Ablauf eines Ausgleichsprozesses kann ein abgeschlossenes System nicht wieder den Zustand erreichen, den es am Anfang des Prozesses hatte. Diese Umkehr ist nur durch eine äußere Einwirkung möglich; der Charakter des Systems muß dabei geändert werden: es darf nicht mehr gegenüber seiner Umgebung abgeschlossen bleiben, will man die Rückkehr in den Anfangszustand bewerkstelligen. Die hier am Beispiel von Ausgleichsprozessen beschriebene Irreversibilität oder Nichtumkehrbarkeit ist eine allgemeine Eigenschaft von Prozessen, die auch für die technischen Anwendungen der Thermodynamik von großer Bedeutung ist. Irreversible Prozesse und ihr Gegenstück, die reversiblen Prozesse, spielen daher eine wichtige Rolle. Wir definieren zunächst, was wir unter reversiblen und irreversiblen Prozessen verstehen wollen:

> Ein System hat einen *reversiblen* Prozeß durchlaufen, wenn es wieder in seinen Anfangszustand gebracht werden kann, ohne daß bleibende Änderungen in seiner Umgebung eintreten. Läßt sich diese Bedingung nicht erfüllen, hat das System einen *irreversiblen* Prozeß durchlaufen.

Nach dieser Definition ist ein Prozeß nicht schon dann reversibel, wenn das System wieder in den Anfangszustand zurückgebracht werden kann. Dies ist nämlich immer möglich. Wesentlich ist, daß beim Umkehren des Prozesses auch in der Umgebung des Systems, also auch in allen anderen Systemen, die außer dem betrachteten System am Prozeß und an seiner Umkehrung teilnehmen, keine Veränderungen zurückbleiben. Ein reversibler Prozeß muß sich also durch seine Umkehrung in allen seinen Auswirkungen vollständig „annullieren“ lassen.

Wie wir in Abschnitt 1.3.1 sahen, sind alle Ausgleichsprozese irreversibel. Bei diesen Prozessen strebt das System von selbst einem Gleichgewichtszustand zu. Ursache oder „treibende Kraft“ dieser Ausgleichsprozesse sind endliche Unterschiede der intensiven Zustandsgrößen, also Druck- oder Temperaturdifferenzen oder Konzentrationsunterschiede, die sich im Verlauf des Prozesses ausgleichen. Die Umkehrung von Ausgleichsprozessen ist nur möglich durch einen Eingriff von außen. Es läßt sich dann der Anfangszustand des Systems wieder herstellen, doch bleiben dauernde Veränderungen in der Umgebung zurück, was der Definition eines reversiblen Prozesses widerspricht.

Betrachten wir nun die Expansion des Gases, das sich in dem isolierten Zylinder der Abb. 1.8 befindet. Wir können diesen Prozeß so führen, daß durch die Expansion ein Körper im Schwerefeld der Erde gehoben wird. Die Arbeit, die das Gas durch Verschieben des Kolbens verrichtet, wird als potentielle Energie des Körpers gespeichert. Senkt man nun den Körper wieder auf die alte Höhe ab, so geht der Kolben im Zylinder zurück, das Gas wird wieder verdichtet.

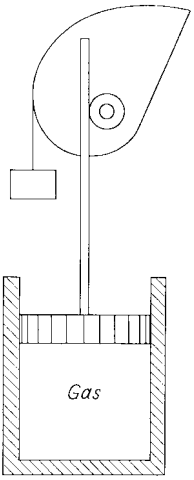


Abb. 1.8. Vorrichtung zur reversiblen Verdichtung und Entspannung eines Gases in einem isolierten Zylinder

Unter welchen Bedingungen ist der Expansionsprozeß reversibel? Es müssen sowohl das Gas als auch der gehobene Körper wieder den Anfangszustand erreichen. Soll dies möglich sein, muß die Arbeit, die das Gas bei der Expansion verrichtet, genau so groß sein wie die Arbeit, die auf dem ,,Rückweg" zu seiner Verdichtung aufzuwenden ist. Das kann jedoch nur dann der Fall sein, wenn die Kraft, mit der das Gas bei der Expansion den Kolben nach oben drückt, genau so groß ist wie die Kraft, mit der der Kolben das Gas verdichtet. Es müssen sich also in allen Stadien des Prozesses Gasdruck und Gegendruck des Kolbens genau die Waage halten. Dies wird durch geeignete Formgebung der drehbaren Kurvenscheibe erreicht. Außerdem dürfen im Gas selbst keine Druck- oder Dichtedifferenzen auftreten und keine makroskopisch wahrnehmbaren Bewegungen vorkommen. Das Gas muß sich also während des reversiblen Prozesses wie eine Phase verhalten, und der Prozeß muß so langsam ablaufen, daß das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Bereichen des Gases und zwischen Gas und Kolben stets gewahrt bleibt. Eine Zustandsänderung, bei der sich das System stets wie eine Phase verhält und von einem Gleichgewichtszustand in den anderen übergeht, so daß alle irreversiblen Ausgleichsvorgänge zwischen verschiedenen Teilen des Systems unterdrückt werden, nennt man eine quasistatische Zustandsänderung.

Außer der quasistatischen Zustandsänderung verlangt der reversible Prozeß, daß Reibung in allen am Prozeß beteiligten Systemen ausgeschlossen ist. Sollen Expansions- und Verdichtungsarbeit gleich sein, darf keine mechanische Energie durch Reibung zwischen Kolben und Zylinder oder in den anderen Teilen des am Prozeß beteiligten Mechanismus dissipiert werden. Auch eine plastische Verformung eines Maschinenteils muß ausgeschlossen werden, da die hierbei aufgewendete Formänderungsarbeit nicht zurückgewonnen wird.

Reibung, plastische Verformung und ähnliche Erscheinungen faßt man auch unter der Bezeichnung *dissipative Effekte* zusammen.

Bedingungen für einen reversiblen Prozeß sind daher quasistatische Zustandsänderungen der am Prozeß teilnehmenden Systeme und das Fehlen von Reibung und anderen dissipativen Effekten. Reversible Prozesse sind somit nur Grenzfälle der wirklich vorkommenden irreversiblen Prozesse. Quasistatische Zustandsänderungen lassen sich nämlich nicht streng verwirklichen, und das völlige Fehlen von Reibung ist ebenfalls eine Idealisierung. Trotzdem ist das Studium der reversiblen Prozesse eines der wichtigsten Hilfsmittel der thermodynamischen Untersuchung. Wie man schon am Beispiel der eben behandelten Expansion erkennen kann, sind die reversiblen Prozesse durch größte Vollkommenheit und Verlustfreiheit der Energieumwandlungen gekennzeichnet. Dadurch werden sie zu Idealprozessen, an denen man die Güte technischer Anlagen und Maschinen messen kann, was eine der Hauptaufgaben der technischen Thermodynamik ist.

Es ist zweckmäßig, die Ursachen eines irreversiblen Prozesses in innere und äußere Irreversibilitäten einzuteilen. Um dies zu erläutern, betrachten wir als System nur das im Zylinder von Abb. 1.8 eingeschlossene Gas. Bei seiner Expansion (oder Kompression) können im Gas Druck- und Dichtedifferenzen und makroskopische Bewegungen auftreten, so daß das Gas inhomogen wird und sich nicht mehr wie eine Phase verhält. Dies ist die Folge *innerer Irreversibilitäten*. Außerhalb des Gases treten die Reibung zwischen Kolben und Zylinder und andere dissipative Effekte als *äußere Irreversibilitäten* auf und zwar unabhängig davon, ob sich im Inneren des Systems, hier des Gases, irreversible Vorgänge abspielen. Ein System, in dessen Inneren keine Irreversibilitäten auftreten, durchläuft einen *innerlich reversiblen Prozeß*. Es kann dabei an einem irreversiblen Prozeß beteiligt sein. Die Irreversibilität dieses Prozesses ist dann eine äußere, beim Gas von Abb. 1.8 ist es die Reibung zwischen Kolben und Zylinder.

Bei einem innerlich reversiblen Prozeß verhält sich ein Fluid wie eine Phase, es bleibt während des Prozesses homogen. Diese Feststellung läßt eine bemerkenswerte Umkehrung zu: *Eine Phase kann nur Prozesse durchlaufen, die innerlich reversibel sind.* Selbst wenn das Fluid zu Beginn eines innerlich irreversiblen Prozesses homogen ist, werden sich im Prozeßverlauf durch die inneren Irreversibilitäten lokale Inhomogenitäten bilden, so daß es nicht (oder nur in grober Näherung) als Phase angesehen werden kann. Eine Phase kann an einem irreversiblen Prozeß nur dann teilnehmen, wenn allein äußere Irreversibilitäten auftreten und die Phase selbst einen innerlich reversiblen Prozeß durchläuft.

Wie wir schon in den Abschnitten 1.2.2 und 1.2.4 ausführten, vereinfacht sich die Systembeschreibung erheblich, wenn man das System als Phase behandeln kann, weswegen man diese Modellierung eines Systems in der phänomenologischen Thermodynamik und ihren technischen Anwendungen so oft wie möglich verwendet. Man muß bei dieser Vereinfachung jedoch in

Kauf nehmen, daß man damit den Verlauf innerlich irreversibler Prozesse nicht erfassen kann. Diesen grundlegenden Widerspruch zu überbrücken, ist eine schwierige Aufgabe bei der Anwendung des Phasenbegriffs auf die Verfolgung irreversibler Prozesse.

1.3.3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik als Prinzip der Irreversibilität

Wie die Ausführungen des letzten Abschnitts zeigen, sind reversible Prozesse nur als Grenzfälle der irreversiblen Prozesse anzusehen, sie treten in Natur und Technik nicht auf. Es sind vielmehr alle realen Prozesse nicht umkehrbar im Sinne der strengen Definition eines reversiblen Prozesses. Diese Erfahrung bringt der *2. Hauptsatz der Thermodynamik* zum Ausdruck:

> Alle realen Prozesse sind irreversibel. Reversible Prozesse sind nur idealisierte Grenzfälle irreversibler Prozesse.

Damit verbietet der 2. Hauptsatz aber auch die Ausführung einer Reihe denkbarer Prozesse: Unmöglich und damit auch technisch nicht ausführbar sind jene nur fiktiven Prozesse, welche die Umkehrung von irreversiblen Prozessen wären. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Betrieb eines perpetuum mobile 2. Art, worauf wir in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.3 näher eingehen. Mit der quantitativen Formulierung des 2. Hauptsatzes in Abschnitt 3.1.2 werden wir die Kriterien zur Unterscheidung von irreversiblen (= möglichen), reversiblen (= idealisierten) und unmöglichen (und damit auch technisch nicht ausführbaren) Prozessen herleiten.

Im Laufe der geschichtlichen Entwicklung der Thermodynamik wurde das eben allgemein formulierte Prinzip der Irreversibilität häufig auch in speziellen Fassungen ausgesprochen. Dabei wurde jeweils ein bestimmter natürlicher Prozeß ausdrücklich als irreversibel bezeichnet. So kann man in Anlehnung an eine Formulierung von M. Planck [1.20] den 2. Hauptsatz in der Form aussprechen:

> Alle Prozesse, bei denen Reibung auftritt, sind irreversibel.

Auch Ausgleichsprozesse, z.B. den bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichts zu beobachtenden Temperaturausgleich, vgl. Abschnitt 1.4.1, kann man zur Formulierung des 2. Hauptsatzes heranziehen. So ging R. Clausius [1.21] von dem Grundsatz aus:

> Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt.

Versteht man hierbei unter *Wärme* die in Abschnitt 2.2.5 genauer definierte Energie beim Übergang zwischen zwei Systemen (Körpern) unterschiedlicher Temperatur, so kann man den Konditionalsatz in der Clausiusschen Formulierung des 2. Hauptsatzes sogar fortlassen. Der Hauptsatz seiner Formulierung allein kennzeichnet bereits den Prozeß des Temperaturausgleichs zwischen zwei Systemen, wenn man unter „kälter“

und „wärmer“ niedrigere bzw. höhere (thermodynamische) Temperatur der beiden Systeme versteht. Dieser natürliche Prozeß des Temperaturausgleichs und des Wärmeübergangs, auf den wir in den Abschnitten 1.4.1 und 3.1.4 näher eingehen, verläuft nur in einer Richtung, „indem die Wärme überall das Bestreben zeigt, bestehende Temperaturdifferenzen auszugleichen und daher aus den wärmeren Körpern in die kälteren überzugehen“ (Clausius). Der Prozeß ist also irreversibel, seine Umkehrung ohne bleibende Veränderungen in der Umgebung der beiden Systeme ist nicht möglich.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist ein Erfahrungssatz; er läßt sich nicht dadurch beweisen, daß man ihn auf andere Sätze zurückführt. Vielmehr sind alle Folgerungen, die man aus dem zweiten Hauptsatz ziehen kann, und die von der Erfahrung ausnahmslos bestätigt werden, als Beweise anzusehen. Ein einziges Experiment, das zu einem Widerspruch zum 2. Hauptsatz führt, würde diesen umstoßen. Ein solches ist jedoch bis heute nicht ausgeführt worden. Aus der hier gegebenen sehr einfachen, fast selbstverständlichen Formulierung des 2. Hauptsatzes lassen sich Schlüsse ziehen, die sich für die Prozesse der Technik als sehr folgenreich und bedeutsam erweisen werden.

1.3.4 Quasistatische Zustandsänderungen und irreversible Prozesse

Ein Fluid verhält sich bei allen innerlich reversiblen Prozessen wie eine Phase; seine Zustandsänderung ist quasistatisch. Wir können diese quasistatische Zustandsänderung in einem Zustandsdiagramm, z.B. im p, v-Diagramm von Abb. 1.9, als stetige Kurve darstellen. Durchläuft das Fluid dagegen einen innerlich irreversiblen Prozeß, so verhält es sich nicht mehr wie eine Phase, denn in seinem Inneren treten lokale Inhomogenitäten auf. Die Zustandsgrößen sind dann Feldgrößen, sie hängen auch von den Ortskoordinaten innerhalb des Systems ab. Eine Darstellung der Zustandsänderung in einem Diagramm nach Abb. 1.9 ist nicht möglich.

Um die komplizierte Beschreibung eines Fluids und seines Verhaltens bei einem innerlich irreversiblen Prozeß durch Feldgrößen zu umgehen, nimmt man als Näherung an, das Fluid verhielte sich auch bei einem innerlich irreversiblen Prozeß wie eine Phase und durchliefe eine quasistatische Zustandsänderung. Bei dieser Modellierung des Fluids durch ein homogenes System werden die im System örtlich veränderlichen Zustandsgrößen durch Mittelwerte ersetzt, was nur zulässig ist, wenn die lokalen Inhomogenitäten

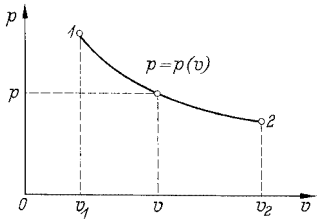


Abb. 1.9. Darstellung einer quasistatischen Zustandsänderung durch eine stetige Kurve im p, v-Diagramm

nicht zu groß sind. Diese Vereinfachung bringt Vorteile für die Untersuchung von irreversiblen Prozessen: Es sind nicht nur Aussagen über den Anfangs- und Endzustand möglich; auch für die Berechnung der Zwischenzustände können die relativ einfachen Beziehungen herangezogen werden, die für Phasen gelten. Damit läßt sich die Zustandsänderung auch bei innerlich irreversiblen Prozessen durch wenige Zustandsgrößen beschreiben und in den thermodynamischen Diagrammen als stetige Kurve darstellen. Wie wir noch sehen werden, sind dadurch recht weitgehende Aussagen auch über irreversible Prozesse möglich.

Man darf jedoch nicht vergessen, daß eine quasistatische Zustandsänderung strenggenommen nicht möglich ist. Damit überhaupt ein irreversibler Prozeß abläuft und eine Zustandsänderung eintritt, muß das thermodynamische Gleichgewicht irgendwie gestört werden. Dann gerät das System aber in Nichtgleichgewichtszustände, es bleibt nicht mehr homogen. Wir müssen uns daher die Störungen des Gleichgewichts als so klein vorstellen, daß die Unterschiede der intensiven Zustandsgrößen innerhalb des Systems vernachlässigt werden können und es als Phase zu beschreiben ist.

Eine quasistatische Zustandsänderung nimmt man häufig an, wenn man die Strömung eines Fluids durch einen Kanal, z.B. durch ein Rohr, untersucht. Die Zustandsgrößen des strömenden Fluids sind aber ohne Zweifel Feldgrößen; sie ändern sich nicht nur längs der Kanalachse, also in Strömungsrichtung, sondern auch in jedem Querschnitt des Kanals quer zur Strömungsrichtung. Um trotzdem die Vorteile der Beschreibung durch Phasen zu nutzen, mittelt man die Zustandsgrößen in jedem Querschnitt und betrachtet nur diese Querschnittsmittelwerte, die sich allein in Strömungsrichtung ändern. Bei dieser eindimensionalen Betrachtungsweise nimmt man an, das Fluid verhielte sich in jedem Querschnitt wie eine sehr dünne Phase. Die Zustandsänderung des Fluids längs des Strömungsweges wird dann als quasistatisch angesehen. Die durch die Querschnittsmittelwerte definierte dünne Phase im Eintrittsquerschnitt ändert ihren Zustand kontinuierlich, bis sie den Austrittsquerschnitt erreicht. Man kann dann beispielsweise die Querschnittsmittelwerte des Drucks p und des spezifischen Volumens v als stetige Kurve $p = p(v)$ in ein p, v-Diagramm einzeichnen. Sie beginnt im Eintrittszustand 1 und endet im Austrittszustand 2. Die in Abb. 1.9 wiedergegebene Zustandslinie kann man also auch als die quasistatische Zustandsänderung der Querschnittsmittelwerte von p und v eines strömenden Fluids interpretieren.

Diese vereinfachte Behandlung der Zustandsänderungen strömender Fluide ist in jedem Falle eine Näherung. Sie darf nicht angewendet werden, wenn im Fluid stärkere Querströmungen auftreten, z.B. bei der Wirbelbildung an einem Hindernis im Strömungsweg, oder wenn abrupte Veränderungen des Strömungsquerschnitts vorliegen. Für Strömungen, die in glatten Kanälen ablaufen, führt die eindimensionale Betrachtungsweise mit der Annahme einer quasistatischen Zustandsänderung der Querschnittsmittelwerte zu sinnvollen Ergebnissen. Dabei kommt es für unsere thermodynamischen Betrachtungen

nicht auf die Art der Mittelwertbildung an; sie ist jedoch in einer genaueren eindimensionalen Theorie der Strömungsmaschinen von Bedeutung, vgl. z.B. [1.22].

1.3.5 Stationäre Prozesse

Bei den bisher betrachteten Prozessen ändern sich die Zustandsgrößen der daran beteiligten Systeme mit der Zeit. Prozesse sind zeitabhängige Vorgänge. Es gibt aber auch Prozesse, bei denen sich der Zustand des Systems mit der Zeit nicht ändert. Wird beispielsweise ein Metallstab an einem Ende erwärmt und an seinem anderen Ende gekühlt, so bleiben seine Temperaturen (und sein Zustand) zeitlich unverändert, wenn die Energiezufuhr am warmen Ende durch die Energieabgabe am kalten Ende kompensiert wird. Der Metallstab befindet sich nicht in einem Gleichgewichtszustand, er erfährt vielmehr einen andauernden, zeitlich konstanten Energiefluß vom warmen zum kalten Ende. Erst wenn er von allen äußeren Einwirkungen getrennt würde, strebte er in einem neuen, zeitabhängigen Prozeß einem Gleichgewichtszustand zu, in dem seine Temperatur ausgeglichen ist.

Den in diesem Beispiel beschriebenen Vorgang, bei dem ein zeitlich stationärer Zustand des Systems durch eine andauernde äußere Einwirkung aufrecht erhalten wird, nennen wir einen *stationären Prozeß*. Wir erweitern diesen Begriff soweit, daß er auch solche Systeme umfaßt, in denen periodische Änderungen auftreten. Als Beispiel betrachten wir einen Elektromotor, dessen Läufer mit konstanter Drehzahl rotiert. Bei jeder Umdrehung durchlaufen alle Teile des Motors dieselben Zustände. Die äußeren Einwirkungen, insbesondere die zugeführte elektrische Antriebsleistung und die abgegebene mechanische Wellenleistung sind zeitlich konstant. Die im Motor gespeicherte Energie, sein Volumen, seine Temperatur und andere Zustandsgrößen bleiben zeitlich konstant oder ändern sich streng periodisch, wenn es sich um bewegte Teile handelt. Auch in diesem Falle liegt ein zeitlich stationärer Prozeß vor.

Stationäre Prozesse treten besonders häufig in offenen Systemen (Kontrollräumen) auf, die von einem oder mehreren Stoffströmen durchflossen werden. Als Beispiele technisch wichtiger Kontrollräume seien genannt: ein Abschnitt einer von Wasser durchströmten Rohrleitung, ein Dampferzeuger, in dem durch Energiezufuhr von der Feuerung ein Wasserstrom erwärmt und verdampft wird, oder eine Turbine, in der ein Gas- oder Dampfstrom expandiert. Innerhalb des Kontrollraums ändert sich der Zustand des Stoffstroms kontinuierlich vom Eintrittsquerschnitt bis zum Austrittsquerschnitt.

Ändern sich die Zustandsgrößen des Stoffstroms an allen Stellen des Kontrollraums nicht mit der Zeit, so sprechen wir von einem *stationären Fließprozeß*. Dieser Fall liegt bei technischen Anwendungen meistens vor. Das Ausströmen eines Gases aus einem Behälter, wie es in Abb. 1.10 dargestellt ist, gehört jedoch nicht zu den stationären Fließprozessen; denn der Druck

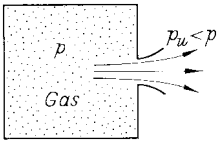


Abb. 1.10. Ausströmen eines Gases aus einem Behälter als Beispiel eines nichtstationären Prozesses

des Gases im Behälter sinkt während der Ausströmzeit, bis er den Umgebungsdruck erreicht.

Bei einem stationären Fließprozeß strömt während eines beliebig großen Zeitintervalls $\Delta\tau$ Stoff mit der Masse Δm durch einen Querschnitt des Kontrollraums, z.B. durch den Eintrittsquerschnitt. Bildet man den Quotienten

$$\dot{m} = \frac{\Delta m}{\Delta \tau} ,$$

so ist dieser bei einem stationären Fließprozeß unabhängig von der Größe des Zeitintervalls $\Delta\tau$ und außerdem zeitlich konstant; denn in gleichen Zeitabschnitten strömen gleich große Massen durch einen Querschnitt. Man bezeichnet $\dot{m}$ als den *Massenstrom* oder den Durchsatz des strömenden Mediums.

Damit erhalten wir als Bedingung für einen stationären Fließprozeß: Der Massenstrom der Stoffe, welche die Systemgrenze überschreiten, muß zeitlich konstant sein. Es muß außerdem der Massenstrom aller eintretenden Stoffe gleich dem Massenstrom aller austretenden Stoffe sein. Denn die Masse der sich im Inneren des Kontrollraums befindenden Materie muß trotz Zu- und Abfluß zeitlich konstant bleiben.

Stationäre Fließprozesse treten in der Technik häufig auf. Wir behandeln daher diese Prozesse ausführlich, insbesondere in Kapitel 6. Auch bei der thermodynamischen Untersuchung von energietechnischen Anlagen, z.B. den Verbrennungskraftmaschinen in Abschnitt 7.3 oder den Dampfkraftwerken in Abschnitt 8.2 setzen wir stationäre Fließprozesse voraus.

1.4 Temperatur

Durch den Wärmesinn besitzen wir qualitative Vorstellungen über den thermischen Zustand eines Systems, für den wir Bezeichnungen wie „heiß“ oder „kalt“ benutzen. Hierdurch können wir gewisse, wenn auch ungenaue Angaben über die „Temperatur“ des Systems machen. Die folgenden Überlegungen dienen dazu, den Temperaturbegriff zu präzisieren, die Temperatur als Zustandsgröße zu definieren und Verfahren zu ihrer Messung zu behandeln.

1.4.1 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur

Wir betrachten zwei Systeme A und B; sie befinden sich zunächst, jedes für sich, in einem Gleichgewichtszustand. Wir bringen die Systeme so in

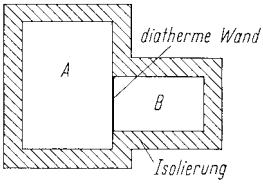


Abb. 1.11. Thermisches Gleichgewicht zwischen den Systemen A und B

Berührung, daß sie nur über eine starre Trennwand aufeinander einwirken können, von ihrer Umgebung aber völlig isoliert sind, Abb. 1.11. Die Trennwand zwischen A und B soll den Stoffübergang und jede mechanische, elektrische oder magnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen verhindern. Trotzdem beobachten wir eine Änderung ihrer Zustände, wenn die Systeme nach unserem subjektiven Empfinden unterschiedlich „warm“ sind. Dies ist ein Zeichen dafür, daß eine Wechselwirkung besonderer Art zwischen A und B auftritt, die man als *thermische* Wechselwirkung bezeichnet. Wir werden sie in Abschnitt 2.1.4 als eine bestimmte Art der Energieübertragung identifizieren, nämlich als den *Wärmeübergang* zwischen den Systemen A und B. Eine Wand, die allein diese thermische Wechselwirkung zuläßt, nennt man *diatherme Wand*.

Im Augenblick des Zusammenbringens der Systeme A und B befindet sich das aus ihnen gebildete Gesamtsystem nicht in einem Gleichgewichtszustand. Dieser stellt sich erst infolge der thermischen Wechselwirkung zwischen A und B in einem Ausgleichsprozeß ein, bei dem Wärme, vgl. Abschnitt 2.1.4, durch die diatherme Wand vom „wärmeren“ zum „kälteren“ System übergeht. Den sich am Ende des Ausgleichsprozesses einstellenden Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems nennt man das *thermische Gleichgewicht* zwischen A und B. Im Zustand des thermischen Gleichgewichts empfinden wir die beiden Systeme als gleich „warm“. Um dies zu präzisieren, verknüpfen wir im folgenden das thermische Gleichgewicht mit einer Eigenschaft der Systeme, ihrer Temperatur.

Hierzu betrachten wir das thermische Gleichgewicht zwischen drei Systemen A, B und C. Das System A stehe im thermischen Gleichgewicht mit dem System C, und ebenso möge thermisches Gleichgewicht zwischen B und C bestehen. Trennt man nun die Systeme A und B vom System C, ohne ihren Zustand zu ändern, und bringt sie über eine diatherme Wand in Kontakt, so besteht, wie die Erfahrung lehrt, auch zwischen A und B thermisches Gleichgewicht:

> Zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

Dieser Erfahrungssatz drückt eine wichtige Eigenschaft des thermischen Gleichgewichts aus: es ist transitiv[25]. Neben der Transitivität hat das ther-

[25] Nach R.H. Fowler bezeichnet man diesen Erfahrungssatz als Nullten Hauptsatz der Thermodynamik. Es bleibe dahingestellt, ob eine derartige Hervorhebung

mische Gleichgewicht zwei weitere Eigenschaften. Es ist symmetrisch, d.h. steht A mit B im thermischen Gleichgewicht, so gilt dies auch für B mit A; und es ist reflexiv, denn jedes System steht mit sich selbst im thermischen Gleichgewicht.

Wie in der Mengenlehre gezeigt wird, kennzeichnen die drei Eigenschaften Reflexivität, Symmetrie und Transitivität das thermische Gleichgewicht als eine Äquivalenzrelation, welche die Menge der Zustände thermodynamischer Systeme in zueinander fremde Äquivalenzklassen einteilt. Jede Teilmenge von Zuständen, die mit einem bestimmten Zustand im thermischen Gleichgewicht stehen, bildet eine Äquivalenzklasse. Jeder Zustand eines thermodynamischen Systems gehört zu einer und nur zu einer Klasse. Jeder Äquivalenzklasse kann man durch eine eindeutige, aber sonst willkürliche Vorschrift den Wert einer Variablen oder Zustandsgröße zuordnen. Diese Zustandsgröße unterscheidet die verschiedenen Äquivalenzklassen, indem sie für jede Äquivalenzklasse einen anderen Wert annimmt. Man nennt diese Zustandsgröße *Temperatur*, und es gilt:

> Systeme im thermischen Gleichgewicht haben die gleiche Temperatur. Systeme, die nicht im thermischen Gleichgewicht stehen, haben verschiedene Temperaturen.

Die neue Zustandsgröße Temperatur gestattet es zunächst nur festzustellen, ob sich zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht befinden, also gleich „warm“ sind. Da die Vorschrift noch weitgehend willkürlich ist, mit der den einzelnen Klassen gleicher Temperatur bestimmte Werte dieser Variablen zugeordnet werden, läßt sich nicht allgemein sagen, was höhere oder tiefere Temperaturen bedeuten. Auf dieses Problem, für Temperaturen eine willkürfreie oder natürliche Anordnung zu finden, kommen wir in den beiden nächsten Abschnitten zurück.

Teilt man eine Phase gedanklich in zwei oder mehrere Teile, so stehen diese im thermischen Gleichgewicht; sie haben die gleiche Temperatur, die mit der Temperatur der ungeteilten Phase übereinstimmt. Die Temperatur gehört somit zu den intensiven Zustandsgrößen. Wäre sie eine extensive Zustandsgröße, so müßte sich die Temperatur der Phase als Summe der Temperaturen ihrer Teile ergeben, was der Tatsache widerspricht, daß zwischen diesen Teilen thermisches Gleichgewicht besteht.

Die Temperatur ϑ der Phase eines reinen Stoffes ist neben p und v die dritte ihrer intensiven Zustandsgrößen. Nach Abschnitt 1.2.4 muß daher eine Zustandsgleichung

$$\vartheta = \vartheta(p, v)$$

oder allgemeiner

---

des thermischen Gleichgewichts gerechtfertigt ist; denn auch andere Formen des Gleichgewichts wie das mechanische oder das stoffliche Gleichgewicht sind transitiv.

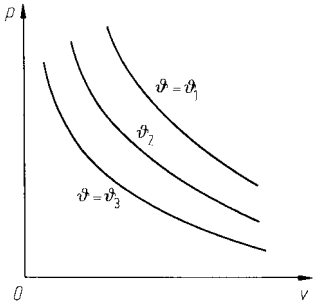


Abb. 1.12. Darstellung der thermischen Zustandsgleichung im p, v-Diagramm durch Isothermen $\vartheta =$ const (schematisch)

$$F(p, v, \vartheta) = 0$$

existieren. Dieses für jede Phase geltende Stoffgesetz nennt man ihre *thermische Zustandsgleichung*. Druck, spezifisches Volumen und Temperatur werden dem entsprechend auch thermische Zustandsgrößen genannt.

Die thermische Zustandsgleichung ist im p, v-Diagramm von Abb. 1.12 schematisch dargestellt, indem Kurven $\vartheta =$ const eingezeichnet wurden. Diese Isothermen (Linien gleicher Temperatur) verbinden jeweils alle Zustände der Phase, die untereinander im thermischen Gleichgewicht stehen, also dieselbe Temperatur haben. Dabei erlaubt es die bisher gegebene Definition der Temperatur über das thermische Gleichgewicht nicht, die einzelnen Isothermen zu beziffern. Wir können noch nicht angeben, welche Zustände höhere oder niedrigere Temperaturen haben. Der Einteilung der Zustände in Äquivalenzklassen gleicher Temperatur fehlt noch eine Anordnung oder Metrik.

1.4.2 Thermometer und empirische Temperatur

Jede Äquivalenzklasse von Zuständen gleicher Temperatur wird durch ein beliebiges Element dieser Klasse repräsentiert. Daraus ergibt sich die folgende Vorschrift für die Messung von Temperaturen. Man wähle ein besonderes System, ein *Thermometer*; jeder seiner Zustände realisiert die Temperatur einer Äquivalenzklasse. Um die Temperatur eines beliebigen Systems zu messen, stellt man das thermische Gleichgewicht zwischen diesem System und dem Thermometer her. Das Thermometer hat dann dieselbe Temperatur wie das zu untersuchende System. Bei dieser Operation ist darauf zu achten, daß sich nur der Zustand des Thermometers ändert, der Zustand des untersuchten Systems aber praktisch konstant bleibt. Das Thermometer muß also „klein“ gegenüber dem System sein, damit sich bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichts allein seine Temperatur ändert, aber die des Systems nur im Rahmen der zulässigen Meßunsicherheit. Die Temperatur des Thermometers muß an einer leicht und genau meßbaren Eigenschaft ablesbar sein, die in eindeutiger Weise von der Temperatur abhängt. Als Thermometer kommen nur solche Systeme in Frage, die die hier geforderten Eigenschaften besitzen.

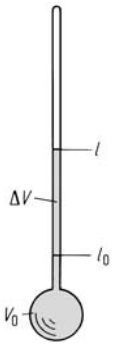


Abb. 1.13. Schema eines Flüssigkeitsthermometers

Als Thermometer eignen sich beispielsweise Flüssigkeiten, die in einem gläsernen Gefäß mit angeschlossener Kapillare eingeschlossen sind, Abb. 1.13. Da sich das spezifische Volumen einer Flüssigkeit bei einer Druckänderung nur sehr wenig ändert, kann man in guter Näherung $v = v(\vartheta)$ als thermische Zustandsgleichung der Flüssigkeit annehmen. Bei einer bestimmten Temperatur ϑ_0 möge die Flüssigkeit mit der Masse m das Volumen V_0 einnehmen und die Kapillare bis zur Länge l_0 füllen. Bei einer anderen Temperatur ϑ gilt für das Flüssigkeitsvolumen

$$V = V_0 + \Delta V = V_0 + A\,(l - l_0)$$

mit A als konstant angenommener Querschnittsfläche der Kapillare. Die Volumenänderung

$$\Delta V = V - V_0 = m\,[v(\vartheta) - v(\vartheta_0)] = A\,(l - l_0)$$

wird also durch die Längenänderung $(l - l_0)$ des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare sichtbar und meßbar gemacht. Da v nur von ϑ abhängt, m und A konstant sind, ist die Fadenlänge l die Eigenschaft des Flüssigkeitsthermometers, die die Temperatur anzeigt:

$$\vartheta = f(l)\ .$$

Man nennt l die thermometrische Eigenschaft des Flüssigkeitsthermometers. Die Funktion $f(l)$ kann willkürlich gewählt werden. Üblicherweise benutzt man die lineare Zuordnung

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{l_1 - l_0}\,(l - l_0)\ ,$$

indem man zwei Fixpunkte festlegt, bei denen zu den Längen l_0 und l_1 die Temperaturen ϑ_0 und ϑ_1 gehören. Wir sind ferner daran gewöhnt, größeren Fadenlängen $(l_1 > l_0)$ höhere Temperaturen $(\vartheta_1 > \vartheta_0)$ zuzuordnen.

Am eben behandelten Beispiel des Flüssigkeitsthermometers kommt die Willkür der Vorschrift zum Ausdruck, mit der den Zuständen des Thermometers Temperaturwerte zugeordnet werden. Man nennt eine über die speziellen Eigenschaften eines Thermometers weitgehend willkürlich definierte Temperatur ϑ eine *empirische Temperatur*. Offenbar gibt es beliebig viele empirische Temperaturen; jedes Thermometer zeigt seine eigene empirische Temperatur an.

Neben den Flüssigkeitsthermometern benutzt man Gasthermometer, Widerstandsthermometer und Thermoelemente zur Temperaturmessung. Bei einem Gasthermometer kann man den Druck (bei konstantem spezifischen Volumen) oder das spezifische Volumen (bei konstant gehaltenem Druck) als thermometrische Eigenschaften benutzen. Die Temperaturmessung mit dem Widerstandsthermometer beruht auf der Tatsache, daß der elektrische Widerstand von Metallen – es wird vorzugsweise Platin verwendet – von der Temperatur abhängt. Thermoelemente sind im wesentlichen zwei Drähte aus verschiedenen Metallen, die zu einem Stromkreis zusammengelötet sind. Hält man die beiden Lötstellen auf verschiedenen Temperaturen, so entsteht unter definierten Versuchsbedingungen eine elektrische Spannung, die Thermospannung; sie ist ein Maß für die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lötstellen. Ausführliche Darstellungen der Thermometer und der Probleme der Temperaturmessung findet man in mehreren Büchern, [1.23] bis [1.25].

Jedes dieser Thermometer bestimmt seine eigene empirische Temperatur oder Temperaturskala, auf der die Anordnung der Temperaturwerte willkürlich ist. Um diese Willkür zu beseitigen, müßte man eine bestimmte empirische Temperatur als allgemeingültig vereinbaren oder die Frage prüfen, ob es eine absolute oder universelle Temperatur derart gibt, daß man einem Zustand stets denselben Wert der Temperatur zuordnen kann unabhängig davon, mit welchem Thermometer gemessen wird. In die Definition dieser absoluten Temperatur dürfen also keine Eigenschaften der verwendeten Thermometer eingehen. Wie wir in Abschnitt 3.1.2 sehen werden, läßt sich eine solche Temperatur auf Grund eines Naturgesetzes, nämlich des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik finden. Dies hat 1848 W. Thomson (späterer Lord Kelvin) als erster erkannt[26]. Ihm zu Ehren nennt man die absolute Temperatur auch Kelvin-Temperatur. Wir werden sie als *thermodynamische Temperatur* bezeichnen. Sie läßt sich durch die geeignet definierte Temperatur eines (idealen) Gasthermometers verwirklichen. Auch dies folgt aus dem zweiten Hauptsatz. Wir führen daher im nächsten Abschnitt die Temperatur des Gasthermometers als zunächst konventionell vereinbart ein. In Abschnitt 3.2.2 weisen wir nach, daß die Temperatur des idealen Gasthermometers mit der universell gültigen thermodynamischen Temperatur übereinstimmt. Es ist somit möglich, thermodynamische Temperaturen mit dem Gasthermometer zu messen.

1.4.3 Die Temperatur des idealen Gasthermometers

Die Temperaturmessung mit dem Gasthermometer beruht darauf, daß für die gasförmige Phase eines reinen Stoffes die thermische Zustandsgleichung

[26] In seiner Arbeit [1.26] von 1848 schlug W. Thomson zunächst eine absolute Temperatur vor, die logarithmisch von der heute benutzten thermodynamischen Temperatur abhängt. Zu der absoluten Temperatur, die mit der heutigen thermodynamischen Temperatur übereinstimmt, gelangte Thomson erst 1854 in einem mit J.P. Joule [1.27] veröffentlichten Aufsatz.

$$\vartheta = \vartheta(p, V_\mathrm{m})$$

existiert. Aus Messungen des Drucks p und des molaren Volumens V_m kann man auf die Temperatur ϑ des Gases schließen. Es gibt verschiedene Ausführungen von Gasthermometern. Abbildung 1.14 zeigt schematisch ein Gasthermometer konstanten Volumens, bei dem der Druck gemessen wird und verschieden große Stoffmengen n des Gases eingefüllt werden können. Man benutzt auch Gasthermometer, die bei konstantem Druck arbeiten.

Die thermische Zustandsgleichung der Gase hat bei niedrigen Drücken eine besondere Gestalt, die in Form der Reihe

$$p\,V_\mathrm{m} = A(\vartheta) + B(\vartheta)\,p + \ldots$$

geschrieben werden kann. Die Koeffizienten A und B hängen dabei nur von der Temperatur ϑ ab, nehmen also für eine Isotherme $\vartheta = \text{const}$ feste Werte an. In einem Diagramm mit p als Abszisse und $p\,V_\mathrm{m}$ als Ordinate erscheinen die Isothermen bei niedrigen Drücken als gerade Linien, was in Abb. 1.15 schematisch dargestellt ist. Untersucht man nun den Verlauf einer Isotherme (derselben Temperatur) für verschiedene Gase, so findet man ein bemerkenswertes Resultat: Die Isothermen verschiedener Gase schneiden sich in *einem* Punkt auf der Ordinatenachse. Dies ist beispielhaft in Abb. 1.16 für die in Gasthermometern vorzugsweise verwendeten Gase He, Ar und N_2 bei der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser[27] dargestellt. Der Koeffizient

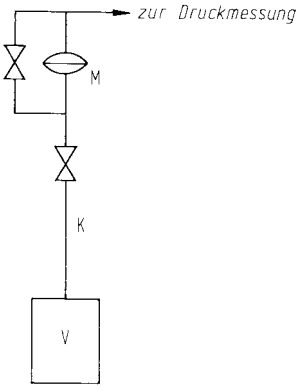


Abb. 1.14. Schema eines Gasthermometers konstanten Volumens. V Gasthermometergefäß, K Kapillare zur Membran M, die das Meßgas vom Gas in der Druckmeßeinrichtung trennt

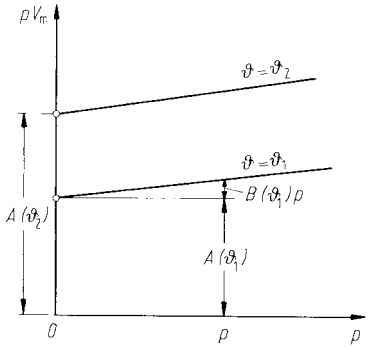


Abb. 1.15. Isothermen eines Gases bei kleinen Drücken im $p\,V_\mathrm{m}, p$-Diagramm (schematisch; die Steigung der Isothermen ist übertrieben groß dargestellt)

[27] Der Tripelpunkt eines Stoffes ist jener (einzige) intensive Zustand, in dem die drei Phasen Gas, Flüssigkeit und Festkörper – bei Wasser: Wasserdampf, flüssiges Wasser und Eis – im Gleichgewicht koexistieren können, vgl. Abschnitt 3.2.5 und 4.1.2. Solange alle drei Phasen vorhanden sind, bleiben Temperatur und Druck des Drei-

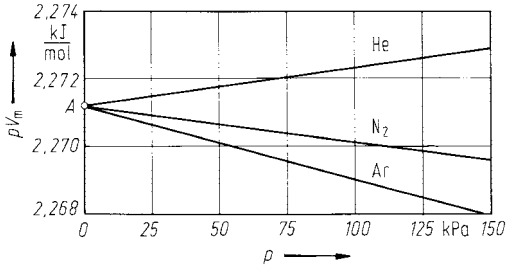


Abb. 1.16. Isothermen des Produkts $p\,V_\mathrm{m}$ für die Gase He, Ar und N_2 bei der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser

$$A(\vartheta) = \lim_{p\to 0}(p\,V_\mathrm{m})_{\vartheta=\mathrm{const}}$$

erweist sich als eine von der Gasart unabhängige universelle Temperaturfunktion. Dagegen hängt der sogenannte 2. Virialkoeffizient B, vgl. Abschnitt 4.1.3, der die Steigung der Isothermen im $p\,V_\mathrm{m}, p$-Diagramm angibt, von der Gasart ab.

Es liegt nun nahe, durch $A(\vartheta)$ eine besondere empirische Temperatur zu definieren. Man setzt

$$A(\vartheta) = R_\mathrm{m}\,\Theta(\vartheta)$$

mit R_m als einer universellen Konstante und hat damit bzw. durch

$$\Theta(\vartheta) = \frac{1}{R_\mathrm{m}} \lim_{p\to 0}(p\,V_\mathrm{m})_{\vartheta=\mathrm{const}} \tag{1.1}$$

die Temperatur des idealen Gasthermometers definiert[28]. Gleichung (1.1) ordnet jeder beliebig definierten, empirischen Temperatur ϑ eine besondere empirische Temperatur Θ zu: diese hat bereits insoweit universellen oder absoluten Charakter, als sie von der Ausführung des Gasthermometers und von der Art des als Füllung verwendeten Gases unabhängig ist. Es überrascht daher nicht, daß man die Übereinstimmung von Θ mit der durch den 2. Hauptsatz gegebenen universellen thermodynamischen Temperatur nachweisen kann, vgl. Abschnitt 3.2.2. Für die thermodynamische Temperatur wird das Formelzeichen T verwendet; wir setzen daher bereits jetzt

$$\Theta = T\ .$$

Thermodynamische Temperaturen lassen sich mit dem Gasthermometer messen. Hierzu bringt man das Gasthermometer ins thermische Gleichgewicht mit dem System, dessen thermodynamische Temperatur bestimmt werden soll, mißt p und V_m der Thermometerfüllung bei hinreichend kleinen Drücken

phasensystems unabhängig von den Mengen der Phasen konstant. Druck und Temperatur des Tripelpunkts sind stoffspezifische Konstanten.

[28] Das Adjektiv ideal wird wegen der Extrapolation auf den experimentell nicht realisierbaren Zustand verschwindenden Drucks hinzugefügt.

und berechnet aus diesen Meßwerten den Grenzwert nach Gl.(1.1). Die hier auftretende Größe R_m ist eine Naturkonstante, die *universelle* oder *molare Gaskonstante* genannt wird. Ihr Zahlenwert hängt von der Einheit der thermodynamischen Temperatur T ab. Diese Einheit ist das Kelvin (Kurzzeichen K), das 1954 auf Beschluß der 10. Generalkonferenz für Maß und Gewicht durch

$$1\,\mathrm{K} := \frac{T_\mathrm{tr}}{273{,}16} \tag{1.2}$$

definiert worden ist, wobei T_tr die thermodynamische Temperatur des Tripelpunkts von Wasser bedeutet.

Dieser Temperatur hat man mit Rücksicht auf die historische Entwicklung den „unrunden", als absolut genau vereinbarten Wert $T_\mathrm{tr} = 273{,}16\,\mathrm{K}$ zugewiesen, damit das Kelvin genau so groß ist wie die vor 1954 verwendete Temperatureinheit Grad Kelvin mit dem Kurzzeichen °K. Der Grad Kelvin wurde, anders als das Kelvin, mit Hilfe zweier Fixpunkte durch die Gleichung

$$1\,^\circ\mathrm{K} := (T_\mathrm{s} - T_0)/100$$

definiert, worin T_s die Temperatur des Siedepunktes und T_0 die des Eispunktes (Erstarrungspunktes) von Wasser unter dem Druck von 101 325 Pa bedeuten.

Nach neueren Präzisionsmessungen von L.A. Guildner und R.E. Edsinger [1.28] mit dem Gasthermometer, die durch strahlungsthermometrische Messungen von T.J. Quinn und J.E. Martin [1.29] bestätigt wurden, liegt die Siedetemperatur T_s von Wasser aber nicht genau 100 K über der Eispunkttemperatur T_0, wie es mit der Festlegung des Zahlenwerts 273,16 für T_tr beabsichtigt war. Die Differenz $T_\mathrm{s} - T_0$ beträgt vielmehr nur 99,975 K, woraus $1\,\mathrm{K} = 1{,}00025\,^\circ\mathrm{K}$ folgt. Das Kelvin ist also etwas zu groß geraten. Eine Neudefinition des Kelvin ist aber nicht zu erwarten, denn die dadurch hervorgerufenen Umstellungen sind weitaus nachteiliger als die Tatsache, daß der Abstand zwischen Wassersiedepunkt und Eispunkt nicht genau 100 K beträgt, was nur noch historische Bedeutung hat.

Um die *universelle Gaskonstante* zu bestimmen, mißt man bei hinreichend kleinen Drücken Werte von $p\,V_\mathrm{m}$ bei der Temperatur T_tr und berechnet daraus den Grenzwert

$$R_\mathrm{m} = \frac{1}{T_\mathrm{tr}} \lim_{p\to 0} (p\,V_\mathrm{m})_{T=T_\mathrm{tr}} \ .$$

Eine genauere Methode beruht auf Messungen der Schallgeschwindigkeit von Gasen bei $T = T_\mathrm{tr}$ und niedrigen Drücken und ihrer Extrapolation auf $p \to 0$, vgl. Abschnitt 4.4.3. Aus derartigen Messungen wurde der 1998 von CODATA [10.10] empfohlene Bestwert $R_\mathrm{m} = (8{,}314\,472 \pm 0{,}000\,015)\,\mathrm{J/(mol\,K)}$, vgl. Tabelle 10.5, gewonnen. Er beruht auf dem von M.R. Moldover u.a. [1.30] bestimmten Wert

$$R_\mathrm{m} = (8{,}314\,471 \pm 0{,}000\,014)\,\mathrm{J/(mol\,K)} \ ,$$

den wir in diesem Buch seit seiner 10. Auflage verwenden.

1.4.4 Celsius-Temperatur. Internationale Praktische Temperaturskala

Neben der thermodynamischen Temperatur, deren Nullpunkt $T = 0$ durch den 2. Hauptsatz naturgesetzlich festgelegt ist, benutzt man, besonders im täglichen Leben, eine Temperatur mit willkürlich festgesetztem Nullpunkt. Es ist dies eine besondere Differenz zweier thermodynamischer Temperaturen, die als (thermodynamische) *Celsius-Temperatur*

$$t := T - T_0 = T - 273{,}15\,\mathrm{K} \tag{1.3}$$

bezeichnet wird[29]. Hierin bedeutet T_0 die thermodynamische Temperatur des Eispunkts. Dies ist jener Zustand, bei dem luftgesättigtes Wasser unter dem Druck von 101,325 kPa erstarrt. Nach besten Messungen liegt T_0 um 9,8 mK unter der Temperatur des Tripelpunktes von Wasser. Man hat diese Differenz abgerundet und $T_0 = 273{,}15\,\mathrm{K}$ als absolut genauen Zahlenwert international vereinbart. Der Nullpunkt der Celsius-Temperatur entspricht damit sehr genau der Temperatur des Eispunkts.

Die Einheit der Celsius-Temperatur ist entsprechend ihrer Definitionsgleichung das Kelvin, $[\,t\,] = \mathrm{K}$. Man benutzt jedoch bei der Angabe von Celsius-Temperaturen eine besondere Bezeichnung für das Kelvin: den Grad Celsius mit dem Einheitenzeichen °C. Somit kann man bereits an der verwendeten Einheit erkennen, daß eine Celsius-Temperatur gemeint ist. Man spricht dann nicht von einer Celsius-Temperatur von 20 K, sondern kürzer von 20 °C. Um Schwierigkeiten bei der Verwendung der besonderen Bezeichnung Grad Celsius für das Kelvin zu vermeiden, befolge man zwei Regeln:

1. In allen Größengleichungen darf stets der Grad Celsius (°C) durch das Kelvin (K) ersetzt werden.
2. Das Kelvin (K) darf nur dann durch den Grad Celsius (°C) ersetzt werden, wenn der Größenwert einer Celsius-Temperatur angegeben werden soll.

Beispiel 1.2. Ein System hat die Celsius-Temperatur $t = 15{,}00\,°\mathrm{C}$. Wie groß ist seine thermodynamische Temperatur T?

Aus der Definitionsgleichung (1.3) der Celsius-Temperatur folgt

[29] Anders Celsius (1701–1744), schwedischer Astronom, lehrte an der Universität Uppsala Mathematik und Astronomie. In seinem 1742 veröffentlichten Aufsatz „Observationer om twänne beständige grader på en thermometer“ führte er erstmals den Eispunkt und den Siedepunkt von Wasser (bei Atmosphärendruck) als Fixpunkte einer Temperaturskala ein. Er ordnete dem Eispunkt 100 Grad und dem Siedepunkt 0 Grad zu. Die heute gebräuchliche umgekehrte Festsetzung wurde 1747 vom astronomischen Observatorium der Universität Uppsala eingeführt.

$$T = t + T_0 = 15{,}00\,^\circ\mathrm{C} + 273{,}15\,\mathrm{K}\,.$$

In Größengleichungen darf stets °C durch K ersetzt werden; hier muß dies geschehen, weil der Wert einer thermodynamischen Temperatur angegeben werden soll. Also ergibt sich

$$T = 15{,}00\,\mathrm{K} + 273{,}15\,\mathrm{K} = 288{,}15\,\mathrm{K}\,.$$

Wie groß ist die Celsius-Temperatur t_{tr} des Tripelpunkts von Wasser? Aus Gl.(1.3) erhält man

$$t_{\mathrm{tr}} = T_{\mathrm{tr}} - T_0 = 273{,}16\,\mathrm{K} - 273{,}15\,\mathrm{K} = 0{,}01\,\mathrm{K}\,.$$

Dieses Ergebnis ist korrekt und könnte so stehenbleiben. Die Gleichung sagt aus: Die Celsius-Temperatur des Wassertripelpunkts beträgt 0,01 Kelvin. Da aber eine Celsius-Temperatur angegeben werden soll, ist es zulässig und üblich, K durch die besondere Bezeichnung °C zu ersetzen, also $t_{\mathrm{tr}} = 0{,}01\,^\circ\mathrm{C}$ zu schreiben.

Die zur Bestimmung thermodynamischer Temperaturen erforderlichen genauen Messungen mit Gasthermometern sind außerordentlich schwierig und zeitraubend. Nur wenige Laboratorien verfügen über die hierzu erforderlichen Einrichtungen. Aus diesem Grund hat man eine praktisch einfacher zu handhabende Temperaturskala vereinbart, die sog. *Internationale Praktische Temperaturskala*. Sie soll die thermodynamische Temperatur möglichst genau approximieren. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von genau reproduzierbaren Fixpunkten festgelegt, denen bestimmte Temperaturen zugeordnet sind. Temperaturen zwischen diesen Festpunken werden mit Normalgeräten gemessen. Am 1.1.1990 wurde die Internationale Praktische Temperaturskala 1968 (IPTS-68) von der *Internationalen Temperaturskala 1990* (ITS-90) abgelöst, die die thermodynamische Temperatur erheblich genauer annähert als die IPTS-68, vgl. [1.31], [1.32]. Die ITS-90 beginnt bei 0,65 K und erstreckt sich bis zu den höchsten Temperaturen, die mit Spektralpyrometern gemessen werden können, vgl. Abschnitt 3.2.2. Im wichtigen Temperaturbereich zwischen den Fixpunkten 13,8033 K (Tripelpunkt des Gleichgewichtswasserstoffs) und 1234,93 K (Silbererstarrungspunkt) dienen Platin-Widerstandsthermometer besonderer Bauart als Normalgeräte; oberhalb 1234,93 K werden Spektralpyrometer eingesetzt. Die mit dem Widerstandsthermometer erreichbare Meßunsicherheit beträgt etwa 1 mK bei 13,8 K und steigt über 5 mK beim Aluminiumerstarrungspunkt (933,473 K) auf etwa 10 mK beim Silbererstarrungspunkt.

In den angelsächsischen Ländern wird neben der Temperatureinheit Kelvin die kleinere Einheit Rankine (R) benutzt; für sie gilt

$$1\,\mathrm{R} = \frac{5}{9}\,\mathrm{K}\,.$$

Neben der thermodynamischen Temperatur benutzt man auch in den angelsächsischen Ländern eine Temperatur mit verschobenem Nullpunkt, die *Fahrenheit-Temperatur*. Ihre Einheit ist der Grad Fahrenheit (°F), wobei

$$1\,^\circ\mathrm{F} = 1\,\mathrm{R} = \frac{5}{9}\,\mathrm{K}$$

gilt. Der Nullpunkt der Fahrenheit-Temperatur ist dadurch festgelegt, daß der Eispunkt die Fahrenheit-Temperatur von genau $32\,^\circ\mathrm{F}$ erhält. Wir bezeichnen die Fahrenheit-Temperatur mit t^F. Es gilt dann mit T_0 als thermodynamischer Temperatur des Eispunkts

$$t^\mathrm{F} - 32\,^\circ\mathrm{F} = T - T_0 = t\,.$$

Zur Umrechnung von Fahrenheit-Temperaturen t^F in Celsius-Temperaturen t erhält man daraus die zugeschnittene Größengleichung

$$(t/^\circ\mathrm{C}) = \frac{5}{9}\left[\left(t^\mathrm{F}/^\circ\mathrm{F}\right) - 32\right]\,.$$

Wie man leicht zeigen kann, gibt es nur eine Temperatur, bei der die Zahlenwerte von Celsius-Temperatur t und Fahrenheit-Temperatur t^F gleich sind: $t = -40\,^\circ\mathrm{C}$ und $t^\mathrm{F} = -40\,^\circ\mathrm{F}$ sind übereinstimmende Temperaturen. Für die Umrechnung von Fahrenheit-Temperaturen in thermodynamische Temperaturen ergibt sich

$$(T/\mathrm{K}) = \frac{5}{9}\left[\left(t^\mathrm{F}/^\circ\mathrm{F}\right) - 32\right] + 273{,}15 = \frac{5}{9}\left(t^\mathrm{F}/^\circ\mathrm{F}\right) + 255{,}3722\ldots\,.$$

1.4.5 Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase

Der in Abb. 1.16 dargestellte Verlauf einer Isotherme verschiedener Gase zeigt, daß sich Gase mit immer kleiner werdendem Druck gleich verhalten. Für den Grenzfall verschwindenden Drucks gilt das von der Gasart unabhängige Grenzgesetz

$$\lim_{p\to 0}(p\,V_\mathrm{m})_{T=\mathrm{const}} = R_\mathrm{m}\,T \tag{1.4}$$

mit R_m als der universellen Gaskonstante. Die thermische Zustandsgleichung der Gase geht also in ein für alle Gase gleiches, universell gültiges Grenzgesetz über.

Man kann nun ein Modellgas als Ersatz und Annäherung an wirkliche Gase definieren, welches die einfache, durch Gl.(1.4) nahegelegte thermische Zustandsgleichung

$$p\,V_\mathrm{m} = R_\mathrm{m}\,T \tag{1.5}$$

exakt erfüllt. Ein solches Gas, das *ideales Gas* genannt wird, existiert nicht in der Realität. Es ist ein Modellfluid, welches das Verhalten wirklicher Gase bei verschwindend kleinen Dichten, bzw. bei genügend kleinen Drücken approximiert. Die Einfachheit der thermischen Zustandsgleichung verleitet dazu, das Stoffmodell des idealen Gases, das durch Gl.(1.5) definiert wird, auch dann anzuwenden, wenn die Abweichungen von der thermischen Zustandsgleichung wirklicher Gase merklich und nicht mehr zu vernachlässigen

sind. Die Abweichungen werden bei den meisten Anwendungen tragbar sein, solange $p < 1\,\mathrm{MPa}$ ist, vgl. Abschnitt 4.3.1.

Führt man in Gl.(1.5) die Stoffmenge n und die Masse m des idealen Gases explizit ein, so erhält man

$$p\,V = n\,R_\mathrm{m}\,T = m\,\frac{R_\mathrm{m}}{M}\,T = m\,R\,T\ . \tag{1.6}$$

Hier wurde die spezifische, spezielle oder individuelle Gaskonstante

$$R := R_\mathrm{m}/M$$

eingeführt. Sie ist eine stoffspezifische Konstante, welche für jedes Gas einen festen, seiner molaren Masse M entsprechenden Wert hat. Dividiert man Gl.(1.6) durch die Masse m, so erhält die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases die einfache Gestalt

$$p\,v = R\,T\ . \tag{1.7}$$

Beispiel 1.3. 3,750 kg Stickstoff nehmen bei $p = 1{,}000\,\mathrm{atm}$ und $T = 300{,}0\,\mathrm{K}$ das Volumen $V = 3{,}294\,\mathrm{m}^3$ ein. Man bestimme die Gaskonstante R des Stickstoffs unter der Annahme, daß bei dem angegebenen Druck die thermische Zustandsgleichung idealer Gase genügend genau gilt.

Aus Gl.(1.7) erhalten wir für die Gaskonstante

$$R = \frac{p\,v}{T} = \frac{p\,V}{T\,m} = \frac{1{,}000\,\mathrm{atm}\cdot 3{,}294\,\mathrm{m}^3}{300{,}0\,\mathrm{K}\cdot 3{,}750\,\mathrm{kg}}\,\frac{101\,325\,\mathrm{Pa}}{1\,\mathrm{atm}}\ ,$$

also

$$R = 296{,}7\,\frac{\mathrm{N\,m}}{\mathrm{kg\,K}} = 0{,}2967\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}}\ .$$

Wir vergleichen diesen Wert mit der Gaskonstante des Stickstoffs in Tabelle 10.6, nämlich $R = 0{,}29680\,\mathrm{kJ/kg\,K}$. Die Abweichung dieser beiden Werte beträgt weniger als 0,5 ‰. Sie ist für die meisten Zwecke unbedeutend und darauf zurückzuführen, daß die Zustandsgleichung der idealen Gase schon bei dem niedrigen Druck von 1 atm nicht mehr ganz genau gilt.

2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Wärme ist das Sichwiederherstellen der Materie in ihrer Formlosigkeit, ihre Flüssigkeit der Triumph ihrer abstrakten Homogenität über die spezifischen Bestimmtheiten; ihre abstrakte, nur an sich seiende Kontinuität als Negation der Negation ist hier als Aktivität gesetzt.
Friedrich Hegel (1770–1831)

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bringt das Prinzip von der Erhaltung der Energie zum Ausdruck. Die Anwendung dieses Grundsatzes führt dazu, Energieformen, nämlich innere Energie und Wärme, zu definieren, die in der Mechanik nicht vorkommen. In dieser Hinsicht erweitert die Thermodynamik den in der Mechanik behandelten Kreis von Erfahrungstatsachen, so daß sie zu einer allgemeinen Energielehre wird, wenn man auch elektrische, chemische und nukleare Energien einschließt.

2.1 Der 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme

Wir behandeln zunächst den Energiesatz der Mechanik und formulieren dann den 1. Hauptsatz der Thermodynamik als allgemeinen Energieerhaltungssatz. Wir führen die innere Energie als Zustandsgröße eines Systems ein. Mit den Energieformen Arbeit und Wärme, die Energien beim Übergang über die Systemgrenze bezeichnen, läßt sich schließlich die Energiebilanzgleichung für ein geschlossenes System aufstellen.

2.1.1 Mechanische Energien

Bevor wir den 1. Hauptsatz der Thermodynamik als einen allgemeinen Energiesatz formulieren, führen wir den Energiebegriff an einem einfachen Beispiel aus der Mechanik ein, nämlich an der Bewegung eines Massenpunkts in einem Kraftfeld. Sie läßt sich durch zwei Vektoren beschreiben, den Ortsvektor $\boldsymbol{r}$ und den Impuls $\boldsymbol{I}$, Abb. 2.1. Der Impuls hängt mit der Geschwindigkeit $\boldsymbol{c}$ des Massenpunkts und seiner Masse m durch die einfache Gleichung

$$\boldsymbol{I} = m\,\boldsymbol{c} = m\,(\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}\tau)$$

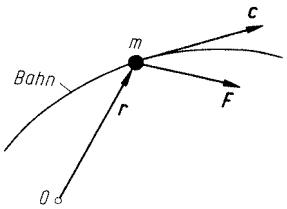


Abb. 2.1. Bewegung eines Massenpunkts unter der Einwirkung einer Kraft $\boldsymbol{F}$

zusammen. Impuls und Geschwindigkeit sind zueinander proportional. Die Geschwindigkeit ist die zeitliche Ableitung des Ortsvektors $\boldsymbol{r}$; der Geschwindigkeitsvektor $\boldsymbol{c}$ zeigt stets in Richtung der Bahntangente.

Nach Newtons lex secunda wird die zeitliche Änderung des Impulses durch die auf den Massenpunkt wirkende Kraft $\boldsymbol{F}$ hervorgerufen. Es gilt also

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{I}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}(m\,\boldsymbol{c}) = \boldsymbol{F} \tag{2.1}$$

als Grundgesetz der Mechanik. Wir multiplizieren beide Seiten dieser Gleichung mit der Geschwindigkeit und erhalten

$$\boldsymbol{c}\,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{I}}{\mathrm{d}\tau} = \boldsymbol{F}\,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}\tau}\ ,$$

also

$$\boldsymbol{c}\,\mathrm{d}\boldsymbol{I} = m\,\boldsymbol{c}\,\mathrm{d}\boldsymbol{c} = \boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\ .$$

Wir integrieren diese Beziehung längs der Bahnkurve des Massenpunkts zwischen zwei Zuständen 1 und 2:

$$m\int_1^2 \boldsymbol{c}\,\mathrm{d}\boldsymbol{c} = \int_1^2 \boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\ .$$

Dies ergibt

$$\frac{m}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) = \int_1^2 \boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\ .$$

Das rechts stehende Integral, eine skalare Größe, bezeichnet man nach J. Poncelet[1] als die Arbeit W_{12}, die von der Kraft $\boldsymbol{F}$ verrichtet wird. Man führt ferner die kinetische Energie

$$E^{\mathrm{kin}} := m\,\frac{c^2}{2} + E_0^{\mathrm{kin}}$$

[1] Jean Victor Poncelet (1788-1867), französischer Mathematiker und Physiker, war Mitbegründer der projektiven Geometrie; er erfand das nach ihm benannte unterschlächtige Wasserrad.

des Massenpunkts ein und erhält

$$E_2^{\mathrm{kin}} - E_1^{\mathrm{kin}} = \int_1^2 \boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = W_{12}\ . \tag{2.2}$$

Die Arbeit, welche die am Massenpunkt wirkende Kraft während der Bewegung auf der Bahnkurve verrichtet, ist gleich der Änderung der kinetischen Energie des Massenpunkts zwischen Anfangs- und Endpunkt der Bahn.

Arbeit und kinetische Energie haben dieselbe Dimension, sie sind Größen derselben Größenart „Energie“. Die kinetische Energie des Massenpunkts ändert sich durch Zufuhr oder Abgabe von Energie in Form von Arbeit. Gleichung (2.2) erscheint damit als eine spezielle Form eines Energieerhaltungssatzes. Dieses Ergebnis ist in der Mechanik eine unmittelbare Folge des mechanischen Grundgesetzes (2.1), denn Gl.(2.2) wurde ohne zusätzliche Annahmen aus Newtons lex secunda hergeleitet. Der Energieerhaltungssatz spielt daher in der Mechanik keine hervorragende Rolle; erst wenn man den Energiebegriff wie in der Thermodynamik weiter faßt, zeigt sich die fundamentale Bedeutung des Energieerhaltungssatzes.

Die Arbeit W_{12} ist eine Prozeßgröße; denn sie hängt von der Gestalt der Bahn ab sowie von Größe und Richtung des Kraftvektors während des Prozesses, also während des Durchlaufens der Bahn. Wir betrachten nun den Sonderfall, daß $\boldsymbol{F}$ durch ein konservatives Kraftfeld gegeben ist. Der Kraftvektor ergibt sich dann als Gradient einer skalaren Ortsfunktion, die potentielle Energie genannt wird:

$$\boldsymbol{F} = -\mathrm{grad}\, E^{\mathrm{pot}}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mathrm{d}E^{\mathrm{pot}}}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}\ .$$

Das Arbeitsintegral hängt für ein konservatives Kraftfeld nicht mehr von der Gestalt der Bahnkurve ab, sondern nur von der Differenz der potentiellen Energie zwischen dem Anfangs- und Endpunkt der Bahn. Es wird nämlich

$$W_{12} = \int_1^2 \boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\int_1^2 \frac{\mathrm{d}E^{\mathrm{pot}}}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\left(E_2^{\mathrm{pot}} - E_1^{\mathrm{pot}}\right)\ .$$

Die Prozeßgröße Arbeit ergibt sich für ein konservatives Kraftfeld als Differenz der Zustandsgröße potentielle Energie zwischen Anfangs- und Endzustand des Prozesses.

Aus Gl.(2.2) erhalten wir nun als spezielle Form des Energieerhaltungssatzes

$$E_2^{\mathrm{kin}} - E_1^{\mathrm{kin}} = -\left(E_2^{\mathrm{pot}} - E_1^{\mathrm{pot}}\right)$$

oder

$$E_2^{\mathrm{kin}} + E_2^{\mathrm{pot}} = E_1^{\mathrm{kin}} + E_1^{\mathrm{pot}}\ .$$

Bei der Bewegung eines Massenpunkts in einem konservativen Kraftfeld bleibt die Summe aus seiner kinetischen und potentiellen Energie konstant und ist unabhängig von den Einzelheiten der Bewegung, etwa von der Gestalt der Bahnkurve. Man bezeichnet

$$E(\boldsymbol{c}, \boldsymbol{r}) = E^{\mathrm{kin}}(\boldsymbol{c}) + E^{\mathrm{pot}}(\boldsymbol{r})$$

als (mechanische) Gesamtenergie des Massenpunkts. Bei seiner Bewegung im konservativen Kraftfeld gilt $E = \mathrm{const}$.

Die hier für den Massenpunkt hergeleiteten Ergebnisse gelten allgemein in der Mechanik. Kinetische Energie, potentielle Energie und Arbeit gehören zur selben Größenart Energie; sie bezeichnen Formen, in denen Energie auftritt. Es gibt einen Erhaltungssatz für mechanische Energien, der aus dem mechanischen Grundgesetz (2.1) folgt: Die (Zustandsgröße) kinetische Energie ändert sich durch Energiezufuhr oder Energieabfuhr in Form von Arbeit. Arbeit ist keine Zustandsgröße, sondern eine Prozeßgröße. Nur wenn eine Kraft Gradient der skalaren Ortsfunktion potentielle Energie ist, kann man die von ihr verrichtete Arbeit als prozeßunabhängige Differenz der potentiellen Energie schreiben. Man erhält dann den Energieerhaltungssatz der Mechanik in der Form

$$E_2^{\mathrm{kin}} - E_1^{\mathrm{kin}} + E_2^{\mathrm{pot}} - E_1^{\mathrm{pot}} = W_{12}^* \,,$$

worin W_{12}^* die Arbeit derjenigen Kräfte bedeutet, die sich nicht aus einem Potential herleiten lassen.

Beispiel 2.1. Ein Körper mit der Masse $m = 0{,}200\,\mathrm{kg}$ fällt im Schwerefeld der Erde (Fallbeschleunigung $g = 9{,}81\,\mathrm{m/s^2}$) von der Höhe $z_1 = 250\,\mathrm{m}$, wo er die Geschwindigkeit $c_1 = 0$ hat, auf die Höhe $z_2 = 3\,\mathrm{m}$ und erreicht dabei die Geschwindigkeit $c_2 = 60\,\mathrm{m/s}$. Man prüfe, ob außer der Gewichtskraft (Schwerkraft) noch eine andere Kraft auf den Körper gewirkt hat, und berechne die von ihr verrichtete Arbeit.

Die an einem Körper angreifende Gewichtskraft G ergibt sich als Gradient der potentiellen Energie

$$E^{\mathrm{pot}}(z) = m\,g\,z + E_0^{\mathrm{pot}}$$

des Körpers im Schwerefeld der Erde; also gilt

$$G = -\frac{\mathrm{d}E^{\mathrm{pot}}}{\mathrm{d}z} = -m\,g \,.$$

Da alle Kräfte nur in z-Richtung wirken, haben wir ihren Richtungssinn durch die Vorzeichen (+ und −) und nicht durch die Vektorschreibweise gekennzeichnet. Wirkt noch eine weitere Kraft F auf den Körper, so verrichtet sie bei seinem Fall eine Arbeit

$$W_{12}^* = \int_{z_1}^{z_2} F\,\mathrm{d}z \,,$$

die nicht gleich null ist. Aus dem Energiesatz erhalten wir

$$W_{12}^* = E_2^{\text{kin}} - E_1^{\text{kin}} + E_2^{\text{pot}} - E_1^{\text{pot}} = m\,\frac{c_2^2}{2} + m\,g\,(z_2 - z_1)$$
$$= 0{,}200\,\text{kg}\left(\frac{60^2}{2}\,\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} - 9{,}81\,\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\;\;247\,\text{m}\right) = -124{,}6\,\text{N m}\;.$$

Da $W_{12}^* \neq 0$ ist, tritt neben G eine weitere Kraft F auf, die der Bewegung entgegengerichtet ist. Dies folgt aus dem negativen Vorzeichen der Arbeit W_{12}^*; $\mathrm{d}z$ und F haben entgegengesetzte Vorzeichen. Diese Kraft ist der Luftwiderstand; er bewirkt, daß die Zunahme der kinetischen Energie des fallenden Körpers kleiner ist als die Abnahme seiner potentiellen Energie. Ein Teil der potentiellen Energie wird als Arbeit gegen den Luftwiderstand abgegeben. Wäre die Fallbewegung reibungsfrei ($F \equiv 0$), so wäre $W_{12}^* = 0$, und der fallende Körper könnte die kinetische Energie

$$E_{2\,\max}^{\text{kin}} = \frac{m}{2}\,c_{\max}^2 = m\,g\,(z_1 - z_2)\;,$$

also die Geschwindigkeit $c_{\max} = 69{,}6\,\text{m/s}$ erreichen.

2.1.2 Der 1. Hauptsatz. Innere Energie

Der Energiesatz der Mechanik, den wir im letzten Abschnitt behandelt haben, bedarf einer Erweiterung und Verallgemeinerung, wenn man auch die Erscheinungen berücksichtigen will, die man vage mit dem Begriff „Wärme“ in Verbindung bringt. Diese Verallgemeinerung des Energiebegriffs geschah in einem längeren historischen Prozeß, dessen zahlreiche Umwege und Irrwege wir hier nicht darstellen, vgl. C. Truesdell [1.1]. Wir führen stattdessen den 1. Hauptsatz der Thermodynamik als einen allgemein formulierten Energiesatz durch Postulate ein. Diese lassen sich nicht – wie der Energiesatz der Mechanik – aus anderen grundlegenden Sätzen der Physik herleiten, sondern bilden ihrerseits einen Fundamentalsatz, der nur an seinen experimentell überprüfbaren Folgerungen falsifiziert werden könnte. Derartige Experimente sind nicht bekannt und auch noch niemals ausgeführt worden mit dem Ziel, den 1. Hauptsatz zu bestätigen oder zu widerlegen. Es werden vielmehr alle Experimente, bei denen Energien zu bestimmen sind, unter der Voraussetzung ausgewertet, daß der Energieerhaltungssatz gilt.

So hat W. Pauli 1930 sogar die Existenz masse- und ladungsloser Teilchen, der Neutrinos, postuliert, um den Energieerhaltungssatz beim radioaktiven β-Zerfall zu „retten“. Eine Probe aus identischen betaaktiven Kernen sendet Elektronen (Betateilchen) mit Energien zwischen null und einem Maximalwert aus. Nur ein Elektron, das mit der maximalen Energie emittiert wird, besitzt genausoviel Energie, wie es der Energiedifferenz zwischen ursprünglichem Kern und Folgekern entspricht. Bei der Emission von Elektronen kleinerer Energie war die Energiebilanz nicht erfüllt; ein Teil der Energie war verschwunden. Dieser fehlende Energiebetrag sollte nun mit den von W. Pauli „erfundenen“ Neutrinos abtransportiert werden, so daß der Energieerhaltungssatz gültig bleibt. Erst 1956 haben C. Cowan und F. Reines [2.1] die Existenz von Neutrinos experimentell nachgewiesen und so das seinerzeit kühne Postulat von W. Pauli bestätigt.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bringt nicht nur den allgemein gültigen Satz von der Erhaltung der Energie zum Ausdruck. Er enthält auch

die Aussage, daß die in einem System gespeicherte Energie eine *Zustandsgröße* des Systems ist und daß es (neben dem Verrichten von Arbeit) eine besondere Art des Energietransports über die Systemgrenze gibt: den *Übergang von Wärme*. Der im letzten Abschnitt kurz behandelten Energiesatz der Mechanik erscheint als Sonderfall des 1. Hauptsatzes. Wir formulieren nun den *1.Hauptsatz* durch die folgenden Postulate:

1. Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße Energie E. Kinetische und potentielle Energie eines Systems sind Teile dieser *Systemenergie* E.
2. Die Energie eines Systems kann sich nur durch Energietransport über die Systemgrenze ändern: Für Energien gilt ein Erhaltungssatz.
3. Formen des Energietransports über die Systemgrenze sind
   – das Verrichten von Arbeit,
   – der Übergang von Wärme,
   – der Transport von Materie.

Wir versuchen nicht, diese Aussagen des 1. Hauptsatzes auf andere tieferliegende Sätze der Physik zurückzuführen, sondern sehen sie als grundlegende Postulate an, aus denen wir Folgerungen allgemeiner und spezieller Art ableiten werden. Zunächst erläutern wir die vorstehenden Postulate, gehen dann auf die Zustandsgröße Energie ein und formulieren schließlich Energiebilanzgleichungen als quantitativen Ausdruck des Energieerhaltungssatzes.

Die Energie eines Systems wird durch den 1. Hauptsatz als eine seiner extensiven Zustandsgrößen eingeführt. Besteht ein System aus mehreren Teilsystemen A, B, C, ... mit den Energien E_A, E_B, E_C, ... , so gilt für seine Energie

$$E = E_\mathrm{A} + E_\mathrm{B} + E_\mathrm{C} + \dots .$$

Betrachtet man ein Massenelement, welches die Masse Δm und die Energie ΔE enthält, so kann man die spezifische Energie durch den Grenzübergang

$$e := \lim_{\Delta m \to 0} \Delta E / \Delta m$$

definieren. Sie ist eine Feldgröße, die sich innerhalb des Systems von Ort zu Ort und außerdem mit der Zeit ändert. Ist dagegen das System eine Phase, so erhält man seine spezifische Energie einfach durch

$$e := E/m \; .$$

In jedem ihrer Zustände hat eine *Phase* nur *einen* Wert der spezifischen Energie, der für das ganze homogene System charakteristisch ist.

Zur Bestimmung der *Energieeinheit* genügt es, die kinetische Energie zu betrachten, weil alle Energien gleiche Einheiten haben. Die kinetische Energie eines Massenpunkts ist durch $m\,c^2/2$ gegeben. Hierfür liest man die SI-Einheit $\mathrm{kg\,(m/s)^2}$ ab; sie wird zu Ehren von J.P. Joule, vgl. Abschnitt 1.1.1, als Joule bezeichnet (gesprochen mit langem U):

$$1\,\text{Joule} = 1\,\text{J} = 1\,\text{kg}\,\text{m}^2/\text{s}^2 = 1\,\text{N}\,\text{m}\ .$$

Die Einheit der spezifischen Energie ist dann $\text{J/kg} = \text{m}^2/\text{s}^2$.

Bewegt sich ein System in einem konservativen Kraftfeld, so besitzt es die kinetische Energie E^{kin} und die potentielle Energie E^{pot}. Für den Massenpunkt haben wir diese mechanischen Energien im letzten Abschnitt behandelt. Sie sind der Masse proportional – extensive Zustandsgrößen – und hängen von der Geschwindigkeit und den Ortskoordinaten ab, die die Bewegung des ganzen Systems beschreiben.

Kinetische und potentielle Energien sind aber nur Teile der Gesamtenergie des Systems, denn auch ein ruhendes System hat Energie. Man bezeichnet sie als *innere Energie* U und definiert sie durch

$$U := E - E^{\text{kin}} - E^{\text{pot}}\ . \tag{2.3}$$

Von der Gesamtenergie E des Systems werden also die kinetische und die potentielle Energie, die zur Bewegung des Systems als Ganzem gehören, abgezogen, um die innere Energie zu erhalten. Da auch U eine extensive Zustandsgröße ist, erhält man die *spezifische innere Energie* durch Bezug auf die Masse des Systems. Für eine Phase gilt

$$u := U/m\ .$$

Da der Zustand einer Phase durch zwei unabhängige intensive Zustandsgrößen bereits festgelegt ist, vgl. Abschnitt 1.2.4, besteht zwischen u und diesen beiden Zustandsgrößen eine Zustandsgleichung, die neben der thermischen Zustandsgleichung ein weiteres Materialgesetz der Phase ausdrückt. Wählt man T und v als unabhängige intensive Zustandsgrößen, so wird dieses Materialgesetz als *kalorische Zustandsgleichung*

$$u = u(T, v)$$

der Phase bezeichnet. Auf die kalorische Zustandsgleichung fluider Phasen gehen wir im nächsten Abschnitt ein.

Die innere Energie U ist durch Gl.(2.3) als Zustandsgröße eines Systems definiert. Wir wollen uns diese Größe veranschaulichen, indem wir eine Deutung der inneren Energie eines Körpers durch die Bewegung seiner molekularen Bestandteile skizzieren, was allerdings die Betrachtungsweise der nur mit makroskopischen Größen operierenden Thermodynamik überschreitet. Derartige Betrachtungen, die als kinetische Gastheorie oder allgemeiner als kinetische Theorie der Materie bezeichnet werden, hatten besonders im 19. Jahrhundert den Zweck, die Wärmeerscheinungen mechanisch zu „erklären“. Danach läßt sich die innere Energie einer fluiden Phase als Summe der Energien ihrer Moleküle auffassen. Aufgrund ihrer Bewegung durch den Raum besitzen Moleküle die kinetische Energie der Translationsbewegung. Bei mehratomigen Molekülen kommt noch die Rotationsenergie des Moleküls und die Schwingungsenergie der Atome oder Radikale um ein gemeinsames Massenzentrum hinzu. Zwischen den Molekülen

wirken außerdem Anziehungs- und Abstoßungskräfte, die sich mit dem Abstand zwischen den Molekülen, also mit der Dichte bzw. mit dem spezifischen Volumen der Phase ändern und sich aus potentiellen Energien von Molekülpaaren und Molekülhaufen ableiten lassen. Diese zwischenmolekularen Energien hängen im wesentlichen vom spezifischen Volumen ab, während die kinetische Energie der einzelnen Moleküle von der Temperatur abhängt und mit steigender Temperatur zunimmt. Die innere Energie eines Gases, in dem keine zwischenmolekularen Kräfte wirken, hängt damit nur von der Temperatur ab. Dies ist das ideale Gas, dessen thermische Zustandsgleichung wir in Abschnitt 1.4.5 behandelt haben.

Die Atome eines Moleküls werden durch molekulare Bindungskräfte zusammengehalten, die als Coulombsche und Massenanziehungskräfte ein Potential besitzen. Diese intramolekulare potentielle Energie oder Bindungsenergie zwischen den Elektronen und Kernen ist sehr groß. Sie wird durch chemische Reaktionen verändert, bei denen sich die Atome und die sie umgebenden Elektronen umgruppieren. Dabei können große Beträge an Bindungsenergie frei werden und zu einer entsprechenden Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle beitragen, die sich in einer starken Temperaturzunahme bemerkbar macht. Durch Kernreaktionen kann schließlich die Bindungsenergie der Nukleonen, der Kernbestandteile, verändert werden, wodurch noch größere Energien als bei chemischen Reaktionen frei werden.

Es ist nützlich, die innere Energie der Materie in drei Gruppen einzuteilen, in thermische, chemische und nukleare innere Energie. Die thermische innere Energie umfaßt die kinetische und potentielle Energie der Molekularbewegung. Dabei tritt keine Änderung in der Elektronenkonfiguration der Moleküle ein. Die thermische innere Energie wird durch Änderungen der Temperatur und des spezifischen Volumens beeinflußt, chemische Veränderungen sind ausgeschlossen. Bei chemischen Reaktionen verändert sich die molekulare Bindungsenergie und damit die chemische innere Energie. Die nukleare innere Energie spielt erst bei Kernreaktionen eine Rolle. Bei den meisten Prozessen der Thermodynamik ändert sich nur die thermische innere Energie; chemische und nukleare innere Energien bleiben unverändert und brauchen nicht berücksichtigt zu werden, wenn man Prozesse wie das Erwärmen und Abkühlen eines Fluids oder eine Energieänderung durch Vergrößern oder Verkleinern des Volumens untersucht. Bei chemischen Reaktionen, insbesondere bei den technisch wichtigen Verbrennungsreaktionen, verändert sich die chemische innere Energie. Nimmt sie im Verlauf der Reaktion ab, so nimmt die thermische innere Energie zu, was sich in einer starken Temperatursteigerung bemerkbar macht, die man z. B. bei einem Verbrennungsprozeß beobachten kann. Gleiches gilt für Kernreaktionen, bei denen sich die nukleare innere Energie in thermische innere Energie des Spaltstoff verwandelt.

Von den drei Formen des Energietransports über die Systemgrenze, die in unser Foemulierung des 1. Hauptsatzes genannt werden, ist das *Verrichten von Arbeit* aus der Mechanik bekannt. Die Energie des Systems wird dadurch geändert, daß eine Kraft auf die Systemgrenze wirkt und sich der Angriffspunkt der Kraft verschiebt. Hierauf gehen wir den Abschnitten 2.2.1 bis 2.2.4 ausführlich ein.

Neu und typisch thermodynamisch ist dagegen der als *Wärmeübergang* oder als *Wärmeübertragung* bezeichnete Energietransport über die Systemgrenze. Wir haben ihn in Abschnitt 1.4.1 bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen zwei Systemen mit anfänglich unterschiedli-

chen Temperaturen kennengelernt. Ein Wärmeübergang kommt einfach dadurch zustande, daß das System und seine unmittelbare Umgebung, z.B. ein angrenzendes zweites System, unterschiedliche Temperaturen haben. Allein aufgrund dieses Temperaturunterschieds zwischen dem System und seiner Umgebung fließt Energie, die wir als Wärme bezeichnen, über die Systemgrenze[2]. In den Abschnitten 2.2.5 und 3.1.4 kommen wir auf diese Form des Energietransports über die Systemgrenze zurück.

Wird schließlich Materie über die Systemgrenze transportiert, fließt mit der Materie auch Energie über die Systemgrenze. Dies ist beispielsweise beim Füllen eines Gasbehälters der Fall, oder wenn ein Fluid durch den Eintritts- oder Austrittsquerschnitt eines Rohrleitungsabschnitts strömt. Der an den Übergang von Materie gebundene Energietransport tritt nur bei offenen Systemen auf. Wir behandeln ihn in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.4. Die Grenze geschlossener Systeme kann Energie nur als Arbeit und als Wärme überschreiten, worauf wir in Abschnitt 2.1.4 eingehen. In diesem Abschnitt stellen wir die Energiebilanzgleichung für geschlossene Systeme als quantitativen Ausdruck des 1. Hauptsatzes auf.

2.1.3 Die kalorische Zustandsgleichung fluider Phasen

Wie schon im letzten Abschnitt erwähnt, hängt die spezifische innere Energie u einer fluiden Phase von zwei unabhängigen intensiven Zustandsgrößen ab. Das Materialgesetz

$$u = u(T, v)$$

wird als *kalorische Zustandsgleichung* der Phase bezeichnet, in Analogie zur thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$. Die kalorische Zustandsgleichung ist wie die thermische Zustandsgleichung eine komplizierte Funktion von T und v. Der 2. Hauptsatz liefert jedoch Beziehungen zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung, auf die wir in den Abschnitten 3.2.4 und 4.4.1 eingehen werden. Hierdurch wird es möglich, die kalorische Zustandsgleichung bei Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung weitgehend zu berechnen, ohne auf Messungen von u zurückgreifen zu müssen. Abbildung 2.2 veranschaulicht die kalorische Zustandsgleichung am Beispiel von CO_2. Die spezifische innere Energie ist hier für verschiedene Werte der Dichte $\rho = 1/v$ als Funktion der Temperatur T dargestellt.

[2] Der Veranschaulichung des Unterschieds zwischen Wärmeübertragung und dem Verrichten von Arbeit diene das folgende Beispiel. Zwei Personen reichen sich zur Begrüßung die Hände. Drückt die eine kräftig die Hand der anderen, so wird Arbeit in Form von Deformationsarbeit übertragen. Berühren sich dagegen die beiden Hände ohne Druck, aber so, daß ein inniger Kontakt zustande kommt, wird Energie als Wärme übertragen, sofern die eine Hand eine höhere Temperatur hat als die andere, vgl. z.B. die Arie des Rodolfo in G. Puccinis Oper „La Bohème“: Che gelida manina! Se la lasci riscaldar ... (Wie eiskalt ist dies Händchen! Lassen Sie es mich wärmen ...)

Da die innere Energie eine Zustandsfunktion ist, besitzt sie ein vollständiges Differential:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{d}v \,.$$

Die partielle Ableitung

$$c_{\mathrm{v}}(T, v) := \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}$$

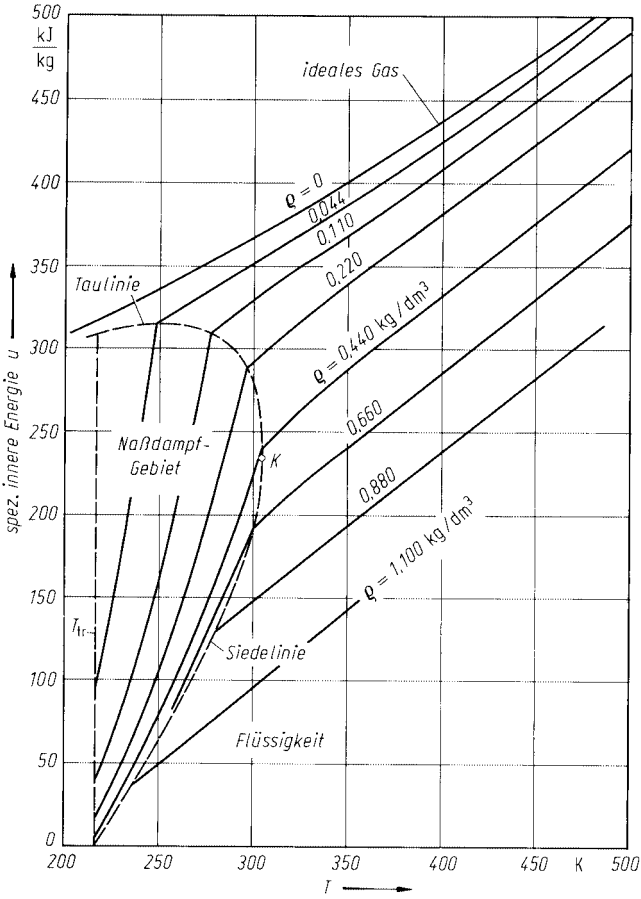


Abb. 2.2. Darstellung der kalorischen Zustandsgleichung $u = u(T, v)$ von CO_2 durch Isochoren $v = 1/\rho = \text{const}$ im u, T-Diagramm. Die spezifische innere Energie von flüssigem CO_2 am Tripelpunkt ($T = T_{\mathrm{tr}}$) wurde willkürlich gleich null gesetzt. K kritischer Punkt. Das Naßdampfgebiet, seine Grenzen Siedelinie und Taulinie sowie der kritische Punkt werden in den Abschnitten 4.1.1 und 4.2 erläutert.

führt aus historischen Gründen eine besondere Bezeichnung: c_v wird *spezifische isochore Wärmekapazität* (oder spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen) genannt. Diese Bezeichnung geht auf die längst aufgegebene Auffassung zurück, Wärme wäre ein unzerstörbarer Stoff. Wird einem Körper „Wärmestoff" zugeführt, so steigt seine Temperatur; bei gleicher Temperaturänderung kann ein Körper umso mehr Wärmestoff aufnehmen, je größer seine Wärmekapazität ist. Wir werden diese überholte Vorstellung nicht verwenden und unter c_v nur eine besondere Bezeichnung für die Ableitung der spezifischen inneren Energie nach der Temperatur verstehen. Wie wir in Abschnitt 3.2.5 zeigen werden, ist c_v stets positiv. Bei $v = \text{const}$ wächst daher u monoton mit steigender Temperatur, was man auch an den in Abb. 2.2 eingezeichneten Isochoren erkennt.

Ändert sich das spezifische Volumen bei einem Prozeß nur wenig ($\mathrm{d}v \approx 0$) oder ist $(\partial u/\partial v)_\mathrm{T}$ vernachlässigbar klein, so kommt es nur auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen inneren Energie an. Man erhält für die Differenz der inneren Energien zwischen Zuständen verschiedener Temperatur, aber gleichen spezifischen Volumens

$$u(T_2, v) - u(T_1, v) = \int_{T_1}^{T_2} c_\mathrm{v}(T, v)\,\mathrm{d}T\ .$$

Man kann diese Beziehung näherungsweise auch dann anwenden, wenn die beiden Zustände 1 und 2 nicht genau das gleiche spezifische Volumen haben.

Besonders einfache Verhältnisse liegen bei *idealen Gasen* vor. Eine Materialgleichung dieses Stoffmodells ist die Beziehung[3]

$$(\partial u/\partial v)_\mathrm{T} \equiv 0\ .$$

Die spezifische innere Energie idealer Gase hängt nur von der Temperatur ab. Es gilt also

$$u = u(T) \quad \text{und} \quad c_\mathrm{v} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = c_\mathrm{v}^0(T)\ .$$

[3] $(\partial u/\partial v)_\mathrm{T} \equiv 0$ bedeutet, daß die spezifische innere Energie idealer Gase bei konstanter Temperatur nicht vom spezifischen Volumen abhängt. Diese Beziehung wird durch Experimente nahegelegt, die J.L. Gay-Lussac (1807) und 1845 J.P. Joule [2.2] mit Gasen kleiner Dichte ausgeführt haben. Es handelt sich dabei um den sogenannten Überströmversuch, dessen Ergebnis jedoch wegen erheblicher experimenteller Schwierigkeiten unsicher und daher wenig aussagekräftig ist. Aus der molekularen Deutung der inneren Energie, die wir in Abschnitt 2.1.2 gegeben haben, folgt für ein Gas, zwischen dessen Molekülen keine anziehenden oder abstoßenden Kräfte wirken (ideales Gas), daß U sich allein als Summe der kinetischen Energien der Moleküle ergibt. Diese Summe und damit auch die innere Energie des idealen Gases hängen nur von der Temperatur ab.

Damit ist die spezifische *innere Energie idealer Gase* durch

$$u(T) = \int_{T_0}^{T} c_{\mathrm{v}}^0(T)\,\mathrm{d}T + u_0$$

darzustellen, wobei die Konstante u_0 die innere Energie bei der Temperatur T_0 bedeutet. Bei manchen Gasen kann man außerdem in gewissen Temperaturbereichen c_{v}^0 als konstant ansehen, vgl. Abschnitt 4.3.2; dann wird

$$u(T) = c_{\mathrm{v}}^0\,(T - T_0) + u_0\ .$$

Wir benutzen hier und im folgenden den hochgestellten Index „0“, um darauf hinzuweisen, daß es sich bei c_{v}^0 um die spezifische Wärmekapazität eines *idealen* Gases handelt.

2.1.4 Die Energiebilanzgleichung

Nach dem Energieerhaltungssatz ändert sich die Energie eines Systems nur dadurch, daß während eines Prozesses Energie über die Systemgrenze zu- oder abgeführt wird. Bei einem abgeschlossenen System, vgl. Abschnitt 1.2.1, ist ein Energietransport über die Systemgrenze definitionsgemäß ausgeschlossen. Somit folgt aus dem 1. Hauptsatz: *Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.*

Wir betrachten nun den Prozeß eines geschlossenen Systems. Seine Grenze ist für Materie undurchlässig; der Energietransport über die Systemgrenze geschieht nur durch das Verrichten von Arbeit und den Übergang von Wärme. Zu Beginn des Prozesses befinde sich das System im Zustand 1, in dem es die Energie E_1 hat; im Endzustand 2 des Prozesses habe es die Energie E_2. Nach dem 1. Hauptsatz kommt die Energieänderung $E_2 - E_1$ durch den Energietransport über die Systemgrenze zustande, der während des Prozesses $1 \to 2$ stattgefunden hat.

Wir bezeichnen die Energie, die während eines Prozesses als Arbeit über die Systemgrenze transportiert wird, kurz als Arbeit mit dem Formelzeichen W_{12}. Energie, die während eines Prozesses als Wärme über die Systemgrenze transportiert wird, bezeichnen wir kurz als Wärme Q_{12}. Arbeit und Wärme sind also besondere Bezeichnungen oder Namen für Energien, die während des Prozesses $1 \to 2$ die Systemgrenze überschreiten. Diese Energien im Übergang über die Systemgrenze treten nur solange auf, wie der Prozeß abläuft. Sie sind keine Zustandsgrößen, sondern *Prozeßgrößen*, worauf auch der Doppelindex 12 hinweisen soll.

Mit den Prozeßgrößen Wärme und Arbeit stellen wir nun die *Energiebilanzgleichung* für einen Prozeß des geschlossenen Systems auf. Aus dem 1. Hauptsatz (Energieerhaltungssatz) folgt: Die beim Prozeß eingetretene Energieänderung $E_2 - E_1$ des geschlossenen Systems ist durch die als

Wärme Q_{12} und die als Arbeit W_{12} über die Systemgrenze transportierte Energie bewirkt worden. Es gilt also

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

Bei der Aufstellung dieser Energiebilanzgleichung haben wir die dem System zugeführte Energie mit positivem Vorzeichen eingesetzt. Wir vereinbaren, daß stets $Q_{12} > 0$ und $W_{12} > 0$ gilt, wenn Energie als Wärme bzw. Arbeit dem System zugeführt wird. Negative Werte von Q_{12} und W_{12} bedeuten, daß Wärme bzw. Arbeit vom System abgegeben wird.

Der Prozeß eines geschlossenen Systems läuft in der Zeit ab. Der Zustand 1 gehört zur Zeit τ_1 zu Beginn des Prozesses; mit $\tau_2 > \tau_1$ ist die Zeit des Prozeßendes bezeichnet, zu der das System den Zustand 2 erreicht. Wir betrachten nun ein Zeitintervall $\Delta\tau$, das zwischen τ_1 und τ_2 liegt und in dem das System die Wärme ΔQ und die Arbeit ΔW aufnimmt. Hierfür gilt die Energiebilanzgleichung

$$\Delta Q + \Delta W = E(\tau + \Delta\tau) - E(\tau) \ .$$

Wir dividieren sie durch $\Delta\tau$ und führen den Grenzübergang $\Delta\tau \to 0$ aus. Mit den Definitionen

$$\dot{Q}(\tau) := \lim_{\Delta\tau \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta\tau}$$

und

$$P(\tau) := \lim_{\Delta\tau \to 0} \frac{\Delta W}{\Delta\tau}$$

führen wir zwei zeitabhängige Prozeßgrößen ein, den *Wärmestrom* $\dot{Q}$, der auch Wärmeleistung genannt wird, und die (mechanische oder elektrische) *Leistung* P, die man auch als Arbeitsstrom $\dot{W}$ bezeichnen könnte. Damit erhalten wir die *Leistungsbilanzgleichung*

$$\dot{Q}(\tau) + P(\tau) = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\tau} \ .$$

Sie gilt für jeden Augenblick des Prozesses und verknüpft die zeitliche Energieänderung des Systems mit den Energieströmen, die seine Grenze überqueren. Für $\dot{Q}$ und P gelten dabei die gleichen Vorzeichenvereinbarungen wie für Q_{12} und W_{12}.

Der zeitliche Verlauf des Prozesses eines geschlossenen Systems wird durch die Vorgabe der beiden Zeitfunktionen Wärmestrom $\dot{Q}(\tau)$ und Leistung $P(\tau)$ bestimmt. Dabei faßt $\dot{Q}(\tau)$ alle zu- und abgeführten Wärmeströme zusammen, die an verschiedenen Stellen die Grenze des geschlossenen Systems überschreiten; das Gleiche gilt für die Leistung $P(\tau)$. In den folgenden Abschnitten zeigen wir, aufgrund welcher Übertragungsmechanismen $\dot{Q}(\tau)$ und

$P(\tau)$ die Systemgrenze überqueren und wie diese Energieströme zu berechnen sind.

Nach ihren Definitionsgleichungen haben $\dot{Q}$ und P die Einheit J/s. Diese *Leistungseinheit* wird zu Ehren von James Watt[4] als Watt bezeichnet. Es gilt 1 Watt = 1 W = 1 J/s. Häufig wählt man zur Angabe von Energien das Produkt aus einer Leistungseinheit und einer Zeiteinheit, beispielsweise 1 W s = 1 J. Besonders für elektrische Energien wird die größere Einheit

$$1\,\mathrm{kW\,h} = 3600\,\mathrm{kW\,s} = 3{,}6 \cdot 10^6\,\mathrm{J} = 3{,}6\,\mathrm{MJ}$$

verwendet.

2.2 Arbeit und Wärme

Arbeit und Wärme bezeichnen Energien, welche die Systemgrenze überschreiten. Ihre Unterscheidung ist für das Verständnis des 1. Hauptsatzes wichtig, weswegen wir im folgenden auf ihre Definition und Berechnung eingehen.

2.2.1 Mechanische Arbeit und Leistung

Um die Energie zu berechnen, die während eines Prozesses als Arbeit über die Systemgrenze übertragen wird, übernehmen wir die Methoden und Ergebnisse der Mechanik. Durch Integration der Prozeßgröße Leistung $P(\tau)$ zwischen den Zeiten τ_1 und τ_2 zu Beginn und am Ende des Prozesses erhalten wir die Prozeßgröße Arbeit

$$W_{12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} P(\tau)\,\mathrm{d}\tau\ . \tag{2.4}$$

Der zeitliche Verlauf der Leistung während des Prozesses bestimmt die Größe der beim Prozeß verrichteten Arbeit.

Um festzustellen, ob eine mechanische Leistung auftritt und damit Energie als Arbeit die Systemgrenze überschreitet, definieren wir den Begriff der mechanischen Leistung:

> Wirkt eine äußere Kraft auf die Systemgrenze und verschiebt sich der Angriffspunkt der Kraft, so entsteht eine mechanische Leistung. Ihre Größe ist das skalare Produkt aus dem Kraftvektor $\boldsymbol{F}$ und der Geschwindigkeit $\boldsymbol{c}$ des Kraftangriffspunktes:

[4] James Watt (1736 - 1819), englischer Ingenieur, war der Erfinder der direktwirkenden Niederdruck-Dampfmaschine mit vom Zylinder getrenntem Kondensator (Patentierung 1769). Er erfand den nach ihm benannten Fliehkraftregler, führte die Leistungseinheit „Pferdestärke" ein und gründete mit M. Boulton 1775 die erste Dampfmaschinenfabrik der Welt.

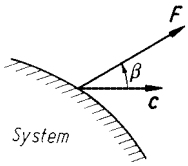


Abb. 2.3. Zur Berechnung der mechanischen Leistung

$$P = \boldsymbol{F}\,\boldsymbol{c}\ . \tag{2.5}$$

Damit Energie als mechanische Leistung oder mechanische Arbeit übertragen wird, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Eine äußere Kraft muß auf die Systemgrenze wirken, und diese muß sich unter der Einwirkung der Kraft bewegen, so daß sich der Kraftangriffspunkt verschiebt.

Bilden der Kraftvektor $\boldsymbol{F}$ und der Vektor der Geschwindigkeit $\boldsymbol{c}$, mit der sich der Kraftangriffspunkt an der Systemgrenze bewegt, den Winkel β, vgl. Abb. 2.3, so gilt für die Leistung

$$P = |\boldsymbol{F}||\boldsymbol{c}|\cos\beta\ .$$

Die Leistung ist null, wenn entweder $\boldsymbol{F}$ oder $\boldsymbol{c}$ gleich null sind oder wenn diese Vektoren senkrecht zueinander stehen, so daß $\cos\beta = 0$ wird. Verschiebt sich der Angriffspunkt in der gleichen Richtung wie die Kraft, so ist $P > 0$, dem System wird Leistung zugeführt. Zeigt die äußere Kraft gegen die Verschiebungsrichtung, so gibt das System mechanische Leistung ab.

Setzt man in Gl.(2.4) für die Arbeit W_{12} die Leistung nach Gl.(2.5) ein, so erhält man

$$W_{12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \boldsymbol{F}\,\boldsymbol{c}\,\mathrm{d}\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \boldsymbol{F}\,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}\tau}\,\mathrm{d}\tau = \int_{1}^{2} \boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\ .$$

Die Arbeit ergibt sich also auch durch Integration des Skalarprodukts aus dem Kraftvektor $\boldsymbol{F}$ und dem Verschiebungsvektor $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ des Kraftangriffspunkts an der Systemgrenze. In dieser Weise hatten wir schon in Abschnitt 2.1.1 die mechanische Arbeit definiert. Zur Berechnung von W_{12} muß entweder der zeitliche Verlauf der Leistung $P(\tau)$ bekannt sein oder die Abhängigkeit des Kraftvektors vom Ortsvektor seines Angriffspunkts.

In den folgenden Abschnitten berechnen wir Leistung und Arbeit in verschiedenen für die Thermodynamik wichtigen Fällen. Dabei interessiert weniger die Arbeit jener Kräfte, die die Bewegung des Systems als Ganzes beeinflussen, also zur Änderung der kinetischen und potentiellen Energie des ganzen Systems beitragen. Wir berechnen vielmehr die Arbeiten, die zur Änderung der inneren Energie des Systems führen. Hierzu gehören insbesondere die Volumenänderungsarbeit und die Wellenarbeit.

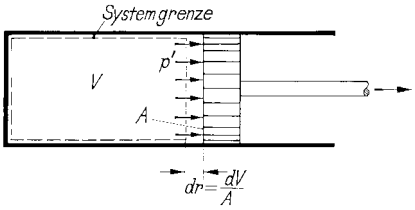


Abb. 2.4. Zur Berechnung der Volumenänderungsarbeit

2.2.2 Volumenänderungsarbeit

Wir betrachten im folgenden *ruhende* geschlossene Systeme. Die einem solchen System zugeführte Arbeit bewirkt eine Änderung seines „inneren" Zustands, beeinflußt dagegen nicht seine Lage im Raum oder die Geschwindigkeit des Systems als Ganzes. Wirken auf das ruhende System Kräfte senkrecht zu seinen Grenzen, so können diese eine Verschiebung der Systemgrenze und damit eine Volumenänderung zur Folge haben. Wir nennen die hiermit verbundene Arbeit *Volumenänderungsarbeit*. Sie tritt insbesondere bei den fluiden Systemen, also bei Gasen und Flüssigkeiten auf.

Um die Volumenänderungsarbeit zu berechnen, betrachten wir ein Fluid, das in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist, Abb. 2.4. Das Fluid bildet das thermodynamische System; der bewegte Teil der Systemgrenze ist die Fläche A, auf der sich der Kolben und das Fluid berühren. Hier übt der Kolben auf das Fluid die Kraft

$$F = -p'A$$

aus, wobei $p' = p'(\tau)$ der Mittelwert des Drucks ist, der vom Fluid zur Zeit τ auf die Kolbenfläche wirkt. Mit der Kolbengeschwindigkeit $c = \mathrm{d}r/\mathrm{d}\tau$ erhält man nach Gl.(2.5)

$$P_\mathrm{V}(\tau) = Fc = -p'(\tau)\,A\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\tau}$$

für die Leistung bei der Volumenänderung. Da $A\,\mathrm{d}r = \mathrm{d}V$ die Volumenänderung des Fluids ist, ergibt sich

$$P_\mathrm{V}(\tau) = -p'(\tau)\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau}$$

für die Leistung sowie

$$\mathrm{d}W^\mathrm{V} = P_\mathrm{V}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = -p'(\tau)\,\mathrm{d}V \tag{2.6}$$

für die Volumenänderungsarbeit, die im Zeitintervall $\mathrm{d}\tau$ verrichtet wird.

Bei der Verdichtung des Fluids ($\mathrm{d}V < 0$) geht Energie als Arbeit von der Kolbenfläche an das Fluid über, $\mathrm{d}W^\mathrm{V} > 0$. Bei der Expansion ($\mathrm{d}V > 0$) gibt das Fluid Energie als Arbeit an den Kolben ab, $\mathrm{d}W^\mathrm{V} < 0$. Bei bekannter

Kolbenbewegung und damit bekanntem $\mathrm{d}V/\mathrm{d}\tau$ lassen sich $P_\mathrm{V}(\tau)$ und $\mathrm{d}W^\mathrm{V}$ nur dann bestimmen, wenn auch die Abhängigkeit des Drucks $p'(\tau)$ von der Zeit bekannt ist. Diese Funktion hängt von der Kolbengeschwindigkeit, von der Gestalt des Gasraums und vom Zustand des Gases ab. Ihre Berechnung ist ein schwieriges Problem der Strömungsmechanik.

Die Berechnung von Leistung und Arbeit vereinfacht sich, wenn man die Volumenänderung als *innerlich reversibel* annimmt. Das Fluid verhält sich dann wie ein Phase, und der Druck p' stimmt mit dem Druck

$$p(\tau) = p(T, v) = p(T, V/m)$$

überein, der mit der thermischen Zustandsgleichung der fluiden Phase aus ihrer Temperatur und ihrem Volumen zur Zeit τ berechnet werden kann. Wir erhalten dann

$$P_\mathrm{V}^\mathrm{rev}(\tau) = -p(\tau)\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau}\,. \tag{2.7}$$

Daraus ergibt sich nach Gl.(2.4) für die Volumenänderungsarbeit bei einem innerlich reversiblen Prozeß

$$(W_{12}^\mathrm{V})_\mathrm{rev} = \int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} P_\mathrm{V}^\mathrm{rev}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = -\int\limits_1^2 p\;\mathrm{d}V\,. \tag{2.8}$$

Zu jeder Zeit τ hat die Phase einen bestimmten Druck p und ein bestimmtes Volumen V. Mit diesen zusammengehörigen Paaren (p,V) läßt sich die quasistatische Zustandsänderung der Phase im p,V-Diagramm als stetige Kurve darstellen, Abb. 2.5. Jeden Punkt dieser Kurve könnte man mit der zugehörigen Zeit τ als Parameter beziffern. Die Fläche unter der Kurve bedeutet nach Gl.(2.8) den Betrag der Volumenänderungsarbeit. Sie hängt vom Verlauf der Zustandsänderung, also von der Prozeßführung ab: Die Volumenänderungsarbeit ist eine Prozeßgröße, keine Zustandsgröße. Bezieht man $(W_{12}^\mathrm{V})_\mathrm{rev}$ auf die Masse m des Fluids, so erhält man die spezifische Volumenänderungsarbeit

$$(w_{12}^\mathrm{V})_\mathrm{rev} = \frac{(W_{12}^\mathrm{V})_\mathrm{rev}}{m} = -\int\limits_1^2 p\;\mathrm{d}v\,.$$

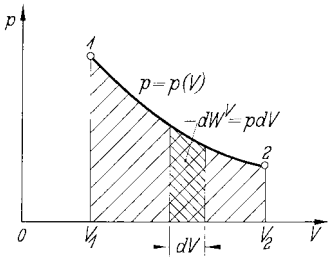


Abb. 2.5. Veranschaulichung der Volumenänderungsarbeit als Fläche im p,V-Diagramm

Die *Volumenänderungsarbeit* bei einem *innerlich irreversiblen Prozeß* unterscheidet sich von dem eben gewonnenen Resultat für den reversiblen Prozeß. Bei der Volumenänderung treten im Fluid lokale Geschwindigkeits- und Druckunterschiede und zusätzlich zum Druck Reibungsspannungen auf, die von der Viskosität des Fluids und den Geschwindigkeitsgradienten im Fluid abhängen. Diese inneren Irreversibilitäten führen dazu, daß der Druck p' in Gl.(2.6) bei der Verdichtung etwas größer als p ist. Es muß also eine größere Arbeit als bei reversibler Verdichtung zugeführt werden. Bei der Expansion gilt dagegen $p' < p$; der Betrag der abgegebenen Volumenänderungsarbeit ist kleiner als beim reversiblen Prozeß.

Die quantitative Erfassung der genannten Irreversibilitäten ist schwierig. Da sie nur bei sehr raschen Volumenänderungen, also nur bei hohen Kolbengeschwindigkeiten (nahe der Schallgeschwindigkeit) eine merkliche Rolle spielen, nimmt man eine quasistatische Zustandsänderung an und verwendet

$$W_{12}^{\mathrm{V}} = -\int_1^2 p \, \mathrm{d}V$$

als eine im allgemeinen gute Näherung für die Arbeit bei der irreversiblen Verdichtung oder Entspannung.

Befindet sich das Fluid bei der Volumenänderung in einer Umgebung mit konstantem Druck p_{u}, z. B. in der irdischen Atmosphäre, so wird durch die Volumenänderung des Systems auch das Volumen der Umgebung geändert. Nach Abb. 2.6 wirkt am Kolben die Druckdifferenz $p - p_{\mathrm{u}}$, und man erhält an der Kolbenstange die sogenannte *Nutzarbeit*.

$$W_{12}^{\mathrm{n}} = -\int_1^2 (p - p_{\mathrm{u}}) \, \mathrm{d}V = -\, W_{12}^{\mathrm{V}} + p_{\mathrm{u}}(V_2 - V_1).$$

Bei der Expansion eines Fluids mit $p > p_{\mathrm{u}}$ ist der Betrag der Nutzarbeit kleiner als der Betrag der Volumenänderungsarbeit, die über die Systemgrenze an den Kolben übergeht; denn die *Verdrängungs-* oder *Verschiebearbeit* $p_{\mathrm{u}}(V_2 - V_1)$ geht an die Umgebung verloren. Bei der Verdichtung ist die aufzuwendende Nutzarbeit kleiner als die Volumenänderungsarbeit, die das Fluid aufnimmt, denn der Anteil $p_{\mathrm{u}}(V_2 - V_1)$ wird von der Umgebung beigesteuert. Die Expansion eines Fluids mit $p < p_{\mathrm{u}}$ behandeln wir im folgenden Beispiel 2.2.

Die Nutzarbeit W_{12}^{n} steht nur dann an der Kolbenstange zur Verfügung, wenn zwischen Kolben und Zylinder keine Reibung auftritt. Diese äußere Ir-

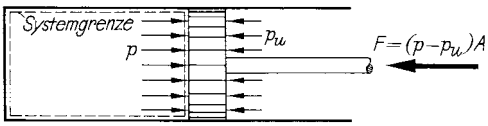


Abb. 2.6. Expansion gegen die Wirkung des Umgebungsdrucks p_{u}

reversibilität erhöht die aufzuwendende Nutzarbeit, weil eine größere Kraft als $F = (p - p_\mathrm{u})\,A$ an der Kolbenstange angreifen muß, um auch die Reibungskraft zu überwinden. Bei der Expansion ist der Betrag der gewonnenen Nutzarbeit kleiner als $|W_{12}^\mathrm{n}|$, weil ein Teil von W_{12}^n durch die Reibung dissipiert wird. Man beschreibt den Unterschied zwischen Nutzarbeit und der effektiven Arbeit durch Einführen eines mechanischen Wirkungsgrads $\eta_\mathrm{mech} \leq 1$. Für die effektive Arbeit bei der Kompression setzt man

$$W_{12}^\mathrm{eff} = \frac{W_{12}^\mathrm{n}}{\eta_\mathrm{mech}}, \quad \text{dagegen} \quad W_{12}^\mathrm{eff} = \eta_\mathrm{mech}\, W_{12}^\mathrm{n}$$

bei der Expansion.

Beispiel 2.2. Ein Zylinder mit dem Volumen $V_1 = 0{,}25\ \mathrm{dm}^3$ enthält Luft, deren Druck $p_1 = 100\ \mathrm{kPa}$ mit dem Druck p_u der umgebenden Atmosphäre übereinstimmt. Durch Verschieben des reibungsfrei beweglichen Kolbens wird das Volumen der Luft auf $V_2 = 1{,}50\ \mathrm{dm}^3$ isotherm vergrößert. Die Zustandsänderung der Luft werde als quasistatisch angenommen. Man berechne den Enddruck p_2, die Volumenänderungsarbeit W_{12}^V und die Nutzarbeit W_{12}^n.

Bei den hier vorliegenden niedrigen Drücken verhält sich die Luft wie ein ideales Gas. Aus der Zustandsgleichung

$$p = RT/v = m\,RT/V$$

folgt für die isotherme Zustandsänderung ($T = \mathrm{const}$) $p\,V = p_1 V_1$ und

$$p_2 = p_1 V_1 / V_2 = 100\,\mathrm{kPa} \cdot 0{,}25\,\mathrm{dm}^3 / 1{,}50\,\mathrm{dm}^3 = 16{,}67\,\mathrm{kPa}$$

als Druck am Ende der Expansion. Für die Volumenänderungsarbeit der Luft ergibt sich

$$W_{12}^\mathrm{V} = -\int_1^2 p\ \mathrm{d}V = -p_1 V_1 \int_1^2 \frac{\mathrm{d}V}{V} = -p_1 V_1\ \ln(V_2/V_1) = -44{,}8\,\mathrm{J}\ .$$

Die Luft gibt bei der Expansion Energie als Arbeit an die Kolbenfläche ab, vgl. Abb. 2.7. Die an der Kolbenstange aufzuwendende Nutzarbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen, aus der Volumenänderungsarbeit der Luft und aus der Ver-

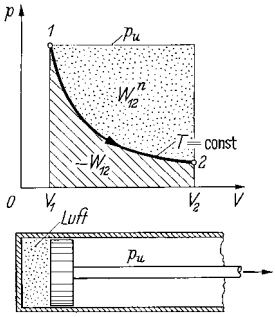


Abb. 2.7. Expansion von Luft gegen die Wirkung der Atmosphäre. Die schraffierte Fläche bedeutet die von der Luft abgegebene Volumenänderungsarbeit ($-W_{12}$); die gepunktete Fläche entspricht der zuzuführenden Nutzarbeit W_{12}^n

drängungsarbeit, die der Atmosphäre zugeführt wird:

$$W_{12}^{\mathrm{n}} = -\int_1^2 p\,\mathrm{d}V + p_{\mathrm{u}}\,(V_2 - V_1) = -44{,}8\,\mathrm{J} + 125{,}0\,\mathrm{J} = 80{,}2\,\mathrm{J}\ .$$

Die Nutzarbeit ist aufzuwenden, um den Kolben gegen den Atmosphärendruck zu verschieben. Ein Teil der Verdrängungsarbeit wird jedoch von der expandierenden Luft beigesteuert, so daß $W_{12}^{\mathrm{n}} < p_{\mathrm{u}}(V_2 - V_1)$ ist.

2.2.3 Wellenarbeit

In ein offenes oder geschlossenes System rage eine Welle hinein, Abb. 2.8. Beispiele sind die Welle eines Motors, einer Turbine, eines Verdichters oder eines Rührers. Beim Drehen der Welle kann dem System Energie als Arbeit zugeführt werden, so beim Verdichter oder bei einem Rührer. Das System kann auch Arbeit über die Welle abgeben; dies ist bei einer Turbine oder einem Motor der Fall. Die Wechselwirkung zwischen dem System und seiner Umgebung tritt an der Stelle auf, wo die Systemgrenze die Welle schneidet. An der Schnittfläche greifen Schubspannungen an, die zu einem Kräftepaar zusammengefaßt werden können, Abb. 2.9, so daß an diesem bewegten, nämlich rotierenden Teil der Systemgrenze Energie übertragen wird, die wir als *Wellenarbeit* bezeichnen.

Zur Berechnung der Wellenarbeit ersetzen wir die an der Schnittfläche (Systemgrenze) auftretenden Schubspannungen durch das Kräftepaar mit dem Drehmoment

$$M_{\mathrm{d}} = 2\,F\,\frac{b}{2} = F\,b\ ,$$

vgl. Abb. 2.9. Für die Geschwindigkeit des Kraftangriffspunkts erhält man

$$c = \frac{b}{2}\,\omega\ ,$$

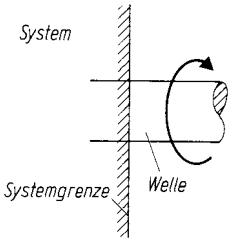


Abb. 2.8. Rotierende Welle, die in ein offenes oder geschlossenes System hineinragt

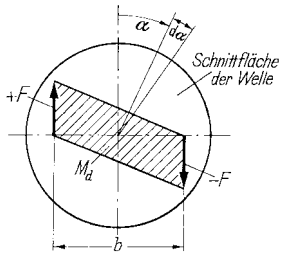


Abb. 2.9. Die von der Systemgrenze geschnittene Welle mit dem Kräftepaar, welches die Wirkung der Schubspannungen ersetzt; Drehmoment $M_{\mathrm{d}} = F\,b$

wobei $\omega := \mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}\tau$ die Winkelgeschwindigkeit der sich drehenden Welle ist. Wie F zeigt auch c stets in tangentialer Richtung. Damit erhält man für die Wellenleistung

$$P_{\mathrm{W}} = 2\,F\,c = 2\,F\,\frac{b}{2}\,\omega = M_{\mathrm{d}}\,\omega\ .$$

Anstelle der Winkelgeschwindigkeit benutzt man häufig die Drehzahl

$$n_{\mathrm{d}} = \frac{\omega}{2\,\pi}\ .$$

Damit ergibt sich für die Wellenleistung

$$P_{\mathrm{W}}(\tau) = 2\,\pi\,M_{\mathrm{d}}(\tau)\,n_{\mathrm{d}}(\tau)\ ,$$

wobei explizit berücksichtigt wurde, daß Drehmoment M_{d} und Drehzahl n_{d} auch von der Zeit τ abhängen können. Durch Integration über die Zeit zwischen τ_1 (Anfang des Prozesses) bis zur Zeit τ_2 (Ende des Prozesses) erhält man schließlich die Wellenarbeit

$$W_{12}^{\mathrm{W}} = 2\,\pi \int_{\tau_1}^{\tau_2} n_{\mathrm{d}}(\tau)\,M_{\mathrm{d}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\ .$$

Zur Berechnung der Wellenarbeit werden nur Größen benötigt, die an der Systemgrenze bestimmt werden können.

Ein geschlossenes System bestehe wie in Abb. 2.10 aus der Welle mit einem Schaufelrad und aus einem Fluid. Diesem System kann Energie als Wellenarbeit nur zugeführt werden; somit gilt $W_{12}^{\mathrm{W}} \geq 0$. Es ist noch nie beobachtet worden, daß sich das Schaufelrad ohne äußere Einwirkung in Bewegung gesetzt und das in Abb. 2.10 gezeigte Gewichtstück gehoben hätte. Das Verrichten von Wellenarbeit an einem geschlossenen System, das aus einem Fluid besteht, ist somit, wie die Erfahrung lehrt, ein typisch irreversibler Prozeß. Das Fluid ist nicht in der Lage, die ihm als Wellenarbeit zugeführte Energie so zu speichern, daß sie wieder als Wellenarbeit abgegeben werden könnte. Es nimmt die als Wellenarbeit über die Systemgrenze gegangene Energie als innere Energie über die Arbeit der Reibungsspannungen auf, die zwischen den einzelnen Elementen des in sich bewegten, im ganzen aber ruhenden Fluids auftreten. Man bezeichnet diesen im Inneren des Systems ablaufenden irreversiblen Prozeß als *Dissipation* von Wellenarbeit. Ein rein mechanisches System, z. B. eine mit der Welle verbundene elastische Feder, vermag dagegen

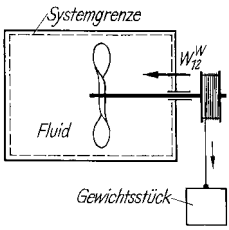


Abb. 2.10. Fluid mit Schaufelrad, das durch das herabsinkende Gewichtsstück in Bewegung gesetzt wird

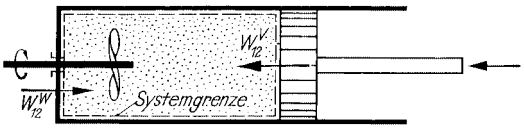


Abb. 2.11. Kombination von Volumenänderungsarbeit W_{12}^{V} und Wellenarbeit W_{12}^{W}

die als Wellenarbeit zugeführte Energie so aufzunehmen, daß sie nicht dissipiert wird, sondern wiederum als Wellenarbeit abgegeben werden kann. Ein offenes System, das von einem Fluid durchströmt wird, kann Wellenarbeit aufnehmen oder auch abgeben. Beispiele sind die Verdichter und Turbinen, die wir in Abschnitt 6.2.4 ausführlich behandeln.

Dem ruhenden Fluid mit konstanter Stoffmenge (geschlossenes System) von Abb. 2.11 wird Wellenarbeit W_{12}^{W} zugeführt. Durch Verschieben des Kolbens kann außerdem Volumenänderungsarbeit W_{12}^{V} aufgenommen oder abgegeben werden. Die gesamte als Arbeit über die Systemgrenze gehende Energie ist dann

$$W_{12} = W_{12}^{\mathrm{V}} + W_{12}^{\mathrm{W}} \ .$$

Dabei gilt stets $W_{12}^{\mathrm{W}} \geqq 0$; ein ruhendes Fluid kann Energie nur als Volumenänderungsarbeit, nicht als Wellenarbeit abgeben. Da die Zufuhr von Wellenarbeit ein irreversibler Prozeß ist, erhalten wir für den Sonderfall des reversiblen Prozesses mit $W_{12}^{\mathrm{W}} = 0$

$$W_{12}^{\mathrm{rev}} = W_{12}^{\mathrm{V}} = -\int_1^2 p \, \mathrm{d}V \ .$$

In einem reversiblen Prozeß kann ein ruhendes Fluid Arbeit nur als Volumenänderungsarbeit aufnehmen oder abgeben.

2.2.4 Elektrische Arbeit und Arbeit nichtfluider Systeme

Die in den drei letzten Abschnitten behandelte mechanische Arbeit ist jene Art der Energieübertragung, die durch mechanische Kräfte auf die sich bewegende Systemgrenze bewirkt wird. Ein Energietransport über die Systemgrenze kommt auch durch den Transport elektrischer Ladungen zwischen Stellen mit unterschiedlichem (elektrischen) Potential zustande. Obwohl es sich hier um einen Energietransport durch geladene Teilchen handelt, ordnet man diese Art der Energieübertragung dem Arbeitsbegriff zu. Die Mengenströme der zu- und abfließenden Ladungsträger sind zu jedem Zeitpunkt gleich groß, und die durch sie über die Systemgrenze transportierte Energie läßt sich durch reversible Prozesse *vollständig* in mechanische Energie, insbesondere in mechanische Arbeit umwandeln. Man spricht daher von *elektrischer Arbeit* und bei Bezug auf die Zeit von *elektrischer Leistung*.

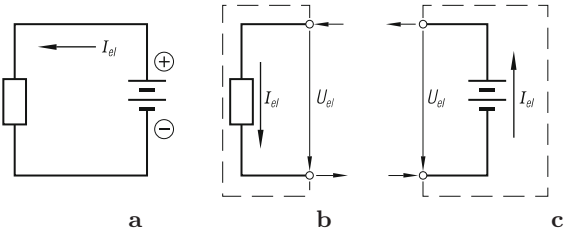


Abb. 2.12. **a** Stromkreis mit Spannungsquelle und Verbraucher; **b** System ist der Verbraucher; **c** System ist die Spannungsquelle

Zur Berechnung der elektrischen Leistung betrachten wir den einfachen in Abb. 2.12 a dargestellten Stromkreis, der aus der Spannungsquelle, dem Verbraucher, z. B. einem Widerstand, und den verbindenden Leitungen besteht. In der Elektrotechnik wird die Richtung des elektrischen Stroms so festgelegt, daß dieser außerhalb der Spannungsquelle vom Pluspol zum Minuspol fließt, obwohl sich die Ladungsträger, die negativ geladenen Elektronen, in der Gegenrichtung bewegen. Sieht man den Verbraucher als System an, Abb. 2.12 b, so fließt der Strom in Richtung des Potentialgefälles, und die elektrische Leistung ist durch

$$P_{\mathrm{el}}(\tau) = U_{\mathrm{el}}(\tau)\; I_{\mathrm{el}}(\tau)$$

gegeben. Sie ist positiv, wird also dem Verbraucher zugeführt. Hierbei bedeutet U_{el} die positive Potentialdifferenz oder Spannung (Einheit Volt = V) zwischen den Schnittstellen der Systemgrenze mit den beiden elektrischen Leitern. Mit I_{el} wird die Stromstärke (Einheit Ampere = A) bezeichnet. Betrachtet man dagegen die Spannungsquelle als System, Abb. 2.12 c, so fließt der Strom entgegen dem Potentialgefälle. Spannung und Stromstärke haben entgegengesetzte Richtungen. Für die elektrische Leistung gilt nun

$$P_{\mathrm{el}}(\tau) = -U_{\mathrm{el}}(\tau)\; I_{\mathrm{el}}(\tau)\;.$$

Sie ist negativ, wird also von der Spannungsquelle abgegeben.

Elektrische Spannung und Stromstärke hängen im allgemeinen von der Zeit τ ab. Für die während der Zeit $\tau_2 - \tau_1$ verrichtete elektrische Arbeit erhält man dann

$$W_{12}^{\mathrm{el}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} P_{\mathrm{el}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} U_{\mathrm{el}}(\tau)\; I_{\mathrm{el}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\;. \tag{2.9}$$

Die Gleichungen für die elektrische Leistung und die elektrische Arbeit enthalten nur Größen, die an der Systemgrenze bestimmbar sind. Diese Gleichungen gelten also unabhängig vom inneren Aufbau des Systems und auch unabhängig davon, ob der Prozeß reversibel oder irreversibel ist.

Als einen besonders einfachen Fall betrachten wir ein System, das nur aus einem Leiter mit dem elektrischen Widerstand[5]

$$R_{\mathrm{el}} = U_{\mathrm{el}}/I_{\mathrm{el}} \tag{2.10}$$

besteht, Abb. 2.13. Ein solcher Leiter kann elektrische Arbeit nur aufnehmen, aber nicht abgeben, denn ähnlich wie Wellenarbeit in einem Fluid wird in einem elektrischen Leiter elektrische Arbeit dissipiert. Stromdurchgang durch einen elektrischen Leiter gehört zu den dissipativen, also irreversiblen Prozessen. Für die elektrische Arbeit erhalten wir aus den Gl.(2.9) und (2.10)

$$W_{12}^{\mathrm{el}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I_{\mathrm{el}}^2 \, R_{\mathrm{el}} \, \mathrm{d}\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} (U_{\mathrm{el}}^2/R_{\mathrm{el}}) \, \mathrm{d}\tau \; . \tag{2.11}$$

Nach dem Ohmschen Gesetz ist der elektrische Widerstand eine Materialeigenschaft des Leiters, die stets positiv ist. Somit wird beim irreversiblen Stromdurchgang durch den Leiter $W_{12}^{\mathrm{el}} > 0$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung, wonach ein einfacher elektrischer Leiter keine Arbeit abgeben kann.

Soll ein System elektrische Arbeit aufnehmen und auch abgeben können, so muß das System im Gegensatz zu einem einfachen elektrischen Leiter fähig sein, elektrische Ladungen zu speichern. Dies ist bei einem Kondensator oder einer elektrochemischen Zelle, etwa einem Akkumulator der Fall. Ein Kondensator nach Abb. 2.14 kann elektrische Ladungen auf den beiden Platten speichern, zwischen denen die Spannung

$$U_{\mathrm{el}}^0 = Q_{\mathrm{el}}/C$$

mit C als der Kapazität des Kondensators besteht. Die gespeicherte Ladung Q_{el} ist wie die Kapazität C eine Zustandsgröße des Kondensators. Die an der Systemgrenze

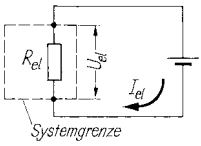


Abb. 2.13. System, bestehend aus einem Leiterstück mit dem elektrischen Widerstand R_{el}

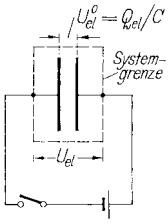


Abb. 2.14. Plattenkondensator als thermodynamisches System

[5] Einen Leiter, z.B. ein Stück Metall, mit dem elektrischen Widerstand R_{el} bezeichnet man häufig einfach als „Widerstand“, obwohl mit diesem Wort die physikalische Größe R_{el}, also nur eine Eigenschaft des Leiters bezeichnet werden sollte.

auftretende Klemmenspannung

$$U_{\mathrm{el}} = R_{\mathrm{el}} I_{\mathrm{el}} + U_{\mathrm{el}}^0 = R_{\mathrm{el}} I_{\mathrm{el}} + Q_{\mathrm{el}}/C$$

setzt sich aus dem Spannungsabfall über dem inneren Widerstand R_{el} des Kondensators und aus der Spannung zwischen den beiden Platten zusammen. Beim Laden des Kondensators ($I_{\mathrm{el}} > 0$) wird die elektrische Arbeit

$$\mathrm{d}W^{\mathrm{el}} = U_{\mathrm{el}} I_{\mathrm{el}}\,\mathrm{d}\tau = (R_{\mathrm{el}} I_{\mathrm{el}}^2 + I_{\mathrm{el}} Q_{\mathrm{el}}/C)\,\mathrm{d}\tau$$

zugeführt. Beim Entladen ($I_{\mathrm{el}} < 0$) wird nur der zweite Term in dieser Gleichung negativ. Die beim Entladen zurückgewonnene elektrische Arbeit ist also kleiner als die beim Laden zugeführte Arbeit, weil ein innerer Widerstand R_{el} vorhanden ist.

Nur im Grenzfall des verschwindenden Widerstands sind das Laden und Entladen des Kondensators reversible Prozesse. Es gilt dann

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{rev}}^{\mathrm{el}} = U_{\mathrm{el}}^0 I_{\mathrm{el}}\,\mathrm{d}\tau = \frac{Q_{\mathrm{el}}}{C}\,\mathrm{d}Q_{\mathrm{el}}\ .$$

Bei einem Fluid konnte die Arbeit eines reversiblen Prozesses als Volumenänderungsarbeit

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{rev}} = -p\,\mathrm{d}V$$

durch Zustandsgrößen des Systems ausgedrückt werden. Ebenso kann die Arbeit beim reversiblen „Ladungsändern“ des Kondensators durch seine Zustandsgrößen Q_{el} und C ausgedrückt werden, deren Quotient gleich der Klemmenspannung

$$(U_{\mathrm{el}})_{\mathrm{rev}} = U_{\mathrm{el}}^0 = Q_{\mathrm{el}}/C$$

beim reversiblen Prozeß ist.

Der Kondensator ist ein Beispiel für ein System, das keine fluide Phase ist. Wie beim einfachen Fluid erhalten wir für die Arbeit bei einem reversiblen Prozeß einen Ausdruck der Form

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{rev}} = y\,\mathrm{d}X\ ,$$

in dem X und y Zustandsgrößen des Systems sind. Auch für andere nichtfluide Systeme mit anderen Zustandsgrößen findet man einen gleichartigen Ausdruck für die reversible Arbeit. Man bezeichnet daher allgemein die Zustandsgrößen y als *Arbeitskoeffizienten* oder als verallgemeinerte Kräfte, die Zustandsgrößen X als *Arbeitskoordinaten* oder als verallgemeinerte Verschiebungen. Als Arbeitskoeffizienten hatten wir $(-p)$ und Q_{el}/C, als zugehörige Arbeitskoordinaten V und Q_{el} gefunden. Ein weiteres Beispiel ist das Paar Oberflächenspannung σ und Oberfläche Ω, durch welches die Arbeit

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{rev}}^{\Omega} = \sigma\,\mathrm{d}\Omega$$

beim reversiblen Verändern der Oberfläche eines Systems gegeben ist. Bei Fluiden ist diese Arbeit gegenüber der Volumenänderungsarbeit im allgemeinen zu vernachlässigen.

2.2.5 Wärme und Wärmestrom

Neben dem Verrichten von Arbeit gibt es eine weitere Möglichkeit, Energie über die Systemgrenze zu transportieren: das Übertragen von Wärme, vgl. Abschnitt 2.1.2 und 2.1.4. Die bei einem Prozeß als Wärme übertragene Energie läßt sich als jene Energie definieren, die nicht als Arbeit und nicht mit einem Materiestrom die Systemgrenze überschreitet. Daraus ergibt sich als Definitionsgleichung der Wärme Q_{12}, die beim Prozeß $1 \to 2$ über die Grenze eines geschlossenen Systems übertragen wird,

$$Q_{12} = E_2 - E_1 - W_{12} \; .$$

Diese Gleichung dient in der Regel zur Berechnung der Wärme; denn Q_{12} ist direkt nicht meßbar, sondern muß aus der Änderung der Energie des Systems und aus der Arbeit des Prozesses bestimmt werden.

Will man den zeitlichen Verlauf eines Prozesses näher untersuchen, so verwendet man neben der mechanischen Leistung $P(\tau)$ den Wärmestrom $\dot{Q}(\tau)$. Nach seiner Definition, vgl. Abschnitt 2.1.4, bestimmt sein zeitlicher Verlauf die bei einem Prozeß übertragene Wärme

$$Q_{12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q}(\tau) \, \mathrm{d}\tau \; .$$

Ist der Wärmestrom $\dot{Q}(\tau) \equiv 0$, wird also keine Energie als Wärme übertragen, so spricht man von einem *adiabaten* Prozeß. Ein adiabater Prozeß läßt sich durch eine besondere Gestaltung der Systemgrenze herbeiführen. Das System muß wärmedicht abgeschlossen sein, also von adiabaten Wänden umgeben sein. Man spricht dann von einem adiabaten System. *Über die Grenzen eines adiabaten Systems kann Energie als Wärme weder zu- noch abgeführt werden.* Ein adiabates System ist natürlich eine Idealisierung, denn es erfordert einen hohen Aufwand, um Wände herzustellen, die einen Wärmetransport so weit unterbinden, daß $\dot{Q}$ bzw. Q_{12} vernachlässigbar klein werden.

Soll Energie als Wärme über die Systemgrenze übertragen werden, so darf diese nicht adiabat sein. Außerdem muß ein Temperaturunterschied zu beiden Seiten der Systemgrenze bestehen. Allein dieser Temperaturunterschied bewirkt einen Energietransport über die Systemgrenze, ohne daß hierzu eine mechanische, chemische, elektrische oder magnetische Wechselwirkung zwischen dem System und seiner Umgebung erforderlich wäre. Es genügt, daß sich zwei Systeme mit unterschiedlichen Temperaturen berühren, um zwischen ihnen Energie als Wärme zu übertragen. Wir können daher Wärme auch so definieren:

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

Wie die Erfahrung lehrt, geht bei diesem Prozeß Wärme stets vom System mit der höheren thermodynamischen Temperatur zum System mit der niedrigeren Temperatur über. Dies folgt, wie wir in Abschnitt 3.1.4 zeigen werden, aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, vgl. auch die von R. Clausius gewählte, in Abschnitt 1.3.3 genannte Formulierung des 2. Hauptsatzes.

Für den Wärmestrom $\dot{Q}$, den ein System A mit der Temperatur T_A von einem System B mit der Temperatur $T_\mathrm{B} > T_\mathrm{A}$ empfängt, macht man den Ansatz

$$\dot{Q} = k\,A\,(T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A})\ . \tag{2.12}$$

Hierin bedeutet A die Fläche der Systemgrenze, über die der Wärmestrom $\dot{Q}$ fließt. Der Wärmedurchgangskoeffizient k hängt, wie in der Lehre von der Wärmeübertragung, vgl. [2.3], gezeigt wird, von zahlreichen Größen ab, die den Transportprozeß kennzeichnen. Gleichung (2.12) berücksichtigt die Tatsache, daß Wärme nur dann übertragen wird, wenn ein Temperaturunterschied $(T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A})$ zwischen den beiden Systemen besteht. Der Grenzfall $k \to 0$ kennzeichnet die adiabate Wand.

Beispiel 2.3. Ein elektrischer Leiter wird von einem zeitlich konstanten Gleichstrom durchflossen. Der Abschnitt des Leiters, der zwischen zwei Punkten mit dem Potentialunterschied $U_\mathrm{el} = 15{,}5\,\mathrm{V}$ liegt, hat den elektrischen Widerstand $R_\mathrm{el} = 2{,}15\,\Omega$, Abb. 2.15. Dieser Leiterabschnitt wird so gekühlt, daß sich seine Temperatur und damit sein Zustand nicht ändern. Man bestimme die Energie, die während $\Delta\tau = 1{,}0$ h als Wärme abgeführt werden muß.

Der Leiterabschnitt ist ein ruhendes geschlossenes System. Für die abgeführte Wärme gilt zunächst

$$Q_{12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\ .$$

Den Wärmestrom $\dot{Q}$ erhalten wir aus der Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q}(\tau) + P_\mathrm{el}(\tau) = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\tau}\ .$$

Da sich der Zustand des Leiters nicht ändert (stationärer Prozeß), ist $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\tau = 0$; der Wärmestrom $\dot{Q}$ und die Leistung P_el hängen nicht von der Zeit ab, so daß

$$\dot{Q} = -P_\mathrm{el} = -U_\mathrm{el}\,I_\mathrm{el} = -U_\mathrm{el}^2/R_\mathrm{el} = -15{,}5^2\,\mathrm{V}^2/2{,}15\,\Omega = -111{,}7\,\mathrm{W}$$

wird. Damit erhalten wir für die Wärme

$$Q_{12} = \dot{Q}\,\Delta\tau = -P_\mathrm{el}\,\Delta\tau = -W_{12}^\mathrm{el} = -111{,}7\,\mathrm{Wh} = -402\,\mathrm{kJ}\ .$$

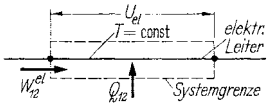


Abb. 2.15. Gekühlter elektrischer Leiter

Die bei der Kühlung des Leiterabschnitts abzuführende Wärme ist dem Betrag nach ebenso groß wie die als elektrische Arbeit zugeführte Energie. Man kann daher diesen Prozeß auch als Umwandlung von elektrischer Arbeit in Wärme bezeichnen. Der Prozeß ist irreversibel, denn seine Umkehrung, Zufuhr von Wärme und Gewinnung von elektrischer Arbeit, ist offensichtlich unmöglich. Wie schon in Abschnitt 2.2.4 erwähnt, wird die zugeführte elektrische Arbeit im Leiter dissipiert; die dissipierte Energie wird im vorliegenden Beispiel als Wärme abgeführt.

2.3 Energiebilanzgleichungen

Nachdem wir in Abschnitt 2.2 die Energieformen Arbeit und Wärme eingehender behandelt haben, nehmen wir die Diskussion der in Abschnitt 2.1.4 aufgestellten Energiebilanzgleichung für ein geschlossenes System wieder auf. Wir erweitern dann diese Betrachtungen auf offene Systeme (Kontrollräume), deren Energiebilanzen für die technischen Anwendungen der Thermodynamik besonders wichtig sind.

2.3.1 Energiebilanzgleichungen für geschlossene Systeme

Als quantitativen Ausdruck des 1. Hauptsatzes haben wir in Abschnitt 2.1.4 die Energiebilanzgleichung

$$Q_{12} + W_{12} = E_2 - E_1 \tag{2.13}$$

aufgestellt. Sie gilt für einen Prozeß, der ein geschlossenes System vom Anfangszustand 1 (zur Zeit τ_1) in den Endzustand 2 (zur Zeit $\tau_2 > \tau_1$) führt.

Gleichung (2.13) gilt für ein bewegtes geschlossenes System. E enthält neben der inneren Energie U auch die kinetische und potentielle Energie des Systems. In der Thermodynamik betrachten wir meistens ruhende geschlossene Systeme. Ihre kinetische und potentielle Energie ändert sich nicht; die Differenz $E_2 - E_1$ ist daher durch $U_2 - U_1$ zu ersetzen. Wir erhalten damit als Energiebilanzgleichung für ein ruhendes geschlossenes System

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 \ . \tag{2.14}$$

In W_{12} sind nur die Arbeiten enthalten, die eine Änderung des inneren Zustands des Systems bewirken, die Volumenänderungsarbeit W_{12}^{V}, die Wellenarbeit W_{12}^{W} und die elektrische Arbeit W_{12}^{el}. Diese Arbeiten können gleichzeitig auftreten; dann gilt

$$W_{12} = W_{12}^{\mathrm{V}} + W_{12}^{\mathrm{W}} + W_{12}^{\mathrm{el}} \ .$$

Es können aber auch einzelne Terme in dieser Gleichung gleich null sein, wenn die betreffende Art, Energie als Arbeit über die Systemgrenze zu transportieren, nicht vorhanden ist.

Der 1. Hauptsatz gibt in Form der Gl.(2.14) einen quantitativen Zusammenhang zwischen den drei Energieformen Wärme, Arbeit und innere Energie. Aufgabe der Energiebilanzgleichung ist es, die dem System als Arbeit und Wärme zugeführte oder entzogene Energie durch die Änderung einer Systemeigenschaft, nämlich durch die Änderung der Zustandsgröße innere Energie auszudrücken. Man beachte, daß dies bei einem beliebigen Prozeß durch den 1. Hauptsatz allein nicht gelingt: Nur die Summe $Q_{12} + W_{12}$ ist durch die Änderung der inneren Energie bestimmt. Will man etwas über die Einzelwerte Q_{12} und W_{12} aussagen, so müssen weitere Angaben über den Prozeß vorliegen, z. B., daß der Prozeß mit einem adiabaten System ($Q_{12} = 0$) ausgeführt wird.

Wir führen anstelle der inneren Energie U die spezifische innere Energie

$$u = U/m$$

ein. Beziehen wir auch Arbeit und Wärme auf die Masse m des Systems, so lautet der 1. Hauptsatz für ruhende geschlossene Systeme

$$q_{12} + w_{12} = u_2 - u_1 \ .$$

Wir setzen nun eine fluide Phase als System voraus und damit einen innerlich reversiblen Prozeß, vgl. S. 25. Die der fluiden Phase als Arbeit zugeführte oder entzogene Energie ist nur Volumenänderungsarbeit

$$w_{12}^{\mathrm{rev}} = -\int_1^2 p \, \mathrm{d}v \ ,$$

und nach dem 1. Hauptsatz ergibt sich für die Wärme

$$q_{12}^{\mathrm{rev}} = u_2 - u_1 + \int_1^2 p \, \mathrm{d}v \ .$$

Es ist jetzt möglich, die Wärme q_{12}^{rev} und die Arbeit w_{12}^{rev} getrennt (nicht nur die Summe dieser beiden Prozeßgrößen!) durch Zustandsgrößen des Systems auszudrücken. Sind für einen innerlich reversiblen Prozeß Anfangs- und Endzustand und der Verlauf der Zustandsänderung bekannt, so lassen sich Wärme und Arbeit vollständig berechnen.

Die drei Größen innere Energie, Wärme und Arbeit sind grundlegend für den 1. Hauptsatz der Thermodynamik, und es ist wichtig, diese Begriffe streng zu unterscheiden. Mit Wärme und Arbeit bezeichnen wir stets und nur Energie beim Übergang über die Systemgrenze. Wenn Wärme und Arbeit die Systemgrenze überschritten haben, besteht keine Veranlassung mehr, von Wärme oder Arbeit zu sprechen: Wärme und Arbeit sind zu innerer Energie des Systems geworden. Es ist falsch, vom Wärme- oder Arbeitsinhalt eines Systems zu sprechen. Wärmezufuhr oder das Verrichten von Arbeit

sind Verfahren, die innere Energie eines Systems zu ändern. Es ist unmöglich, die innere Energie in einen mechanischen (Arbeits-) und einen thermischen (Wärme-)Anteil aufzuspalten.

Die selten ausgeführte *Messung der inneren Energie* geht von der Energiebilanzgleichung (2.14) eines ruhenden geschlossenen Systems aus. Da die Wärme Q_{12} nicht direkt meßbar ist, benutzt man meistens ein adiabates Kalorimeter, dem Energie in Form der genau meßbaren elektrischen Arbeit zugeführt wird, vgl. [2.4] und [2.5]. Wie Gl.(2.14) zeigt, ist es nicht möglich, Absolutwerte der inneren Energie zu bestimmen, sondern nur Energiedifferenzen. Wegen der erheblichen meßtechnischen Schwierigkeiten zieht man es vor, die gesuchte Abhängigkeit der spezifischen inneren Energie u von T und v (kalorische Zustandsgleichung) aus der thermischen Zustandsgleichung zu berechnen. Dies ist aufgrund allgemeingültiger Zusammenhänge möglich, die sich aus dem 2. Hauptsatz ergeben, vgl. Abschnitt 3.2.4.

Neben der Energiebilanzgleichung (2.13) haben wir in Abschnitt 2.1.4 auch die Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q}(\tau) + P(\tau) = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\tau}$$

aufgestellt. Sie gilt für jeden Zeitpunkt des Prozesses: Die Energieströme, die als Wärmestrom $\dot{Q}$ und als Leistung P die Systemgrenze überqueren, bewirken die zeitliche Änderung des Energieinhalts des geschlossenen Systems. Betrachtet man ein ruhendes geschlossenes System, so ändert sich nur seine innere Energie U mit der Zeit, und die Leistungsbilanzgleichung erhält die Form

$$\dot{Q}(\tau) + P(\tau) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} \ .$$

In $P(\tau)$ sind jene Leistungen zusammengefaßt, die die innere Energie verändern. Dies sind die Wellenleistung P_{W}, die elektrische Leistung P_{el} und die Leistung P_{V} bei der Volumenänderung des Systems.

Durchläuft ein Fluid einen *innerlich reversiblen Prozeß*, so verhält es sich wie eine Phase; Wellenleistung und elektrische Leistung kann eine Phase nicht aufnehmen. Für den Wärmestrom folgt aus der Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q}_{\mathrm{rev}}(\tau) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} - P_{\mathrm{V}}^{\mathrm{rev}}(\tau) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} + p(\tau)\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau} \ ,$$

weil eine fluide Phase nur die mit der Volumenänderung verknüpfte Leistung $P_{\mathrm{V}}^{\mathrm{rev}}$ nach Gl.(2.7) aufnehmen oder abgeben kann.

Wenn der betrachtete Prozeß zeitlich stationär ist, vgl. Abschnitt 1.3.5, hängen alle in der Leistungsbilanzgleichung eines geschlossenen Systems auftretenden Größen nicht von der Zeit ab. Es gilt $\mathrm{d}U/\mathrm{d}\tau \equiv 0$; Wärmestrom und Leistung sind konstante, den Prozeß kennzeichnende Größen. Die Lei-

stungsbilanzgleichung nimmt die einfache Gestalt

$$\dot{Q} + P = 0$$

an. Es können auch mehrere Wärmeströme $\dot{Q}_\mathrm{i}$ und mehrere Leistungen P_j die Grenze des geschlossenen Systems an verschiedenen Stellen überqueren. Wir schreiben daher allgemeiner

$$\sum_i \dot{Q}_\mathrm{i} + \sum_j P_\mathrm{j} = 0 \,. \tag{2.15}$$

Die Summe aller zu- und abgeführten Energieströme muß bei einem stationären Prozeß eines geschlossenen Systems null ergeben.

Die Summe aller mechanischen oder elektrischen Leistungen bezeichnet man als *Nettoleistung* oder *Nutzleistung*

$$P := \sum_j P_\mathrm{j} \,.$$

Für die abgegebene Nettoleistung $(-P)$ gilt dann nach Gl.(2.15)

$$-P = \sum_i \dot{Q}_\mathrm{i} = \sum_\mathrm{zu} \dot{Q}_\mathrm{i}^\mathrm{zu} - \sum_\mathrm{ab} |\dot{Q}_\mathrm{i}^\mathrm{ab}| \,;$$

sie ergibt sich als Überschuß der zugeführten Wärmeströme über den Betrag der abgeführten Wärmeströme. Ist die Nettoleistung $P < 0$, gibt das System mehr mechanische oder elektrische Leistung ab, als es aufnimmt. Dies ist beispielsweise bei einer Wärmekraftmaschine der Fall, auf die wir in Abschnitt 3.1.5 eingehen. Ist dagegen $P > 0$, so wird dem System mehr Leistung zugeführt, als es abgibt. Dies trifft auf Wärmepumpen und Kältemaschinen zu, die wir in Kapitel 9 behandeln.

Beispiel 2.4. Der in Abb. 2.16 dargestellte Zylinder A und der zugehörige bis zum Ventil reichende Leitungsabschnitt enthalten Luft, die anfänglich das Volumen $V_1 = 5{,}0\ \mathrm{dm}^3$ einnimmt. Der reibungsfrei bewegliche Kolben übt auf die Luft den Druck $p = 135$ kPa aus. Der rechte Behälter und der zugehörige Leitungsabschnitt haben das konstante Volumen $V_\mathrm{B} = 10{,}0\ \mathrm{dm}^3$; sie sind ebenfalls mit

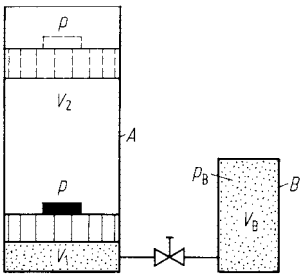


Abb. 2.16. Zylinder A mit beweglichem Kolben und Druckluftbehälter B

Luft gefüllt, die unter dem Druck $p_B = 650$ kPa steht. Das ganze System hat die Anfangstemperatur $t_1 = 15{,}0\,°C$. Nach dem Öffnen des Ventils strömt Luft aus dem Behälter langsam in den Zylinder über; der Kolben hebt sich, bis der Druck im ganzen System denselben Wert erreicht. Für diesen Zustand berechne man die Temperatur t_2 sowie das Volumen V_2 der Luft im Zylinder unter der Annahme, daß die Luft während des Prozesses $1 \to 2$ ein adiabates System ist. Danach wird Wärme zwischen der Luft und ihrer Umgebung übertragen, so daß die Luft schließlich die Temperatur $t_3 = t_1 = 15{,}0\,°C$ erreicht. Wie groß ist die bei diesem Prozeß $2 \to 3$ übertragene Wärme Q_{23}?

Die Luftmengen im Zylinder A und im Behälter B bilden zusammen ein (ruhendes) geschlossenes System, dessen Anfangszustand 1 gegeben und dessen Endzustand 2 gesucht ist. Es gilt die Energiebilanzgleichung

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1$$

mit $Q_{12} = 0$ und

$$W_{12} = -\int_1^2 p\,\mathrm{d}V = -p\,(V_2 - V_1)\ ,$$

weil die Arbeit nur aus der Volumenänderungsarbeit beim Heben des Kolbens gegen den konstanten Druck p besteht. Die innere Energie U_1 der Luft im Anfangszustand setzt sich aus den Anteilen der Luft im Zylinder (Masse m_1) und im Behälter (Masse m_B) additiv zusammen:

$$U_1 = m_1\,u(T_1, p) + m_B\,u(T_1, p_B)\ .$$

Die Drücke p und p_B sind so niedrig, daß wir die Luft als ideales Gas behandeln dürfen. Die spezifische innere Energie u hängt dann nur von der Temperatur ab, und wir erhalten mit $m = m_1 + m_B$ als Gesamtmasse der Luft

$$U_1 = m\,u(T_1)\ .$$

Da für U_2 eine analoge Beziehung gilt, ergibt sich

$$U_2 - U_1 = m\,[u(T_2) - u(T_1)] = m\,c_v^0(T_2 - T_1)\ ,$$

wenn wir ein konstantes $c_v^0 = 0{,}717$ kJ/kg K annehmen. Damit ergibt sich aus der Energiebilanzgleichung

$$-p\,(V_2 - V_1) = m\,c_v^0(T_2 - T_1)\ . \tag{2.16}$$

Diese Gleichung verknüpft die beiden gesuchten Zustandsgrößen V_2 und T_2. Eine Expansion der Luft ($V_2 > V_1$) bewirkt ihre Abkühlung ($T_2 < T_1$); denn die abgegebene Volumenänderungsarbeit verringert die innere Energie der Luft. Die Masse m der Luft erhalten wir durch Anwenden der thermischen Zustandsgleichung auf den Anfangszustand. Mit $R = 0{,}287$ kJ/kg K als Gaskonstante der Luft ergibt sich

$$m = m_1 + m_B = \frac{p\,V_1}{R\,T_1} + \frac{p_B V_B}{R\,T_1} = 0{,}0867\,\mathrm{kg}\ .$$

Eine zweite Beziehung zwischen V_2 und T_2 liefert die thermische Zustandsgleichung, wenn wir sie auf den Endzustand 2 anwenden:

$$p\,(V_2 + V_\mathrm{B}) = m\,R\,T_2\ . \tag{2.17}$$

Wir lösen die Gl.(2.16) und (2.17) nach T_2 und V_2 auf und erhalten

$$T_2 = \frac{c_\mathrm{v}^0}{c_\mathrm{v}^0 + R}\,T_1 + \frac{p}{m}\,\frac{V_1 + V_\mathrm{B}}{c_\mathrm{v}^0 + R} = 229{,}04\,\mathrm{K}$$

oder $t_2 = -44{,}1\,^\circ\mathrm{C}$ und

$$V_2 = m\,\frac{R\,T_2}{p} - V_\mathrm{B} = 32{,}2\,\mathrm{dm}^3\ .$$

Die Abgabe der Volumenänderungsarbeit $W_{12} = -p\,(V_2 - V_1) = -3{,}67$ kJ führt zu einer gleich großen Abnahme der inneren Energie, die sich in der erheblichen Temperatursenkung der Luft bemerkbar macht.

Bei dem nichtadiabaten Prozeß $2 \to 3$ erwärmt sich die Luft bei konstantem Druck von t_2 auf $t_3 = t_1$. In die Energiebilanzgleichung

$$Q_{23} + W_{23} = U_3 - U_2 = m\,c_\mathrm{v}^0(T_3 - T_2)$$

setzen wir die Volumenänderungsarbeit

$$W_{23} = -p\,(V_3 - V_2) = -m\,R\,(T_3 - T_2)$$

ein und erhalten für die von der Luft aufgenommene Wärme mit $T_3 = T_1 = 288{,}15$ K

$$Q_{23} = m\,(c_\mathrm{v}^0 + R)(T_3 - T_2) = 5{,}15\,\mathrm{kJ}\ .$$

Diese Energiezufuhr erhöht die innere Energie der Luft um

$$U_3 - U_2 = m\,c_\mathrm{v}^0(T_3 - T_2) = 3{,}67\,\mathrm{kJ}\ ;$$

sie macht also die Energieabnahme bei der adiabaten Expansion $1 \to 2$ wieder rückgängig. Die Differenz

$$Q_{23} - (U_3 - U_2) = -W_{23} = 1{,}47\,\mathrm{kJ}$$

ist der Betrag der bei der isobaren Expansion von V_2 auf $V_3 = 43{,}1$ dm^3 abgegebenen Volumenänderungsarbeit.

2.3.2 Massenbilanz und Energiebilanz für einen Kontrollraum

Über die Grenze eines offenen Systems, das wir bei den technischen Anwendungen der Thermodynamik meistens als Kontrollraum bezeichnen, kann Energie als Arbeit, als Wärme und mit Materie, d.h. mit einem oder mehreren Stoffströmen übertragen werden. Abbildung 2.17 zeigt als Beispiel einen Kontrollraum, über dessen Grenze Wellenarbeit und Wärme übertragen werden. Hochdruckdampf strömt in den Kontrollraum hinein, Niederdruckdampf, der in der Turbine expandiert hat, und Kondensat verlassen den Kontrollraum.

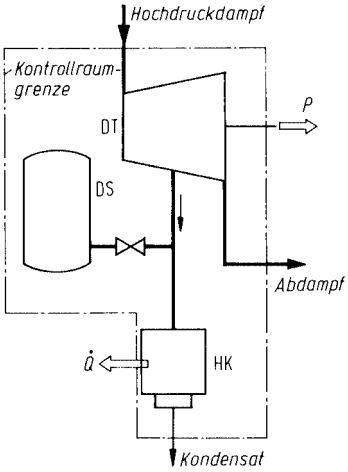


Abb. 2.17. Beispiel eines Kontrollraums mit Dampfturbine DT, Dampfspeicher DS und Heizkondensator HK

Außerdem ist ein Dampfspeicher im Inneren des Kontrollraums vorhanden. Die Begrenzung des Kontrollraums kann willkürlich gewählt werden; man wird sie so legen, daß das gestellte Problem möglichst einfach gelöst werden kann. Die Kontrollraumgrenze wird meistens als fest im Raum liegend angenommen. Zur Untersuchung von Turbomaschinen benutzt man aber auch bewegliche, z. B. rotierende Kontrollräume. Wir wollen aber stets voraussetzen, daß die Kontrollraumgrenzen „starr“ sind; der Kontrollraum soll weder expandieren noch sich zusammenziehen.

Bevor wir auf die Energien eingehen, die mit Stoffströmen über die Grenzen eines Kontrollraums transportiert werden, stellen wir eine Massenbilanzgleichung auf. Während eines Zeitintervalls $\Delta\tau$ möge durch den Eintrittsquerschnitt e des in Abb. 2.18 dargestellten Kontrollraums Materie mit der Masse Δm_e in den Kontrollraum hineinströmen. Bezeichnen wir mit $m(\tau)$ die Masse des Fluids, das sich zur Zeit τ innerhalb des Kontrollraums befindet, so gilt die Massenbilanz

$$m(\tau + \Delta\tau) - m(\tau) = \Delta m_\mathrm{e} \; . \tag{2.18}$$

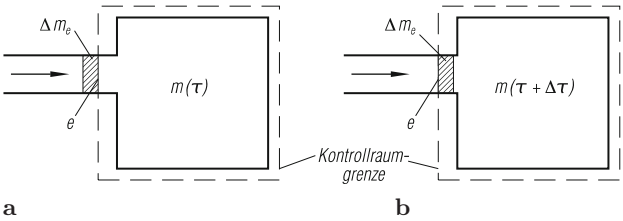


Abb. 2.18. Kontrollraum zur Herleitung der Massenbilanzgleichung: **a** zur Zeit τ, **b** zur Zeit $\tau + \Delta\tau$

Wir dividieren nun Gl.(2.18) durch $\Delta\tau$ und vollziehen den Grenzübergang $\Delta\tau \to 0$:

$$\lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{m(\tau+\Delta\tau)-m(\tau)}{\Delta\tau} = \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{\Delta m_{\mathrm{e}}}{\Delta\tau} \ .$$

Dies ergibt die Massenbilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}\tau} = \dot{m}_{\mathrm{e}}(\tau) \ , \tag{2.19}$$

wobei wir den *Massenstrom*

$$\dot{m}(\tau) := \lim_{\Delta\tau\to 0} (\Delta m/\Delta\tau)$$

des durch einen Querschnitt strömenden Fluids eingeführt haben. Der Massenstrom wird auch als Durchsatz bezeichnet; er kennzeichnet die „Stromstärke“ des Fluidstroms, der durch einen Kanalquerschnitt fließt.

Sind mehrere Querschnitte vorhanden, durch die Materie ein- oder ausströmen kann, so hat man auch mehrere Massenströme zu berücksichtigen. Wir verallgemeinern Gl.(2.19) zu

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}\tau} = \sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\mathrm{e}}(\tau) - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\mathrm{a}}(\tau) \ . \tag{2.20}$$

Die linke Seite dieser Massenbilanzgleichung bedeutet die Änderungsgeschwindigkeit der im Kontrollraum vorhandenen Masse. Sie wird durch die Differenz der Massenströme der ein- und austretenden Fluidströme bestimmt.

Der Massenstrom $\dot{m}$ hängt von der Geschwindigkeit des strömenden Fluids im betrachteten Querschnitt ab. Dabei bildet sich ein Geschwindigkeitsprofil aus, Abb. 2.19. Dies ist eine Folge der Reibungskräfte, die zwischen dem strömenden Fluid und der Wand sowie zwischen Schichten verschiedener Strömungsgeschwindigkeit wirken. Bei der Strömung durch ein gerades Rohr hat das Geschwindigkeitsprofil in der Kanalmitte ein Maximum und besitzt starke Geschwindigkeitsgradienten zu den Kanalwänden hin, vgl. Abb. 2.19. An der Kanalwand selbst ist die Geschwindigkeit immer null.

Bei den folgenden Betrachtungen wollen wir von den Unterschieden der Strömungsgeschwindigkeit über den Querschnitt absehen und mit einem Mittelwert der Geschwindigkeit rechnen. Diesen gewinnen wir aus dem Massenstrom $\dot{m}$, aus der Fläche A des Strömungsquerschnitts und dem Querschnitts-

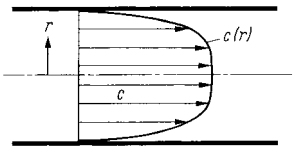


Abb. 2.19. Geschwindigkeitsprofil $c = c(r)$ einer Rohrströmung; r radiale Koordinate

mittelwert der Dichte $\rho = 1/v$:

$$c = \frac{\dot{m}}{\rho\, A} = \frac{\dot{m}\, v}{A} = \frac{\dot{V}}{A} \; .$$

Diese Gleichung ist auf jeden Strömungsquerschnitt anzuwenden, um den Mittelwert c der Strömungsgeschwindigkeit zu erhalten. Das Produkt

$$\dot{V} = \dot{m}\, v = c\, A$$

bezeichnet man als den *Volumenstrom* des Fluids. Während der Massenstrom $\dot{m}$ den Durchsatz durch einen Querschnitt ohne zusätzliche Angabe eindeutig kennzeichnet, ist dies beim Volumenstrom $\dot{V}$ nicht der Fall. Da das spezifische Volumen v des Fluids von Druck und Temperatur abhängt, trifft dies auch auf $\dot{V}$ zu. Die Angabe des Volumenstroms allein erfaßt nicht die durchströmende Menge, auch der Zustand des Fluids muß gegeben sein.

Wir leiten nun die *Energiebilanzgleichung für einen Kontrollraum* her. Dabei nehmen wir wieder an, daß nur an einer Stelle ein Fluid in den Kontrollraum einströmt. Wir grenzen ein *geschlossenes System* ab, Abb. 2.20, das zur Zeit τ (Abb. 2.20 a) den Inhalt des Kontrollraums und eine kleine Menge des Fluids vor dem Eintrittsquerschnitt e des Kontrollraums umfaßt. Diese Fluidmenge mit der Masse Δm_e sei so bemessen, daß sie während des Zeitintervalls $\Delta\tau$ in den Kontrollraum einströmt. Zur Zeit $\tau + \Delta\tau$ befindet sie sich daher gerade ganz im Kontrollraum, Abb. 2.20 b.

Für das geschlossene System kennen wir die Bilanzgleichung des 1. Hauptsatzes:

$$Q_{12} + W_{12} = E_2 - E_1 \; .$$

Dabei entspricht der Zustand 1 der Zeit τ und der Zustand 2 der Zeit $\tau + \Delta\tau$. Wir schreiben daher

$$Q_{\Delta\tau} + W_{\Delta\tau} = E_\mathrm{gS}(\tau + \Delta\tau) - E_\mathrm{gS}(\tau) \; . \tag{2.21}$$

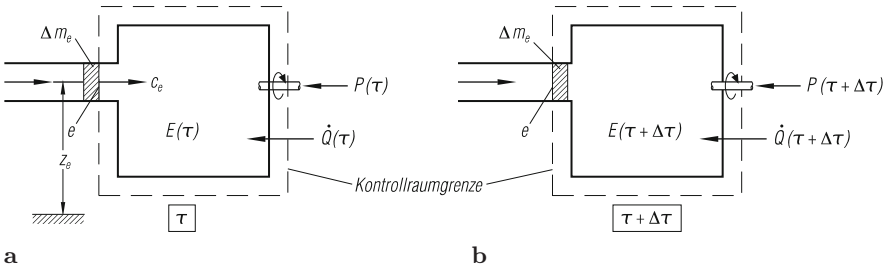


Abb. 2.20. Zur Herleitung der Energiebilanzgleichung für einen Kontrollraum; **a** einströmendes Fluidelement zur Zeit τ, **b** zur Zeit $\tau + \Delta\tau$

Hierin bedeuten $Q_{\Delta\tau}$ und $W_{\Delta\tau}$ Wärme und Arbeit, die die Grenze des geschlossenen Systems während der Zeit $\Delta\tau$ überschreiten. Mit $E_{\mathrm{gS}}(\tau)$ ist sein Energieinhalt zur Zeit τ, entsprechend Abb. 2.20 a, bezeichnet. Für ihn gilt

$$E_{\mathrm{gS}}(\tau) = E(\tau) + e_{\mathrm{e}}(\tau)\,\Delta m_{\mathrm{e}}\ ,$$

wobei $E(\tau)$ den Energieinhalt des Kontrollraums zur Zeit τ bedeutet. Die Energie des einströmenden Fluidelements läßt sich nur dann durch $e_{\mathrm{e}}(\tau)\Delta m_{\mathrm{e}}$ ausdrücken, wenn wir $\Delta\tau$ und damit Δm_{e} als so klein annehmen, daß wir das Fluidelement als dünne Phase ansehen können, deren spezifische Energie

$$e_{\mathrm{e}} = u_{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{e}}^2/2 + g\,z_{\mathrm{e}}$$

durch die Querschnittsmittelwerte der Zustandsgrößen im Eintrittsquerschnitt hinreichend genau gegeben ist. Zur Zeit $\tau + \Delta\tau$ gilt einfach

$$E_{\mathrm{gS}}(\tau + \Delta\tau) = E(\tau + \Delta\tau)\ ,$$

weil das geschlossene System mit dem Inhalt des Kontrollraums übereinstimmt.

Die während der Zeit $\Delta\tau$ über die Grenze des geschlossenen Systems übertragene Wärme ist

$$Q_{\Delta\tau} = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \dot{Q}(\tau)\,\mathrm{d}\tau\ ,$$

worin $\dot{Q}(\tau)$ den Wärmestrom bedeutet, der die Grenze des Kontrollraums überschreitet.

Die während der Zeit $\Delta\tau$ verrichtete Arbeit besteht aus zwei Teilen. An der sich drehenden Welle wird Wellenarbeit übertragen; am Eintrittsquerschnitt wird Volumenänderungsarbeit verrichtet, weil sich hier das Volumen des geschlossenen Systems um ΔV_{e} verringert. Wir erhalten daher

$$W_{\Delta\tau} = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} P(\tau)\,\mathrm{d}\tau - \int_{V+\Delta V_{\mathrm{e}}}^{V} p(\tau)\,\mathrm{d}V\ ,$$

wobei V das konstante Volumen des Kontrollraums bedeutet. Für den Betrag der Volumenabnahme des geschlossenen Systems am Eintrittsquerschnitt gilt

$$\Delta V_{\mathrm{e}} = v_{\mathrm{e}}(\tau)\,\Delta m_{\mathrm{e}}\ ,$$

wenn wir $\Delta\tau$ und Δm_{e} hinreichend klein annehmen. Den Druck $p(\tau)$, der an der bewegten Systemgrenze herrscht, können wir dann in ausreichender

Näherung durch den Querschnittsmittelwert p_e des Drucks im Eintrittsquerschnitt zur Zeit τ ersetzen[6]. Damit ergibt sich

$$W_{\Delta\tau} = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} P(\tau)\,\mathrm{d}\tau + p_\mathrm{e}(\tau)\,v_\mathrm{e}(\tau)\,\Delta m_\mathrm{e}\,.$$

Wir setzen nun die eben gewonnenen Einzelergebnisse in die Energiebilanzgleichung (2.21) für das geschlossene System ein und fassen die Terme zusammen, die Δm_e enthalten. Dies ergibt für die Änderung der Energie des Kontrollraums

$$E(\tau+\Delta\tau) - E(\tau) = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \dot{Q}(\tau)\,\mathrm{d}\tau + \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} P(\tau)\,\mathrm{d}\tau + \Delta m_\mathrm{e}\left(u_\mathrm{e} + p_\mathrm{e}v_\mathrm{e} + \frac{c_\mathrm{e}^2}{2} + g\,z_\mathrm{e}\right)_\tau .$$

Sie kommt durch den Wärmeübergang, die Wellenarbeit und durch die mit dem Fluidelement eingeströmte Energie zustande. Wir dividieren die Energiebilanzgleichung durch $\Delta\tau$ und führen den Grenzübergang $\Delta\tau \to 0$ aus, wodurch wir die Leistungsbilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\tau} = \dot{Q}(\tau) + P(\tau) + \dot{m}_\mathrm{e}(\tau)(h_\mathrm{e} + c_\mathrm{e}^2/2 + g\,z_\mathrm{e})_\tau \tag{2.22}$$

erhalten. Zur Abkürzung haben wir die neue Zustandsgröße

$$h := u + p\,v$$

eingeführt, die als *spezifische Enthalpie* des Fluids bezeichnet wird, worauf wir in Abschnitt 2.3.5 zurückkommen werden.

Die Leistungsbilanzgleichung (2.22) berücksichtigt alle drei Arten der Leistungsübertragung: den Wärmestrom $\dot{Q}$, die mechanische Leistung (Wellenleistung) P und mit dem letzten Term den Energiestrom, der mit dem einströmenden Fluid die Grenze des Kontrollraums überschreitet. Die mit dem Fluidstrom transportierte Energie besteht aus seiner Enthalpie, seiner kinetischen und seiner potentiellen Energie im Zustand des Übergangs über die Systemgrenze.

Die hier hergeleitete Leistungsbilanzgleichung läßt sich in verschiedener Weise verallgemeinern. Der Wärmestrom $\dot{Q}$ kann als die Zusammenfassung aller Wärmeströme aufgefaßt werden, die die Grenze des Kontrollraums

[6] Da wir bei der noch folgenden Herleitung der Leistungsbilanzgleichung $\Delta\tau \to 0$ gehen lassen, so daß auch $\Delta m_\mathrm{e} \to 0$ geht, sind die hier vorgenommenen Vereinfachungen bei der Berechnung der Volumenänderungsarbeit zulässig und führen zu einem exakten Ergebnis.

überschreiten. Gehen also an mehreren Stellen Wärmeströme $\dot{Q}_\mathrm{i}$ über die Kontrollraumgrenze, so bedeutet

$$\dot{Q}(\tau) = \sum_\mathrm{i} \dot{Q}_\mathrm{i}(\tau) \tag{2.23}$$

die Summe dieser zu- oder abfließenden Wärmeströme. Eine noch allgemeinere Interpretation von $\dot{Q}$ erhalten wir, wenn sich der Wärmeübergang über die Oberfläche des Kontrollraums kontinuierlich verteilt. Ist ΔA ein Element der Kontrollraum-Begrenzungsfläche und $\Delta\dot{Q}$ der hier übertragene Wärmestrom, so definiert man die *Wärmestromdichte*

$$\dot{q} := \lim_{\Delta A \to 0} \Delta\dot{Q}/\Delta A \; .$$

Sie variiert über die Oberfläche, und man erhält

$$\dot{Q}(\tau) = \int\limits_{A_\mathrm{KR}} \dot{q}(\tau, A)\,\mathrm{d}A \tag{2.24}$$

durch Integration von $\dot{q}$ über die ganze Oberfläche A_KR des Kontrollraums. Auch die Leistung $P(\tau)$ faßt alle mechanischen und elektrischen Leistungen zusammen, die über die Grenze des Kontrollraums transportiert werden. Als mechanische Leistung kommt dabei nur Wellenleistung in Frage, weil die Grenze des Kontrollraums als unverschieblich angenommen wurde. Somit setzen wir

$$P(\tau) = P_\mathrm{W}(\tau) + P_\mathrm{el}(\tau) \; . \tag{2.25}$$

Da schließlich mehrere Fluidströme in den Kontrollraum einströmen und ihn verlassen können, ist dies durch eine Verallgemeinerung des letzten Terms in Gl.(2.22) zu berücksichtigen. Wir schreiben daher die Leistungsbilanzgleichung in der allgemeiner gültigen Form

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\tau} = \dot{Q} + P + \sum_\mathrm{ein} \dot{m}_\mathrm{e}(h_\mathrm{e} + c_\mathrm{e}^2/2 + g\,z_\mathrm{e}) - \sum_\mathrm{aus} \dot{m}_\mathrm{a}(h_\mathrm{a} + c_\mathrm{a}^2/2 + g\,z_\mathrm{a}) \, , \tag{2.26}$$

wobei $\dot{Q}$ und P gegebenenfalls die in den Gl.(2.23) bis (2.25) erfaßten Bedeutungen haben. Wir haben in dieser Gleichung nicht ausdrücklich vermerkt, daß alle hier auftretenden Größen von der Zeit abhängen. Nicht nur $\dot{Q}$ und P, sondern auch die Massenströme und die spezifischen Energien der Fluidströme können sich mit der Zeit ändern. Gleichung (2.26) gilt für einen beliebigen instationären Prozeß. Ihre Integration wird selbst dann schwierig sein, wenn die Zeitabhängigkeit aller Größen explizit bekannt ist. Man führt daher vereinfachende Annahmen ein, worauf wir in den beiden nächsten Abschnitten eingehen.

2.3.3 Instationäre Prozesse offener Systeme

Die im letzten Abschnitt hergeleiteten Massen- und Leistungsbilanzgleichungen für einen Kontrollraum werden häufig auf instationäre Prozesse wie das Füllen oder Entleeren von Behältern angewendet. Dabei sind in der Regel vereinfachende Annahmen zulässig. So läßt sich das Fluid im Inneren des Kontrollraums als Phase oder als ein Mehrphasensystem behandeln. Darüber hinaus ist oft die zeitliche Änderung seiner kinetischen und potentiellen Energie zu vernachlässigen. Die Energie E der Materie im Kontrollraum braucht dann nicht durch eine Integration über die Volumenelemente des Kontrollraums berechnet zu werden. Man kann vielmehr E durch

$$U = U^\alpha + U^\beta + \ldots = m^\alpha u^\alpha + m^\beta u^\beta + \ldots \tag{2.27}$$

ersetzen, worin m^α die Masse und u^α die spezifische innere Energie der Phase α bedeuten. Diese Größen hängen von der Zeit, aber nicht von den Ortskoordinaten im Kontrollraum ab.

Wir beschränken uns bei der weiteren Behandlung instationärer Prozesse auf den Fall, daß in den Kontrollraum nur ein Stoffstrom mit dem Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{e}$ einströmt und ein Stoffstrom mit dem Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{a}$ ausströmt. Integration der Massenbilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}\tau} = \dot{m}_\mathrm{e}(\tau) - \dot{m}_\mathrm{a}(\tau)$$

zwischen den Zeiten τ_1 und τ_2 ergibt

$$m(\tau_2) - m(\tau_1) = m_2 - m_1 = m_{\mathrm{e}12} - m_{\mathrm{a}12}\ .$$

Dabei bedeutet

$$m_{\mathrm{e}12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_\mathrm{e}(\tau)\,\mathrm{d}\tau$$

die während des betrachteten Zeitabschnitts $(\tau_2 - \tau_1)$ eingeströmte Masse; $m_{\mathrm{a}12}$ bedeutet dementsprechend die ausgeströmte Masse. Die zur Zeit τ im Kontrollraum enthaltende Masse $m(\tau)$ setzt sich gegebenenfalls aus den Massen der einzelnen Phasen $\alpha, \beta, \ldots$ zusammen:

$$m(\tau) = m^\alpha(\tau) + m^\beta(\tau) + \ldots\ .$$

Wir integrieren nun die Leistungsbilanzgleichung (2.26), die hier die Gestalt

$$\dot{Q}(\tau) + P(\tau) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} + \dot{m}_\mathrm{a}\left(h_\mathrm{a} + \frac{c_\mathrm{a}^2}{2} + g\,z_\mathrm{a}\right) - \dot{m}_\mathrm{e}\left(h_\mathrm{e} + \frac{c_\mathrm{e}^2}{2} + g\,z_\mathrm{e}\right)$$

erhält, zwischen den Zeiten τ_1 und τ_2. Dies ergibt

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_\mathrm{a} \left(h_\mathrm{a} + \frac{c_\mathrm{a}^2}{2} + g\, z_\mathrm{a} \right) \mathrm{d}\tau$$

$$- \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_\mathrm{e} \left(h_\mathrm{e} + \frac{c_\mathrm{e}^2}{2} + g\, z_\mathrm{e} \right) \mathrm{d}\tau\,, \tag{2.28}$$

wobei die innere Energie U nach Gl.(2.27) zu bestimmen ist. Q_{12} bedeutet die Wärme, die während des Zeitabschnitts $\tau_2 - \tau_1$ über die Grenze des Kontrollraums transportiert wird. Unter W_{12} haben wir die Summe aus der Wellenarbeit und der elektrischen Arbeit zu verstehen, die während des instationären Prozesses dem Kontrollraum zugeführt oder entzogen werden.

Manchmal ist die Annahme zulässig, daß die Zustandsgrößen des ein- und ausströmenden Fluids zeitlich unverändert bleiben, obwohl sich $\dot{m}_\mathrm{a}$ und $\dot{m}_\mathrm{e}$ mit der Zeit ändern. Dann lassen sich die beiden Integrale in Gl.(2.28) berechnen, und man erhält

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 + m_{\mathrm{a}12} \left(h_\mathrm{a} + \frac{c_\mathrm{a}^2}{2} + g\, z_\mathrm{a} \right) - m_{\mathrm{e}12} \left(h_\mathrm{e} + \frac{c_\mathrm{e}^2}{2} + g\, z_\mathrm{e} \right). \tag{2.29}$$

Trifft die Annahme der zeitlichen Konstanz von $(h + c^2/2 + g\, z)$ im Ein- und Austrittsquerschnitt nicht zu, so teilt man den Prozeßverlauf in mehrere Zeitabschnitte und wendet Gl.(2.29) auf jeden dieser Abschnitte an, wobei man für die Zustandsgrößen des Fluids im Eintritts- und Austrittsquerschnitt jeweils konstante Mittelwerte verwendet.

Beispiel 2.5. Für dieses Beispiel wird die Kenntnis der Zustandsgrößen im Naßdampfgebiet, Abschnitt 4.2, vorausgesetzt. Eine Gasflasche mit dem Volumen $V = 2{,}00\ \mathrm{dm}^3$ enthält das gasförmige Kältemittel R 134 a (CF_3CH_2F) bei $t_1 = 20\,^\circ\mathrm{C}$ und $p_1 = 100$ kPa ($\rho_1 = 4{,}2784\ \mathrm{kg/m^3}$, $h_1 = 420{,}31$ kJ/kg). Die Flasche wird zur Füllung an eine Leitung angeschlossen, in der ein Strom von gasförmigem R 134 a mit $p_\mathrm{e} = 600$ kPa, $t_\mathrm{e} = 50\,^\circ\mathrm{C}$ und $h_\mathrm{e} = 438{,}42$ kJ/kg zur Verfügung steht, Abb. 2.21. Die Flasche wird gekühlt und so gefüllt, daß am Ende des Prozesses bei $t_2 = 20\,^\circ\mathrm{C}$ gerade 80% ihres Volumens von siedender Flüssigkeit, der Rest von gesättigtem Dampf eingenommen wird. Man bestimme die Masse des einzufüllenden R 134 a und die Wärme, die während des Füllens abzuführen ist. Die angegebenen Zustandsgrößen des R 134 a und die folgenden Werte für das Naßdampfgebiet bei $20\,^\circ\mathrm{C}$ sind der Dampftafel [2.6] entnommen.

p_s	ρ'	ρ''	h'	h''
571,7 kPa	1225,6 kg/m^3	27,780 kg/m^3	227,46 kJ/kg	409,75 kJ/kg

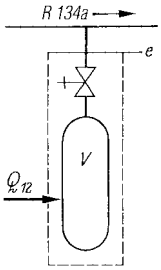


Abb. 2.21. Füllen einer Gasflasche aus einer Leitung, in der das Kältemittel R 134 a strömt

Zu Beginn des Füllens enthält die Flasche gasförmiges R 134 a, dessen Masse sich zu

$$m_1 = \rho_1 V = 4{,}2784\,(\mathrm{kg/m^3})\,2{,}00\,\mathrm{dm^3} = 0{,}0086\,\mathrm{kg}$$

ergibt. Die Masse m_2 am Ende des Prozesses setzt sich additiv aus den Massen der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes zusammen:

$$m_2 = m_2' + m_2'' = (0{,}8\,\rho' + 0{,}2\,\rho'')V = 1{,}9716\,\mathrm{kg}\ .$$

Die einzufüllende R 134 a-Menge hat somit die Masse

$$m_{\mathrm{e}12} = m_2 - m_1 = 1{,}963\,\mathrm{kg}\ .$$

Um die abzuführende Wärme Q_{12} zu finden, wenden wir den 1. Hauptsatz auf den in Abb. 2.21 eingezeichneten Kontrollraum an. Nur ein Stoffstrom fließt über seine Grenze, der Eintrittszustand e ist zeitlich konstant; Wellenarbeit wird nicht verrichtet ($W_{12} = 0$), kinetische und potentielle Energien sind zu vernachlässigen. Daher folgt aus Gl.(2.29)

$$Q_{12} = U_2 - U_1 - m_{\mathrm{e}12}\,h_{\mathrm{e}}\ .$$

Für die innere Energie des gasförmigen R 134 a vor dem Füllen gilt

$$U_1 = m_1 u_1 = m_1(h_1 - p_1 v_1) = (\rho_1 h_1 - p_1)\,V = 3{,}40\,\mathrm{kJ}\ .$$

Am Ende des Prozesses enthält der Kontrollraum ein Zweiphasensystem, das bei $t_2 = 20\,^\circ\mathrm{C}$ unter seinem Dampfdruck $p_{\mathrm{s}} = 571{,}7$ kPa steht. Seine innere Energie ist

$$\begin{aligned} U_2 &= m_2' u' + m_2'' u'' = m_2'(h' - p_{\mathrm{s}} v') + m_2''(h'' - p_{\mathrm{s}} v'') \\ &= (0{,}8\ \rho' h' + 0{,}2\ \rho'' h'' - p_{\mathrm{s}})\,V. \end{aligned}$$

Mit den Stoffwerten der Tabelle ergibt dies $U_2 = 449{,}45$ kJ, und man erhält für die Wärme

$$Q_{12} = (449{,}45 - 3{,}40)\,\mathrm{kJ} - 1{,}963\,\mathrm{kg} \cdot 438{,}42\,\mathrm{kJ/kg} = -414{,}6\,\mathrm{kJ}\ .$$

Damit das eingefüllte Gas kondensiert, muß Wärme abgeführt, die Gasflasche also gekühlt werden.

2.3.4 Der 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse

In den technischen Anwendungen der Thermodynamik kommen häufig Maschinen und Apparate vor, die von Stoffströmen zeitlich stationär durchflossen werden. Für diese schon in Abschnitt 1.3.5 besprochenen stationären Fließprozesse vereinfachen sich die in Abschnitt 2.3.2 hergeleiteten Massen- und Energiebilanzgleichungen erheblich. Da die Masse der Materie im Inneren des Kontrollraums sich nicht mit der Zeit ändert, ist in Gl.(2.20) $\mathrm{d}m/\mathrm{d}\tau = 0$ zu setzen, und wir erhalten die einfache Bilanz der Massenströme

$$\sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\mathrm{e}} = \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\mathrm{a}} \,.$$

Dabei ist jeder der eintretenden und austretenden Massenströme konstant.

Bei einem stationären Fließprozeß bleibt auch der Energieinhalt der Materie im Kontrollraum trotz Zu- und Abfluß zeitlich konstant. In Gl.(2.26) ist daher $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\tau = 0$ zu setzen, und wir erhalten die Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q} + P = \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\mathrm{a}} \left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z \right)_{\mathrm{a}} - \sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\mathrm{e}} \left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z \right)_{\mathrm{e}} \,. \tag{2.30}$$

Sie unterscheidet sich formal nur wenig von Gl.(2.26), die für den allgemeineren Fall des instationären Prozesses gilt, doch sind alle in Gl.(2.30) auftretenden Größen zeitlich konstant. Das gilt für Wärmeströme, mechanische und elektrische Leistungen und für Massenströme ebenso wie für die Querschnittsmittelwerte der spezifischen Zustandsgrößen in den Eintritts- und Austrittsquerschnitten.

Wir betrachten nun den häufig vorkommenden Sonderfall, daß nur ein Fluidstrom in einem stationären Fließprozeß durch den Kontrollraum strömt. Der Massenstrom des Fluids ist nicht nur zeitlich konstant, sondern hat in jedem Strömungsquerschnitt denselben Wert. Dies gilt insbesondere für den Eintritts- und Austrittsquerschnitt:

$$\dot{m} = \dot{m}_{\mathrm{e}} = \dot{m}_{\mathrm{a}} \,.$$

Wie in Abschnitt 2.3.2 kann man $\dot{m}$ durch das Produkt aus mittlerer Strömungsgeschwindigkeit c, Querschnittsmittelwert ρ der Dichte und Fläche A des Strömungsquerschnitts ausdrücken und erhält

$$\dot{m} = c\,\rho\,A = c_{\mathrm{e}}\,\rho_{\mathrm{e}}\,A_{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{a}}\,\rho_{\mathrm{a}}\,A_{\mathrm{a}} \,.$$

Diese Beziehung ist der für einen stationären Fließprozeß geltende Sonderfall der Kontinuitätsgleichung. Man benutzt sie, um zu gegebenen Zustandsgrößen c und ρ die zugehörige Fläche A des Querschnitts zu berechnen. Ist dagegen A gegeben, so erhält man die mittlere Geschwindigkeit c aus dem bekannten Massenstrom $\dot{m}$ und der Dichte ρ des Fluids.

Die Leistungsbilanzgleichung (2.30) vereinfacht sich für nur einen Fluidstrom zu

$$\dot{Q} + P = \dot{m}\left[\left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z\right)_{\mathrm{a}} - \left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z\right)_{\mathrm{e}}\right], \tag{2.31}$$

wobei der Index a die Querschnittsmittelwerte der Zustandsgrößen des Fluids im Austrittsquerschnitt bezeichnet und der Index e auf den Eintrittsquerschnitt hinweist. Mit $\dot{Q}$ wird der Wärmestrom, mit P die Summe aus Wellenleistung und elektrischer Leistung bezeichnet, die dem Kontrollraum zwischen dem Eintrittsquerschnitt und dem Austrittsquerschnitt zugeführt oder entzogen werden.

Bei der Anwendung der Leistungsbilanzgleichung auf einen Fluidstrom, der nacheinander mehrere Kontrollräume durchströmt, ist es vorteilhaft, die Strömungsquerschnitte an den Grenzen der Kontrollräume durch die Ziffern $1, 2, 3, \ldots$ zu kennzeichnen, wie es Abb. 2.22 zeigt, und nicht durch die Indizes e und a. Anstelle von Gl.(2.31) schreibt man dann die Leistungsbilanzgleichung für den ersten Kontrollraum

$$\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{m}\left[h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g\,(z_2 - z_1)\right] \tag{2.32}$$

und mit entsprechend geänderten Indizes 2, 3 usw. für die folgenden Kontrollräume in Abb. 2.22. Die Indizes 1 und 2 bezeichnen bei einem stationären Fließprozeß aufeinanderfolgende, räumlich getrennte Strömungsquerschnitte, während bei Prozessen geschlossener Systeme durch diese Indizes Zustände eines Systems zu verschiedenen Zeiten gekennzeichnet werden.

Wir können Gl.(2.32) auch auf die Masse des strömenden Fluids beziehen, indem wir sie durch seinen Massenstrom $\dot{m}$ dividieren. Die so entstehende Gleichung

$$q_{12} + w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) + g\,(z_2 - z_1) \tag{2.33}$$

enthält nur spezifische Energien. Wir haben dabei die Quotienten

$$q_{12} := \dot{Q}_{12}/\dot{m} \quad \text{und} \quad w_{\mathrm{t}12} := P_{12}/\dot{m}$$

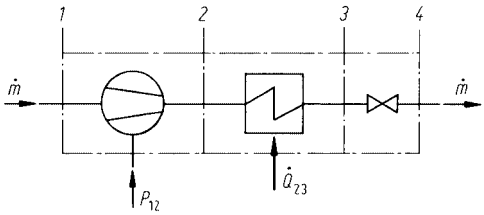


Abb. 2.22. Stationärer Fließprozeß, der ein Fluid durch drei hintereinanderliegende Kontrollräume führt: Verdichter 12, Wärmeübertrager 23, Drosselventil 34

eingeführt. Man nennt w_{t12} die spezifische *technische Arbeit*. Diese Bezeichnung faßt die auf die Masse des Fluids bezogene Energie zusammen, die als Wellenarbeit und als elektrische Arbeit über die Grenze eines Kontrollraums transportiert wird. Diese Arbeiten können als abgegebene Arbeiten technisch genutzt werden oder müssen dem Kontrollraum mit technischen Mitteln von außen zugeführt werden.

Gleichung (2.33) gehört zu den für die Anwendungen der Thermodynamik besonders wichtigen Energiebilanzgleichungen. Sie verknüpft die als Wärme und als technische Arbeit über die Grenze des Kontrollraums übertragenen Energien mit der Änderung der spezifischen Enthalpie, der spezifischen kinetischen und potentiellen Energie des Fluids beim Durchströmen des Kontrollraums. Gleichung (2.33) gilt für jeden stationären Fließprozeß, an dem nur ein Stoffstrom beteiligt ist, also auch für irreversible Prozesse. Da die Gl.(2.32) und (2.33) nur Größen enthalten, die an der Grenze des Kontrollraums auftreten, gelten diese Beziehungen auch dann, wenn im Inneren des Kontrollraums Prozesse ablaufen, die nicht im strengen Sinn stationär sind, z. B. periodische Vorgänge. Die Forderung nach zeitlicher Konstanz müssen nur die Zustandsgrößen in den Ein- und Austrittsquerschnitten und die Energieflüsse über die Grenze des Kontrollraums erfüllen.

Die Anwendung der in diesem Abschnitt hergeleiteten Beziehungen auf stationäre Fließprozesse, die in Maschinen und Apparaten der Energie- und Verfahrenstechnik ablaufen, behandeln wir in Kapitel 6.

2.3.5 Enthalpie

Wie die in Abschnitt 2.3.2 hergeleiteten Leistungsbilanzgleichungen (2.22) und (2.26) zeigen, transportiert ein Fluid, das die Grenze eines Kontrollraums überquert, den Energiestrom

$$\dot{m}\left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z\right)$$

in den Kontrollraum hinein bzw. aus dem Kontrollraum heraus. Dabei ist

$$h := u + p\,v$$

die spezifische *Enthalpie* des Fluids. Diese Bezeichnung wurde 1909 von H. Kamerlingh Onnes[7] vorgeschlagen, vgl. [2.8]. Die spezifische Enthalpie

[7] Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926), holländischer Physiker, wurde 1882 Professor und Direktor des Physikalischen Laboratoriums der Universität Leiden, wo er vor allem die Eigenschaften der Materie bei tiefen Temperaturen erforschte. 1908 gelang ihm als erstem die Verflüssigung von Helium (bei 4,2 K); 1911 entdeckte er die Supraleitfähigkeit, das Verschwinden des elektrischen Widerstands von Metallen bei sehr tiefen Temperaturen. 1913 erhielt er den Nobel-Preis für Physik.

setzt sich additiv aus der spezifischen inneren Energie u und dem Produkt $p\,v$ zusammen, das manchmal auch als spezifische Strömungsenergie bezeichnet wird.

Die spezifische Enthalpie einer fluiden Phase gehört zu ihren intensiven Zustandsgrößen. Nach Abschnitt 1.2.4 hängt sie von zwei unabhängigen Zustandsgrößen, z. B. von T und p, ab. Dieses Materialgesetz

$$h = h(T, p)$$

bezeichnet man ebenso wie die Beziehung $u = u(T, v)$ als *kalorische Zustandsgleichung*. Man ermittelt sie meistens aus der thermischen Zustandsgleichung $v = v(T, p)$ unter Benutzung allgemein gültiger thermodynamischer Zusammenhänge, worauf wir in Abschnitt 4.4.1 eingehen. Abbildung 2.23 zeigt als Beispiel einer kalorischen Zustandsgleichung die spezifische Enthalpie von Wasser und Wasserdampf als Funktion der Celsius-Temperatur für verschiedene Drücke.

Im Differential der spezifischen Enthalpie,

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{d}p\,,$$

nennt man die partielle Ableitung

$$c_{\mathrm{p}} := (\partial h/\partial T)_{\mathrm{p}}\,,$$

die *spezifische isobare Wärmekapazität*. Diese Bezeichnung geht noch auf die längst aufgegebene Stofftheorie der Wärme zurück. Mit c_{p} kann man Enthalpiedifferenzen zwischen Zuständen gleichen Drucks berechnen:

$$h(T_2, p) - h(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} c_{\mathrm{p}}(T, p)\,\mathrm{d}T\,.$$

Diese Rechnung wird besonders einfach, wenn man, etwa in kleinen Temperaturintervallen $T_2 - T_1$, die Temperaturabhängigkeit von c_{p} vernachlässigen kann. Man erhält dann die Näherungsgleichung

$$h(T_2, p) - h(T_1, p) = c_{\mathrm{p}}\,(T_2 - T_1)\,.$$

Häufig kann man die Druckabhängigkeit der Enthalpie unberücksichtigt lassen, z. B. bei Flüssigkeiten und festen Körpern. Die Berechnung von Enthalpiedifferenzen aus c_{p} ist dann auch für Zustände mit verschiedenen Drücken zulässig. Man vergleiche hierzu auch das Stoffmodell des inkompressiblen Fluids, das wir in Abschnitt 4.3.4 behandeln.

Die spezifische *Enthalpie idealer Gase* hängt vom Druck überhaupt nicht ab. Es gilt nämlich

$$h = u + p\,v = u(T) + R\,T = h(T)\,.$$

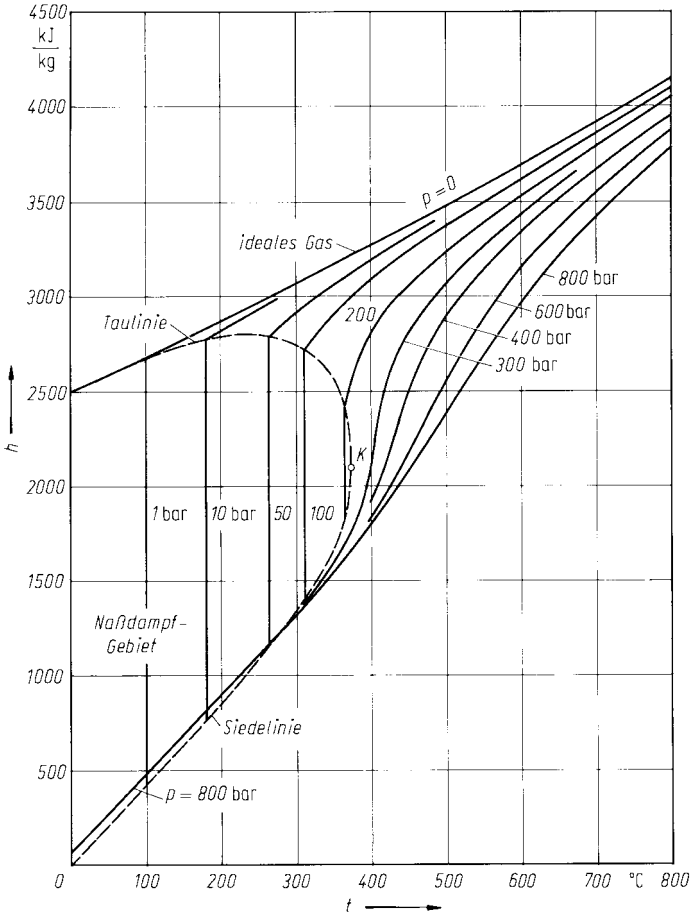


Abb. 2.23. Darstellung der kalorischen Zustandsgleichung $h = h(t, p)$ von H_2O durch Isobaren $p =$ const im h,t-Diagramm. 1 bar = 0,1 MPa

Ideale Gase haben also besonders einfache kalorische Zustandsgleichungen: innere Energie und Enthalpie sind reine Temperaturfunktionen. Dies gilt auch für die spezifische Wärmekapazität

$$c_{\mathrm{p}}^0(T) = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} + R = c_{\mathrm{v}}^0(T) + R\,.$$

Obwohl c_{p}^0 und c_{v}^0 Temperaturfunktionen sind, ist die Differenz

$$c_{\mathrm{p}}^0(T) - c_{\mathrm{v}}^0(T) = R$$

unabhängig von T gleich der Gaskonstante R des idealen Gases.

Beispiel 2.6. Luft strömt durch eine adiabate Drosselstelle. Dies ist ein Hindernis im Strömungskanal, z. B. ein Absperrschieber, ein Ventil oder eine zu Meßzwecken angebrachte Blende, Abb. 2.24. Durch die Drosselung vermindert sich der Druck der mit $T_1 = 300{,}0$ K anströmenden Luft von $p_1 = 1{,}00$ MPa auf $p_2 = 0{,}70$ MPa. Unter Vernachlässigung der Änderungen von kinetischer und potentieller Energie bestimme man die Temperatur T_2. Wie verändert sich das Ergebnis durch Berücksichtigung der kinetischen Energie, wenn die Geschwindigkeit $c_1 = 20$ m/s ist und die Querschnittsflächen A_1 und A_2 des Kanals vor und hinter der Drosselstelle gleich groß sind?

Wir grenzen den in Abb. 2.24 gezeigten Kontrollraum ab. Nach dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse gilt

$$q_{12} + w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right).$$

Da keine technische Arbeit verrichtet wird ($w_{\mathrm{t}12} = 0$) und das offene System adiabat ist ($q_{12} = 0$), folgt hieraus bei Vernachlässigung von kinetischer und potentieller Energie

$$h_2 = h_1 .$$

Die Enthalpie des strömenden Fluids ist in genügendem Abstand hinter der Drosselstelle genauso groß wie davor[8]. Daraus läßt sich bei bekannter kalorischer Zustandsgleichung die Temperatur T_2 aus p_2 und $h_2 = h_1$ berechnen.

Nehmen wir die Luft als ideales Gas an, so erhalten wir $T_2 = T_1 = 300{,}0$ K; denn die Enthalpie idealer Gase hängt nur von der Temperatur ab. Obwohl der Druck sinkt, tritt keine Temperaturänderung auf. Bei der Drosselung eines realen Gases, dessen Enthalpie auch vom Druck abhängt, beobachtet man jedoch eine Temperaturänderung. Diese Erscheinung wird *Joule-Thomson-Effekt* genannt. Für das vorliegende Beispiel findet man aus einer genauen Tafel der Zustandsgrößen des realen Gases Luft [2.7] $h_1 = 298{,}49$ kJ/kg und auf der Isobare $p = p_2 = 0{,}70$ MPa die Werte $h(290\ \mathrm{K}) = 288{,}97$ kJ/kg und $h(300\ \mathrm{K}) = 299{,}14$ kJ/kg. Die Bedingung $h_2 = h_1$ ist, wie man durch Interpolation zwischen den beiden letzten Werten findet, für $T_2 = 299{,}35$ K erfüllt. Die Luft kühlt sich also bei der Drosselung um 0,65 K ab, weil sich ihre Enthalpie schon bei den hier vorliegenden niedrigen Drücken geringfügig mit dem Druck ändert. Die Messung des Joule-Thomson-Effekts, also der Temperaturänderung bei der adiabaten Drosselung, bietet eine Möglichkeit, die Druckabhängigkeit der Enthalpie experimentell zu bestimmen.

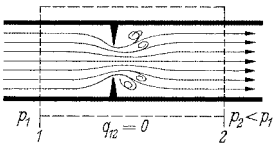


Abb. 2.24. Schema einer adiabaten Drosselung

[8] Dies bedeutet nicht, daß die Enthalpie während der adiabaten Drosselung konstant bleibt. Das Fluid kann zwischen den Querschnitten 1 und 2 beschleunigt und dann verzögert werden, wobei seine Enthalpie zuerst abnimmt und dann zunimmt. Außerdem ist die Zustandsänderung wegen der Wirbelbildung nicht mehr quasistatisch, so daß über sie thermodynamisch keine einfache Aussage möglich ist.

Wir untersuchen nun noch, ob es zulässig war, die Änderung der kinetischen Energie zu vernachlässigen. Hierzu behandeln wir die Luft wieder als ideales Gas und wenden die Kontinuitätsgleichung an, um die Geschwindigkeit c_2 zu bestimmen. Aus

$$c_1\,\rho_1\,A_1 = c_2\,\rho_2\,A_2$$

folgt mit $A_2 = A_1$

$$c_2 = c_1\,\rho_1/\rho_2 = c_1\,\frac{p_1\,T_2}{p_2\,T_1}\,. \tag{2.34}$$

Hierin ist T_2 unbekannt; doch steht uns noch die Gleichung

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) = 0$$

des 1. Hauptsatzes zur Verfügung. Hierin setzen wir

$$h_2 - h_1 = c_\mathrm{p}^0\,(T_2 - T_1)\,,$$

denn wegen der zu erwartenden geringen Temperaturänderung können wir mit konstantem

$$c_\mathrm{p}^0 = c_\mathrm{v}^0 + R = (0{,}717 + 0{,}287)(\mathrm{kJ/kg\,K}) = 1{,}004\,\mathrm{kJ/kg\,K}$$

rechnen. Somit wird

$$T_2 = T_1 - \frac{c_2^2 - c_1^2}{2\,c_\mathrm{p}^0}\,. \tag{2.35}$$

Wir haben nun die Gl.(2.34) und (2.35), um T_2 und c_2 zu berechnen. Wir lösen sie iterativ, setzen als erste Näherung $T_2^{(1)} = T_1 = 300$ K und erhalten aus Gl.(2.34) den Näherungswert $c_2^{(1)} = 28{,}6$ m/s. Damit ergibt sich aus Gl.(2.35) ein neuer Wert für T_2, nämlich $T_2^{(2)} = 299{,}79$ K. Gleichung (2.34) liefert mit dieser Temperatur $c_2^{(2)} = 28{,}55$ m/s, was in Gl.(2.35) eingesetzt für T_2 einen Wert ergibt, der sich von $T_2^{(2)}$ um weniger als 0,01 K unterscheidet. Damit erhalten wir $T_2 = 299{,}79$ K als Temperatur hinter der Drosselstelle. Obwohl sich der Druck bei der Drosselung erheblich vermindert, führt dies nicht zu einer nennenswerten Beschleunigung der Strömung. Infolge Reibung und Wirbelbildung tritt hier die bei reibungsfreier Strömung zu erwartende Zunahme der kinetischen Energie, verbunden mit einer entsprechend großen Enthalpieabnahme, nicht ein.

Im vorliegenden Beispiel liefert die Lösung des Problems unter den vereinfachenden Annahmen ideales Gas und Vernachlässigung der kinetischen Energie ein Ergebnis, das im Rahmen der technischen Anforderungen genügend genau sein dürfte. Die Druckabhängigkeit der Enthalpie spielt jedoch eine größere Rolle bei höheren Drücken und bei niedrigeren Temperaturen. Dies wird bei dem in Abschnitt 9.3.4 behandelten Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung ausgenutzt. Die kinetische Energie ist bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten nicht zu vernachlässigen, worauf wir nochmals in Abschnitt 6.2.1 eingehen.

3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Nicht umsonst heißen die Naturgesetze
„Gesetze“: Sie sagen um so mehr,
je mehr sie verbieten.
Karl Raimund Popper (1902–1994)

Der 2. Hauptsatz macht Aussagen über die Ausführbarkeit von Prozessen. Wir haben ihn in Abschnitt 1.3.3 allgemein als Prinzip der Irreversibilität formuliert. Danach ist nicht jeder Prozeß ausführbar, und nicht alle Energieumwandlungen, die der 1. Hauptsatz zuläßt, sind möglich. Neben diesen Einschränkungen in der Ausführbarkeit von Prozessen ergeben sich aus dem 2. Hauptsatz Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen von reinen Stoffen und Gemischen, nämlich eine enge Verknüpfung von thermischer und kalorischer Zustandsgleichung. Dies hängt mit der aus dem 2. Hauptsatz folgenden Existenz der thermodynamischen Temperatur zusammen, einer universellen, an kein Thermometer gebundenen Temperatur.

Die Aussagen des 2. Hauptsatzes lassen sich quantitativ mit einer neuen Zustandsgröße formulieren, der 1865 von R. Clausius eingeführten Entropie. Wir beginnen daher die folgenden Abschnitte mit der quantitativen Formulierung des 2. Hauptsatzes durch Entropie und thermodynamische Temperatur. Daraus leiten wir die für Prozesse und Energieumwandlungen geltenden einschränkenden Bedingungen her und behandeln dann die ordnenden Beziehungen, die zwischen den Zustandsgrößen einer Phase bestehen. Schließlich führen wir den Exergiebegriff ein; mit ihm lassen sich die für Energieumwandlungen geltenden Einschränkungen des 2. Hauptsatzes besonders einprägsam formulieren und der Einfluß der irdischen Umgebung auf Energieumwandlungen berücksichtigen.

3.1 Entropie und Entropiebilanzen

Ziel der folgenden Abschnitte ist die quantitative Formulierung des 2. Hauptsatzes durch Zustandsgrößen. Hierzu führen wir die Entropie und die thermodynamische Temperatur durch Postulate ein und formulieren die Bilanzgleichungen für die Entropie. Wir wenden sie auf den Wärmeübergang zwischen

zwei Systemen unterschiedlicher Temperatur an und auf die Umwandlung von Wärme in Nutzarbeit durch die Wärmekraftmaschine.

3.1.1 Einführende Überlegungen

Das aus der Erfahrung gewonnene, in Abschnitt 1.3.3 erläuterte Prinzip der Irreversibilität ist eine erste, allgemein gültige Formulierung des 2. Hauptsatzes: *Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel*. Es gibt in Natur und Technik keinen Prozeß, der sich in allen seinen Auswirkungen vollständig rückgängig machen läßt. Im Prinzip der Irreversibilität kommt eine Einschränkung in der Richtung und der Ausführbarkeit von Prozessen zum Ausdruck.

Die durch den 2. Hauptsatz verbotene Umkehrung irreversibler Prozesse würde Energieumwandlungen ermöglichen, die außerordentlich vorteilhaft und in ihrem Nutzen mit der Existenz eines perpetuum mobile vergleichbar wären, obwohl dabei der Energieerhaltungssatz erfüllt wird. Man spricht in diesem Zusammenhang vom Verbot des perpetuum mobile 2. Art durch den 2. Hauptsatz, während der 1. Hauptsatz die Existenz einer Maschine verbietet, die Energie aus dem Nichts produziert (perpetuum mobile 1. Art). Um dies zu erläutern, betrachten wir die schon in Abschnitt 2.2.3 behandelte Dissipation von Wellenarbeit in einem Fluid und die Dissipation elektrischer Arbeit in einem elektrischen Leiter, vgl. Abschnitt 2.2.4, als Beispiele typisch irreversibler Energieumwandlungen. Arbeit verwandelt sich bei diesen Prozessen in innere Energie, aber die Umkehrung dieser Prozesse, nämlich die vollständige Rückgewinnung der Arbeit aus der inneren Energie ist nach dem Prinzip der Irreversibilität unmöglich. Man kann zwar das Fluid und den elektrischen Leiter dadurch wieder in ihren Anfangszustand versetzen, daß man ihnen soviel Energie als Wärme entzieht, wie es der erforderlichen Abnahme ihrer inneren Energie entspricht. Die Umkehrung des irreversiblen Prozesses verlangt aber noch die vollständige Umwandlung dieser Wärme in Arbeit, ohne daß sonst eine Änderung eintritt. Eine Einrichtung oder Maschine, die dies bewirken würde, nennt man ein *perpetuum mobile 2. Art*. Es verstößt nicht gegen den 1. Hauptsatz, aber das Prinzip der Irreversibilität verbietet seine Existenz. Die Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 2. Art und das Prinzip der Irreversibilität sind somit gleichwertige Formulierungen des 2. Hauptsatzes.

M. Planck [3.1] formulierte 1897 den Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art in folgender Weise:

> Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Die „periodisch funktionierende Maschine“ erreicht nach Aufnahme der Wärme und Abgabe der Arbeit („Hebung einer Last“) wieder ihren Anfangszustand, so daß die Umwandlung von Wärme in Arbeit ohne sonstige Veränderung vor sich

geht. W. Thomson (Lord Kelvin) hatte dieses Prinzip schon 1851 [3.2] etwas anders ausgedrückt:

> It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.

Hierdurch wird insbesondere die Gewinnung von Arbeit aus der inneren Energie der Umgebung ausgeschlossen. Als Beispiel eines solchen durch den 2. Hauptsatz verbotenen Prozesses sei ein Schiff genannt, welches seine Antriebsleistung durch Abkühlen des Meerwassers gewinnt. Wäre dieses Schiff mit einem perpetuum mobile 2. Art ausgerüstet, so müßten nur 478 kg Meerwasser je Sekunde um 5 K abgekühlt werden, um aus dieser Abnahme der inneren Energie eine Wellenleistung von 10 MW zu erhalten.

Man bezeichnet den Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art auch als die Planck-Kelvin-Formulierung des 2. Hauptsatzes. Ein perpetuum mobile 2. Art wäre eine sehr nützliche Einrichtung, denn man könnte mit ihm die in der Umgebung (Atmosphäre, Meer- und Flußwasser, Erdreich) gespeicherte innere Energie in nutzbare Arbeit umwandeln. Damit ließen sich alle Energieversorgungsprobleme der Menschheit lösen. Es haben daher immer wieder Erfinder geglaubt, ein perpetuum mobile 2. Art verwirklichen zu können. Leider verbietet ein Naturgesetz, nämlich der 2. Hauptsatz, die Existenz eines perpetuum mobile 2. Art und damit die Umwandlung der kostenlos und in riesigen Mengen zur Verfügung stehenden Umgebungsenergie in Nutzarbeit.

Der 2. Hauptsatz konstatiert eine Unsymmetrie in der Richtung von Energieumwandlungen. Arbeit, andere mechanische Energieformen und elektrische Energie lassen sich ohne Einschränkung vollständig in innere Energie oder Wärme umwandeln. Dagegen ist innere Energie oder Wärme niemals vollständig in Arbeit, mechanische oder elektrische Energie umwandelbar. Diese durch den 2. Hauptsatz eingeschränkte Umwandelbarkeit von Wärme und innerer Energie in Arbeit hat für die Energietechnik große Bedeutung und führt zu einer unterschiedlichen Bewertung der verschiedenen Energieformen. Ein Ziel unserer weiteren Überlegungen wird es sein, quantitative Kriterien für die durch den 2. Hauptsatz eingeschränkte Umwandelbarkeit von Energieformen zu gewinnen, worauf wir in Abschnitt 3.3 ausführlich eingehen.

Hierbei spielt die Betrachtung von reversiblen Prozessen eine besondere Rolle. Reversible Prozesse bilden als idealisierte Grenzfälle der natürlichen irreversiblen Prozesse den Übergang von den möglichen (irreversiblen) Prozessen zu den unmöglichen, durch den 2. Hauptsatz verbotenen Prozessen. Sie setzen eine Grenze für die Ausführbarkeit von Energieumwandlungen. Sie sind günstiger als die verlustbehafteten irreversiblen Prozesse; aber eine noch vorteilhaftere Energieumwandlung als bei einem reversiblen Prozeß ist nach dem 2. Hauptsatz ausgeschlossen, denn dies würde auf die Existenz eines perpetuum mobile 2. Art hinauslaufen. Das Ausmaß der bei einem reversiblen Prozeß gerade erreichbaren Energieumwandlung stellt damit eine

obere Grenze dar und bietet einen Maßstab für die Bewertung von energiewandelnden Prozessen, indem man das tatsächlich Erreichte an dem mißt, was nach den Naturgesetzen höchstens erreichbar ist.

In Naturwissenschaft und Technik ist man bestrebt, die gefundenen Gesetze in quantitativer Form, nämlich durch mathematische Beziehungen zwischen physikalischen Größen auszudrücken. Wir suchen daher eine allgemein anwendbare quantitative Formulierung des 2. Hauptsatzes. Eine solche ergab sich für den 1. Hauptsatz durch die Einführung der Zustandsgröße (innere) Energie in Verbindung mit den Prozeßgrößen Arbeit und Wärme. Wir wollen auch das Prinzip der Irreversibilität mit einer Zustandsgröße und geeigneten Prozeßgrößen quantitativ formulieren, damit man mit dem 2. Hauptsatz in gleicher Weise „rechnen" kann wie mit dem 1. Hauptsatz. Die gesuchten Größen sollen es ermöglichen, den Richtungssinn der natürlichen Prozesse quantitativ zu beschreiben, reversible, irreversible und unmögliche Prozesse zu unterscheiden sowie ein Maß für die Irreversibilität eines Prozesses zu liefern, mit dem seine Abweichung vom Ideal des reversiblen Prozesses gemessen werden kann.

Die gesuchte Zustandsgröße hat R. Clausius eingeführt und 1865 als *Entropie* bezeichnet [3.3]. Ihre Herleitung aus dem Prinzip der Irreversibilität, aus dem Verbot des perpetuum mobile 2. Art oder aus einer anderen Formulierung des 2. Hauptsatzes, vgl. Abschnitt 1.3.3, ist eine reizvolle, aber langwierige Aufgabe. Im Verlauf der historischen Entwicklung der Thermodynamik haben verschiedene Forscher unterschiedliche Wege eingeschlagen, um aus einer der qualitativen Formulierungen des 2. Hauptsatzes die Existenz der Zustandsgröße Entropie und ihre Eigenschaften herzuleiten. Wir wollen keinen dieser Schritte nachvollziehen, sondern werden, wie bei der Formulierung des 1. Hauptsatzes in Abschnitt 2.1.2, die Entropie mit ihren wichtigsten Eigenschaften durch Postulate einführen. Wir zeigen dann, daß die so definierte Entropie alle Erfahrungstatsachen, die mit dem 2. Hauptsatz zusammenhängen, in systematischer Weise quantitativ erfaßt. Insbesondere werden wir Kriterien zur Unterscheidung irreversibler, reversibler und nicht ausführbarer Prozesse erhalten und in der bei einem irreversiblen Prozeß erzeugten Entropie das gesuchte Irreversibilitätsmaß finden. Es hängt mit den Energieverlusten des irreversiblen Prozesses zusammen, genauer mit der Einbuße an gewinnbarer Nutzarbeit oder mit dem Mehraufwand an zuzuführender Arbeit gegenüber dem Idealfall des reversiblen Prozesses.

Wie der 1. Hauptsatz in einer Energiebilanz zum Ausdruck kommt, so führt der 2. Hauptsatz zu einer Entropiebilanz. Sie unterscheidet sich von der Energiebilanz durch einen Quellterm. Es gibt keinen Entropieerhaltungssatz; vielmehr kennzeichnet die Produktion von Entropie die Irreversibilität eines Prozesses. Dem Verbot, Entropie zu vernichten, entspricht die Unmöglichkeit, irreversible Prozesse umzukehren.

Der Leser, der die Konstruktion der Entropie aufgrund einer qualitativen Formulierung des 2. Hauptsatzes vermißt, sei auf frühere Auflagen dieses Buches verwiesen, [3.4]. Dort wurde versucht, die Entropie unter möglichst wenigen

zusätzlichen Annahmen aus dem Prinzip der Irreversibilität zu gewinnen. Die meisten Lehrbücher der Thermodynamik enthalten derartige Herleitungen, wobei oft eine andere qualitative Formulierung des 2. Hauptsatzes zum Ausgangspunkt gewählt wird. Die klassische Herleitung der Entropie aus dem Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art hat M. Planck in seinem berühmten Lehrbuch [1.7] behandelt.

3.1.2 Die Formulierung des 2. Hauptsatzes durch Entropie und thermodynamische Temperatur

Zur quantitativen Formulierung des 2. Hauptsatzes führen wir die Entropie durch die folgenden Postulate ein. Sie begründen die Existenz dieser Zustandsgröße, legen ihre Eigenschaften und ihre Beziehung zur thermodynamischen Temperatur fest und bilden die Grundlage ihrer Berechnung. In dieser Formulierung lautet der *2. Hauptsatz der Thermodynamik*:

1. Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße *Entropie* S.
2. Die Entropie eines Systems ändert sich
   - durch *Wärmetransport* über die Systemgrenze,
   - durch *Materietransport* über die Systemgrenze,
   - durch *Entropieerzeugung* infolge irreversibler Prozesse im Inneren des Systems.
3. Mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ geht der Entropiestrom

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}} = \frac{\dot{Q}}{T} \tag{3.1}$$

   über die Systemgrenze. Dabei ist T eine intensive Zustandsgröße, die *thermodynamische Temperatur* an der Stelle der Systemgrenze, an der $\dot{Q}$ übergeht. Die thermodynamische Temperatur ist eine universelle, nicht negative Temperatur.
4. Die durch irreversible Prozesse im Inneren des Systems erzeugte Entropie ist positiv; sie verschwindet nur für reversible Prozesse des Systems.

Wir erläutern nun die einzelnen Aussagen des 2. Hauptsatzes und leiten daraus erste Folgerungen her.

Die Entropie ist als extensive Zustandsgröße definiert. Besteht ein System aus Teilsystemen A, B, C, ... mit den Entropien S_{A}, S_{B}, S_{C}, ... , so gilt für die Entropie des (Gesamt-)Systems

$$S = S_{\mathrm{A}} + S_{\mathrm{B}} + S_{\mathrm{C}} + \dots .$$

Dividiert man die Entropie einer Phase durch ihre Masse, so erhält man die *spezifische Entropie*

$$s := S/m$$

der Phase. Nach Gl.(3.1) hat der Entropiestrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}$ die Dimension Energie-

strom/Temperatur; somit hat die Entropie S die Dimension Energie/Temperatur. Daher ist die Entropieeinheit J/K, die Einheit der spezifischen Entropie J/(kg K) und die Einheit des Entropiestroms J/(s K) = W/K.

Die Aussagen des 2. Hauptsatzes über die Änderung der Entropie ermöglichen es, für jeden Prozeß eine *Entropiebilanzgleichung* aufzustellen. Wir behandeln zunächst geschlossene Systeme und schließen damit eine Entropieänderung durch Materietransport über die Systemgrenze aus. Die Entropiebilanzgleichung offener Systeme leiten wir in Abschnitt 3.1.6 her.

Wir betrachten ein Zeitintervall $\Delta\tau$ eines Prozesses. Die Entropie des geschlossenen Systems ändert sich um $S(\tau + \Delta\tau) - S(\tau)$, weil während $\Delta\tau$ Wärme über die Systemgrenze geht und mit ihr die Entropie ΔS_{Q}. Außerdem wird die Entropie ΔS_{irr} durch irreversible Prozesse im Systeminneren erzeugt. Es gilt somit

$$S(\tau + \Delta\tau) - S(\tau) = \Delta S_{\mathrm{Q}} + \Delta S_{\mathrm{irr}} \; . \tag{3.2}$$

Wir dividieren Gl.(3.2) durch $\Delta\tau$ und bilden die Grenzwerte für $\Delta\tau \to 0$:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{S(\tau + \Delta\tau) - S(\tau)}{\Delta\tau} = \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{\Delta S_{\mathrm{Q}}}{\Delta\tau} + \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{\Delta S_{\mathrm{irr}}}{\Delta\tau} \; .$$

Die beiden Grenzwerte auf der rechten Seite dieser Gleichung definieren zwei zeitabhängige Prozeßgrößen, nämlich den *Entropietransportstrom*

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) := \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{\Delta S_{\mathrm{Q}}}{\Delta\tau}$$

und den *Entropieproduktionsstrom*

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) := \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{\Delta S_{\mathrm{irr}}}{\Delta\tau} \; .$$

Diese Prozeßgrößen erfassen quantitativ den Entropiestrom, der mit Wärme über die Systemgrenze fließt, und den im Inneren des Systems erzeugten Entropiestrom; sie bestimmen die zeitliche Änderung der Entropie S des Systems. Damit erhalten wir die Entropiebilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \; . \tag{3.3}$$

Der Wärmestrom $\dot{Q}$ und der mit ihm über die Systemgrenze transportierte Entropiestrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}$ sind nach Gl.(3.1) durch eine Zustandsgröße des Systems, die *thermodynamische Temperatur* T, verknüpft. Die thermodynamische Temperatur ist keine empirische Temperatur, denn sie wird nicht durch die Eigenschaften eines Thermometers, sondern durch den universell gültigen Zusammenhang zwischen Wärmestrom und dem von ihm mitgeführten Entropietransportstrom nach Gl.(3.1) festgelegt. Daß die so durch

den 2. Hauptsatz definierte thermodynamische Temperatur alle Eigenschaften besitzt, die man mit dem Temperaturbegriff verbindet, zeigen wir in Abschnitt 3.1.4; auf ihre Messung gehen wir in Abschnitt 3.2.2 ein.

Nach dem 2. Hauptsatz wird T niemals negativ; somit hat die thermodynamische Temperatur einen naturgesetzlich bestimmten Nullpunkt, der oft als absoluter Nullpunkt der Temperatur bezeichnet wird. Ob diese tiefste Temperatur $T = 0$ erreicht werden kann, läßt der 2. Hauptsatz allerdings offen. Aus dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik folgt aber, daß sich Zustände mit $T = 0$ nicht erreichen lassen, vgl. Abschnitt 5.5.4. Wir setzen daher $T > 0$ voraus. Damit haben $\dot{Q}(\tau)$ und $\dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau)$ das gleiche Vorzeichen. Wärme und transportierte Entropie „strömen“ stets in dieselbe Richtung. In der Gleichung

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) = \frac{\dot{Q}(\tau)}{T} \tag{3.4}$$

bedeutet T die thermodynamische Temperatur jener Stelle des Systems, an der der Wärmestrom $\dot{Q}$ die Systemgrenze überschreitet, Abb. 3.1. Im Verlauf eines Prozesses kann sich auch T mit der Zeit ändern. Um die Schreibweise durchsichtiger zu halten, haben wir dies in Gl.(3.4) nicht ausdrücklich vermerkt und anstelle von $T(\tau)$ einfach T geschrieben.

Für ein System, dessen Grenzen mehrere Wärmeströme überqueren, Abb. 3.2, ist Gl.(3.4) allgemeiner zu formulieren. Da jeder Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{i}}$ von einem Entropiestrom $\dot{Q}_{\mathrm{i}}/T_{\mathrm{i}}$ begleitet wird, erhalten wir für den gesamten Entropietransportstrom

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}} = \sum_i \frac{\dot{Q}_{\mathrm{i}}}{T_{\mathrm{i}}} \,. \tag{3.5}$$

Hierbei bedeutet T_{i} die thermodynamische Temperatur an jener Stelle der Systemgrenze, an der der Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{i}}$ übertragen wird. Durch Entropietransport kann ein System Entropie erhalten ($\dot{S}_{\mathrm{Q}} > 0$) oder abgeben ($\dot{S}_{\mathrm{Q}} < 0$) in der gleichen Weise, wie es Energie durch Wärmetransport erhält oder abgibt. Die transportierte Entropie kann auch null sein; dies ist stets beim adiabaten System der Fall, denn dann sind in Gl.(3.5) alle $\dot{Q}_{\mathrm{i}} \equiv 0$.

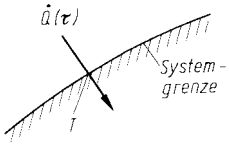


Abb. 3.1. Zur Erläuterung von Gl.(3.4)

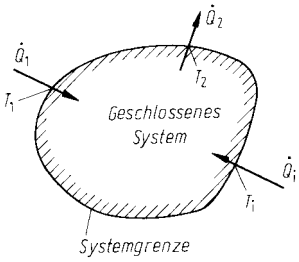


Abb. 3.2. Geschlossenes System, dessen Grenze mehrere Wärmeströme überqueren

Entropie kann nur mit Wärme bzw. mit einem Wärmestrom über die Grenze eines geschlossenen Systems transportiert werden. Arbeit bzw. mechanische oder elektrische Leistung wird niemals von Entropie oder einem Entropiestrom begleitet. Die bei der Formulierung des 1. Hauptsatzes vorgenommene Unterscheidung zwischen Wärme und Arbeit bzw. zwischen Wärmestrom und mechnischer (oder elektrischer) Leistung findet ihre tiefere Begründung erst durch den 2. Hauptsatz: *Der Energietransport als Wärme ist von einem Entropietransport begleitet; der als Arbeit bezeichnete Energietransport über die Systemgrenze geschieht dagegen entropielos.*

Während die mit Wärme transportierte Entropie keinen Einschränkungen hinsichtlich ihres Vorzeichens unterliegt – es richtet sich wegen $T > 0$ nach dem Vorzeichen des Wärmestroms –, gibt es für die im Systeminneren erzeugte Entropie eine entscheidende Einschränkung: Für den Entropieproduktionsstrom, den man auch als *Entropieerzeugungsrate* bezeichnet, gilt

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \begin{cases} > 0 & \text{für irreversible Prozesse} \\ = 0 & \text{für reversible Prozesse .} \end{cases}$$

Bei allen irreversiblen (natürlichen) Prozessen wird Entropie erzeugt; nur im Grenzfall des reversiblen Prozesses verschwindet die Entropieerzeugungsrate. Eine Vernichtung von Entropie ist unmöglich. Durch diese Einschränkung kommt die Unsymmetrie in der Richtung aller wirklich ablaufenden Prozesse zum Ausdruck. Die erzeugte Entropie ist ein Maß für die Irreversibilität eines Vorgangs. Mit ihrer Hilfe kann man entscheiden, ob ein Prozeß reversibel, irreversibel oder unmöglich ist und wie weit er sich vom Ideal des reversiblen Prozesses entfernt.

Beispiel 3.1. Der im Beispiel 2.3 behandelte elektrische Leiter, der von einem zeitlich konstanten Gleichstrom durchflossen wird, werde durch Kühlung auf der Temperatur $T = 295\,\mathrm{K}$ gehalten. Man zeige, daß dieser Prozeß irreversibel ist.

In Beispiel 2.3 erhielten wir für den abzuführenden Wärmestrom $\dot{Q} = -P_{\mathrm{el}} = -111{,}7\,\mathrm{W}$, wobei P_{el} die zugeführte und im Leiter als Folge seines elektrischen Widerstands dissipierte elektrische Leistung ist. Um zu zeigen, daß ein irreversibler Prozeß abläuft, berechnen wir aus der Entropiebilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau)$$

den Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$. Da der Prozeß stationär ist, ändert sich die Entropie S des Leiters nicht mit der Zeit: $\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau = 0$. Deswegen muß der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ kontinuierlich als Entropietransportstrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}$ mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ abgeführt werden. Es ergibt sich

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}} = -\dot{S}_{\mathrm{Q}} = -\frac{\dot{Q}}{T} = \frac{P_{\mathrm{el}}}{T} = \frac{111{,}7\,\mathrm{W}}{295\,\mathrm{K}} = 0{,}379\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}},$$

also $\dot{S}_{\mathrm{irr}} > 0$: Der Prozeß ist irreversibel. Dies bestätigt unsere Erfahrung, vgl. Abschnitt 2.2.4, wonach die Umkehrung des Prozesses, nämlich die Zufuhr eines

Wärmestroms unter Umwandlung in elektrische Leistung, noch nie beobachtet wurde und uns geradezu absurd erscheint.

Der durch die Dissipation der elektrischen Leistung P_{el} erzeugte Entropiestrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ wird bei festem P_{el} mit steigender Temperatur T kleiner, obwohl der Prozeß der Dissipation unabhängig von der Temperatur des Leiters stattfindet. Durch die Dissipation wird P_{el} in einen Wärmestrom $\dot{Q}$ umgewandelt, dessen Betrag unabhängig von T mit der dissipierten Leistung P_{el} übereinstimmt; aber die „Qualität" des Wärmestroms nimmt mit steigender Temperatur zu. Wie wir in Abschnitt 3.1.5 zeigen werden, läßt sich ein mit steigendem T zunehmender Anteil von $\dot{Q}$ wieder in (mechanische oder elektrische) Leistung umwandeln. Daher ist die Irreversibilität des Dissipationsprozesses, gemessen an ihren Folgen, umso kleiner, je höher die Temperatur T ist, bei der dieser irreversible Prozeß stattfindet. Die dissipierte elektrische Leistung ist noch nicht vollständig als Verlust zu werten, sondern nur in dem Maße, wie der durch die Dissipation erzeugte Wärmestrom nicht mehr in eine Nutzleistung zurückverwandelt werden kann.

3.1.3 Die Entropiebilanzgleichung für geschlossene Systeme

Mit den im letzten Abschnitt eingeführten und erläuterten Prozeßgrößen hat die Entropiebilanzgleichung eines geschlossenen Systems die Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \quad \text{mit} \quad \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \geq 0 \; . \tag{3.6}$$

Die Entropie S eines geschlossenen Systems ändert sich infolge zweier verschiedener Ursachen: durch den an Wärme gekoppelten Transport von Entropie über die Systemgrenze und die Erzeugung von Entropie durch irreversible Prozesse im Systeminneren. Somit gibt es keinen allgemein gültigen Entropie-Erhaltungssatz. Nur im reversiblen Grenzfall ($\dot{S}_{\mathrm{irr}} = 0$) bleibt die Entropie erhalten. Die Entropie eines geschlossenen Systems kann auch abnehmen, aber nur dadurch, daß das System Wärme und damit Entropie abgibt, $\dot{S}_{\mathrm{Q}} < 0$.

Der Entropietransportstrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau)$ ergibt sich aus den Wärmeströmen $\dot{Q}_{\mathrm{i}}(\tau)$, welche die Systemgrenze überqueren, und den dort herrschenden thermodynamischen Temperaturen T_{i}, vgl. Abb. 3.2, zu

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) = \sum_{\mathrm{i}} \frac{\dot{Q}_{\mathrm{i}}(\tau)}{T_{\mathrm{i}}} \; .$$

Geht nur ein Wärmestrom über die Systemgrenze, so enthält diese Summe nur einen Term. Ist das geschlossene System eine *Phase*, so ist ihre Temperatur an allen Stellen und auch auf der Systemgrenze gleich. Alle Entropietransportströme haben denselben Nenner; man kann alle Wärmeströme zusammenfassen und erhält

$$\dot{Q}(\tau) = \sum_{\mathrm{i}} \dot{Q}_{\mathrm{i}}(\tau) = \dot{Q}_{\mathrm{rev}}(\tau) \; ,$$

weil eine Phase nur reversible Prozesse ausführen kann. Daraus ergeben sich

die einfachen, aber nur für Phasen gültigen Gleichungen

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{rev}}(\tau)}{T} \quad \text{und} \quad \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) = 0\,. \tag{3.7}$$

Hierin ist $T = T(\tau)$ die räumlich konstante, aber sich mit der Zeit ändernde thermodynamische Temperatur der Phase.

Wir betrachten nun einen Prozeß, der ein System vom Anfangszustand 1 (zur Zeit τ_1) in den Endzustand 2 (zur Zeit τ_2) führt. Dabei soll nur *ein* Wärmestrom $\dot{Q}(\tau)$ über die Systemgrenze fließen. Integriert man

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\dot{Q}(\tau)}{T} + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau)$$

von τ_1 bis τ_2, so erhält man für die Entropieänderung des Systems

$$S_2 - S_1 = S(\tau_2) - S(\tau_1) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\dot{Q}(\tau)}{T}\,\mathrm{d}\tau + S_{12}^{\mathrm{irr}}\,, \tag{3.8}$$

wobei die während des Prozesses erzeugte Entropie mit

$$S_{12}^{\mathrm{irr}} := \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau \geq 0$$

bezeichnet wurde. Um das in Gleichung (3.8) auftretende Integral über den Entropietransportstrom zu berechnen, muß man den zeitlichen Verlauf des übergehenden Wärmestroms $\dot{Q}(\tau)$ und der thermodynamischen Temperatur $T = T(\tau)$ an der Stelle des Wärmeübergangs kennen. Nur wenn hier $T = T_1 = T_2 =$ const ist, erhält man das einfache Ergebnis Q_{12}/T für die über die Systemgrenze transportierte Entropie.

Wir behandeln nun zwei Sonderfälle der Entropiebilanzgleichung (3.6), indem wir uns einmal auf adiabate Systeme beschränken und zum anderen stationäre Prozesse betrachten. Wir erhalten dadurch für die Anwendungen wichtige und besonders einprägsame Aussagen des 2. Hauptsatzes, die uns auch mit den Eigenschaften der Entropie vertrauter machen.

Für *adiabate Systeme* nimmt die Entropiebilanzgleichung (3.6) die einfache Form

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau}\right)_{\mathrm{adiabat}} = \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \geq 0 \tag{3.9}$$

an. Da der Entropietransportstrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}} \equiv 0$ ist, kann sich die Entropie eines adiabaten Systems nur durch Entropieerzeugung als Folge irreversibler Prozesse ändern. Somit folgt aus dem 2. Hauptsatz:

> Die Entropie eines geschlossenen adiabaten Systems kann nicht abnehmen. Sie nimmt bei irreversiblen Prozessen zu und bleibt nur bei reversiblen Prozessen konstant.

Bei einem adiabaten System ist die erzeugte Entropie gleich der Entropieänderung des Systems. Integration von Gl.(3.9) liefert hierfür

$$(S_2 - S_1)_{\text{adiabat}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{S}_{\text{irr}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = S_{12}^{\text{irr}} \geq 0\ .$$

Durchläuft das adiabate System einen reversiblen Prozeß, so bleibt seine Entropie wegen $\dot{S}_{\text{irr}}(\tau) \equiv 0$ konstant. Es gilt $S_2 = S_1$ oder $\mathrm{d}S = 0$. Eine Zustandsänderung, bei der die Entropie konstant bleibt, heißt nach J.W. Gibbs [3.5] *isentrope Zustandsänderung*; die zugehörige Zustandslinie ist die *Isentrope* $S = \text{const}$.

Will man bei der Aufstellung einer Entropiebilanzgleichung die Berechnung von Entropietransportströmen vermeiden, so faßt man zwei oder mehrere Systeme, zwischen denen Entropie mit Wärme transportiert wird, zu einem *adiabaten Gesamtsystem* zusammen. Jedes seiner Teilsysteme A, B, C, ... erfährt dann bei einem Prozeß $1 \to 2$ eine bestimmte Entropieänderung

$$\Delta S_{\text{K}} = S_{\text{K}2} - S_{\text{K}1}\ , \quad \text{K} = \text{A}, \text{B}, \text{C}, \ldots\ .$$

Sie kann positiv, negativ oder auch gleich null sein. Die Summe der Entropieänderungen aller Teilsysteme ist gleich der Entropieänderung

$$(S_2 - S_1)_{\text{adiabat}} = \sum_K \Delta S_{\text{K}} = S_{12}^{\text{irr}} \geq 0$$

des adiabaten Gesamtsystems. Sie stimmt mit der beim Prozeß erzeugten Entropie überein, ist nicht negativ und verschwindet nur für den reversiblen Prozeß.

Wir wenden nun die Entropiebilanzgleichung auf ein geschlossenes System an, das einen zeitlich *stationären Prozeß* ausführt. Dem System werden mehrere Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{i}}$ zugeführt oder entzogen. Sie hängen nun nicht von der Zeit ab, sondern sind konstante Größen wie die Temperaturen T_{i} an den Stellen der Systemgrenze, an denen die Wärmeströme übergehen. Auch die Entropie des Systems ändert sich nicht mit der Zeit. Daher gilt die Entropiebilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \sum_{\text{i}} \frac{\dot{Q}_{\text{i}}}{T_{\text{i}}} + \dot{S}_{\text{irr}} = 0\ ;$$

jeder Entropietransportstrom $\dot{Q}_{\text{i}}/T_{\text{i}}$ und der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\text{irr}}$ sind dabei konstante Größen. Für den Entropieproduktionsstrom erhalten wir

$$\dot{S}_{\text{irr}} = -\sum_{\text{i}} \frac{\dot{Q}_{\text{i}}}{T_{\text{i}}} \geqq 0\ . \tag{3.10}$$

Damit die Entropie des Systems konstant bleibt, muß die in das System mit Wärme einströmende und die im System durch irreversible Prozesse erzeugte Entropie mit Wärme über die Systemgrenze abgeführt werden. Unter den Wärmeströmen $\dot{Q}_{\mathrm{i}}$, die die Systemgrenze überqueren und zur Summe in Gl.(3.10) beitragen, muß wenigstens ein Wärmestrom negativ und in seinem Betrag so groß sein, daß sich ein nicht negativer Entropieproduktionsstrom ergibt, wie es der 2. Hauptsatz verlangt.

Aus Gl.(3.10) lassen sich mehrere technisch wichtige Folgerungen herleiten, von denen wir hier die bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnte *Unmöglichkeit des perpetuum mobile 2. Art* behandeln. Ein perpetuum mobile 2. Art ist eine stationär arbeitende Einrichtung, die einen Wärmestrom aufnimmt und eine im Betrag gleich große mechanische oder elektrische Leistung abgibt. Man sagt auch, ein perpetuum mobile 2. Art verwandle einen Wärmestrom vollständig in eine mechanische oder elektrische Leistung. Dies widerspricht nicht dem 1.Hauptsatz, denn aus

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} = \dot{Q} + P = 0$$

erhält man für die gewonnene Leistung

$$-P = \dot{Q}\ .$$

Es wird also nicht etwa mechanische Leistung aus nichts erzeugt – eine solche Einrichtung bezeichnet man als perpetuum mobile 1. Art –, sondern eine Energieform (Wärme) wird unter Beachtung des Energieerhaltungssatzes in eine andere (Arbeit) umgewandelt. Diese Energieumwandlung wäre sehr vorteilhaft; denn man könnte die in der Umgebung gespeicherte Energie in Nutzarbeit oder elektrische Energie verwandeln, indem man ihr den Wärmestrom $\dot{Q}$ entzieht, vgl. die Ausführungen in Abschnitt 3.1.1.

Das perpetuum mobile 2. Art ist jedoch nach dem 2. Hauptsatz unmöglich, denn es müßte den mit dem zugeführten Wärmestrom zufließenden Entropietransportstrom vernichten. Es ist ja kein abfließender Wärme- bzw. Entropietransportstrom vorhanden, der die zugeführte und die erzeugte Entropie abtransportiert. Der einer stationär arbeitenden Anlage zugeführte Wärmestrom läßt sich daher nicht vollständig in eine mechanische oder elektrische Nutzleistung umwandeln.

Will man überhaupt eine kontinuierliche Umwandlung von Wärme in Arbeit erreichen, so müssen die mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ zugeführte und die in der Anlage erzeugte Entropie durch einen Abwärmestrom $\dot{Q}_0 < 0$ kontinuierlich abgeführt werden. Der zugeführte Wärmestrom läßt sich also nur zum Teil in Nutzleistung umwandeln, ein Teil des Wärmestroms muß als Abwärmestrom wieder abgegeben werden. Diese Einschränkung, die der 2. Hauptsatz der Umwandlung von Wärme durch eine sogenannte Wärmekraftmaschine auferlegt, behandeln wir ausführlich in Abschnitt 3.1.5.

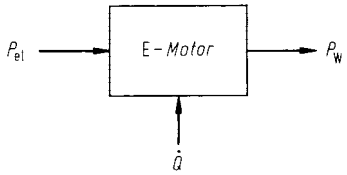


Abb. 3.3. Elektromotor und schematische Darstellung der Energieströme

Beispiel 3.2. Ein Elektromotor hat die Aufgabe, eine Wellenleistung P_W abzugeben. Zu seinem Antrieb wird die elektrische Leistung P_{el} zugeführt. Man untersuche den stationären Betrieb eines Elektromotors durch Anwenden der beiden Hauptsätze und berücksichtige dabei, daß ein Wärmestrom $\dot{Q}$ zu- oder abgeführt werden kann.

In Abb. 3.3 sind die Energieströme, die die Grenze des geschlossenen Systems „Elektromotor" überschreiten, schematisch dargestellt. Diese Energieströme sind zeitlich konstant. Die Leistungsbilanz ergibt

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} = \dot{Q} + P_W + P_{el} = 0 \,.$$

Daraus erhalten wir für die abgegebene Wellenleistung

$$-P_W = P_{el} + \dot{Q} \,.$$

Danach könnte man die abgegebene Wellenleistung dadurch steigern, daß man den Elektromotor beheizt, ihm also einen Wärmestrom zuführt ($\dot{Q} > 0$).

Wie eine Entropiebilanzgleichung zeigt, verbietet jedoch der 2. Hauptsatz diese günstige Art der Leistungssteigerung. Es gilt

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr} = 0 \,.$$

Da nur ein Wärmestrom die Systemgrenze überschreitet, ist der Entropietransportstrom

$$\dot{S}_Q = \dot{Q}/T \,,$$

wobei T die (zeitlich konstante) thermodynamische Temperatur an der Stelle des Elektromotors bedeutet, an der $\dot{Q}$ übergeht. Aus

$$\dot{S}_Q = \dot{Q}/T = -\dot{S}_{irr}$$

erhalten wir

$$\dot{Q} = -T\,\dot{S}_{irr} \leqq 0 \,.$$

Nach dem 2. Hauptsatz kann der Wärmestrom $\dot{Q}$ nur abgeführt werden. Dies ist der Verlustwärmestrom

$$\dot{Q} = -|\dot{Q}_v| = -T\,\dot{S}_{irr} \,,$$

der die im Elektromotor durch irreversible Prozesse erzeugte Entropie abtransportiert. Diese entsteht durch mechanische Reibung und Dissipation elektrischer Energie.

Der Verlustwärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{v}$ bzw. der Entropieproduktionsstrom führt zu einer Verringerung der abgegebenen Wellenleistung

$$-P_\mathrm{W} = P_\mathrm{el} - |\dot{Q}_\mathrm{v}| = P_\mathrm{el} - T\,\dot{S}_\mathrm{irr}\ .$$

Nur im Idealfall des reversibel arbeitenden Elektromotors stimmen abgegebene Wellenleistung und zugeführte elektrische Leistung überein. Man erfaßt die Verluste auch durch den Wirkungsgrad

$$\eta_\mathrm{EM} := \frac{-P_\mathrm{W}}{P_\mathrm{el}} = \frac{P_\mathrm{el} - |\dot{Q}_\mathrm{v}|}{P_\mathrm{el}} = 1 - \frac{|\dot{Q}_\mathrm{v}|}{P_\mathrm{el}} = 1 - \frac{T\,\dot{S}_\mathrm{irr}}{P_\mathrm{el}} \leqq 1$$

des Elektromotors. Er weicht umso mehr vom Idealwert 1 ab, je größer der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_\mathrm{irr}$ ist. Die erzeugte Entropie ist also ein Maß für den Leistungsverlust, der durch irreversible Prozesse verursacht wird.

3.1.4 Die Irreversibilität des Wärmeübergangs und die thermodynamische Temperatur

Der irreversible Prozeß des Wärmeübergangs, den wir bei der Einstellung des thermischen Gleichgewichts in Abschnitt 1.4.1 behandelt haben, steht in enger Beziehung zum 2. Hauptsatz und seiner quantitativen Formulierung durch die Entropie und die thermodynamische Temperatur. Der Wärmeübergang gehört außerdem zu den Prozessen, die in den technischen Anwendungen der Thermodynamik häufig vorkommen und dort große Bedeutung haben. Wir wenden daher den 2. Hauptsatz zunächst auf die Einstellung des thermischen Gleichgewichts an mit dem Ziel, die Entropieproduktion dieses irreversiblen Prozesses zu berechnen, und um nachzuweisen, daß die durch den 2. Hauptsatz eingeführte Zustandsgröße T tatsächlich eine Temperatur ist. Danach gehen wir auf den technisch wichtigen Prozeß der Wärmeübertragung zwischen zwei strömenden Fluiden ein, die durch eine Wand getrennt sind, wie es in den Apparaten zur Wärmeübertragung, den *Wärmeübertragern* der Fall ist.

Wir betrachten den Wärmeübergang zwischen zwei geschlossenen Systemen A und B, die ein *adiabates* Gesamtsystem bilden, Abb. 3.4. Alle Arbeitskoordinaten der Systeme, z. B. ihre Volumina, seien konstant. Vereinfachend sei angenommen, daß beide Systeme je für sich homogen sind, daß also die Temperatur T_A im ganzen System A und die Temperatur T_B im ganzen System B räumlich konstant ist. Es gelte jedoch $T_\mathrm{A} \neq T_\mathrm{B}$. Auch wenn die beiden Systeme über die diatherme Wand Wärme aufnehmen oder abgeben, sollen dadurch im Inneren der Systeme keine Temperaturdifferenzen auftreten. Unter diesen Annahmen verhält sich jedes der beiden Systeme wie eine Phase und durchläuft für sich genommen einen innerlich reversiblen Prozeß. Der Prozeß des adiabaten Gesamtsystems ist aber irreversibel, denn Wärme wird zwischen Teilsystemen unterschiedlicher Temperatur übertragen.

Der Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{A}$, den das System A empfängt (oder abgibt), ist dem Betrag nach ebenso groß wie der Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{B}$, den das System B

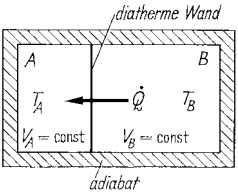


Abb. 3.4. Wärmeübergang zwischen zwei Systemen A und B, die ein adiabates Gesamtsystem bilden

abgibt (bzw. empfängt). Beide Wärmeströme haben aber entgegengesetzte Vorzeichen. Wir setzen daher

$$\dot{Q}(\tau) = \dot{Q}_{\mathrm{A}}(\tau) = -\dot{Q}_{\mathrm{B}}(\tau) \; .$$

Für die Entropieänderung des adiabaten Gesamtsystems, bestehend aus den beiden Teilsystemen A und B, gilt

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} + \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \geqq 0 \; .$$

Die Entropie $S = S_{\mathrm{A}} + S_{\mathrm{B}}$ nimmt so lange zu, bis sich das thermische Gleichgewicht als Endzustand des Temperatur-Ausgleichsprozesses eingestellt hat. Die Entropieproduktion hört dann auf, und S erreicht ein Maximum: $\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau = 0$.

Beim Berechnen der Entropieänderungen der beiden Teilsysteme beachten wir, daß sie als Phasen je für sich einen innerlich reversiblen Prozeß durchlaufen. Es ist also $\dot{S}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{irr}} = 0$ und $\dot{S}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{irr}} = 0$, so daß wir

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Q}}(\tau) = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{A}}} = \frac{\dot{Q}}{T_{\mathrm{A}}}$$

und

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{Q}}(\tau) = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{B}}}{T_{\mathrm{B}}} = -\frac{\dot{Q}}{T_{\mathrm{B}}}$$

erhalten. Wächst die Entropie des einen Teilsystems als Folge des Entropietransports, so nimmt die Entropie des anderen Teilsystems ab, doch sind die Beträge der beiden Entropietransportströme wegen $T_{\mathrm{A}} \neq T_{\mathrm{B}}$ verschieden groß. Die Entropieänderung des adiabaten Gesamtsystems und damit die beim Wärmeübergang erzeugte Entropie wird

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\dot{Q}}{T_{\mathrm{A}}} - \frac{\dot{Q}}{T_{\mathrm{B}}} = \frac{T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{A}}\, T_{\mathrm{B}}}\, \dot{Q} \geq 0 \; . \tag{3.11}$$

Solange $\dot{S}_{\mathrm{irr}} > 0$ ist, sind T_{A} und T_{B} verschieden; erst im thermischen Gleichgewicht, nämlich im Maximum der Entropie ($\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau = \dot{S}_{\mathrm{irr}} = 0$) wird $T_{\mathrm{A}} = T_{\mathrm{B}}$. Damit hat die durch den 2. Hauptsatz eingeführte Zustandsgröße T

gerade die Eigenschaften, welche der in Abschnitt 1.4.1 gegebenen Definition der Temperatur zugrunde liegen. Wir haben also nachgewiesen, daß die in ganz anderer Weise, nämlich durch Gl.(3.1), eingeführte thermodynamische Temperatur tatsächlich eine Temperatur ist. Sie ist aber eine besondere Temperatur, die sich von den empirischen Temperaturen durch ihre Metrik, nämlich durch einen naturgesetzlich gegebenen Nullpunkt und durch die eindeutige Anordnung der Temperaturen unterscheidet. Hierfür ist die Richtung des Wärmeübergangs maßgebend. Nach dem 2. Hauptsatz ist $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ nicht negativ. Geht daher Wärme vom System B zum System A über ($\dot{Q} > 0$), so muß nach Gl.(3.11) $T_{\mathrm{B}} > T_{\mathrm{A}}$ gelten. Ist dagegen $T_{\mathrm{B}} < T_{\mathrm{A}}$, so muß $\dot{Q}$ negativ werden, Wärme also vom System A an das System B übergehen. Wir haben damit aus dem 2. Hauptsatz hergeleitet:

> Wärme geht stets von dem System mit der höheren *thermodynamischen* Temperatur auf das System mit der niedrigeren *thermodynamischen* Temperatur über.

Dieser Satz braucht für empirische Temperaturen nicht zuzutreffen. Sie könnten auch so definiert sein, daß Wärme in Richtung höherer *empirischer* Temperatur fließt. Die Anordnung thermodynamischer Temperaturen zeichnet sich dagegen dadurch aus, daß ein Wärmeübergang stets in Richtung fallender thermodynamischer Temperatur stattfindet.

In der Lehre von der Wärmeübertragung wird der zwischen den beiden Systemen von Abb. 3.4 übertragene Wärmestrom durch

$$\dot{Q} = k\,A\,(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}) \tag{3.12}$$

mit der „treibenden“ Temperaturdifferenz $(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}})$ verknüpft, vgl. [3.6]. Dabei ist A die Fläche der Wand, durch die der Wärmestrom übertragen wird; k wird als der auf A bezogene Wärmedurchgangskoeffizient, das Produkt kA als Wärmedurchlässigkeit bezeichnet. Setzt man $\dot{Q}$ nach Gl.(3.12) in Gl.(3.11) ein, so ergibt sich für den Entropieproduktionsstrom

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}} = k\,A\,\frac{(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}})^2}{T_{\mathrm{A}}\,T_{\mathrm{B}}}\ . \tag{3.13}$$

Das Produkt der beiden thermodynamischen Temperaturen T_{A} und T_{B} ist ein Maß für die Höhe des Temperaturniveaus, auf dem sich der Wärmedurchgang abspielt. Dieses Niveau wird auch durch die Mitteltemperatur

$$T_{\mathrm{AB}} := \sqrt{T_{\mathrm{A}}\,T_{\mathrm{B}}}\ ,$$

das geometrische Mittel aus T_{A} und T_{B}, gekennzeichnet. Wir erhalten damit für den Entropieproduktionsstrom

$$\frac{\dot{S}_{\mathrm{irr}}}{k\,A} = \left(\frac{T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{AB}}}\right)^2\ .$$

Er wird bestimmt durch das Verhältnis von treibender Temperaturdifferenz $(T_B - T_A)$ zur Höhe des Temperaturniveaus, gekennzeichnet durch die Mitteltemperatur T_{AB}. Nicht nur die Größe der Temperaturdifferenz, auch die Höhe des Temperaturniveaus beeinflußt die Irreversibilität des Wärmeübergangs. Bei gleich großer Temperaturdifferenz wird umso mehr Entropie erzeugt, je niedriger die Temperaturen der Systeme sind, zwischen denen die Wärme übergeht.

Der *reversible Wärmeübergang* ist durch einen verschwindend kleinen Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{irr} \to 0$ gegeben. Man kommt dieser Forderung nahe, indem man sehr kleine Temperaturdifferenzen anstrebt. Dann wird zwar der übertragene Wärmestrom sehr klein, doch $\dot{S}_{irr}$ geht mit verschwindender Temperaturdifferenz noch schneller, nämlich *quadratisch* gegen null, während $\dot{Q}$ nur *linear* gegen null geht.

Der durch den instationären Wärmeübergang zwischen zwei geschlossenen Systemen verursachte Entropieproduktionstrom $\dot{S}_{irr}$ ergibt sich in formal gleicher Weise für den technisch wichtigeren Fall, daß ein Wärmestrom zwischen zwei stationär strömenden Fluiden übertragen wird, die durch eine diatherme Wand getrennt sind. Dies ist besonders bei den Wärmeübertragern der Fall, auf die wir in Abschnitt 6.3 eingehen werden. Abbildung 3.5 zeigt den Abschnitt eines Wärmeübertragers, in dem der Wärmestrom $d\dot{Q}$ vom Fluid B auf das Fluid A übertragen wird. Der Temperaturverlauf an dieser Stelle des Wärmeübertragers ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Zu beiden Seiten der Trennwand bildet sich in den strömenden Fluiden eine dünne *Grenzschicht* aus, in der sich die Temperatur mit steilem Gradienten zwischen der Wandtemperatur und der Fluidtemperatur in größerem Abstand von der Wand ändert. Den komplizierten Temperaturverlauf in den beiden Fluiden ersetzen wir durch die jeweiligen Querschnittsmittelwerte T_A und T_B. Dies sind die maßgebenden Temperaturen für die Berechnung des übertragenen

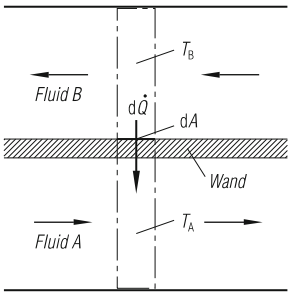


Abb. 3.5. Abschnitt eines Wärmeübertragers. Durch das Flächenelement dA wird vom Fluid B der Wärmestrom $d\dot{Q}$ an das Fluid A übertragen

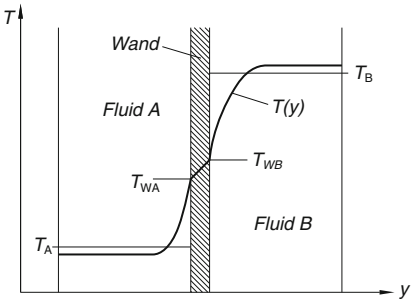


Abb. 3.6. Temperaturverlauf $T = T(y)$ in den Fluiden A und B in Abhängigkeit von der Koordinate y senkrecht zum Flächenelement dA in Abb. 3.5

Wärmestroms $\mathrm{d}\dot{Q}$ und des Entropieproduktionsstroms $\mathrm{d}\dot{S}_{\mathrm{irr}}$, der durch den Wärmedurchgang verursacht wird.

In der Lehre von der Wärmeübertragung, vgl. [3.6], setzt man für den Wärmestrom mit k als dem Wärmedurchgangskoeffizienten

$$\mathrm{d}\dot{Q} = k\,\mathrm{d}A\,(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}})\ . \tag{3.14}$$

Dabei bedeutet $\mathrm{d}A$ die Größe des Flächenelements der Trennwand, durch die $\mathrm{d}\dot{Q}$ übertragen wird. Für den durch den Wärmedurchgang hervorgerufenen Entropieproduktionsstrom findet man

$$\mathrm{d}\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \frac{T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{A}}\,T_{\mathrm{B}}}\,\mathrm{d}\dot{Q}\ , \tag{3.15}$$

eine zu Gl.(3.11) analoge Beziehung. Setzt man Gl.(3.14) in Gl.(3.15) ein, so folgt die Gl.(3.13) entsprechende Beziehung

$$\mathrm{d}\dot{S}_{\mathrm{irr}} = k\ \mathrm{d}A\,\frac{(T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}})^2}{T_{\mathrm{A}}\,T_{\mathrm{B}}}\ . \tag{3.16}$$

Die Herleitung von Gl.(3.15) bleibe dem Leser überlassen. Man wende dazu die in Abschnitt 3.1.7 hergeleitete Entropiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse auf den in Abb. 3.5 eingezeichneten schmalen Kontrollraum an.

Für den Entropieproduktionsstrom des Wärmedurchgangs gelten formal die gleichen Beziehungen, die wir für den Wärmeübergang zwischen zwei geschlossenen Systemen hergeleitet haben, und damit auch die gleichen Folgerungen: Große Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Fluidströmen verursachen einen großen Entropieproduktionsstrom; er ist bei gleicher Temperaturdifferenz umso größer, je niedriger das Temperaturniveau des Wärmedurchgangs liegt. Will man die Irreversibilität des Wärmedurchgangs klein halten, so muß man den Entropieproduktionsstrom begrenzen. Aus Gl.(3.15) folgt dann, daß man in der Kältetechnik kleinere Temperaturdifferenzen bei der Wärmeübertragung anstreben muß als etwa beim Bau von Feuerungen oder Heizkesseln, in denen Wärme bei hohen thermodynamischen Temperaturen übertragen wird. Kleine Temperaturdifferenzen haben aber nach Gl.(3.14) eine größere Fläche zur Folge, will man bei gleichbleibendem Wärmedurchgangskoeffizienten k einen gleich großen Wärmestrom übertragen. Das Vermeiden von Irreversibilitäten erfordert somit einen größeren Bauaufwand für den die Wärme übertragenden Apparat.

Die in Gl.(3.16) auftretenden Größen hängen nicht von der Zeit ab (stationärer Fließprozeß!), sondern ändern sich in Strömungsrichtung längs des Wärmeübertragers. Um den gesamten durch den Wärmeübergang verursachten Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ zu berechnen, hat man $\mathrm{d}\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ über alle Flächenelemente $\mathrm{d}A$ des Wärmeübertragers zu integrieren, wozu der Verlauf der Temperaturen T_{A} und T_{B} im ganzen Wärmeübertrager bekannt sein muß. Einfacher ist es, $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ aus einer Entropiebilanzgleichung für den stationär durchströmten Wärmeübertrager zu bestimmen, vgl. hierzu Abschnitt 3.1.7.

Beispiel 3.3. Der in den Beispielen 2.3 und 3.1 behandelte elektrische Leiter befinde sich in einer Umgebung (Atmosphäre, Luft), deren Temperatur $T_\mathrm{A} = 288\,\mathrm{K}$ sich trotz Aufnahme des vom Leiter abgegebenen Wärmestroms $|\dot{Q}| = P_\mathrm{el} = 111{,}7\,\mathrm{W}$ nicht ändert. Man berechne die Temperatur T des Leiters, wenn für den Wärmestrom

$$-\dot{Q} = |\dot{Q}| = k\,A\,(T - T_\mathrm{A}) \tag{3.17}$$

mit $k\,A = 0{,}198\,\mathrm{W/K}$ gilt. Man bestimme den von der Umgebung aufgenommenen Entropiestrom und den Entropiestrom $\dot{S}^\mathrm{W}_\mathrm{irr}$, der durch den irreversiblen Wärmeübergang vom Leiter zur Umgebung erzeugt wird.

Für die Temperatur des elektrischen Leiters erhalten wir aus Gl.(3.17)

$$T = T_\mathrm{A} + \frac{|\dot{Q}|}{k\,A} = T_\mathrm{A} + \frac{P_\mathrm{el}}{k\,A} = 852\,\mathrm{K}\,.$$

Der Leiter erscheint rot glühend, denn seine Temperatur liegt über dem sogenannten Draper-Punkt von 798 K, bei dem ein erwärmter Körper dem menschlichen Auge als dunkelrotes Objekt sichtbar wird.

Der von der Umgebung aufgenommene Entropiestrom ist der mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ bei der Umgebungstemperatur T_A ankommende Entropietransportstrom

$$\dot{S}^\mathrm{A}_\mathrm{Q} = \dot{S}_\mathrm{Q}(T_\mathrm{A}) = \frac{|\dot{Q}|}{T_\mathrm{A}} = \frac{P_\mathrm{el}}{T_\mathrm{A}} = \frac{111{,}7\,\mathrm{W}}{288\,\mathrm{K}} = 0{,}388\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}}\,.$$

Der vom Leiter bei der Temperatur $T > T_\mathrm{A}$ abgegebene Wärmestrom führt den kleineren Entropietransportstrom

$$|\dot{S}_\mathrm{Q}(T)| = \frac{|\dot{Q}|}{T} = \frac{111{,}7\,\mathrm{W}}{852\,\mathrm{K}} = 0{,}131\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}}$$

mit sich. Somit wird durch das irreversible Absinken des Wärmestroms $\dot{Q}$ von der Temperatur T des elektrischen Leiters auf die Temperatur T_A der Umgebung der Entropieproduktionsstrom

$$\dot{S}^\mathrm{W}_\mathrm{irr} = \dot{S}_\mathrm{Q}(T_\mathrm{A}) - |\dot{S}_\mathrm{Q}(T)| = |\dot{Q}|\left(\frac{1}{T_\mathrm{A}} - \frac{1}{T}\right) = 0{,}257\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}}$$

erzeugt. Auch der Entropietransportstrom $\dot{S}_\mathrm{Q}(T)$ ist durch einen irreversiblen Prozeß entstanden; er wurde durch die Dissipation von P_el im elektrischen Leiter erzeugt, vgl. Beispiel 3.1:

$$|\dot{S}_\mathrm{Q}(T)| = \frac{|\dot{Q}|}{T} = \frac{P_\mathrm{el}}{T} = \dot{S}^\mathrm{Dis}_\mathrm{irr}\,.$$

Abbildung 3.7 veranschaulicht diese Zusammenhänge.

Die Summe der beiden Entropieproduktionsströme $\dot{S}^\mathrm{Dis}_\mathrm{irr}$ und $\dot{S}^\mathrm{W}_\mathrm{irr}$ erfaßt die Irreversibilität des Gesamtprozesses, der aus der Dissipation der elektrischen Leistung (= Umwandlung von P_el in $\dot{Q}$ bei der Leitertemperatur T) und dem Übergang des Wärmestroms $\dot{Q}$ von T auf die niedrigere Umgebungstemperatur T_A besteht. Hierfür erhält man

$$\dot{S}_\mathrm{irr} := \dot{S}^\mathrm{Dis}_\mathrm{irr} + \dot{S}^\mathrm{W}_\mathrm{irr} = \frac{P_\mathrm{el}}{T} + |\dot{Q}|\left(\frac{1}{T_\mathrm{A}} - \frac{1}{T}\right) = \frac{P_\mathrm{el}}{T_\mathrm{A}} = \dot{S}^\mathrm{A}_\mathrm{Q}\,.$$

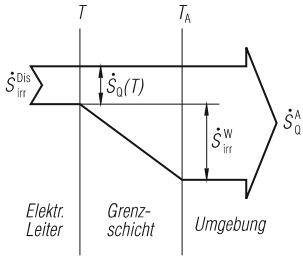


Abb. 3.7. Schema der von einem elektrischen Leiter ausgehenden Entropieströme

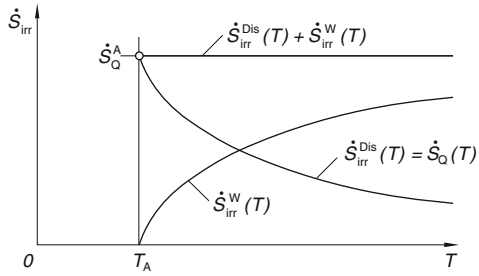


Abb. 3.8. Verlauf der Entropieproduktionsströme $\dot{S}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{Dis}}$ und $\dot{S}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{W}}$ als Funktionen der Temperatur T des elektrischen Leiters

Dieser Gesamt-Entropieproduktionsstrom hängt nicht von der Temperatur T des elektrischen Leiters ab. Geht der durch die Dissipation von P_{el} erzeugte Wärmestrom $\dot{Q}$ an eine Umgebung mit gegebener Temperatur T_{A} über, so ist es gleichgültig, bei welcher Temperatur T die elektrische Leistung dissipiert wird. Bei hoher Leitertemperatur T überwiegt der durch den irreversiblen Wärmeübergang erzeugte Entropiestrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{W}}$; bei niedriger Leitertemperatur ist $\dot{S}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{Dis}} > \dot{S}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{W}}$. Ihre Summe $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ bleibt jedoch gleich groß und stimmt mit dem Entropiestrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}^{\mathrm{A}}$ überein, den die Umgebung mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ aufnimmt, Abb. 3.8.

3.1.5 Die Umwandlung von Wärme in Nutzarbeit. Wärmekraftmaschinen

Eine stationär arbeitende Einrichtung, die kontinuierlich Energie als Wärme aufnimmt und mechanische Arbeit abgibt, heißt Wärmekraftmaschine. Man sagt auch, eine Wärmekraftmaschine bewirke die kontinuierliche Umwandlung von Wärme in Arbeit. Wärmekraftmaschinen sind beispielsweise in den Dampfkraftwerken verwirklicht. Hier geht Wärme von dem bei der Verbrennung entstehenden heißen Verbrennungsgas auf das Arbeitsmedium der Wärmekraftmaschine, den Wasserdampf, über. Die Arbeit wird als Wellenarbeit eines Turbinensatzes gewonnen, in dem der Wasserdampf unter Arbeitsabgabe expandiert. Das Arbeitsmedium einer Wärmekraftmaschine führt einen Kreisprozeß aus, bei dem es immer wieder die gleichen Zustände durchläuft, damit ein zeitlich stationäres Arbeiten der Wärmekraftmaschine ermöglicht wird. Auf diesen Kreisprozeß und die Vorgänge im Inneren der Wärmekraftmaschine gehen wir in Abschnitt 8.1.4 ein. Für die nun folgenden Betrachtungen brauchen wir diese Einzelheiten nicht zu kennen.

Eine Wärmekraftmaschine ist ein geschlossenes System, in dem ein zeitlich stationärer Prozeß abläuft. Wie wir in Abschnitt 3.1.3 nachgewiesen haben, verbietet es der 2. Hauptsatz, daß die zugeführte Wärme vollständig in Arbeit umgewandelt wird. Es muß stets ein Abwärmestrom vorhanden sein, der die zugeführte Entropie und die in der Wärmekraftmaschine erzeugte Entropie abführt. Wir legen daher den folgenden Betrachtungen das

geschlossene System von Abb. 3.9 zugrunde. Die Wärmekraftmaschine nimmt den Wärmestrom $\dot{Q}$ bei der Temperatur T auf und gibt neben der Wellenleistung P den Abwärmestrom $\dot{Q}_0$ bei der Temperatur T_0 ab. Alle diese Größen sind zeitlich konstant.

Aus dem 1. Hauptsatz erhalten wir die Leistungsbilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} = \dot{Q} + \dot{Q}_0 + P = 0 \,,$$

woraus sich die gewonnene Leistung zu

$$-P = \dot{Q} + \dot{Q}_0 = \dot{Q} - |\dot{Q}_0| \tag{3.18}$$

ergibt. Um den zugeführten Wärmestrom $\dot{Q}$ möglichst weitgehend in mechanische Leistung umzusetzen, sollte der Abwärmestrom (dem Betrag nach) so klein wie möglich sein. Dann nimmt der *thermische Wirkungsgrad*

$$\eta_{\mathrm{th}} := \frac{-P}{\dot{Q}} = 1 - \frac{|\dot{Q}_0|}{\dot{Q}}$$

der Wärmekraftmaschine seinen höchsten Wert an. Wie wir aus der Untersuchung des perpetuum mobile wissen, kann $\dot{Q}_0$ nicht gleich null sein; somit kann η_{th} den Wert eins nie erreichen.

Um den Abwärmestrom zu berechnen, wenden wir den 2. Hauptsatz an. Aus der Entropiebilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \dot{S}_{\mathrm{irr}} = 0$$

erhalten wir für den Abwärmestrom

$$\dot{Q}_0 = -T_0 \left(\frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\mathrm{irr}} \right) \,. \tag{3.19}$$

Die beiden Terme in der Klammer bedeuten den Entropietransportstrom, der den Wärmestrom $\dot{Q}$ begleitet, und den Entropieproduktionsstrom, der die

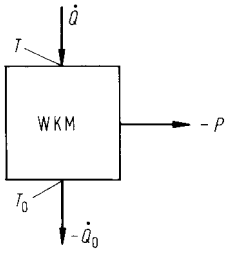


Abb. 3.9. Schema einer Wärmekraftmaschine (WKM) mit zu- und abgeführten Energieströmen

Irreversibilitäten innerhalb des geschlossenen Systems Wärmekraftmaschine kennzeichnet. Beide Terme sind positiv, $\dot{Q}_0$ ist negativ, also ein abzuführender Wärmestrom, dessen Betrag umso größer ausfällt, je „schlechter" die Wärmekraftmaschine arbeitet.

Wir setzen nun $\dot{Q}_0$ nach Gl.(3.19) in die Leistungsbilanzgleichung (3.18) des 1. Hauptsatzes ein und erhalten für die gewonnene Leistung

$$-P = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\dot{Q} - T_0\dot{S}_{\mathrm{irr}}$$

und für den thermischen Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine

$$\eta_{\mathrm{th}} = 1 - \frac{T_0}{T} - \frac{T_0\dot{S}_{\mathrm{irr}}}{\dot{Q}} \ .$$

Die Höchstwerte von $-P$ und η_{th} ergeben sich für eine reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine mit $\dot{S}_{\mathrm{irr}} = 0$, nämlich

$$-P_{\mathrm{max}} = -P_{\mathrm{rev}} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\dot{Q} \tag{3.20}$$

und

$$\eta_{\mathrm{th}}^{\mathrm{rev}} = \eta_{\mathrm{C}} = 1 - \frac{T_0}{T} \ .$$

Jede Irreversibilität ($\dot{S}_{\mathrm{irr}} > 0$) verringert ($-P$) und η_{th} gegenüber diesen Höchstwerten. Reversible Prozesse bilden also auch hier die obere Grenze für gewünschte Energieumwandlungen.

Den thermischen Wirkungsgrad $\eta_{\mathrm{th}}^{\mathrm{rev}}$ der reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine nennen wir zu Ehren von S. Carnot[1] den *Carnot-Faktor* η_{C}.

Tabelle 3.1. Werte des Carnot-Faktors $\eta_{\mathrm{C}} = 1 - T_{\mathrm{u}}/T$ für Celsius-Temperaturen t der Wärmeaufnahme und t_{u} der Umgebung

t_{u}	$t =$ 100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
0 °C	0,2680	0,4227	0,5234	0,5942	0,6467	0,6872	0,7455	0,7855	0,8146
20 °C	0,2144	0,3804	0,4885	0,5645	0,6208	0,6643	0,7268	0,7697	0,8010
40 °C	0,1608	0,3382	0,4536	0,5348	0,5950	0,6414	0,7082	0,7540	0,7874
60 °C	0,1072	0,2959	0,4187	0,5051	0,5691	0,6185	0,6896	0,7383	0,7739

[1] In seiner berühmten, auf S. 1 erwähnten Abhandlung aus dem Jahre 1824 hatte S. Carnot entdeckt, daß η_{C} nur von den Temperaturen der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe abhängt: „La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser: sa quantité est fixée uniquement par

Er hängt nicht vom Aufbau der Wärmekraftmaschine und vom verwendeten Arbeitsmedium ab, sondern ist eine universelle Funktion der thermodynamischen Temperaturen T und T_0 der Wärmeaufnahme bzw. der Wärmeabgabe; er hängt nur vom Temperaturverhältnis T_0/T ab, was wir in der Bezeichnung

$$\eta_{\mathrm{C}} = \eta_{\mathrm{C}}(T_0/T) := 1 - \frac{T_0}{T}$$

festhalten. Wie Gl.(3.20) zeigt, bewertet der Carnot-Faktor den Wärmestrom $\dot{Q}$ hinsichtlich seiner Umwandelbarkeit in mechanische Leistung. Nur der Anteil $\eta_{\mathrm{C}}\dot{Q}$ ist *bestenfalls* umwandelbar. Dies folgt aus einem Naturgesetz, dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, und gilt unabhängig vom Stand der Technik. Der Carnot-Faktor ist umso größer, je höher die Temperatur T der Wärmeaufnahme und je niedriger die Temperatur T_0 ist, bei welcher der Abwärmestrom abgegeben wird. Diese Temperatur hat unter irdischen Verhältnissen eine untere Grenze, die Umgebungstemperatur T_{u}, denn es muß ja ein System vorhanden sein, welches den Abwärmestrom aufnimmt. Dies ist aber die Umgebung, also die Atmosphäre oder das Kühlwasser aus Meeren, Seen und Flüssen. Die Bedingung $T_0 \geqq T_{\mathrm{u}}$ beschneidet den Carnot-Faktor erheblich, wie man aus Tabelle 3.1 erkennt. Die thermodynamische Temperatur T der Wärmeaufnahme sollte möglichst hoch liegen, sie wird durch die vorhandene Wärmequelle (z. B. ein Verbrennungsgas), die mit steigender Temperatur abnehmende Festigkeit der Werkstoffe und durch die Prozeßführung bestimmt. Hierauf kommen wir in den Abschnitten 8.1.3 und 8.2 zurück.

In der Regel wird der zugeführte Wärmestrom nicht bei einer einzigen Temperatur T aufgenommen, sondern in einem Temperaturintervall. Zwischen T_1 und T_2 soll die Wärmekraftmaschine den Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$ aufnehmen. Der damit verbundene Entropietransportstrom ergibt sich zu

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} = \frac{\dot{Q}_{12}}{T_{\mathrm{m}}} \,.$$

Die zweite Gleichung definiert die *thermodynamische Mitteltemperatur*

$$T_{\mathrm{m}} := \dot{Q}_{12}/\dot{S}_{Q_{12}}$$

der Wärmeaufnahme bei gleitender Temperatur. Als Quotient aus dem Wärmestrom und dem insgesamt aufgenommenen Entropietransportstrom kennzeichnet T_{m} den „Entropiegehalt“ des aufgenommenen Wärmestroms. Bei hohem T_{m} ist der Entropietransportstrom klein; damit muß die Wärmekraftmaschine auch weniger Entropie mit der Abwärme abtransportieren. Ho-

les températures des corps entre lesquels se fait, en dernier résultat, le transport du calorique.“ Es gelang ihm jedoch nicht herauszufinden, in welcher Weise η_{C} von T und T_0 abhängt. Diesen Zusammenhang hat erstmals W.J. Rankine [3.7] 1851 gefunden.

he thermodynamische Mitteltemperaturen sind für einen günstigen Betrieb der Wärmekraftmaschine erwünscht, denn dadurch vergrößert sich der Anteil von $\dot{Q}_{12}$, der als mechanische Leistung gewonnen werden kann, während sich zugleich der Abwärmestrom verringert.

Ersetzt man in den Gleichungen für die gewonnene Nutzleistung und den thermischen Wirkungsgrad T durch T_m, so gelten diese Beziehungen auch für die Wärmeaufnahme bei gleitender Temperatur. Maßgebend ist der mit T_m gebildete Carnot-Faktor

$$\eta_\mathrm{C}(T_0/T_\mathrm{m}) := 1 - \frac{T_0}{T_\mathrm{m}} = \frac{T_\mathrm{m} - T_0}{T_\mathrm{m}} \ .$$

Zur Berechnung von T_m muß jedoch bekannt sein, wie sich der gesamte Wärmestrom auf das Temperaturintervall (T_1, T_2) verteilt, wie also $\mathrm{d}\dot{Q}$ mit T zusammenhängt. Hierauf gehen wir in Beispiel 3.6 ein.

Beispiel 3.4. Eine Wärmekraftmaschine gibt die Nutzleistung $P = -100\,\mathrm{MW}$ und den Wärmestrom $\dot{Q}_0 = -180\,\mathrm{MW}$ bei der Temperatur $T_0 = 300\,\mathrm{K}$ ab. Der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_\mathrm{irr}$ der Wärmekraftmaschine sei ebenso groß wie der Entropietransportstrom $\dot{S}_\mathrm{Q}$, den sie mit dem zugeführten Wärmestrom $\dot{Q}$ aufnimmt. Man bestimme den thermischen Wirkungsgrad η_th sowie seinen Höchstwert bei in beiden Fällen gleichen Temperaturen der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe.

Aus der Leistungsbilanzgleichung des 1. Hauptsatzes erhält man den aufgenommenen Wärmestrom

$$\dot{Q} = -\dot{Q}_0 - P = 180\,\mathrm{MW} + 100\,\mathrm{MW} = 280\,\mathrm{MW}$$

und damit den thermischen Wirkungsgrad

$$\eta_\mathrm{th} = \frac{-P}{\dot{Q}} = \frac{100\,\mathrm{MW}}{280\,\mathrm{MW}} = 0{,}357 \ .$$

Der Höchstwert des thermischen Wirkungsgrads ergibt sich für die reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine zu

$$\eta_\mathrm{th}^\mathrm{rev} = \eta_\mathrm{C} = 1 - T_0/T \ .$$

Um die noch unbekannte Temperatur T der Wärmeaufnahme zu bestimmen, gehen wir von $T = \dot{Q}/\dot{S}_\mathrm{Q}$ aus. Den Entropietransportstrom $\dot{S}_\mathrm{Q}$ erhalten wir aus dem Abwärmestrom

$$|\dot{Q}_0| = T_0(\dot{S}_\mathrm{Q} + \dot{S}_\mathrm{irr}) = 2\ T_0\,\dot{S}_\mathrm{Q} \ ,$$

weil in diesem Beispiel $\dot{S}_\mathrm{irr} = \dot{S}_\mathrm{Q}$ sein soll, zu $\dot{S}_\mathrm{Q} = |\dot{Q}_0|/2\,T_0 = 0{,}300\,\mathrm{MW/K}$. Damit wird

$$T = \dot{Q}/\dot{S}_\mathrm{Q} = 280\,\mathrm{MW}/0{,}300\,(\mathrm{MW/K}) = 933\,\mathrm{K} \ ,$$

und der Carnot-Faktor ergibt sich zu $\eta_\mathrm{C} = 0{,}679$.

Würde die Wärmekraftmaschine reversibel arbeiten, so könnte sie diesen thermischen Wirkungsgrad erreichen. Bei unverändertem Wärmestrom $\dot{Q}$ stiege die Nutzleistung auf

$$-P_\mathrm{rev} = \eta_\mathrm{C}\,\dot{Q} = 0{,}679 \cdot 280\,\mathrm{MW} = 190\,\mathrm{MW} \ ,$$

und der Abwärmestrom wäre nur noch $\dot{Q}_0^{\mathrm{rev}} = -90\,\mathrm{MW}$, also halb so groß wie bei der irreversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine. Der durch Entropieerzeugung bewirkte Teil $T_0\dot{S}_{\mathrm{Q}} = 90\,\mathrm{MW}$ des Abwärmestroms mindert die Nutzleistung der irreversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine gegenüber dem reversiblen Idealfall:

$$(-P) = (-P_{\mathrm{rev}}) - T_0\dot{S}_{\mathrm{irr}} = (190 - 90)\,\mathrm{MW} = 100\,\mathrm{MW}\ .$$

3.1.6 Die Entropiebilanzgleichung für einen Kontrollraum

Die in Abschnitt 3.1.3 aufgestellte und bereits mehrfach angewandte Entropiebilanzgleichung gilt für ein geschlossenes System. Wir erweitern sie nun auf offene Systeme (Kontrollräume), berücksichtigen also auch den Entropietransport, den ein Materietransport über die Systemgrenze bewirkt. Hierzu betrachten wir den in Abb. 3.10 dargestellten Kontrollraum. Während des Zeitintervalls $\Delta\tau$, das zwischen den Abb. 3.10 a und 3.10 b verstreicht, strömt Materie mit der Masse Δm_{e} in den Kontrollraum hinein. Die Zeit $\Delta\tau$ sei so klein gewählt, daß wir das eintretende Fluidelement als Phase behandeln können.

Wir definieren zunächst ein *geschlossenes* System: Es besteht aus der Materie, die sich zur Zeit τ innerhalb der Grenzen des Kontrollraums befindet, und aus dem Fluidelement mit der Masse Δm_{e} gerade vor dem Eintrittsquerschnitt e, Abb. 3.10 a. Zur Zeit $\tau + \Delta\tau$, vgl. Abb. 3.10 b, hat das Fluidelement den Eintrittsquerschnitt gerade überschritten und ist im Kontrollraum verschwunden. Die Entropie S_{GS} des geschlossenen Systems setzt sich zur Zeit τ aus der Entropie $S(\tau)$ der im Kontrollraum befindlichen Materie und der Entropie $s_{\mathrm{e}}\Delta m_{\mathrm{e}}$ des Fluidelements zusammen, dessen spezifische Entropie mit s_{e} bezeichnet wird:

$$S_{\mathrm{GS}}(\tau) = S(\tau) + s_{\mathrm{e}}(\tau)\Delta m_{\mathrm{e}}\ .$$

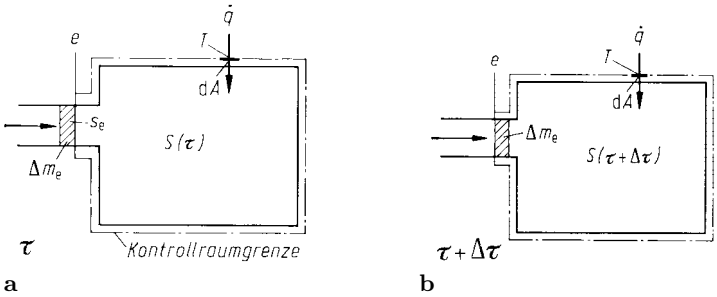


Abb.3.10 a,b. Zur Herleitung der Entropiebilanzgleichung für einen Kontrollraum. Das gedachte geschlossene System besteht **a** zur Zeit τ aus dem Kontrollraum und dem Fluidelement mit der Masse Δm_{e}; **b** zur Zeit $\tau + \Delta\tau$ umfaßt das geschlossene System nur den Kontrollraum

Zur Zeit $\tau + \Delta\tau$ gilt einfach

$$S_{\mathrm{GS}}(\tau + \Delta\tau) = S(\tau + \Delta\tau) \ ,$$

weil jetzt geschlossenes System und Kontrollraum übereinstimmen. Für die Ableitung $\mathrm{d}S_{\mathrm{GS}}/\mathrm{d}\tau$, die in der Entropiebilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{GS}}}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau)$$

des geschlossenen Systems auftritt, erhalten wir nun

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{GS}}}{\mathrm{d}\tau} &= \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{S_{\mathrm{GS}}(\tau + \Delta\tau) - S_{\mathrm{GS}}(\tau)}{\Delta\tau} \\ &= \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{S(\tau + \Delta\tau) - S(\tau)}{\Delta\tau} - s_{\mathrm{e}} \lim_{\Delta\tau\to 0} \frac{\Delta m_{\mathrm{e}}}{\Delta\tau} \ .\end{aligned}$$

Dies ergibt für die zeitliche Änderung der Entropie *des Kontrollraums*

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = s_{\mathrm{e}}(\tau)\, \dot{m}_{\mathrm{e}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \ , \tag{3.21}$$

wobei $\dot{m}_{\mathrm{e}}(\tau)$ den Massenstrom und $s_{\mathrm{e}}(\tau)$ die spezifische Entropie des Fluids im Eintrittsquerschnitt bedeuten; beide Größen hängen von der Zeit τ ab. Wie Gl.(3.21) zeigt, ändert sich die Entropie S des Kontrollraums durch den Entropietransport mit dem einströmenden Fluid, durch den Entropietransport mit Wärme und durch die Entropieproduktion im Inneren des Kontrollraums.

Die Entropiebilanzgleichung (3.21) läßt sich leicht auf den Fall mehrerer ein- und austretender Fluidströme verallgemeinern. Jeder Fluidstrom i führt einen Entropiestrom mit sich, der durch $\dot{m}_{\mathrm{i}} s_{\mathrm{i}}$ gegeben ist. Dabei sind eintretende Entropieströme positiv, austretende negativ zu rechnen. Damit ergibt sich die Entropiebilanzgleichung für einen instationären Prozeß in einem Kontrollraum, der von mehreren Fluidströmen durchströmt wird, zu

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \sum_{\mathrm{ein}} \dot{m}_{\mathrm{e}}(\tau)\, s_{\mathrm{e}}(\tau) - \sum_{\mathrm{aus}} \dot{m}_{\mathrm{a}}(\tau)\, s_{\mathrm{a}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \ . \tag{3.22}$$

Sie unterscheidet sich von der Entropiebilanz eines geschlossenen Systems durch die beiden Summen. Diese ergeben den Überschuß der mit Materie einströmenden Entropie über die mit Materie abströmende Entropie. Alle in der Bilanzgleichung auftretenden Größen hängen von der Zeit ab. Der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \geq 0$ umfaßt die gesamte Entropie, die innerhalb der Kontrollraumgrenzen erzeugt wird, wobei das Gleichheitszeichen nur für den reversiblen Prozeß gilt.

Für ein adiabates offenes System ($\dot{S}_{\mathrm{Q}} \equiv 0$) gilt nicht immer $\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau \geqq 0$. Solange nämlich mehr Entropie mit Materie abströmt als Entropie erzeugt wird und mit Materie zuströmt, kann die Entropie des adiabaten Kontroll-

raums abnehmen. Die auf geschlossene adiabate Systeme zutreffende Aussage $\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau \geqq 0$ kann, aber muß nicht für offene Systeme (Kontrollräume) gelten.

In der Entropiebilanzgleichung (3.22) bedeutet $\dot{S}_\mathrm{Q}$ den Entropietransportstrom, der die Wärmeströme begleitet, die die Grenze des Kontrollraums überqueren. Betrachten wir ein Flächenelement $\mathrm{d}A$ der Kontrollraumgrenze, Abb. 3.10! Der hier übertragene Wärmestrom, bezogen auf die Fläche, also die Wärmestromdichte, sei $\dot{q}(A,\tau)$, vgl. Abschnitt 2.3.2. Dann wird über dieses Flächenelement die Entropie

$$\frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} = \frac{\dot{q}(A,\tau)}{T}\,\mathrm{d}A$$

transportiert, wobei $T = T(A,\tau)$ die thermodynamische Temperatur an dieser Stelle ist. Sie kann ebenso wie $\dot{q}$ über die ganze Oberfläche des Kontrollraums variieren. Der gesamte durch Wärmeübertragung verursachte Entropietransportstrom wird dann

$$\dot{S}_\mathrm{Q}(\tau) = \int\limits_{(A)} \frac{\dot{q}}{T}\,\mathrm{d}A\ , \tag{3.23}$$

wobei das Flächenintegral über die ganze Kontrollraumgrenze zu erstrecken ist. Wird Wärme nur an bestimmten Stellen der Kontrollraumgrenze übertragen, wo die Temperatur T_i herrscht, so erhält man für den Entropietransportstrom

$$\dot{S}_\mathrm{Q}(\tau) = \sum_\mathrm{i} \frac{\dot{Q}_\mathrm{i}}{T_\mathrm{i}}\ . \tag{3.24}$$

Jeder Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{i}$ und die zugehörige Temperatur T_i hängen von der Zeit ab, denn wir betrachten einen instationären Prozeß.

Beispiel 3.5. Ein Behälter mit starren Wänden und dem Innenvolumen V ist vollständig evakuiert. Durch ein kleines Leck strömt langsam Luft aus der Umgebung in den Behälter, bis dieser ganz mit Luft gefüllt ist. Man berechne die durch diesen Prozeß erzeugte Entropie S_{12}^irr.

Wir grenzen einen Kontrollraum um das Innere des Behälters ab. Zu Beginn des instationären Prozesses (Zeit τ_1) ist der Behälter leer. Am Ende des Prozesses (Zeit τ_2) ist er mit Luft gefüllt, die den Druck p_u und die Temperatur T_u der Umgebung hat. Da der Füllvorgang langsam verläuft, nehmen wir an, daß die Luft im Behälter stets die Umgebungstemperatur T_u annimmt.

Zur Berechnung der erzeugten Entropie integrieren wir die Entropiebilanzgleichung (3.21) und beachten dabei, daß die spezifische Entropie der einströmenden Luft zeitlich konstant ist und den Wert $s_\mathrm{e} = s(T_\mathrm{u},\, p_\mathrm{u}) = s_\mathrm{u}$ hat:

$$S(\tau_2) - S(\tau_1) = m_\mathrm{e12}\, s_\mathrm{u} + \int\limits_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{S}_\mathrm{Q}(\tau)\,\mathrm{d}\tau + S_{12}^\mathrm{irr}\ .$$

Hierin bedeutet m_e12 die Masse der Luft, die zwischen τ_1 und τ_2 in den Behälter einströmt. Für die Entropie der Luft im Behälter gilt $S(\tau_1) = 0$ und

$$S(\tau_2) = m_2\, s(T_\mathrm{u}, p_\mathrm{u}) = m_\mathrm{e12}\, s_\mathrm{u}\ .$$

Damit erhalten wir für die erzeugte Entropie

$$S_{12}^{\mathrm{irr}} = -\int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = -\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} = -\frac{Q_{12}}{T_{\mathrm{u}}} \ .$$

Da $S_{12}^{\mathrm{irr}} > 0$ ist, gilt $Q_{12} < 0$: Wärme geht vom Behälterinhalt an die Umgebung über, wodurch die Temperatur im Behälter konstant gehalten wird. Die bei dem irreversiblen Füllprozeß im Behälter erzeugte Entropie wird mit der Wärme Q_{12} an die Umgebung abgegeben, während die mit der Luft eingeströmte Entropie am Ende des Prozesses im Behälter gespeichert ist.

Um die Wärme Q_{12} zu bestimmten, wenden wir den 1. Hauptsatz an. Aus Gl.(2.29) von Abschnitt 2.3.3 erhalten wir unter Vernachlässigung der kinetischen und potentiellen Energie

$$Q_{12} = U_2 - U_1 - m_{\mathrm{e}12}\, h_{\mathrm{u}} \ .$$

Hierin ist $U_1 = 0$ und

$$U_2 = U(\tau_2) = m_2\, u(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) = m_{\mathrm{e}12}\, u_{\mathrm{u}} \ .$$

Wir behandeln die Luft als ideales Gas. Dann erhalten wir für ihre spezifische Enthalpie $h_{\mathrm{u}} = u_{\mathrm{u}} + R\,T_{\mathrm{u}}$, und es ergibt sich

$$Q_{12} = m_{\mathrm{e}12}\,[u_{\mathrm{u}} - (u_{\mathrm{u}} + R\,T_{\mathrm{u}})] = -m_{\mathrm{e}12}\,R\,T_{\mathrm{u}} = -m_2\,R\,T_{\mathrm{u}}$$

für die Wärme. Schließlich erhalten wir die beim isothermen Einströmen der Luft erzeugte Entropie zu

$$S_{12}^{\mathrm{irr}} = -\frac{Q_{12}}{T_{\mathrm{u}}} = m_{\mathrm{e}12}\,R = m_2\,R \ .$$

Sie ist der Masse der eingeströmten Luft proportional und stets positiv. Das Einströmen der Luft in den evakuierten Behälter ist ein irreversibler Prozeß, was unsere Erfahrung bestätigt.

3.1.7 Die Entropiebilanzgleichung für stationäre Fließprozesse

Die im letzten Abschnitt hergeleitete Entropiebilanzgleichung (3.22) für einen instationären Prozeß in einem offenen System (Kontrollraum) enthält den Sonderfall des stationären Fließprozesses. Nun sind alle Größen unabhängig von der Zeit; es gilt $\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau = 0$, und aus Gl.(3.22) folgt

$$\sum_{\mathrm{aus}} \dot{m}_{\mathrm{a}}\, s_{\mathrm{a}} = \sum_{\mathrm{ein}} \dot{m}_{\mathrm{e}}\, s_{\mathrm{e}} + \dot{S}_{\mathrm{Q}} + \dot{S}_{\mathrm{irr}} \tag{3.25}$$

als Entropiebilanzgleichung des stationären Fließprozesses. Der Entropietransportstrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}$ ist durch Gl.(3.23) bzw. (3.24) gegeben, wobei jedoch alle dort auftretenden Größen (zeitlich) konstant sind. Die Entropiebilanzgleichung (3.25) sagt aus: Die mit Materie aus dem Kontrollraum abfließende

Entropie ergibt sich als Summe der Entropien, die mit eintretender Materie zufließen, mit Wärme über die Kontrollraumgrenze transportiert und durch Irreversibilitäten im Kontrollraum erzeugt werden.

Für einen *adiabaten Kontrollraum* ist $\dot{S}_\mathrm{Q} \equiv 0$. Aus Gl.(3.25) erhalten wir den Entropieproduktionsstrom zu

$$\dot{S}_\mathrm{irr} = \left[\sum_\mathrm{aus} \dot{m}_\mathrm{a}\, s_\mathrm{a} - \sum_\mathrm{ein} \dot{m}_\mathrm{e}\, s_\mathrm{e}\right]_\mathrm{ad} \geqq 0 \; .$$

Die Entropieerzeugung bewirkt den Überschuß der mit den austretenden Stoffströmen abfließenden Entropie über die einströmende Entropie. Diese Bilanzgleichung dient zur Berechnung des Entropieproduktionsstroms aus Zustandsgrößen, die an der Grenze des adiabaten Kontrollraums bestimmbar sind; sie hat daher erhebliche praktische Bedeutung.

Fließt nur ein Fluidstrom durch den Kontrollraum, $\dot{m}_\mathrm{e} = \dot{m}_\mathrm{a} = \dot{m}$, so folgt aus Gl.(3.25)

$$\dot{m}\,(s_2 - s_1) = \dot{S}_\mathrm{Q} + \dot{S}_\mathrm{irr} \; ,$$

wenn man, wie meistens üblich, den Eintrittsquerschnitt mit 1 und den Austrittsquerschnitt mit 2 bezeichnet. Ist der Kontrollraum *adiabat*, so ergibt sich mit $\dot{S}_\mathrm{Q} = 0$

$$(s_2 - s_1)_\mathrm{ad} = \dot{S}_\mathrm{irr}/\dot{m} = s_\mathrm{irr} \geq 0 \; .$$

Strömt ein Fluid stationär durch einen adiabaten Kontrollraum, so kann seine spezifische Entropie nicht abnehmen. Sie nimmt zu, wenn der stationäre Fließprozeß irreversibel ist. Im Grenzfall des reversiblen adiabaten Prozesses bleibt die spezifische Entropie zwischen Eintritts- und Austrittsquerschnitt konstant, das Fluid erfährt eine isentrope Zustandsänderung.

Wir betrachten nun ein Fluid, das einen kanalartigen Kontrollraum stationär durchströmt, und suchen einen Zusammenhang zwischen der Zustandsänderung des Fluids und der erzeugten Entropie. Zur Aufstellung der Entropiebilanz mitteln wir die Zustandsgrößen des Fluids über den Kanalquerschnitt. Wir behandeln das Fluid in jedem Querschnitt als eine sehr dünne Phase, deren Zustandsgrößen die Querschnittsmittelwerte sind. Diese ändern sich nur in Strömungsrichtung. Für den in Abb. 3.11 abgegrenzten,

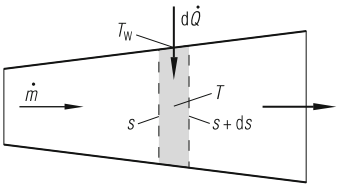


Abb. 3.11. Kontrollraum in einem stationär strömenden Fluid

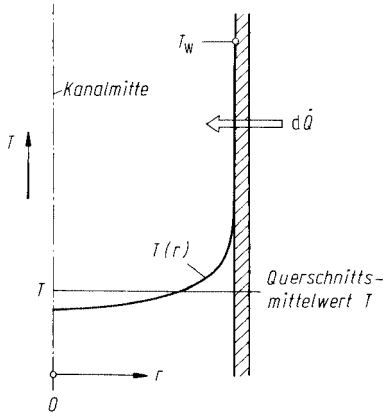


Abb. 3.12. Temperaturprofil $T = T(r)$ eines Fluids in einem Kanalquerschnitt bei Wärmezufuhr über die Kanalwand

sehr dünnen Kontrollraum gilt dann die Entropiebilanzgleichung

$$\dot{m}\,(s + \mathrm{d}s) - \dot{m}\,s = \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T_\mathrm{W}} + \mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}\ . \tag{3.26}$$

Hierin bedeutet $\mathrm{d}\dot{Q}$ den Wärmestrom, der bei der Wandtemperatur T_W in den schmalen Kontrollraum übergeht. Der Entropieproduktionsstrom $\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}$ enthält zwei Beiträge: die Entropieerzeugung durch den Wärmeübergang zwischen der Wandtemperatur T_W und dem Querschnittsmittelwert T der Fluidtemperatur sowie die Entropieerzeugung durch Reibung im strömenden Fluid. Wir setzen daher

$$\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr} = \mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}^\mathrm{W} + \mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}^\mathrm{R}\ . \tag{3.27}$$

In Abb. 3.12 ist das Temperaturprofil im Kanalquerschnitt dargestellt. Der durch den irreversiblen Wärmeübergang in der wandnahen Temperaturgrenzschicht verursachte Entropieproduktionsstrom ergibt sich zu

$$\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}^\mathrm{W} = \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} - \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T_\mathrm{W}}\ ;$$

denn das Fluid empfängt den Entropietransportstrom $\mathrm{d}\dot{Q}/T$, der um $\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}^\mathrm{W}$ größer ist als der Entropietransportstrom $\mathrm{d}\dot{Q}/T_\mathrm{W}$, der von der Wand in die Grenzschicht fließt, vgl. Abb. 3.12.

Wir setzen $\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}^\mathrm{W}$ in Gl.(3.27) und dies in die Entropiebilanzgleichung (3.26) ein und erhalten

$$\dot{m}\,\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} + \mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr}^\mathrm{R}\ , \tag{3.28}$$

weil sich der Entropietransportstrom mit der unbekannten Wandtemperatur T_W weghebt. Der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung bedeutet den Entropiestrom, der im Fluidkern ankommt; er besteht aus „ech-

ter“ transportierter Entropie, die über die Kanalwand in den Kontrollraum einfließt, und aus der in der Grenzschicht des Fluids erzeugten Entropie. Der zweite Term $\mathrm{d}\dot{S}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}}$ bedeutet die im Fluid durch Reibung produzierte Entropie; sie wird durch die Dissipation von kinetischer Energie in innere Energie des Fluids erzeugt. Durch Integration von Gl.(3.28) zwischen zwei Kanalquerschnitten erhält man

$$\dot{m}\,(s_2 - s_1) = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} + \dot{S}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} \tag{3.29}$$

als Entropiebilanzgleichung für den Kontrollraum zwischen den beiden Kanalquerschnitten 1 und 2. Hierbei bezeichnet $\dot{S}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}$ den in diesem Kanalabschnitt durch Reibung insgesamt verursachten Entropieproduktionsstrom.

Wir führen in die Entropiebilanzgleichung (3.28) die spezifischen Größen

$$\mathrm{d}q := \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{\dot{m}} \quad \text{und} \quad \mathrm{d}s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}} = \frac{\mathrm{d}\dot{S}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}}}{\dot{m}}\ .$$

ein und erhalten

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}q}{T} + \mathrm{d}s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}}\ . \tag{3.30}$$

Ebenso ergibt sich aus Gl.(3.29)

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T} + s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}\ , \tag{3.31}$$

wobei $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} := \dot{S}^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}/\dot{m}$ ist. Diese Gleichungen verknüpfen die Änderung der spezifischen Entropie des strömenden Fluids mit den Querschnittsmittelwerten seiner Temperatur, der massebezogenen Wärme $\mathrm{d}q$ und der im Querschnitt durch Reibung (Dissipation) erzeugten Entropie. Um das in Gl.(3.31) auftretende Integral zu berechnen, muß man den Verlauf der zu- oder abgeführten Wärme und der Fluidtemperatur in Strömungsrichtung kennen. Die beiden Gl.(3.30) und (3.31) bedeuten anschaulich: Wärmezufuhr ($\mathrm{d}q > 0$) und Reibung vergrößern die Entropie des strömenden Fluids.

Beispiel 3.6. Man berechne die in Abschnitt 3.1.5 eingeführte thermodynamische Mitteltemperatur T_{m} für ein stationär strömendes Fluid, das sich durch die Aufnahme des Wärmestroms $\dot{Q}_{12}$ von T_1 auf T_2 erwärmt.

Die thermodynamische Mitteltemperatur T_{m} wurde in Abschnitt 3.1.5 durch

$$T_{\mathrm{m}} := \dot{Q}_{12}/\dot{S}_{\mathrm{Q}12}$$

definiert, wobei $\dot{S}_{\mathrm{Q}12}$ den Entropietransportstrom bedeutet, den das strömende Fluid mit dem Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$ aufnimmt. Dieser Entropiestrom besteht aus der Entropie, die mit $\dot{Q}_{12}$ in die Grenzschicht des Fluids transportiert wird, und aus der in der Grenzschicht erzeugten Entropie. Mit T als dem sich von T_1 auf T_2 ändernden

Querschnittsmittelwert der Fluidtemperatur erhält man

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}12} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} = \dot{m} \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T}$$

und nach Gl.(3.31)

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}12} = \dot{m} \left(s_2 - s_1 - s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} \right) .$$

Für den Wärmestrom ergibt sich aus der Leistungsbilanzgleichung des 1. Hauptsatzes mit $P_{12} = 0$ (Strömungsprozeß)

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m} \left[h_2 - h_1 + \frac{1}{2} \left(c_2^2 - c_1^2 \right) + g \left(z_2 - z_1 \right) \right] .$$

Man erhält dann

$$T_{\mathrm{m}} = \frac{h_2 - h_1 + \frac{1}{2} \left(c_2^2 - c_1^2 \right) + g \left(z_2 - z_1 \right)}{s_2 - s_1 - s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}} . \tag{3.32}$$

In der Regel können die Änderungen der kinetischen und potentiellen Energie gegenüber der Enthalpieänderung vernachlässigt werden. Die spezifische Entropieproduktion $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}$ ist meistens sehr viel kleiner als die Entropieänderung $s_2 - s_1$. Deswegen vernachlässigt man $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}$ in Gl.(3.32); man nimmt also reibungsfreie Strömung als eine meistens brauchbare Näherung an. Wie wir in Abschnitt 6.2.1 zeigen, verläuft dann die Zustandsänderung des strömenden Fluids isobar ($p = \mathrm{const}$). Unter diesen vereinfachenden Annahmen erhalten wir für die thermodynamische Mitteltemperatur

$$T_{\mathrm{m}} = (h_2 - h_1)/(s_2 - s_1) ; \tag{3.33}$$

sie hängt nur von Zustandsgrößen zu Beginn und Ende der Wärmeaufnahme ab. Da $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} \geq 0$ ist, erhält man aus Gl.(3.33) eine etwas zu kleine thermodynamische Mitteltemperatur der Wärme*aufnahme* und einen etwas zu hohen Wert von T_{m}, wenn das Fluid den Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$ abgibt.

Nimmt man außer reibungsfreier Strömung an, das Fluid habe im Temperaturintervall (T_1, T_2) eine *konstante spezifische Wärmekapazität* c_{p}, so gilt

$$h_2 - h_1 = c_{\mathrm{p}} \left(T_2 - T_1 \right)$$

und, wie wir in den Abschnitten 3.2.2 und 4.4.1 zeigen werden,

$$s_2 - s_1 = c_{\mathrm{p}} \ln(T_2/T_1) .$$

Die thermodynamische Mitteltemperatur ergibt sich unter diesen einschränkenden Voraussetzungen zu

$$T_{\mathrm{m}} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2/T_1)} .$$

Sie ist der logarithmische Mittelwert aus den Temperaturen T_1 und T_2, der stets etwas kleiner als der arithmetische Mittelwert $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ ist.

3.2 Die Entropie als Zustandsgröße

In den Abschnitten 3.1.3 bis 3.1.7 haben wir Entropiebilanzen aufgestellt und wichtige Anwendungen des 2. Hauptsatzes erörtert, ohne auf die Berechnung der Entropie als Zustandsgröße eines Systems einzugehen. Dieser Aufgabe wenden wir uns nun zu und behandeln dann weitere damit zusammenhängende Themen, nämlich die Messung thermodynamischer Temperaturen, das T,s-Diagramm, die Fundamentalgleichung, aus der alle thermodynamischen Eigenschaften einer fluiden Phase berechnet werden können, und schließlich die charakteristischen Funktionen, mit denen sich die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts formulieren lassen.

3.2.1 Die Entropie reiner Stoffe

Durch Integration des Entropiedifferentials $\mathrm{d}S$ zwischen einem Bezugszustand und einem beliebigen Zustand eines reinen Stoffes erhält man die Entropiedifferenz $S - S_0$ zwischen diesen Zuständen. Hierzu hat man das aus der Entropiebilanzgleichung (3.6) folgende Differential

$$\mathrm{d}S = \left(\dot{S}_\mathrm{Q} + \dot{S}_\mathrm{irr}\right) \mathrm{d}\tau$$

entlang eines Weges zu integrieren, der die beiden Zustände verbindet. Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, hängt die gesuchte Entropiedifferenz nicht von der Wahl des Integrationswegs ab. Um $\mathrm{d}S$ durch Zustandsgrößen des Systems auszudrücken, nehmen wir das System als *Phase eines reinen Stoffes* an. Da eine Phase nur reversible Prozesse ausführen kann, vgl. Abschnitt 1.3.2, wird $\dot{S}_\mathrm{irr} = 0$, und es gilt nach Gl.(3.7) in Abschnitt 3.1.3

$$\dot{S}_\mathrm{Q} = \dot{Q}_\mathrm{rev}/T$$

mit T als der thermodynamischen Temperatur der Phase. Für den Wärmestrom folgt aus dem 1. Hauptsatz

$$\dot{Q}_\mathrm{rev} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} - P_\mathrm{rev} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} + p\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau}\ ,$$

weil eine fluide Phase Arbeit nur als Volumenänderungsarbeit aufnehmen oder abgeben kann, vgl. Abschnitt 2.3.1. Das Differential der Entropie wird damit

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V\ .$$

Wir beziehen $\mathrm{d}S$ auf die Masse m der Phase und erhalten das Differential

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}u + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v \tag{3.34}$$

ihrer spezifischen Entropie s.

Das Entropiedifferential einer Phase eines reinen Stoffes enthält nur meßbare Zustandsgrößen. Daß auch die thermodynamische Temperatur T gemessen werden kann, weisen wir im nächsten Abschnitt nach. Durch Integration von $\mathrm{d}s$ erhält man die spezifische Entropie bis auf eine Integrationskonstante, die Entropie s_0 im Bezugszustand, als Funktion der spezifischen inneren Energie u und des spezifischen Volumens v:

$$s = s(u, v) \; .$$

Dieser Zusammenhang zwischen der spezifischen Entropie s, einer kalorischen Zustandsgröße (u) und einer thermischen Zustandsgröße (v) ist eine Zustandsgleichung besonderer Art, die M. Planck [3.8] als *kanonische Zustandsgleichung* bezeichnete. J.W. Gibbs [3.9] nannte jeden Zusammenhang zwischen den Variablen s, u und v eine *Fundamentalgleichung* der Phase; wir kommen hierauf in Abschnitt 3.2.4 zurück.

Aus der Definitionsgleichung $h := u + p\,v$ der spezifischen Enthalpie folgt für ihr Differential

$$\mathrm{d}h = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}p$$

und damit aus Gl.(3.34)

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}h - \frac{v}{T}\,\mathrm{d}p \; . \tag{3.35}$$

Integration dieser Gleichung ergibt die spezifische Entropie $s = s(h, p)$ bis auf eine additive Konstante. Die Beziehungen (3.34) und (3.35) verknüpfen die Differentiale der Zustandsgrößen s, u und v bzw. s, h und p. Man schreibt sie meist in symmetrischer Form als sogenannte $T\,\mathrm{d}s$-Gleichungen

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\;\mathrm{d}v = \mathrm{d}h - v\,\mathrm{d}p \; ,$$

die vielfach angewendet werden[2].

Um die spezifische Entropie s als Funktion der gewohnten unabhängigen Zustandsgrößen T und v durch Integration des Differentials $\mathrm{d}s$ zu erhalten, muß man in Gl.(3.34) die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ einsetzen und das Differential $\mathrm{d}u$ aus der kalorischen Zustandsgleichung $u = u(T, v)$ berechnen. Man erhält so die *Entropie-Zustandsgleichung* $s = s(T, v)$. Will man die Entropie-Zustandsgleichung in der Form $s = s(T, p)$ durch Integration von Gl.(3.35) erhalten, so muß man die thermische Zustandsgleichung $v = v(T, p)$ und das Differential $\mathrm{d}h$ der spezifischen Enthalpie $h = h(T, p)$ für das betrachtete Fluid kennen. Wir zeigen die Aufstellung der Entropie-Zustandsgleichung im nächsten Abschnitt für das ideale Gas sowie in allgemeiner Form in Abschnitt 4.4.1.

[2] Die Beziehung $\mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s - p\,\mathrm{d}v$ wird auch als Gibbs'sche Gleichung oder Gibbs'sche Hauptgleichung bezeichnet, weil sie 1873 von J.W. Gibbs [3.5] hergeleitet wurde. Diese Gleichung war aber schon früher bekannt; sie wurde beispielsweise 1869 von F. Massieu [3.20] angegeben.

Zu Berechnung der Entropiedifferenz $s_2 - s_1$ zwischen zwei Zuständen 1 und 2 hat man das Integral

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{1}{T}\,\mathrm{d}u + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v \right) = \int_1^2 \left(\frac{1}{T}\,\mathrm{d}h - \frac{v}{T}\,\mathrm{d}p \right) \tag{3.36}$$

zu bilden. Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, hängt die Entropiedifferenz $s_2 - s_1$ nicht von der Wahl des Integrationsweges ab. Man kann also einen rechentechnisch besonders bequemen Weg benutzen. Er braucht nicht mit der Zustandsänderung des Systems übereinzustimmen, die es bei einem reversiblen oder irreversiblen Prozeß zwischen den Zuständen 1 und 2 durchläuft. Kennt man bereits die Entropie-Zustandsgleichung, so braucht man sich nicht mehr um den Integrationsweg in Gl.(3.36) zu kümmern, denn man erhält $s_1 = s(T_1, v_1)$ und $s_2 = s(T_2, v_2)$ bzw. $s_1 = s(T_1, p_1)$ und $s_2 = s(T_2, p_2)$ durch Einsetzen der unabhängigen Zustandsgrößen in die Entropie-Zustandsgleichungen $s = s(T, v)$ bzw. $s = s(T, p)$.

Die hier hergeleiteten Beziehungen gelten nur für Phasen. Ein System möge sich nun im Anfangszustand eines innerlich irreversiblen Prozesses wie eine Phase verhalten. Im Verlauf des irreversiblen Prozesses wird das anfänglich homogene System inhomogen; es läßt sich nicht mehr als Phase beschreiben, denn seine Zustandsgrößen sind Feldgrößen, die auch von den Ortskoordinaten innerhalb des Systems abhängen. Erreicht nun das System am Ende des irreversiblen Prozesses einen Zustand 2, in dem es sich wie im Anfangszustand als Phase verhält, so kann man Gl.(3.36) oder die Entropie-Zustandsgleichung zur Berechnung der Entropiedifferenz $s_2 - s_1$ ohne weiteres anwenden, denn der Wert von $s_2 - s_1$ hängt nicht davon ab, auf welche Weise und auf welchem Weg das System vom Zustand 1 in den Zustand 2 gelangt ist.

Will man die Änderung der Entropie während eines innerlich irreversiblen Prozesses im einzelnen verfolgen, also s auch für die Zwischenzustände berechnen, so muß man zusätzliche Annahmen machen. Kann man eine quasistatische Zustandsänderung annehmen, so gelten die Gl.(3.34) bis (3.36) unverändert, denn das System wird während des irreversiblen Prozesses stets als Phase behandelt, vgl. Abschnitt 1.3.4. Trifft die Annahme einer quasistatischen Zustandsänderung nicht genügend genau zu, so muß man die Inhomogenität des Systems während des irreversiblen Prozesses berücksichtigen und alle Zustandsgrößen unter Einschluß der spezifischen Entropie als Feldgrößen behandeln. Für reibungsbehaftete und wärmeleitende Fluide gelten die für Phasen hergeleiteten drei Zustandsgleichungen $p = p(T, v)$, $u = u(T, v)$ und $s = s(T, v)$ unverändert auch für strömende Fluide und verknüpfen die Zustandsgrößen lokal, d. h. in jedem Massenelement, vgl. die in [3.10] gegebene Herleitung.

Es leuchtet ein, daß nun die Beschreibung des Systems und seiner Zustandsänderung viel komplizierter wird als bei Systemen, die als Phasen aufgefaßt werden können. Die hier angedeutete Thermodynamik kontinuierlicher

Systeme oder Kontinuumsthermodynamik wird oft als Thermodynamik irreversibler Prozesse bezeichnet. Dies ist nicht ganz zutreffend, denn auch die klassische, meist mit Phasen arbeitende Thermodynamik kann recht weitgehend Aussagen über irreversible Prozesse machen. Wir sehen von einer Darstellung der Kontinuumsthermodynamik ab und verweisen den interessierten Leser auf die einschlägige Literatur [3.11] bis [3.13].

Beispiel 3.7. Man berechne die spezifische, durch Reibung erzeugte Entropie $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12}$ für die in Beispiel 2.6 behandelte adiabate Drosselung von Luft.

In den Querschnitten 1 und 2 in genügendem Abstand vor bzw. hinter der Drosselstelle kann man die strömende Luft wie eine (dünne) Phase behandeln, deren Zustandsgrößen die Querschnittsmittelwerte sind. Die beiden Zustände sind durch die Bedingung $h_2 = h_1$ verknüpft, wenn man die Änderungen von kinetischer und potentieller Energie vernachlässigt. Für die bei der adiabaten Drosselung erzeugte Entropie erhält man aus Gl.(3.31) mit $\mathrm{d}q \equiv 0$

$$s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} = s_2 - s_1 = s(p_2, h_1) - s(p_1, h_1) \; .$$

Die hier auftretende Entropiedifferenz läßt sich nach Gl.(3.36) mit $\mathrm{d}h = 0$ berechnen, obwohl die Zustandsänderung der Luft keine Isenthalpe $h = h_1$ ist; es genügt, daß die Luft in den Zuständen 1 und 2 als Phase mit $h_1 = h_2$ angesehen werden kann. Aus Gl.(3.36) ergibt sich

$$s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} = s_2 - s_1 = -\int_1^2 \frac{v}{T}\,\mathrm{d}p \; ,$$

wobei das Integral für $h = h_1 = \text{const}$ auszuwerten ist. Da der Integrand positiv ist, muß $\mathrm{d}p < 0$ sein, damit $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} > 0$ wird. Aus dem 2. Hauptsatz folgt also für alle Fluide: *Bei der adiabaten Drosselung sinkt der Druck des Fluids in Strömungsrichtung.*

In Beispiel 2.6 wird Luft von $p_1 = 1{,}00\,\mathrm{MPa}$ auf $p_2 = 0{,}70\,\mathrm{MPa}$ gedrosselt. Da man die Luft als ideales Gas behandeln kann, ist $v/T = R/p$, und wir erhalten

$$s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} = -\int_1^2 \frac{R}{p}\,\mathrm{d}p = R\,\ln\frac{p_1}{p_2} = 0{,}1024\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}} \; .$$

Dieses Ergebnis gilt nur unter Vernachlässigung der Änderung der kinetischen Energie. Wird ihre Änderung berücksichtigt, so gilt nicht mehr $h_2 = h_1$, und in Gl.(3.36) darf nicht $\mathrm{d}h = 0$ gesetzt werden. Die Entropieänderung muß nun nach

$$s_2 - s_1 = s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1)$$

aus der Entropiezustandsgleichung $s = s(T, p)$ der Luft berechnet werden, wobei neben $T_1 = 300{,}0\,\mathrm{K}$ die in Beispiel 2.6 bestimmte Temperatur $T_2 = 299{,}79\,\mathrm{K}$ einzusetzen ist. Die Entropie-Zustandsgleichung idealer Gase leiten wir erst im nächsten Abschnitt her. Unter Verwendung der dort gewonnenen Gl.(3.41) ergibt sich $s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr},12} = 0{,}1017\,\mathrm{kJ/kg\,K}$. Die durch Reibung erzeugte Entropie ist nun etwas kleiner als unter der Annahme $c_2 = c_1$, weil ein Teil des Druckabfalls $p_1 - p_2$ der Beschleunigung der Luft von $c_1 = 20{,}0\,\mathrm{m/s}$ auf $c_2 = 28{,}55\,\mathrm{m/s}$ und nicht nur der Überwindung des Strömungswiderstands in der Drosselstelle dient.

3.2.2 Die Messung thermodynamischer Temperaturen und die Entropie idealer Gase

Die Entropie ist eine nicht meßbare Zustandsgröße. Man muß sie aus anderen, meßbaren Zustandsgrößen berechnen, und zwar durch Integration von

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\left(\mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v\right) .$$

Neben den meßbaren Größen u, v und p muß auch die thermodynamische Temperatur T bekannt, also einer Messung zugänglich sein. Gemessen werden jedoch empirische Temperaturen ϑ, so daß wir den noch unbekannten Zusammenhang $T = T(\vartheta)$ bestimmen müssen. Hier wollen wir nun zeigen, daß die thermodynamische Temperatur mit einer besonderen empirischen Temperatur, nämlich mit der Temperatur Θ des idealen Gasthermometers, eng verknüpft ist. Wir haben diesen Zusammenhang bereits in Abschnitt 1.4.3 vorweggenommen und ohne Beweis $T = \Theta$ gesetzt. Diese Behauptung, die thermodynamische Temperatur werde durch die Temperatur des idealen Gasthermometers realisiert, werden wir nun beweisen.

Die thermische und die kalorische Zustandsgleichung sind Materialgesetze einer fluiden Phase, die experimentell nur mit einer empirischen Temperatur ϑ bestimmt werden können. Es gilt daher

$$p = p(\vartheta, v) \quad \text{und} \quad u = u(\vartheta, v) .$$

Mit

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_{\mathrm{v}} \mathrm{d}\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\vartheta} \mathrm{d}v$$

folgt daraus für das Entropiedifferential

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T(\vartheta)}\left\{\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_{\mathrm{v}} \mathrm{d}\vartheta + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\vartheta} + p(\vartheta, v)\right] \mathrm{d}v\right\} .$$

Da $\mathrm{d}s$ nach dem 2. Hauptsatz das Differential einer Zustandsgröße ist, muß die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right) \tag{3.37}$$

erfüllt sein. Dies führt unter Beachtung der zu Gl.(3.37) analogen Integrabilitätsbedingung für u auf

$$\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\vartheta} = \frac{(\partial p/\partial \vartheta)_{\mathrm{v}}}{(\partial u/\partial v)_{\vartheta} + p} . \tag{3.38}$$

Die thermodynamische Temperatur T ist nach dieser Gleichung aus der thermischen Zustandsgleichung $p = p(\vartheta, v)$ und der Ableitung $(\partial u/\partial v)_{\vartheta}$ berechenbar. Kennt man für ein einziges Fluid diese Materialeigenschaften, so läßt

sich die gesuchte Abhängigkeit $T = T(\vartheta)$ durch Integration von Gl.(3.38) bestimmen. Hier bietet sich das ideale Gas an, denn es bildet die Grundlage der Temperaturmessung mit dem Gasthermometer, vgl. Abschnitt 1.4.3, und seine thermische und kalorische Zustandsgleichung sind bekannt. Mit der durch

$$\Theta := \frac{1}{R_\mathrm{m}} \lim_{p \to 0} (p\, V_\mathrm{m})_\vartheta$$

definierten Temperatur des idealen Gasthermometers erhält man die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases in spezifischen Größen: $p = R\,\Theta/v$. Nach Abschnitt 2.1.3 ist außerdem $(\partial u/\partial v)_\Theta = 0$. Damit ergibt sich aus Gl.(3.38) mit $\vartheta = \Theta$

$$\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\Theta} = \frac{(\partial p/\partial \Theta)_\mathrm{v}}{p(\Theta, v)} = \frac{1}{\Theta}\ .$$

Diese einfache Differentialgleichung hat die Lösung

$$T(\Theta) = \frac{T(\Theta_0)}{\Theta_0}\,\Theta\ .$$

Die mit dem Gasthermometer gemessene Temperatur Θ ist der thermodynamischen Temperatur direkt proportional. Setzt man für den beliebigen, durch den Index 0 gekennzeichneten Fixpunkt, z. B. für den Tripelpunkt von Wasser, $T(\Theta_0) = \Theta_0$, so gilt einfach

$$T(\Theta) = \Theta\ .$$

Die thermodynamische Temperatur wird durch die Temperatur des (idealen) Gasthermometers realisiert. Damit haben wir das in Abschnitt 1.4.3 vorweggenommene Ergebnis aus dem 2. Hauptsatz hergeleitet.

Thermodynamische Temperaturen können nicht nur mit dem Gasthermometer gemessen, sondern auch auf Grund jeder thermodynamisch exakten Beziehung zwischen meßbaren Größen und der thermodynamischen Temperatur bestimmt werden. Hierzu gehören z. B. die Strahlungsgesetze des Schwarzen Körpers (Hohlraumstrahlung), die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit idealer Gase und die Temperaturabhängigkeit der Brownschen Bewegung der Elektronen in einem unbelasteten elektrischen Widerstand, vgl. [3.14]. Da Gasthermometer bei Temperaturen über 1400 K nicht mehr verwendet werden können, haben hier die auf den Strahlungsgesetzen beruhenden Temperaturmeßverfahren besondere Bedeutung, vgl. [3.15] und [3.16] sowie Beispiel 3.8.

Aus der Integrabilitätsbedingung (3.38) ergeben sich wichtige Folgerungen, wenn man die thermodynamische Temperatur als meßbar und die thermische Zustandsgleichung in der Form $p = p(T, v)$, also mit der thermodynamischen Temperatur als Variable, als bekannt voraussetzt. Ersetzt man in

Gl.(3.38) ϑ durch T, so erhält man mit $\mathrm{d}T/\mathrm{d}\vartheta = 1$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} - p(T,v)\ . \tag{3.39}$$

Mit dieser Beziehung läßt sich die Volumenabhängigkeit der spezifischen inneren Energie aus der thermischen Zustandsgleichung berechnen; $(\partial u/\partial v)_{\mathrm{T}}$ braucht nicht experimentell bestimmt zu werden. Nach dem 2. Hauptsatz sind also thermische und kalorische Zustandsgleichung keine unabhängigen Materialgesetze; sie können nicht beliebig gewählt werden, sondern müssen „thermodynamisch konsistent“ sein. Der 2. Hauptsatz liefert neben Gl.(3.39) weitere exakte und ordnende Beziehungen zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen eines Stoffes. Hierauf gehen wir in Abschnitt 3.2.4 ausführlicher ein.

Die thermodynamische Temperatur hat für die Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften eines Stoffes, nämlich für die Messung seiner Zustandsgrößen und die Aufstellung der Zustandsgleichungen, eine besondere Bedeutung. Nur bei Verwendung der *thermodynamischen* Temperatur gelten die aus dem 2. Hauptsatz folgenden Beziehungen zwischen thermischen und kalorischen Größen, für die Gl.(3.39) ein Beispiel ist. Man versucht daher, bei der praktischen Temperaturmessung thermodynamische Temperaturen möglichst genau anzunähern. Dem dient die Anwendung der in Abschnitt 1.4.4 erwähnten Internationalen (Praktischen) Temperaturskalen, die seit 1927 in unregelmäßigen Abständen – zuletzt 1990 – verbessert wurden, um eine immer genauere Realisierung der thermodynamischen Temperatur zu erreichen. Selbst einfache Thermometer, etwa das in Abschnitt 1.4.2 behandelte Flüssigkeitsthermometer, werden so kalibriert, daß sie die thermodynamische Temperatur bzw. die thermodynamische Celsius-Temperatur innerhalb gewisser Unsicherheitsgrenzen gut annähern.

Da die thermische und die kalorische Zustandsgleichung idealer Gase bekannt sind, kann man auch ihre *Entropie-Zustandsgleichungen* $s = s(T,v)$ und $s = s(T,p)$ bestimmen. Dazu integrieren wir

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}u + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{d}s = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}h - \frac{v}{T}\,\mathrm{d}p\ . \tag{3.40}$$

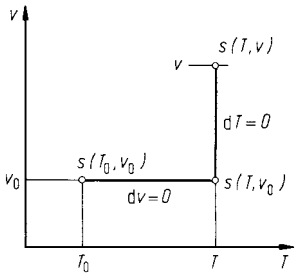


Abb. 3.13. Zur Integration des Entropiedifferentials

Um $s = s(T, v)$ zu erhalten, setzen wir $\mathrm{d}u = c_\mathrm{v}^0(T)\,\mathrm{d}T$ und $p/T = R/v$ ein, was

$$\mathrm{d}s = \frac{c_\mathrm{v}^0(T)}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{R}{v}\,\mathrm{d}v$$

ergibt. Dieses Differential integrieren wir zwischen einem festen Zustand (T_0, v_0) und dem beliebigen Zustand (T, v) auf dem in Abb. 3.13 eingezeichneten Integrationsweg. Zuerst bestimmen wir mit $\mathrm{d}T = 0$ die isotherme Entropiedifferenz

$$s(T, v) - s(T, v_0) = \int_{v_0}^{v} \frac{R}{v}\,\mathrm{d}v = R\,\ln\frac{v}{v_0}$$

und dann mit $\mathrm{d}v = 0$ die isochore Differenz

$$s(T, v_0) - s(T_0, v_0) = \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{v}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T}\ .$$

Dieses Integral läßt sich nicht weiter ausrechnen, solange nicht die Temperaturabhängigkeit der spezifischen isochoren Wärmekapazität c_v^0 bekannt ist. Addition der beiden Entropiedifferenzen ergibt schließlich

$$s(T, v) = s(T_0, v_0) + \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{v}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\,\ln\frac{v}{v_0}\ ,$$

die gesuchte Entropie-Zustandsgleichung. Die spezifische Entropie eines idealen Gases nimmt mit steigender Temperatur und mit wachsendem spezifischem Volumen zu. Bildet man Entropiedifferenzen, so fällt die unbestimmte Entropiekonstante $s(T_0, v_0)$ fort; ihr Wert ist ohne Bedeutung.

Um die Entropie-Zustandsgleichung in der Form $s = s(T, p)$ zu bestimmen, setzen wir $\mathrm{d}h = c_\mathrm{p}^0(T)\,\mathrm{d}T$ und $v/T = R/p$ in Gl.(3.40) ein und erhalten das Entropiedifferential

$$\mathrm{d}s = \frac{c_\mathrm{p}^0(T)}{T}\,\mathrm{d}T - \frac{R}{T}\,\mathrm{d}p\ .$$

Seine Integration zwischen dem Bezugszustand (T_0, p_0) und dem Zustand (T, p) führen wir wieder in zwei Schritten aus, nämlich bei konstanter Temperatur T von p_0 bis p und bei konstantem Druck p_0 von T_0 bis T. Dies ergibt die Entropie-Zustandsgleichung

$$s(T, p) = s(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\ln\frac{p}{p_0}\ . \tag{3.41}$$

Mit steigendem Druck sinkt die spezifische Entropie eines idealen Gases, während sie auf einer Isobare mit T zunimmt. Wir kommen auf die spezifische Entropie idealer Gase in Abschnitt 4.3.3 erneut zurück.

Beispiel 3.8. In einem evakuierten und adiabaten Hohlraum bildet sich unabhängig von der Materialbeschaffenheit der Wände eine Gleichgewichtsstrahlung aus, die von den Wänden emittiert und absorbiert wird. Sie nehmen dabei eine räumlich konstante thermodynamische Temperatur T an. Die den Hohlraum erfüllende Strahlung wird als Hohlraumstrahlung oder schwarze Strahlung bezeichnet; man kann sie auch als ein besonderes ideales Gas, das *Photonengas*, auffassen. Seine Teilchen, die Photonen, bewegen sich mit der Lichtgeschwindigkeit c, sie haben keine (Ruhe-)Masse. Ihre Anzahl ist nicht konstant, sondern stellt sich entsprechend der Temperatur T und dem Volumen V des Hohlraums von selbst ein und ändert sich bei einer Änderung dieser beiden Zustandsgrößen des Photonengases. Dessen innere Energie U ist dem Volumen direkt proportional; somit hängt die Energiedichte

$$u_\mathrm{v} := U/V = u_\mathrm{v}(T)$$

nur von der Temperatur ab. Der Druck des Photonengases, der als Strahlungsdruck bezeichnet wird, hat nach der klassischen elektromagnetischen Theorie der Hohlraumstrahlung den Wert

$$p = \frac{1}{3}\,\frac{U}{V} = \frac{1}{3}\,u_\mathrm{v}(T)\ .$$

Man bestimme aus diesen beiden Eigenschaften die Temperaturabhängigkeit der Energiedichte $u_\mathrm{v}(T)$ des Photonengases.

Da U dem Volumen V direkt proportional ist, gilt $(\partial u/\partial v)_\mathrm{T} = (\partial U/\partial V)_\mathrm{T} = u_\mathrm{v}(T)$. Aus Gl.(3.39) erhalten wir dann

$$u_\mathrm{v}(T) = T\,\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} - p = \frac{1}{3}\left(T\,\frac{\mathrm{d}u_\mathrm{v}(T)}{\mathrm{d}T} - u_\mathrm{v}(T)\right)\ .$$

Dies ergibt die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}u_\mathrm{v}(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{4}{T}\,u_\mathrm{v}(T)$$

für die Energiedichte, deren Lösung

$$u_\mathrm{v}(T) = a\,T^4$$

ist. Die hier auftretende Integrationskonstante a läßt sich im Rahmen der Thermodynamik nicht bestimmen. Aus der Quantentheorie des Photonengases ergibt sich

$$a = \frac{8}{15}\,\pi^5\,\frac{k^4}{h^3\,c^3} = 7{,}5658\cdot 10^{-16}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^3K^4}}\ ,$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, h das Plancksche Wirkungsquantum und $k = R_\mathrm{m}/N_\mathrm{A}$ die Boltzmannkonstante ist, vgl. Tabelle 10.5.

Zur Temperaturmessung bestimmt man die Energiestromdichte M_s der Hohlraumstrahlung, die durch eine kleine Öffnung in der Wand des Hohlraums nach

außen dringt. Unter der Energiestromdichte versteht man dabei den Energiestrom (die Strahlungsleistung), geteilt durch die Fläche der Öffnung, durch die er hindurchtritt. Für schwarze oder Hohlraumstrahlung gilt

$$M_\mathrm{s} = \frac{c}{4}\, u_\mathrm{v} = \frac{a\,c}{4}\, T^4 = \sigma\, T^4$$

mit $\sigma = 5{,}6704 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{W/m^2\,K^4}$. Dies ist das berühmte Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann. Es verknüpft die vierte Potenz der thermodynamischen Temperatur über eine universelle Naturkonstante, die Stefan-Boltzmann-Konstante σ, mit der meßbaren Energiestromdichte der Hohlraumstrahlung. Zur Temperaturmessung vergleicht man die Energiestromdichte $M_\mathrm{s}(T)$ mit der eines Hohlraumstrahlers bei einer bekannten Referenztemperatur T_0. Man erhält

$$T = T_0 [M_\mathrm{s}(T)/M_\mathrm{s}(T_0)]^{1/4}$$

durch Messung der Energiestromdichten $M_\mathrm{s}(T)$ und $M_\mathrm{s}(T_0)$. Auf diese Weise haben T.J. Quinn und J.E. Martin [1.28] thermodynamische Temperaturen zwischen 235 und 375 K bestimmt und die kleinen Abweichungen der Internationalen Praktischen Temperaturskala 1968 (IPTS 68) von der thermodynamischen Temperatur ermittelt, vgl. Abschnitt 1.4.4.

In der Praxis mißt man nicht das Verhältnis der Energiestromdichten M_s, sondern das Verhältnis der spektralen Strahldichten bei der gleichen Wellenlänge für Strahler mit der gesuchten Temperatur T und der Referenztemperatur T_0, weil diese Messungen weniger aufwendig sind, vgl. [3.15] und [3.16].

3.2.3 Das *T*,*s*-Diagramm

Nach dem 2. Hauptsatz besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Entropieänderung einer Phase und der Wärme, die sie bei einem *innerlich reversiblen Prozeß* aufnimmt oder abgibt: Die Entropieänderung ist proportional zur reversibel aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Aus

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_\mathrm{Q}(\tau) + \dot{S}_\mathrm{irr}(\tau) = \frac{\dot{Q}_\mathrm{rev}(\tau)}{T}$$

folgt nämlich

$$\mathrm{d}Q_\mathrm{rev} = \dot{Q}_\mathrm{rev}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = T\,\mathrm{d}S\ , \tag{3.42}$$

so daß die thermodynamische Temperatur den Proportionalitätsfaktor zwischen Wärme und Entropieänderung bildet. Reversible Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe sind mit der Änderung der Entropie in ähnlicher Weise verknüpft wie das reversible Verrichten von Arbeit mit der Änderung des Volumens, denn es gilt ja

$$\mathrm{d}W_\mathrm{rev} = P_\mathrm{rev}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = -p\,\mathrm{d}V\ .$$

Ebenso wie sich die Volumenänderungsarbeit als Fläche im p, V-Diagramm darstellen läßt, ist auch die Wärme als Fläche unter der Zustandslinie darstellbar, wenn man ein Diagramm mit T als Ordinate und S als Abszisse benutzt. Integration von Gl.(3.42) zwischen Anfangs- und Endzustand des Prozesses ergibt

$$Q_{12}^{\mathrm{rev}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q}_{\mathrm{rev}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau = \int_1^2 T\,\mathrm{d}S\ .$$

Die bei einem innerlich reversiblen Prozeß zu- oder abgeführte Wärme erscheint im T,S-Diagramm als Fläche unter der Zustandslinie.

Häufig ist es zweckmäßig, Entropie und Wärme auf die Masse der Phase zu beziehen. Für die massebezogene Wärme bei einem reversiblen Prozeß gilt dann

$$q_{12}^{\mathrm{rev}} = \int_1^2 T\,\mathrm{d}s\ .$$

Im T,s-Diagramm von Abb. 3.14 sind die Zustandslinien zweier reversibler Prozesse eingezeichnet. Die Fläche unter diesen Linien bedeutet die bei diesen Prozessen übergehende Wärme. Bei reversibler Wärmeaufnahme wächst die Entropie ($\mathrm{d}s > 0$), bei reversibler Wärmeabgabe nimmt die Entropie des Systems ab ($\mathrm{d}s < 0$). Bei einem reversiblen *adiabaten* Prozeß ist $q_{12}^{\mathrm{rev}} = 0$. Das System durchläuft eine isentrope Zustandsänderung ($\mathrm{d}s = 0$), die im T,s-Diagramm als senkrechte Strecke erscheint.

Im T,s-Diagramm lassen sich auch Differenzen der inneren Energie und der Enthalpie als Flächen darstellen. Wir betrachten zwei Zustände 1 und 2 auf derselben Isochore $v = v_1 = v_2$. Durch Integration von

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v$$

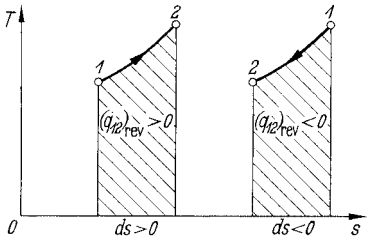


Abb. 3.14. Zustandslinien reversibler Prozesse im T,s-Diagramm. Links: Wärmezufuhr, rechts: Wärmeabfuhr

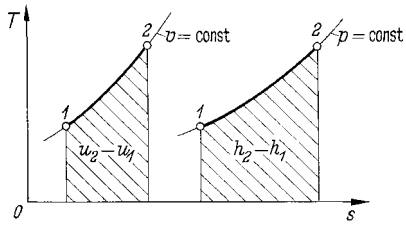


Abb. 3.15. Darstellung der Differenzen $u_2 - u_1$ und $h_2 - h_1$ im T,s-Diagramm

erhält man mit $\mathrm{d}v = 0$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 T\,\mathrm{d}s \quad (v = \text{const})\,.$$

Diese Differenz bedeutet im T,s-Diagramm die Fläche unter der Isochore, Abb. 3.15. In gleicher Weise erhält man aus

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\,\mathrm{d}p$$

für eine Isobare ($\mathrm{d}p = 0$)

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 T\,\mathrm{d}s \quad (p = \text{const})\,.$$

Im T,s-Diagramm wird die Enthalpiedifferenz zweier Zustände mit gleichem Druck als Fläche unter der gemeinsamen Isobare dargestellt, Abb. 3.15.

Quasistatische Zustandsänderungen irreversibler Prozesse lassen sich auch im T,s-Diagramm als Kurven darstellen. Die Fläche unter diesen Zustandslinien bedeutet jedoch *nicht* die Wärme q_{12}. Wir kommen hierauf in Abschnitt 6.1.1 zurück. Unabhängig von der Bedeutung von Flächen unter den Zustandslinien bietet das T,s-Diagramm eine graphische Darstellung der Entropie-Zustandsgleichung $s = s(T,p)$, wenn man Isobaren in das Diagramm einzeichnet. Gleiches gilt für ein T,s-Diagramm mit Isochoren; es veranschaulicht die Entropie-Zustandsgleichung $s = s(T,v)$. Auf T,s-Diagramme, die die Entropie-Zustandsgleichung für das Gasgebiet, das Flüssigkeitsgebiet und das Naßdampfgebiet eines Fluids veranschaulichen, kommen wir in Abschnitt 4.4.5 zurück.

Beispiel 3.9. Es soll der Verlauf der Isobaren ($p = \text{const}$) im T,s-Diagramm eines idealen Gases untersucht werden.

Nach Abschnitt 3.2.2 gilt für die spezifische Entropie eines idealen Gases

$$s(T,p) = s(T_0,p_0) + \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln\frac{p}{p_0} = s^0(T) - R\ln\frac{p}{p_0}$$

mit $s^0(T)$ als der Entropie beim Bezugsdruck $p = p_0$. Sie wächst monoton mit steigender Temperatur. Da

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_\mathrm{p} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\mathrm{p}^{-1} = \left(\frac{\mathrm{d}s^0}{\mathrm{d}T}\right)^{-1} = \frac{T}{c_\mathrm{p}^0}$$

gilt, ist die Subtangente der Isobare $p = p_0$ (und jeder anderen Isobare) gleich der spezifischen Wärmekapazität c_p^0, Abbildung 3.16. Eine Isobare verläuft im T,s-Diagramm umso steiler, je kleiner c_p^0 ist. Hängt c_p^0 nicht von der Temperatur ab, so

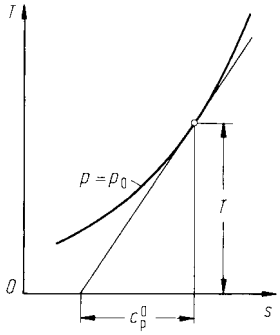


Abb. 3.16. Isobare $p = p_0$ eines idealen Gases im T,s-Diagramm mit Subtangente c_p^0

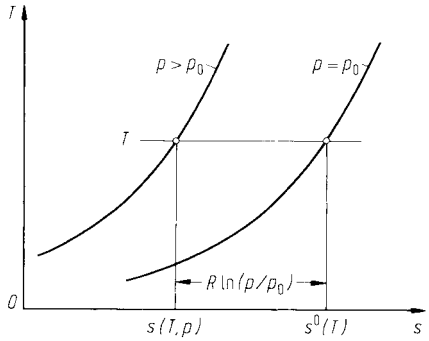


Abb. 3.17. Die Isobaren eines idealen Gases gehen durch Parallelverschiebung in Richtung der s-Achse auseinander hervor

erhält man eine Exponentialkurve; denn diese besitzt die geometrische Eigenschaft, in jedem ihrer Punkte eine gleich große Subtangente zu haben.

Die Isobaren, die zu Drücken $p \neq p_0$ gehören, gehen aus der Isobare $p = p_0$ durch Parallelverschiebung in Richtung der s-Achse hervor. Für zwei Zustände gleicher Temperatur auf einer beliebigen Isobare und der Isobare $p = p_0$ gilt nämlich

$$s(T,p) - s(T,p_0) = s(T,p) - s^0(T) = -R\,\ln(p/p_0)$$

unabhängig von der Temperatur, Abb. 3.17. Da die Entropie eines idealen Gases mit steigendem Druck abnimmt, liegen die zu höheren Drücken gehörenden Isobaren im T,s-Diagramm links von den Isobaren mit niedrigeren Drücken.

3.2.4 Fundamentalgleichungen und charakteristische Funktionen

Durch Integration des Entropiedifferentials ds nach Gl.(3.34) kann man die spezifische Entropie s als Funktion von u und v erhalten:

$$s = s(u,v)\ .$$

Es ist ungewöhnlich, eine kalorische Zustandsgröße, die spezifische innere Energie u, als unabhängige Variable einer Zustandsgleichung anzutreffen, denn wir sind an die Variablenpaare T, v oder T, p in der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung gewöhnt. Die sich als Folge des 2. Hauptsatzes ergebende Beziehung $s = s(u,v)$ ist aber eine Zustandsgleichung besonderer Art. Sie enthält nämlich die vollständige Information über alle thermodynamischen Eigenschaften der Phase, denn sie vereinigt in sich die drei Zustandsgleichungen, die man sonst zur vollständigen Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems benötigt: die thermische Zustandsgleichung $p = p(T,v)$, die kalorische Zustandsgleichung $u = u(T,v)$ und die Entropie-Zustandsgleichung $s = s(T,v)$.

Eine solche Gleichung zwischen einem besonderen Satz von drei Zustandsgrößen, hier s, u und v, nennt man nach J.W. Gibbs [3.9] eine *Fundamentalgleichung* der Phase. Wir beweisen nun die Äquivalenz zwischen der Fundamentalgleichung und den drei Zustandsgleichungen anhand der Umkehrfunktion

$$u = u(s, v) \; . \tag{3.43}$$

Diese läßt sich eindeutig aus $s = s(u, v)$ gewinnen, weil s bei konstantem v mit zunehmendem u monoton wächst. Nach dem 2. Hauptsatz ist ja die Ableitung

$$(\partial s/\partial u)_{\mathrm{v}} = 1/T > 0 \; .$$

Man bezeichnet $s = s(u, v)$ als Entropieform der Fundamentalgleichung und $u = u(s, v)$ als ihre Energieform; diese ist in der Regel bequemer anwendbar.

Nach Gl.(3.34) ist das Differential von $u = u(s, v)$ durch

$$\mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s - p\,\mathrm{d}v \tag{3.44}$$

gegeben. Differenzieren von u nach s ergibt die thermodynamische Temperatur

$$T = T(s, v) = (\partial u/\partial s)_{\mathrm{v}} \; , \tag{3.45}$$

und Differenzieren nach v liefert den Druck

$$p = p(s, v) = -(\partial u/\partial v)_{\mathrm{s}} \; . \tag{3.46}$$

Wir bilden die Umkehrfunktion[3] $s = s(T, v)$ von Gl.(3.45). Sie ist die Entropie-Zustandsgleichung mit den üblichen unabhängigen Variablen T und v. Wir eliminieren mit ihrer Hilfe s aus Gl.(3.46) und erhalten die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, v)$. Ersetzt man in gleicher Weise s durch T und v in der Fundamentalgleichung (3.43), so ergibt sich schließlich auch die kalorische Zustandsgleichung $u = u(T, v)$. Die hier genannten Umformungen lassen sich nur bei besonders einfachen Fundamentalgleichungen explizit vornehmen; sie sind aber prinzipiell immer ausführbar: Aus der Fundamentalgleichung lassen sich die thermische, die kalorische und die Entropie-Zustandsgleichung herleiten.

Die Existenz der Fundamentalgleichung ist eine bemerkenswerte Folge des 2. Hauptsatzes. Thermische, kalorische und Entropie-Zustandsgleichung sind demnach keine unabhängigen Materialgesetze, wenn man sie mit der thermodynamischen Temperatur formuliert, vgl. Abschnitt 3.2.2. Die exakten und ordnenden Beziehungen des 2. Hauptsatzes verknüpfen vielmehr thermische und kalorischen Zustandsgrößen, und eine Fundamentalgleichung ist

[3] Auch diese Umkehrung ist eindeutig ausführbar. Nach dem 2. Hauptsatz ist nämlich auch $(\partial T/\partial s)_{\mathrm{v}} = T/c_{\mathrm{v}}$ stets positiv, was im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

die umfassende und prägnante Form, in der sich die thermodynamischen Zusammenhänge zwischen den Zustandsgrößen zeigen. Dabei ist es nicht immer erforderlich, die Fundamentalgleichung tatsächlich aufzustellen. Von großer Bedeutung sind bereits die aus der Existenz der Fundamentalgleichung folgenden Differentialbeziehungen zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen und der Entropie, auf die wir im folgenden noch näher eingehen.

Neben $s = s(u, v)$ und ihrer Umkehrfunktion $u = u(s, v)$ gibt es weitere Fundamentalgleichungen zwischen anderen Tripeln von Zustandsgrößen, vgl. hierzu auch [3.17]. So erhält man durch Integration von Gl.(3.35) die Fundamentalgleichung $s = s(h, p)$ und ihre Energieform (Umkehrfunktion) $h = h(s, p)$ mit dem Differential

$$\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}p\,. \tag{3.47}$$

Für die Anwendungen wertvoll sind Fundamentalgleichungen mit den leicht meßbaren unabhängigen Variablen T, v und T, p. Man erhält sie durch Legendre-Transformation[4] aus $u = u(s, v)$. Dies führt zu den neuen Zustandsgrößen spezifische *Helmholtz-Funktion*[5] (oder spezifische freie Energie)

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

und spezifische *Gibbs-Funktion* (oder spezifische freie Enthalpie)

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

Die Helmholtz-Funktion bildet eine Fundamentalgleichung in Abhängigkeit von thermodynamischer Temperatur und spezifischem Volumen; die Gibbs-Funktion eine solche für T und p als den unabhängigen Variablen.

Die Funktionen $u = u(s, v)$, $h = h(s, p)$, $f = f(T, v)$ und $g = g(T, p)$, welche die Energieformen der Fundamentalgleichung bei der Wahl unterschiedlicher Paare von unabhängigen Zustandsgrößen bilden, bezeichnet man als *charakteristische Funktionen*[6]. Gleiches gilt für die zugehörigen Entropieformen $s = s(u, v)$, $s = s(h, p)$, die spezifische Massieu-Funktion $j :=$

[4] Vgl. hierzu die Ausführungen von H.B. Callen [3.18]. Die Legendre-Transformation verbürgt, daß beim Wechsel der unabhängigen Variablen $s \to T$ und $v \to p$ kein Informationsverlust auftritt. Helmholtz-Funktion $f = f(T, v)$ und Gibbs-Funktion $g = g(T, p)$ sind daher zu $u = u(s, v)$ bzw. $h = h(s, p)$ völlig gleichwertige, aber einfacher anzuwendende Fundamentalgleichungen.

[5] Benannt nach Hermann Ludwig Ferdinand Helmholtz (1821–1894), einem der bedeutenden und einflußreichen Physiker des ausgehenden 19. Jahrhunderts. Er führte $F := U - TS$ bei der thermodynamischen Untersuchung von elektrochemischen Prozessen ein, die in galvanischen Elementen ablaufen [3.19].

[6] Die Bezeichnung charakteristische Funktion geht auf den französischen Geologen und Mineralogen François Massieu (1832–1896) zurück, der 1869 als erster die entropieartigen Funktionen $-f(T, v)/T$ und $-g(T, p)/T$ einführte und erkannte, daß aus ihnen alle thermodynamischen Eigenschaften einer Phase berechenbar sind [3.20].

Tabelle 3.2. Helmholtz-Funktion $f = f(T, v)$ und Gibbs-Funktion $g = g(T, p)$ mit ihren Ableitungen

	Helmholtz-Funktion	Gibbs-Funktion
Definition	$f = f(T, v) := u - Ts$	$g = g(T, p) := h - Ts$
Differential	$\mathrm{d}f = -s\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}v$	$\mathrm{d}g = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p$
Zustands-gleichungen	$s(T, v) = -(\partial f/\partial T)_\mathrm{v}$ $p(T, v) = -(\partial f/\partial v)_\mathrm{T}$ $u(T, v) = f - T\,(\partial f/\partial T)_\mathrm{v}$	$s(T, p) = -(\partial g/\partial T)_\mathrm{p}$ $v(T, p) = (\partial g/\partial p)_\mathrm{T}$ $h(T, p) = g - T\,(\partial g/\partial T)_\mathrm{p}$
Ableitungen der kalorischen Zustandsgleichungen	$c_\mathrm{v}(T, v) := (\partial u/\partial T)_\mathrm{v}$ $= -T\,(\partial^2 f/\partial T^2)_\mathrm{v}$ $(\partial u/\partial v)_\mathrm{T} = -p + T\,(\partial p/\partial T)_\mathrm{v}$	$c_\mathrm{p}(T, p) := (\partial h/\partial T)_\mathrm{p}$ $= -T\,(\partial^2 g/\partial T^2)_\mathrm{p}$ $(\partial h/\partial p)_\mathrm{T} = v - T\,(\partial v/\partial T)_\mathrm{p}$
Ableitungen der Entropie	$(\partial s/\partial T)_\mathrm{v} = c_\mathrm{v}(T, v)/T$ $(\partial s/\partial v)_\mathrm{T} = (\partial p/\partial T)_\mathrm{v}$	$(\partial s/\partial T)_\mathrm{p} = c_\mathrm{p}(T, p)/T$ $(\partial s/\partial p)_\mathrm{T} = -(\partial v/\partial T)_\mathrm{p}$

$s - u/T = -f(T, v)/T = j(T, v)$ und die spezifische Planck-Funktion $y := s - h/T = -g(T, p)/T = y(T, p)$. Alle thermodynamischen Eigenschaften einer Phase eines reinen Stoffes können aus einer seiner charakteristischen Funktionen berechnet werden und zwar, wie wir sogleich am Beispiel von $f = f(T, v)$ und $g = g(T, p)$ zeigen werden, durch Differenzieren nach den beiden unabhängigen Variablen. Die Wahl einer der prinzipiell gleichberechtigten charakteristischen Funktionen richtet sich nach der Wahl der beiden unabhängigen Variablen, wobei die Paare T, v und T, p die größte praktische Bedeutung haben. Die Rolle der charakteristischen Funktionen bei der Bestimmung thermodynamischer Gleichgewichte behandeln wir im nächsten Abschnitt; auf ihre Bedeutung für die Berechnung und Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften eines Fluids gehen wir in Abschnitt 4.4.2 ein.

Aus den Definitionsgleichungen von f und g ergeben sich in Verbindung mit den Gl.(3.44) und (3.47), die den 2. Hauptsatz ausdrücken, die in Tabelle 3.2 verzeichneten Ausdrücke für die Differentiale $\mathrm{d}f$ und $\mathrm{d}g$. Wie diese Tabelle weiter zeigt, erhält man die thermische, die kalorische und die Entropie-Zustandsgleichung durch einfaches Differenzieren von f und g nach den unabhängigen Variablen.

Weitere nützliche Beziehungen ergeben sich durch Bilden der zweiten Ableitungen, wobei zu beachten ist, daß die „gemischten“ zweiten Ableitungen nicht von der Reihenfolge der Differentiation abhängen. Es gilt also beispielsweise

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right) ,$$

was der Gleichung

$$(\partial s/\partial v)_{\mathrm{T}} = (\partial p/\partial T)_{\mathrm{v}}$$

entspricht. Diese Gleichung zeigt, daß die Abhängigkeit der spezifischen Entropie vom spezifischen Volumen v durch die thermische Zustandsgleichung bestimmt wird. Derartige Beziehungen werden als Maxwell-Relationen bezeichnet, weil J.Cl. Maxwell[7] sie 1871 in seinem Lehrbuch [3.21] zusammenfassend dargestellt hat. Einige dieser Gleichungen wurden jedoch schon früher von verschiedenen Autoren veröffentlicht. Auf die in Tabelle 3.2 verzeichneten Beziehungen werden wir im folgenden wiederholt zurückgreifen.

Beispiel 3.10. Man bestimme die Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten c_{p} und c_{v} eines (realen) Fluids als Funktion von T und v.

Nach Tabelle 3.2 gilt für die spezifische isobare Wärmekapazität

$$c_{\mathrm{p}} = T\,(\partial s/\partial T)_{\mathrm{p}}\ .$$

Wir formen die bei konstantem p zu bildende Ableitung um und erhalten

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} = \frac{c_{\mathrm{v}}(T,v)}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}}\ .$$

Die Ableitung $(\partial v/\partial T)_{\mathrm{p}}$ läßt sich durch Ableitungen der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T,v)$ ausdrücken:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} = -\frac{(\partial p/\partial T)_{\mathrm{v}}}{(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}}}\ .$$

Daraus erhält man die gesuchte Beziehung

$$c_{\mathrm{p}}(T,v) = c_{\mathrm{v}}(T,v) - T\,\frac{(\partial p/\partial T)_{\mathrm{v}}^2}{(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}}}\ . \tag{3.48}$$

Der Unterschied zwischen c_{p} und c_{v} wird durch die thermische Zustandgleichung bestimmt. Für die Zustandsgleichung $p = RT/v$ des idealen Gases erhält man $c_{\mathrm{p}} = c_{\mathrm{v}} + R$, was schon in Abschnitt 2.3.5 hergeleitet wurde. Wie wir im nächsten Abschnitt zeigen, gilt stets $c_{\mathrm{v}} > 0$ und $(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}} < 0$. Aus Gl.(3.48) folgt dann, daß allgemein $c_{\mathrm{p}}(T,v) > c_{\mathrm{v}}(T,v) > 0$ gilt. Nur für ein Fluid, dessen spezifisches Volumen nicht vom Druck abhängt, für das $(\partial v/\partial p)_{\mathrm{T}} = 0$ gilt, also $(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}} \to \infty$ geht, wird $c_{\mathrm{p}} = c_{\mathrm{v}}$. Dies trifft auf das Stoffmodell des inkompressiblen Fluids zu, das wir in Abschnitt 4.3.4 behandeln.

[7] James Clerk Maxwell (1831–1879), schottischer Physiker, veröffentlichte seine erste wissenschaftliche Arbeit im Alter von 15 Jahren. Er war Professor in Aberdeen, London und Cambridge. Neben Arbeiten zur kinetischen Gastheorie (Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, Maxwellscher Dämon) veröffentlichte er Aufsätze über thermodynamische Probleme und ein Lehrbuch der Thermodynamik [3.21], das in 20 Jahren zehn Auflagen erlebte. Er wurde berühmt durch die Aufstellung der nach ihm benannten Gleichungen für das elektromagnetische Feld.

3.2.5 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen. Phasengleichgewicht

In Abschnitt 1.3.1 hatten wir den Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems als den Endzustand von Ausgleichsprozessen definiert, die im Inneren des Systems ablaufen. Als Beispiel sei das in den Abschnitten 1.4.1 und 3.1.4 behandelte thermische Gleichgewicht genannt, bei dem ein Austausch innerer Energie zwischen Teilen eines abgeschlossenen Systems stattfindet, bis sich die unterschiedlichen Temperaturen der Systemteile ausgeglichen haben und das abgeschlossene Gesamtsystem eine einheitliche Temperatur annimmt.

Um Gleichgewichtskriterien zu gewinnen, wenden wir die beiden Hauptsätze auf ein abgeschlossenes System an. Alle Prozesse, die in diesem System ablaufen, also auch die Ausgleichsprozesse zwischen den Teilsystemen, müssen den folgenden Bedingungen genügen. Aus dem 1. Hauptsatz ergibt sich wegen $Q_{12} = 0$ und $W_{12} = 0$

$$U_2 - U_1 = 0 \; .$$

Da ein abgeschlossenes System stets auch ein adiabates System ist, folgt aus dem 2. Hauptsatz

$$S_2 - S_1 \geq 0 \; .$$

Bei allen Prozessen, die in einem abgeschlossenen System ablaufen, bleibt die innere Energie des Systems konstant; seine Entropie nimmt zu, bis sie ein Maximum erreicht[8]. Dieser Zustand maximaler Entropie, von dem aus keine Änderungen mehr möglich sind – eine Entropieabnahme verstieße gegen den 2. Hauptsatz –, ist der Gleichgewichtszustand des abgeschlossenen Systems. Wir erhalten damit das allgemein gültige Gleichgewichtskriterium:

> Der Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems ist durch das Maximum seiner Entropie gekennzeichnet.

Als Anwendung dieses Kriteriums behandeln wir das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen, die durch einen wärmedurchlässigen und frei beweglichen Kolben getrennt sind, Abb. 3.18. Die Temperaturen und Drücke der beiden Phasen haben zunächst unterschiedliche Werte; der Kolben sei durch eine Arretierung festgehalten. Nach Lösen der Arretierung werden sich die Drücke durch eine Verschiebung des Kolbens und die Temperatur durch

[8] Diese Eigenschaft eines abgeschlossenen Systems hat R. Clausius in seiner 1865 erschienenen Arbeit [3.3], in der er erstmals die Entropie einführte, auf das Universum übertragen und durch die berühmt gewordenen Sätze ausgedrückt: „Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu“. Diese Aussagen haben zu philosophischen Spekulationen („Wärmetod der Welt“) und zu berechtigter Kritik Anlaß gegeben.

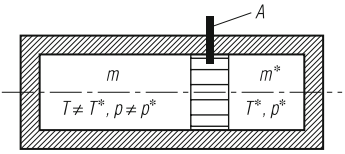


Abb. 3.18. Abgeschlossenes System aus zwei Phasen. Der anfänglich durch die Arretierung A festgehaltene Kolben ist wärmedurchlässig und frei beweglich

Wärmeübertragung ausgleichen, so daß sich als Endzustand des Ausgleichsprozesses das mechanische und das thermische Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen einstellt. Wir zeigen, daß dies aus dem Gleichgewichtskriterium vom Maximum der Entropie des Gesamtsystem folgt. Aus der Bedingung, daß die Entropie im Gleichgewichtszustand ein Maximum (und nicht ein Minimum) annimmt, leiten wir die Stabilitätsbedingungen her, nämlich allgemein gültige Einschränkungen, denen die charakteristischen Funktionen einer Phase genügen müssen.

Die Zustandsgrößen der einen Phase werden durch einen Stern gekennzeichnet, die der anderen bleiben ohne Auszeichnung. Die Eigenschaften der beiden Phasen werden durch ihre charakteristischen Funktionen $s = s(u, v)$ und $s^* = s^*(u^*, v^*)$ vollständig beschrieben. Im Gleichgewicht nimmt die Entropie

$$S_{\text{ges}} = m\, s(u, v) + m^*\, s^*(u^*, v^*)$$

des Gesamtsystems von Abb. 3.18 ein Maximum an. Dabei gelten die Nebenbedingungen

$$V_{\text{ges}} = V + V^* = m\, v + m^*\, v^* = \text{const}$$

und

$$U_{\text{ges}} = U + U^* = m\, u + m^*\, u^* = \text{const}\ .$$

Einen Prozeß, bei dem die Summe gleichartiger extensiver Zustandsgrößen zweier Systeme konstant bleibt, nennt man nach G. Falk [3.22] einen *Austauschprozeß*. Im vorliegenden Fall tauschen die beiden Phasen Volumen und Energie aus. Was die eine Phase durch Verschieben des Kolbens an Volumen gewinnt, gibt die andere Phase ab. Gleiches gilt für die innere Energie. Wir schreiben die Nebenbedingungen in differentieller Form als

$$m\, \mathrm{d}v + m^*\, \mathrm{d}v^* = 0 \quad \text{und} \quad m\, \mathrm{d}u + m^*\, \mathrm{d}u^* = 0\ .$$

Notwendige Bedingung für das Maximum der Entropie S_{ges} ist das Verschwinden ihres Differentials

$$\mathrm{d}S_{\text{ges}} = m\, \mathrm{d}s + m^*\, \mathrm{d}s^* = m\left(\frac{\mathrm{d}u}{T} + \frac{p}{T}\, \mathrm{d}v\right) + m^*\left(\frac{\mathrm{d}u^*}{T^*} + \frac{p^*}{T^*}\, \mathrm{d}v^*\right) = 0\ .$$

Unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen ergibt sich daraus

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \mathrm{d}u + \left(\frac{p}{T} - \frac{p^*}{T^*}\right) \mathrm{d}v = 0\ .$$

Da u und v unabhängige Veränderliche sind, müssen die beiden Klammern je für sich gleich null sein. Dies führt zur bekannten Bedingung $T = T^*$ für das thermische Gleichgewicht. Außerdem sind die Drücke der beiden Phasen gleich: $p = p^*$. Das ist die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts.

Das Verschwinden des Differentials $\mathrm{d}S_{\mathrm{ges}}$ ist zwar eine notwendige Bedingung für einen Extremwert der Entropie S_{ges}, aber nicht hinreichend dafür, daß die Entropie ein *Maximum* annimmt. Soll ein Maximum auftreten, darf das Differential zweiter Ordnung, $\mathrm{d}^2 S_{\mathrm{ges}}$, nur negative Werte in der Umgebung des Extremums annehmen. Die sich hieraus ergebenden Bedingungen für $s = s(u, v)$ nennt man *Stabilitätsbedingungen.* Denn nur das *Maximum* der Entropie kennzeichnet einen stabilen Gleichgewichtszustand, in den das System bei kleinen Störungen des Gleichgewichts von selbst, nämlich unter Entropieerzeugung zurückkehrt. Für den stabilen Gleichgewichtszustand gilt also

$$\mathrm{d}^2 S_{\mathrm{ges}} = m\,\mathrm{d}^2 s + m^*\,\mathrm{d}^2 s^* < 0\ .$$

Diese Bedingung ist nur dann für beliebige Größen der beiden Phasen, also für beliebige Werte des Verhältnisses m/m^* ihrer Massen erfüllt, wenn $\mathrm{d}^2 s$ und $\mathrm{d}^2 s^*$ je für sich negativ sind. Es genügt daher, das Vorzeichen von

$$\mathrm{d}^2 s = \frac{1}{2}(s_{\mathrm{uu}}\,\mathrm{d}u^2 + 2\,s_{\mathrm{uv}}\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v + s_{\mathrm{vv}}\,\mathrm{d}v^2)$$

zu untersuchen. Zur Vereinfachung der Schreibweise haben wir die Ableitungen von s nach u und v durch tiefgestellte Indizes gekennzeichnet. Der in Klammern stehende Ausdruck muß eine in $\mathrm{d}u$ und $\mathrm{d}v$ negativ definite quadratische Form sein. Um dies zu entscheiden, formen wir $\mathrm{d}^2 s$ so um, daß sich die Summe zweier Quadrate ergibt:

$$\mathrm{d}^2 s = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{s_{\mathrm{uu}}}\,(s_{\mathrm{uu}}\,\mathrm{d}u + s_{\mathrm{uv}}\,\mathrm{d}v)^2 + \left(s_{\mathrm{vv}} - \frac{s_{\mathrm{uv}}^2}{s_{\mathrm{uu}}}\right)\mathrm{d}v^2\right]\ .$$

Eine negativ definite quadratische Form liegt dann vor, wenn

$$\frac{1}{s_{\mathrm{uu}}} < 0 \quad \text{und} \quad s_{\mathrm{vv}} - \frac{s_{\mathrm{uv}}^2}{s_{\mathrm{uu}}} < 0$$

sind. Diese Stabilitätsbedingungen erscheinen als Ungleichungen, denen die charakteristische Funktion $s = s(u, v)$ jeder Phase genügen muß.

Die hier auftretenden zweiten Ableitungen von s nach u und v entziehen sich der Anschauung, weswegen wir die Stabilitätsbedingungen weiter umformen. Aus $s_{\mathrm{u}} = (\partial s/\partial u)_{\mathrm{v}} = 1/T$ folgt

$$s_{\mathrm{uu}} = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_{\mathrm{v}} = -\frac{1}{T^2}\,\frac{1}{(\partial u/\partial T)_{\mathrm{v}}} = -\frac{1}{T^2\,c_{\mathrm{v}}}\ .$$

Die Umformung des Faktor vor $\mathrm{d}v^2$ ist umständlicher, hat aber ein einfaches Ergebnis:

$$s_{\mathrm{vv}} - \frac{s_{\mathrm{uv}}^2}{s_{\mathrm{uu}}} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}}\ .$$

Da

$$s_{\mathrm{uu}}\,\mathrm{d}u + s_{\mathrm{uv}}\,\mathrm{d}v = \mathrm{d}(s_{\mathrm{u}}) = \mathrm{d}(1/T) = -\mathrm{d}T/T^2$$

ist, wird

$$\mathrm{d}^2 s = \frac{1}{2}\left[-\frac{c_{\mathrm{v}}}{T^2}\,\mathrm{d}T^2 + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}}\mathrm{d}v^2\right] .$$

Aus der für das Maximum der Entropie geltenden Bedingung $\mathrm{d}^2 s < 0$ ergeben sich nun die *Stabilitätsbedingungen*

$$c_{\mathrm{v}} > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}} < 0 , \tag{3.49}$$

die alle Zustände einer Phase erfüllen müssen. Sie lassen sich einfach deuten. Ist $c_{\mathrm{v}} > 0$, erhöht sich die Temperatur der Phase bei isochorer Wärmeaufnahme. Wäre dies nicht der Fall, könnte sich das thermische Gleichgewicht zwischen zwei Phasen nicht einstellen. Eine zwischen den Phasen bestehende Temperaturdifferenz würde sich nämlich bei negativem c_{v} durch den Wärmeübergang immer weiter vergrößern. Wäre die Ableitung $(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}}$ positiv, so stiege der Druck bei einer isothermen Expansion oder fiele bei einer isothermen Kompression, was jeder Erfahrung widerspricht. Auch könnte sich das Druckgleichgewicht zwischen zwei Phasen nicht einstellen, denn bei positivem $(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}}$ würde eine bestehende Druckdifferenz durch den Volumenaustausch vergrößert.

Zustände, in denen die Stabilitätsbedingungen verletzt sind, können nicht auftreten. Es sind Zustände, in denen ein Stoff als Phase, also als homogenes System nicht existieren kann. Der Verletzung der Stabilitätsbedingungen entgeht eine Phase durch Bildung einer zweiten Phase. So wird ein Gas teilweise kondensieren, bevor es an die Stabilitätsgrenze $(\partial p/\partial v)_{\mathrm{T}} = 0$ gelangt. Das Zweiphasensystem ist dann in den Zuständen, in denen ein homogenes System instabil ist, stabil und existent. Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen zwei Phasen eines Stoffes in einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht sind, also koexistieren können, könnten wir wieder das Gleichgewichtskriterium vom Maximum der Entropie heranziehen. Um Wiederholungen zu vermeiden, stellen wir dies zurück und formen zuerst dieses Gleichgewichtskriterium so um, daß es einfacher zu handhaben ist.

Innere Energie und Volumen sind nämlich nur selten die in der Praxis vorgegebenen Variablen. Meistens werden Temperatur und Volumen oder Temperatur und Druck gegeben sein. In diesen Fällen wird der Gleichgewichtszustand durch das Maximum anderer Funktionen gekennzeichnet. Man erhält diese Funktionen aus der Entropie S durch Anwenden der Legendre-Transformation. Hierauf gehen wir nicht ein, denn statt dieser charakteristischen Funktionen von der Dimension der Entropie werden vorteilhafter energieartige Funktionen verwendet, nämlich die im letzten Abschnitt eingeführten charakteristischen Funktionen $U = U(S,V)$, $H = H(S,p)$, $F = F(T,V)$ und $G = G(T,p)$. Mit ihnen läßt sich das folgende Gleich-

gewichtskriterium formulieren:

> Für fest vorgegebene Werte ihrer jeweiligen unabhängigen Variablen bestimmt das *Minimum* der charakteristischen Funktionen $U = U(S,V)$, $H = H(S,p)$, $F = F(T,V)$ und $G = G(T,p)$ den stabilen Gleichgewichtszustand eines geschlossenen Systems.

Dies sind vier Formulierungen der Gleichgewichtsbedingung, die sich nur durch die Vorgabe der bei der Gleichgewichtseinstellung festgehaltenen Variablen unterscheiden. Praktisch wichtig sind vor allem T und V sowie T und p als Paare festgehaltener Zustandsgrößen. Daher werden die Helmholtz-Funktion F und die Gibbs-Funktion G besonders häufig zur Bestimmung des Gleichgewichts herangezogen.

Wir verzichten auf die vollständige Herleitung des oben genannten Satzes und zeigen beispielhaft, wie das Gleichgewichtskriterium Minimum der Gibbs-Funktion G bei gegebenen Werten von T und p hergeleitet werden kann. Die Bedingung konstanter Temperatur wird dem geschlossenen System dadurch aufgezwungen, daß es in einen Thermostaten gesetzt, also in thermischen Kontakt mit einem System gebracht wird, das trotz Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe seine Temperatur $T^* = T$ konstant hält, Abb. 3.19. Der vorgegebene Druck läßt sich durch einen belasteten Kolben aufzwingen, der reibungsfrei beweglich ist und dafür sorgt, daß sich Volumenänderungen des Systems während der in seinem Inneren ablaufenden Prozesse unter der Bedingung $p = \text{const}$ vollziehen.

Für die zeitliche Änderung der inneren Energie des geschlossenen Systems gilt nach dem 1. Hauptsatz

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} = P(\tau) + \dot{Q}(\tau) = -p\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau} + \dot{Q}(\tau)\ ,$$

wobei $\dot{Q}(\tau)$ den Wärmestrom bedeutet, der zwischen System und Thermostat übertragen wird. Da der Druck konstant gehalten wird, folgt aus der Leistungsbilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\tau} + p\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}(U + pV) = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\tau} = \dot{Q}(\tau)\ .$$

Nach dem 2. Hauptsatz gilt für die Entropieänderung des geschlossenen Systems

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \dot{S}_{\mathrm{Q}}(\tau) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) = \frac{\dot{Q}(\tau)}{T} + \dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau)\ ,$$

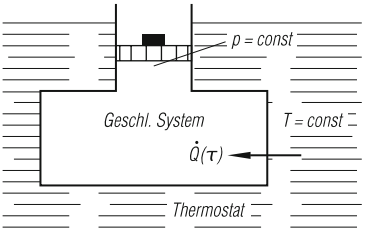


Abb. 3.19. Geschlossenes System in einem Thermostaten

weil die Temperatur des Systems konstant gehalten wird. Eliminiert man den Wärmestrom aus den beiden letzten Gleichungen, so ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\tau} - T\,\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}(H - T\,S) = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\tau} = -T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \leq 0\ .$$

Da der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}(\tau) \geq 0$ ist, kann die Gibbs-Funktion G des geschlossenen Systems nur abnehmen, bis sie im Gleichgewichtszustand ($\dot{S}_{\mathrm{irr}} = 0$) ihr Minimum erreicht.

Für zwei Phasen, z. B. für die Flüssigkeitsphase und die Gasphase von Abb. 3.20, suchen wir die Bedingungen, unter denen sie nebeneinander existieren können, ohne daß die Flüssigkeitsphase vollständig verdampft oder die Gasphase durch Kondensation verschwindet. Der ausgezeichnete Zustand, in dem die beiden Phasen koexistieren können, ist der Zustand des *Phasengleichgewichts*; in ihm halten sich die Tendenzen des Verdampfens und Kondensierens die Waage. Die Fläche, an der sich die beiden Phasen berühren, bezeichnet man als Phasengrenze; wir nehmen sie als eben an. Sie ist wärmedurchlässig, beweglich und stoffdurchlässig. Zwischen den beiden Phasen können sich das thermische, das mechanische und das stoffliche Gleichgewicht einstellen. Dies geschieht durch Wärmeübergang zwischen den Phasen und durch Kondensieren oder Verdampfen. Stellt sich das thermische Gleichgewicht ein, haben beide Phasen die gleiche Temperatur T; stellt sich das mechanische Gleichgewicht ein, haben sie auch den gleichen Druck p. Die Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht kennen wir noch nicht. Wir finden es aus dem Minimum der Gibbs-Funktion G des Zweiphasen-Systems unter der Annahme, daß sich das thermische und das mechanische Gleichgewicht bereits eingestellt haben.

Wir kennzeichnen die Zustandsgrößen der einen Phase durch einen Strich, die der anderen durch zwei Striche. Die Gibbs-Funktion des Zweiphasen-Systems ist dann durch

$$G = G' + G'' = m'\,g'(T,p) + m''\,g''(T,p)$$

gegeben. Notwendige Bedingung für ihr Minimum bei gegebenen Werten von T und p ist

$$\mathrm{d}G = g'(T,p)\,\mathrm{d}m' + g''(T,p)\,\mathrm{d}m'' = 0$$

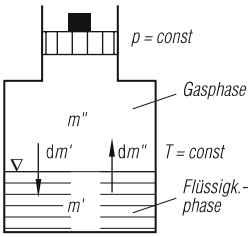


Abb. 3.20. Koexistierende Gas- und Flüssigkeitsphase bei konstanten Werten von T und p

unter der Nebenbedingung

$$\mathrm{d}m' = -\mathrm{d}m'' \,,$$

weil die Masse $m = m' + m''$ des Zweiphasen-Systems konstant ist. Daraus erhalten wir

$$g'(T,p) = g''(T,p)$$

als Bedingung für das Phasengleichgewicht.

> Im Phasengleichgewicht haben koexistierende Phasen eines reinen Stoffes die gleiche Temperatur, den gleichen Druck und gleiche Werte ihrer spezifischen Gibbs-Funktionen $g = g(T,p)$.

Zwei Phasen können nur bei solchen Werten von Druck und Temperatur koexistieren, für die ihre jeweiligen spezifischen Gibbs-Funktionen gleiche Werte annehmen. Dies veranschaulicht Abb. 3.21. Über der p,T-Ebene sind die Gibbs-Funktionen der beiden Phasen als Flächen im Raum dargestellt; sie schneiden sich in einer Raumkurve, deren Projektion auf die p,T-Ebene eine ebene Kurve, nämlich die sogenannte *Gleichgewichts-* oder *Sättigungskurve* $p_\mathrm{s} = p_\mathrm{s}(T)$ ergibt. Diese Kurve hat besondere Namen: Beim Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeits- und einer Gasphase spricht man von der Dampfdruckkurve, beim Gleichgewicht fest-flüssig von der Schmelzdruckkurve und beim Gleichgewicht zwischen Gas und Festkörper von der Sublimationsdruckkurve. Hierauf gehen wir in den Abschnitten 4.1.1, 4.1.2 und 4.2.2 ausführlich ein.

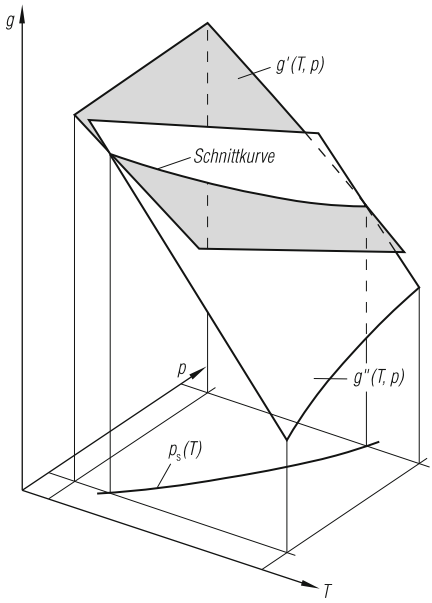


Abb. 3.21. Sich schneidende g'- und g''-Flächen eines reinen Stoffes. Die Projektion der räumlichen Schnittkurve auf die $p\,,T$- Ebene ist die Sättigungskurve (Dampfdruckkurve) $p_\mathrm{s} = p_\mathrm{s}(T)$

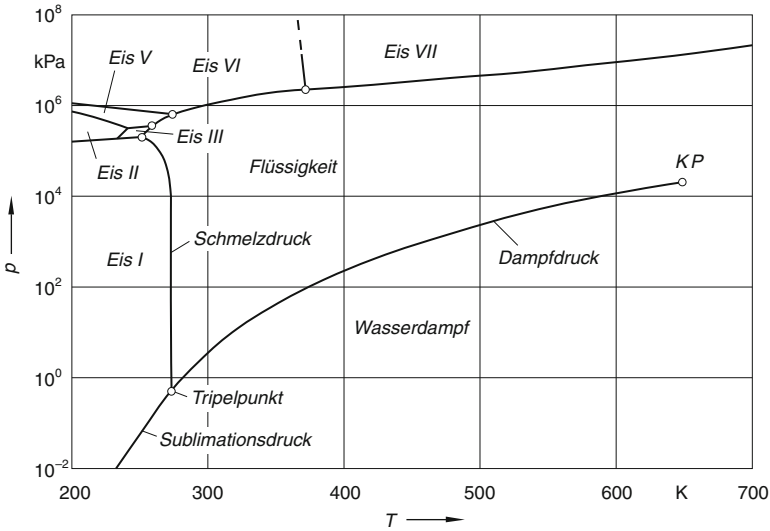


Abb. 3.22. p, T-Diagramm für Wasser mit Gleichgewichtskurven und Tripelpunkten. Durch Kreise hervorgehoben sind die weiteren Tripelpunkte auf der Schmelzdruckkurve. KP kritischer Punkt, vgl. Abschnitt 4.1.1

Es ist auch ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen eines reinen Stoffes möglich. Neben der Gleichheit der Temperaturen und Drücke der drei Phasen haben wir die Bedingungen

$$g'(T,p) = g''(T,p) = g'''(T,p) \; .$$

Diese Doppelgleichung hat nur eine Lösung, nämlich bestimmte, für den betreffenden Stoff charakteristische Werte T_{tr} und p_{tr}. Dies sind die Zustandsgrößen seines *Tripelpunkts*, des einzigen intensiven Zustands, in dem die drei Phasen Gas, Flüssigkeit und Festkörper koexistieren können. In Abschnitt 1.4.3 erwähnten wir bereits den Tripelpunkt von Wasser bei der Definition der Temperatureinheit Kelvin. Seine Daten sind $T_{\mathrm{tr}} = 273{,}16\,\mathrm{K}$ und $p_{\mathrm{tr}} = (611{,}657 \pm 0{,}010)\,\mathrm{Pa}$. Der Wert für den Tripelpunktsdruck ist ein mit einer Unsicherheit behafteter Meßwert [3.23], während T_{tr} auf Grund der Definition des Kelvin absolut genau ist. Kommt ein Stoff in makroskopisch unterschiedlichen Festkörpermodifikationen vor, so treten weitere Tripelpunkte auf, nämlich zwischen zwei festen Phasen und der flüssigen Phase. Dies ist relativ selten, aber beispielsweise bei Wasser der Fall, das auf seiner Schmelzdruckkurve vier weitere Tripelpunkte hat, vgl. Abb. 3.22 und [3.24]. Außerdem treten weitere Tripelpunkte zwischen drei verschiedenen Modifikationen von Eis auf.

3.3 Die Anwendung des 2. Hauptsatzes auf Energieumwandlungen: Exergie und Anergie

Für die technischen Anwendungen der Thermodynamik sind die Aussagen des 2. Hauptsatzes über Energieumwandlungen von besonderer Bedeutung. Sie lassen sich anschaulich und einprägsam formulieren, wenn wir zwei neue Größen von der Dimension „Energie“, nämlich Exergie und Anergie einführen, vgl. hierzu die umfassenden Darstellungen [3.25] bis [3.27].

3.3.1 Die beschränkte Umwandelbarkeit der Energie

Nach dem 1. Hauptsatz kann bei keinem Prozeß Energie erzeugt oder vernichtet werden; es gibt nur Energieumwandlungen von einer Energieform in andere Energieformen. Die Bilanzgleichungen des 1. Hauptsatzes enthalten jedoch keine Aussage darüber, ob eine bestimmte Energieumwandlung überhaupt möglich ist. Hierüber gibt der 2. Hauptsatz Auskunft: *Es ist nicht jede Energieform in beliebige andere Energieformen umwandelbar; denn Energiewandlungsprozesse, bei denen Entropie vernichtet werden müßte, sind nicht ausführbar.* Für diese Beschränkung von Energieumwandlungen durch den 2. Hauptsatz haben wir schon Beispiele kennengelernt.

Wie wir in den Abschnitten 3.1.3 und 3.1.5 zeigten, ist es in einem stationären Prozeß nicht möglich, einen Wärmestrom vollständig in mechanische oder elektrische Leistung umzuwandeln. Dies geläge nur mit einem perpetuum mobile zweiter Art, dessen Existenz durch den 2. Hauptsatz ausgeschlossen ist. Daher kann in einer Wärmekraftmaschine Wärme selbst bei reversibler Prozeßführung nur zu einem Teil in Arbeit verwandelt werden. Es muß stets ein Teil der zugeführten Wärme wieder als Wärme abgegeben werden, und zwar bei einer möglichst niedrigen Temperatur.

Auch die innere Energie eines Systems läßt sich nicht in beliebigem Ausmaß in Arbeit verwandeln. Bei einem adiabaten System gilt zwar nach dem 1. Hauptsatz für die gewonnene Arbeit

$$-w_{12} = u_1 - u_2 \ ,$$

aber von einem gegebenen Anfangszustand 1 aus lassen sich nicht Endzustände 2 mit beliebig kleinen inneren Energien u_2 erreichen. Nach dem 2. Hauptsatz besteht nämlich die Einschränkung

$$s_2 \geqq s_1 \ .$$

Ist ein bestimmtes Endvolumen v_2 oder ein Enddruck p_2, z. B. der Umgebungsdruck p_u, vorgeschrieben, der nicht unterschritten werden kann, so gibt es eine obere Grenze für den in Arbeit umwandelbaren Teil der inneren Energie eines adiabaten Systems, vgl. Abb. 3.23. Man erreicht sie beim reversiblen Prozeß, für den $s_2 = s_{2'} = s_1$ gilt.

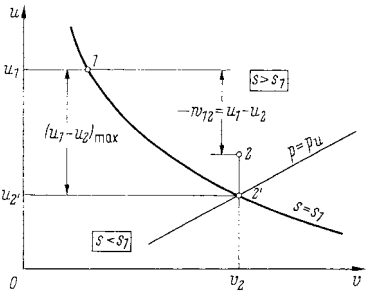


Abb. 3.23. Zur Umwandlung der inneren Energie eines geschlossenen adiabaten Systems in Arbeit. Die Endzustände 2 können nur rechts von der Isentrope $s = s_1$ liegen

Umgekehrt ist es stets möglich, Arbeit in beliebigem Ausmaß in innere Energie zu verwandeln. Dies geschieht durch jeden irreversiblen Prozeß, bei dem Arbeit dissipiert wird. Arbeit läßt sich aber auch in andere mechanische Energieformen verwandeln. Mit *reversiblen* Prozessen ist es sogar möglich, die als Arbeit zugeführte Energie *vollständig* in kinetische und potentielle Energie zu transformieren und umgekehrt kinetische und potentielle Energie *vollständig* in Arbeit zu verwandeln. Auch elektrische und mechanische Energien lassen sich grundsätzlich vollständig ineinander umwandeln, nämlich durch reversibel arbeitende elektrische Generatoren (mechanische Energie → elektrische Energie) und durch reversible Elektromotoren (elektrische Energie → mechanische Energie), vgl. Beispiel 3.2.

Wir erkennen an diesen Beispielen eine ausgeprägte Unsymmetrie in der Richtung der Energieumwandlungen. Auf der einen Seite lassen sich mechanische und elektrische Energien ohne Einschränkung in innere Energie und in Wärme umwandeln. Andererseits ist es nicht möglich, innere Energie und Wärme in beliebigem Ausmaß in mechanische Energie (z. B. in Arbeit) zu verwandeln. Der 2. Hauptsatz setzt hier eine obere Grenze durch den reversiblen Prozeß, bei dem keine Entropie erzeugt wird. Noch günstigere Energieumwandlungen sind nach dem 2. Hauptsatz ausgeschlossen, denn sie gehören zu Prozessen, bei denen Entropie vernichtet werden müßte.

Somit gibt es zwei Energieklassen: Energien, die sich in jede andere Energieform umwandeln lassen, deren Transformierbarkeit durch den 2. Hauptsatz nicht eingeschränkt wird, und Energien, die nur in beschränktem Maße umwandelbar sind. Zu den unbeschränkt umwandelbaren Energien gehören die mechanischen Energieformen und die elektrische Energie; es sind entropiefreie Energien. Die nur begrenzt umwandelbaren Energien sind die innere Energie, die Enthalpie und die Energie, die als Wärme die Systemgrenze überschreitet. Diese Energien sind von Entropie begleitet. Die unbeschränkt umwandelbaren Energieformen sind, wie wir noch ausführen werden, technisch und wirtschaftlich wichtiger und wertvoller als die Energieformen, deren Umwandelbarkeit der 2. Hauptsatz empfindlich beschneidet. Wir fassen alle *unbeschränkt umwandelbaren Energien*, deren Umwandlung in jede andere Energieform nach dem zweiten Hauptsatz gestattet ist, unter dem kurzen

Oberbegriff *Exergie* zusammen, eine Bezeichnung, die 1953 Z. Rant [3.28] geprägt hat.

Will man eine entropiebehaftete und damit nur beschränkt umwandelbare Energieform so weit, wie es der 2. Hauptsatz zuläßt, in Exergie, also in eine entropiefreie Energieform, umwandeln, so muß die Möglichkeit bestehen, die Restentropie an ein anderes System abzugeben. Als solches steht nur die irdische Umgebung zur Verfügung; sie nimmt Entropie mit der Abwärme des energiewandelnden Prozesses auf oder dadurch, daß ein „abgearbeiteter" Stoffstrom als Energie- und Entropieträger in die Umgebung übergeht. Die Umwandlung beschränkt umwandelbarer Energien in entropieärmere Energieformen oder im Grenzfall in die entropiefreie Exergie ist somit nur unter Mitwirkung der irdischen Umgebung möglich und wird von ihren Eigenschaften, besonders von der Umgebungstemperatur T_u, beeinflußt und begrenzt. Die irdische Umgebung nimmt an den Energiewandlungsprozessen als ein großer Speicher teil, der bei technischen Prozessen Energie, Entropie und Materie aufnehmen oder abgeben kann, ohne dabei seine intensiven Zustandsgrößen merklich zu ändern.

Die Einschränkungen von Energieumwandlungen durch den 2. Hauptsatz und die irdische Umgebung wollen wir nicht nur durch die Verwendung der Entropie, sondern anschaulicher durch energetische Größen quantitativ ausdrücken. Dazu verwendet man die Größen Exergie und Anergie, deren Definitionen und Eigenschaften wir im nächsten Abschnitt behandeln.

3.3.2 Die Definitionen von Exergie, Anergie und thermodynamischer Umgebung

Wie wir im letzten Abschnitt zeigten, gibt es Energieformen, die sich in jede andere Energieform umwandeln lassen, deren Umwandlung weder durch den 2. Hauptsatz begrenzt noch von den Eigenschaften der Umgebung beeinflußt wird. Hierzu gehören die mechanischen Energieformen Nutzarbeit und technische Arbeit, kinetische und potentielle Energie sowie die elektrische Energie. Diese unter dem Oberbegriff *Exergie* zusammengefaßten Energieformen lassen sich bei reversiblen Prozessen vollständig ineinander umwandeln und durch reversible und irreversible Prozesse auch in nur beschränkt umwandelbare Energieformen wie innere Energie, Enthalpie und Wärme transformieren.

Es ist dagegen nicht möglich, beschränkt umwandelbare Energieformen in beliebigem Ausmaß in Exergie umzuwandeln. Hier setzt der 2. Hauptsatz bestimmte obere Grenzen, die nicht nur von der Energieform und dem Zustand des Energieträgers abhängen, sondern auch vom Zustand der Umgebung. Die beschränkt umwandelbaren Energieformen haben einen unbeschränkt umwandelbaren Teil, den wir als die Exergie der betreffenden Energieform, beispielsweise als Exergie der Wärme, bezeichnen, und einen nicht in Exergie umwandelbaren Teil, den wir nach Z. Rant [3.29] die *Anergie* der betreffenden Energieform nennen. Jede Energie besteht also aus Exergie und Anergie;

es gilt für jede Energieform die Gleichung

$$\text{Energie} = \text{Exergie} + \text{Anergie}\ .$$

Dabei kann auch einer der beiden Anteile gleich null sein. Ebenso wie eine bestimmte Materiemenge oder ein Stoffstrom Träger von Energie sind, führen sie auch Exergie und Anergie mit sich. Wir sprechen daher auch von der Exergie und der Anergie eines Stoffes oder eines Stoffstroms.

Mit Exergie und Anergie stehen uns zwei komplementäre Begriffe zur Bezeichnung der unbeschränkt umwandelbaren und der nicht umwandelbaren Energien zur Verfügung. Wir präzisieren diese Begriffe durch die folgende Definition:

> *Exergie* ist Energie, die sich unter Mitwirkung einer vorgegebenen Umgebung in jede andere Energieform vollständig umwandeln läßt.
> *Anergie* ist Energie, die sich nicht in Exergie umwandeln läßt.

Zu den Energieformen, die nur aus Exergie bestehen, gehört die Arbeit, genauer die in Abschnitt 2.2.2 eingeführte Nutzarbeit und die technische Arbeit, die auch die elektrische Arbeit umfaßt. Der Exergieanteil einer Energieform stimmt daher mit der aus dieser Energieform bestenfalls gewinnbaren Nutzarbeit oder technischen Arbeit überein, die man als *maximale (Nutz-)Arbeit* bezeichnet. Man kann somit auch die folgende Exergiedefinition verwenden:

> Die Exergie einer Energieform ist die aus dieser Energie unter Mitwirkung einer vorgegebenen Umgebung maximal gewinnbare Arbeit.

An diese Definition werden wir in Abschnitt 3.3.4 bei der Berechnung der Exergie der Wärme und der Exergie anknüpfen, die von einem Stoffstrom mitgeführt wird.

Da die Umgebung die Umwandlung beschränkt umwandelbarer Energien beeinflußt, enthält die Exergiedefinition die Festlegung einer Umgebung. Sie nimmt die Entropie auf, die bei der Umwandlung der beschränkt umwandelbaren Energie in die entropiefreie maximale Arbeit oder allgemeiner in Exergie übrig bleibt. Exergie und Anergie sind damit Eigenschaften eines Systempaares, das aus dem Energieträger und der Umgebung besteht. Um den Einfluß der Umgebung quantitativ zu erfassen, müssen wir die irdische Umgebung durch ein thermodynamisches System modellieren, das an den Umwandlungsprozessen beschränkt umwandelbarer Energien teilnimmt. Wie J. Ahrendts [3.30] gezeigt hat, stehen Exergiebilanzen und die Aussagen der beiden Hauptsätze dann und nur dann nicht im Widerspruch, wenn in der Umgebung vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Es gibt dann zwischen Teilen der Umgebung keine Temperaturdifferenzen (thermisches Gleichgewicht) und keine Druckdifferenzen (mechanisches Gleichgewicht); außerdem besteht zwischen den Umgebungskomponenten stoffliches und chemisches Gleichgewicht. Aus dieser Gleichgewichtsumgebung läßt sich keine Nutzarbeit gewinnen; ihre innere Energie besteht aus Anergie, sie ist

exergielos. Wir nennen diese Gleichgewichtsumgebung zur Unterscheidung von der irdischen Umwelt *thermodynamische* Umgebung und definieren:

> Die *thermodynamische Umgebung* ist ein ruhendes System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und dessen intensive Zustandsgrößen trotz Aufnahme oder Abgabe von Energie und Materie konstant bleiben.

Anders als die irdische Atmosphäre, in der Temperatur- und Druckunterschiede bestehen und Winde mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wehen, soll die thermodynamische Umgebung ein ruhendes Gleichgewichtssystem sein, ein Reservoir für Energie, Entropie und Materie.

Will man die intensiven Zustandsgrößen der thermodynamischen Umgebung festlegen, so wirft die Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung erhebliche Probleme auf, wenn die Forderung des chemischen Gleichgewichts in der thermodynamischen Umgebung erfüllt sein soll. Dies wurde in zwei Arbeiten untersucht, vgl. [3.30], [3.31] und die dort diskutierten Lösungsvorschläge. Schließt man jedoch die Behandlung von Prozessen aus, bei denen Materie mit der thermodynamischen Umgebung ausgetauscht wird, so genügen bereits die Angabe der Umgebungstemperatur T_u und des Umgebungsdrucks p_u sowie die Annahme der *Existenz* einer Gleichgewichtsumgebung (ohne Spezifikation ihrer chemischen Zusammensetzung), damit kein Widerspruch zwischen Exergiebilanzen und den Energie- und Entropiebilanzen der beiden Hauptsätze besteht, [3.30]. Wir beschränken uns daher zunächst auf solche Prozesse, bei denen kein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfindet. An die Umgebung wird nur Energie als Wärme oder als Verdrängungsarbeit gegen den Umgebungsdruck p_u übertragen. Bei diesen Prozessen, die in einem weiten Bereich energietechnischer Anwendungen, beispielsweise in Wärmekraftmaschinen, Wärmepumpen und Kälteanlagen vorkommen, genügt es, Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck festzulegen. Auf die Spezifizierung der chemischen Zusammensetzung der thermodynamischen Umgebung werden wir erst in Abschnitt 5.5.6 im Zusammenhang mit der exergetischen Behandlung chemisch reagierender Systeme und in Abschnitt 7.2.6 bei der Berechnung der Exergie von Brennstoffen eingehen.

Hat ein System (oder ein Stoffstrom) den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts mit der Umgebung erreicht, so befindet es sich im *Umgebungszustand*. Im Umgebungszustand hat auch der Energieinhalt des Systems seine Umwandlungsfähigkeit in Exergie vollständig verloren, er besteht nur aus Anergie. Ein bewegtes System ruht im Umgebungszustand relativ zur Umgebung und befindet sich auf dem Höhenniveau der Umgebung; seine kinetische und potentielle Energie sind relativ zur Umgebung gleich null. Wegen der problematischen Festlegung der chemischen Zusammensetzung der thermodynamischen Umgebung verzichten wir zunächst, das stoffliche Gleichgewicht zwischen Energieträger und Umgebung zu fordern. Im Umgebungszustand sollen sich nur das thermische und das mechanische Gleichge-

wicht einstellen, der Stoff oder Stoffstrom die Umgebungstemperatur T_u und den Umgebungsdruck p_u annehmen. Man bezeichnet den unter dieser Annahme berechneten Teil der Exergie als *physikalische Exergie*. Der Stoff oder Stoffstrom ist bei T_u und p_u aber erst dann exergielos, wenn sich auch das chemische Gleichgewicht mit der Umgebung eingestellt hat. Bei diesem Teilprozeß, der bei $T = T_u$ und $p = p_u$ abläuft, läßt sich die *chemische Exergie* des Stoffstroms als maximale Nutzarbeit gewinnen.

Die thermodynamische Umgebung stimmt keineswegs mit der irdischen Umwelt überein, weil sich die Erde nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. In allen Teilen der Atmosphäre und der Hydrosphäre findet ein Materie- und Energietransport statt, der vor allem durch die Sonnenstrahlung in Gang gehalten wird. Die thermodynamische Umgebung kann allenfalls einem Teilsystem der irdischen Umwelt ähnlich sein, etwa der Atmosphäre am Ort des technischen Prozesses, und der verständlichen Forderung des Praktikers entsprechen, energiewandelnde Prozesse, die auf der Erde ablaufen, mit einer „erdähnlichen“ Umgebung zu bewerten.

Beispiel 3.11. Man bestimme die Exergie eines geschlossenen Systems bei Vernachlässigung von kinetischer und potentieller Energie.

Wir bestimmen die Exergie, indem wir die maximale Nutzarbeit berechnen, die das System unter Mitwirkung einer Gleichgewichtsumgebung mit der Temperatur T_u und dem Druck p_u abzugeben imstande ist. Die stoffliche Zusammensetzung der Gleichgewichtsumgebung braucht nicht angegeben zu werden, weil das *geschlossene* System keine Materie mit der Umgebung austauschen kann. Um die maximale Nutzarbeit zu erhalten, bringen wir das System von seinem Anfangszustand, dessen Zustandsgrößen wir ohne Index lassen, in einem *reversiblen* Prozeß in das thermische und mechanische Gleichgewicht mit der thermodynamischen Umgebung. Die Zustandsgrößen des Umgebungszustands kennzeichnen wir durch den Index u.

Wir wenden den 1. Hauptsatz auf das geschlossene System an und erhalten

$$W_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}} = U_u - U \ .$$

Für die Wärme, die zwischen dem geschlossenen System und der Umgebung mit der konstanten Temperatur T_u übergeht, folgt aus dem 2. Hauptsatz

$$Q_{\text{rev}} = T_u(S_u - S) \ ,$$

so daß sich für die Volumenänderungsarbeit

$$W_{\text{rev}} = U_u - U - T_u(S_u - S)$$

ergibt. Sie stimmt nicht mit der gesuchten Nutzarbeit $W^{\text{n}}_{\text{rev}}$ überein, weil noch die Verdrängungsarbeit gegen den Umgebungsdruck berücksichtigt werden muß, vgl. Abschnitt 2.2.2:

$$W_{\text{rev}} = W^{\text{n}}_{\text{rev}} - p_u(V_u - V) \ .$$

Die gewonnene maximale Arbeit ist das Negative der Nutzarbeit, so daß wir schließlich

$$E^* := -W^{\text{n}}_{\text{rev}} = U - U_u - T_u(S - S_u) + p_u(V - V_u) \tag{3.50}$$

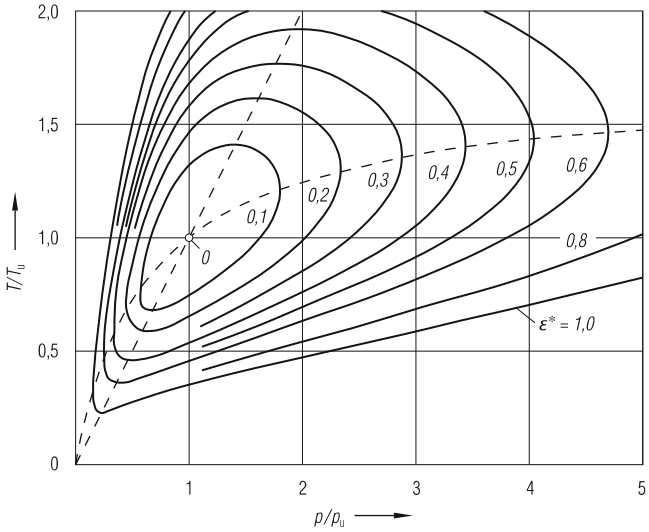


Abb. 3.24. Linien konstanter dimensionsloser Exergie ε^* der inneren Energie eines einatomigen idealen Gases im $(T/T_\mathrm{u}, p/p_\mathrm{u})$-Diagramm

erhalten. Diese Größe ist die gesuchte Exergie des geschlossenen Systems, genauer die physikalische Exergie E^* seiner inneren Energie. Sie ist stets positiv und nur im Umgebungszustand gleich null.

Für ein ideales Gas mit konstantem $c_\mathrm{v}^0 = (3/2)R$ (Edelgas) sind in Abb. 3.24 Linien konstanter Werte der dimensionslosen spezifischen Exergie $\varepsilon^* := E^*/(m\,R\,T_\mathrm{u})$ in einem $(p/p_\mathrm{u}, T/T_\mathrm{u})$-Diagramm dargestellt. Wie man erkennt, nimmt ε^* sein Minimum $\varepsilon^* = 0$ im Gleichgewicht mit der Umgebung an. Die gestrichelten Linien verbinden die Maxima und Minima der Kurven konstanter Exergie ε^* bzw. die Stellen mit senkrecht verlaufenden Tangenten.

3.3.3 Die Rolle der Exergie in der Thermodynamik und ihren technischen Anwendungen

Mit Exergie und Anergie lassen sich die beiden Hauptsätze der Thermodynamik einprägsam formulieren. Der 1. Hauptsatz als Erhaltungssatz der Energie macht die Aussage:

> Bei allen Prozessen bleibt die Summe von Exergie und Anergie der am Prozeß beteiligten Energieträger konstant.

Dies gilt nur für die *Summe* aus Exergie und Anergie, nicht jedoch für Exergie und Anergie allein. Hierfür gelten die Aussagen des 2. Hauptsatzes:

> Bei allen irreversiblen Prozessen verwandelt sich Exergie in Anergie. Nur bei reversiblen Prozessen bleibt die Summe der Exergien der am Prozeß beteiligten Energieträger erhalten. Die Umwandlung von Anergie in Exergie ist unmöglich.

Bei allen realen, nämlich irreversiblen Prozessen bleibt zwar nach dem 1. Hauptsatz die Energie in ihrer Größe oder Menge konstant; sie verliert aber nach dem 2. Hauptsatz ihre Umwandlungsfähigkeit in dem Maße, in dem sich Exergie in Anergie verwandelt. Diese Umwandlung läßt sich durch keine noch so kunstvoll ausgedachte technische Maßnahme rückgängig machen. Man bezeichnet daher den bei einem irreversiblen Prozeß in Anergie umgewandelten Teil der Exergie als den *Exergieverlust des irreversiblen Prozesses.*

Für Exergien gilt kein allgemeiner Erhaltungssatz. Will man für einen Prozeß eine Exergiebilanzgleichung aufstellen, so muß man die in Anergie umgewandelte Exergie, also den Exergieverlust des irreversiblen Prozesses berücksichtigen. Für die Exergiebilanz eines Kontrollraums, in dem ein stationärer Prozeß abläuft, erhält man

$$\sum_{\text{ein}} \dot{E}_{\text{i}} = \sum_{\text{aus}} \dot{E}_{\text{i}} + \dot{E}_{\text{v}} \quad \text{mit} \quad \dot{E}_{\text{v}} \geq 0 \,. \tag{3.51a}$$

Diese allgemeine Bilanzgleichung sagt aus, daß die Summe aller eintretenden Exergieströme (Exergie/Zeit) $\dot{E}_{\text{i}}$ um den Exergieverluststrom $\dot{E}_{\text{v}}$ größer ist als die Summe aller austretenden Exergieströme. Rechnet man eintretende Exergieströme positiv und austretende negativ, so kann man alle Exergieströme zu *einer* algebraischen Summe zusammenfassen; man erhält dann die Exergiebilanzgleichung

$$\sum_{\text{i}} \dot{E}_{\text{i}} = \dot{E}_{\text{v}} \quad \text{mit} \quad \dot{E}_{\text{v}} \geq 0 \,. \tag{3.51b}$$

Nur für den Idealfall des reversiblen Prozesses tritt kein Exergieverluststrom $\dot{E}_{\text{v}}$ auf, und die Summe aller ein- und austretenden Exergieströme ergibt null. Die einzelnen Exergieströme können sein: die von einem Stoffstrom mitgeführte Exergie/Zeit, der mit einem Wärmestrom über die Grenze des Kontrollraums gehende Exergiestrom sowie die Wellenleistung und die elektrische Leistung, die ja vollständig aus Exergie bestehen. In den nächsten Abschnitten gehen wir auf die Berechnung der Exergieströme ein, die von einem Wärmestrom und einem Stoffstrom mitgeführt werden.

Durch Exergie und Anergie wird eine wichtige Eigenschaft von Energien erfaßt und hervorgehoben: ihre *Umwandelbarkeit*, die durch den 2. Hauptsatz und die Umgebung eingeschränkt wird. Exergetische Betrachtungen haben nicht die Aufgabe, den 2. Hauptsatz neu zu formulieren mit dem Ziel, die Entropie und die Entropiebilanzen zu ersetzen. Es sollen vielmehr jene Aussagen des 2. Hauptsatzes hervorgehoben werden, die die begrenzte Umwandelbarkeit von Energien betreffen. Die durch den 2. Hauptsatz eingeschränkte Umwandelbarkeit von Energien läßt sich mit der Entropie ebenso wie mit der Exergie quantitativ erfassen. Die erzeugte Entropie ist wie der Exergieverlust ein Irreversibilitätsmaß. Doch dürften Exergieverluste und Exergiebilanzen anschaulicher sein und eher eine unmittelbare Bedeutung für die technische Praxis haben als Entropieerzeugung und Entropiebilanzen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Anwendung der Entropie und der Anwendung der Exergie besteht jedoch darin, daß mit der Exergie zusätzlich zu den Aussagen des 2. Hauptsatzes auch der Einfluß der Umgebung berücksichtigt wird. Die exergetische Analyse ist mehr als die Anwendung des 2. Hauptsatzes: Sie ermittelt nicht nur die Größe der Irreversibilitäten, sondern gibt auch Auskunft über die Umwandelbarkeit der Energieformen bei einer vorgegebenen Umgebung. Wie wir noch sehen werden, lassen sich mit der Exergie Aufgaben der Energietechnik unter Berücksichtigung der Umgebungsbedingungen, aber unabhängig von den zu ihrer Lösung eingesetzten technischen Systemen formulieren und lösen. Mit der Exergie erhält man als Resultat die thermodynamisch günstigste Lösung, etwa die maximal gewinnbare Arbeit, die größte erreichbare Kälteleistung oder den kleinsten Aufwand an Antriebsleistung, die sich alle aus Exergien ergeben, die bereits aus den Daten der Aufgabenstellung berechenbar sind.

Zum Abschluß unserer allgemeinen Überlegungen über den Exergie- und Anergiebegriff weisen wir kurz auf die *technische Bedeutung* dieser Größen hin. Technische Verfahren, die das menschliche Leben möglich und erträglich machen, wie das Heizen, Kühlen und Beleuchten, die Herstellung und Bearbeitung von Stoffen, der Transport von Menschen und Gütern, die Übertragung von Nachrichten – alle diese Verfahren benötigen zu ihrer Ausführung Energie. Sie verlangen jedoch nicht Energie schlechthin, sondern Nutzarbeit oder elektrische Energie, also Exergie. Diese Exergie bereitzustellen ist Aufgabe der Energietechnik, die aus den in der Natur vorhandenen Energiequellen, den sogenannten *Primärenergien*, Exergie schöpft und diese meist in Form von elektrischer Energie weiterleitet zu den „Verbrauchern“, nämlich zu den oben genannten Verfahren, in denen die Exergie tatsächlich weitgehend verbraucht, nämlich in Anergie umgewandelt wird. Der Exergieverbrauch der für das menschliche Leben notwendigen oder wünschenswerten Verfahren entspricht somit einem Verbrauch von Primärenergie. Will man Primärenergie sparen, so muß man exergetisch günstige Verfahren, d. h. solche mit geringem Exergiebedarf, auswählen und außerdem versuchen, Exergieverluste bei der Umwandlung der Primärenergie in die benötigte Endenergie – das ist meistens die elektrische Energie – zu vermeiden.

Unsere Exergiequellen sind die Primärenergieträger, nämlich die fossilen Brennstoffe Kohle, Erdöl und Erdgas sowie die nuklearen Spaltmaterialien. Zu den Exergiequellen gehört auch die Solarenergie in ihren Primärenergieformen der solaren Strahlungsenergie, der Windenergie und der potentiellen Energie von Wasser, das durch die von der Sonne bewirkte Verdunstung auf eine größere Höhenlage gebracht wurde und dort kondensiert ist, vgl. Abschnitt 8.1. Dagegen können wir aus der inneren Energie der Umgebung keine Exergie gewinnen, denn diese besteht nur aus Anergie. Der Energiebegriff des Energietechnikers und Energiewirtschaftlers deckt sich daher mit dem Exergiebegriff, nicht mit dem Energiebegriff des 1. Hauptsatzes. Energie*verbrauch* und Energie*verlust* sind Begriffe, die dem 1. Hauptsatz widersprechen, denn Energie kann nicht verbraucht werden und kann nicht verloren gehen. Diese

Begriffe werden jedoch sinnvoll für die Exergie, die durch irreversible Prozesse unwiederbringlich in Anergie umgewandelt wird.

Da die Exergie der Teil der Energie ist, auf den es technisch „ankommt“ und da es keinen Erhaltungssatz für die Exergie gibt, diese sich vielmehr bei jeder Energieumwandlung vermindert, ist Exergie technisch und wirtschaftlich wertvoll. Die Umwandelbarkeit der Energie ist also eine ihrer praktisch wichtigen Eigenschaften; man kann daher eine Energieform nach dem Grad ihrer Umwandelbarkeit in andere Energieformen bewerten. Das thermodynamische Ideal ist die reversible Energieumwandlung ohne Exergieverlust. Sie läßt sich jedoch praktisch nicht erreichen, weil der hierzu erforderliche Aufwand an Apparaten und Maschinen ins Unermeßliche steigen würde. Bei der technisch und wirtschaftlich günstigsten Lösung eines Problems der Energietechnik wird man daher stets einen bestimmten Exergieverlust zulassen, für den Anlage- und Betriebskosten zusammen ein Minimum ergeben, vgl. auch [3.25], S. 314–320.

Hier klingt an, daß zwischen Exergie und Wirtschaftlichkeit ein engerer Zusammenhang bestehen könnte als zwischen Energie und Wirtschaftlichkeit. So hatte man gehofft, die exergetische Untersuchung in einfacher Weise zu einer ökonomischen Analyse ausbauen und in der Exergie ein direktes Maß für die Kosten eines Energieträgers finden zu können, vgl. z.B. [3.32]. Dies hat sich leider nicht bestätigt; der thermodynamische Begriff der Exergie läßt sich nicht in einfacher Weise für wirtschaftliche Untersuchungen verwenden, vgl. [3.30] und [3.33]. Die Exergie kann jedoch als Hilfsmittel bei der sogenannten thermo-ökonomischen Optimierung von energietechnischen Anlagen eingesetzt werden [3.25]. Ihre wichtigste Anwendung findet sie jedoch bei der Klärung und anschaulichen Darstellung grundsätzlicher thermodynamischer Zusammenhänge, nämlich bei der quantitativen Erfassung der durch den 2. Hauptsatz eingeschränkten Umwandelbarkeit von Energien.

3.3.4 Die Berechnung von Exergien und Exergieverlusten

Aufgrund der in Abschnitt 3.3.2 behandelten Definitionen von Exergie und Anergie berechnen wir die Exergie der Wärme und die Exergie, die ein Stoffstrom mit sich führt. Wir beschränken uns auf die Bestimmung der physikalischen Exergie des Stoffstroms; seine chemische Exergie behandeln wir in Abschnitt 5.5.6. Wir betrachten den in Abb. 3.25 dargestellten Kontrollraum, den der Stoffstrom stationär durchströmt. Über die Welle wird dem Kontrollraum die Leistung P zugeführt oder entzogen; ihm fließt ein Wärmestrom $\dot{Q}$ bei der thermodynamischen Temperatur T zu, ein weiterer Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{u}$ soll bei der Temperatur T_u mit der Umgebung ausgetauscht werden. Ziel der Untersuchung ist die Berechnung der Exergie des Wärmestroms $\dot{Q}$ und der Exergie, die der eintretende Stoffstrom mit sich führt. Außerdem werden wir eine Beziehung zur Berechnung des Exergieverlustes erhalten.

Zunächst wenden wir die beiden Hauptsätze auf den Kontrollraum an, ohne zusätzliche Annahmen zu machen. Die Leistungsbilanzgleichung des

1. Hauptsatzes lautet

$$\dot{Q} + \dot{Q}_\mathrm{u} + P = \dot{m}\left[h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\,(z_2 - z_1)\right] .$$

Die Entropiebilanzgleichung ist

$$\dot{m}\,(s_2 - s_1) = \frac{\dot{Q}}{T} + \frac{\dot{Q}_\mathrm{u}}{T_\mathrm{u}} + \dot{S}_\mathrm{irr} ,$$

wobei nach dem 2. Hauptsatz für den im Kontrollraum erzeugten Entropiestrom $\dot{S}_\mathrm{irr} \geq 0$ gilt. Wir eliminieren den Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{u}$, indem wir aus der Entropiebilanzgleichung

$$\dot{Q}_\mathrm{u} = \dot{m}\,T_\mathrm{u}(s_2 - s_1) - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\,\dot{Q} - T_\mathrm{u}\,\dot{S}_\mathrm{irr}$$

berechnen und in die Leistungsbilanzgleichung einsetzen. Dies ergibt für die abgegebene Wellenleistung

$$\begin{aligned} -P = &\left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\right)\dot{Q} \\ &+ \dot{m}\left[\left(h - T_\mathrm{u}s + \frac{c^2}{2} + g\,z\right)_1 - \left(h - T_\mathrm{u}s + \frac{c^2}{2} + g\,z\right)_2\right] - T_\mathrm{u}\dot{S}_\mathrm{irr} . \end{aligned} \tag{3.52}$$

Wir nehmen nun an, daß der Prozeß im Kontrollraum reversibel ist, $\dot{S}_\mathrm{irr} = 0$, und daß der Stoffstrom am Austritt aus dem Kontrollraum in das thermische und mechanische Gleichgewicht mit der Umgebung gebracht wird, also die Temperatur T_u und den Druck p_u der Umgebung annimmt, ohne sich mit der Umgebung zu vermischen. Wir kennzeichnen diesen Umgebungszustand mit dem Index u und ersetzen in Gl.(3.52) den Index 2 durch u. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} -P_\mathrm{rev} = &\left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\right)\dot{Q} \\ &+ \dot{m}\left[h_1 - h_\mathrm{u} - T_\mathrm{u}(s_1 - s_\mathrm{u}) + \frac{1}{2}\left(c_1^2 - c_\mathrm{u}^2\right) + g\,(z_1 - z_\mathrm{u})\right] . \end{aligned} \tag{3.53}$$

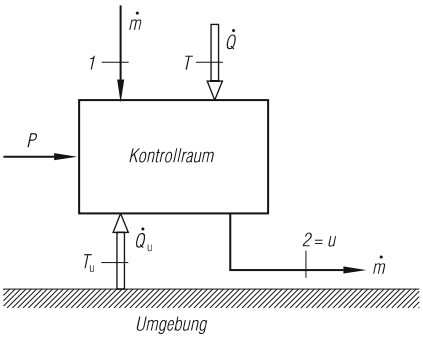


Abb. 3.25. Kontrollraum, der von einem Fluid stationär durchströmt wird

Da die Exergie bei einem reversiblen Prozeß erhalten bleibt, können wir diese Leistungsbilanzgleichung als Bilanz von Exergieströmen interpretieren: $(-P_{\mathrm{rev}})$ ist der als Wellenleistung abgegebene Exergiestrom; er ist ebenso groß wie die beiden aufgenommenen Exergieströme, nämlich der mit $\dot{Q}$ zugeführte Exergiestrom und der mit dem Stoffstrom in den Kontrollraum einströmende Exergiestrom.

Damit erhalten wir den Exergiestrom des Wärmestroms zu

$$\dot{E}_{\mathrm{Q}} = \left(1 - \frac{T_{\mathrm{u}}}{T}\right) \dot{Q} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T)\, \dot{Q} \; .$$

Er ist der mit dem Carnot-Faktor multiplizierte Wärmestrom, wobei der Carnot-Faktor mit der Umgebungstemperatur und der Temperatur zu bilden ist, bei der der Wärmestrom die Systemgrenze überschreitet. Im nächsten Abschnitt gehen wir ausführlicher auf die Exergie der Wärme ein.

Der Exergiestrom, der mit dem Stoffstrom in den Kontrollraum transportiert wird, ist das Produkt aus dem Massenstrom $\dot{m}$ und der spezifischen physikalischen Exergie e_{St1} des im Querschnitt 1 eintretenden Stoffstroms. Diese Größe entspricht der eckigen Klammer in Gl.(3.53). Wir lassen den Index 1 fort und erhalten allgemein für die spezifische physikalische Exergie eines Stoffstroms

$$e_{\mathrm{St}} = h - h_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{u}}\,(s - s_{\mathrm{u}}) + \frac{1}{2}\left(c^2 - c_{\mathrm{u}}^2\right) + g\,(z - z_{\mathrm{u}}) \; .$$

Wenn kinetische und potentielle Energien keine Rolle spielen, wird e_{St} zu

$$e := h - h_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{u}}\,(s - s_{\mathrm{u}}) \; .$$

Wir bezeichnen diese Größe als die spezifische physikalische Exergie der Enthalpie. In Abschnitt 3.3.5 gehen wir nochmals auf e_{St} und e ein.

Wir setzen nun die Exergieströme in die Leistungsbilanzgleichung (3.52) des *irreversiblen* Fließprozesses ein und schreiben sie als

$$\dot{E}_{\mathrm{Q}} + \dot{m}\, e_{\mathrm{St1}} = -P + \dot{m}\, e_{\mathrm{St2}} + T_{\mathrm{u}}\, \dot{S}_{\mathrm{irr}} \; .$$

Diese Bilanz der Exergieströme entspricht der allgemeinen Exergiebilanzgleichung (3.51) und besagt: Die zufließenden Exergieströme $\dot{E}_{\mathrm{Q}}$ und $\dot{m}\, e_{\mathrm{St1}}$ sind größer als die abfließenden Exergieströme $(-P)$ und $\dot{m}\, e_{\mathrm{St2}}$ und zwar um den Exergieverluststrom $\dot{E}_{\mathrm{v}}$, nämlich den durch den irreversiblen Prozeß unwiederbringlich in Anergie verwandelten Exergiestrom. Für diesen gilt somit

$$\dot{E}_{\mathrm{v}} = T_{\mathrm{u}}\, \dot{S}_{\mathrm{irr}} \geq 0 \; . \tag{3.54}$$

Der Exergieverluststrom ergibt sich als Produkt aus der Umgebungstemperatur und dem Entropieproduktionsstrom. Damit erhält der Entropieproduktionsstrom eine anschauliche und technisch wichtige Bedeutung: Er bestimmt den Exergieverluststrom des irreversiblen Prozesses. Der Exergieverluststrom

ist ein Verlust an mechanischer oder elektrischer Nutzleistung als Folge der Irreversibilitäten im Kontrollraum. Wäre der betrachtete Prozeß reversibel, so könnte eine um $\dot{E}_\mathrm{v}$ größere Nutzleistung gewonnen werden. Wir bezeichnen daher $\dot{E}_\mathrm{v}$ auch als den *Leistungsverlust* des irreversiblen Prozesses. Ist nur ein Stoffstrom vorhanden oder besonders ausgezeichnet, so bezieht man den Leistungsverlust häufig auf den Massenstrom $\dot{m}$ dieses Stoffstroms und erhält den *spezifischen Exergieverlust*

$$e_\mathrm{v} := \dot{E}_\mathrm{v}/\dot{m} = T_\mathrm{u}\,\dot{S}_\mathrm{irr}/\dot{m} = T_\mathrm{u}\,s_\mathrm{irr}\ . \tag{3.55}$$

Der Zusammenhang zwischen Leistungsverlust $\dot{E}_\mathrm{v}$ und Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_\mathrm{irr}$ nach Gl.(3.54) gilt allgemein. Wie man leicht herleitet, ergibt sich die gleiche Beziehung, wenn der Kontrollraum von mehreren Stoffströmen durchströmt wird. Auch der Exergieverluststrom eines *geschlossenen Systems* läßt sich nach Gl.(3.54) berechnen[9]. Die allgemeingültige Gl.(3.54) wertet man durch Einsetzen des Entropieproduktionsstroms $\dot{S}_\mathrm{irr}$ aus, den wir schon für verschiedene Anwendungsfälle berechnet haben.

Wir nennen den in Abschnitt 3.1.4 berechneten Entropieproduktionsstrom, der bei der irreversiblen *Übertragung eines Wärmestroms* $\mathrm{d}\dot{Q}$ von einem stationär strömenden Fluid B mit der Temperatur T_B auf das Fluid A mit $T_\mathrm{A} < T_\mathrm{B}$ entsteht. Nach den Gl.(3.15) und (3.54) erhalten wir

$$\mathrm{d}\dot{E}_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\,\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr} = T_\mathrm{u}\,\frac{T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}}{T_\mathrm{A}\,T_\mathrm{B}}\,\mathrm{d}\dot{Q}$$

für den dabei auftretenden Exergieverluststrom. Die sich aus Gl.(3.15) ergebenden und in Abschnitt 3.1.4 besprochenen praktischen Folgerungen gelten unverändert für den Exergieverluststrom $\mathrm{d}\dot{E}_\mathrm{v}$, der in einem Wärmeübertrager auftritt, worauf wir nochmals in Abschnitt 6.3.3 zurückkommen werden. In Abschnitt 3.1.7 haben wir $\dot{S}_\mathrm{irr}$ für einen *adiabaten Kontrollraum* berechnet, der von mehreren Stoffströmen stationär durchflossen wird. Hieraus erhalten wir

$$\dot{E}_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\left(\sum_\mathrm{aus}\dot{m}_\mathrm{a}\,s_\mathrm{a} - \sum_\mathrm{ein}\dot{m}_\mathrm{e}\,s_\mathrm{e}\right)_\mathrm{ad}$$

als Exergieverluststrom eines adiabaten Kontrollraums. Auf den Exergieverlust, der durch *Reibung* in einem strömenden Fluid hervorgerufen wird, gehen wir in Abschnitt 6.2.1 ein.

---

[9] Um dies zu beweisen, berechnet man die zeitliche Änderung der Exergie E^* eines geschlossenen Systems nach Gl.(3.50) und ersetzt die Ableitungen $\mathrm{d}U/\mathrm{d}\tau$ und $\mathrm{d}S/\mathrm{d}\tau$ durch die Ausdrücke, die sich nach dem 1. Hauptsatz bzw. aus der Entropiebilanzgleichung von Abschnitt 3.1.3 ergeben. Die so entstehende Exergiebilanzgleichung enthält den Term $T_\mathrm{u}\,\dot{S}_\mathrm{irr}$ als Verlustglied.

Beispiel 3.12. Wasser siedet unter dem Umgebungsdruck $p_u = 1\,\text{atm} = 101{,}325\,\text{kPa}$ bei $t = 100\,°\text{C}$. Man bestimme die physikalische Exergie der Enthalpie von siedendem Wasser unter der vereinfachenden Annahme, daß die spezifische isobare Wärmekapazität zwischen der Umgebungstemperatur $t_u = 15\,°\text{C}$ und $t = 100\,°\text{C}$ den konstanten Wert $c_p = 4{,}19\,\text{kJ/kg K}$ hat. Wie groß ist der spezifische Exergieverlust, wenn Wasser in einem elektrisch beheizten Durchlauferhitzer von t_u auf $t = 100\,°\text{C}$ erwärmt wird?

Die Enthalpie- und Entropiedifferenzen in der Gleichung für die spezifische Exergie der Enthalpie,

$$e = h - h_u - T_u\,(s - s_u)\ ,$$

ergeben sich für $p = p_u$ und für konstantes c_p zu

$$h - h_u = c_p\,(T - T_u) = 356\,\text{kJ/kg} \quad \text{und} \quad s - s_u = c_p\,\ln(T/T_u) = 1{,}083\,\text{kJ/kg K}\ .$$

Damit erhalten wir

$$e = e(T, p_u) = c_p\,[T - T_u - T_u \ln(T/T_u)] = 44\,\text{kJ/kg}$$

als spezifische physikalische Exergie des bei $100\,°\text{C}$ siedenden Wassers.

Wir behandeln den (gut wärmeisolierten) elektrischen Durchlauferhitzer als adiabaten Kontrollraum. Er wird von einem Wasserstrom durchflossen, der sich von $T_1 = T_u$ auf $T_2 = T = 373{,}15\,\text{K}$ erwärmt. Nach Gl.(3.55) ergibt sich der spezifische Exergieverlust zu

$$e_{v12} = T_u\,s_{irr} = T_u\,(s_2 - s_1) = T_u\,(s - s_u) = T_u\,c_p\,\ln(T/T_u) = 312\,\text{kJ/kg}\ ,$$

ein Wert, der viel größer ist als die spezifische Exergie e des abströmenden Wassers. Dies weist darauf hin, daß die Wassererwärmung in einem elektrisch beheizten Durchlauferhitzer ein stark irreversibler Prozeß ist. Dem adiabaten Kontrollraum (Durchlauferhitzer) wird nach dem 1. Hauptsatz die spezifische technische Arbeit

$$w_{t12} = h_2 - h_1 = h - h_u = c_p\,(T - T_u) = 356\,\text{kJ/kg}$$

als elektrische Energie (= Exergie) zugeführt. Davon dient nur der kleine Teil $e = 44\,\text{kJ/kg}$ zur Exergieerhöhung des Wassers; der Rest ist der Exergieverlust, was auch die Exergiebilanz $w_{t12} = e + e_{v12}$ zeigt.

Wassererwärmung in einem elektrisch beheizten Durchlauferhitzer ist ein technisch einfacher, aber thermodynamisch ungünstiger Prozeß, bei dem sich nur der bescheidene Anteil

$$\zeta = e/w_{t12} = 44/356 = 0{,}124$$

der elektrisch zugeführten Exergie als Exergie des abfließenden siedenden Wassers wiederfindet. Der Rest wird durch zwei irreversible Prozesse in Anergie verwandelt: 1. Die elektrische Energie wird im elektrischen Widerstand vollständig dissipiert, also irreversibel in innere Energie umgewandelt, wodurch sich der Widerstand erhitzt. 2. Vom erhitzten Widerstand geht Wärme an das kältere Wasser über, wodurch ebenfalls Entropie erzeugt und Exergie in Anergie verwandelt wird. Wie wir

in Beispiel 3.3 gezeigt haben, ist es gleichgültig, welche Temperatur dabei der elektrische Leiter (Widerstand) annimmt. Die Summe der durch die beiden Teilprozesse erzeugten Entropien und damit die Summe der beiden Exergieverluste hängt von dieser Temperatur nicht ab und hat den schon berechneten Wert $e_{\mathrm{v}12} = 312\,\mathrm{kJ/kg}$. Dieser große Exergieverlust läßt sich nur mit einem anderen Verfahren zur Wassererwärmung verringern. Man könnte die technisch viel aufwendigere Wärmepumpe einsetzen, vgl. Abschnitt 9.2.3, oder als Wärmequelle Abwärme heranziehen, falls diese auf einem geeigneten Temperaturniveau zur Verfügung steht.

3.3.5 Exergie und Anergie der Wärme

Im letzten Abschnitt haben wir den Exergiestrom $\dot{E}_{\mathrm{Q}}$ berechnet, der zu einem Wärmestrom $\dot{Q}$ gehört:

$$\dot{E}_{\mathrm{Q}} = \left(1 - \frac{T_{\mathrm{u}}}{T}\right) \dot{Q} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T)\, \dot{Q} \; .$$

Der zugehörige Anergiestrom $\dot{B}_{\mathrm{Q}}$ der Wärme ist

$$\dot{B}_{\mathrm{Q}} = \dot{Q} - \dot{E}_{\mathrm{Q}} = \frac{T_{\mathrm{u}}}{T}\, \dot{Q} = [1 - \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T)]\, \dot{Q} \; ,$$

weil die Summe aus Exergie- und Anergiestrom den Wärmestrom ergibt. Für den Anergiestrom kann man auch

$$\dot{B}_{\mathrm{Q}} = T_{\mathrm{u}}\, \frac{\dot{Q}}{T} = T_{\mathrm{u}}\, \dot{S}_{\mathrm{Q}}$$

schreiben. Er ist dem Entropietransportstrom $\dot{S}_{\mathrm{Q}}$ proportional, der mit $\dot{Q}$ über die Systemgrenze geht. Der Exergiestrom wird dann

$$\dot{E}_{\mathrm{Q}} = \dot{Q} - T_{\mathrm{u}}\, \dot{S}_{\mathrm{Q}}$$

und läßt sich als entropiefreier Teil des Wärmestroms deuten, während der Anergiestrom $\dot{B}_{\mathrm{Q}}$ dem entropiebehafteten Teil von $\dot{Q}$ entspricht.

Maßgebend für den Exergiegehalt eines Wärmestroms, der bei der Temperatur T die Grenze eines Systems überquert, ist der mit dieser Temperatur und der Umgebungstemperatur T_{u} gebildete Carnot-Faktor

$$\eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T) = 1 - (T_{\mathrm{u}}/T) \; .$$

Er wird manchmal als dimensionslose exergetische Temperatur bezeichnet [3.25], [3.26], denn bei fester Umgebungstemperatur T_{u} wird jeder thermodynamischen Temperatur T ein bestimmter Wert von η_{C} zugeordnet. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.26 für $T_{\mathrm{u}} = 288{,}15\,\mathrm{K}$ ($t_{\mathrm{u}} = 15{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$) beispielhaft dargestellt. Da $\eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T)$ mit steigender Temperatur T größer wird, entspricht die exergetische Temperatur einer verzerrten, aber monoton wachsenden Temperaturskala, wobei $\eta_{\mathrm{C}} = 0$ der Umgebungstemperatur zugeordnet

ist und $\eta_C = 1$ dem Grenzwert $T \to \infty$. Negative Werte des Carnot-Faktors gehören zu Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur T_u. Der absolute Nullpunkt $T \to 0$ entspricht $\eta_C \to -\infty$. Hierauf kommen wir am Ende des Abschnitts zurück.

Der Wärmestrom soll nun nicht bei einer festen Temperatur, sondern in einem von T_1 und T_2 begrenzten Temperaturintervall aufgenommen (oder abgegeben) werden, z. B. von einem Fluid, das sich von T_1 auf T_2 erwärmt. Für die Exergie $\mathrm{d}\dot{E}_Q$, die mit einem Element $\mathrm{d}\dot{Q}$ des Wärmestroms bei der Temperatur T aufgenommen wird, gilt

$$\mathrm{d}\dot{E}_Q = \eta_C(T_u/T)\,\mathrm{d}\dot{Q} = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right)\mathrm{d}\dot{Q}\,.$$

Es sei nun bekannt, bei welcher Temperatur T jeweils $\mathrm{d}\dot{Q}$ aufgenommen wird. Man kann dann den Temperaturverlauf des wärmeaufnehmenden Systems als Funktion des bereits aufgenommenen Wärmestroms $\dot{Q}$ und auch den Carnot-Faktor $\eta_C(T_u/T)$ als Funktion von $\dot{Q}$ darstellen. In einem $\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm wird der mit $\mathrm{d}\dot{Q}$ übertragene Exergiestrom $\mathrm{d}\dot{E}_Q$ durch die in Abb. 3.27 schraffierte Fläche dargestellt. Der Anergiestrom $\mathrm{d}\dot{B}_Q$ entspricht der Fläche oberhalb der η_C-Kurve bis zur Grenzordinate $\eta_C = 1$. Den insgesamt übertragenen Exergiestrom erhält man durch Integration:

$$\dot{E}_{Q12} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_u}{T}\right)\mathrm{d}\dot{Q} = \dot{Q}_{12} - T_u \int_1^2 \frac{\mathrm{d}\dot{Q}}{T} = \dot{Q}_{12} - T_u\,\dot{S}_{Q12} = \dot{Q}_{12} - \dot{B}_{Q12}\,.$$

Er erscheint im $\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm als Fläche unter der η_C-Kurve. Der Anergiestrom $\dot{B}_{Q12}$ entspricht der Fläche oberhalb dieser Kurve, Abb. 3.28. Man erkennt anschaulich, wie der Exergieanteil des Wärmestroms mit steigender Temperatur, also mit größeren Werten des Carnot-Faktors zunimmt.

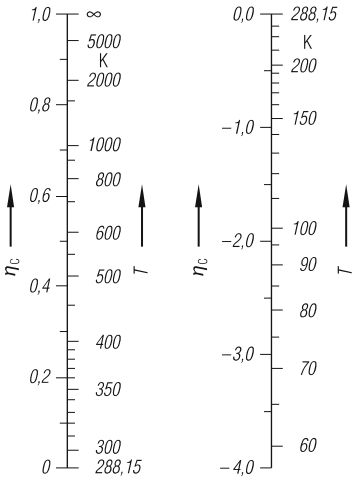


Abb. 3.26. Thermodynamische Temperatur T und Carnot-Faktor $\eta_C = \eta_C(T_u/T)$ für $T_u = 288{,}15\,\mathrm{K}$

In Abschnitt 3.1.5 hatten wir die *thermodynamische Mitteltemperatur* T_m der Wärmeaufnahme definiert. Sie ermöglichte es, die eben behandelte Wärmeaufnahme in einem Temperaturintervall (T_1, T_2) formal auf eine Wärmeaufnahme bei der konstanten Temperatur T_m zurückzuführen. Für den Entropietransportstrom gilt

$$\dot{S}_{\mathrm{Q}12} = \dot{Q}_{12}/T_\mathrm{m} \ .$$

Damit erhalten wir für den Exergiestrom

$$\dot{E}_{\mathrm{Q}12} = \left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{m}}\right) \dot{Q}_{12} = \eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m})\, \dot{Q}_{12} \ ,$$

also das gleiche Ergebnis wie für die Wärmeaufnahme bei der konstanten Temperatur T_m. Die Berechnung von T_m haben wir in Beispiel 3.6 behandelt für den Fall, daß ein Fluid den Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$ in einem stationären Fließprozeß aufnimmt und sich dabei von T_1 auf T_2 erwärmt.

Wir gehen nun auf die Exergie eines Wärmestroms ein, der bei einer Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur T_u aufgenommen oder abgegeben wird. Für $T < T_\mathrm{u}$ wird der Carnot-Faktor $\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T)$ negativ, und wir erhalten

$$\dot{E}_\mathrm{Q} = \left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\right) \dot{Q} = -\left(\frac{T_\mathrm{u}}{T} - 1\right) \dot{Q}$$

als Exergiestrom. Für $\dot{Q} > 0$ ist $\dot{E}_\mathrm{Q} < 0$: Der Wärmestrom und sein Exergiestrom haben unterschiedliche Vorzeichen; $\dot{Q}$ und $\dot{E}_\mathrm{Q}$ strömen in entgegengesetzte Richtungen. Wärmeaufnahme bei $T < T_\mathrm{u}$ bedeutet Exergie*abgabe*, Wärmeabgabe bei $T < T_\mathrm{u}$ bedeutet Exergie*aufnahme*. Gleiches gilt für Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe in einem Temperaturintervall unterhalb von T_u. Hier haben $\dot{Q}_{12}$ und $\dot{E}_{\mathrm{Q}12}$ unterschiedliche Vorzeichen: sie strömen in entgegengesetzte Richtungen.

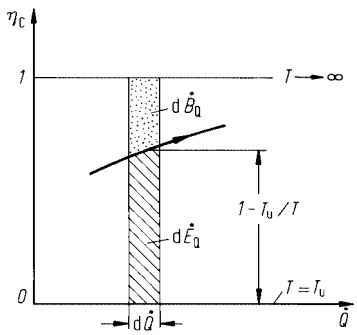


Abb. 3.27. $\eta_\mathrm{C}, \dot{Q}$-Diagramm zur Darstellung der Exergie $\mathrm{d}\dot{E}_\mathrm{Q}$ und der Anergie $\mathrm{d}\dot{B}_\mathrm{Q}$ als Flächen

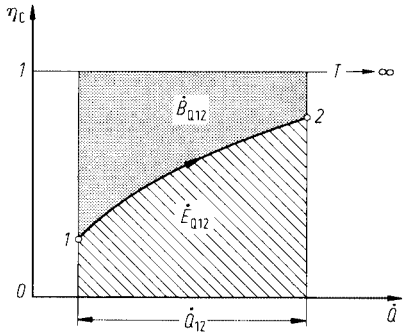


Abb. 3.28. Darstellung des mit dem Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$ übertragenen Exergiestroms $\dot{E}_{\mathrm{Q}12}$ und des Anergiestroms $\dot{B}_{\mathrm{Q}12}$ im $\eta_\mathrm{C}, \dot{Q}$-Diagramm

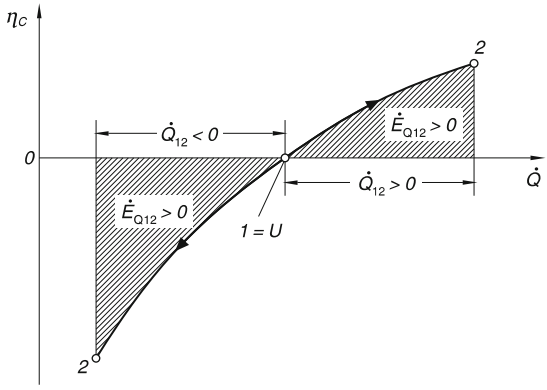


Abb. 3.29. Abkühlung und Erwärmung eines Stoffstroms zwischen dem Umgebungszustand (U = 1) und einem Zustand 2 im $\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm mit Darstellung des jeweils aufgenommenen Exergiestroms $\dot{E}_{Q12}$ als Fläche

Dieses auf den ersten Blick überraschende Verhalten der Exergie eines Wärmestroms wird durch die alltägliche Erfahrung bestätigt. Um einen Körper unter die Umgebungstemperatur abzukühlen, muß ihm ein Wärmestrom entzogen werden ($\dot{Q}_{12} < 0$). Dies bleibt dem Laien weitgehend unverständlich. Er ist vielmehr der Auffassung, dem Körper werde etwas zugeführt, nämlich „Kälte“, und dafür sei ebenso etwas aufzuwenden wie für die Erwärmung des Körpers auf eine Temperatur oberhalb von T_u. Die alltägliche Erfahrung orientiert sich dabei unbewußt viel stärker an den Aussagen des zweiten Hauptsatzes als an denen des ersten. Denn in beiden Fällen – Abkühlung und Erwärmung – muß dem Körper Exergie zugeführt, also aufgewendet werden.

Das Verhalten der Exergie bei Temperaturen über und unter T_u ist in Abb. 3.29 veranschaulicht. Hier sind im $\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm die Erwärmung und die Abkühlung eines Stoffstroms dargestellt. Der Stoffstrom wird, ausgehend von der Umgebungstemperatur ($T_1 = T_u$), einmal auf $T_2 > T_u$ erwärmt und zum anderen auf $T_2 < T_u$ abgekühlt. Der dabei aufgenommene bzw. entzogene Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$ erscheint als Differenz zwischen den Abszissen der Zustände 2 und 1 = U. Der Exergiestrom $\dot{E}_{Q12}$ wird durch die Fläche zwischen der Zustandslinie 1 → 2 und der Achse $\eta_C = 0$ dargestellt. Beide Flächen, auch die bei der Abkühlung, sind positiv. Stets wird dem Stoffstrom Exergie zugeführt gleichgültig, ob er sich auf $T_2 > T_u$ erwärmt oder sich auf eine Temperatur $T_2 < T_u$ abkühlt.

Dieses Verhalten der Exergie der Wärme ist grundlegend für das Verständnis der Kältetechnik. Sie hat die Aufgabe, Stoffe (oder Stoffströme) auf Temperaturen unter T_u abzukühlen oder Räume, die dann als Kühlräume bezeichnet werden, auf einer Temperatur zu halten, die unter der Umgebungstemperatur liegt. Dabei wird den Stoffströmen und den Kühlräumen

durch die Kälteanlage Energie als Wärme entzogen, aber zugleich Exergie zugeführt. Diese Exergie muß der Kälteanlage als mechanische oder elektrische Antriebsleistung oder einer Absorptionskältemaschine als Exergieanteil eines Antriebswärmestroms mit genügend hoher Temperatur $T_A > T_u$ zugeführt werden. Auf diese Grundaufgabe der Kältetechnik gehen wir in Abschnitt 9.1.1 ausführlicher ein.

Beispiel 3.13. Einer Absorptionskältemaschine (AKM), vgl. hierzu Abschnitt 9.3.3, wird der Wärmestrom $\dot{Q}_A = 100\,\text{kW}$ bei $t_A = 105\,°\text{C}$ zugeführt. Sie nimmt den Wärmestrom $\dot{Q}_0 = 44{,}0\,\text{kW}$, die sogenannte *Kälteleistung*, aus einem Kühlraum mit der Temperatur $t_0 = -30\,°\text{C}$ auf und gibt ihren Abwärmestrom $\dot{Q}_u$ an die Umgebung (Kühlwasser) bei $t_u = 20\,°\text{C}$ ab. Weitere Energieströme treten nicht auf oder sollen vernachlässigt werden. Aus einer Exergiebilanz der AKM berechne man den Exergieverluststrom $\dot{E}_V$. Welche Kälteleistung könnte die AKM bei den gegebenen Temperaturen höchstens erreichen?

Die drei in Abb. 3.30 dargestellten Wärmeströme sind von Exergieströmen begleitet. Mit dem Antriebs-Wärmestrom $\dot{Q}_A$ wird der AKM der Exergiestrom

$$\dot{E}_{Q_A} = \eta_C(T_u/T_A)\,\dot{Q}_A = \frac{T_A - T_u}{T_A}\,\dot{Q}_A = \frac{85\,\text{K}}{378\,\text{K}}\,100\,\text{kW} = 22{,}5\,\text{kW}$$

zugeführt. Der aus dem Kühlraum aufgenommene Wärmestrom $\dot{Q}_0$ wird vom Exergiestrom

$$\begin{aligned}\dot{E}_{Q_0} &= \eta_C(T_u/T_0)\,\dot{Q}_0 = \frac{T_0 - T_u}{T_0}\,\dot{Q}_0 = -\frac{T_u - T_0}{T_0}\,\dot{Q}_0 \\ &= -\frac{50\,\text{K}}{243\,\text{K}}\,44{,}0\,\text{kW} = -9{,}05\,\text{kW}\end{aligned}$$

begleitet. Das negative Vorzeichen bedeutet: Der Exergiestrom $\dot{E}_{Q_0}$ fließt entgegen der Richtung des Wärmestroms $\dot{Q}_0$ von der AKM in den Kühlraum. In der Sprache des (naiven) Laien: die AKM führt dem Kühlraum „Kälte“ zu. Der Exergiestrom, der den Abwärmestrom $\dot{Q}_u$ begleitet, ist null. Denn die Abwärme wird bei der Temperatur T_u der Umgebung abgegeben, so daß der Carnot-Faktor verschwindet. Der Abwärmestrom $\dot{Q}_u$ besteht nur aus Anergie.

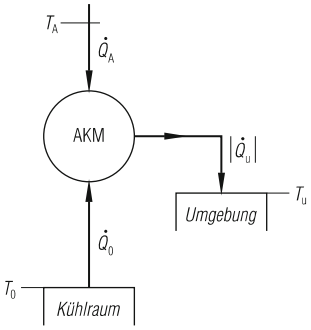


Abb. 3.30. Wärmeströme einer Absorptionskältemaschine (AKM)

Zur Berechnung des Exergieverluststroms, des Leistungsverlusts $\dot{E}_\mathrm{v}$, ziehen wir die Exergiebilanzgleichung (3.51) heran. Sie ergibt

$$\dot{E}_\mathrm{v} = \dot{E}_{\mathrm{Q_A}} + \dot{E}_{\mathrm{Q_0}} = (22{,}5 - 9{,}05)\,\mathrm{kW} = 13{,}4\,\mathrm{kW}\ .$$

Mehr als die Hälfte, nämlich 60% der mit dem Antriebswärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{A}$ zugeführten Exergie, gelangt nicht in den Kühlraum, sondern wird durch irreversible Prozesse in der AKM in Anergie verwandelt. Würde die AKM im Idealfall reversibel arbeiten ($\dot{E}_\mathrm{v} = 0$), so könnte der ganze Exergiestrom $\dot{E}_{\mathrm{Q_A}}$ in den Kühlraum gelangen. Aus $|\dot{E}^{\mathrm{rev}}_{\mathrm{Q_0}}| = \dot{E}_{\mathrm{Q_A}}$ folgt dann

$$\frac{T_\mathrm{u} - T_0}{T_0}\,\dot{Q}_0^{\mathrm{rev}} = \frac{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{A}}\,\dot{Q}_\mathrm{A}\ ,$$

woraus sich die höchstens erreichbare Kälteleistung

$$\dot{Q}_0^{\mathrm{rev}} = \frac{T_0}{T_\mathrm{u} - T_0}\,\frac{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{A}}\,\dot{Q}_\mathrm{A} = 1{,}093\,\dot{Q}_\mathrm{A} = 109{,}3\,\mathrm{kW}$$

ergibt. Sie hängt nur von den drei Temperaturen T_A, T_0 und T_u ab und ist 2,48 mal größer als die tatsächliche Kälteleistung $\dot{Q}_0$. Das Verhältnis $\dot{Q}_0/\dot{Q}_0^{\mathrm{rev}}$ stimmt mit dem exergetischen Wirkungsgrad

$$\zeta := |\dot{E}_{\mathrm{Q_0}}|/\dot{E}_{\mathrm{Q_A}} = 9{,}05\,\mathrm{kW}/22{,}5\,\mathrm{kW} = 0{,}402$$

der AKM überein. Der exergetische Wirkungsgrad ist allgemein als Verhältnis der genutzten Exergieströme zu den aufgewendeten Exergieströmen definiert, worauf wir in Abschnitt 3.3.7 zurückkommen.

3.3.6 Exergie und Anergie eines Stoffstroms

In Abschnitt 3.3.4 hatten wir die physikalische Exergie eines stationär strömenden Stoffstroms berechnet. Für seine spezifische Exergie fanden wir

$$e_\mathrm{St} = h - h_\mathrm{u} - T_\mathrm{u}\,(s - s_\mathrm{u}) + \frac{1}{2}\left(c^2 - c_\mathrm{u}^2\right) + g\,(z - z_\mathrm{u})\ .$$

Nimmt man eine ruhende Umgebung an, so ist $c_\mathrm{u} = 0$ zu setzen; denn der Stoffstrom muß im Umgebungszustand die Geschwindigkeit der Umgebung annehmen. Die Anergie ist der Teil der mit dem Stoffstrom eingebrachten Energie, der nicht Exergie ist. Man erhält somit die spezifische Anergie eines Stoffstroms zu

$$b_\mathrm{St} = h + \frac{1}{2}\left(c^2 - c_\mathrm{u}^2\right) + g\,(z - z_\mathrm{u}) - e_\mathrm{St} = h_\mathrm{u} + T_\mathrm{u}\,(s - s_\mathrm{u})\ .$$

In vielen Fällen können wir die kinetischen und potentiellen Energien vernachlässigen. Wir erhalten dann die spezifische Exergie e und die spezifische Anergie b der Enthalpie, nämlich

$$e = h - h_\mathrm{u} - T_\mathrm{u}\,(s - s_\mathrm{u}) \quad \text{und} \quad b = h_\mathrm{u} + T_\mathrm{u}\,(s - s_\mathrm{u})\ .$$

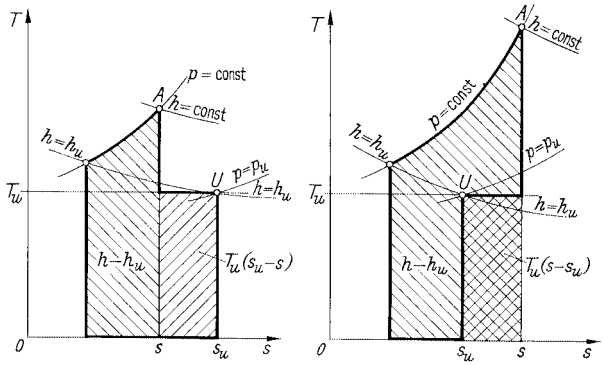


Abb. 3.31. Veranschaulichung der spezifischen Exergie $e = h - h_\mathrm{u} - T_\mathrm{u}\,(s - s_\mathrm{u})$ als die stark umrandete Fläche im T,s-Diagramm. Links: $s < s_\mathrm{u}$; rechts: $s > s_\mathrm{u}$

Die physikalische Exergie der Enthalpie hat ihren Nullpunkt im Umgebungszustand ($h = h_\mathrm{u}, s = s_\mathrm{u}$). Die Anergie der Enthalpie ist jedoch wie die Enthalpie selbst nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Diese hebt sich fort, wenn man Anergiedifferenzen zwischen verschiedenen Zuständen bildet. Exergiedifferenzen

$$e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_\mathrm{u}\,(s_2 - s_1)$$

enthalten noch die Umgebungstemperatur T_u. Legt man T_u fest, so kann man mit e und b wie mit Zustandsgrößen des Stoffstroms rechnen, denn Differenzen der Exergie und Anergie der Enthalpie hängen nur von den beiden Zuständen, nicht dagegen von der Art ab, wie man von dem einen Zustand in den anderen gelangt. Im T,s-Diagramm des Stoffstroms läßt sich die Exergie der Enthalpie als Fläche veranschaulichen, wenn man die Isenthalpe $h = h_\mathrm{u}$ mit der Isobare $p = \mathrm{const}$ zum Schnitt bringt, vgl. Abb. 3.31.

Die spezifische physikalische Exergie der Enthalpie kann auch negativ werden. Dies ist für Drücke $p < p_\mathrm{u}$ möglich. Dann müssen der Stoffstrom verdichtet und Nutzarbeit aufgewendet werden, um ihn in den exergielosen Umgebungszustand zu bringen. Abbildung 3.32 zeigt Linien konstanter dimensionsloser Exergie $\varepsilon := e/R\,T_\mathrm{u}$ für ein ideales Gas mit konstantem $c_\mathrm{p}^0 = (5/2)R$ (Edelgas). Im Umgebungszustand $(T_\mathrm{u}, p_\mathrm{u})$ ist $\varepsilon = 0$. Im Gegensatz zur Exergie der inneren Energie, vgl. Abb. 3.24, ist dies nicht das absolute Minimum der physikalischen Exergie der Enthalpie. Sie hat jedoch auf jeder Isobare ein relatives Minimum bei $T = T_\mathrm{u}$, denn es wird

$$\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_\mathrm{p} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_\mathrm{p} - T_\mathrm{u}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\mathrm{p} = c_\mathrm{p}\left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\right)$$

gleich null für $T = T_\mathrm{u}$, während $(\partial^2 e/\partial T^2)_\mathrm{p} = c_\mathrm{p}\,T_\mathrm{u}/T^2 > 0$ ist.

Die physikalischen Exergien e_St und e können auch als maximal gewinnbare technische Arbeiten gedeutet werden, die man erhält, wenn der Stoff-

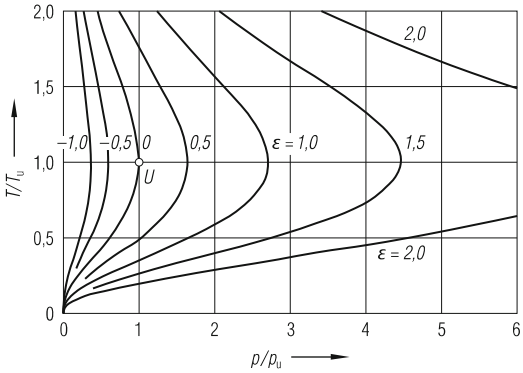


Abb. 3.32. Linien konstanter dimensionsloser Exergie ε der Enthalpie eines einatomigen idealen Gases im $(T/T_\mathrm{u}, p/p_\mathrm{u})$-Diagramm

strom reversibel in den Umgebungszustand übergeführt wird und dabei ein Wärmeübergang nur mit der Umgebung zugelassen ist. Umgekehrt lassen sich e_St und e als kleinste aufzuwendende technische Arbeiten auffassen, die benötigt werden, um den Stoffstrom vom Umgebungszustand $(T_\mathrm{u}, p_\mathrm{u})$ reversibel in einen durch (T, p) gekennzeichneten Zustand zu bringen. Auch hierbei darf Wärme nur mit der Umgebung ausgetauscht werden.

3.3.7 Exergiebilanzen und exergetische Wirkungsgrade

Der Exergiebegriff findet seine wichtigste Anwendung bei der Untersuchung von Anlagen der Energietechnik, um die Aussagen beider Hauptsätze der Thermodynamik, die energetische Aufgabenstellung und die Umgebungsbedingungen zu berücksichtigen. Hierzu stellt man Exergiebilanzen für die ganze Anlage und ihre Komponenten auf, berechnet die Exergieverluste und bewertet die Anlage durch exergetische Wirkungsgrade. Im folgenden zeigen wir eine solche exergetische Analyse am einfachen Beispiel der Wärmekraftmaschine, die wir schon in Abschnitt 3.1.5 einführend behandelt haben. Diese Analyse führt uns auch zum Prinzip der Kraft-Wärme-Kopplung, der gleichzeitigen Abgabe von mechanischer oder elektrischer Leistung („Kraft“) und eines Heizwärmestroms.

Der Wärmekraftmaschine werde der Wärmestrom $\dot{Q}$ bei der thermodynamischen Mitteltemperatur T_m zugeführt. Sie gibt die Leistung P und den Abwärmestrom $\dot{Q}_0$ bei der Temperatur T_0 ab, die nicht kleiner als die Umgebungstemperatur T_u sein kann, $T_0 \geq T_\mathrm{u}$. Anstelle der in Abschnitt 3.1.5 aufgestellten Leistungs- und Entropiebilanz gehen wir hier von der Exergiebilanzgleichung aus. Die Grenze des Systems Wärmekraftmaschine überschreiten drei Exergieströme: die Leistung P, der Exergiestrom

$$\dot{E}_\mathrm{Q} = \eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m})\,\dot{Q} = \frac{T_\mathrm{m} - T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{m}}\,\dot{Q}$$

des aufgenommenen Wärmestroms und der Exergiestrom

$$\dot{E}_{\mathrm{Q}_0} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_0)\,\dot{Q}_0 = \frac{T_0 - T_{\mathrm{u}}}{T_0}\,\dot{Q}_0$$

des Abwärmestroms. Ihre Summe ist nicht gleich null, sondern ergibt den Exergieverluststrom $\dot{E}_{\mathrm{v}} = T_{\mathrm{u}}\dot{S}_{\mathrm{irr}}$, der als Folge der Irreversibilitäten im Inneren der Wärmekraftmaschine auftritt. Somit gilt die Exergiebilanz

$$P + \dot{E}_{\mathrm{Q}} + \dot{E}_{\mathrm{Q}_0} = \dot{E}_{\mathrm{v}}\ .$$

Für die gewonnene Leistung folgt daraus

$$\begin{aligned} -P &= \dot{E}_{\mathrm{Q}} + \dot{E}_{\mathrm{Q}_0} - \dot{E}_{\mathrm{v}} = \dot{E}_{\mathrm{Q}} - |\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}| - \dot{E}_{\mathrm{v}} \\ &= \frac{T_{\mathrm{m}} - T_{\mathrm{u}}}{T_{\mathrm{m}}}\,\dot{Q} - \frac{T_0 - T_{\mathrm{u}}}{T_0}\,|\dot{Q}_0| - \dot{E}_{\mathrm{v}}\ . \end{aligned} \tag{3.56}$$

Diese Bilanz der Exergieströme läßt sich in einem *Exergie-Anergie-Flußbild* veranschaulichen. Es ist eine Weiterentwicklung des bekannten Sankey-Diagramms[10], in dem die Energieflüsse durch gerichtete „Ströme“ dargestellt werden, deren Breite ihre Größe wiedergibt. Im Sankey- oder Energiefluß-Diagramm wird jedoch nur der 1. Hauptsatz berücksichtigt. Um die durch den 2. Hauptsatz eingeschränkte Umwandelbarkeit der Energie zu erfassen, teilt man die Energieflüsse in ihre beiden Anteile, den Exergiefluß und den Anergiefluß. Die Aussagen des 2. Hauptsatzes kommen in diesem Exergie-Anergie-Flußbild vor allem durch den sich vermindernden Fluß der Exergie zum Ausdruck, der durch jede Irreversibilität geschmälert wird. Ein Exergie-Anergie-Flußbild haben schon 1930 P.J. Kiefer und M.C. Stuart in ihrem Lehrbuch der Thermodynamik [3.34] als Flußbild der „available and unavailable energy“ in einem Dampfkraftwerk angegeben. Etwa 30 Jahre später haben P. Graßmann [3.35] und Z. Rant [3.36] Exergie-Anergie-Flußbilder verwendet sowie reine Exergie-Flußbilder, in denen nur der sich durch jede Irreversibilität vermindernde Fluß der Exergie dargestellt ist.

Abbildung 3.33 zeigt das Exergie-Anergie-Flußbild einer Wärmekraftmaschine. In ihm kommen die Leistungsbilanz des 1. Hauptsatzes und die Exergiebilanz des 2. Hauptsatzes zum Ausdruck. Da wir hier nur eine exergetische Gesamtbilanz der Wärmekraftmaschine aufstellen, zeigt Abb. 3.33 nicht den komplizierten Exergie- und Anergie-Fluß innerhalb der Systemgrenze der Wärmekraftmaschine, sondern faßt alle Exergieverluste im Inneren der Wärmekraftmaschine zu einem Exergieverluststrom $\dot{E}_{\mathrm{v}}$ zusammen, der, zu Anergie geworden, als Teil des Abwärmestroms abgeführt wird.

Die Aufgabe der Wärmekraftmaschine besteht darin, den bei der Temperatur T_{m} zur Verfügung stehenden Wärmestrom $\dot{Q}$ möglichst weitgehend

[10] Ein solches Energieflußbild hat erstmals der irische Ingenieur Captain Henry Riall Sankey 1898 veröffentlicht, vgl. The Engineer 86 (1898) 236.

in die Nutzleistung $|P|$ umzuwandeln, wobei die Umgebung mit der Temperatur T_u die Wärmesenke mit der niedrigsten Temperatur ist. Man erkennt aus Abb. 3.33 und der Exergiebilanz (3.56): Unabhängig von der Bauart und der Betriebsweise der Wärmekraftmaschine ist die größte überhaupt erreichbare Nutzleistung durch die Exergie $\dot{E}_\mathrm{Q}$ des aufgenommenen Wärmestroms gegeben:

$$|P_\mathrm{max}| = \dot{E}_\mathrm{Q} = \frac{T_\mathrm{m} - T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{m}}\,\dot{Q}\,.$$

Im wirklichen Betrieb vermindert sich die gewonnene Nutzleistung nicht nur durch den innerhalb der Wärmekraftmaschine auftretenden Exergieverluststrom $\dot{E}_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\,\dot{S}_\mathrm{irr}$, sondern auch um die Exergie $\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}$ des Abwärmestroms, weil $T_0 \geq T_\mathrm{u}$ ist. Aus Gl.(3.56) liest man unmittelbar ab, wie wichtig es ist, T_0 der Umgebungstemperatur anzunähern und welche Leistungseinbuße man in Kauf nehmen muß, wenn aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen T_0 nicht auf T_u abgesenkt werden kann.

Zur Bewertung der Wärmekraftmaschine definieren wir einen *exergetischen Wirkungsgrad* ζ an Hand der allgemeinen Regel

$$\zeta := \frac{\text{nützliche Exergieströme}}{\text{aufgewendete Exergieströme}}\,.$$

Dabei geht man von der Exergiebilanzgleichung des vorliegenden Problems aus, die alle Exergieströme enthält. Deren Aufteilung in nützliche und aufgewendete Exergieströme ist nicht immer willkürfrei möglich, so daß es manchmal verschiedene Möglichkeiten gibt, einen exergetischen Wirkungsgrad zu definieren, vgl. hierzu [3.37] und [3.38].

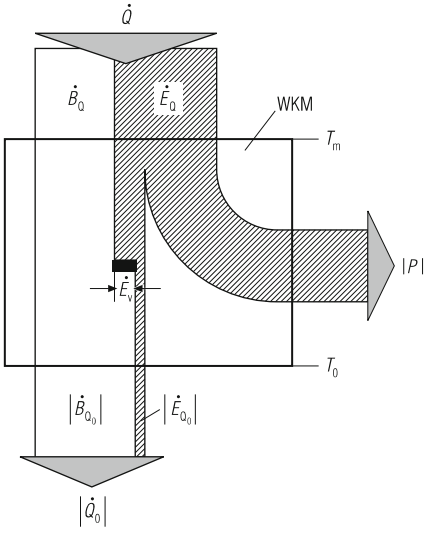


Abb. 3.33. Exergie-Anergie-Flußbild einer Wärmekraftmaschine

Bei der Wärmekraftmaschine zählt man die abgegebene Leistung $-P$ zu den nützlichen Exergieströmen, weil der mit dem Abwärmestrom abfließende Exergiestrom $\dot{E}_{Q_0}$ wegen der nur wenig über T_u liegenden Temperatur T_0 nicht genutzt werden kann. Er verwandelt sich beim Übergang an die Umgebung (Kühlwasser) in Anergie. Aufgewendet wird nur der mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ zufließende Exergiestrom $\dot{E}_Q$, so daß wir als exergetischen Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine

$$\zeta := \frac{-P}{\dot{E}_Q} = \frac{\dot{E}_Q + \dot{E}_{Q_0} - \dot{E}_v}{\dot{E}_Q} = 1 - \frac{|\dot{E}_{Q_0}|}{\dot{E}_Q} - \frac{\dot{E}_v}{\dot{E}_Q} \tag{3.57}$$

definieren. Sein Höchstwert $\zeta = 1$ wird von der reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine erreicht, deren Exergieverluststrom $\dot{E}_v = 0$ ist und die ihren Abwärmestrom bei $T_0 = T_u$ abgibt, so daß auch $\dot{E}_{Q_0} = 0$ ist.

Für den thermischen Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine erhalten wir aus den Definitionsgleichungen von η_{th} und ζ

$$\eta_{th} := \frac{-P}{\dot{Q}} = \frac{-P}{\dot{E}_Q}\,\frac{\dot{E}_Q}{\dot{Q}} = \zeta\,\frac{T_m - T_u}{T_m} = \zeta \cdot \eta_C(T_u/T_m)\ .$$

Er besteht aus zwei Faktoren: Der exergetische Wirkungsgrad ζ bewertet die Wärmekraftmaschine, der Carnot-Faktor die Qualität der Wärmequelle. Daher erreicht der thermische Wirkungsgrad einer idealen Wärmekraftmaschine ($\zeta = 1$) nicht den Wert eins, sondern nur den Carnot-Faktor $\eta_C(T_u/T_m) < 1$ als Grenzwert. Die Abweichung des thermischen Wirkungsgrades vom Wert eins erfaßt somit nicht allein die durch technische Verbesserungen vermeidbaren Verluste, sondern zeigt, daß der zugeführte Wärmestrom $\dot{Q}$ nicht nur aus Exergie besteht, sondern auch immer Anergie enthält. Nur der mit Exergien gebildete Wirkungsgrad ζ nimmt im Idealfall des reversiblen Prozesses den Wert eins an und läßt in den Abweichungen von diesem Grenzwert die Verluste erkennen, die durch günstigere Prozeßführung und bessere Konstruktion der Anlagekomponenten vermindert oder vermieden werden können.

Setzt man die Ausdrücke für $\dot{E}_Q$ und $\dot{E}_{Q_0}$ in Gl.(3.57) ein, so erhält man den exergetischen Wirkungsgrad ζ als Funktion der maßgebenden Temperaturen T_m, T_0 und T_u. Nach einigen Umformungen ergibt sich

$$\zeta = \frac{T_m - T_0}{T_m - T_u} - \frac{T_0}{T_m - T_u}\,\frac{\dot{E}_v}{\dot{B}_Q} = \frac{T_m - T_0}{T_m - T_u} - \frac{T_0}{T_m - T_u}\,\frac{\dot{S}_{irr}}{\dot{S}_Q}\ . \tag{3.58}$$

In dieser Gleichung tritt $\dot{E}_v/\dot{B}_Q = \dot{S}_{irr}/\dot{S}_Q$ auf, das Verhältnis der aus Exergie entstandenen Anergie zur Anergie, die mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ zugeführt wird. Dies ist ein Irreversibilitätsmaß; es kann Werte zwischen null für die reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine und dem Höchstwert $\dot{E}_v^{max}/\dot{B}_Q = \dot{E}_Q/\dot{B}_Q = (T_m/T_u) - 1$ annehmen, den eine Wärmekraftmaschine ohne jede Leistungsabgabe ($P = 0$) erreichen würde. Für ein modernes Dampfkraftwerk sind typische Werte: $T_m = 670\,K$,

$T_u = 290\,K$ und $T_0 = 310\,K$. Sinkt das Irreversibilitätsmaß $\dot{S}_{irr}/\dot{S}_Q = \dot{E}_v/\dot{B}_Q$ von 0,20 auf 0,15, verbessert sich ζ von 0,775 auf $\zeta = 0{,}818$.

Solange T_0 nur wenig größer als T_u ist, kann der abgegebene Wärmestrom $\dot{Q}_0$ nicht genutzt werden. Hat dagegen T_0 Werte zwischen 360 K und 400 K, läßt sich $\dot{Q}_0$ zur Gebäudeheizung und bei noch höheren Temperaturen industriell als Prozeßwärmestrom nutzen. Besteht eine derartige Nutzungsmöglichkeit, kann man die Wärmekraftmaschine so auslegen, daß sie $\dot{Q}_0$ als nutzbaren Heizwärmestrom in ein Fernwärmenetz oder als Prozeßwärmestrom abgibt. Die Wärmekraftmaschine ist dann Teil eines *Heizkraftwerks*, welches zwei Koppelprodukte, die mechanische oder elektrische Leistung P und den Heizwärmestrom $\dot{Q}_0$, erzeugt. Man spricht von *Kraft-Wärme-Kopplung*, einer thermodynamisch günstigen Nutzung des aufgenommenen Wärmestroms $\dot{Q}$. Der hier behandelte Fall, daß der *gesamte* Abwärmestrom $\dot{Q}_0$ als Heizwärmestrom genutzt wird, läßt sich in einem sogenannten Gegendruck-Heizkraftwerk realisieren. Auf weitere Möglichkeiten der Kraft-Wärme-Kopplung gehen wir in Abschnitt 9.2 ein.

Da nun zwei nützliche Exergieströme vorhanden sind, definieren wir den exergetischen Wirkungsgrad des Gegendruck-Heizkraftwerks durch

$$\zeta^* := \frac{|P| + |\dot{E}_{Q_0}|}{\dot{E}_Q} = 1 - \frac{\dot{E}_v}{\dot{E}_Q} = 1 - \frac{T_u}{T_m - T_u}\,\frac{\dot{E}_v}{\dot{B}_Q}\,. \tag{3.59}$$

Er hängt nicht von der Temperatur T_0 ab, bei der die Heizwärme abgegeben wird, weil nur die Summe der beiden nützlichen Exergieströme in der Definition von ζ^* auftritt. Da jedoch $|\dot{E}_{Q_0}|$ mit steigendem T_0 wächst, nimmt die Leistung $|P|$ mit T_0 ab und wird bei einer höchsten Temperatur T_0 gleich null. Das Heizkraftwerk entartet dann zu einem Wärmeübertrager, in dem der bei T_m aufgenommene Wärmestrom $\dot{Q} = |\dot{Q}_0|$ bei der niedrigeren Temperatur T_0 abgegeben wird. Der Wärmeübertrager löst dann immer noch die Heizaufgabe, allerdings nicht in idealer Weise.

In Abb. 3.34 sind der exergetische Wirkungsgrad ζ^* und der als Leistung $|P|$ abgegebene Teil des zugeführten Exergiestroms $\dot{E}_Q$ als Funktionen des Irreversibilitätsmaßes $\dot{S}_{irr}/\dot{S}_Q = \dot{E}_v/\dot{B}_Q$ dargestellt, wobei $T = 500\,K$ und $T_u = 275\,K$ gewählt wurden. Das Verhältnis $\delta := |P|/\dot{E}_Q$ stimmt mit dem exergetischen Wirkungsgrad ζ nach Gl.(3.58) der Wärmekraftmaschine ohne Abwärmenutzung überein. Wie Abb. 3.34 zeigt, ist $\zeta^* > \delta$. Damit ist auch der exergetische Wirkungsgrad des Heizkraftwerks bei gleichem Irreversibilitätsmaß $\dot{S}_{irr}/\dot{S}_Q$ stets größer als der exergetische Wirkungsgrad ζ der Wärmekraftmaschine, weil der Exergiestrom $|\dot{E}_{Q_0}|$ zum Heizen genutzt wird und nicht nutzlos an die Umgebung übergeht. Hierin wird ein energetischer Vorteil der Kraft-Wärme-Kopplung sichtbar, die allerdings nur dann anwendbar ist, wenn neben der mechanischen oder elektrischen Leistungsabgabe ein Bedarf für die Lieferung von Heiz- oder Prozeßwärme besteht.

Die hier betrachtete Wärmekraftmaschine ist Teil eines größeren Energiesystems, des Wärmekraftwerks. Ihm wird Primärenergie, z. B. mit den Brennstoffen Kohle oder Erdgas, zugeführt, um Nutzarbeit oder elektrische

Energie zu gewinnen. Die exergetische Analyse dieses Energiesystems beginnt mit der Exergie des zugeführten Brennstoffs und deckt die vielfältigen Exergieverluste auf, die bei der mehrstufigen Umwandlung der eingebrachten Primärenergie in die Endenergien Nutzarbeit oder elektrische Energie auftreten. Diese Umwandlung geschieht durch irreversible Prozesse: die Verbrennung, durch die ein heißes Verbrennungsgas entsteht, der Wärmeübergang vom heißen Verbrennungsgas an das kältere Arbeitsfluid der Wärmekraftmaschine und schließlich die irreversiblen Prozesse, die in der Wärmekraftmaschine selbst ablaufen. Für die thermodynamische Bewertung des Energiesystems Wärmekraftwerk kommt es darauf an, die Exergieverluste zu berechnen und die Ursachen der *größten* Verluste zu erkennen, um wirkungsvolle Maßnahmen zur Verringerung der Irreversibilitäten zu ergreifen. Hierbei müssen grundsätzliche thermodynamische sowie technische und wirtschaftliche Grenzen beachtet werden, welche die beliebige Verringerung der Exergieverluste nicht möglich oder nicht sinnvoll erscheinen lassen.

Auf diese weitergehenden exergetischen Untersuchungen gehen wir in späteren Kapiteln ein. So werden wir in den Abschnitten 7.2.6 und 7.2.7 die Exergie der Brennstoffe und die Exergieverluste bei der Verbrennung behandeln. Die exergetische Gesamtbilanz eines Wärmekraftwerks wird in Abschnitt 8.1.3 aufgestellt. Dort werden auch die Möglichkeiten diskutiert, die zur Verbesserung des exergetischen Wirkungsgrades der Umwandlung von Brennstoffexergie in Nutzarbeit bestehen.

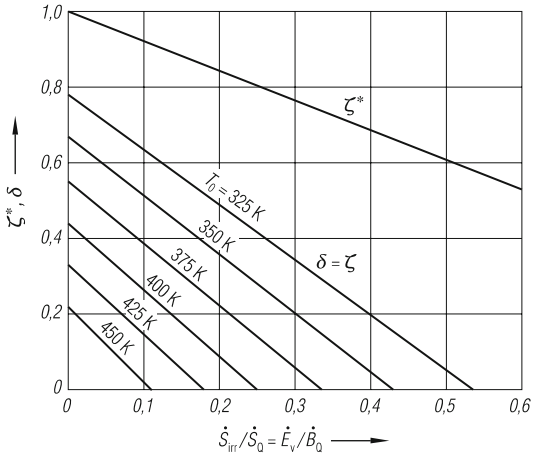


Abb. 3.34. Exergetischer Wirkungsgrad ζ^* eines Gegendruck-Heizkraftwerks nach Gl.(3.59) sowie Anteil $\delta = |P|/\dot{E}_\mathrm{Q}$ des aufgenommenen Exergiestroms, der als mechanische Leistung abgegeben wird, als Funktionen des Irreversibilitätsmaßes $\dot{S}_\mathrm{irr}/\dot{S}_\mathrm{Q} = \dot{E}_\mathrm{v}/\dot{B}_\mathrm{Q}$

4 Die thermodynamischen Eigenschaften reiner Fluide

> The leading thermodynamic properties of a fluid are determined by the relations which exist between the volume, pressure, temperature, energy, and entropy of a given mass of the fluid in a state of thermodynamic equilibrium.
>
> *Josiah Willard Gibbs* (1839–1903)

Will man die allgemeingültigen Beziehungen der Thermodynamik für die Praxis auswerten, muß man die thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe kennen, nämlich ihre spezifischen Volumina, Energien, Enthalpien und Entropien für gegebene Werte von Druck und Temperatur. Diese Eigenschaften sind in der thermischen, kalorischen und Entropie-Zustandsgleichung enthalten oder in einer Fundamentalgleichung zusammengefaßt, vgl. Abschnitt 3.2.2. Die genannten Materialgesetze müssen durch Messungen der Zustandsgrößen bestimmt werden, weil man nur in wenigen Fällen über zutreffende, molekulartheoretisch begründete Stoffmodelle verfügt, aus denen sich Zustandsgleichungen herleiten lassen, vgl. hierzu K. Lucas [4.1]. Die Thermodynamik kann über die Zustandsgleichungen nur insoweit Aussagen machen, als sie die ordnenden Beziehungen bereitstellt, die auf Grund des 2. Hauptsatzes zwischen den thermischen und kalorischen Zustandsgrößen einer Phase und für das Zweiphasen-Gleichgewicht bestehen.

Wir gehen zuerst auf die thermischen Zustandsgrößen und die thermische Zustandsgleichung ein und behandeln dann die für das Naßdampfgebiet geltenden Beziehungen. Danach erörtern wir zwei einfache Stoffmodelle, das ideale Gas und das inkompressible Fluid. Wir behandeln schließlich die thermodynamischen Zusammenhänge zwischen den thermischen und kalorischen Zustandsgrößen, die Aufstellung von Fundamentalgleichungen sowie die Tabellen und Diagramme der thermodynamischen Eigenschaften reiner Fluide.

4.1 Die thermischen Zustandsgrößen

Von den meßbaren Zustandsgrößen sind die thermischen Zustandsgrößen Druck, spezifisches Volumen und Temperatur experimentell am einfachsten zu bestimmen. Zusammengehörige Werte von p, v und T wurden daher für viele Fluide in umfangreichen und genauen Meßreihen ermittelt. Aufgrund

derartiger Messungen kennt man die thermische Zustandsgleichung, den Zusammenhang zwischen p, v und T, sehr genau. Auch in Zukunft werden solche Messungen die Basis unserer Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften von Fluiden bilden, die als neue Arbeitsstoffe in der Energie- und Verfahrenstechnik verwendet werden.

4.1.1 Die p, v, T-Fläche

Wie in Abschnitt 1.4.2 gezeigt wurde, gilt für jeden homogenen reinen Stoff eine thermische Zustandsgleichung $F(p, v, T) = 0$. Sie läßt sich geometrisch als Fläche im Raum darstellen, indem man über der v, T-Ebene den Druck $p = p(v, T)$ als Ordinate aufträgt, Abb. 4.1. Auf der p, v, T-Fläche lassen sich verschiedene Gebiete unterscheiden. Sie stellen die Zustandsgleichungen von Gas, Flüssigkeit und Festkörper dar und die Bereiche, in denen zwei Phasen gleichzeitig vorhanden sind. Diese Zweiphasengebiete sind das *Naßdampfgebiet* (Gleichgewicht Gas–Flüssigkeit), das *Schmelzgebiet* (Gleichgewicht Festkörper–Flüssigkeit) und das *Sublimationsgebiet* (Gleichgewicht Festkörper–Gas).

Bei kleinen spezifischen Volumina finden wir das Gebiet des Festkörpers; hier ändert sich das spezifische Volumen selbst bei großen Druck- und Temperaturänderungen nur wenig. Geht man auf einer Höhenlinie $p = \text{const}$ von A nach B weiter, so steigt die Temperatur bei geringer Volumenvergrößerung. Dies entspricht der Erwärmung eines festen Körpers unter konstantem Druck. Erreicht man die als *Schmelzlinie* bezeichnete Grenze des festen Zustands im Punkt B, so beginnt der feste Körper zu schmelzen. Nun bleibt bei konstantem Druck auch die Temperatur konstant, und es bildet sich Flüssigkeit. Zwischen B und C ist der Stoff nicht mehr homogen, er besteht aus zwei Phasen, nämlich aus der Flüssigkeit und dem schmelzenden Festkörper. Im Punkt C endet das Schmelzen, es ist nur noch Flüssigkeit vorhanden. Diese Grenze des Flüssigkeitsgebiets gegenüber dem Schmelzgebiet bezeichnen wir als *Erstarrungslinie*, weil hier die Flüssigkeit zu erstarren beginnt, wenn man ihr Energie als Wärme entzieht.

Erwärmt man die Flüssigkeit von Zustand C aus unter konstantem Druck weiter, so dehnt sie sich aus, wobei ihre Temperatur ansteigt. Im Punkt D auf der *Siedelinie* erreichen wir das Naßdampfgebiet, das wir in Abschnitt 4.2 ausführlich behandeln. Auf der Siedelinie beginnt die Flüssigkeit zu verdampfen. Bei weiterer isobarer Wärmezufuhr bleibt die Temperatur konstant, es bildet sich immer mehr Dampf, wobei sich das spezifische Volumen des aus den beiden Phasen Flüssigkeit und Dampf (Gas) bestehenden Systems stark vergrößert. Im Punkt E verschwindet der letzte Flüssigkeitstropfen, wir haben das Gasgebiet erreicht. Die rechte Grenze des Naßdampfgebiets nennen wir *Taulinie*. Sie verbindet alle Zustände, in denen das Gas zu kondensieren (auszu„tauen“) beginnt. Bei isobarer Wärmezufuhr von E nach F steigt die Temperatur. Es ist üblich, ein Gas, dessen Zustand in der Nähe der Taulinie liegt, als überhitzten Dampf zu bezeichnen. Das Gemisch aus der siedenden

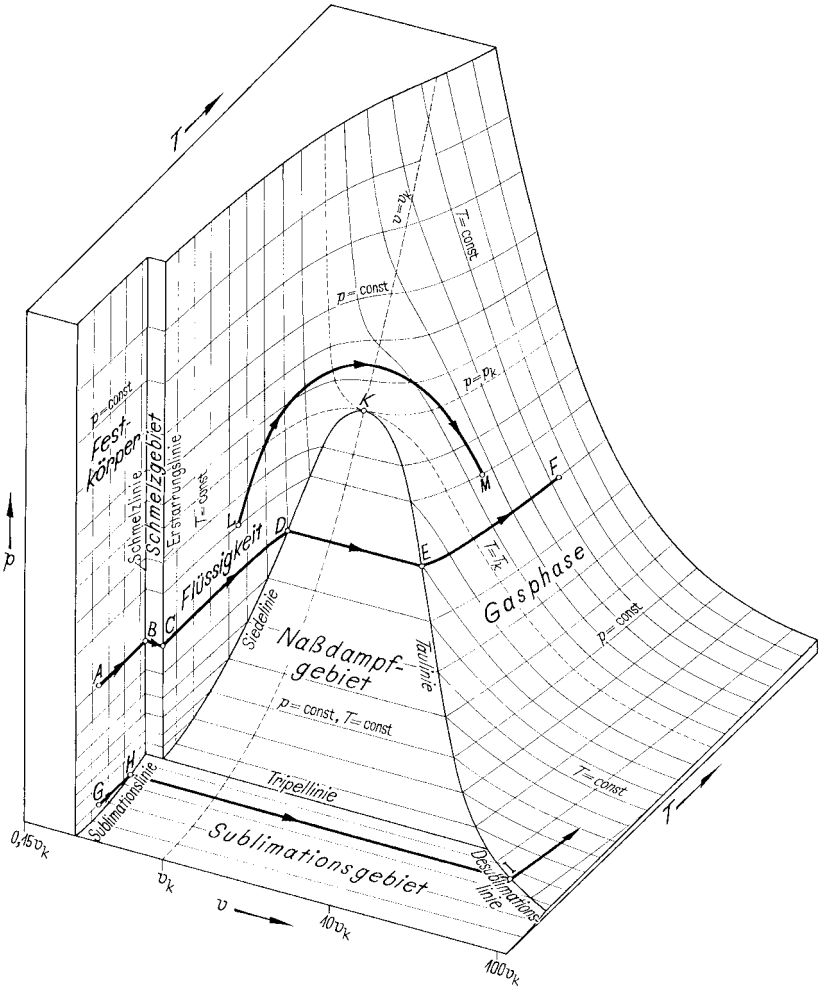


Abb. 4.1. p, v, T-Fläche eines reinen Stoffes, maßstäblich gezeichnet für CO_2. Man beachte, daß das spezifische Volumen v logarithmisch aufgetragen ist

Flüssigkeit und dem mit ihr im Gleichgewicht stehenden Gas nennt man nassen Dampf. Ein Gas in einem Zustand auf der Taulinie führt die Bezeichnung gesättigter Dampf.

Führt man einem festen Körper bei sehr niedrigem Druck, z.B. ausgehend vom Punkt G in Abb. 4.1, Wärme zu, so erreicht er im Punkt H die als *Sublimationslinie* bezeichnete Grenzkurve, wo er nicht schmilzt, sondern verdampft. Diesen direkten Übergang von der festen Phase in die Gasphase bezeichnet man als Sublimation. Den rückläufigen Prozeß des Übergangs von der Gasphase zur festen Phase kann man als Desublimation bezeichnen; er

setzt auf der in Abb. 4.1 mit *Desublimationslinie* gekennzeichneten Grenzkurve ein.

Eine Besonderheit trifft man bei höheren Drücken und Temperaturen an. Führt man z.B. die Zustandsänderung LM aus, so gelangt man von der Flüssigkeit in das Gasgebiet, ohne das Naßdampfgebiet zu durchlaufen. Man beobachtet dabei keine Verdampfung. Umgekehrt gelangt man auf diesem Wege vom Gasgebiet zur Flüssigkeit, ohne eine Kondensation zu bemerken. Gas und Flüssigkeit bilden also ein zusammenhängendes Zustandsgebiet. Diese *Kontinuität der flüssigen und gasförmigen Zustandsbereiche* wurde zuerst von Th. Andrews[1] 1869 erkannt und richtig gedeutet. Taulinie und Siedelinie treffen sich im *kritischen Punkt K*. Die Isotherme und die Isobare, die durch den kritischen Punkt laufen, werden als kritische Isotherme $T = T_\mathrm{k}$ und kritische Isobare $p = p_\mathrm{k}$ bezeichnet. Die kritische Temperatur T_k, der kritische Druck p_k und das kritische spezifische Volumen v_k sind für jeden Stoff charakteristische Größen. Tabelle 4.1 zeigt die kritischen Daten einiger Stoffe. Eine umfassendere Zusammenstellung findet man in [4.2]. Nur bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ist ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeitsphase möglich. Oberhalb der kritischen Temperatur gibt es keine Grenze zwischen

Tabelle 4.1. Kritische Daten einiger Stoffe. $Z_\mathrm{k} := p_\mathrm{k} v_\mathrm{k}/(R T_\mathrm{k})$ ist der kritische Realgasfaktor, vgl. Abschnitt 4.1.3

Stoff	t_k °C	T_k K	p_k MPa	v_k dm^3/kg	Z_k
Helium, He	−267,955	5,195	0,2275	14,36	0,3027
Wasserstoff, H_2	−240,005	33,145	1,315	33,20	0,3194
Stickstoff, N_2	−146,96	126,19	3,396	3,192	0,2894
Argon, Ar	−122,46	150,69	4,863	1,867	0,2895
Sauerstoff, O_2	−118,55	154,60	5,043	2,293	0,2879
Methan, CH_4	−82,59	190,56	4,5922	6,148	0,2859
Kohlenstoffdioxid, CO_2	30,98	304,13	7,3773	2,139	0,2746
R 134a, CF_3CH_2F	101,03	374,18	4,0563	1,969	0,2619
Ammoniak, NH_3	132,35	405,50	11,361	4,444	0,2550
Methanol, CH_3OH	239,45	512,60	8,104	3,628	0,2210
Wasser, H_2O	373,95	647,10	22,064	3,106	0,2295

[1] Thomas Andrews (1813–1885) ließ sich nach einem Studium der Chemie und der Medizin als praktischer Arzt in Belfast nieder. Er gab 1845 seine Praxis auf und widmete sich der wissenschaftlichen Arbeit, deren Ergebnisse in den Abhandlungen „On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter“ (1869) und „On the Gaseous State of Matter“ (1876) zusammengefaßt sind. (Deutsche Übersetzung in Ostwalds Klassikern der exakten Wissensch. Nr. 132, Leipzig 1902).

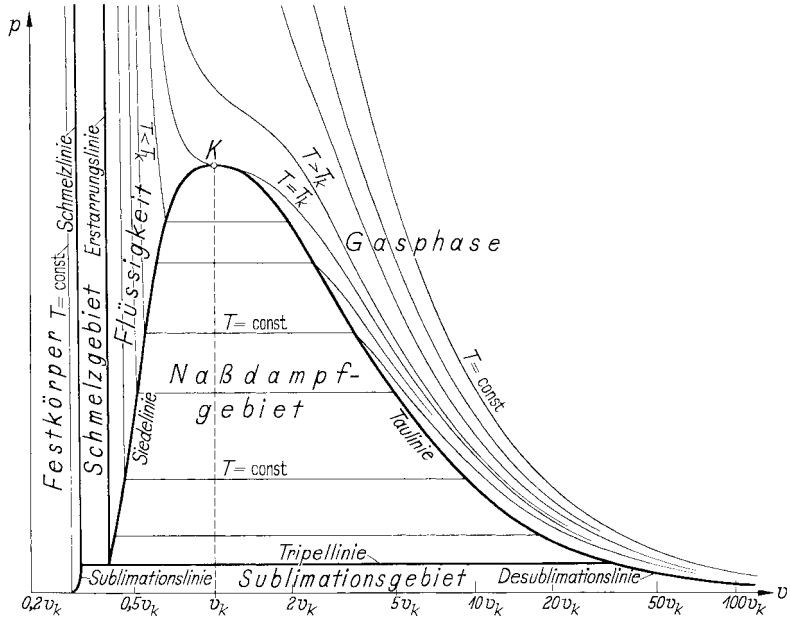


Abb. 4.2. p, v-Diagramm mit Isothermen und den Grenzkurven der Zweiphasengebiete. Das spezifische Volumen v ist wie in Abb. 4.1 logarithmisch aufgetragen

Gas und Flüssigkeit. Verdampfung und Kondensation sind nur bei Temperaturen $T < T_\mathrm{k}$ möglich.

Eine ebene Darstellung der p, v, T-Fläche erhält man im p, v-Diagramm, das Abb. 4.2 zeigt. Es entsteht durch Projektion der p, v, T-Fläche auf die p, v-Ebene und enthält die Kurvenschar der Isothermen $T = \text{const}$. Diese fallen im Naßdampfgebiet, im Schmelzgebiet und im Sublimationsgebiet mit den Isobaren zusammen, laufen dort also horizontal.

4.1.2 Das p, T-Diagramm und die Gleichung von Clausius-Clapeyron

Projiziert man die p, v, T-Fläche auf die p, T-Ebene, so entsteht das p, T-Diagramm, Abb. 4.3. Hier unterscheiden wir wieder die Gebiete des Festkörpers, der Flüssigkeit und des Gases. Sie sind nun durch drei Kurven, die *Schmelzdruckkurve*, die *Dampfdruckkurve* und die *Sublimationsdruckkurve* getrennt. Diese Kurven sind die Projektionen der Raumkurven, die das Schmelzgebiet, das Naßdampfgebiet und das Sublimationsgebiet umschließen. Da innerhalb dieser Gebiete bei konstantem Druck auch die Temperatur konstant ist, fallen die linken und rechten Äste der Raumkurven, z.B. die Siedelinie und die Taulinie, bei der Projektion auf die p, T-Ebene in einer Kurve zusammen. Das ganze Naßdampfgebiet und das ganze Schmelzgebiet

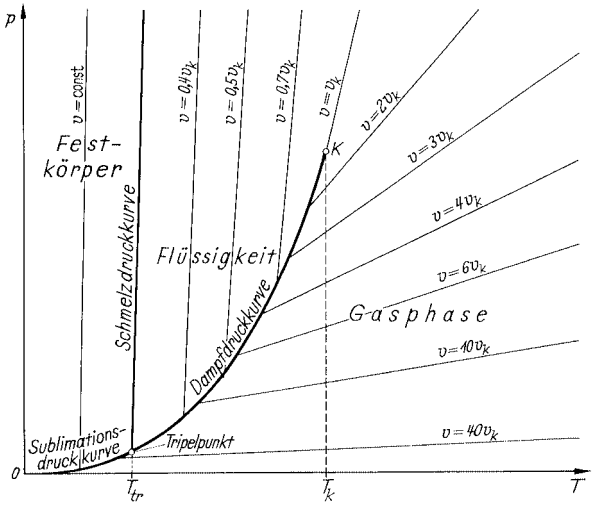


Abb. 4.3. p, T-Diagramm mit Isochoren $v = \text{const}$ und den drei Grenzkurven der Phasen

schrumpfen im p, T-Diagramm auf die Dampfdruckkurve und die Schmelzdruckkurve zusammen, ebenso das Sublimationsgebiet auf die Sublimationsdruckkurve.

Im p, T-Diagramm treffen sich die Dampfdruckkurve, die Schmelzdruckkurve und die Sublimationsdruckkurve in einem Punkt, der als *Tripelpunkt* bezeichnet wird. Er entspricht jenem einzigen Zustand, in dem alle drei Phasen Gas, Flüssigkeit und Festkörper miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind, vgl. Abschnitt 3.2.5. Bei Wasser ist dieser Zustand durch $T_{\text{tr}} = 273{,}16$ K und den sehr kleinen Druck $p_{\text{tr}} = 611{,}66$ Pa gekennzeichnet. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt, weil sich hier die Siede- und Taulinie treffen. Bei höheren Temperaturen als der kritischen Temperatur gibt es keine scharf definierte Grenze zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase. Man faßt daher Flüssigkeiten und Gase unter der gemeinsamen Bezeichnung Fluide zusammen.

Auf der Dampfdruckkurve, der Sublimationsdruckkurve und der Schmelzdruckkurve besteht Gleichgewicht zwischen jeweils zwei der drei Phasen Gas, Flüssigkeit und Festkörper. Der Verlauf $p_{\text{s}} = p_{\text{s}}(T)$ dieser drei Gleichgewichtskurven im p, T-Diagramm ergibt sich aus der in Abschnitt 3.2.5 hergeleiteten Bedingung des Zweiphasengleichgewichts. Für das Verdampfungsgleichgewicht lautet sie

$$g'(T, p) = g''(T, p) \ , \tag{4.1}$$

wobei g' die spezifische Gibbs-Funktion der Flüssigkeit, g'' die des Gases bedeutet. Sind diese charakteristischen Funktionen der beiden koexistierenden Phasen bekannt, so läßt sich der Verlauf der Dampfdruckkurve durch

Lösen von Gl.(4.1) berechnen. Praktisch ist dies selten möglich; die Gleichgewichtskurven werden daher durch Messen des Drucks in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell ermittelt. Den Dampfdruck kann man auch aus einer Fundamentalgleichung, vgl. Abschnitt 4.4.2, sowie aus einer thermischen Zustandsgleichung berechnen, die für das ganze fluide Gebiet, also für Gas und Flüssigkeit gilt. Hierauf gehen wir im nächsten Abschnitt ein.

Man erhält einen allgemein gültigen Ausdruck für die Steigung $\mathrm{d}p_\mathrm{s}/\mathrm{d}T$ der Dampfdruckkurve, wenn man das Differential von Gl.(4.1) bildet:

$$\mathrm{d}g'(T,p) = \mathrm{d}g''(T,p)\ . \tag{4.2}$$

Nach Tabelle 3.2 gilt

$$\mathrm{d}g = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p$$

und damit folgt aus Gl.(4.2) mit $\mathrm{d}p = \mathrm{d}p_\mathrm{s}$ als dem Differential des Dampfdrucks

$$-s'\mathrm{d}T + v'\mathrm{d}p_\mathrm{s} = -s''\mathrm{d}T + v''\mathrm{d}p_\mathrm{s}\ .$$

Daraus ergibt sich die gesuchte Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{s}}{\mathrm{d}T} = \frac{s''-s'}{v''-v'}\ .$$

Sie ist als Gleichung von Clausius-Clapeyron[2] bekannt.

Auf der rechten Seite der Gleichung von Clausius-Clapeyron steht im Zähler die Differenz der spezifischen Entropien des gesättigten Dampfes und der siedenden Flüssigkeit; im Nenner finden wir die entsprechende Differenz der spezifischen Volumina. Anstelle der Entropiedifferenz $s''-s'$ führt man die meßbare Enthalpiedifferenz $h''-h'$ ein. Aus Gl.(4.1) folgt nämlich mit $g = h - T\,s$

$$h''-h' = T\,(s''-s')\ ,$$

und damit ergibt sich

$$T\,\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{s}}{\mathrm{d}T} = \frac{h''-h'}{v''-v'} \tag{4.3}$$

[2] Benoit Pierre Emile Clapeyron (1799–1864), französischer Ingenieur, befaßte sich vorwiegend mit der Konstruktion und dem Bau von Dampflokomotiven. 1844 wurde er Professor an der École des Ponts et Chaussées und 1848 Mitglied der Académie des Sciences in Paris. Er veröffentlichte 1834 eine analytische und graphische Darstellung [4.3] der 1824 erschienenen Schrift von N.L.S. Carnot, wodurch dessen bahnbrechende Gedanken überhaupt erst einem größeren Kreis von Wissenschaftlern bekannt wurden.

als meistens angewandte Form der Gleichung von Clausius-Clapeyron[3]. Man verwendet sie häufig, um die als spezifische Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v} := h'' - h'$ bezeichnete Enthalpiedifferenz aus thermischen Zustandsgrößen zu berechnen, nämlich aus der Steigung der Dampfdruckkurve und der Differenz der spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf und siedender Flüssigkeit, vgl. auch Abschnitt 4.2.3.

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron kann auch auf die beiden anderen Phasengleichgewichte angewendet werden. Dann bedeutet $\mathrm{d}p_\mathrm{s}/\mathrm{d}T$ die Steigung der Schmelzdruckkurve oder der Sublimationsdruckkurve. Die Enthalpiedifferenz auf der rechten Seite ist nun die Schmelzenthalpie $\Delta h_\mathrm{sch} := h' - h'''$ bzw. die Sublimationsenthalpie $\Delta h_\mathrm{sub} := h'' - h'''$, wobei h''' die spezifische Enthalpie des gerade schmelzenden bzw. gerade sublimierenden Festkörpers bedeutet. Als Differenz der spezifischen Volumina ist beim Schmelzen $v' - v'''$ und beim Sublimieren $v'' - v'''$ zu setzen mit v''' als dem spezifischen Volumen des Festkörpers auf der Schmelzlinie bzw. der Sublimationslinie.

Beispiel 4.1. Am Tripelpunkt des Wassers ($T_\mathrm{tr} = 273{,}16$ K, $p_\mathrm{tr} = 611{,}657$ Pa) haben die spezifischen Volumina von (flüssigem) Wasser, von Wasserdampf und von Eis die folgenden Werte: $v' = 1{,}0002\ \mathrm{dm^3/kg}$, $v'' = 205{,}99\ \mathrm{m^3/kg}$ und $v''' = 1{,}0909\ \mathrm{dm^3/kg}$. Außerdem sind die spezifische Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v} = h'' - h' = 2500{,}9$ kJ/kg und die spezifische Schmelzenthalpie $\Delta h_\mathrm{sch} = h' - h''' = 333{,}5$ kJ/kg bekannt. Man berechne die Steigungen der drei sich am Tripelpunkt treffenden Gleichgewichtskurven.

Aus der Gleichung von Clausius-Clapeyron erhält man für die Steigung der Dampfdruckkurve

$$\left(\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{s}}{\mathrm{d}T}\right)_\mathrm{v} = \frac{1}{T_\mathrm{tr}}\,\frac{h'' - h'}{v'' - v'} = \frac{1}{273{,}16\,\mathrm{K}}\,\frac{2500{,}9\,\mathrm{kJ/kg}}{205{,}99\,\mathrm{m^3/kg}} = 44{,}45\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^3K}} = 44{,}45\ \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}}\ .$$

Für die Schmelzdruckkurve ergibt sich

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{s}}{\mathrm{d}T}\right)_\mathrm{sch} &= \frac{1}{T_\mathrm{tr}}\,\frac{h' - h'''}{v' - v'''} = \frac{1}{273{,}16\,\mathrm{K}}\,\frac{333{,}5\,\mathrm{kJ/kg}}{(1{,}0002 - 1{,}0909)\,\mathrm{dm^3/kg}}\\ &= -13{,}46\ \frac{\mathrm{MPa}}{\mathrm{K}}\ .\end{aligned}$$

Da das spezifische Volumen von Eis größer als das von Wasser ist, tritt – anders als bei fast allen anderen Stoffen – beim Schmelzen von Eis eine Volumen*abnahme* auf. Daher ist die Schmelzdruckkurve von Wasser im p, T-Diagramm nach *links* geneigt; sie verläuft sehr viel steiler als die Dampfdruckkurve.

Die Steigung der Sublimationsdruckkurve läßt sich am Tripelpunkt aus

$$\left(\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{s}}{\mathrm{d}T}\right)_\mathrm{sub} = \frac{1}{T_\mathrm{tr}}\,\frac{h'' - h'''}{v'' - v'''} = \frac{1}{T_\mathrm{tr}}\,\frac{(h'' - h') + (h' - h''')}{v'' - v'''}$$

[3] Sie wurde in dieser Form 1834 von E. Clapeyron [4.3] und 1850 von R. Clausius [4.4] hergeleitet. Anstelle des Faktors T steht bei Clapeyron eine universelle, aber noch unbekannte Temperaturfunktion C. Clausius zeigte, daß C mit der Temperatur des idealen Gasthermometers übereinstimmt.

berechnen. Die Enthalpiedifferenz $\Delta h_{\mathrm{sub}} := h'' - h'''$ ist die Enthalpieänderung bei der Sublimation; sie ergibt sich am Tripelpunkt (und nur dort!) als Summe der Verdampfungs- und der Schmelzenthalpie zu

$$\Delta h_{\mathrm{sub}} = \Delta h_{\mathrm{v}} + \Delta h_{\mathrm{sch}} = (2500{,}9 + 333{,}5)\,\mathrm{kJ/kg} = 2834{,}4\,\mathrm{kJ/kg}\,.$$

Damit erhalten wir

$$\left(\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}T}\right)_{\mathrm{sub}} = \frac{1}{T_{\mathrm{tr}}}\,\frac{\Delta h_{\mathrm{sub}}}{v'' - v'''} = 50{,}37\,\frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}}\,.$$

Die Sublimationsdruckkurve mündet etwas steiler in den Tripelpunkt als die dort beginnende Dampfdruckkurve.

4.1.3 Die thermische Zustandsgleichung

Die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ ist, wie Abb. 4.1 zeigt, eine komplizierte Funktion. Sie muß durch Messungen von T, p und v bestimmt werden und ist nur für eine Reihe wichtiger Fluide auf Grund umfangreicher Präzisionsmessungen genau bekannt. Bei kleinen Drücken bzw. kleinen Dichten geht die thermische Zustandsgleichung in das für alle Gase gültige Grenzgesetz

$$p\,v = R\,T \quad \text{oder} \quad p\,V_{\mathrm{m}} = R_{\mathrm{m}}\,T$$

über, die Zustandsgleichung idealer Gase. Hierfür kann man auch

$$Z := \frac{p\,v}{R\,T} = \frac{p\,V_{\mathrm{m}}}{R_{\mathrm{m}}\,T} = 1$$

schreiben. Man bezeichnet Z als *Realgasfaktor*, weil sein von $Z = 1$ abweichender Wert die Abweichung des realen Gases vom Grenzgesetz des idealen Gases kennzeichnet.

Hiervon geht man bei der *Virialzustandsgleichung* aus, mit der sich das Verhalten realer Fluide im Gasgebiet beschreiben läßt. Die Virialzustandsgleichung ist eine Reihenentwicklung des Realgasfaktors nach der Stoffmengendichte $d = 1/V_{\mathrm{m}}$:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V_{\mathrm{m}}} + \frac{C(T)}{V_{\mathrm{m}}^2} + \ldots = 1 + B(T)\,d + C(T)\,d^2 + \ldots\,. \tag{4.4}$$

Die hierin auftretenden Temperaturfunktionen $B(T)$, $C(T)$, ... bezeichnet man als 2., 3., ... Virialkoeffizienten. Abbildung 4.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ für einige ausgewählte Gase. Bei niedrigen Temperaturen ist $B(T)$ negativ. Die Temperatur, bei der $B(T) = 0$ wird, bezeichnet man als Boyle-Temperatur T_{B}. Hier gilt das sogenannte Gesetz von R. Boyle[4], nach dem auf einer Isotherme das Produkt $p\,V_{\mathrm{m}}$ konstant sein soll, nicht nur für das ideale Gas, sondern näherungsweise auch bei höheren Dichten oder Drücken.

[4] Robert Boyle (1627–1691) war ein englischer Physiker und Chemiker. Er gehörte zu den Stiftern der Royal Society in London.

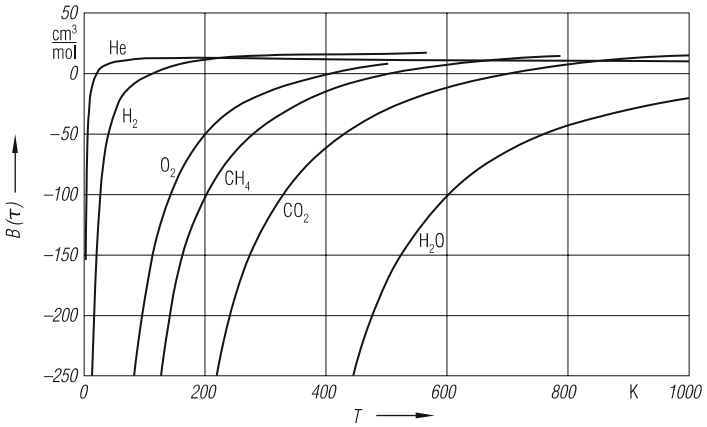


Abb. 4.4. Verlauf des 2. Virialkoeffizienten $B = B(T)$ als Funktion der Temperatur

Die Virialzustandsgleichung wurde 1901 von H. Kamerling-Onnes [4.5] als empirische Darstellung des Verhaltens realer Gase entwickelt. Ihr formaler Aufbau läßt sich auch molekulartheoretisch herleiten, vgl. hierzu [4.6], [4.7]. Unter bestimmten Annahmen über die zwischenmolekularen Kräfte kann der zweite Virialkoeffizient mit den Wechselwirkungen zwischen Molekülpaaren, $C(T)$ mit den Wechselwirkungen zwischen Dreiergruppen usw. in Verbindung gebracht werden [4.1], [4.6]. Werte der Virialkoeffizienten zahlreicher Gase findet man in [4.8] und [4.56].

Die Virialzustandsgleichung eignet sich sehr gut zur genauen Wiedergabe des Gasgebiets, weil die Dichteabhängigkeit durch eine theoretisch begründete Funktion erfaßt wird. Auch für die Temperaturabhängigkeit der Virialkoeffizienten gibt es Modellfunktionen, die aus dem Verlauf des Potentials der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen hervorgehen, vgl. [4.1]. Meistens ist man jedoch darauf angewiesen, die Temperaturabhängigkeit der Virialkoeffizienten durch Anpassung an Meßwerte zu bestimmen. Bei kleinen Dichten genügt es, nur den zweiten Virialkoeffizienten zu berücksichtigen.

Die Virialzustandsgleichung eignet sich nicht zur Wiedergabe des Flüssigkeitsgebiets und damit auch nicht zur umfassenden Darstellung des gesamten fluiden Zustandsgebiets. Hierfür hat man die Virialzustandsgleichung durch Terme erweitert, die auch Exponentialfunktionen der Dichte enthalten. Die erste derartig erweiterte Zustandsgleichung war die 1940 von M. Benedict, G.B. Webb und L.C. Rubin [4.9] aufgestellte Gleichung mit einem Term proportional zu $\exp(-\beta d^2)$. Diese sogenannte BWR-Gleichung wurde mehrfach modifiziert und erweitert. Derartige Zustandsgleichungen erlauben die genaue Wiedergabe des gesamten fluiden Gebiets, wenn man genügend viele Terme wählt und die Koeffizienten an zahlreiche genaue Meßwerte anpaßt. Auch die Form der Zustandsgleichung sollte an die Meßwerte des Fluids angepaßt werden. Eine nahezu optimale Auswahl der Terme läßt sich durch Anwenden der von W. Wagner [4.10] entwickelten Strukturoptimierung erreichen. Mit dieser

mathematisch-statistischen Methode erhält man Zustandsgleichungen mit etwa 20 bis 40 Termen, welche die Meßwerte innerhalb ihrer Unsicherheiten wiederzugeben imstande sind. Die Aufstellung einer solchen individuellen, nämlich an einen bestimmten Stoff angepaßten Zustandsgleichung ist sehr aufwendig und nur dann sinnvoll und möglich, wenn sehr viele (ca. 1000) Meßwerte hoher Genauigkeit vorliegen. Wir kommen hierauf in Abschnitt 4.4.2 im Zusammenhang mit der Aufstellung von Fundamentalgleichungen zurück.

Eine Zustandsgleichung, die das ganze fluide Zustandsgebiet wiedergeben kann, zeigt bei unterkritischen Temperaturen ($T < T_\mathrm{k}$) einen Isothermenverlauf, der von der Gestalt der unterkritischen Isothermen realer Fluide abweicht. Wie Abb. 4.2 zeigt, bestehen die Isothermen wirklicher Fluide aus drei Abschnitten, dem steilen Flüssigkeitsast, dem waagerechten Abschnitt im Naßdampfgebiet und dem sich daran anschließenden Gasast. Eine stetig differenzierbare Funktion $p = p(T, v)$ kann die beiden Knicke der Isotherme an der Siede- und Taulinie und auch das dem Naßdampfgebiet entsprechende horizontale Stück nicht liefern. Stattdessen zeigt eine mit der Zustandsgleichung berechnete unterkritische Isotherme ein ausgeprägtes Minimum und ein Maximum zwischen dem Flüssigkeits- und dem Gasgebiet, vgl. Abb. 4.5. Zwischen dem Minimum und dem Maximum steigt der Druck mit zunehmendem spezifischen Volumen an; die in Abschnitt 3.2.5 hergeleitete Stabilitätsbedingung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\mathrm{T} < 0$$

ist verletzt: Die sich hier aus der thermischen Zustandsgleichung ergebenden Zustände eines homogenen Systems sind instabil und nicht realisierbar. Das Fluid entzieht sich dieser Instabilität dadurch, daß es nicht mehr homogen bleibt, sondern sich in die beiden koexistierenden Phasen Gas und Flüssigkeit aufspaltet.

Für dieses Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas gilt nach Abschnitt 3.2.5 und 4.1.2 die Bedingung $g'' = g'$ oder

$$u'' + p\,v'' - Ts'' = u' + p\,v' - Ts' \ .$$

Mit $p = p_\mathrm{s}(T)$ als dem zur Temperatur T gehörigen Dampfdruck erhält man daraus

$$p_\mathrm{s}(v'' - v') = (u - T\,s)' - (u - T\,s)'' = f(T, v') - f(T, v'') \ , \tag{4.5}$$

wobei $f = f(T, v)$ die spezifische Helmholtz-Funktion bedeutet. Die Differenz der Helmholtz-Funktionen der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes läßt sich aus der thermischen Zustandsgleichung berechnen. Nach Tabelle 3.2 gilt nämlich bei konstanter Temperatur ($\mathrm{d}T = 0$)

$$\mathrm{d}f = -p(T, v)\,\mathrm{d}v \ .$$

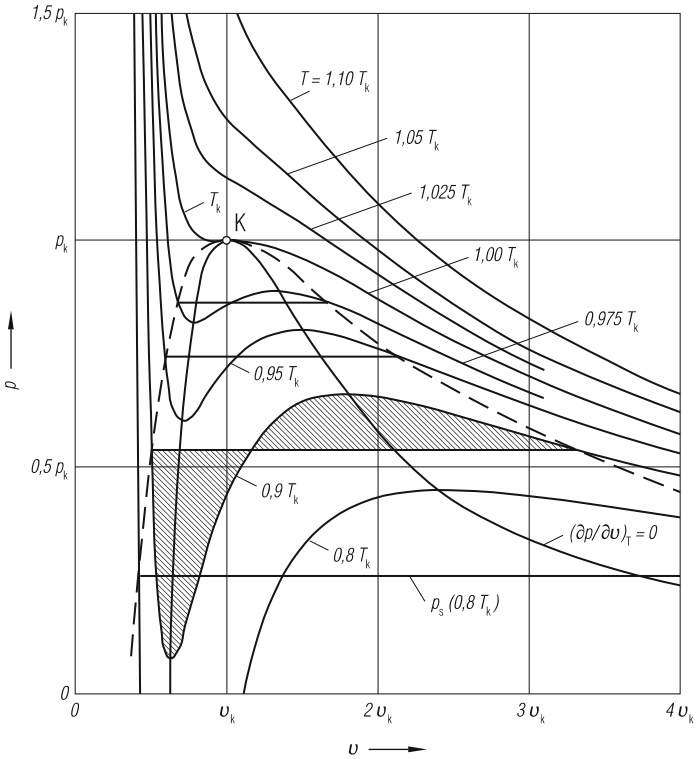


Abb. 4.5. p, v-Diagramm mit Isothermen in der Nähe des kritischen Punkts K mit Stabilitätsgrenze $(\partial p/\partial v)_\mathrm{T} = 0$. Veranschaulichung des Maxwell-Kriteriums: die schraffierten Flächen sind gleich groß. Gestrichelt: Siede- und Taulinie

Die Integration dieser Gleichung zwischen v' und v'' ergibt die Differenz der Helmholtz-Funktionen in Gl. (4.5), so daß wir aus dieser Gleichung

$$p_\mathrm{s}(T)\,(v'' - v') = \int_{v'}^{v''} p\,(T, v)\,\mathrm{d}v \tag{4.6}$$

erhalten. Diese thermodynamisch exakte Beziehung wird als *Maxwell-Kriterium* bezeichnet. In geometrischer Form hat sie zuerst J.C. Maxwell [4.11] 1875 hergeleitet: Man findet den zu einer unterkritischen Temperatur gehörenden Dampfdruck $p_\mathrm{s}(T)$ dadurch, daß man die beiden in Abb. 4.5 schraffierten Flächenstücke gleich groß macht. Diese Konstruktion bestimmt außerdem die spezifischen Volumina $v'(T)$ und $v''(T)$ der beiden koexistierenden Phasen; denn neben dem Maxwell-Kriterium gelten die beiden Gleichungen

$$p_\mathrm{s}(T) = p(T, v') = p(T, v'')\ .$$

Aus einer thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ lassen sich also der Dampfdruck und die spezifische Volumina der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes für jede unterkritische Temperatur berechnen, ohne daß es zusätzlicher Informationen bedarf.

Die beiden Phasengrenzen, die Siede- und Taulinie, fallen nicht mit den Stabilitätsgrenzen von Flüssigkeit und Gas zusammen; diese sind durch die Verbindungslinien der Minima bzw. Maxima der unterkritischen Isothermen gegeben. Auf jeder unterkritischen Isotherme gibt es somit zwei Bereiche, nämlich zwischen der Siedelinie und der Stabilitätsgrenze der Flüssigkeit (Minimum der Isotherme) sowie zwischen der Stabilitätsgrenze des Gases (Maximum der Isotherme) und der Taulinie, in denen ein homogenes System existieren kann, obwohl das heterogene Zweiphasensystem aus siedender Flüssigkeit und gesättigtem Dampf stabiler ist. In diesem metastabilen Zustandsbereich kann man eine bei konstantem Druck über ihre Siedetemperatur hinaus erhitzte Flüssigkeit bei sehr vorsichtigem Experimentieren realisieren, sogenannter Siedeverzug. Gleiches gilt für einen Dampf, der unter seine Kondensationstemperatur abgekühlt wird. Bei einer kleinen Störung geht der metastabile Zustand jedoch spontan in den stabilen Zustand des Zweiphasensystems über.

Das Maxwell-Kriterium dient nicht nur der Berechnung der Sättigungsgrößen, es muß auch bei der Aufstellung einer thermischen Zustandsgleichung, die für das ganze fluide Gebiet gelten soll, berücksichtigt werden. Paßt man nämlich die Zustandsgleichung nur an Meßwerte an, die in den homogenen Gebieten liegen, so liefert diese Zustandsgleichung Sättigungsgrößen, die von den Meßwerten erheblich abweichen. Diese Meßwerte, vor allem die meistens sehr genauen Messungen des Dampfdrucks, müssen also bei der Aufstellung der Zustandsgleichung verwendet werden. Ein hierfür geeignetes Verfahren haben 1970 erstmals E. Bender [4.12] und W. Wagner [4.13] angegeben. Es wurde 1979 von J. Ahrendts und H.D. Baehr [4.14] erweitert.

Man hat auch Zustandsgleichungen entwickelt, die nur für Flüssigkeiten gültig sind. Bei niedrigen Drücken und in einem nicht zu großen Temperaturbereich kann man Flüssigkeiten als inkompressibel ansehen, ihr spezifisches Volumen also als konstant annehmen: $v = v_0$. Auf dieses einfache Stoffmodell gehen wir in Abschnitt 4.3.4 ausführlicher ein. Anstelle dieser groben Näherung benutzt man häufig den in T und p linearen Ansatz

$$v(T, p) = v_0 \left[1 + \beta_0 (T - T_0) - \kappa_0 (p - p_0)\right] .$$

Hierin sind β_0 und κ_0 die Werte des Volumen-Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta := \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}}$$

bzw. des isothermen Kompressibilitätskoeffizienten

$$\kappa := -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}}$$

in dem durch den Index 0 gekennzeichneten Bezugszustand. Werte von β und κ findet man z.B. in den Tabellen von Landolt-Börnstein [4.15].

Beispiel 4.2. Ein Behälter mit konstantem Volumen enthält flüssiges Benzol bei der Temperatur $t_0 = 20\,°\mathrm{C}$ und dem Druck $p_0 = 100$ kPa. Das Benzol wird bei konstantem Volumen auf $t_1 = 30\,°\mathrm{C}$ erwärmt. Man schätze die dabei auftretende Drucksteigerung ab, wenn gegeben sind $\beta_0 = 1{,}23{\cdot}10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1}$, $\kappa_0 = 0{,}95{\cdot}10^{-6}\,\mathrm{kPa}^{-1}$.

Für die gesuchte Druckänderung bei konstantem Volumen erhalten wir aus

$$v(T,p) = v_0\left[1 + \beta_0\,(T - T_0) - \kappa_0\,(p - p_0)\right]$$

mit $v(T_1, p_1) = v(T_0, p_0) = v_0$ den Wert

$$p_1 - p_0 = \frac{\beta_0}{\kappa_0}\,(T_1 - T_0) = \frac{1{,}23 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{MPa}}{0{,}95 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}}\,(30 - 20)\,\mathrm{K} = 12{,}9\,\mathrm{MPa}\ .$$

Der Druck einer Flüssigkeit steigt sehr stark an, wenn sie bei *konstantem Volumen* erwärmt wird. Dies muß bei der Lagerung und beim Transport von Flüssigkeiten in Druckbehältern beachtet werden, wo man die gefährliche Drucksteigerung durch nicht vollständiges Füllen des Behälters vermeiden kann.

4.1.4 Das Prinzip der korrespondierenden Zustände

Wie alle quantitativen Beziehungen der Physik und Technik läßt sich auch die thermische Zustandsgleichung in dimensionsloser Form schreiben. Hierzu bezieht man die drei Zustandsgrößen p, T und v auf ihre Werte in einem bestimmten Zustand. Als natürliche, nicht willkürlich gewählte Bezugsgrößen bieten sich die Werte im kritischen Zustand an: p_k, T_k und v_k. Die mit diesen Werten dimensionslos gemachten Zustandsgrößen

$$\pi := p/p_\mathrm{k}, \quad \vartheta := T/T_\mathrm{k} \quad \text{und} \quad \varphi := v/v_\mathrm{k} \tag{4.7}$$

nennt man *reduzierte Zustandsgrößen.* Zustände verschiedener Stoffe mit gleichen Werten zweier reduzierter Zustandsgrößen bezeichnet man als *korrespondierende Zustände.* Die dimensionslose oder reduzierte thermische Zustandsgleichung hat die allgemeine Form

$$F(\pi, \vartheta, \varphi) = 0\ .$$

Diese Funktion hat wie die nicht reduzierte Zustandsgleichung, aus der sie hervorgeht, eine Struktur, die im allgemeinen von Stoff zu Stoff verschieden ist, und enthält eine Reihe stoffspezifischer Konstanten.

Auf J.D. van der Waals[5] geht die Annahme zurück, die reduzierte thermische Zustandsgleichung habe für alle Fluide die gleiche Gestalt und enthielte

[5] Johann Diderik van der Waals (1837–1923) war ein holländischer Physiker. In seiner 1873 veröffentlichten Dissertation: „Over de continuiteit van den gas en vloeistof toestand“ gab er eine Zustandsgleichung an, die erstmals das Verhalten von Fluiden im Gas- und Flüssigkeitsgebiet qualitativ richtig darstellte, vgl. [4.16]. Van der Waals veröffentlichte auch thermodynamische Untersuchungen über Gemische, die heute weitgehend vergessen sind. Er erhielt 1910 den Nobelpreis für Physik.

keine stoffspezifischen Parameter. Diese stark vereinfachende Annahme bezeichnet man als *Prinzip der korrespondierenden Zustände* oder kürzer als *Korrespondenzprinzip*. Würde das Korrespondenzprinzip gelten, so hätten alle Fluide bei gleichen Werten von ϑ und φ, also in korrespondierenden Zuständen, auch den gleichen reduzierten Druck π, und die reduzierte Zustandsgleichung wäre eine universelle Funktion ohne stoffspezifische Parameter. Man brauchte diese Funktion nur durch Messungen mit *einem* Stoff zu bestimmen und erhielte daraus die Zustandsgleichungen der anderen Stoffe, indem man nur deren kritische Daten T_k, p_k, v_k mißt und mit diesen Werten die reduzierten Größen π, ϑ, φ in die Zustandsgrößen p, T und v des betreffenden Stoffes umrechnet.

Leider hat sich diese Erwartung nicht erfüllt. Dies zeigt sich besonders deutlich am Verlauf der Dampfdruckkurve $p_\mathrm{s} = p_\mathrm{s}(T)$, die sich ja aus der thermischen Zustandsgleichung berechnen läßt, vgl. Abschnitt 4.1.3. In Abb. 4.6 sind die Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe unter Benutzung der reduzierten Größen nach Gl.(4.7), also in der Form $\pi_\mathrm{s} = \pi_\mathrm{s}(\vartheta)$ dargestellt. Wäre das Korrespondenzprinzip gültig, müßten alle Dampfdruckkurven eine einzige Kurve bilden, was keineswegs der Fall ist.

Da in Abb. 4.6 die Kurvenverläufe für die verschiedenen Fluide einander ähnlich sind, liegt es nahe, das Korrespondenzprinzip nicht einfach zu verwerfen, sondern es durch Zufügen eines von Stoff zu Stoff veränderlichen Parameters zu erweitern. Nach dem so *erweiterten Korrespondenzprinzip* sollen alle Fluide der gleichen dimensionslosen Zustandsgleichung der Form

$$F(\pi, \vartheta, \varphi, \omega) = 0$$

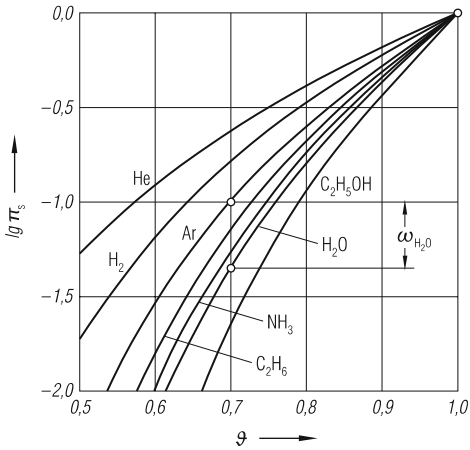


Abb. 4.6. Reduzierter Dampfdruck $\pi_\mathrm{s} = p_\mathrm{s}/p_\mathrm{k}$ verschiedener Stoffe als Funktion der reduzierten Temperatur $\vartheta = T/T_\mathrm{k}$ sowie Darstellung des azentrischen Faktors ω nach Gl.(4.8) für H_2O

genügen, in der ω den stoffspezifischen Parameter bedeutet. Die Dampfdruckkurven bilden eine Kurvenschar $\pi_s = \pi_s(\vartheta, \omega)$. Das erweiterte Korrespondenzprinzip trifft in recht guter Näherung auf die sogenannten Normalfluide zu, jedoch nicht auf Stoffe mit stark polaren oder assoziierenden Molekülen. Man könnte es durch Zufügen weiterer stoffspezifischer Parameter in seiner Genauigkeit verbessern, doch geht dann die Möglichkeit verloren, aus sehr wenigen Meßwerten eines Stoffes seine thermische Zustandsgleichung vorherzusagen. In der Regel wird daher das erweiterte Korrespondenzprinzip mit einem einzigen stoffspezifischen Parameter benutzt. Hierfür hat sich der von K.S. Pitzer [4.17] vorgeschlagene „azentrische Faktor“

$$\omega := -\lg\,[p_s(\vartheta = 0{,}7)/p_k] - 1 = -\lg\,\pi_s(0{,}7) - 1 \tag{4.8}$$

als brauchbar erwiesen. Darin bedeutet $p_s(\vartheta = 0{,}7)$ den Dampfdruck des betreffenden Stoffes bei der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{,}7$. Dieser Wert ist relativ leicht aus wenigen gemessenen Dampfdrücken zu bestimmen. Für die Edelgase (mit Ausnahme des „Quantengases“ He) findet man $\lg\,[\pi_s(\vartheta = 0{,}7)] \approx -1$, so daß $\omega \approx 0$ wird, vgl. Abb. 4.6, in der ω als senkrechte Strecke bei $\vartheta = 0{,}7$ erscheint. Werte von ω für eine Reihe von Stoffen sind in [4.2] vertafelt.

Eine thermische Zustandsgleichung in reduzierten Zustandsgrößen, die eine festgelegte Struktur hat und nur einen (oder einige wenige) stoffspezifischen Parameter enthält, bezeichnet man als *generalisierte Zustandsgleichung*. Sie gilt, wenn auch nicht genau, für eine größere Zahl von Fluiden. Im Gegensatz dazu nennt man eine aufwendige Zustandsgleichung mit vielen Termen, die an zahlreiche genaue Meßwerte *eines* Stoffes angepaßt wurde, eine *individuelle Zustandsgleichung*.

Die Genauigkeit, mit der eine generalisierte Zustandsgleichung die p, v, T-Meßwerte verschiedener Fluide wiedergibt, hängt vor allem von der Struktur der Zustandsgleichung ab. Eine Diskussion der verschiedenen Formen und Gruppen generalisierter Zustandsgleichungen findet man bei R. Span [4.48], S. 277–318. Die im nächsten Abschnitt behandelten kubischen Zustandsgleichungen lassen sich relativ einfach generalisieren; sie werden vielfach angewendet, um das Zustandsverhalten von Fluiden, für die nur wenige Meßwerte vorliegen, in meist befriedigender Näherung vorauszuberechnen.

4.1.5 Kubische Zustandsgleichungen

Bei nicht so hohen Genauigkeitsansprüchen bieten kubische Zustandsgleichungen die Möglichkeit, das ganze fluide Zustandsgebiet durch eine einfache Gleichung wiederzugeben, deren Koeffizienten aus nur wenigen Meßwerten bestimmbar sind. Die erste kubische Zustandsgleichung hat 1873 J.D. van der Waals, vgl. [4.16], mit näherungsweise gültigen molekular-theoretischen Ansätzen hergeleitet. Sie zeigt jedoch große Abweichungen von den Meßwerten, weswegen wir sie nicht weiter behandeln. Wir besprechen zunächst die

allgemeine Form der kubischen Zustandsgleichung, erklären dann ihre Eigenschaften an einer einfachen Gleichung, die sich in der Praxis bewährt hat, und führen schließlich eine generalisierte Zustandsgleichung ein, die für eine größere Zahl von Fluiden gültig ist.

Die allgemeine kubische Zustandsgleichung läßt sich, wie H.D. Baehr [4.18] 1953 in einer systematischen Untersuchung gezeigt hat, in verschiedenen Formen schreiben, nämlich als Quotient zweier Polynome,

$$p = \frac{RTv^2 + A(T)\,v + B(T)}{v^3 + C(T)\,v^2 + D(T)\,v + E(T)}\,,$$

oder nach Faktorisierung des kubischen Nennerpolynoms als Partialbruchzerlegung in der Gestalt

$$p = \frac{RT}{v - b_1} + \frac{\alpha(T)}{(v - b_1)(v - b_2)} + \frac{\beta(T)}{(v - b_1)(v - b_2)(v - b_3)}\,.$$

Dabei können die sogenannten Kovolumina b_1, b_2 und b_3 von der Temperatur abhängen; sie werden jedoch meistens als Konstanten behandelt. Der Name kubische Zustandsgleichung rührt daher, daß das Nennerpolynom den Grad drei hat. Wie man ferner erkennt, treten in der allgemeinen kubischen Zustandsgleichung neben RT bis zu fünf Temperaturfunktionen auf, deren Gestalt noch nicht festliegt und die an Meßwerte angepaßt werden müssen.

Die allgemeine kubische Zustandsgleichung wird in der Praxis nicht verwendet; es werden verkürzte Gleichungen benutzt, die sich meistens als Sonderfälle von

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + u\,b\,v + w\,b^2} \tag{4.9}$$

ergeben, wobei u und w dimensionslose Größen sind. In den meisten Gleichungen hängt nur a von der Temperatur ab; die Größen b, u und w sieht man als Konstanten an. Der erste Term mit dem Kovolumen b wird den Abstoßungskräften zwischen den Molekülen zugeordnet, der zweite Term soll die Anziehungskräfte beschreiben. Für sehr große Werte von v geht die Zustandsgleichung in das für ideale Gase gültige Grenzgesetz über. Bei Annäherung an das Kovolumen b wird der Druck unendlich groß; die Gleichung hat hier eine Polstelle. Dies beschreibt den steilen Anstieg der Isothermen im Flüssigkeitsgebiet. Tabelle 4.2 zeigt einige kubische Zustandsgleichungen, die Sonderfälle von Gl.(4.9) sind, darunter auch die nur noch aus historischen Gründen bemerkenswerte Gleichung von van der Waals. Jeweils drei Gleichungen enthalten zwei Parameter, nämlich $a(T)$ und b, drei Parameter, neben $a(T)$ und b als dritten u oder c, sowie die Höchstzahl von vier Parametern: neben $a(T)$ und b die Größen c und d. Auf die Bestimmung der Parameter gehen wir im folgenden ein.

Hierzu beachten wir, daß im p, v-Diagramm, Abb. 4.5, die kritische Isotherme $T = T_\mathrm{k}$ im kritischen Punkt K einen Wendepunkt mit horizontaler

Tabelle 4.2. Ausgewählte kubische Zustandsgleichungen, die Sonderfälle von Gl.(4.9) sind

Autoren	Zustandsgleichung	u	w
van der Waals [4.16] 1873	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v^2}$	0	0
Redlich-Kwong [4.19] 1949	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v\,(v+b)}$	1	0
Peng-Robinson [4.20] 1976	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v\,(v+b)+b\,(v-b)}$	2	-1
Schmidt-Wenzel [4.21] 1980	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v^2+u\,b\,v+(1-u)b^2}$	u	$1-u$
Iwai-Margerum-Lu [4.22] 1988	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v^2+u\,b\,(v-b)}$	u	$-u$
Guo-Du [4.23] 1989	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v\,(v+c)+c\,(v-b)}$	$2\,c/b$	$-c/b$
Adachi-Lu-Sugie [4.24] 1983	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{(v-c)(v+d)}$	$\dfrac{d-c}{b}$	$\dfrac{-c\,d}{b^2}$
Schreiner [4.25] 1986	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v-c} + \dfrac{a(T)}{v-d}$	[a]	
Trebble-Bischnoi [4.26] 1987	$p = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a(T)}{v^2+(b+c)\,v-b\,c-d^2}$	$1+\dfrac{c}{b}$	$-\dfrac{b\,c+d^2}{b^2}$

[a] Ersetzt man d durch $-d$ und dann $(c+d)a(T)$ durch $a(T)$, so geht die Gleichung von Schreiner in die von Adachi-Lu-Sugie über.

Tangente hat. Für $T = T_\mathrm{k}$ und $v = v_\mathrm{k}$ muß also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\mathrm{T} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\mathrm{T} = 0 \tag{4.10}$$

sowie

$$p_\mathrm{k} = p(T_\mathrm{k}, v_\mathrm{k})$$

gelten. Diese drei Bedingungen erlauben es, drei Parameter der kubischen Zustandsgleichung durch die Zustandsgrößen am kritischen Punkt auszudrücken, nämlich durch p_k, T_k und v_k. Die kubische Zustandsgleichung gibt dann den kritischen Zustand genau wieder. Wie sich in zahlreichen Untersuchungen gezeigt hat, erhält man eine bessere Wiedergabe aller Meßwerte eines Stoffes, wenn man auf die exakte Wiedergabe des experimentell nur ungenau zu bestimmenden v_k verzichtet und allein die Erfüllung der beiden Bedingungen nach Gl.(4.10) verlangt. Der Wendepunkt mit horizontaler Tangente liegt dann auf der kritischen Isotherme beim experimentell bestimmten kritischen Druck, aber bei einem spezifischen Volumen $v_\mathrm{k}^\mathrm{ber}$, das sich aus der Zustandsgleichung ergibt und nicht mit dem gemessenen Wert von v_k übereinstimmen muß. Damit ist es nicht mehr sinnvoll, v_k als Bezugsgröße zur Definition des reduzierten Volumens heranzuziehen. Man verwendet neben $\pi = p/p_\mathrm{k}$ und

$\vartheta = T/T_\mathrm{k}$ das reduzierte spezifische Volumen

$$\psi := \frac{v}{R\,T_\mathrm{k}/p_\mathrm{k}} = \varphi\, Z_\mathrm{k}\ . \tag{4.11}$$

Die Bestimmung der Parameter zeigen wir am Beispiel der häufig angewendeten zweiparametrigen Gleichung von O. Redlich und J.S.N. Kwong [4.19]. Sie lautet nach Tabelle 4.2

$$p = \frac{R\,T}{v-b} - \frac{a(T)}{v\,(v+b)}\ .$$

In der ursprünglich von Redlich und Kwong angegebenen Gleichung hatte die Temperaturfunktion die spezielle Form $a(T) = a/\sqrt{T}$. Wir setzen allgemeiner

$$a(T) = a(T_\mathrm{k})\,\alpha(T/T_\mathrm{k}) = a(T_\mathrm{k})\,\alpha(\vartheta)\ ,$$

wobei die noch zu bestimmende Funktion $\alpha(T/T_\mathrm{k})$ für $T = T_\mathrm{k}$ den Wert eins annimmt. Um die beiden Konstanten $a(T_\mathrm{k})$ und b durch T_k und p_k auszudrücken, führen wir zunächst die reduzierten Variablen π, ϑ und ψ ein und erhalten

$$\pi = \frac{\vartheta}{\psi-\beta} - \frac{\alpha_\mathrm{k}\,\alpha(\vartheta)}{\psi\,(\psi+\beta)}\ . \tag{4.12}$$

Dabei sind

$$\beta := \frac{b\,p_\mathrm{k}}{R\,T_\mathrm{k}} \quad \text{und} \quad \alpha_\mathrm{k} := \frac{a(T_\mathrm{k})\,p_\mathrm{k}}{(R\,T_\mathrm{k})^2} \tag{4.13}$$

dimensionslose Konstanten, die durch die Bedingungen (4.10) festgelegt werden. Sie sind erfüllt, wenn sich die kritische Isotherme der Zustandsgleichung am Wendepunkt mit horizontaler Tangente wie die Funktion $(\psi-\psi_\mathrm{k})^3 = 0$ verhält. Mit $\vartheta = 1$, $\pi = 1$ und $\alpha(\vartheta = 1) = 1$ erhalten wir aus Gl.(4.12) die kubische Gleichung

$$\psi^3 - \psi^2 + (\alpha_\mathrm{k} - \beta^2 - \beta)\,\psi - \alpha_\mathrm{k}\,\beta = 0\ .$$

Durch Koeffizientenvergleich mit

$$(\psi-\psi_\mathrm{k})^3 = \psi^3 - 3\,\psi_\mathrm{k}\,\psi^2 + 3\,\psi_\mathrm{k}^2\,\psi - \psi_\mathrm{k}^3 = 0$$

finden wir

$$\psi_\mathrm{k} = 1/3, \quad \alpha_\mathrm{k} - \beta^2 - \beta = 3\,\psi_\mathrm{k}^2 \quad \text{und} \quad \alpha_\mathrm{k} = \psi_\mathrm{k}^3/\beta$$

und damit für β die Gleichung

$$\beta^3 + \beta^2 + \frac{1}{3}\,\beta - \frac{1}{27} = 0$$

mit der Lösung $\beta = (\sqrt[3]{2} - 1)/3 = 0{,}08664$. Damit wird $\alpha_\mathrm{k} = (27\,\beta)^{-1} = 0{,}42748$.

Für das mit der Gleichung von Redlich-Kwong berechnete kritische Volumen folgt aus $\psi_\mathrm{k} = 1/3$

$$v_\mathrm{k}^\mathrm{ber} = \frac{1}{3}\,\frac{R\,T_\mathrm{k}}{p_\mathrm{k}}\ .$$

Danach hat der kritische Realgasfaktor

$$\zeta_\mathrm{k} := \frac{p_\mathrm{k}\, v_\mathrm{k}^\mathrm{ber}}{R\, T_\mathrm{k}} = \frac{1}{3}$$

für alle Stoffe denselben Wert, was nur in grober Näherung zutrifft, vgl. Tabelle 4.1. Man wählt daher für den Realgasfaktor, der mit dem aus einer kubischen Zustandsgleichung berechneten kritischen Volumen $v_\mathrm{k}^\mathrm{ber}$ gebildet wird, das Symbol ζ_k anstelle von $Z_\mathrm{k} = p_\mathrm{k} v_\mathrm{k}/(R\, T_\mathrm{k})$.

Die reduzierte Gleichung von Redlich-Kwong,

$$\pi = \frac{\vartheta}{\psi - \beta} - \frac{\alpha(\vartheta)}{27\,\beta\,\psi\,(\psi + \beta)}\,, \tag{4.14}$$

enthält, abgesehen von der noch festzulegenden Funktion $\alpha(\vartheta)$, keine stoffspezifischen Konstanten. Redlich und Kwong setzten ursprünglich $\alpha(\vartheta) = 1/\sqrt{\vartheta}$, so daß ihre Gleichung das nicht zutreffende Theorem der korrespondierenden Zustände wiedergibt. Dies hat zur Folge, daß diese kubische Zustandsgleichung zwar besser mit Meßwerten übereinstimmt als die Gleichung von van der Waals, aber für die meisten Stoffe erhebliche Abweichungen zeigt. Eine Verbesserung im Sinne des erweiterten Korrespondenzprinzips erzielt man durch eine Wahl der Funktion $\alpha(\vartheta)$, die einen stoffspezifischen Parameter, z.B. den azentrischen Faktor ω, enthält. G. Soave [4.27] hat eine solche Modifikation vorgenommen und durch Anpassung an eine Reihe von Stoffen

$$\alpha(\vartheta, \omega) = \Big[1 + \big(0{,}480 + 1{,}574\,\omega - 0{,}176\,\omega^2\big)\,(1 - \sqrt{\vartheta})\Big]^2 \tag{4.15}$$

gefunden. Gleichung (4.14) mit α nach Gl.(4.15) wird als Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave bezeichnet. Wie A. Köbe [4.28] zeigte, bestimmt die Funktion $\alpha(\vartheta)$ vor allem die Wiedergabegenauigkeit der Dampfdruckkurve. Es ist daher sinnvoll, $\alpha(\vartheta)$ an gemessene Dampfdrücke anzupassen, wofür sich ein Ansatz von P.M. Mathias [4.29] bewährt hat.

A. Köbe [4.28] hat 1996 die kubische Zustandsgleichung (4.9) in reduzierter Form,

$$\pi = \frac{\vartheta}{\psi - \beta} - \frac{\alpha_\mathrm{k}\,\alpha(\vartheta)}{\psi^2 + u\,\beta\,\psi + w\,\beta^2}\,, \tag{4.16}$$

mit β und α_k nach Gl.(4.13) systematisch untersucht und ihre Parameter optimiert. Im Sinne des verallgemeinerten Korrespondenzprinzips sollen $\alpha(\vartheta)$ und die vier Koeffizienten α_k, β, u und w von einem stoffspezifischen Parameter, dem azentrischen Faktor ω nach Gl.(4.8) abhängen. Durch optimale Anpassung an die Daten von 18 experimentell gut untersuchten „Normalstoffen“ findet Köbe zunächst, daß zwischen u und w der Zusammenhang

$$w = -\big(0{,}2883 + 0{,}4528\,u + 0{,}08948\,u^2\big)$$

besteht. Es genügen also bereits drei Parameter zur Wiedergabe der Meßwerte. Für u findet er die lineare Abhängigkeit

$$u(\omega) = 1{,}5679 + 2{,}3284\,\omega \tag{4.17}$$

vom azentrischen Faktor. Der Koeffizient β ist die kleinste positive Wurzel der kubischen Gleichung

$$(u+2)^3\beta^3 + 3(9\,w - u^2 + 5\,u + 5)\beta^2 + 3(u+2)\,\beta - 1 = 0\,.$$

Mit diesem Wert für β errechnet man

$$\zeta_\mathrm{k} := \frac{p_\mathrm{k} v_\mathrm{k}^\mathrm{ber}}{R\,T_\mathrm{k}} = \frac{1}{3}\left[(1-u)\,\beta + 1\right]\,,$$

wobei $v_\mathrm{k}^\mathrm{ber} \neq v_\mathrm{k}$ das kritische Volumen ist, das sich aus der Zustandsgleichung ergibt. Schließlich wird

$$\alpha_\mathrm{k} = 3\,\zeta_\mathrm{k}^2 + (u-w)\beta^2 + u\,\beta\,.$$

Da α_k, β und ζ_k von u abhängen, sind diese Größen wegen Gl.(4.17) Funktionen von ω. Für die Temperaturfunktion $\alpha(\vartheta)$ findet Köbe den Ansatz

$$\begin{aligned}\alpha(\vartheta,\omega) = \;& \vartheta\,[1 - (1{,}35833 + 1{,}19855\,\omega)(1 - 1/\vartheta)\\ & +(0{,}0825273 + 0{,}583166\,\omega)(1-1/\vartheta)^2]\,.\end{aligned}$$

Die hier angegebene generalisierte Zustandsgleichung gilt für „Normalstoffe“ und übertrifft, wie A. Köbe [4.28] gezeigt hat, alle bekannten kubischen Zustandsgleichungen des Typs nach Gl.(4.16) hinsichtlich der Wiedergabegenauigkeit des Gas- und Flüssigkeitsgebiets und auch der Sättigungsgrößen. A. Köbe hat noch andere Abhängigkeiten der Koeffizienten von ω angegeben, mit denen polare Stoffe wie Wasser, Ammoniak, Difluormethan (R 32) und Alkohole erfaßt werden können.

Beispiel 4.3. Als *normale Siedetemperatur* eines Stoffes wird die zum Druck von 1 atm = 101,325 kPa gehörige Siedetemperatur bezeichnet. Sie hat für Methan nach [4.30] den Wert $T_\mathrm{ns} = 111{,}667$ K. Man prüfe, wie genau der mit der kubischen Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave für $T = T_\mathrm{ns}$ berechnete Dampfdruck mit 101,325 kPa übereinstimmt.

Um die Zustandsgleichung auszuwerten, benötigt man nur drei Daten, die kritische Temperatur $T_\mathrm{k} = 190{,}564$ K und den kritischen Druck $p_\mathrm{k} = 4599{,}2$ kPa nach [4.30] sowie den azentrischen Faktor ω, den wir mit Gl.(4.8) aus der in Abschnitt 4.2.2 angegebenen Dampfdruckgleichung für Methan zu $\omega = 0{,}011406$ berechnen. Zur Bestimmung des Dampfdrucks ziehen wir das Maxwell-Kriterium (4.6) heran; in dimensionsloser Form lautet es

$$\pi_\mathrm{s}(\vartheta) = \frac{1}{\psi'' - \psi'} \int\limits_{\psi'}^{\psi''} \pi(\vartheta,\psi)\,\mathrm{d}\psi\,.$$

Mit Gl.(4.14) erhalten wir daraus

$$\pi_\mathrm{s}(\vartheta) = \frac{1}{\psi'' - \psi'}\left\{\vartheta\,\ln\frac{\psi''-\beta}{\psi'-\beta} - \frac{\alpha(\vartheta)}{27\,\beta^2}\,\ln\left[\frac{\psi''}{\psi'}\,\frac{\psi'+\beta}{\psi''+\beta}\right]\right\}\,. \tag{4.18}$$

Die reduzierten Volumina ψ' und ψ'' ergeben sich als die kleinste bzw. größte Wurzel

Tabelle 4.3. Iterative Berechnung der Sättigungsgrößen aus der Gleichung von Redlich-Kwong-Soave für Methan bei $\vartheta = 0{,}58598$

Schritt	π_s	ψ'	ψ''	Schritt	π_s	ψ'	ψ''
0	0,033000	0,110577	16,89729	3	0,021418	0,110594	26,51377
1	0,018576	0,110599	30,70222	4	0,021419	0,110594	26,51245
2	0,021215	0,110595	26,77561	5	0,021419	0,110594	26,51245

der aus Gl.(4.14) folgenden kubischen Gleichung

$$\psi^3 - \frac{\vartheta}{\pi}\,\psi^2 + \left[\frac{\alpha(\vartheta)/(27\beta) - \beta\,\vartheta}{\pi} - \beta^2\right]\psi - \frac{\alpha(\vartheta)}{27\,\pi} = 0\,. \tag{4.19}$$

Um aus diesen beiden Gleichungen die Sättigungsgrößen π_s, ψ' und ψ'' zu erhalten, beginnt man mit einem Schätzwert π_s^0 für den Dampfdruck und berechnet aus Gl.(4.19) mit $\pi = \pi_s^0$ die Näherungswerte ψ_0' und ψ_0''. Für diese Werte liefert das Maxwell-Kriterium (4.18) einen verbesserten Wert π_s^1; mit $\pi = \pi_s^1$ erhält man dann aus Gl.(4.19) verbesserte Werte ψ_1' und ψ_1''. Dieses rasch konvergierende Iterationsverfahren wird so lange fortgesetzt, bis die Werte für π_s, ψ' und ψ'' „stehen“.

Die reduzierte Temperatur des normalen Siedepunkts ist $\vartheta = T_{ns}/T_k = 0{,}58598$. Für diese Temperatur erhält man aus Gl.(4.15) $\alpha(\vartheta,\omega) = 1{,}24717$. Mit $\beta = 0{,}08664$ ergeben sich die beiden Iterationsgleichungen

$$\pi_s = \frac{1}{\psi'' - \psi'}\left\{0{,}58598\,\ln\frac{\psi'' - 0{,}08664}{\psi' - 0{,}08664} - 6{,}15349\,\ln\left[\frac{\psi''}{\psi'}\,\frac{\psi' + 0{,}08664}{\psi'' + 0{,}08664}\right]\right\}$$

und

$$\psi^3 - \frac{0{,}58598}{\pi}\,\psi^2 + \left(\frac{0{,}48237}{\pi} - 0{,}007507\right)\psi - \frac{0{,}0461915}{\pi} = 0\,.$$

Um die gute Konvergenz zu zeigen, wählen wir absichtlich den ungünstigen Startwert $\pi_s^0 = 0{,}033$, entsprechend $p_s^0 = 151{,}8$ kPa. Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse der ersten fünf Iterationsschritte. Der mit dem Ergebnis des letzten Schritts berechnete Dampfdruck $p_s = \pi_s\,p_k = 98{,}51$ kPa ist um 2,78 % kleiner als 101,325 kPa. Für die spezifischen Volumina der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes erhält man mit $R\,T_k/p_k = 21{,}4737\ \mathrm{dm^3/kg}$

$$v' = \psi'\,R\,T_k/p_k = 2{,}3749\,\mathrm{dm^3/kg} \quad \text{und} \quad v'' = \psi''\,R\,T_k/p_k = 569{,}32\,\mathrm{dm^3/kg}\,.$$

Die sich aus der Fundamentalgleichung von U. Setzmann und W. Wagner [4.30] ergebenden genaueren Werte sind $v' = 2{,}3676\ \mathrm{dm^3/kg}$ und $v'' = 550{,}54\ \mathrm{dm^3/kg}$. Die Abweichungen der kubischen Zustandsgleichung betragen 0,31 % bzw. 3,41 %.

Führt man die gleiche Berechnung mit der Zustandsgleichung von A. Köbe [4.28] aus, so erhält man genauere Ergebnisse: $p_s = 100{,}75$ kPa mit einer Abweichung von −0,57 %, $v' = 2{,}3633\ \mathrm{dm^3/kg}$ mit einer Abweichung von −0,18 % und $v'' = 555{,}68\ \mathrm{dm^3/kg}$ mit 0,93 % Abweichung gegenüber der Fundamentalgleichung.

4.2 Das Naßdampfgebiet

Von den Zweiphasengebieten der Zustandsfläche hat das Naßdampfgebiet die größte technische Bedeutung, weil zahlreiche technische Prozesse im Naßdampfgebiet verlaufen, z.B. die Kondensation des Wasserdampfes im Kondensator einer Dampfkraftanlage. Die folgenden Überlegungen gelten jedoch sinngemäß auch für das Schmelzgebiet und für das Sublimationsgebiet.

4.2.1 Nasser Dampf

Nasser Dampf ist ein Gemisch aus siedender Flüssigkeit und gesättigtem Dampf (Gas), die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, also denselben Druck und dieselbe Temperatur haben. Als siedende Flüssigkeit bezeichnen wir die Flüssigkeit in den Zuständen auf der Siedelinie, vgl. Abb. 4.1. Unter gesättigtem Dampf verstehen wir ein Gas in einem Zustand auf der Taulinie.

Wir betrachten als Beispiel die Verdampfung von Wasser unter dem konstanten Druck von 100 kPa. Bei der Umgebungstemperatur ist das Wasser flüssig und hat ein bestimmtes spezifisches Volumen v_1, Zustand 1 in Abb. 4.7. Durch Erwärmen des Wassers steigt seine Temperatur, und sein spezifisches Volumen vergrößert sich. Im Zustand 2 mit $t = 99{,}6\,°\mathrm{C}$ bildet sich die erste Dampfblase; das Wasser hat den Siedezustand erreicht, vgl. Abb. 4.8. Die Temperatur $t_2 = 99{,}6\,°\mathrm{C}$ ist die zum Druck 100 kPa gehörende Siedetemperatur des Wassers. Bei weiterer Wärmezufuhr bildet sich mehr Dampf, das spezifische Volumen des nassen Dampfes vergrößert sich, aber die Temperatur bleibt während des isobaren Verdampfungsvorgangs konstant. Schließlich verdampft der letzte Flüssigkeitstropfen, und wir haben im Zustand 4 gesättigten Dampf. Im Zustand 3 und ebenso in allen anderen Zwischenzuständen zwi-

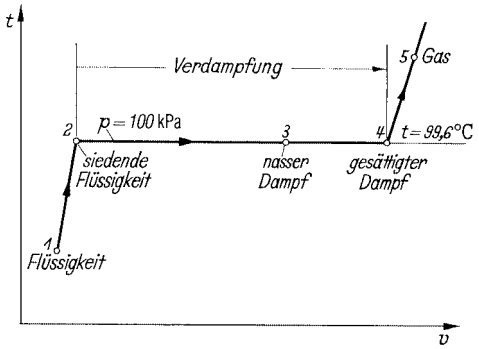


Abb. 4.7. Zustandsänderung beim Erwärmen und Verdampfen von Wasser unter dem konstanten Druck $p = 100$ kPa. Die Abbildung ist nicht maßstäblich; das spezifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei 100 kPa ist 1625mal größer als das spezifische Volumen der siedenden Flüssigkeit!

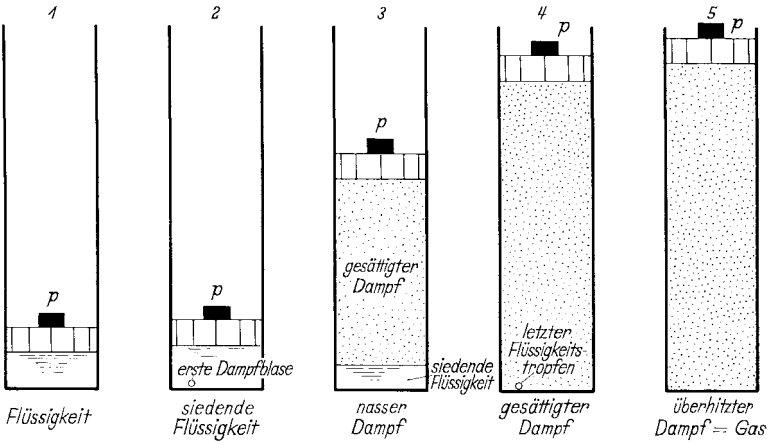


Abb. 4.8. Schematische Darstellung des Verdampfungsvorganges bei konstantem Druck. Die Zustände 1 bis 5 entsprechen den Zuständen 1 bis 5 in Abb. 4.7

schen 2 und 4 besteht der Naßdampf aus siedender Flüssigkeit (Zustand 2) und gesättigtem Dampf (Zustand 4). Infolge der Schwerkraft bildet sich ein Spiegel aus, der die siedende Flüssigkeit vom darüber liegenden leichteren gesättigten Dampf trennt. Erwärmen wir den gesättigten Dampf vom Zustand 4 aus weiter, so steigt seine Temperatur an, und auch sein Volumen vergrößert sich. Man spricht dann von überhitztem Dampf; dies ist aber nur eine andere Benennung der Gasphase.

Die hier beschriebene Verdampfung können wir bei verschiedenen Drücken wiederholen. Man beobachtet stets die gleichen Erscheinungen, solange der Druck zwischen dem Druck des Tripelpunkts und dem Druck des kritischen Punkts liegt. Bei höheren Drücken läßt sich eine Verdampfung mit dem gleichzeitigen Auftreten zweier Phasen nicht mehr beobachten. Flüssigkeits- und Gasgebiet gehen kontinuierlich ineinander über. Oberhalb des kritischen Punkts gibt es keine sinnvolle Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit.

4.2.2 Dampfdruck und Siedetemperatur

Bei der Verdampfung unter konstantem Druck bleibt die Temperatur konstant. Zu jedem Druck zwischen dem Druck p_{tr} des Tripelpunkts und dem kritischen Druck p_{k} gehört eine bestimmte Siedetemperatur, und umgekehrt gehört zu jeder Temperatur zwischen T_{tr} und T_{k} ein bestimmter Druck, bei dem die Flüssigkeit verdampft. Diesen Druck nennt man den *Dampfdruck* der Flüssigkeit; den Zusammenhang zwischen Dampfdruck oder Sättigungsdruck und der zugehörigen Siedetemperatur gibt die Gleichung der Dampfdruckkurve

$$p_{\mathrm{s}} = p_{\mathrm{s}}(T) \; .$$

Bei gegebener Temperatur kann nasser Dampf nur bei $p = p_s$ existieren. Ist $p > p_s$, so ist das Fluid flüssig, bei $p < p_s$ gasförmig.

Die Dampfdruckkurve erscheint im p, T-Diagramm als Projektion der räumlichen Grenzkurven des Naßdampfgebiets. Sie läuft vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt. Jeder Stoff besitzt eine ihm eigentümliche Dampfdruckkurve, die im allgemeinen experimentell bestimmt werden muß. Wie in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.5 gezeigt wurde, läßt sich der Dampfdruck auch aus einer thermischen Zustandsgleichung berechnen, die für das gesamte fluide Zustandsgebiet gilt. Abbildung 4.9 zeigt Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe.

Da die Dampfdruckkurven aller Stoffe mit zunehmender Temperatur steil ansteigen, benutzt man Dampfdruckgleichungen der Form

$$p_s = p_0 \exp[f(T)] \quad \text{oder} \quad \ln(p_s/p_0) = f(T) \; .$$

Zu den ältesten und einfachsten Dampfdruckgleichungen gehört die Beziehung

$$\ln(p_s/p_0) = A - B/T \tag{4.20}$$

mit nur zwei Koeffizienten A und B. Diese Gleichung läßt sich aus der Gleichung von Clausius-Clapeyron, vgl. Gl.(4.3) in Abschnitt 4.1.2, herleiten, wenn man drei vereinfachende Annahmen macht, die nur bei niedrigen Drücken zutreffen: 1. Der gesättigte Dampf wird als ideales Gas behandelt, also $v'' = RT/p_s$ gesetzt. 2. Das spezifische Volumen v' der siedenden Flüssigkeit wird gegenüber v'' vernachlässigt. 3. Die Temperaturabhägigkeit

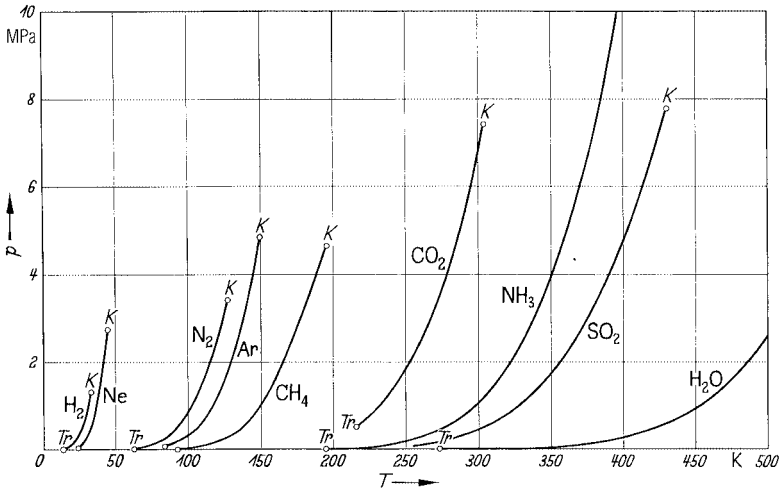


Abb. 4.9. Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe im p, T-Diagramm. K kritischer Punkt, Tr Tripelpunkt

der Verdampfungsenthalpie Δh_v, vgl. hierzu Abb. 4.12 in Abschnitt 4.2.3, wird vernachlässigt, also $\Delta h_\mathrm{v} = \text{const.}$ gesetzt.

Eine hinreichend genaue Wiedergabe von Meßwerten ist durch die einfache Gl.(4.20) nur bei niedrigen Drücken und für ein kurzes Stück der Dampfdruckkurve möglich.Bessere Resultate erzielt man mit der Dampfdruckgleichung von Ch. Antoine [4.31],

$$\ln\frac{p_\mathrm{s}}{p_0} = A - \frac{B}{T-C}\,.$$

Sie enthält drei Koeffizienten, die an Meßwerte anzupassen sind. Auch diese häufig benutzte Gleichung vermag Dampfdrücke nur in einem begrenzten Temperaturintervall genügend genau wiederzugeben. Sie läßt sich jedoch wie Gl.(4.20) nach der Siedetemperatur T explizit auflösen. Werte der Koeffizienten A, B und C sind für zahlreiche Stoffe in [4.32] zu finden.

Dampfdruckgleichungen, die Meßwerte des Dampfdrucks im gesamten Temperaturbereich zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt sehr genau wiedergeben, hat W. Wagner [4.33] entwickelt. Sie haben die Gestalt

$$\ln\pi_\mathrm{s} = \frac{1}{\vartheta}\left[a_1(1-\vartheta)^{\mathrm{n}_1} + a_2(1-\vartheta)^{\mathrm{n}_2} + a_3(1-\vartheta)^{\mathrm{n}_3} + \ldots\right]\,,$$

wobei $\pi_\mathrm{s} = p_\mathrm{s}/p_\mathrm{k}$ und $\vartheta = T/T_\mathrm{k}$ sind. Die Exponenten n_i und die zugehörigen Koeffizienten a_i sind nach dem von W. Wagner [4.10] angegebenen Strukturoptimierungsverfahren zu bestimmen. Bereits mit vier bis sechs Termen erreicht man eine sehr gute Wiedergabegenauigkeit. Als Beispiele sind im folgenden die Koeffizienten und Exponenten dreier sehr genauer Dampfdruckgleichungen angegeben.

Methan [4.30]: $T_\mathrm{k} = 190{,}564$ K, $p_\mathrm{k} = 4{,}5992$ MPa, $T_\mathrm{tr} = 90{,}694$ K

$a_1 = -6{,}036\,219$ $n_1 = 1{,}0$ $a_2 = 1{,}409\,353$ $n_2 = 1{,}5$
$a_3 = -0{,}494\,519\,9$ $n_3 = 2{,}0$ $a_4 = -1{,}443\,048$ $n_4 = 4{,}5$

R 134 a [4.34]: $T_\mathrm{k} = 374{,}18$ K, $p_\mathrm{k} = 4{,}05629$ MPa, $T_\mathrm{tr} = 169{,}85$ K

$a_1 = -7{,}686\,556$ $n_1 = 1{,}0$ $a_2 = 2{,}311\,791$ $n_2 = 1{,}5$
$a_3 = -2{,}039\,554$ $n_3 = 2{,}0$ $a_4 = -3{,}583\,758$ $n_4 = 4{,}0$

Wasser [4.35]: $T_\mathrm{k} = 647{,}096$ K, $p_\mathrm{k} = 22{,}064$ MPa, $T_\mathrm{tr} = 273{,}16$ K

$a_1 = -7{,}859\,517\,83$ $n_1 = 1{,}0$ $a_2 = 1{,}844\,082\,59$ $n_2 = 1{,}5$
$a_3 = -11{,}786\,649\,7$ $n_3 = 3{,}0$ $a_4 = 22{,}680\,741\,1$ $n_4 = 3{,}5$
$a_5 = -15{,}961\,871\,9$ $n_5 = 4{,}0$ $a_6 = 1{,}801\,225\,02$ $n_6 = 7{,}5$

Jede der drei Gleichungen gilt bis zum Tripelpunkt, also bis zur jeweils angegebenen Temperatur T_tr. Eine umfangreiche Zusammenstellung von Dampfdruckgleichungen des „Wagner-Typs“ hat J. McGerry [4.36] angegeben.

4.2.3 Die spezifischen Zustandsgrößen im Naßdampfgebiet

Im Naßdampfgebiet ist das spezifische Volumen durch den Druck p und die Temperatur T nicht bestimmt, weil zu jeder Temperatur ein bestimmter Dampfdruck gehört, der zwischen Siedelinie und Taulinie konstant bleibt. Um den Zustand des nassen Dampfes festzulegen, brauchen wir neben dem Druck oder neben der Temperatur eine weitere Zustandsgröße, welche die Zusammensetzung des heterogenen Systems, bestehend aus siedender Flüssigkeit und , gesättigtem Dampf, beschreibt. Hierzu dient der *Dampfgehalt* x; er ist definiert durch

$$x = \frac{\text{Masse des gesättigten Dampfes}}{\text{Masse des nassen Dampfes}} \; .$$

Wir bezeichnen mit m' die Masse der siedenden Flüssigkeit und mit m'' die Masse des mit ihr im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden gesättigten Dampfes und erhalten die Definitionsgleichung

$$x := \frac{m''}{m' + m''} \; .$$

Danach ist für die siedende Flüssigkeit (Siedelinie) $x = 0$, weil $m'' = 0$ ist; für den gesättigten Dampf (Taulinie) wird $x = 1$, da $m' = 0$ ist.

Die extensiven Zustandsgrößen des nassen Dampfes wie sein Volumen V, seine Enthalpie H und seine Entropie S setzen sich additiv aus den Anteilen der beiden Phasen zusammen. Das Volumen des nassen Dampfes ist also gleich der Summe der Volumina der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes:

$$V = V' + V'' \; .$$

Bezeichnen wir mit v' das spezifische Volumen der siedenden Flüssigkeit, mit v'' das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes, so erhalten wir

$$V = m'v' + m''v'' \; .$$

Das über beide Phasen gemittelte spezifische Volumen des nassen Dampfes mit der Masse

$$m = m' + m''$$

ist

$$v = \frac{V}{m} = \frac{m'}{m' + m''}\, v' + \frac{m''}{m' + m''}\, v'' \; .$$

Nach der Definition des Dampfgehalts x erhält man daraus

$$v = (1 - x)\, v' + x\, v'' = v' + x\,(v'' - v') \; . \tag{4.21}$$

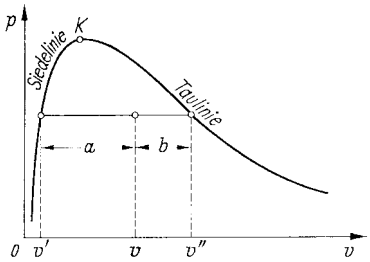


Abb. 4.10. Geometrische Deutung des „Hebelgesetzes der Phasenmengen“ im p, v-Diagramm. Die Strecken a und b stehen im Verhältnis $a/b = m''/m' = x/(1-x)$

Die Grenzvolumina v' und v'' sind Funktionen des Drucks *oder* der Temperatur. Sie ergeben sich aus der thermischen Zustandsgleichung der Flüssigkeit bzw. des Gases, wenn man T und für p den Dampfdruck $p_s(T)$ einsetzt. Aus einer für das gesamte fluide Zustandsgebiet gültigen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ erhält man v' und v'' nach dem in Abschnitt 4.1.3 erläuterten Verfahren, vgl. auch Beispiel 4.3. Bei gegebenem Druck *oder* vorgeschriebener Temperatur ist der Zustand des nassen Dampfes festgelegt, wenn man den Dampfgehalt x kennt, so daß man nach Gl.(4.21) sein spezifisches Volumen berechnen kann. Wir schreiben Gl.(4.21) in der Form

$$\frac{v - v'}{v'' - v} = \frac{x}{1-x} = \frac{m''}{m'}$$

und deuten sie geometrisch im p, v-Diagramm, Abb. 4.10. Der Zustandspunkt des Naßdampfes teilt die zwischen den Grenzkurven liegende Strecke der Isobare bzw. Isotherme im Verhältnis der Massen von gesättigtem Dampf und siedender Flüssigkeit. Dieses sogenannte „Hebelgesetz der Phasenmengen“ kann man benutzen, um zu bekannten Siede- und Taulinien im p, v-Diagramm die Kurven konstanten Dampfgehalts $x = \text{const}$ einzuzeichnen. Man braucht nur die Isobaren- oder Isothermen-Abschnitte zwischen den Grenzkurven entsprechend einzuteilen und die Teilpunkte miteinander zu verbinden. Alle Linien $x = \text{const}$ laufen im kritischen Punkt zusammen.

Ebenso wie das spezifische Volumen lassen sich die spezifische Entropie und die spezifische Enthalpie nasser Dämpfe berechnen. Hierzu müssen die Werte der Entropie bzw. der Enthalpie auf den Grenzkurven bekannt sein, die wir für die siedende Flüssigkeit wieder mit einem Strich, für den gesättigten Dampf gleicher Temperatur und gleichen Drucks mit zwei Strichen kennzeichnen. Dann gilt

$$s = (1-x)\, s' + x\, s'' = s' + x\,(s'' - s')$$

und

$$h = (1-x)\, h' + x\, h'' = h' + x\,(h'' - h')\ .$$

In ein T, s-Diagramm, vgl. Abb. 4.11, kann man in der gleichen Weise wie in das p, v-Diagramm Linien konstanten Dampfgehalts einzeichnen, da auch

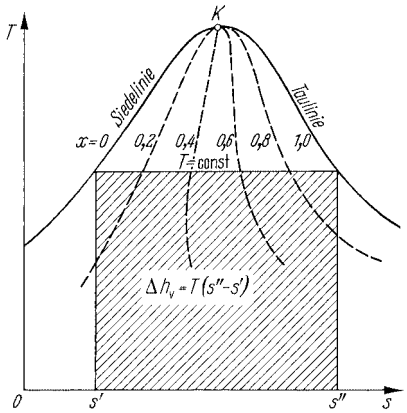


Abb. 4.11. T, s-Diagramm mit Linien konstantem Dampfgehalts x. Veranschaulichung der Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v} = h'' - h' = T(s'' - s')$ als Fläche

hier das „Hebelgesetz der Phasenmengen“ in der Form

$$\frac{s - s'}{s'' - s} = \frac{x}{1 - x} = \frac{m''}{m'}$$

gilt.

Die Differenz der spezifischen Enthalpien $h''(T)$ des gesättigten Dampfes und $h'(T)$ der siedenden Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur und damit gleichem Druck nennt man die *spezifische Verdampfungsenthalpie*

$$\Delta h_\mathrm{v} := h''(T) - h'(T) \; . \tag{4.22}$$

Δh_v stimmt mit der massebezogenen Wärme überein, die man der siedenden Flüssigkeit zur vollständigen isotherm-isobaren Verdampfung zuführen muß. Man bezeichnete daher, besonders im älteren Schrifttum, Δh_v auch als spezifische Verdampfungswärme. Mit $h := u + p\,v$ erhält man aus Gl.(4.22)

$$\Delta h_\mathrm{v} = h'' - h' = u'' - u' + p_\mathrm{s}(v'' - v') \; .$$

Trotz der meist großen Volumenänderung $v'' - v'$ beim Verdampfen bildet die Volumenänderungsarbeit $p_\mathrm{s}(v'' - v')$ nur einen kleinen Teil der Verdampfungsenthalpie, vgl. Abb. 4.12. Der größere Teil ist die Änderung $u'' - u'$ der inneren Energie, die eintritt, wenn der relativ innige Zusammenhalt der Moleküle in der Flüssigkeit aufgebrochen wird, um die weitaus losere Molekülbindung des gesättigten Dampfes herzustellen. Am kritischen Punkt ($T = T_\mathrm{k}$) gilt $h'' = h'$, $u'' = u'$ und $v'' = v'$. Daher werden hier Δh_v und die beiden Anteile $\Delta u_\mathrm{v} := u'' - u'$ und $p_\mathrm{s}(v'' - v')$ gleich null; sie erreichen diesen Grenzwert mit *senkrechter* Tangente.

Zwischen der spezifischen Enthalpie h und der spezifischen Entropie s besteht im Naßdampfgebiet ein enger Zusammenhang. Bei konstanter Temperatur und damit konstantem Dampfdruck folgt aus

$$\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}p = T\,\mathrm{d}s$$

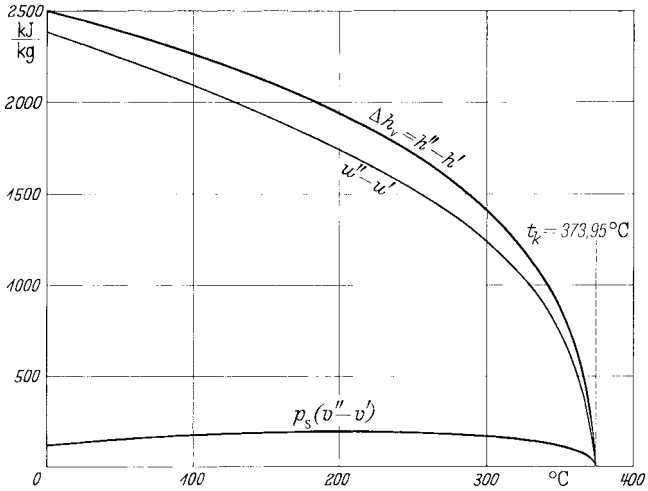


Abb. 4.12. Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v} = h'' - h'$, Volumenänderungsarbeit $p_\mathrm{s}(v'' - v')$ und Änderung $u'' - u'$ der inneren Energie beim Verdampfen von Wasser als Funktionen der Temperatur

durch Integration zwischen dem Zustand der siedenden Flüssigkeit (h', s') und einem Zustand im Naßdampfgebiet

$$h - h' = T\,(s - s')\ ,$$

also

$$h(T, s) = h'(T) + T\,[s - s'(T)]\ .$$

Auf jeder Isotherme bzw. Isobare des Naßdampfgebiets wächst h *linear* mit s. Für $h = h''$ und $s = s''$ erhält man die schon in Abschnitt 4.1.2 hergeleitete wichtige Beziehung

$$\Delta h_\mathrm{v} = h'' - h' = T\,(s'' - s')$$

zwischen der Verdampfungsenthalpie und der Verdampfungsentropie $\Delta s_\mathrm{v} := s'' - s'$. Sie ist auch aus dem T, s-Diagramm, Abb. 4.11, abzulesen. Die Verdampfungsenthalpie erscheint hier als Rechteckfläche unter der mit der Isotherme zusammenfallenden Isobare.

Beispiel 4.4. Ein Behälter mit dem konstanten Volumen $V = 2{,}00\ \mathrm{dm}^3$ enthält gesättigten Wasserdampf mit $t_1 = 250\,°\mathrm{C}$, der sich auf $t_2 = 130\,°\mathrm{C}$ abkühlt. Man berechne die Masse des Wasserdampfes, der im Zustand 2 kondensiert ist, das vom Kondensat eingenommene Volumen und die bei der Abkühlung abgegebene Wärme.

Der Endzustand der Abkühlung liegt im Naßdampfgebiet, vgl. Abb. 4.13. Die Masse des kondensierten Dampfes ist daher

$$m' = (1 - x_2)\,m\ ,$$

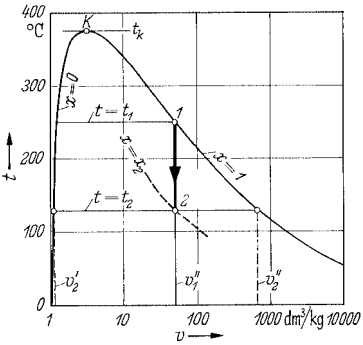


Abb. 4.13. t, v-Diagramm von Wasser mit isochorer Abkühlung gesättigten Dampfes. Das spezifische Volumen v ist logarithmisch aufgetragen!

wobei m die Masse des nassen Dampfes und x_2 den Dampfgehalt im Zustand 2 bedeuten. Die Masse m ergibt sich zu

$$m = \frac{V}{v_1} = \frac{V}{v_1''} = \frac{2{,}00\,\mathrm{dm}^3}{50{,}08\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{kg}} = 0{,}03994\,\mathrm{kg}$$

mit $v_1'' = v''(250\,^\circ\mathrm{C})$ nach Tabelle 10.11, weil im Zustand 1 nur gesättigter Dampf vorhanden ist. Da sich der Dampf isochor, also unter der Bedingung $v_2 = v_1''$ abkühlt, erhalten wir für den Dampfgehalt im Endzustand

$$x_2 = \frac{v_2 - v_2'}{v_2'' - v_2'} = \frac{v_1'' - v_2'}{v_2'' - v_2'} = \frac{50{,}08 - 1{,}07}{668{,}0 - 1{,}07} = 0{,}07349\ .$$

Dabei haben wir die Werte für die spezifischen Volumina der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei $t_2 = 130\,^\circ\mathrm{C}$ der Tabelle 10.11 entnommen. Der Dampfgehalt ist sehr gering, was aus Abb. 4.13 wegen der logarithmischen Teilung der v-Achse nicht unmittelbar ersichtlich ist. Der größte Teil des nassen Dampfes ist kondensiert:

$$m' = (1 - x_2)\,m = (1 - 0{,}07349) \cdot 0{,}03994\,\mathrm{kg} = 0{,}03700\,\mathrm{kg}\ .$$

Das Kondensat füllt jedoch nur einen kleinen Teil des Behältervolumens aus,

$$V' = m' v_2' = 0{,}03958\,\mathrm{dm}^3 = 0{,}0198 \cdot V\ .$$

Rund 98 % des Behältervolumens werden vom gesättigten Dampf eingenommen, dessen Masse nur 7,35 % der Gesamtmasse ausmacht.

Nach dem 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme und der Definition der Enthalpie gilt für die Wärme

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 = H_2 - H_1 - (p_2 V_2 - p_1 V_1)\ .$$

Da bei der Abkühlung keine Volumenänderung auftreten soll, folgt mit $W_{12} = 0$ und $V_2 = V_1 = V$, dem Behältervolumen,

$$Q_{12} = m\,(h_2 - h_1) - (p_2 - p_1)\,V\ .$$

Hierin ist $h_1 = h_1'' = 2801{,}0$ kJ/kg wieder Tabelle 10.11 zu entnehmen. Für die

Enthalpie des nassen Dampfes am Ende der Abkühlung ergibt sich

$$\begin{aligned} h_2 &= h_2' + x_2\,(h_2'' - h_2') = [546{,}4 + 0{,}07349\,(2720{,}1 - 546{,}4)]\,\mathrm{kJ/kg} \\ &= 706{,}1\,\mathrm{kJ/kg}\ . \end{aligned}$$

Auch die Dampfdrücke $p_1 = p_\mathrm{s}(250\,^\circ\mathrm{C})$ und $p_2 = p_\mathrm{s}(130\,^\circ\mathrm{C})$ entnehmen wir Tabelle 10.11 und erhalten schließlich

$$\begin{aligned} Q_{12} &= 0{,}03994\,\mathrm{kg}\,(706{,}1 - 2801{,}0)\,\mathrm{kJ/kg} - (270{,}28 - 3976{,}2)\,\mathrm{kPa} \cdot 2{,}00\,\mathrm{dm}^3 \\ &= -76{,}26\,\mathrm{kJ}\ . \end{aligned}$$

als abgegebene Wärme.

4.3 Zwei Stoffmodelle: ideales Gas und inkompressibles Fluid

Die komplizierte Zustandsgleichung einer fluiden Phase kann für viele, aber nicht für alle Anwendungen durch einfachere Beziehungen ersetzt werden, indem man zwei Stoffmodelle, das ideale Gas und das inkompressible Fluid benutzt. Das ideale Gas ist ein Modell zur Beschreibung des Zustandsverhaltens von Gasen bei niedrigen Drücken oder geringen Dichten. Das inkompressible Fluid dient zur einfachen Modellierung von Flüssigkeiten; dieses Stoffmodell wird auch in der Strömungslehre (Fluiddynamik) und in der Lehre von der Wärmeübertragung verwendet, vgl. [4.37]. In den folgenden Abschnitten behandeln wir die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Stoffmodelle und zeigen die Grenzen ihrer Anwendbarkeit.

4.3.1 Die Zustandsgleichungen des idealen Gases

Bei niedrigen Drücken zeigen alle realen Gase ein besonders einfaches Verhalten: die thermische und die kalorische Zustandsgleichung nähern sich einfachen Grenzgesetzen, die für $p \to 0$ exakt erfüllt werden. Diese Grenzgesetze sind

$$p\,v = R\,T \quad \text{und} \quad u = u(T)\ . \tag{4.23}$$

Ein Gas, das diesen einfachen Materialgesetzen genügt, wird als *ideales Gas* bezeichnet. Das ideale Gas ist jedoch ein hypothetischer Stoff; wirkliche Gase erfüllen Gl.(4.23) nur für $p \to 0$. Da die Abweichungen von den Zustandsgleichungen idealer Gase bei mäßig hohen Drücken, etwa für $p < 0{,}5$ MPa, klein bleiben, kann man diese einfachen Beziehungen bei praktischen Rechnungen auch auf reale Gase anwenden. Es ist jedoch wichtig, sich stets vor Augen zu halten, daß das ideale Gas ein vereinfachtes Stoffmodell ist und die aus ihm gezogenen Folgerungen nur näherungsweise gelten.

Die thermische, die kalorische und die Entropie-Zustandsgleichung eines idealen Gases haben wir bereits kennengelernt. In Tabelle 4.4 sind diese Beziehungen zusammengestellt. Jedes ideale Gas wird durch seine Gaskonstante R und seine spezifischen Wärmekapazitäten $c_\mathrm{p}^0(T)$ und $c_\mathrm{v}^0(T)$ gekennzeich-

Tabelle 4.4. Thermische und kalorische Zustandsgleichung sowie Entropie-Zustandsgleichung idealer Gase

Unabhängige Zustandsgrößen sind p und T	Unabhängige Zustandsgrößen sind v und T
$v = \dfrac{RT}{p}$	$p = \dfrac{RT}{v}$
$h = \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\mathrm{d}T + h_0$	$u = \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{v}^0(T)\,\mathrm{d}T + u_0$
$s = \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\dfrac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\ln\dfrac{p}{p_0} + s_0$	$s = \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{v}^0(T)\,\dfrac{\mathrm{d}T}{T} + R\,\ln\dfrac{v}{v_0} + s_0$

net. Zwischen diesen drei Größen besteht noch der Zusammenhang, vgl. Abschnitt 2.3.5,

$$c_\mathrm{p}^0(T) - c_\mathrm{v}^0(T) = R\ ,$$

so daß bereits zwei stoffspezifische Modellparameter, die Gaskonstante R und eine der beiden Temperaturfunktionen $c_\mathrm{p}^0(T)$ oder $c_\mathrm{v}^0(T)$, ein ideales Gas eindeutig charakterisieren.

Man erhält die Gaskonstante R, indem man die universelle Gaskonstante R_m durch die molare Masse M des Gases dividiert, vgl. Abschnitt 1.4.5:

$$R = R_\mathrm{m}/M\ .$$

Werte von R enthält Tabelle 10.6 in Abschnitt 10.3.1. Mit dem molaren Volumen

$$V_\mathrm{m} = V/n = M\,v$$

nimmt die thermische Zustandsgleichung die für alle idealen Gase gleiche Gestalt

$$p\,V_\mathrm{m} = R_\mathrm{m}\,T$$

an. Das molare Volumen aller idealen Gase hat danach bei gleichem Druck und gleicher Temperatur denselben Wert. So nimmt es im *Normzustand*, einem vereinbarten Bezugszustand mit $t_\mathrm{n} = 0\,^\circ\mathrm{C}$ und $p_\mathrm{n} = 101{,}325$ kPa, den Wert

$$V_\mathrm{mn} = V_0 = 22{,}414\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}$$

an, vgl. [4.38] und Abschnitt 10.1.3.

Die Stoffmenge n eines Gases kann man aus Druck-, Volumen- und Temperaturmessungen bestimmen. Für ideale Gase erhält man

$$n = pV/R_{\mathrm{m}}T\ .$$

Die Stoffmenge ist der Zahl N der Moleküle proportional, $n = N/N_{\mathrm{A}}$, wobei N_{A} die Avogadro-Konstante bedeutet. Somit gilt der als Gesetz von Avogadro[6] [4.39] bezeichnete Satz: Bei gegebenen Werten von T und p enthalten gleich große Volumina verschiedener idealer Gase gleich viele Moleküle.

Um die begrenzte Gültigkeit der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase zu zeigen, wurden für einige Gase die Abweichungen des spezifischen Volumens v'' des gesättigten Dampfes von den Werten berechnet, die man unter der Annahme erhält, der gesättigte Dampf verhielte sich wie ein ideales Gas. Abbildung 4.14 zeigt den Betrag von $\Delta v''/v'' = (v'' - RT_{\mathrm{s}}/p)/v''$ als Funktion von p, wobei T_{s} die zum Druck p gehörige Siedetemperatur bedeutet. Dies ist ein scharfer Test der Gültigkeit der Zustandsgleichung idealer Gase, denn auf jeder unterkritischen Isobare ($p < p_{\mathrm{k}}$) des Gasgebiets sind die Abweichungen vom Verhalten idealer Gase auf der Taulinie am größten. Wie Abb. 4.14 zeigt, erreichen die Abweichungen $|\Delta v''|$ schon beim Umgebungsdruck ($p \approx 100$ kPa) mehrere Prozent von v''. Das Stoffmodell ideales Gas eignet sich also nicht zur Beschreibung des Verhaltens realer Gase in der Nähe ihrer Taulinie. Die Beträge der Abweichungen $\Delta v = (v - RT/p)$ werden jedoch

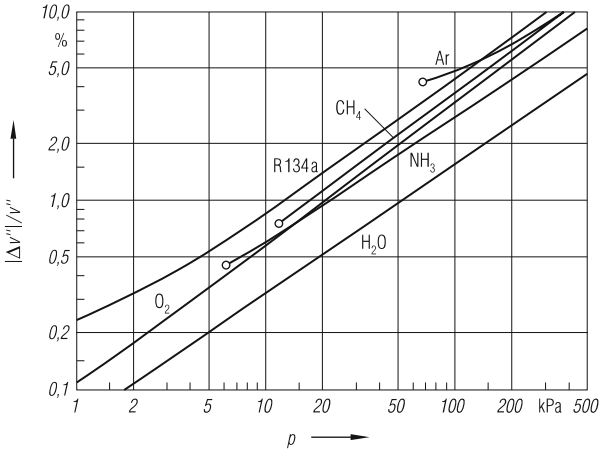


Abb. 4.14. Relative Abweichung $\Delta v''/v'' = (v'' - RT_{\mathrm{s}}/p)/v''$ des spezifischen Volumens v'' auf der Taulinie vom Wert RT_{s}/p, der sich aus der Zustandsgleichung idealer Gase ergibt

[6] Amedeo Avogadro (1776–1856), italienischer Physiker und Chemiker, studierte zunächst Rechtswissenschaft und später privat Mathematik und Physik. 1809 wurde er Professor für Naturphilosophie und erhielt 1820 in Turin den ersten Lehrstuhl Italiens für mathematische Physik. Da er wenig Kontakt zu anderen europäischen Naturwissenschaftlern hatte, fanden seine Arbeiten über den atomaren und molekularen Aufbau der Materie erst spät Beachtung.

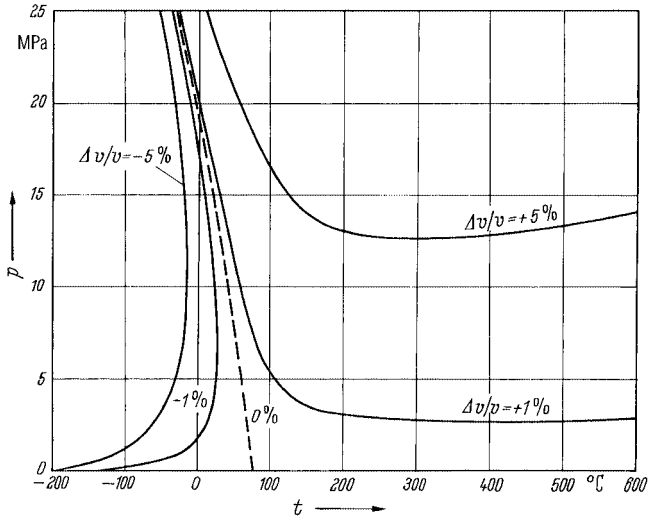


Abb. 4.15. Relative Abweichung $\Delta v/v = (v - RT/p)/v$ des spezifischen Volumens der Luft von den Werten nach der Zustandsgleichung idealer Gase

mit größerem Abstand von der Taulinie rasch kleiner. Bei überkritischen Temperaturen ist die Zustandsgleichung idealer Gase selbst bei Drücken bis 1 MPa ohne große Fehler anwendbar. Abbildung 4.15 zeigt die Zustandsbereiche, in denen sich das spezifische Volumen von Luft nach $v = RT/p$ berechnen läßt, solange man bestimmte Fehler zuläßt. Da man sich bei Temperaturen über $-100\,°\mathrm{C}$ in weiter Entfernung vom Naßdampfgebiet der Luft befindet, gilt hier die Zustandsgleichung idealer Gase auch bei relativ hohen Drücken noch recht genau.

4.3.2 Die spezifischen Wärmekapazitäten idealer Gase

Die spezifischen Wärmekapazitäten c_p^0 und c_v^0 idealer Gase sind im allgemeinen komplizierte Temperaturfunktionen. Man kann sie sehr genau aus spektroskopischen Messungen mit Hilfe der Quantenmechanik und der statistischen Thermodynamik berechnen. Die Ergebnisse dieser aufwendigen Berechnungen sind in Tafelwerken zusammengefaßt, [4.40] bis [4.43]. Für die Komponenten von Luft und Verbrennungsgasen findet man in Abschnitt 10.3.2 Polynome, mit denen c_p^0 und die noch zu behandelnde mittlere spezifische Wärmekapazität $\overline{c}_\mathrm{p}^0$ bis etwa $2250\,°\mathrm{C}$ sehr genau berechnet werden können, vgl. auch [4.57]. In Abb. 4.16 ist das Verhältnis $c_\mathrm{v}^0/R = (c_\mathrm{p}^0/R) - 1$ für einige Gase dargestellt. Nur die (einatomigen) Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe zeigen ein einfaches Verhalten: c_p^0 und c_v^0 hängen von der Temperatur nicht ab; sie haben die konstanten Werte

$$c_\mathrm{p}^0 = \frac{5}{2}R \quad \text{und} \quad c_\mathrm{v}^0 = \frac{3}{2}R\,.$$

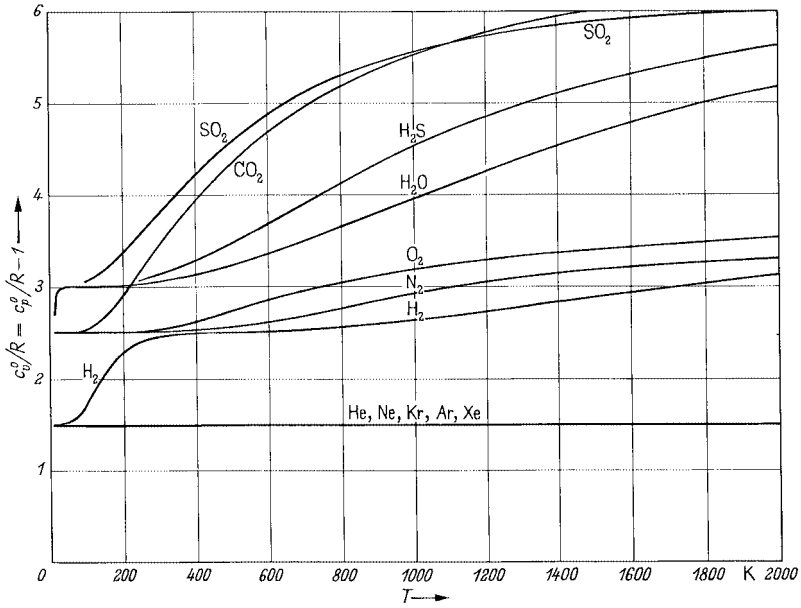


Abb. 4.16. Verhältnis $c_\mathrm{v}^0/R = c_\mathrm{p}^0/R - 1$ für verschiedene ideale Gase als Funktion der Temperatur T

Die spezifischen Wärmekapazitäten der zwei- und mehratomigen Gase wachsen dagegen mit zunehmender Temperatur.

Will man die Temperaturabhängigkeit von c_p^0 berücksichtigen, so benutzt man vorteilhaft vertafelte Werte der *mittleren spezifischen Wärmekapazität.* Wir definieren diese Größe durch die Gleichung

$$\bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t) := \frac{1}{t}\int_0^t c_\mathrm{p}^0(t)\,\mathrm{d}t\ . \tag{4.24}$$

Sie stellt den Mittelwert von c_p^0 zwischen 0 °C und einer beliebigen Celsius-Temperatur t dar, vgl. Abb. 4.17. Mit ihrer Hilfe lassen sich Enthalpiedifferenzen in einfacher Weise berechnen. Aus Gl.(4.24) ergibt sich die spezifische Enthalpie zu

$$h(t) = h(0\,^\circ\mathrm{C}) + \int_0^t c_\mathrm{p}^0(t)\,\mathrm{d}t = h(0\,^\circ\mathrm{C}) + \bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t)\cdot t\ ,$$

und daraus folgt für beliebige Celsius-Temperaturen t_1 und t_2

$$h(t_2) - h(t_1) = \bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t_2)\cdot t_2 - \bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t_1)\cdot t_1\ .$$

Tabelle 10.9 enthält für einige wichtige Gase Werte der mittleren spezifischen

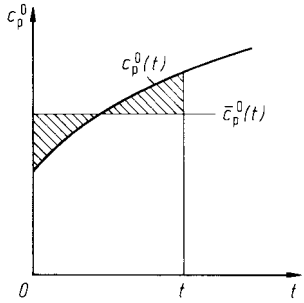


Abb. 4.17. Zur Definition der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\bar{c}_\mathrm{p}^0(t)$ nach Gl.(4.24). Die schraffierten Flächen sind gleich groß

Wärmekapazität $\bar{c}_\mathrm{p}^0$. Da $\bar{c}_\mathrm{p}^0$ mit der Temperatur wesentlich langsamer wächst als die spezifische Enthalpie h, braucht man die $\bar{c}_\mathrm{p}^0$-Werte nur in relativ großen Intervallen von t zu vertafeln, ohne den Vorteil der linearen Interpolation aufzugeben.

Bezieht man die Enthalpie auf die Stoffmenge n des idealen Gases, so erhält man die *molare Enthalpie*

$$H_\mathrm{m}(T) := H(T)/n = M\,h(T)$$

und daraus die molare isobare Wärmekapazität

$$C_\mathrm{pm}^0(T) := \mathrm{d}H_\mathrm{m}/\mathrm{d}T = Mc_\mathrm{p}^0(T)\ .$$

Diese Größen gehen durch Multiplikation mit der molaren Masse M aus den entsprechenden spezifischen Größen hervor. Dies gilt auch für die mittlere molare Wärmekapazität

$$\bar{C}_\mathrm{pm}^0(t) = M\bar{c}_\mathrm{p}^0(t)$$

zwischen $t = 0\,^\circ\mathrm{C}$ und einer beliebigen Celsius-Temperatur.

Will man Differenzen der spezifischen inneren Energie u unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität berechnen, so geht man von der Definition der spezifischen Enthalpie aus. Daraus folgt

$$u(t_2) - u(t_1) = h(t_2) - h(t_1) - R\,(t_2 - t_1)\ .$$

Unter Verwendung der vertafelten Werte von $\bar{c}_\mathrm{p}^0$ erhält man

$$u(t_2) - u(t_1) = \bar{c}_\mathrm{p}^0(t_2)\,t_2 - \bar{c}_\mathrm{p}^0(t_1)\,t_1 - R\,(t_2 - t_1)\ .$$

Beispiel 4.5. In einem Lufterhitzer soll ein Luftstrom, dessen Volumenstrom im Normzustand $\dot{V}_\mathrm{n} = 1000\ \mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ beträgt, von $t_1 = 25\,^\circ\mathrm{C}$ auf $t_2 = 950\,^\circ\mathrm{C}$ erhitzt werden. Die Luft ist als ideales Gas zu behandeln; Änderungen der kinetischen Energie sind zu vernachlässigen. Man berechne den Wärmestrom $\dot{Q}_{12}$, der dem Luftstrom zuzuführen ist.

Nach dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse gilt mit $P_{12} = 0$

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}\,(h_2 - h_1) = \dot{m}\left[\bar{c}_\mathrm{p}^0(t_2)\,t_2 - \bar{c}_\mathrm{p}^0(t_1)\,t_1\right]\ .$$

Für den Massenstrom $\dot{m}$ erhalten wir

$$\dot{m} = \dot{V}_\mathrm{n}/v_\mathrm{n} = \frac{p_\mathrm{n}}{R\,T_\mathrm{n}}\,\dot{V}_\mathrm{n} = \frac{M}{V_\mathrm{mn}}\,\dot{V}_\mathrm{n}$$

und mit $M = 28{,}965$ kg/kmol als der molaren Masse der Luft

$$\dot{m} = \frac{28{,}965\,\mathrm{kg/kmol}}{22{,}414\,\mathrm{m^3/kmol}}\,1000\,\frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{h}}\,\frac{1\,\mathrm{h}}{3600\,\mathrm{s}} = 0{,}3590\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}\ .$$

Die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten entnehmen wir Tabelle 10.9; es folgt dann

$$\dot{Q}_{12} = 0{,}3590\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}\,(1{,}0862\cdot 950 - 1{,}0042\cdot 25)\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg}} = 361{,}4\,\mathrm{kW}\ .$$

4.3.3 Entropie und isentrope Zustandsänderungen idealer Gase

Die spezifische Entropie idealer Gase, also die Funktion

$$s(T,p) = s_0 + \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\ln\frac{p}{p_0} \tag{4.25}$$

besteht aus zwei Teilen, aus einer Temperaturfunktion

$$s^0(T) = s_0 + \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T}\ , \tag{4.26}$$

in der die individuellen Eigenschaften der einzelnen Gase zum Ausdruck kommen, und aus dem druckabhängigen Term, der für alle Gase die gleiche Gestalt hat. Mit Gl.(10.6) in Abschnitt 10.3.2 läßt sich $s^0(T)$ für mehrere technisch wichtige Gase berechnen.

Mit der Temperaturfunktion $s^0(T)$ nach Gl.(4.26) kann man den Zusammenhang zwischen T und p auf einer Isentrope bestimmen. Für zwei Zustände 1 und 2 mit $s_1 = s_2$ gilt

$$s(T_2,p_2) - s(T_1,p_1) = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R\,\ln(p_2/p_1) = 0\ ,$$

also

$$s^0(T_2) = s^0(T_1) + R\ln(p_2/p_1)\ . \tag{4.27}$$

Sind beispielsweise T_1, p_1 und der Enddruck p_2 gegeben, so berechnet man $s^0(T_2)$ nach Gl.(4.27) und bestimmt durch inverse Interpolation die Tempertur T_2, die zu diesem Wert von s^0 gehört.

Mit den vertafelten mittleren spezifischen Wärmekapazitäten $\bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(T)$ und der Funktion $s^0(T)$ läßt sich auch eine in der Praxis häufig gestellte Aufgabe für ideale Gase exakt und einfach lösen: die *Berechnung der isentropen Enthalpiedifferenz*

$$\Delta h_\mathrm{s} := h(p_2,s_1) - h(p_1,s_1)\ .$$

Hier wird der Enthalpieunterschied zweier Zustände mit den Drücken p_1 und p_2 auf der Isentrope $s = s_1 = s_2$ gesucht. Der Rechengang besteht aus zwei Schritten. Mit den Daten des Anfangszustands 1 und dem Enddruck p_2 wird zunächst nach Gl.(4.27) die Endtemperatur T_2 bzw. t_2 berechnet. Danach erhält man

$$\Delta h_\mathrm{s} = \bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t_2)\, t_2 - \bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t_1)\, t_1$$

mittels der in Tabelle 10.9 angegebenen Werte von $\bar{c}_\mathrm{p}^{\,0}(t)$. Auf eine angenäherte Berechnung isentroper Enthalpiedifferenzen für reale Fluide gehen wir in Abschnitt 4.4.3 ein.

Bildet man das Differential $\mathrm{d}s$ der Entropie eines idealen Gases, so ergibt sich hierfür aus Gl.(4.25)

$$\mathrm{d}s = c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\frac{\mathrm{d}p}{p} = c_\mathrm{v}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}p}{p} + c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}v}{v}\ ,$$

wenn man noch die thermische Zustandsgleichung und die Relation $c_\mathrm{p}^0 - c_\mathrm{v}^0 = R$ beachtet. Für eine isentrope Zustandsänderung erhält man daraus mit $\mathrm{d}s = 0$

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{R}{c_\mathrm{p}^0(T)}\,\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\kappa(T)-1}{\kappa(T)}\,\frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{4.28}$$

und

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{c_\mathrm{p}^0}{c_\mathrm{v}^0}\,\frac{\mathrm{d}v}{v} = -\kappa(T)\,\frac{\mathrm{d}v}{v}\ . \tag{4.29}$$

Dabei wurde das temperaturabhängige Verhältnis der beiden spezifischen Wärmekapazitäten, der Isentropenexponent des idealen Gases, mit

$$\kappa(T) := c_\mathrm{p}^0(T)/c_\mathrm{v}^0(T)$$

bezeichnet. In Abb. 4.18 ist $\kappa(T)$ für einige ideale Gase dargestellt.

Durch Integration der Gl.(4.28) und (4.29) erhält man nützliche Näherungsgleichungen für die Isentrope eines idealen Gases, wenn man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität vernachlässigt, also $c_\mathrm{p}^0 = \text{const}$ und dementsprechend $\kappa = \text{const}$ annimmt:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{R/c_\mathrm{p}^0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(\kappa-1)/\kappa} \tag{4.30}$$

sowie

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{c_\mathrm{p}^0/c_\mathrm{v}^0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\kappa}\ . \tag{4.31}$$

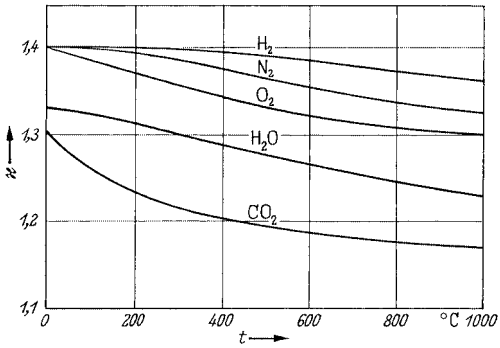


Abb. 4.18. Isentropenexponent $\kappa(T) = c_\mathrm{p}^0(T)/c_\mathrm{v}^0(T)$ einiger idealer Gase

Die letzte Gleichung wird oft in der Form

$$p\,v^\kappa = p_0 v_0^\kappa = \text{const}$$

geschrieben, die erstmals 1823 S.-D. Poisson [4.44] angegeben hat. Die Näherungsgleichungen (4.30) und (4.31) gelten exakt nur für Edelgase, denn diese haben nach Abschnitt 4.2.2 die von der Temperatur unabhängige Wärmekapazität $c_\mathrm{p}^0 = (5/2)R$, woraus sich $\kappa = 5/3$ ergibt. Häufig vernachlässigt man bei den anderen idealen Gasen die schwache Temperaturabhängigkeit von c_p^0 bzw. von κ und benutzt zum Verfolgen isentroper Zustandsänderungen anstelle der exakten Beziehung (4.27) die Näherungsgleichungen (4.30) und (4.31).

Für die isentrope Enthalpiedifferenz zwischen zwei Zuständen 1 und 2 auf der Isentrope $s = s_1 = s_2$ erhält man mit $c_\mathrm{p}^0 = \text{const}$ zunächst

$$\Delta h_\mathrm{s} = h(T_2, s_1) - h(T_1, s_1) = c_\mathrm{p}^0\,(T_2 - T_1) = c_\mathrm{p}^0\,T_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) .$$

Mit der Isentropengleichung (4.30) folgt

$$\Delta h_\mathrm{s} = c_\mathrm{p}^0\,T_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/c_\mathrm{p}^0} - 1\right] = \frac{\kappa}{\kappa - 1}\,R\,T_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1\right] , \quad (4.32)$$

eine Beziehung, aus der sich Δh_s ohne Kenntnis der Endtemperatur T_2 der isentropen Zustandsänderung berechnen läßt.

Beispiel 4.6. Luft expandiert isentrop von $p_1 = 650$ kPa, $t_1 = 700{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ auf den Druck $p_2 = 100$ kPa. Man berechne die dabei auftretende Enthalpieänderung, die isentrope Enthalpiedifferenz.

Wir bestimmen zuerst die Endtemperatur t_2 aus der Bedingung $s = \text{const}$, also nach Gl.(4.27):

$$s^0(t_2) = s^0(t_1) + R\,\ln(p_2/p_1) .$$

Nach Tabelle 10.11 und mit $R = 0{,}28705$ kJ/kg K erhalten wir

$$s^0(t_2) = [8{,}1057 + 0{,}28705\ \ln(1/6{,}5)]\,\mathrm{kJ/kg\,K} = 7{,}5684\,\mathrm{kJ/kg\,K}\ .$$

Die zu diesem Wert gehörende Temperatur finden wir durch inverse Interpolation in Tabelle 10.11 zu $t_2 = 321{,}4\,^\circ\mathrm{C}$. Damit wird unter Benutzung von Tabelle 10.9

$$\begin{aligned}\Delta h_\mathrm{s} &= \bar{c}_\mathrm{p}^0(t_2)\cdot t_2 - \bar{c}_\mathrm{p}^0(t_1)\cdot t_1 = (1{,}0211\cdot 321{,}4 - 1{,}0606\cdot 700{,}0)\,\mathrm{kJ/kg}\\ &= -414{,}2\,\mathrm{kJ/kg}\ .\end{aligned}$$

Diesen exakten Werten stellen wir nun die Ergebnisse der Näherungsrechnung mit konstantem c_p^0 gegenüber. Hierzu berechnen wir mit Gl.(10.3) $c_\mathrm{p}^0(700{,}0\,^\circ\mathrm{C}) = 1{,}1359\,\mathrm{kJ/kg\,K}$. Damit erhalten wir aus Gl.(4.30) für die Endtemperatur

$$T_2 = T_1(p_2/p_1)^{R/c_\mathrm{p}^0} = 973{,}15\,\mathrm{K}\,(1/6{,}5)^{0{,}2527} = 606{,}4\,\mathrm{K}\ ,$$

also $t_2 = 333{,}2\,^\circ\mathrm{C}$ statt des genauen Werts $t_2 = 321{,}4\,^\circ\mathrm{C}$. Für die isentrope Enthalpiedifferenz ergibt sich aus Gl.(4.32) $\Delta h_\mathrm{s} = -416{,}6$ kJ/kg, ein Wert, der nur um 0,58 % vom genauen Resultat abweicht.

4.3.4 Das inkompressible Fluid

Das inkompressible Fluid ist durch seine einfache thermische Zustandsgleichung

$$v = v_0 = \mathrm{const}$$

definiert. Sein spezifisches Volumen hängt weder von der Temperatur noch vom Druck ab. Dieses Stoffmodell ist in engen Temperatur- und Druckbereichen auf Flüssigkeiten anwendbar. Die Näherung $v = \mathrm{const}$ trifft dabei auf einer Isotherme auch bei relativ großen Druckänderungen von mehreren MPa recht gut zu, während eine Temperaturänderung von mehr als 20 K größere Änderungen des spezifischen Volumens zur Folge hat, welche die Anwendbarkeit des Modells in Frage stellen. Dies zeigt Tabelle 4.5 beispielhaft für Wasser. Trotz dieser Einschränkungen wird das inkompressible Fluid wegen seiner Einfachheit in der Strömungslehre und in der Lehre von der Wärmeübertragung bevorzugt verwendet, [4.37].

Wir bestimmen nun unter Benutzung der aus dem 2. Hauptsatz folgenden, allgemein gültigen Beziehungen von Abschnitt 3.2.4 die kalorische Zustandsgleichung $h = h(T,p)$ und die Entropie-Zustandsgleichung $s = s(T,p)$ des inkompressiblen Fluids. Nach Tabelle 3.2 erhält man

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_\mathrm{p}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\mathrm{T}\mathrm{d}p = c_\mathrm{p}(T,p)\,\mathrm{d}T + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p}\right]\mathrm{d}p\ .$$

Für das inkompressible Fluid gilt

$$(\partial v/\partial T)_\mathrm{p} \equiv 0\ ,$$

und damit ergibt sich für das Differential der spezifischen Enthalpie

$$\mathrm{d}h = c_\mathrm{p}(T,p)\,\mathrm{d}T + v_0\,\mathrm{d}p\ .$$

Da dh Differential einer Zustandsfunktion ist, muß

$$\left(\frac{\partial c_\mathrm{p}}{\partial p}\right)_\mathrm{T} = \left(\frac{\partial v_0}{\partial T}\right)_\mathrm{p} \equiv 0$$

gelten. Die spezifische Wärmekapazität eines inkompressiblen Fluids hängt nicht vom Druck, sondern nur von der Temperatur ab: $c_\mathrm{p} = c_\mathrm{p}(T)$. Die spezifische Enthalpie erhalten wir nun durch Integration von dh zu

$$h(T,p) = h(T_0,p_0) + \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}(T)\,\mathrm{d}T + v_0(p-p_0)\ .$$

Die spezifische innere Energie des inkompressiblen Fluids hängt wegen

$$u = h - p\,v = h(T_0,p_0) - p_0\,v_0 + \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}(T)\,\mathrm{d}T = u(T)$$

nur von der Temperatur ab. Die spezifische isochore Wärmekapazität c_v ergibt sich daraus zu

$$c_\mathrm{v}(T) = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = c_\mathrm{p}(T)\ .$$

Für ein inkompressibles Fluid stimmen die isobare und isochore spezifische Wärmekapazität überein. Wir lassen daher die Indizes p und v fort und schreiben

$$h(T,p) = h(T_0,p_0) + \int\limits_{T_0}^{T} c(T)\,\mathrm{d}T + v_0(p-p_0)\ .$$

Tabelle 4.5. Änderung des spezifischen Volumens $v = 1{,}00177\ \mathrm{dm}^3/\mathrm{kg}$ von Wasser bei $t = 20\,^\circ\mathrm{C}$ und $p = 0{,}10$ MPa durch isotherme Druck- bzw. isobare Temperaturerhöhung

Abnahme um	Druckerhöhung um	Zunahme um	Temperaturerhöhung um
0,1 %	2,18 MPa	0,1 %	4,24 K
0,5 %	11,10 MPa	0,5 %	17,09 K
1,0 %	22,60 MPa	1,0 %	29,26 K
2,0 %	46,79 MPa	2,0 %	48,42 K

Das Entropiedifferential ds ergibt sich nach Tabelle 3.2 zu

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{d}p = \frac{c_{\mathrm{p}}(T,p)}{T}\,\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} \mathrm{d}p\,.$$

Für das inkompressible Fluid folgt daraus mit $c_{\mathrm{p}} = c(T)$ und $(\partial v/\partial T)_{\mathrm{p}} \equiv 0$ das einfache Resultat

$$\mathrm{d}s = c(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T}\,.$$

Die Entropie eines inkompressiblen Fluides hängt nur von der Temperatur ab:

$$s(T) = s(T_0) + \int_{T_0}^{T} c(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T}\,.$$

Die Isentropen eines inkompressiblen Fluids fallen mit den Isothermen zusammen. Für die Enthalpieänderung auf einer Isentrope $s = s_1$ (gleich Isotherme $T = T_1$) gilt daher einfach

$$\Delta h_{\mathrm{s}} = h(p_2, s_1) - h(p_1, s_1) = v_0(p_2 - p_1)\,.$$

Das Stoffmodell des inkompressiblen Fluids ist in der Regel nur in recht engen Temperaturbereichen anwendbar. Es ist daher sinnvoll, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität nicht zu berücksichtigen und mit konstantem c zu rechnen. Die Gleichungen für h und s vereinfachen sich erheblich:

$$\begin{aligned} h(T,p) &= h_0 + c\,(T - T_0) + v_0(p - p_0)\,, \\ s(T) &= s_0 + c\,\ln(T/T_0)\,. \end{aligned}$$

Zur Abkürzung wurden $h_0 = h(T_0, p_0)$ und $s_0 = s(T_0)$ gesetzt. Ein inkompressibles Fluid wird somit durch nur zwei Modellparameter charakterisiert: sein konstantes spezifisches Volumen v_0 und seine konstante spezifische Wärmekapazität c.

Beispiel 4.7. Eine adiabate Speisepumpe fördert Wasser in einem stationären Fließprozeß von $p_1 = 10{,}0$ kPa, $t_1 = 40{,}0\,^\circ$C auf $p_2 = 12{,}0$ MPa, wobei die Temperatur auf $t_2 = 41{,}3\,^\circ$C steigt. Man berechne die spezifische technische Arbeit $w_{\mathrm{t}12}$ und die erzeugte Entropie $s_{\mathrm{irr},12}$ unter der Annahme, Wasser sei ein inkompressibles Fluid mit $v_0 = 1{,}005$ dm^3/kg und $c = 4{,}18$ kJ/kg K.

Unter Vernachlässigung der Änderungen von kinetischer und potentieller Energie erhalten wir aus dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse,

$$q_{12} + w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) + g\,(z_2 - z_1)\,,$$

für die spezifische technische Arbeit

$$w_{t12} = h_2 - h_1 = c\,(T_2 - T_1) + v_0(p_2 - p_1)\ .$$

Dies ergibt

$$w_{t12} = 4{,}18\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\,(41{,}3 - 40{,}0)\,\text{K} + 1{,}005\frac{\text{dm}^3}{\text{kg}}\,(12{,}0 - 0{,}01)\,\text{MPa} = 17{,}5\,\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\ .$$

Da die Speisepumpe ein adiabates System ist, gilt für die erzeugte Entropie

$$s_{\text{irr},12} = s_2 - s_1 = c\,\ln(T_2/T_1) = 0{,}0173\,\text{kJ/kg K}\ .$$

Wir vergleichen diese Ergebnisse mit denen, die man unter Benutzung der Dampftafel [4.45] erhält. Die Enthalpiedifferenz wird

$$h_2 - h_1 = (183{,}54 - 167{,}54)\,\text{kJ/kg} = 16{,}00\,\text{kJ/kg}$$

und die Entropiedifferenz

$$s_2 - s_1 = (0{,}5849 - 0{,}5724)\,\text{kJ/kg K} = 0{,}0125\,\text{kJ/kg K}\ .$$

Die unter der Annahme eines inkompressiblen Fluids berechneten Werte weichen von den genaueren Dampftafelwerten merklich ab. Dies weist auf die Gültigkeitsgrenzen dieses einfachen Stoffmodells hin, das bei höheren Genauigkeitsansprüchen nicht angewendet werden sollte.

4.4 Zustandsgleichungen, Tafeln und Diagramme

Die zur Auswertung der thermodynamischen Beziehungen benötigten Zustandsgrößen können in drei verschiedenen Formen als praktisch verwendbare Arbeitsunterlage dargeboten werden: als Zustandsgleichungen, als Tafeln der Zustandsgrößen und als Diagramme. *Zustandsdiagramme* gehören besonders in Form der noch zu besprechenden T, s- und h, s-Diagramme zu den ältesten Darstellungs- und Arbeitsmitteln des Ingenieurs. Sie sind beliebt, weil sie eine Veranschaulichung der Prozesse ermöglichen. Außerdem war früher die Genauigkeit, mit der man Zustandsgrößen experimentell ermitteln konnte, so begrenzt, daß die Genauigkeit der graphischen Darstellung ausreichte. Heute dienen Zustandsdiagramme nur noch zur Veranschaulichung von Prozessen und der dabei umgesetzten Energien.

Im Gegensatz zu den Diagrammen erlauben *Tafeln der Zustandsgrößen*, die Genauigkeit gemessener Zustandsgrößen voll auszuschöpfen. Tafeln sind seit langem in Gebrauch und werden auch in Zukunft ein nützliches Arbeitsmittel bleiben, um einzelne Werte von Zustandsgrößen ohne aufwendige Hilfsmittel rasch zu bestimmen.

Zustandsdiagramme und Tafeln müssen mit *Zustandsgleichungen* berechnet werden; entweder mit einer Fundamentalgleichung oder mit den dazu äquivalenten drei Zustandsgleichungen, der thermischen, der kalorischen

und der Entropie-Zustandsgleichung. Bei Verwendung von Computern ist es häufig rationeller, selbst komplizierte Zustandsgleichungen und ihre Auswertung zu programmieren, als Diagramme und Tafeln zu benutzen. Dies gilt besonders dann, wenn die Berechnung der Zustandsgrößen Teil einer umfangreichen Prozeßberechnung und Anlagenoptimierung ist.

Im folgenden Abschnitt leiten wir die thermodynamischen Zusammenhänge zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen her und behandeln dann Aufstellung und Verwendung von Fundamentalgleichungen. Danach gehen wir auf die Schallgeschwindigkeit und den mit ihr zusammenhängenden Isentropenexponenten ein. In den beiden letzten Abschnitten besprechen wir Aufbau und Anwendung von Tabellen und Diagrammen der Zustandsgrößen.

4.4.1 Die Bestimmung von Enthalpie und Entropie mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung

Nur selten werden Enthalpiedifferenzen direkt gemessen, weil der hierfür erforderliche experimentelle Aufwand sehr groß ist. Die thermischen Zustandsgrößen lassen sich dagegen einfacher und mit hoher Genauigkeit messen. Auf Grund des 2. Hauptsatzes bestehen zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen Zusammenhänge; sie ermöglichen es, aus der thermischen Zustandsgleichung $v = v(T, p)$ oder $p = p(T, v)$ die spezifische Enthalpie h und die spezifische Entropie s weitgehend zu berechnen.

Wir gehen zunächst davon aus, daß die thermische Zustandsgleichung des Fluids in der Form

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

bekannt ist. Nach Tabelle 3.2 von Abschnitt 3.2.4 gilt für das Differential der spezifischen Enthalpie $h = h(T, p)$

$$\mathrm{d}h = c_\mathrm{p}(T, p)\,\mathrm{d}T + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p}\right]\mathrm{d}p\,. \tag{4.33}$$

Um die Enthalpiedifferenz $h(T, p) - h(T_0, p_0)$ gegenüber einem willkürlich wählbaren Bezugszustand (T_0, p_0) zu berechnen, integrieren wir Gl.(4.33). Dazu wählen wir wie in Abschnitt 3.2.2 einen aus zwei Teilen bestehenden Integrationsweg, der den Bezugszustand (T_0, p_0) isobar mit einem Zwischenzustand (T, p_0) verbindet, von dem aus man isotherm zum Zustand (T, p) gelangt. Diese Integration ergibt

$$h(T, p) = h(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} c_p(T, p_0)\,\mathrm{d}T + \int_{p_0}^{p}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p}\right]\mathrm{d}p\,.$$

Die kalorische Zustandsgleichung $h = h(T,p)$ läßt sich also aus der thermischen Zustandsgleichung $v = v(T,p)$ berechnen, wenn man noch zusätzlich für eine einzige Isobare $p = p_0$ den Verlauf von c_p kennt. Hier ist es nun vorteilhaft, $p_0 = 0$ zu wählen, denn dann ist $c_\mathrm{p}(T,0) = c_\mathrm{p}^0(T)$ die spezifische Wärmekapazität im *idealen* Gaszustand, vgl. Abschnitt 4.3.2. Mit $p_0 = 0$ folgt nun

$$h(T,p) = h_0 + \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\mathrm{d}T + \int\limits_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p} \right] \mathrm{d}p\,.$$

Die Konstante h_0 bedeutet die Enthalpie des idealen Gases bei der Bezugstemperatur T_0. Das erste Integral gibt die nur von der Temperatur abhängige Enthalpie des idealen Gases an, das zweite Integral berücksichtigt die Druckabhängigkeit der Enthalpie und damit das Abweichen des realen Gases vom Verhalten eines idealen Gases.

Auch die spezifische Entropie $s(T,p)$ läßt sich aus der thermischen Zustandsgleichung $v = v(T,p)$ und der spezifischen Wärmekapazität $c_\mathrm{p}^0(T)$ im idealen Gaszustand berechnen. Nach Tabelle 3.2 ergibt sich das Differential der spezifischen Entropie zu

$$\mathrm{d}s = c_\mathrm{p}(T,p)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p} \mathrm{d}p\,.$$

Für das ideale Gas folgt daraus

$$\mathrm{d}s^\mathrm{id} = c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\frac{\mathrm{d}p}{p}\,.$$

Wir berechnen nun die Differenz der Entropien eines realen und eines idealen Gases bei derselben Temperatur. Dazu integrieren wir die Differenz ($\mathrm{d}T = 0\,!$)

$$\mathrm{d}s - \mathrm{d}s^\mathrm{id} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p} \mathrm{d}p + R\,\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p} - \frac{R}{p}\right] \mathrm{d}p$$

zwischen den Grenzen $p = 0$ und p und beachten dabei, daß für $p \to 0$ kein Unterschied zwischen einem realen und einem idealen Gas besteht. Wir erhalten dann

$$s(T,p) - s^\mathrm{id}(T,p) = -\int\limits_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p} - \frac{R}{p}\right] \mathrm{d}p\,.$$

Setzen wir hierin die Entropie des idealen Gases nach Gl.(4.25) ein, so folgt

$$s(T,p) = s_0 + \int\limits_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\ln\frac{p}{p_0} - \int\limits_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_\mathrm{p} - \frac{R}{p}\right] \mathrm{d}p$$

als Entropie eines realen Gases.

Die hier hergeleiteten Beziehungen zur Berechnung von h und s lassen sich häufig deswegen nicht anwenden, weil die thermische Zustandsgleichung nicht wie angenommen in der Form $v = v(T, p)$, sondern als

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

mit T und v als den unabhängigen Variablen vorliegt. Eine Zustandsgleichung, die das Verhalten von Gas und Flüssigkeit, also das ganze fluide Gebiet wiedergeben soll, hat stets die Form $p = p(T, v)$, weil der Druck überall (auch im Naßdampfgebiet) eine eindeutige Funktion des spezifischen Volumens ist. In diesem Fall erhält man die Enthalpie aus ihrer Definitionsgleichung

$$h(T, v) = u(T, v) + p(T, v) \cdot v \; .$$

Die spezifische innere Energie ergibt sich, was wir nicht im einzelnen herleiten, durch Integration der in Tabelle 3.2 verzeichneten Ableitungen der Helmholtz-Funktion zu

$$u(T, v) = u_0 + \int_{T_0}^{T} c_{\mathrm{v}}^0(T)\,\mathrm{d}T + \int_{\infty}^{v} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mathrm{v}} - p \right] \mathrm{d}v \; . \tag{4.34}$$

Hierin ist u_0 die spezifische innere Energie des idealen Gases bei $T = T_0$. Das erste Integral gibt die Temperaturabhängigkeit von u für das ideale Gas ($v \to \infty$), das zweite Integral berücksichtigt die Volumenabhängigkeit von u und damit die Abweichungen vom Grenzgesetz des idealen Gases; dieses Integral läßt sich mit der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ auswerten.

Für die spezifische Entropie erhält man – wir verzichten wieder auf die Herleitung der Gleichung –

$$s(T, v) = s_0 + \int_{T_0}^{T} c_{\mathrm{v}}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} + R \ln \frac{v}{v_0} + \int_{\infty}^{v} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mathrm{v}} - \frac{R}{v} \right] \mathrm{d}v \; .$$

Hierin ist s_0 die spezifische Entropie des idealen Gases im Bezugszustand (T_0, v_0). Das letzte Integral, welches die Abweichungen vom idealen Gaszustand erfaßt, ist trotz des sich bis $v \to \infty$ erstreckenden Integrationsintervalles endlich.

Wie die Gleichungen für $u(T, v)$ und $s(T, v)$ zeigen, genügen die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ und die spezifische Wärmekapazität $c_{\mathrm{v}}^0 = c_{\mathrm{v}}^0(T)$ im idealen Gaszustand, um die kalorische Zustandsgleichung und die Entropie-Zustandsgleichung zu bestimmen. Die drei Zustandsgleichungen $p = p(T, v)$, $u = u(T, v)$ und $s = s(T, v)$ sind, wie wir in Abschnitt 3.2.4 gezeigt haben, äquivalent zur Fundamentalgleichung $f = f(T, v)$, der Helmholtz-Funktion. Somit genügen die thermische Zustandsgleichung und $c_{\mathrm{v}}^0(T)$, um auch die Fundamentalgleichung eines Fluids festzulegen; $p = p(T, v)$ und $c_{\mathrm{v}}^0(T)$ enthalten bereits alle Informationen über die thermodynamischen Ei-

genschaften eines Fluids. Weitere Daten sind aufgrund des 2. Hauptsatzes nicht erforderlich und müssen daher auch nicht durch meist aufwendige Messungen bestimmt werden. Sie können jedoch als zusätzliche unabhängige Daten zur Stützung und Kontrolle der gemessenen thermischen Zustandsgrößen dienen. Das gleiche gilt für die Gibbs-Funktion $g = g(T, p)$. Zu ihrer Bestimmung benötigt man nur die thermische Zustandsgleichung $v = v(T, p)$ im ganzen interessierenden Bereich der Variablen T und p sowie die spezifische Wärmekapazität $c_{\mathrm{p}}^{0}(T)$ im idealen Gaszustand.

4.4.2 Fundamentalgleichungen

Liegen für einen Stoff im ganzen fluiden Gebiet zahlreiche genaue Meßwerte seiner Zustandsgrößen vor, so lohnt es sich, eine Fundamentalgleichung aufzustellen. Wie wir in Abschnitt 3.2.4 gezeigt haben, lassen sich aus einer solchen Gleichung sämtliche thermodynamischen Eigenschaften berechnen. Eine genaue Fundamentalgleichung faßt somit alle Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften eines Fluids ordnend zusammen; sie kann den Hauptbestandteil eines Computerprogramms zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften bilden oder dazu dienen, Tafeln der Zustandsgrößen zu berechnen und einfacher aufgebaute Arbeitsgleichungen für begrenzte Zustandsbereiche aufzustellen. Ein Ziel der thermodynamischen Stoffwertforschung ist es, für wichtige Arbeitsstoffe der Energie- und Verfahrenstechnik genaue Fundamentalgleichungen zu gewinnen, die auf zuverlässigen Meßwerten basieren.

Die erste Fundamentalgleichung, mit der sich das gesamte, durch Meßwerte erschlossene fluide Zustandsgebiet eines Stoffes durch eine einzige charakteristische Funktion mit hoher Genauigkeit wiedergeben ließ, hat 1974 R. Pollak [4.46] für Wasser angegeben. In den folgenden Jahren wurden Fundamentalgleichungen für eine Reihe experimentell gut untersuchter Stoffe aufgestellt. Eine Zusammenstellung von etwa 30 veröffentlichten Fundamentalgleichungen, findet man bei R. Tillner-Roth [4.47] und im Buch von R. Span [4.48]. Als Beispiele seien die hochgenauen Gleichungen für Methan [4.30] und das Kältemittel R 134 a [4.34] genannt sowie die Fundamentalgleichung für Wasser [4.49], aus der ein System von Arbeitsgleichungen, der sogenannte Industrie-Standard IAWPS-IF 97 zur praktischen und schnellen Berechnung der Zustandsgrößen entwickelt wurde [4.45], [4.50].

Um das gesamte fluide Zustandsgebiet mit einer einzigen Fundamentalgleichung darzustellen, wählt man T und v als unabhängige Variable. Die zugehörige charakteristische Funktion ist die spezifische Helmholtz-Funktion $f = f(T, v)$. R. Pollak [4.46] und die Autoren der später aufgestellten Fundamentalgleichungen haben f durch Division mit RT dimensionslos gemacht. Die dadurch entstehende Funktion

$$\Phi := f/RT = \Phi(T, v)$$

gehört nicht mehr zu den energieartigen charakteristischen Funktionen, sondern wegen der Division durch T zu den *entropieartigen* Funktionen. Es ist daher thermodynamisch nicht ganz korrekt, Φ als dimensionslose Helmholtz-Funktion oder als dimensionslose freie Energie zu bezeichnen; Φ ist vielmehr das Negative der dimensionslosen Massieu-Funktion

$$\frac{j}{R} = \frac{s}{R} - \frac{u/T}{R} = -\frac{f}{RT} = -\Phi \ ,$$

vgl. Abschnitt 3.2.4 und [4.51]. Das Differential von Φ ist

$$\mathrm{d}\Phi = -\frac{u}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \frac{p}{RT}\,\mathrm{d}v = \frac{u}{R}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p\,v}{RT}\frac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho} \ .$$

Wie diese Gleichung zeigt, ist Φ charakteristische Funktion für die unabhängigen Variablen T und v oder $1/T$ und $1/v = \varrho$.

Um auch die unabhängigen Zustandsgrößen dimensionslos zu machen, bezieht man sie auf ihre Werte im kritischen Punkt und benutzt die Variablen

$$\tau := T_\mathrm{k}/T \quad \text{und} \quad \delta := v_\mathrm{k}/v = \varrho/\varrho_\mathrm{k} = d/d_\mathrm{k} \ .$$

Die dimensionslose Fundamentalgleichung erhält dann die Form

$$\Phi = \frac{-j}{R} = \Phi(\tau,\delta) = \Phi^0(\tau,\delta) + \Phi^\mathrm{r}(\tau,\delta) \ ,$$

wobei ihr Idealteil Φ^0 das Fluid im Grenzzustand des idealen Gases beschreibt und der Realteil Φ^r die Abweichungen vom idealen Gaszustand erfaßt. In Tabelle 4.6

Tabelle 4.6. Zusammenhänge zwischen thermodynamischen Zustandsgrößen und der dimensionslosen Massieu-Funktion $\Phi = -j/R = \Phi(\tau,\delta)$

Realgasfaktor $Z := p\,v/(R\,T)$	$Z(\tau,\delta) = 1 + \delta\,\Phi^\mathrm{r}_\delta$
spezifische innere Energie	$\dfrac{u(\tau,\delta)}{R\,T_\mathrm{k}} = \Phi^0_\tau + \Phi^\mathrm{r}_\tau$
spezifische Enthalpie	$\dfrac{h(\tau,\delta)}{R\,T_\mathrm{k}} = \Phi^0_\tau + \Phi^\mathrm{r}_\tau + \dfrac{1}{\tau} + \dfrac{\delta}{\tau}\,\Phi^\mathrm{r}_\delta$
spezifische Entropie	$\dfrac{s(\tau,\delta)}{R} = \tau\,(\Phi^0_\tau + \Phi^\mathrm{r}_\tau) - (\Phi^0 + \Phi^\mathrm{r})$
spezifische isochore Wärmekapazität	$\dfrac{c_\mathrm{v}(\tau,\delta)}{R} = -\tau^2(\Phi^0_{\tau\tau} + \Phi^\mathrm{r}_{\tau\tau})$
spezifische isobare Wärmekapazität	$\dfrac{c_\mathrm{p}(\tau,\delta)}{R} = \dfrac{c_\mathrm{v}}{R} + \dfrac{(1 + \delta\,\Phi^\mathrm{r}_\delta - \delta\,\tau\,\Phi^r_{\delta\tau})^2}{1 + 2\,\delta\,\Phi^\mathrm{r}_\delta + \delta^2\Phi^r_{\delta\delta}}$
Schallgeschwindigkeit a	$\dfrac{a^2(\tau,\delta)}{R\,T_\mathrm{k}} = \dfrac{1}{\tau}\,(1 + 2\,\delta\,\Phi^\mathrm{r}_\delta + \delta^2\Phi^\mathrm{r}_{\delta\delta})\,\dfrac{c_\mathrm{p}}{c_\mathrm{v}}$

Abkürzung der partiellen Ableitungen:
$\Phi_\tau = \partial\Phi/\partial\tau$, $\Phi_\delta = \partial\Phi/\partial\delta$, $\Phi_{\tau\tau} = \partial^2\Phi/\partial\tau^2$, $\Phi_{\tau\delta} = \partial^2\Phi/\partial\tau\partial\delta$, $\Phi_{\delta\delta} = \partial^2\Phi/\partial\delta^2$.

sind die Beziehungen zusammengestellt, mit denen die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften des Fluids aus der Fundamentalgleichung zu berechnen sind. Diese Beziehungen sind noch durch die Gleichungen zu ergänzen, mit denen man bei gegebenem T die drei Sättigungsgrößen Dampfdruck p_s, Siededichte $\varrho' = \delta' \varrho_\mathrm{k}$ und Taudichte $\varrho'' = \delta'' \varrho_\mathrm{k}$ aus der Fundamentalgleichung erhalten kann:

$$\frac{p_\mathrm{s}}{R\,T_\mathrm{k}\,\varrho_\mathrm{k}} = \frac{\delta'\,\delta''}{\tau\,(\delta' - \delta'')}\left[\Phi^\mathrm{r}(\tau,\delta') - \Phi^\mathrm{r}(\tau,\delta'') + \ln(\delta'/\delta'')\right], \tag{4.35}$$

$$\frac{p_\mathrm{s}}{R\,T_\mathrm{k}\,\varrho_\mathrm{k}} = \frac{\delta'}{\tau}\left[1 + \delta'\,\Phi^\mathrm{r}_\delta(\tau,\delta')\right] = \frac{\delta''}{\tau}\left[1 + \delta''\Phi^\mathrm{r}_\delta(\tau,\delta'')\right].$$

Gleichung (4.35) entspricht der in Abschnitt 4.1.3 hergeleiteten Beziehung, aus der das Maxwell-Kriterium hervorgeht. Außerdem muß der Dampfdruck mit dem Druck auf der Siedelinie und der Taulinie übereinstimmen.

Die thermodynamischen Beziehungen von Tabelle 4.6 dienen dazu, aus einer gegebenen Fundamentalgleichung die gewünschten Zustandsgrößen zu berechnen. Man benutzt sie auch zur Aufstellung der Fundamentalgleichung; denn diese Gleichungen verknüpfen die Meßwerte unterschiedlicher Zustandsgrößen mit der gesuchten charakteristischen Funktion $\Phi(\tau,\delta)$ und ihren Ableitungen. Wesentliche Elemente der Aufstellung einer Fundamentalgleichung sind die kritische Auswahl der Meßreihen, die Optimierung der Gleichungsstruktur und die Verwendung aller zuverlässigen Meßwerte unterschiedlicher Zustandsgrößen zur optimalen Anpassung der Koeffizienten der Fundamentalgleichung, das sogenannte multiproperty-fitting. Weitere Angaben zum zeitraubenden und komplizierten Prozeß der Aufstellung einer Fundamentalgleichung findet man in [4.51] und vor allem in der umfassenden und ausführlichen Darstellung von R. Span [4.48].

4.4.3 Schallgeschwindigkeit und Isentropenexponent

Zu den Zustandsgrößen, die sich genau messen lassen, gehört auch die Schallgeschwindigkeit. Meßwerte der Schallgeschwindigkeit werden daher oft zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung herangezogen, vgl. [4.52]. Außerdem tritt die Schallgeschwindigkeit bei der Behandlung von Strömungsprozessen kompressibler Fluide auf, vgl. die Abschnitte 6.2.1 bis 6.2.3. Deren Dichte ändert sich nicht nur mit der Temperatur, sondern auch durch eine Druckänderung. Der isentrope Druck-Dichte-Gradient $(\partial p/\partial \rho)_\mathrm{s}$ hängt eng mit der Schallgeschwindigkeit zusammen. Sie spielt auch in der Aerodynamik schnell bewegter Flugkörper eine bedeutende Rolle. Hier bezeichnet man das Verhältnis der Fluggeschwindigkeit c zur Schallgeschwindigkeit a des umgebenden Fluids als Mach-Zahl[7] $Ma := c/a$.

[7] Ernst Mach (1838–1916), österreichischer Physiker und Philosoph, war Professor für Physik in Wien, Graz und Prag. Von 1895 bis 1901 lehrte er Philosophie an der Universität Wien. Seine physikalischen Arbeiten behandeln vor allem Themen aus der Optik (Mach-Zehnder-Interferometer) und der Gasdynamik bei Überschallgeschwindigkeiten (Machsche Wellen, Machscher Kegel). Sein Buch „Die Prinzipien der Wärmelehre. Historisch-kritisch entwickelt“ (1896) gehört zu den ersten Darstellungen grundlegender Probleme der Thermodynamik.

Eine Schallwelle ist eine periodische Druck- und Dichteschwankung kleiner Amplitude. Unter der Annahme, daß diese Schwankungen adiabat und reversibel, also isentrop verlaufen, erhält man für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwelle den als (isentrope) *Schallgeschwindigkeit* bezeichneten Ausdruck

$$a = \sqrt{(\partial p/\partial \varrho)_\mathrm{s}} = v\sqrt{-(\partial p/\partial v)_\mathrm{s}}\ .$$

Die Schallgeschwindigkeit ist eine intensive Zustandsgröße des betreffenden Fluids, die von zwei unabhängigen intensiven Zustandsgrößen, z.B. von T und p, abhängt: $a = a(T, p)$.

Für *ideale Gase* läßt sich die bei konstanter Entropie zu bildende Ableitung $(\partial p/\partial v)_\mathrm{s}$ einfach berechnen. Aus der in Abschnitt 4.3.3 hergeleiteten und für $s = \text{const}$ gültigen Gl.(4.29)

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\kappa(T)\,\frac{\mathrm{d}v}{v}\ ,$$

mit $\kappa(T) := c_\mathrm{p}^0(T)/c_\mathrm{v}^0(T)$ erhält man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\mathrm{s} = -\frac{p}{v}\,\frac{c_\mathrm{p}^0(T)}{c_\mathrm{v}^0(T)} = -\frac{RT}{v^2}\,\kappa(T)\ . \tag{4.36}$$

Damit wird die Schallgeschwindigkeit idealer Gase eine reine Temperaturfunktion:

$$a = a(T) = \sqrt{\kappa(T)RT} = \sqrt{\kappa(T)(R_\mathrm{m}/M)\,T}\ .$$

Da $\kappa(T)$ mit T nur wenig abnimmt, wächst die Schallgeschwindigkeit etwa mit der Wurzel aus der thermodynamischen Temperatur. Sie ist für jene idealen Gase am größten, die eine kleine molare Masse M haben, vgl. Tabelle 4.7.

Aus Messungen der Schallgeschwindigkeit bei kleinen Drücken kann man durch Extrapolation auf $p \to 0$ die thermodynamische Temperatur bestimmen. Dieses „akustische Thermometer“ wird bevorzugt bei Temperaturen unter 20 K angewendet. Derartige Messungen der Schallgeschwindigkeit dienen auch zur genauen Bestimmung der universellen Gaskonstante R_m. Man wählt ein einatomiges Gas, z.B. Argon, für das κ den exakten Wert 5/3 hat, und mißt a bei der exakt bekannten Temperatur $T_\mathrm{tr} = 273{,}16$ K des Tripelpunkts von Wasser. Diese sehr aufwendigen Präzisionsmessungen [1.30] lieferten den zur Zeit genauesten Wert $R_\mathrm{m} = (8{,}314\,471 \pm 0{,}000\,014)$ J/mol K.

Tabelle 4.7. Schallgeschwindigkeit idealer Gase bei 25 °C

Gas	H_2	He	Ar	N_2	Luft	CO_2	CH_4	H_2O	R 134a
a in m/s	1315	1016	321,6	351,9	346,2	269,3	456,3	427,7	164,1

Die *Schallgeschwindigkeit realer Fluide* hängt nicht nur von T, sondern auch von v oder p ab. Hierfür gelten die exakten Beziehungen

$$a^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{s}} = v^2 \left[\frac{T}{c_{\mathrm{v}}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}}\right] = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}} \frac{c_{\mathrm{p}}}{c_{\mathrm{v}}} \ ,$$

deren Herleitung dem Leser überlassen bleibe. Danach ist die Schallgeschwindigkeit aus der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$ und aus $c_{\mathrm{v}}^0(T)$, der spezifischen isochoren Wärmekapazität im idealen Gaszustand berechenbar; denn für c_{v} folgt durch Differenzieren von Gl.(4.34)

$$c_{\mathrm{v}}(T, v) = c_{\mathrm{v}}^0(T) + T \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{\mathrm{v}} \mathrm{d}v \ .$$

Man kann auch den in Tabelle 4.6 aufgeführten Zusammenhang benutzen, um a aus einer Fundamentalgleichung zu berechnen.

Die Schallgeschwindigkeit hängt mit einer weiteren Zustandsgröße eng zusammen, dem *Isentropenexponenten*

$$k := -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{s}} = \frac{a^2}{p\,v} \ . \tag{4.37}$$

Für ideale Gase stimmt k mit dem nur von T abhängigen Verhältnis κ der beiden spezifischen Wärmekapazitäten überein. Mit dem Isentropenexponenten lassen sich isentrope Zustandsänderungen beliebiger Fluide durch die Potenzfunktion

$$p\,v^{\mathrm{k}} = p_1\,v_1^{\mathrm{k}} \tag{4.38}$$

recht genau annähern. Dabei erhält man eine besonders gute Approximation, wenn der Exponent k bei (v_1, p_1) aus dem Verlauf der wahren Isentrope $s = s_1 = s(p_1, v_1)$ nach Gl.(4.37) ermittelt wird. Beide Kurven stimmen dann im Zustand 1 im Funktionswert sowie in der ersten und zweiten Ableitung überein.

Der *Isentropenexponent* k dient zur Berechnung der *isentropen Enthalpiedifferenz*

$$\Delta h_{\mathrm{s}} := h(p_2, s_1) - h(p_1, s_1) \ ,$$

die bei stationären Fließprozessen in adiabaten Kontrollräumen auftritt, vgl. Abschnitte 6.2.2 und 6.2.4. Man erhält Δh_{s} durch Integration von

$$\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}p \ ,$$

was mit $\mathrm{d}s = 0$

$$\Delta h_{\mathrm{s}} = \int_{p_1}^{p_2} v(p, s_1)\,\mathrm{d}p$$

ergibt. Für die Druckabhängigkeit des spezifischen Volumens auf der Isentrope $s = s_1$ benutzt man nun die Potenzfunktion nach Gl.(4.38) mit dem passend

gewählten Isentropenexponenten k und erhält

$$\Delta h_\mathrm{s} = \frac{k}{k-1}\, p_1\, v_1 \left[(p_2/p_1)^{(k-1)/k} - 1 \right] \tag{4.39}$$

als explizite Näherungsgleichung.

4.4.4 Tafeln der Zustandsgrößen

Mit Hilfe einer Fundamentalgleichung oder mit den dazu äquivalenten drei Zustandsgleichungen kann man für gegebene Werte von T und p die Zustandsgrößen v, h und s eines Fluids berechnen und in Tafeln zusammenstellen. Tafeln der Zustandsgrößen, aus historischen Gründen auch *Dampftafeln* genannt, enthalten zwei Gruppen von Tabellen: die Tafeln für die homogenen Zustandsgebiete (Gas und Flüssigkeit) mit Temperatur *und* Druck als den unabhängigen Variablen und die Tafeln für das Naßdampfgebiet mit Temperatur *oder* Druck als unabhängiger Veränderlicher.

Die Tafeln für das Naßdampfgebiet zeigen für gegebene Temperaturen Werte des Dampfdrucks $p_\mathrm{s}(T)$ sowie Werte des spezifischen Volumens, der Enthalpie und der Entropie auf der Siedelinie und der Taulinie, also die Größen $v'(T)$, $v''(T)$, $h'(T)$, $h''(T)$, $s'(T)$ und $s''(T)$. Mit ihnen lassen sich nach Abschnitt 4.2.3 alle spezifischen Zustandsgrößen im Naßdampfgebiet bestimmen. Zur Bequemlichkeit des Benutzers enthalten die Dampftafeln auch Werte der Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v} = h'' - h'$. Eine grob gestufte Tafel für das Naßdampfgebiet von Wasser ist Tabelle 10.11. Häufig wird auch der Druck als unabhängige Zustandsgröße gewählt. Dann findet man die Siedetemperatur $T_\mathrm{s}(p)$ und die Größen $v'(p)$, $v''(p)$, $h'(p)$, $h''(p)$, $s'(p)$ und $s''(p)$ vertafelt.

In den Tafeln für die homogenen Zustandsgebiete ordnet man die Angaben nach Isobaren $p = \text{const}$. Für jede Isobare findet man in Abhängigkeit von der Temperatur die Werte von v, h und s. Da zwei unabhängige Zustandsgrößen vorhanden sind, haben die Tafeln zwei „Eingänge“, und man muß gegebenenfalls zweifach interpolieren, sowohl hinsichtlich der Temperatur als auch zwischen den vertafelten Isobaren, um die Werte von v, h und s für einen bestimmten Zustand (T, p) zu erhalten.

Tafeln der Zustandsgrößen gibt es für eine Reihe technisch wichtiger Stoffe, insbesondere für Wasser und die in Kompressions-Kältemaschinen und Wärmepumpen eingesetzten Arbeitsstoffe, die sogenannten *Kältemittel*, vgl. Abschnitt 9.3.1. Tafeln der thermodynamischen Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel haben H.D. Baehr und R. Tillner-Roth [4.53] berechnet.

Die Dampftafeln für Wasser basieren auf einem internationalen Programm zur experimentellen und theoretischen Erforschung der thermodynamischen Eigenschaften dieses Stoffes, das von der „International Association for the Properties of Water and Steam“ (IAPWS) koordiniert wird. Auf der Basis der von A. Pruß

u. W. Wagner [4.49] entwickelten Fundamentalgleichung wurde das schon in Abschnitt 4.4.2 erwähnte System umfangreicher und recht verwickelter Gleichungen erstellt, das trotz seines Umfangs eine sehr schnelle und genaue Computerberechnung der thermodynamischen Eigenschaften ermöglicht [4.50]. Dieses als Industriestandard IAPWS-IF 97 bezeichnete Gleichungssystem haben W. Wagner und A. Kruse beschrieben und zur Berechnung von Tafeln der Zustandsgrößen verwendet [4.45]. Diese Tafeln enthalten auch Werte von c_p, der Schallgeschwindigkeit und des Isentropenexponenten. Die Stufung der Isobaren und das für die Angaben der Tafelwerte im homogenen Zustandsgebiet gewählte Temperaturintervall von 10 K sind in einigen Teilbereichen zu grob, um eine fehlerfreie lineare Interpolation zuzulassen. Man muß daher prüfen, ob eine quadratische Interpolation erforderlich ist. In Teilbereichen ist außerdem das spezifische Volumen v mit einer zu geringen Stellenzahl angegeben. Es empfiehlt sich daher die Computerberechnung mit den angegebenen Gleichungen des Industriestandards. Auf die ältere, recht genaue Dampftafel von L. Haar u.a. [4.54] sei hingewiesen.

Beispiel 4.8. Häufig hat man zu gegebenen Werten von Druck und Entropie die spezifische Enthalpie zu berechnen, etwa um die Enthalpie am Ende einer isentropen Expansion oder Verdichtung zu bestimmen. Für $p = 0{,}722$ MPa und $s = 5{,}6250$ kJ/kg K ermittle man die spezifische Enthalpie h von Ammoniak (NH_3) unter Benutzung der Dampftafel [4.53].

Da der gegebene Zustand (s, p) mit der gesuchten spezifischen Enthalpie $h(s, p)$ in der Tafel nicht enthalten ist, muß zweimal linear interpoliert werden. Zuerst ist die Temperatur T aus den gegebenen Werten von s und p durch inverse Interpolation zu bestimmen. Mit dieser Temperatur erhält man dann $h(T, p)$ durch lineare Interpolation zwischen den Tafelwerten.

Die zweimalige Interpolation läßt sich vermeiden, wenn man von der Taylor-Entwicklung der spezifischen Enthalpie um einen in der Tafel enthaltenen Zustand 0 ausgeht, der in der Nähe des Zustands (s, p) liegt. Wir brechen die Taylor-Entwicklung

$$h(s,p) = h_0 + \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p_0} (s - s_0) + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{s_0} (p - p_0) + \ldots$$

nach den linearen Gliedern ab und beachten, daß aus $\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}p$ die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_\mathrm{p} = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\mathrm{s} = v$$

folgen. Es wird dann

$$h(s,p) = h_0 + T_0(s - s_0) + v_0(p - p_0)\ . \tag{4.40}$$

In der Nähe des gegebenen Zustands (s, p) liegt der in der Tafel verzeichnete Zustand 0 mit $t_0 = 30\,^\circ\mathrm{C}$, $p_0 = 0{,}70$ MPa und den Werten $\varrho_0 = 5{,}1004$ kg/m^3, $h_0 = 1520{,}3$ kJ/kg, $s_0 = 5{,}6009$ kJ/kg K. Mit $T_0 = (30{,}00 + 273{,}15)$ K $= 303{,}15$ K und $v_0 = 1/\varrho_0 = (5{,}1004\ \mathrm{kg/m^3})^{-1}$ erhält man aus Gl.(4.40) $h(s, p) = 1531{,}9$ kJ/kg in Übereinstimmung mit dem durch zweifache Interpolation viel umständlicher zu berechnenden Wert.

4.4.5 Zustandsdiagramme

Als Projektionen der p, v, T-Fläche erhält man die p, v-, p, T- und v, T-Diagramme, die das thermische Verhalten eines Fluids in Form von Kurvenscharen wiedergegeben, vgl. Abschnitt 4.1.1. Diagramme mit der spezifischen Entropie s oder der spezifischen Enthalpie h als einer der Koordinaten sind von größerer Bedeutung; denn h ist die für stationäre Fließprozesse charakteristische Zustandsgröße des 1. Hauptsatzes, während s Aussagen des 2. Hauptsatzes quantitativ zum Ausdruck bringt. Wir besprechen daher im folgenden das T, s-Diagramm, das h, s- und das p, h-Diagramm realer Fluide.

Abbildung 4.19 zeigt das T, s-Diagramm von drei Kältemitteln mit der Siedelinie $x = 0$, der Taulinie $x = 1$ sowie zwei Isobaren $p = 0{,}1$ MPa und 2,0 MPa. Dies sind die Druckgrenzen, zwischen denen in der Regel Kälteprozesse ablaufen, in denen die Kältemittel als Arbeitsfluide von Kompressionskältemaschinen verwendet werden, vgl. Abschnitt 9.3.1. Unter der Siede- und der Taulinie liegt das Naßdampfgebiet, das nach unten durch die Isotherme $T = T_{\mathrm{tr}}$ der Tripelpunkttemperatur begrenzt wird. Im Naßdampfgebiet verlaufen die Isobaren horizontal, weil sie mit den Isothermen zusammenfallen. Im Gasgebiet sind die Isobaren ansteigende, schwach gekrümmte Kurven; im Flüssigkeitsgebiet liegen sie eng beieinander und unterscheiden sich fast nicht von der Siedelinie. In Abb. 4.19 fallen die Isobaren im Rahmen der Zeichengenauigkeit mit der Siedelinie $x = 0$ zusammen. Bei der isentropen Kompression einer Flüssigkeit steigt nämlich ihre Temperatur nur geringfügig an. Beim Stoffmodell der inkompressiblen Flüssigkeit, vgl. Abschnitt 4.3.4, bleibt die Temperatur auf einer Isentrope exakt konstant, und alle Isobaren sind mit der Siedelinie identisch.

Die Siede- und Taulinien der drei Kältemittel haben in Abb. 4.19 ein ganz verschiedenes Aussehen. Bei Ammoniak sind sie fast symmetrisch zur kritischen Isentrope $s = s_{\mathrm{k}}$; bei R 134 a verläuft die Taulinie wesentlich steiler als

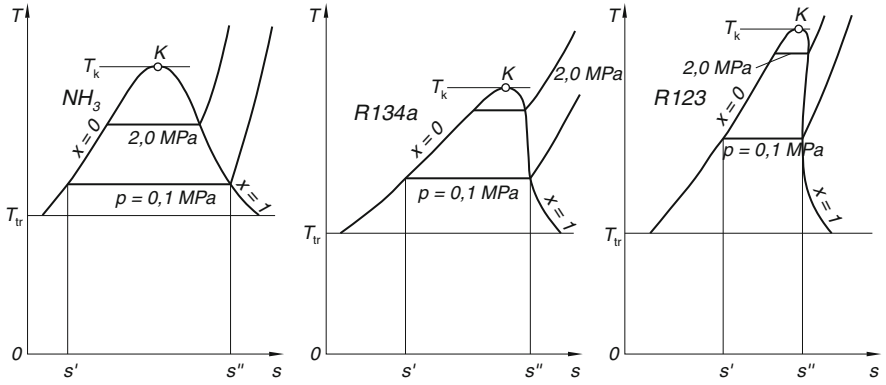


Abb. 4.19. T, s-Diagramme dreier Kältemittel: Ammoniak (NH_3), R 134 a (CF_3CH_2F) und R 123 ($CHCl_2CF_3$)

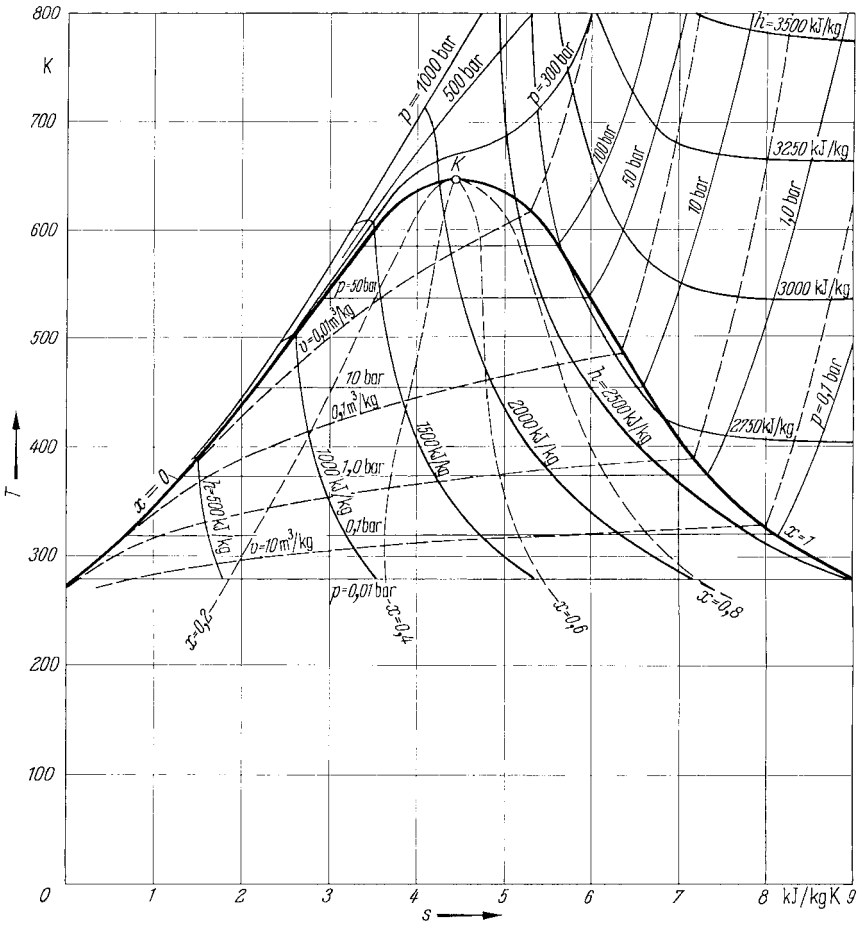


Abb. 4.20. T, s-Diagramm für Wasser mit Isobaren, Isochoren und Isenthalpen, 1 bar = 0,1 MPa

die Siedelinie; die Taulinie von R 123 hängt in einem Bereich sogar nach rechts über, so daß eine isentrope Expansion des gesättigten Dampfes ins Gasgebiet und nicht in das Naßdampfgebiet führt. Siede- und Taulinie von Wasser verlaufen ähnlich wie die von Ammoniak. Abbildung 4.20 ist ein maßstäblich gezeichnetes T, s-Diagramm für Wasser. Man erkennt, wie eng die Isobaren im Flüssigkeitsgebiet beieinanderliegen. In das Diagramm sind außerdem Isochoren $v =$ const und Isenthalpen $h =$ const eingezeichnet.

Das 1904 von R. Mollier [4.55] vorgeschlagene h, s-Diagramm bietet den Vorteil, daß Enthalpiedifferenzen als senkrechte Strecken abgegriffen werden können. Man erhält die Grenzen des Naßdampfgebiets, indem man zusammengehörige Werte h' und s' sowie h'' und s'' einträgt. Der kritische Punkt

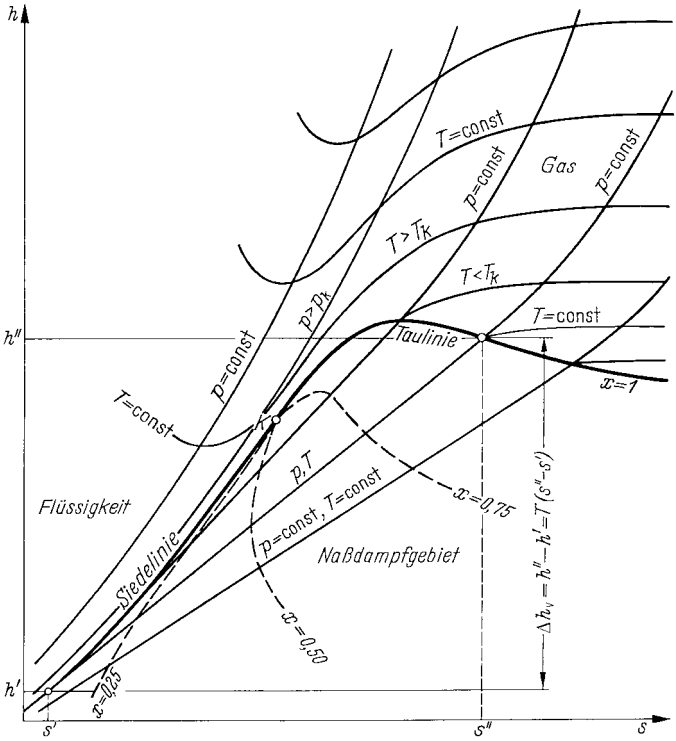


Abb. 4.21. h, s-Diagramm eines realen Gases mit Isobaren und Isothermen

liegt im h, s-Diagramm am linken Hang der Grenzkurve und zwar an der steilsten Stelle, wo die ineinander übergehende Siede- und Taulinie einen gemeinsamen Wendepunkt haben, Abb. 4.21. Die Taulinie hat im h, s-Diagramm ein Maximum. Die Isobaren im homogenen Zustandsgebiet sind schwach gekrümmte Kurven mit der Steigung $(\partial h/\partial s)_{\mathrm{p}} = T$. Sie verlaufen umso steiler, je höher die Temperatur ist. Im Naßdampfgebiet bleibt bei $p =$ const auch T konstant. Daher sind hier die Isobaren *gerade Linien*, die um so steiler ansteigen, je höher die Siedetemperatur und damit der zugehörige Dampfdruck ist. Die kritische Isobare berührt die Grenzkurve an ihrer steilsten Stelle, im kritischen Punkt. Die Linien konstanten Dampfgehalts $x =$ const entstehen, indem man die Isobaren des Naßdampfgebiets in gleiche Abschnitte unterteilt. Wie in den anderen Zustandsdiagrammen laufen alle Linien $x =$ const im kritischen Punkt zusammen.

Die Isothermen fallen im Naßdampfgebiet mit den Isobaren zusammen. An den Grenzkurven haben sie im Gegensatz zu den Isobaren einen Knick und steigen in der Gasphase weniger steil an als die Isobaren. In einiger Entfernung vom Naßdampfgebiet laufen die Isothermen schließlich waagerecht, weil sich mit abnehmendem Druck das reale Gas immer mehr wie ein ideales

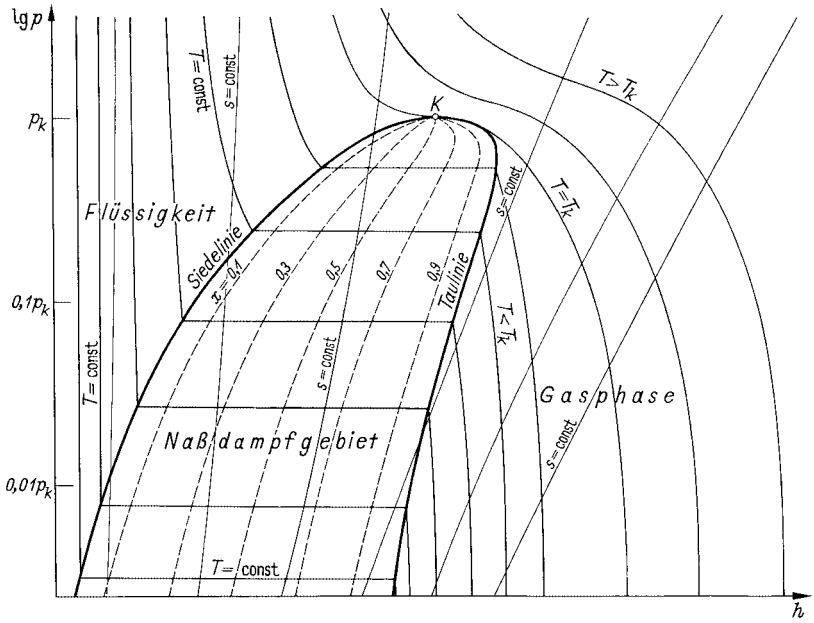


Abb. 4.22. lg p, h-Diagramm eines realen Gases mit Isothermen und Isentropen

Gas verhält. Da die Enthalpie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, sind hier Linien $T = \text{const}$ zugleich Linien $h = \text{const}$: Isothermen und Isenthalpen fallen zusammen.

Dem h, s-Diagramm gleichwertig und für manche Anwendungen noch vorteilhafter ist das p, h-Diagramm. Hier lassen sich isobare Zustandsänderungen besonders einfach darstellen, denn die Isobaren sind horizontale Linien. In der Kältetechnik hat sich aus diesem Grunde das p, h-Diagramm eingebürgert. Meistens wird der Druck logarithmisch aufgetragen, um einen größeren Druckbereich günstig darzustellen. Diese Diagramme werden dann oft als lg p, h-Diagramme bezeichnet. Abbildung 4.22 zeigt ein lg p, h-Diagramm mit Isothermen und Isentropen. Im Flüssigkeitsgebiet verlaufen die Isothermen näherungsweise wie fast senkrechte stehende Geraden, weil die spezifische Enthalpie von Flüssigkeiten nur sehr wenig vom Druck abhängt. Auch die Isentropen zeigen hier ein ähnliches Verhalten; denn nach Abschnitt 4.3.4 fallen die Isentropen inkompressibler Fluide mit den Isothermen zusammen. Im Gasgebiet verlaufen die Isothermen bei kleinen Drücken fast senkrecht, weil sich hier das reale Gas wie ein ideales verhält und damit Isothermen und Isenthalpen zusammenfallen.

5 Gemische und chemische Reaktionen

> We live in a world of mixtures – the air we breathe, the food we eat, the gasoline in our automobiles. Wherever we turn, we find that our lives are linked with materials which consist of a variety of chemical substances.
> *John M. Prausnitz* (geb. 1928)

In vielen Anwendungen der Thermodynamik treten nicht nur reine Stoffe, sondern Gemische aus mehreren Stoffen auf. Dies ist häufig in der Verfahrenstechnik der Fall, wo beispielsweise die Zerlegung von Gemischen in ihre reinen Komponenten eine große Rolle spielt. Wir behandeln zunächst Gemische, deren Komponenten chemisch nicht reagieren. Nach der Darstellung allgemeiner thermodynamischer Beziehungen in Abschnitt 5.1 gehen wir in den beiden folgenden Abschnitten auf einfache, aber wichtige Stoffmodelle ein: das ideale Gasgemisch, die ideale Lösung und das ideale Gas-Dampf-Gemisch. In Abschnitt 5.4 behandeln wir die Grundzüge der Thermodynamik realer Gemische mit dem Ziel, wichtige Begriffe einzuführen und ihre Anwendung auf die technisch bedeutsame Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts zu zeigen.

Die Abschnitte 5.5 und 5.6 sind den chemisch reagierenden Gemischen gewidmet. Wir gehen auf die Stöchiometrie, die Berechnung von Enthalpie und Entropie, die Anwendung des 2. Hauptsatzes und die Exergie reagierender Gemische ein. Danach erörtern wir die Bedingungen des Reaktionsgleichgewichts und die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung. Die technisch wichtigen Verbrennungsreaktionen behandeln wir ausführlich in Kapitel 7.

5.1 Mischphasen und Phasengleichgewichte

Gemische aus Gasen und Flüssigkeiten werden in der Thermodynamik vereinfachend als homogene Systeme, also als Phasen behandelt. Eine Phase, die aus mehreren Stoffen besteht, heißt Mischphase. Gasförmige Mischphasen nennt man meistens Gasgemische, flüssige Mischphasen auch Lösungen. Sofern man feste Gemische als Phasen behandeln kann, bezeichnet man eine feste Mischphase als Mischkristall oder als feste Lösung. Häufig behandeln

wir Mischphasen, die nur aus zwei Komponenten bestehen. Man nennt sie binäre Mischphasen, binäre Gemische oder Zweistoff-Gemische. Im folgenden sehen wir alle Gemische zur Vereinfachung als Phasen an, auch wenn wir die Bezeichnung Gemisch anstelle des Wortes Mischphase verwenden.

5.1.1 Größen zur Beschreibung der Zusammensetzung

Wir unterscheiden die Komponenten einer Mischphase durch Anbringen der Indizes $1, 2, \ldots i, \ldots N$ an den Formelzeichen der Größen, die den einzelnen Komponenten zuzuordnen sind. Dies ist einfacher (und allgemeiner) als die Verwendung chemischer Symbole wie H_2O oder NH_3 als Indizes. Zur Beschreibung der Zusammensetzung einer Mischphase verwendet man für jede Komponente i entweder ihre Stoffmenge n_i oder ihre Masse m_i. Dabei ist die Stoffmenge das bei der Entwicklung der Theorie bevorzugte Mengenmaß; denn die Eigenschaften von Gemischen hängen eher von der Anzahl der Moleküle ab als von der Molekülmasse. Die Massen der Komponenten werden dagegen bei einigen technischen Anwendungen als Mengenmaße verwendet.

Die Stoffmenge der Mischphase ergibt sich als Summe der Stoffmengen ihrer Komponenten:

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_\mathrm{N} = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i} \; ;$$

für ihre Masse gilt entsprechend

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_\mathrm{N} = \sum_{i=1}^{N} m_\mathrm{i} \; .$$

Durch die Vorgabe aller n_i oder aller m_i werden die Größe (Gesamtmenge) und die Zusammensetzung der Mischphase festgelegt. Will man die Zusammensetzung unabhängig von der Größe der Mischphase angeben, so bildet man die Verhältnisse

$$x_\mathrm{i} := \frac{n_\mathrm{i}}{n} \; , \quad i = 1, 2, \ldots N \; .$$

Dabei heißt x_i der *Stoffmengenanteil* oder *Molanteil* der Komponente i. Die Stoffmengenanteile sind intensive Zustandsgrößen; sie sind nicht alle unabhängig voneinander, denn wegen

$$\sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i} = 1$$

kann ein Stoffmengenanteil aus den $N - 1$ anderen Stoffmengenanteilen berechnet werden. Für binäre Mischphasen ($N = 2$) gibt es nur einen unabhängigen Stoffmengenanteil, den wir häufig mit x bezeichnen werden. Wir

setzen im folgenden $x = x_1$, so daß $1-x$ den Stoffmengenanteil x_2 der zweiten Komponente bezeichnet.

Analog zum Stoffmengenanteil x_i ist der Massenanteil ξ_i der Komponente i definiert:

$$\xi_\mathrm{i} := \frac{m_\mathrm{i}}{m} \ .$$

Für die Massenanteile gilt

$$\sum_{i=1}^{N} \xi_\mathrm{i} = 1 \ ,$$

so daß ein Massenanteil aus den $N-1$ anderen Anteilen berechnet werden kann.

Der Zustand einer Mischphase aus N Komponenten wird durch zwei unabhängige intensive Zustandsgrößen und die Vorgabe der Stoffmengen n_i aller Komponenten festgelegt. Die hierbei bevorzugten intensiven Zustandsgrößen sind die Temperatur T und der Druck p. Die $N+2$ Zustandsgrößen

$$T, p, n_1, n_2, \ldots n_\mathrm{N}$$

kennzeichnen somit den Zustand der Mischphase. Dazu gleichwertig ist die Angabe *einer* extensiven Größe, etwa der Stoffmenge n der Mischphase, und von $N+1$ unabhängigen intensiven Zustandsgrößen, welche den intensiven Zustand der Mischphase festlegen. Wir vereinbaren, daß der Stoffmengenanteil

$$x_\mathrm{N} = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_\mathrm{i}$$

der letzten Komponente durch die $N-1$ Stoffmengenanteile der übrigen Komponenten ausgedrückt wird. Diese Annahme entspricht der zuvor für ein Zweistoffgemisch getroffenen Vereinbarung, den Stoffmengenanteil $x_2 = 1-x$ durch den Stoffmengenanteil $x = x_1$ der ersten Komponente auszudrücken. Ein Zustand der Mischphase wird dann dadurch bestimmt, daß die Größen

$$n, T, p, x_1, x_2, \ldots x_\mathrm{N-1}$$

feste Werte annehmen. Im folgenden werden wir die Menge der $N-1$ unabhängigen Stoffmengenanteile durch

$$\{x_\mathrm{i}\} := x_1, x_2, \ldots x_\mathrm{N-1} \tag{5.1}$$

abkürzen.

An die Stelle der Stoffmenge kann auch die Masse treten, so daß feste Werte der unabhängigen Zustandsgrößen

$$T, p, m_1, m_2, \ldots m_\mathrm{N} \quad \text{oder} \quad m, T, p, \xi_1, \xi_2, \ldots \xi_{\mathrm{N}-1}$$

den Zustand einer Mischphase bestimmen.

Massen- und Stoffmengenanteile lassen sich ineinander umrechnen. Für jeden reinen Stoff i mit der molaren Masse M_i gilt

$$m_\mathrm{i} = M_\mathrm{i}\, n_\mathrm{i} \ .$$

Analog hierzu definieren wir durch die Gleichung

$$M := \frac{m}{n}$$

die *molare Masse M des Gemisches.* Durch Division von m_i durch m folgt

$$\xi_\mathrm{i} = \frac{M_\mathrm{i}}{M}\, x_\mathrm{i} \ . \tag{5.2}$$

Damit können wir den Stoffmengenanteil x_i der Komponente i in ihren Massenanteil ξ_i umrechnen, falls die molare Masse M des Gemisches bekannt ist. Hierfür gilt

$$M := \frac{m}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{N} m_\mathrm{i} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{N} M_\mathrm{i}\, n_\mathrm{i} \ ,$$

also

$$M = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, M_\mathrm{i} \ . \tag{5.3}$$

Nach dieser Beziehung ergibt sich die molare Masse des Gemisches, wenn seine Zusammensetzung in Stoffmengenanteilen gegeben ist. Kennen wir dagegen die Zusammensetzung in Massenanteilen, so erhalten wir in ähnlicher Weise

$$\frac{1}{M} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\xi_\mathrm{i}}{M_\mathrm{i}} \tag{5.4}$$

und können mit

$$x_\mathrm{i} = \frac{M}{M_\mathrm{i}}\, \xi_\mathrm{i} \tag{5.5}$$

die Stoffmengenanteile aus den Massenanteilen berechnen.

Der *Partialdruck* p_i der Komponente i einer Mischphase wird durch die Gleichung

$$p_\mathrm{i} := x_\mathrm{i}\, p$$

definiert. Dabei bedeutet p den Druck der Mischphase; er wird zur Unterscheidung von p_i auch Gesamtdruck genannt. Nach dieser Definition ist die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck,

$$\sum_{i=1}^{N} p_\mathrm{i} = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, p = p\ .$$

Die Zusammensetzung einer Mischphase kann man auch durch die Partialdrücke der Komponenten festlegen, was der Angabe der Stoffmengenanteile gleichwertig ist. Bei Gasgemischen lassen sich die Partialdrücke einfach veranschaulichen, weswegen sie bei diesen Gemischen bevorzugt verwendet werden.

Bezieht man die Stoffmenge n_i und die Masse m_i der Komponente i auf das Volumen V der Mischphase, so erhält man die

$$\text{Stoffmengenkonzentration } c_\mathrm{i} := n_\mathrm{i}/V$$

bzw. die

$$\text{Massenkonzentration } \varrho_\mathrm{i} := m_\mathrm{i}/V = \xi_\mathrm{i}/v$$

der Komponente i als intensive Größen zur Kennzeichnung der Zusammensetzung. Statt Stoffmengenkonzentration sagt man meist kürzer Konzentration; die Massenkonzentration ϱ_i wird auch als *Partialdichte* der Komponente i bezeichnet. Die Summe der Stoffmengenkonzentrationen ergibt die schon in Abschnitt 1.2.3 eingeführte Stoffmengendichte

$$d := \frac{n}{V} = \sum_{i=1}^{N} c_\mathrm{i}\ ,$$

die Summe der Partialdichten die Massendichte

$$\varrho := \frac{m}{V} = \sum_{i=1}^{N} \varrho_\mathrm{i}$$

der Mischphase.

Beispiel 5.1. Bodennahes Ozon (O_3) bildet sich bei stärkerer Sonneneinstrahlung unter Mitwirkung von Stickstoffoxiden in der Atmosphäre. Da Ozon möglicherweise gesundheitsschädigend ist, sollen bei Erreichen bestimmter Grenzwerte die Bevölkerung gewarnt und Maßnahmen zur Verminderung des Ausstoßes von Stickstoffoxiden durch Kraftfahrzeuge eingeleitet werden. Als ein typischer Grenzwert wird

die Massenkonzentration (Partialdichte) des Ozons $\varrho_\mathrm{i} = 180\ \mathrm{mg/m^3}$ genannt. Für diesen Wert berechne man die Stoffmengenkonzentration c_i und den Stoffmengenanteil x_i des Ozons in der Luft.

Für die Stoffmengenkonzentration gilt

$$c_\mathrm{i} := \frac{n_\mathrm{i}}{V} = \frac{m_\mathrm{i}}{M_\mathrm{i}\,V} = \frac{\varrho_\mathrm{i}}{M_\mathrm{i}}\ ,$$

wobei M_i die molare Masse des Ozons bedeutet. Hierfür erhalten wir unter Benutzung von Tabelle 10.6:

$$M_\mathrm{i} = M(\mathrm{O_3}) = 3\,M(\mathrm{O}) = 3 \cdot 15{,}9994\,\mathrm{g/mol} = 47{,}998\,\mathrm{g/mol}\ .$$

Damit ergibt sich $c_\mathrm{i} = 3{,}75\ \mu\mathrm{mol/m^3}$. Der gesuchte Stoffmengenanteil wird dann

$$x_\mathrm{i} := \frac{n_\mathrm{i}}{n} = \frac{n_\mathrm{i}}{V}\,\frac{V}{n} = c_\mathrm{i}\,V_\mathrm{m}\ .$$

Das molare Volumen der Luft berechnen wir aus der Zustandsgleichung idealer Gase für $T = 298{,}15$ K und $p = 100$ kPa zu

$$V_\mathrm{m} = \frac{R_\mathrm{m}T}{p} = 0{,}02404\,\frac{\mathrm{m^3}}{\mathrm{mol}}$$

und erhalten $x_\mathrm{i} = 90{,}2 \cdot 10^{-9}$. Diesen kleinen Stoffmengenanteil kann man sich als Verhältnis von Teilchenzahlen veranschaulichen: Eine Milliarde (10^9) Luftmoleküle (Stickstoff-, Sauerstoff-, Argon- usw. Moleküle) enthalten nur etwa 90 Ozonmoleküle. Daß es berechtigt ist, das molare Volumen von Luft – eines Gas*gemisches* – mit der einfachen Zustandsgleichung idealer Gase zu berechnen, weisen wir in Abschnitt 5.2.2 nach.

5.1.2 Mischungsgrößen und die Irreversibilität des Mischungsvorgangs

Stellt man eine Mischphase aus ihren Komponenten her, so ergeben sich Stoffmenge und Masse der (chemisch nicht reagierenden) Mischphase als Summe der Stoffmengen bzw. der Massen der Komponenten. Dies trifft im allgemeinen nicht auf andere extensive Größen zu. Das Volumen der Mischphase wird nicht mit der Summe der Volumina der einzelnen Komponenten übereinstimmen, selbst wenn Temperatur und Druck der Mischphase mit der Temperatur und dem Druck übereinstimmen, die alle Komponenten vor dem Herstellen des Gemisches hatten. Es gilt vielmehr

$$V(T,p,n_1,n_2,\ldots n_\mathrm{N}) = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i}\,V_{0\mathrm{i}}(T,p) + \Delta^\mathrm{M}V(T,p,n_1,n_2,\ldots n_\mathrm{N})\ .$$

Dabei haben wir das molare Volumen des reinen Stoffes i mit $V_{0\mathrm{i}}$ bezeichnet; es hängt nur von T und p ab[1]. Der zusätzliche „Korrektur“-Term $\Delta^\mathrm{M}V$

[1] Auch andere molare Zustandsgrößen reiner Stoffe wie $H_{0\mathrm{i}}(T,p)$ oder $S_{0\mathrm{i}}(T,p)$ werden wir in diesem Kapitel durch den Doppelindex $0i$ kennzeichnen, wobei 0 auf den reinen Stoff hinweist.

ist das *Mischungsvolumen*, das von T, p und den Stoffmengen aller N Komponenten abhängt; denn $\Delta^{\mathrm{M}}V$ ist eine Eigenschaft der Mischphase, nämlich die Volumenänderung, die beim Herstellen der Mischphase aus den reinen Komponenten auftritt, wenn man dabei T und p konstant hält.

Allgemein wird eine Mischungsgröße $\Delta^{\mathrm{M}}Z$, also die Änderung der extensiven Zustandsgröße Z beim isotherm-isobaren Herstellen der Mischphase durch

$$\Delta^{\mathrm{M}}Z := Z(T, p, n_1, n_2, \ldots n_{\mathrm{N}}) - \sum_{i=1}^{N} n_{\mathrm{i}}\, Z_{0\mathrm{i}}(T, p)$$

definiert. Dabei bedeutet $Z(T, p, n_1, n_2, \ldots n_{\mathrm{N}})$ eine extensive Zustandsgröße der Mischphase wie das Volumen, die Enthalpie H, die Entropie S oder die Gibbs-Funktion G. Die Kennzeichnung des Mischungseffekts durch die Mischungsgröße $\Delta^{\mathrm{M}}Z$ ist vor allem dann sinnvoll, wenn sich die Mischphase und alle Komponenten bei den gegebenen Werten von T und p im gleichen Aggregatzustand befinden, also beispielsweise alle gasförmig oder alle flüssig sind.

Bezieht man eine Mischungsgröße auf die Stoffmenge der Mischphase, so erhält man die molare Mischungsgröße

$$\Delta^{\mathrm{M}}Z_{\mathrm{m}} := \Delta^{\mathrm{M}}Z/n = Z_{\mathrm{m}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\}) - \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\, Z_{0\mathrm{i}}(T, p)\ ,$$

wobei Z_{m} die molare Zustandsgröße Z/n des Gemisches bedeutet, die nur von $N+1$ intensiven Zustandsgrößen abhängt. Außerdem haben wir die abkürzende Schreibweise $\{x_i\}$ für die $N-1$ unabhängigen Stoffmengenanteile nach Gl.(5.1)

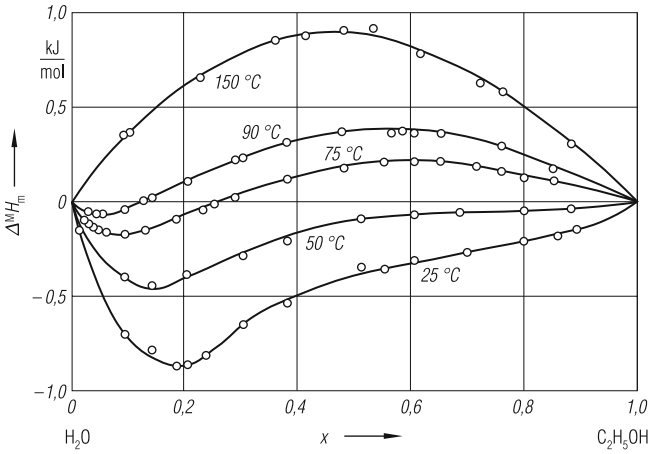


Abb. 5.1. Molare Mischungsenthalpie $\Delta^{\mathrm{M}}H_{\mathrm{m}}$ des (flüssigen) Gemisches Ethanol-Wasser nach Messungen von M. Krumbeck [5.1]

benutzt. Mischungsgrößen und molare Mischungsgrößen können positiv, negativ und auch gleich null sein. Abbildung 5.1 zeigt, wie die molare Mischungsenthalpie des Gemisches aus Wasser und Ethanol von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängt. Große Beträge der Mischungsgrößen sind ein Zeichen für starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen unterschiedlicher Komponenten. Es gibt auch Gemische, bei denen bestimmte Mischungsgrößen identisch null sind, also für alle Werte von T, p und den Stoffmengenanteilen verschwinden. Dies trifft auf idealisierte Stoffmodelle zu, z.B. auf das ideale Gasgemisch, dessen Mischungsvolumen $\Delta^{\mathrm{M}}V \equiv 0$ und dessen Mischungsenthalpie $\Delta^{\mathrm{M}}H \equiv 0$ sind; wir behandeln sie in Abschnitt 5.2.

Mischungsvolumina und Mischungsenthalpien sind meßbare Größen. Man erhält $\Delta^{\mathrm{M}}V_{\mathrm{m}}$, indem man das molare Volumen des Gemisches als Funktion von T, p und der Zusammensetzung mißt und davon die Summe der mit den Stoffmengenanteilen gewichteten molaren Volumina der reinen Komponenten abzieht, die wie alle Eigenschaften reiner Stoffe in der Mischphasenthermodynamik als bekannt angesehen werden. Zur experimentellen Bestimmung der Mischungsenthalpie setzt man Kalorimeter unterschiedlicher Bauart ein, vgl. [5.2].

Das isotherm-isobare Herstellen einer Mischphase aus den Komponenten ist ein irreversibler Prozeß. Der Gemischzustand ist der Endzustand eines Ausgleichsprozesses, bei dem sich nach Aufheben der „Hemmungen“, nämlich nach dem Entfernen der Trennwände zwischen den Komponenten, Unterschiede in der Zusammensetzung durch Diffusion ausgleichen, vgl. Abb. 5.2. Nach Abschnitt 3.2.5 kann dabei die Gibbs-Funktion des geschlossenen Systems nur abnehmen, so daß für die Gibbs-Funktion der Mischphase

$$G(T, p, n_1, n_2, \ldots n_{\mathrm{N}}) < \sum_{i=1}^{N} n_{\mathrm{i}}\, G_{0\mathrm{i}}(T, p)$$

gilt. Daher sind die Mischungs-Gibbs-Funktion $\Delta^{\mathrm{M}}G$ und die molare Mischungs-Gibbs-Funktion stets negativ:

$$\Delta^{\mathrm{M}}G_{\mathrm{m}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\}) = G_{\mathrm{m}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\}) - \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\, G_{0\mathrm{i}}(T, p) < 0\ .$$

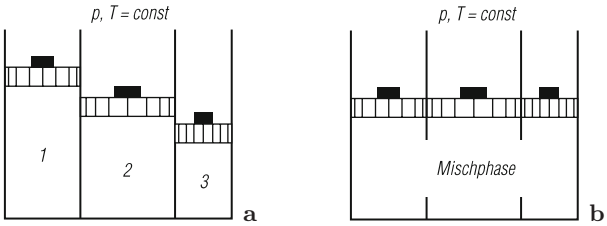


Abb. 5.2. Isotherm-isobares Herstellen einer Mischphase aus drei Komponenten in einem geschlossenen System. **a** Komponenten vor Beginn des Prozesses, **b** Mischphase am Ende des Prozesses

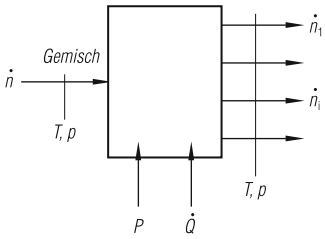


Abb. 5.3. Isotherm-isobare Zerlegung eines Gemisches in einem stationären Fließprozeß

Da die isotherm-isobare Vermischung verschiedener reiner Stoffe ein irreversibler Prozeß ist, kann seine Umkehrung, die *isotherm-isobare Entmischung*, nicht von selbst ablaufen, sondern muß durch Zufuhr von Arbeit oder allgemeiner von Exergie erzwungen werden. Zur Berechnung der Entmischungsarbeit wenden wir die beiden Hauptsätze auf den in Abb. 5.3 schematisch dargestellten Kontrollraum an, dem ein Gemisch in einem stationären Fließprozeß zuströmt und in seine Komponenten zerlegt wird, die getrennt unter dem Druck p mit der Temperatur T abströmen. Unter Vernachlässigung der Änderungen von kinetischer und potentieller Energie erhält man nach dem 1. Hauptsatz

$$P + \dot{Q} = \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_\mathrm{i}\, H_{0\mathrm{i}}(T,p) - \dot{n}\, H_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = -\dot{n}\, \Delta^\mathrm{M} H_\mathrm{m}\ .$$

Da der Wärmestrom $\dot{Q}$ nur bei der Temperatur T übertragen wird, lautet die Entropiebilanzgleichung des 2. Hauptsatzes

$$\frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_\mathrm{irr} = \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_\mathrm{i}\, S_{0\mathrm{i}}(T,p) - \dot{n}\, S_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = -\dot{n}\, \Delta^\mathrm{M} S_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\})\ .$$

Wir eliminieren den Wärmestrom $\dot{Q}$ aus diesen Bilanzgleichungen und erhalten für die zuzuführende Leistung

$$P = -\dot{n}\,(\Delta^\mathrm{M} H_\mathrm{m} - T\,\Delta^\mathrm{M} S_\mathrm{m}) + T\,\dot{S}_\mathrm{irr} = -\dot{n}\,\Delta^\mathrm{M} G_\mathrm{m} + T\,\dot{S}_\mathrm{irr}\ .$$

Nach dem 2. Hauptsatz ist P stets positiv, weil die molare Mischungs-Gibbs-Funktion $\Delta^\mathrm{M} G_\mathrm{m} < 0$ und der Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_\mathrm{irr} \geq 0$ sind. Zur isotherm-isobaren Zerlegung eines Gemisches muß mechanische oder elektrische Leistung oder allgemein ein Exergiestrom zugeführt werden.

Selbst wenn es gelänge, ein Gemisch *reversibel* zu trennen, ist hierzu die Mindestleistung

$$P_\mathrm{rev} = -\dot{n}\,\Delta^\mathrm{M} G_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) > 0\ .$$

aufzuwenden. Bezieht man P_rev auf den Stoffmengenstrom des Gemisches, so erhält man die (molare) *reversible Entmischungsarbeit*

$$W_\mathrm{t,rev}^\mathrm{Entm} := P_\mathrm{rev}/\dot{n} = -\Delta^\mathrm{M} G_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) > 0\ .$$

Sie ist eine Eigenschaft des Gemisches und in der Regel klein, vgl. hierzu Beispiel 5.4 in Abschnitt 5.2.2. Wegen der Irreversibilitäten, die gerade bei der Zerlegung von

Gemischen sehr groß sind, muß jedoch Exergie aufgewendet werden, die ein Vielfaches der Entmischungsarbeit beträgt. Umgekehrt folgt aus der Existenz der reversiblen Entmischungsarbeit, daß beim reversiblen Herstellen eines Gemisches Arbeit (oder Exergie) gewonnen werden könnte. Auf diesen relativ kleinen Exergiegewinn verzichtet man in der Praxis, weil das reversible Mischen und Entmischen Prozesse sind, die man nur unter großem apparativem Aufwand approximieren kann, etwa durch den Einsatz semipermeabler Membrane, worauf wir in Abschnitt 5.1.5 zurückkommen.

5.1.3 Partielle molare Größen

Neben der quantitativen Erfassung des Mischungseffekts beim isotherm-isobaren Mischen ist die Erörterung der Frage wichtig, wie sich eine extensive Zustandsgröße

$$Z = Z(T, p, n_1, n_2, \ldots n_\mathrm{N}) \ ,$$

etwa das Volumen V, bei einer Änderung der Zusammensetzung der Mischphase verhält, die durch die Zugabe der Stoffmenge $\mathrm{d}n_\mathrm{i}$ verursacht wird. Das Differential von Z ist

$$\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,n_i}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,\,n_i}} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{\mathrm{T,\,p,\,n_j \neq n_i}} \mathrm{d}n_\mathrm{i} \ . \tag{5.6}$$

Die hierin auftretende partielle Ableitung von Z nach der Stoffmenge der Komponente i,

$$\overline{Z}_\mathrm{i} := \left(\frac{\partial Z}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{\mathrm{T,\,p,\,n_j \neq n_i}} \ ,$$

bezeichnet man nach G.N. Lewis [5.3] als die *partielle molare Z-Größe der Komponente i*. So ist $\overline{V}_\mathrm{i}$ das partielle molare Volumen der Komponente i, nämlich die partielle Ableitung des Gemischvolumens nach der Stoffmenge n_i bei *festgehaltener Temperatur und festgehaltenem Druck* sowie konstanten Werten der Stoffmengen der anderen Komponenten. $\overline{V}_\mathrm{i}$ gibt an, wie stark sich das Volumen des Gemisches ändert, wenn dem Gemisch eine kleine Menge des Stoffes i isotherm und isobar zugefügt wird.

Alle partiellen molaren Größen sind *intensive* Zustandsgrößen der Mischphase. Sie hängen daher nicht von den Stoffmengen n_i, sondern von den $N+1$ unabhängigen intensiven Zustandsgrößen der Mischphase ab:

$$\overline{Z}_\mathrm{i} := (\partial Z/\partial n_\mathrm{i})_{\mathrm{T,p,n_j \neq n_i}} = \overline{Z}_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) \ .$$

Für die partiellen molaren Zustandsgrößen einer Mischphase gelten zwei nützliche Beziehungen. Die *Homogenitätsrelation*

$$Z(T, p, n_1, n_2, \ldots n_\mathrm{N}) = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i}\, \overline{Z}_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) \tag{5.7}$$

erlaubt es, jede extensive Zustandsgröße des Gemisches aus den partiellen molaren Größen zu berechnen, ohne daß weitere Größen, die einen Mischungseffekt beschreiben, erforderlich sind. Dividiert man Gl.(5.7) durch die Stoffmenge n der Mischphase, so erhält man für ihre molare Z-Größe

$$Z_{\mathrm{m}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\,\overline{Z}_{\mathrm{i}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\})\ .$$

Eine zweite Beziehung verknüpft die Differentiale der $N+2$ intensiven Zustandsgrößen $T, p, \overline{Z}_1$ bis $\overline{Z}_{\mathrm{N}}$:

$$\sum_{i=1}^{N} n_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}\overline{Z}_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,n_i}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,\,n_i}} \mathrm{d}p\ .$$

Sie erlaubt wenigstens grundsätzlich die Berechnung einer dieser Größen als Funktion der $N+1$ anderen unabhängigen intensiven Zustandsgrößen. Nach Division durch n erhält man

$$\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}\overline{Z}_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial Z_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Z_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,\,x_i}} \mathrm{d}p\ , \tag{5.8}$$

eine Beziehung, die als *verallgemeinerte Gleichung von Gibbs-Duhem*[2] bezeichnet wird. Meistens verwendet man sie bei konstanten Werten von T und p. Dann verschwindet die rechte Seite von Gl.(5.8), und es gilt

$$\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}\overline{Z}_{\mathrm{i}} = \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \overline{Z}_{\mathrm{i}}}{\partial x_{\mathrm{j}}}\,\mathrm{d}x_{\mathrm{j}} = 0\ , \quad T = \mathrm{const},\ p = \mathrm{const}\ . \tag{5.9}$$

Zur Herleitung der Gl.(5.7) und (5.8) beachten wir, daß jede extensive Zustandsgröße Z einer Mischphase eine homogene Funktion 1. Grades der Stoffmengen ihrer Komponenten ist. Vergrößert man nämlich jede Stoffmenge n_{i} um den gleichen Faktor λ, so gilt bei festem T und p

$$Z(T,p,\lambda\,n_1,\lambda\,n_2,\ldots\lambda\,n_{\mathrm{N}}) = \lambda\,Z(T,p,n_1,n_2,\ldots n_{\mathrm{N}})\ .$$

Nach einem Satz von L. Euler über homogene Funktionen 1. Grades gilt

$$Z(T,p,n_1,n_2,\ldots n_{\mathrm{N}}) = \sum_{i=1}^{N} n_{\mathrm{i}} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{\mathrm{T,\,p,\,n_j \neq n_i}} = \sum_{i=1}^{N} n_{\mathrm{i}}\,\overline{Z}_{\mathrm{i}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\})\ .$$

[2] Pierre-Maurice-Marie Duhem (1861–1916), französischer Physiker, veröffentlichte 22 Bücher und fast 400 wissenschaftliche Abhandlungen über Kontinuumsmechanik, Thermodynamik und Elektrizitätslehre sowie über Geschichte und Philosophie der Naturwissenschaften. Er versuchte, eine die ganze Physik und Chemie umfassende Kontinuumstheorie auf der Grundlage einer verallgemeinerten Thermodynamik ohne Verwendung molekularer oder atomistischer Anschauungen aufzustellen.

Um Gl.(5.8) herzuleiten, bilden wir das Differential $\mathrm{d}Z$ der extensiven Zustandsgröße Z unter Beachtung der Homogenitätsrelation (5.7) und erhalten

$$\mathrm{d}Z = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i}\,\mathrm{d}\overline{Z}_\mathrm{i} + \sum_{i=1}^{N} \overline{Z}_\mathrm{i}\,\mathrm{d}n_\mathrm{i}\ .$$

Da für $\mathrm{d}Z$ auch Gl.(5.6) gilt, folgt daraus die Gibbs-Duhem-Gleichung (5.8).

Homogenitätsrelation und Gibbs-Duhem-Gleichung verwendet man, um die partiellen molaren Größen $\overline{Z}_\mathrm{i}$ der Komponenten aus der molaren Größe Z_m der Mischphase zu berechnen. Dabei sei bekannt, wie Z_m von den Stoffmengenanteilen x_i abhängt. Wir zeigen die Herleitung der Berechnungsgleichungen für die $\overline{Z}_\mathrm{i}$ am einfachen Beispiel einer binären Mischphase ($N = 2$). Hier hängt Z_m von T, p und dem Stoffmengenanteil x der Komponente 1 ab, und es gilt

$$Z_\mathrm{m}(T,p,x) = x\ \overline{Z}_1(T,p,x) + (1-x)\ \overline{Z}_2(T,p,x) \tag{5.10}$$

mit der Ableitung

$$\left(\frac{\partial Z_\mathrm{m}}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} = x\left(\frac{\partial \overline{Z}_1}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} + (1-x)\left(\frac{\partial \overline{Z}_2}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} + \overline{Z}_1 - \overline{Z}_2\ .$$

Die beiden ersten Terme dieser Gleichung verschwinden nach Gl.(5.9), so daß

$$(\partial Z_\mathrm{m}/\partial x)_{\mathrm{T,\,p}} = \overline{Z}_1 - \overline{Z}_2$$

folgt. Mit Gl.(5.10) stehen nun zwei Gleichungen für die Berechnung von $\overline{Z}_1$ und $\overline{Z}_2$ zur Verfügung, aus denen sich

$$\overline{Z}_1(T,p,x) = Z_\mathrm{m}(T,p,x) + (1-x)\left(\frac{\partial Z_\mathrm{m}}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} \tag{5.11}$$

und

$$\overline{Z}_2(T,p,x) = Z_\mathrm{m}(T,p,x) - x\left(\frac{\partial Z_\mathrm{m}}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} \tag{5.12}$$

ergeben.

Man erhält die beiden partiellen molaren Größen $\overline{Z}_1$ und $\overline{Z}_2$ auch durch eine einfache graphische Konstruktion, die Abb. 5.4 zeigt. Hier ist der Verlauf von Z_m bei konstantem T und p über x dargestellt. Legt man in einem bestimmten Punkt die Tangente an diese Kurve, so schneidet sie auf den Senkrechten $x = 0$ und $x = 1$ die partiellen molaren Größen $\overline{Z}_2$ bzw. $\overline{Z}_1$ ab. Man erkennt aus dieser Konstruktion anschaulich, daß die Grenzgesetze

$$\lim_{x\to 0} \overline{Z}_2(T,p,x) = Z_{02}(T,p) \quad \text{und} \quad \lim_{x\to 1} \overline{Z}_1(T,p,x) = Z_{01}(T,p)$$

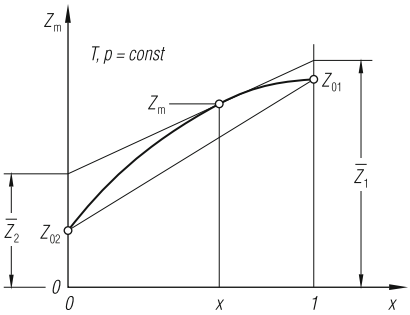


Abb. 5.4. Graphische Bestimmung der partiellen molaren Größen $\overline{Z}_1$ und $\overline{Z}_2$ eines binären Gemisches

oder allgemein

$$\lim_{x_\mathrm{i}\to 1} \overline{Z}_\mathrm{i} = Z_{0\mathrm{i}}(T,p)$$

gelten: Die partielle molare Größe $\overline{Z}_\mathrm{i}$ geht für $x_\mathrm{i} \to 1$ in die entsprechende molare Größe der reinen Komponente i über. Dabei kann

$$\lim_{x_\mathrm{i}\to 1} \frac{\partial \overline{Z}_\mathrm{i}}{\partial x_\mathrm{i}} = \begin{cases} 0 \\ \text{endlich} \end{cases}$$

sein. Für $\overline{V}_\mathrm{i}$, $\overline{H}_\mathrm{i}$ und $\overline{U}_\mathrm{i}$ verschwindet diese Ableitung; jede dieser partiellen molaren Größen mündet mit horizontaler Tangente in ihre zugehörige molare Größe. Für $\overline{S}_\mathrm{i}$ und $\overline{G}_\mathrm{i}$ nimmt die Ableitung einen von Null verschiedenen Wert an. Den Grund für dieses unterschiedliche Verhalten erläutern wir in Abschnitt 5.4.1.

Liegt eine Mischphase aus N Komponenten vor, so erhält man die partiellen molaren Größen aus $Z_\mathrm{m} = Z_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\})$ mittels der Beziehung

$$\overline{Z}_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = Z_\mathrm{m}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) - \sum_{j=1, j\neq i}^{N} x_\mathrm{j} \left(\frac{\partial Z_\mathrm{m}}{\partial x_\mathrm{j}}\right)_{\mathrm{T,\,p},\, x_\mathrm{k}\neq x_\mathrm{j}} , \qquad (5.13)$$

$$i = 1, 2, \ldots N \, .$$

Ihre Herleitung findet man z.B. bei K. Stephan in [5.4].

Beispiel 5.2. F. Harms-Watzenberg [5.5] hat die Dichte von flüssigen Ammoniak-Wasser-Gemischen in weiten Temperatur- und Druckbereichen gemessen. Seine Ergebnisse für $T = 393{,}15$ K und $p = 29{,}726$ MPa sind in den beiden ersten Spalten der Tabelle 5.1 wiedergegeben. Man berechne das molare Mischungsvolumen $\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m}$ und die partiellen molaren Volumina $\overline{V}_1$ des Ammoniaks und $\overline{V}_2$ des Wassers.

Das molare Mischungsvolumen des Gemisches aus Ammoniak (1) und Wasser (2) ist

$$\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}(T,p,x) - x_1\, V_{01}(T,p) - x_2\, V_{02}(T,p) \, . \qquad (5.14)$$

Tabelle 5.1. Dichte ϱ, molares Volumen V_m, molares Mischungsvolumen $\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m}$ des Gemisches aus Wasser und Ammoniak bei $T = 393{,}15$ K und $p = 29{,}726$ MPa als Funktionen des Stoffmengenanteils x_1 von Ammoniak

x_1	ϱ kg/m^3	V_m cm^3/mol	$\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m}$ cm^3/mol	$\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m}$ nach (5.15) cm^3/mol
0,0000	957,26	18,820	0	0
0,0980	912,75	19,362	−0,799	−0,811
0,3019	829,50	21,360	−2,423	−2,358
0,5032	741,36	23,632	−3,459	−3,479
0,6993	648,38	26,723	−3,591	−3,634
0,9010	540,25	31,704	−1,926	−1,916
1,0000	483,04	35,257	0	0

Das molare Volumen V_m des Gemisches erhält man aus den gemessenen Werten der Dichte ϱ zu

$$V_\mathrm{m} = v\,M = \frac{M}{\varrho} = \frac{1}{\varrho}\,(x_1 M_1 + x_2 M_2)$$

mit den molaren Massen $M_1 = 17{,}0305$ kg/kmol von Ammoniak und $M_2 = 18{,}0153$ kg/kmol von Wasser. Die so berechneten Werte von V_m sowie $V_{01} = V_\mathrm{m}(x_1 = 1)$ und $V_{02} = V_\mathrm{m}(x_1 = 0)$ enthält die dritte Spalte von Tabelle 5.1. Die vierte Spalte zeigt die nach Gl.(5.14) berechneten molaren Mischungsvolumina. Sie sind negativ und im Betrag relativ groß (bis zu $-15\,\%$ von V_m).

Zur Berechnung der partiellen molaren Volumina $\overline{V}_1$ und $\overline{V}_2$ empfiehlt es sich, die Abhängigkeit des molaren Volumens von der Zusammensetzung durch eine Funktion $V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}(x_1)$ explizit auszudrücken. Dazu sucht man einen geeigneten Ansatz für das molare Mischungsvolumen in der Form

$$\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m} = x_1 x_2\,(A + B\,x_1 + C\,x_1^2 + \dots)\,. \tag{5.15}$$

Er berücksichtigt, daß $\Delta^\mathrm{M} V_\mathrm{m}$ für $x_1 = 0$ und $x_2 = 0$ verschwindet. Wie die Anpassung an die Meßwerte zeigt, sind in der runden Klammer drei Terme notwendig, aber auch ausreichend. Die drei Koeffizienten haben die Werte $A = -8{,}4792$ cm^3/mol, $B = -6{,}2171$ cm^3/mol und $C = -9{,}1119$ cm^3/mol. Die letzte Spalte von Tabelle 5.1 enthält die mit diesen Koeffizienten berechneten Werte des Mischungsvolumens.

Damit lassen sich die beiden partiellen molaren Volumina nach den Gl.(5.11) und (5.12) aus dem molaren Volumen ($x = x_1$)

$$V_\mathrm{m} = x\,V_{01} + (1-x)\,V_{02} + x\,(1-x)\,(A + B\,x + C\,x^2)$$

berechnen. Nach Bilden der Ableitung $(\partial V_\mathrm{m}/\partial x)_{\mathrm{T,p}}$ und Ordnen der Terme ergibt sich

$$\overline{V}_1 = V_{01} + (1-x)^2 (A + 2\,B\,x + 3\,C\,x^2)$$

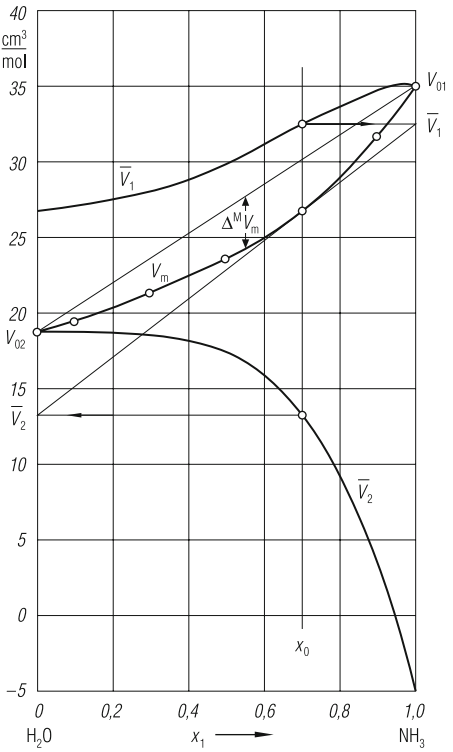


Abb. 5.5. Molares Volumen V_m, partielle molare Volumina $\overline{V}_1$ und $\overline{V}_2$ für flüssige Ammoniak-Wasser-Gemische bei $t = 120\,^\circ\mathrm{C}$ und $p = 29{,}7$ MPa. Kreise: Meßwerte nach [5.5]

und

$$\overline{V}_2 = V_{02} + x^2[A - B + 2\,(B - C)\,x + 3\,C\,x^2]\,.$$

Wie diese Gleichungen zeigen, mündet $\overline{V}_1$ bei $x = 1$ mit *horizontaler* Tangente in seinen Grenzwert V_{01}, das molare Volumen des reinen Ammoniaks; gleiches gilt für $\overline{V}_2$ bei $x = 0$ ($x_2 = 1$).

Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf von $\overline{V}_1$ und $\overline{V}_2$. Da $\overline{V}_1 > \overline{V}_2$ ist, bewirkt die Zugabe einer kleinen Stoffmenge von Ammoniak eine größere Volumenzunahme des Gemisches als die Zugabe einer gleich großen Stoffmenge Wasser. Für $x > 0{,}94$ wird $\overline{V}_2$ negativ. In diesem Bereich nimmt das Volumen des Gemisches ab, wenn man eine kleine Stoffmenge Wasser zugibt. In Abb. 5.5 sind auch der Verlauf von V_m und die graphische Konstruktion von $\overline{V}_1$ und $\overline{V}_2$ für $x = x_0 = 0{,}70$ dargestellt.

5.1.4 Die Gibbs-Funktion einer Mischphase

In der Thermodynamik der Mischphasen verwendet man in der Regel die Temperatur T, den Druck p und die Stoffmengen n_i der Komponenten als unabhängige Zustandsgrößen. Dabei wählt man Druck und Temperatur nicht nur, weil sie sich genau und relativ einfach messen lassen; diese Größen bestimmen auch die Einstellung von Gleichgewichten, vor allem das Gleichge-

wicht zwischen zwei Phasen. Wie wir in Abschnitt 3.2.4 fanden, ist die Gibbs-Funktion G charakteristische Funktion für das Variablenpaar T und p. Aus ihr lassen sich alle thermodynamischen Eigenschaften eines reinen Stoffes als Funktionen von T und p berechnen. Wir erweitern dies auf Mischphasen und betrachten die Gibbs-Funktion

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \ldots n_\mathrm{N})$$

als charakteristische Funktion einer Mischphase aus N Komponenten. Ihr Differential ergibt sich zu

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,n_i}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,\,n_i}} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{\mathrm{T,\,p,\,n_j}} \mathrm{d}n_\mathrm{i} \ ,$$

wobei der Index n_j an den Summentermen bedeutet, daß bei der Bildung der partiellen Ableitungen alle Stoffmengen mit Ausnahme von n_i konstant gehalten werden.

Welche Bedeutung haben nun die in dieser Gleichung auftretenden partiellen Ableitungen? Ein homogenes System, dessen Stoffmengen sich nicht ändern können (alle $\mathrm{d}n_\mathrm{i} = 0$), verhält sich wie eine Phase, die aus nur einem Stoff besteht. Hierfür gilt aber nach Abschnitt 3.2.4

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \ .$$

Somit erhalten wir für die beiden ersten Ableitungen

$$(\partial G/\partial T)_{\mathrm{p,n_i}} = -S \quad \text{und} \quad (\partial G/\partial p)_{\mathrm{T,n_i}} = V \ .$$

Die Ableitungen der Gibbs-Funktion nach den Stoffmengen der Komponenten sind die partiellen molaren Gibbs-Funktionen $\overline{G}_\mathrm{i}$. J.W. Gibbs, der 1875 diese Größen als erster eingeführt hatte, gab ihnen einen besonderen Namen[3]. Man nennt $\overline{G}_\mathrm{i}$ das *chemische Potential der Komponente i* in der Mischphase und bezeichnet es mit μ_i:

$$\mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) := \overline{G}_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{\mathrm{T,\,p,\,n_j}} \ . \tag{5.16}$$

Dabei ist zu beachten: Die chemischen Potentiale sind als partielle molare Zustandsgrößen *intensive* Zustandsgrößen und hängen von T, p und den $N-1$ Stoffmengenanteilen x_1 bis $x_{\mathrm{N}-1}$ ab.

Mit den chemischen Potentialen der Komponenten läßt sich das Differential der Gibbs-Funktion einer Mischphase in der Form

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \mu_\mathrm{i}\,\mathrm{d}n_\mathrm{i} \tag{5.17}$$

[3] J.W. Gibbs [5.6] definierte das chemische Potential ursprünglich durch die partielle Ableitung nach der *Masse* m_i: $\mu_\mathrm{i} := (\partial G/\partial m_\mathrm{i})_{\mathrm{T,p,m_j}}$ und bezeichnete es als Potential der Komponente i.

schreiben. Diese Beziehung wird *Gibbssche Hauptgleichung* genannt. Da die chemischen Potentiale partielle molare Zustandsgrößen sind, erhalten wir aus der Homogenitätsrelation (5.7)

$$G(T, p, n_1, n_2, \ldots n_\mathrm{N}) = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i}\, \mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})\ . \tag{5.18}$$

Für die molare Gibbs-Funktion der Mischphase gilt entsprechend

$$G_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, \mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})\ . \tag{5.19}$$

Kennt man die chemischen Potentiale μ_i der Komponenten, so ist die Gibbs-Funktion der Mischphase nach diesen Gleichungen leicht berechenbar. Ist umgekehrt $G_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$ bekannt, so erhält man die chemischen Potentiale aus Gl.(5.13), in der Z_m durch G_m und die $\overline{Z}_\mathrm{i}$ durch μ_i zu ersetzen sind.

Da G_m charakteristische Funktion der Mischphase ist, lassen sich deren sämtliche Eigenschaften aus G_m und ihren Ableitungen bzw. aus den chemischen Potentialen und ihren Ableitungen berechnen. Man erhält das molare Volumen

$$V_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = \left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,\,x_i}} = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i} \left(\frac{\partial \mu_\mathrm{i}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,\,x_i}} = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, \overline{V}_\mathrm{i} \tag{5.20}$$

und die molare Entropie

$$S_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = -\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}} = -\sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i} \left(\frac{\partial \mu_\mathrm{i}}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}} = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, \overline{S}_\mathrm{i} \tag{5.21}$$

der Mischphase. Aus

$$H_\mathrm{m} = G_\mathrm{m} + T\, S_\mathrm{m} = G_\mathrm{m} - T\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}} = -T^2 \left(\frac{\partial (G_\mathrm{m}/T)}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}}\ ,$$

der sogenannten *Gleichung von Gibbs-Helmholtz*, ergibt sich die molare Enthalpie zu

$$\begin{aligned} H_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) &= -T^2 \left(\frac{\partial (G_\mathrm{m}/T)}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}} = -T^2 \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i} \left(\frac{\partial (\mu_\mathrm{i}/T)}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,\,x_i}} \\ &= \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, \overline{H}_\mathrm{i}\ . \end{aligned} \tag{5.22}$$

Aus diesen Gleichungen liest man die folgenden Beziehungen zwischen partiellen molaren Größen ab:

$$\overline{V}_\mathrm{i} = (\partial \mu_\mathrm{i}/\partial p)_{\mathrm{T,x_i}}, \quad \overline{S}_\mathrm{i} = -(\partial \mu_\mathrm{i}/\partial T)_{\mathrm{p,x_i}} \tag{5.23}$$

und

$$\overline{H}_{\mathrm{i}} = -T^2 \left(\frac{\partial(\mu_{\mathrm{i}}/T)}{\partial T} \right)_{\mathrm{p,\,x_i}} . \tag{5.24}$$

Sie dienen vor allem zur Bestimmung der Temperatur- und Druckabhängigkeit des chemischen Potentials aus $\overline{H}_{\mathrm{i}}$ und $\overline{V}_{\mathrm{i}}$, weil diese partiellen molaren Größen aus der thermischen bzw. kalorischen Zustandsgleichung der Mischphase berechenbar sind.

Das als partielle molare Gibbs-Funktion definierte chemische Potential μ_{i} läßt sich auch aus anderen charakteristischen Funktionen der Mischphase berechnen. Dazu führen wir in das Differential der Helmholtz-Funktion $F = G - p\,V$, nämlich

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}G - p\,\mathrm{d}V - V\,\mathrm{d}p\ ,$$

das Differential $\mathrm{d}G$ nach der Gibbsschen Hauptgleichung (5.17) ein und erhalten

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{N} \mu_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}\ . \tag{5.25}$$

In ähnlicher Weise ergeben sich

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \mu_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}$$

und

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{N} \mu_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}\ .$$

Wie man aus diesen Gleichungen abliest, erhält man das durch Gl.(5.16) *definierte* chemische Potential der Komponente i auch durch die Ableitungen

$$\mu_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right)_{\mathrm{T,\,V,\,n_j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right)_{\mathrm{S,\,p,\,n_j}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right)_{\mathrm{S,\,V,\,n_j}} .$$

Die charakteristischen Funktionen werden dabei nach der Stoffmenge n_{i} partiell abgeleitet, wobei jeweils ihre zugehörigen unabhängigen Variablen konstant gehalten werden.

5.1.5 Chemische Potentiale. Membrangleichgewicht

Das im letzten Abschnitt eingeführte chemische Potential μ_{i} der Komponente i hat in der Thermodynamik der Mischphasen eine große Bedeutung, weil es den Stofftransport zwischen verschiedenen Phasen regelt. Wie die Temperatur T das Potential für den Wärmetransport und die Einstellung des thermischen Gleichgewichts ist, so sind Unterschiede des chemischen Potentials die treibende Kraft des Stofftransports und maßgebend für die Einstellung des stofflichen Gleichgewichts.

Um dies zu erläutern, betrachten wir zwei Mischphasen α und β, die beide die Komponente i enthalten, Abb. 5.6. Sie sind durch eine starre, aber diatherme Wand getrennt, so daß sich zwischen α und β das thermische Gleichgewicht mit $T^\alpha = T^\beta = T$ einstellt. Die trennende Wand soll noch eine weitere Eigenschaft haben: Sie ist nur für die Komponente i durchlässig, unterbindet aber den Übergang aller anderen Komponenten. Eine solche Wand wird *semipermeable Wand* oder semipermeable Membran genannt. Sie stellt eine sehr weitgehende Idealisierung dar, deren Verwirklichung man sich weit schwerer vorstellen kann als etwa die einer adiabaten Wand. In den letzten Jahren hat man jedoch Membrane herstellen können, die eine beachtliche Selektivität besitzen, d.h. eine bestimmte gasförmige oder flüssige Komponente erheblich leichter durchlassen als andere Gase oder Flüssigkeiten. Damit lassen sich technisch wichtige Verfahren der Stofftrennung (Hyperfiltration und Umkehrosmose) z.B. zur Entsalzung von Meerwasser ausführen, vgl. [5.7], [5.8]. Wir setzen im folgenden die Existenz semipermeabler Wände, die allein *eine* Komponente durchlassen, als möglich voraus.

Die beiden Mischphasen von Abb. 5.6 haben dieselbe Temperatur T und jeweils feste Volumina V^α bzw. V^β. Bei Vorgabe dieser Bedingungen ist die Helmholtz-Funktion $F = U - TS$ die charakteristische Funktion des Zweiphasensystems. Ihr Differential ist durch Gl.(5.25) gegeben. Das Differential der Helmholtz-Funktion F_{ges} des aus den beiden Mischphasen bestehenden Gesamtsystems wird dann

$$\mathrm{d}F_{\text{ges}} = \mathrm{d}F^\alpha + \mathrm{d}F^\beta = \mu_{\mathrm{i}}^\alpha \mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\alpha + \mu_{\mathrm{i}}^\beta \mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\beta \ ,$$

weil T, V^α, V^β und alle anderen Stoffmengen n_{j}^α und n_{j}^β $(j \neq i)$ konstant sind. Die Stoffmenge $n_{\mathrm{i}} = n_{\mathrm{i}}^\alpha + n_{\mathrm{i}}^\beta$ der in den beiden Mischphasen *insgesamt* vorhandenen Komponente i ist konstant; daher gilt $\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\beta = -\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\alpha$, und wir erhalten

$$\mathrm{d}F_{\text{ges}} = \left(\mu_{\mathrm{i}}^\alpha - \mu_{\mathrm{i}}^\beta\right) \mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\alpha \leq 0 \ , \tag{5.26}$$

weil die Helmholtz-Funktion bei fester Temperatur und konstantem Volumen nur abnehmen kann, bis sie im Gleichgewicht ein Minimum annimmt.

Gleichung (5.26) zeigt, wie das chemische Potential den Stofftransport einer Komponente in einem isothermen System regelt. Ist $\mu_{\mathrm{i}}^\alpha > \mu_{\mathrm{i}}^\beta$, muß $\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\alpha < 0$ sein: Die Komponente i geht von der α-Phase durch die semipermeable Wand in die β-Phase über. Ist dagegen $\mu_{\mathrm{i}}^\beta > \mu_{\mathrm{i}}^\alpha$, so muß $\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^\alpha > 0$ sein: Die Komponente i geht von der β-Phase durch die semipermeable Wand in

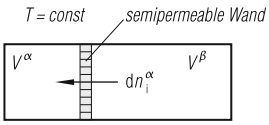


Abb. 5.6. Isothermes Membrangleichgewicht zwischen zwei Mischphasen α und β, die durch eine nur für die Komponente i durchlässige Wand getrennt sind

die α-Phase über. In beiden Fällen wandert die Komponente i von der Phase mit dem höheren chemischen Potential μ_i zur Phase mit dem niedrigeren μ_i. Der Stofftransport durch die semipermeable Wand von Abb. 5.6 kommt zum Erliegen, wenn die chemischen Potentiale zu beiden Seiten der Wand gleich groß sind:

$$\mu_\mathrm{i}^\alpha(T, p^\alpha, \{x_\mathrm{i}^\alpha\}) = \mu_\mathrm{i}^\beta(T, p^\beta, \{x_\mathrm{i}^\beta\}) \; .$$

Dies ist der Zustand des stofflichen Gleichgewichts; er wird als *Membrangleichgewicht* bezeichnet. Da die semipermeable Wand als starr angenommen wurde, sind die Drücke der Phasen zu beiden Seiten der Wand auch im Gleichgewicht verschieden: $p^\alpha \neq p^\beta$.

Ein *stabiler* Gleichgewichtszustand stellt sich nur dann ein, wenn das chemische Potential μ_i bei einer Vergrößerung der Stoffmenge n_i zunimmt und bei einer Verringerung von n_i abnimmt. Beim Übergang einer Stoffmenge $\mathrm{d}n_\mathrm{i}$ von der Phase mit dem höheren chemischen Potential zur Phase mit dem kleineren μ_i gleichen sich dann die chemischen Potentiale μ_i^α und μ_i^β dadurch an, daß das größere chemische Potential abnimmt und das kleinere zunimmt, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Es muß also stets $(\partial\mu_\mathrm{i}/\partial n_\mathrm{i})_{\mathrm{T,p,n_j}} > 0$ gelten. Wäre diese Bedingung verletzt, könnte sich das stoffliche Gleichgewicht bei einer kleinen Störung nicht wieder einstellen, es wäre kein stabiles Gleichgewicht.

Wir behandeln nun einen Sonderfall des Membrangleichgewichts, vgl. Abb. 5.7: Eine Mischphase ist durch die semipermeable Membran von einer Phase getrennt, die aus dem *reinen Stoff i* besteht. Beide Phasen sollen die gleiche Temperatur T haben; sie stehen aber unter verschiedenen Drücken p und p_i^*, wobei p_i^* den Druck des reinen Stoffes i im Membrangleichgewicht mit der Mischphase bezeichnet. In diesem Zustand sind das chemische Potential $\mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$ der Komponente i des Gemisches und das chemische Potential $\mu_{0\mathrm{i}}(T, p_\mathrm{i}^*)$ des reinen Stoffes i gleich groß. Für den reinen Stoff i folgt aus Gl.(5.18) $G = n_\mathrm{i}\,\mu_{0\mathrm{i}}$. Das chemische Potential eines reinen Stoffes stimmt mit seiner molaren Gibbs-Funktion $G/n_\mathrm{i} = G_{0\mathrm{i}}(T, p)$ überein:

$$\mu_{0\mathrm{i}}(T, p) \equiv G_{0\mathrm{i}}(T, p) \; .$$

Um dies hervorzuheben, werden wir im folgenden stets $G_{0\mathrm{i}}$ statt $\mu_{0\mathrm{i}}$ schreiben.

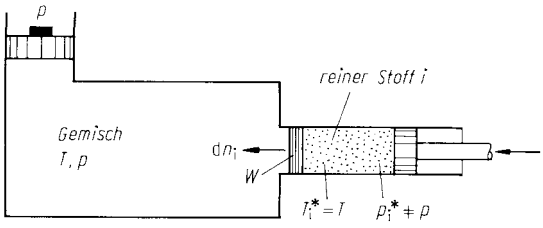


Abb. 5.7. Membrangleichgewicht zwischen einer Mischphase und dem reinen Stoff i

Die Bedingung für das Membrangleichgewicht zwischen einer Mischphase und dem reinen Stoff i lautet damit

$$\mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = G_{0\mathrm{i}}(T, p_\mathrm{i}^*) \ .$$

Sie bietet die Möglichkeit, das chemische Potential μ_i durch Messen der Drücke p und p_i^* im Membrangleichgewicht zu bestimmen. Dabei ist der Druck p_i^* der reinen Phase stets kleiner als der Druck p der Mischphase. Die Differenz $p_\mathrm{os} := p - p_\mathrm{i}^*$ wird *osmotischer Druck* genannt, sofern es sich um das Membrangleichgewicht zwischen einer flüssigen Mischphase (Lösung) und einer reinen Flüssigkeit handelt.

Mischungsprozesse sind irreversibel, und Entmischungsprozesse können als Umkehrung irreversibler Prozesse niemals von selbst ablaufen. Mit Hilfe einer semipermeablen Membran ist es aber grundsätzlich möglich, einem Gemisch eine Komponente *reversibel* zuzufügen oder zu entziehen. Will man die Komponente i dem Gemisch nahezu reversibel zufügen, so darf der Druck des reinen Stoffes i nur ein wenig größer als der Druck p_i^* im Membrangleichgewicht sein. Ist dagegen der Druck des reinen Stoffes ein wenig kleiner als p_i^*, so gelangt die Komponente i nahezu reversibel aus dem Gemisch durch die Membran. Die gleiche Wirkung hat eine geringe Erhöhung des Drucks auf der Gemisch-Seite der semipermeablen Membran über den Druck des Gemisches im Membrangleichgewicht.

Als partielle molare Zustandsgrößen sind die chemischen Potentiale nicht unabhängig voneinander: Ein chemisches Potential kann aus den chemischen Potentialen der anderen Komponenten berechnet werden. Setzt man in der verallgemeinerten Gleichung von Gibbs-Duhem, Gl.(5.8), $Z = G$ und $\overline{Z}_\mathrm{i} = \mu_\mathrm{i}$, so erhält man die Beziehung

$$\sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\,\mathrm{d}\mu_\mathrm{i} = -S_\mathrm{m}\,\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}\,\mathrm{d}p \ ,$$

die als *Gleichung von Gibbs-Duhem* bezeichnet wird. Man verwendet sie häufig bei konstanten Werten von T und p als Beziehung zwischen den chemischen Potentialen der Komponenten:

$$\sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\,\mathrm{d}\mu_\mathrm{i} = 0, \quad T = \mathrm{const},\ p = \mathrm{const} \ . \tag{5.27}$$

Für ein binäres Gemisch liefert Gl.(5.27) mit $x_1 = x$ und $x_2 = 1 - x$ die Differentialgleichung

$$x\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} + (1-x)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}} = 0, \quad T = \mathrm{const},\ p = \mathrm{const} \ .$$

Kennt man die Abhängigkeit des chemischen Potentials der einen Komponente vom Stoffmengenanteil x, läßt sich das chemische Potential der anderen Komponente

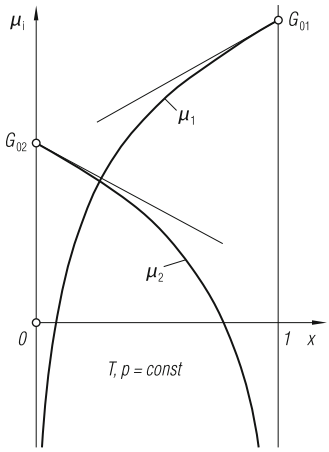


Abb. 5.8. Verlauf der chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 eines Zweistoffgemisches (schematisch)

berechnen. Die Integration von

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x} = -\frac{x}{1-x}\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$$

zwischen $x = 0$ und x ergibt

$$\mu_2(T,p,x) - \mu_2(T,p,x=0) = \int_0^x \frac{\partial \mu_2}{\partial x}\,\mathrm{d}x = -\int_0^x \frac{x}{1-x}\,\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\,\mathrm{d}x\,.$$

Da für $x = 0$ die *reine* Komponente 2 vorliegt, gilt $\mu_2(T,p,x=0) = G_{02}(T,p)$, und wir erhalten

$$\mu_2(T,p,x) = G_{02}(T,p) - \int_0^x \frac{x}{1-x}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}}\mathrm{d}x\,. \tag{5.28}$$

In der gleichen Weise ergibt sich

$$\mu_1(T,p,x) = G_{01}(T,p) - \int_1^x \frac{1-x}{x}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{\mathrm{T,\,p}}\mathrm{d}x\,. \tag{5.29}$$

Das chemische Potential μ_i gehört zu jenen partiellen molaren Größen, die für $x_\mathrm{i} \to 1$ in den Grenzwert $\mu_{01} = G_{0\mathrm{i}}$ mit einer Tangente einmünden, die nicht horizontal verläuft: $(\partial\mu_\mathrm{i}/\partial x_\mathrm{i})_{\mathrm{x_i}=1} \neq 0$, vgl. Abb. 5.8. Daher geht der Integrand in Gl.(5.28) mit $x \to 1$ wie $(1-x)^{-1}$ gegen unendlich, und das chemische Potential μ_2 strebt wie $\ln(1-x)$ gegen $-\infty$. Für $x \to 0$ gehen dagegen der Integrand in Gl.(5.29) wie $1/x$ gegen unendlich und das chemische Potential μ_1 wie $\ln x$ gegen $-\infty$. Die chemischen Potentiale zeigen somit an der Rändern des Stoffmengenintervalls (0,1) ein besonders ausgeprägtes Verhalten, das in Abb. 5.8 schematisch dargestellt ist.

Beispiel 5.3. Um Trinkwasser, nämlich annähernd reines Wasser, aus Meerwasser zu gewinnen, kann man das Stofftrennverfahren der *Umkehrosmose* anwenden: Meerwasser wird durch eine (semipermeable) Membran gepreßt, die (im Idealfall)

nur für reines Wasser durchlässig ist. Dabei muß der Druck des Meerwassers den Druck p_0 des Trinkwassers auf der anderen Seite der Membran mindestens um den osmotischen Druck p_{os} übersteigen. – Man berechne den osmotischen Druck von Meerwasser.

Im Membrangleichgewicht oder osmotischen Gleichgewicht ist der Druck des Meerwassers $p = p_0 + p_{\mathrm{os}}$, und es gilt für das chemische Potential μ_{W} des Wassers in der Salzlösung (im Meerwasser) die Bedingung

$$\mu_{\mathrm{W}}(T, p, \sigma) = G_{0\mathrm{W}}(T, p_0) \; . \tag{5.30}$$

Dabei ist $G_{0\mathrm{W}}(T, p_0)$ die molare Gibbs-Funktion des reinen Wassers. Die *Salinität* σ des Meerwassers stimmt in guter Näherung mit dem Massenanteil aller im Meerwasser gelösten Salze überein; wegen der genauen Definition von σ vgl. man [5.9]. Die Meere haben unterschiedliche Salinitäten zwischen 7 g/kg (Ostsee) und 43 g/kg (Rotes Meer). Das sogenannte Standard-Seewasser hat die Salinität $\sigma = 34{,}449$ g/kg $= 0{,}034449$.

Das chemische Potential des Wassers hängt nach

$$\mu_{\mathrm{W}}(T, p, \sigma) = G_{0\mathrm{W}}(T, p) + R_{\mathrm{m}} T \, \ln(1 - A\,\sigma)$$

von der Salinität ab, wobei $A = 0{,}537$ eine empirische Konstante ist [5.9]. Mit steigender Salinität nimmt μ_{W} ab. Aus der Gleichgewichtsbedingung (5.30) folgt

$$G_{0\mathrm{W}}(T, p) - G_{0\mathrm{W}}(T, p_0) = -R_{\mathrm{m}} T \, \ln(1 - A\,\sigma) = R_{\mathrm{m}} T \left[A\,\sigma + \frac{1}{2}(A\,\sigma)^2 + \ldots \right] \; .$$

Im osmotischen Gleichgewicht wird die durch die Salinität hervorgerufene Abnahme von μ_{W} durch die Druckerhöhung des Meerwassers um den osmotischen Druck ausgeglichen. Für die Druckabhängigkeit von $G_{0\mathrm{W}}$ gilt nach Tabelle 3.2

$$G_{0\mathrm{W}}(T, p) - G_{0\mathrm{W}}(T, p_0) = \int_{p_0}^{p} V_{0\mathrm{W}}(T, p) \, \mathrm{d}p = V_{0\mathrm{W}}(T) \, (p - p_0) = V_{0\mathrm{W}}(T) \, p_{\mathrm{os}} \; ,$$

wenn wir die geringe Druckabhängigkeit des molaren Volumens von Wasser vernachlässigen.

Damit erhalten wir für den osmotischen Druck von Meerwasser

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{os}} &= -\frac{R_{\mathrm{m}} T}{V_{0\mathrm{W}}(T)} \, \ln(1 - A\,\sigma) = -\frac{R_{\mathrm{W}} T}{v_{\mathrm{W}}(T)} \, \ln(1 - A\,\sigma) \\ &= \frac{R_{\mathrm{W}}\, T}{v_{\mathrm{W}}(T)} \left[A\,\sigma + \frac{1}{2}\,(A\,\sigma)^2 + \ldots \right] \end{aligned}$$

mit R_{W} als Gaskonstante des reinen Wassers und v_{W} als seinem spezifischen Volumen. Der osmotische Druck steigt etwas stärker als linear mit wachsender Salinität. Für Standard-Seewasser bei 15 °C ergibt sich

$$p_{\mathrm{os}} = -\frac{0{,}4615\,(\mathrm{kJ/kg\,K})\;288{,}15\,\mathrm{K}}{0{,}001001\,\mathrm{m^3/kg}} \, \ln(1 - 0{,}537 \cdot 0{,}03445) = 2{,}481\,\mathrm{MPa} \; .$$

In der Praxis müssen drei- bis viermal so große Drücke angewendet werden, wodurch sich der hier nicht berechnete Arbeitsaufwand für das Pressen des Wassers durch die Membran erheblich vergrößert [5.10]. Da es keine allein für Wasser durchlässige Membran gibt, enthält das durch Umkehrosmose gewonnene Wasser noch Salze in geringer Menge.

5.1.6 Phasengleichgewichte

Zu den wichtigsten Aufgaben der Mischphasenthermodynamik gehört die Berechnung vom Gleichgewichten zwischen zwei oder mehreren Mischphasen. In den verfahrenstechnischen Anwendungen ist das Gleichgewicht zwischen einem flüssigen Gemisch und dem daraus entstehenden Dampf von besonderer Bedeutung, etwa für die Auslegung von Apparaten zur Destillation und Rektifikation. Um die Bedingungen für das Zweiphasen-Gleichgewicht zu erhalten, betrachten wir das in Abb. 5.9 dargestellte System aus der Phase α, beispielsweise einer Flüssigphase, und der Phase β, einer Gas- oder Dampfphase. Das heterogene System steht unter einem vorgegebenen Druck p, den der belastete und bewegliche Kolben ausübt; es wird durch Thermostatisierung auf einer bestimmten Temperatur T gehalten. Anders als bei dem im letzten Abschnitt behandelten Membrangleichgewicht hat die Grenze zwischen den beiden Phasen die folgenden Eigenschaften:

1. Sie ist diatherm; folglich haben im Gleichgewicht beide Phasen die gleiche Temperatur: $T^\alpha = T^\beta = T$.
2. Sie ist frei verschieblich; daher haben im Gleichgewicht beide Phasen den gleichen Druck: $p^\alpha = p^\beta = p$.
3. Sie ist stoffdurchlässig für alle Komponenten.

Die Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht zwischen den beiden Mischphasen leiten wir nun aus der Forderung her, daß die Gibbs-Funktion des aus den beiden Phasen bestehenden Gesamtsystems ein Minimum annimmt. Außer den gegebenen Werten von T und p sind als Nebenbedingungen die Konstanz der Stoffmengen n_i der Komponenten vorgeschrieben. Jede der Stoffmengen n_i verteilt sich im Gleichgewicht in ganz bestimmter Weise auf die beiden Phasen, wobei für jede Komponente die Gleichungen

$$n_\mathrm{i} = n_\mathrm{i}^\alpha + n_\mathrm{i}^\beta = \mathrm{const}, \quad i = 1, 2, \ldots N \ ,$$

oder

$$\mathrm{d}n_\mathrm{i}^\alpha + \mathrm{d}n_\mathrm{i}^\beta = 0, \quad i = 1, 2, \ldots N, \tag{5.31}$$

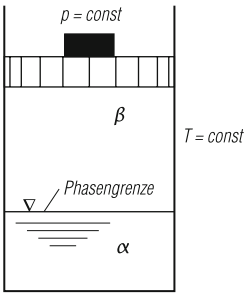


Abb. 5.9. Zweiphasensystem aus Flüssigphase α und Gasphase β

gelten. Das Minimum der Gibbs-Funktion des Gesamtsystems wird durch die notwendige Bedingung

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}G^{\alpha} + \mathrm{d}G^{\beta} = 0$$

bestimmt. Nach der Gibbsschen Hauptgleichung ist das Differential der Gibbs-Funktion der α-Phase

$$\mathrm{d}G^{\alpha} = -S^{\alpha}\mathrm{d}T + V^{\alpha}\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \mu_{\mathrm{i}}^{\alpha}\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^{\alpha} \ .$$

Eine dem entsprechende Gleichung gilt für $\mathrm{d}G^{\beta}$. Mit $\mathrm{d}T = 0$ und $\mathrm{d}p = 0$ und unter Berücksichtigung von Gl.(5.31) erhalten wir

$$\mathrm{d}G = \sum_{i=1}^{N} (\mu_{\mathrm{i}}^{\alpha} - \mu_{\mathrm{i}}^{\beta})\, \mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^{\alpha} = 0 \ .$$

Da die $\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}^{\alpha}$ Differentiale unabhängiger Variablen sind, muß jedes Glied dieser Summe einzeln gleich null sein. Wir erhalten damit als Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht zwischen zwei Mischphasen

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{i}}^{\beta}, \quad i = 1, 2, \ldots N \ .$$

Somit gilt:

> Gleichgewicht zwischen zwei Mischphasen besteht dann, wenn ihre Temperaturen und Drücke gleich sind und für jede Komponente die chemischen Potentiale in den beiden Phasen übereinstimmen.

Die Verallgemeinerung der Gleichgewichtsbedingungen auf eine Zahl $\varphi > 2$ von Mischphasen, die untereinander im Gleichgewicht stehen, ist unmittelbar naheliegend:

> Gleichgewicht zwischen φ Mischphasen besteht dann, wenn alle Phasen die gleiche Temperatur und den gleichen Druck haben und wenn für jede Komponente die chemischen Potentiale in allen Phasen übereinstimmen:
>
> $$\mu_{\mathrm{i}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{i}}^{\beta} = \ldots = \mu_{\mathrm{i}}^{\varphi}, \quad i = 1, 2, \ldots N \ .$$

Aus diesen Gleichgewichtsbedingungen läßt sich die Gibbssche *Phasenregel* herleiten. Sie beantwortet die Frage: Wie viele frei wählbare, unabhängige intensive Zustandsgrößen hat ein System aus N Komponenten, das φ Mischphasen bildet? Man nennt diese intensiven Zustandsgrößen auch die *Freiheitsgrade* des Systems, weil sie frei vorgebbar sind. Sie *müssen* vorgegeben werden, wenn man den Zustand des Mehrphasensystems festlegen und berechnen will.

Jede der Phasen hat für sich genommen $N+1$ Freiheitsgrade, nämlich die intensiven Zustandsgrößen T, p, x_1, x_2, ... $x_{\mathrm{N}-1}$. Lägen die φ Phasen getrennt voneinander vor, so hätten sie zusammen $\varphi(N+1)$ Freiheitsgrade. Die Bedingungen des Phasengleichgewichts verringern diese Zahl. Zwischen den φ Phasen bestehen jeweils $(\varphi-1)$ Gleichheiten von $(N+2)$ Zustandsgrößen, nämlich von T, p und den N chemischen Potentialen. Dies ergibt $(\varphi-1)(N+2)$ Bedingungen, welche die Zahl der Freiheitsgrade der getrennten Phasen verringern:

$$\varphi\,(N+1)-(\varphi-1)(N+2)=N+2-\varphi\,.$$

Bezeichnen wir nun mit f die Anzahl der Freiheitsgrade, so lautet die auf J.W. Gibbs [5.6] zurückgehende Phasenregel

$$f=N+2-\varphi\,.$$

Sie gilt in dieser Form für Phasen, in denen keine chemischen Reaktionen auftreten. Außerdem wird der freie Austausch von Energie und Entropie, von Volumen und den Stoffmengen aller Komponenten über die Phasengrenzen vorausgesetzt.

5.1.7 Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen

Für ein binäres System nimmt die Phasenregel mit $N=2$ die Gestalt $f=4-\varphi$ an. Ist nur eine Phase vorhanden, so sind $f=3$ intensive Zustandsgrößen frei wählbar, nämlich T und p und der Stoffmengenanteil einer der beiden Komponenten, wofür wir $x=x_1$ wählen. Besteht Gleichgewicht zwischen zwei Phasen α und β, so hat dieses heterogene System wegen $\varphi=2$ noch zwei Freiheitsgrade. Somit ist eines der aus den vier intensiven Zustandsgrößen T, p, x^α und x^β gebildeten Paare frei wählbar. Die beiden anderen intensiven Zustandsgrößen ergeben sich aus den Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_1^\alpha(T,p,x^\alpha)=\mu_1^\beta(T,p,x^\beta)\quad\text{und}\quad\mu_2^\alpha(T,p,x^\alpha)=\mu_2^\beta(T,p,x^\beta)\,.$$

Sind beispielsweise Druck und Temperatur gegeben, so lassen sich die Stoffmengenanteile in den beiden koexistierenden Phasen berechnen.

Bei Gemischen hat das Verdampfungsgleichgewicht die größte technische Bedeutung, weil die meisten Verfahren zur Stofftrennung auf dem Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas beruhen. Anders als bei einem reinen Stoff ist bei Gemischen auch ein Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen möglich, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Schließlich gibt es Gleichgewichte zwischen fluiden und festen Phase sowie Gleichgewichte zwischen festen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Zur Veranschaulichung des Zustandsverhaltens benutzt man verschiedene Diagramme, die zusammenfassend als Phasendiagramme bezeichnet werden.

Beim *Verdampfungsgleichgewicht* kennzeichnen wir die Zustandsgrößen der koexistierenden Phasen statt mit α und β durch einen Strich für die Flüssigphase

und durch zwei Striche für die Gasphase, die auch als Dampfphase bezeichnet wird. Im *Siedediagramm*, das für $p = \text{const}$ gilt, ist die Temperatur T über dem Stoffmengenanteil x der Komponente 1 aufgetragen, Abb. 5.10. Bei niedrigen Temperaturen ist das Gemisch flüssig, bei hohen Temperaturen gasförmig. Dazwischen liegt das Zweiphasengebiet oder Naßdampfgebiet. Die Grenze zwischen dem Flüssigkeitsgebiet und dem Zweiphasengebiet nennt man *Siedelinie*, die Grenze zwischen Gasgebiet und Zweiphasengebiet *Taulinie*. Siede- und Taulinie treffen sich für $x = 0$ bei der Siedetemperatur $T_2^{\mathrm{s}}(p)$ der Komponente 2 und für $x = 1$ bei der Siedetemperatur $T_1^{\mathrm{s}}(p)$ der Komponente 1. Die Komponente, die bei gegebenem Druck die kleinere Siedetemperatur hat, wird als die *leichter siedende Komponente* bezeichnet. Im allgemeinen wählen wir als Komponente 1 mit dem Stoffmengenanteil x die leichter siedende Komponente, so daß wie in Abb. 5.10 $T_1^{\mathrm{s}}(p) < T_2^{\mathrm{s}}(p)$ ist.

Zu einem Zustandspunkt (x, T) im Zweiphasengebiet des Siedediagramms gehören eine Gasphase und die mit ihr koexistierende Flüssigkeitsphase. Sie haben die Temperatur T des Zustandspunktes, aber von x verschiedene Stoffmengenanteile, nämlich $x' < x$ für die siedenden Flüssigkeit und $x'' > x$ für den gesättigten Dampf. Der Stoffmengenanteil $x = n_1/n$ wird mit der Stoffmenge n_1 der in den beiden Phasen *insgesamt* vorhandenen Komponente 1 gebildet. Aus bekannten Werten von x, x' und x'' läßt sich das Verhältnis der Stoffmengen n' und n'' der beiden Phasen berechnen. Es gelten die Bilanzgleichungen

$$n' + n'' = n \quad \text{und} \quad x'\,n' + x''\,n'' = x\,n\ ,$$

aus denen sich

$$\frac{n''}{n'} = \frac{x - x'}{x'' - x}$$

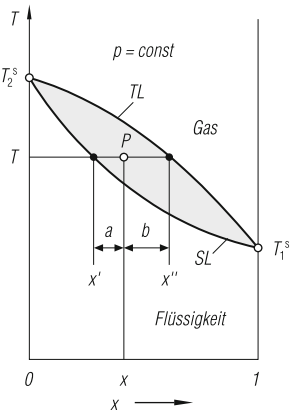


Abb. 5.10. Siedediagramm mit Siedelinie SL und Taulinie TL

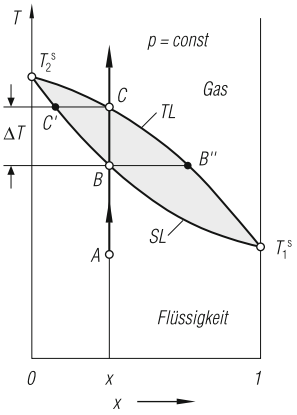


Abb. 5.11. Verdampfung eines binären Gemisches im Siedediagramm. ΔT Temperaturanstieg beim Verdampfen

ergibt, was dem Verhältnis der beiden Strecken a und b in Abb. 5.10 entspricht.

Wir verfolgen nun die *Verdampfung eines binären Gemisches* bei konstantem Druck im Siedediagramm. Erwärmt man eine flüssige Mischphase, Zustand A in Abb. 5.11, so steigt ihre Temperatur, und die Siedelinie wird im Zustand B erreicht. Hier steht die siedende Flüssigkeit ($x = x'$ und $T = T(x', p)$) im Gleichgewicht mit der ersten Dampfblase, die die gleiche Temperatur, aber einen größeren Stoffmengenanteil x'' hat, Zustand B$''$. Im weiteren Verlauf des Verdampfungsvorgangs verarmt die Flüssigkeit an der Komponente 1. Die Stoffmengenanteile x' und x'' nehmen ab, doch stets ist der gesättigte Dampf reicher an der leichter siedenden Komponente 1 als die siedende Flüssigkeit, aus der er entsteht. Beim Verdampfen steigt die Siedetemperatur, obwohl der Druck konstant gehalten wird. Auch hierin unterscheidet sich die Verdampfung eines Gemisches von der eines reinen Stoffes. Wenn der letzte Flüssigkeitstropfen im Zustand C$'$ mit dem Stoffmengenanteil $x' < x$ verdampft, hat der gesättigte Dampf, Zustand C, die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit beim Beginn des Verdampfens ($x'' = x$), und die Siedetemperatur erreicht für die gegebenen Werte von p und x ihren höchsten Wert. Eine weitere Wärmezufuhr führt zu einer Temperaturerhöhung des Dampfes.

Anstatt bei konstantem Druck kann man das Verdampfungsgleichgewicht auch bei konstanter Temperatur betrachten. Man benutzt dann das für $T = \text{const}$ geltende *Dampfdruckdiagramm*, Abb. 5.12, in dem der Druck p über x aufgetragen ist. Bei niedrigen Drücken ist das Gemisch gasförmig, bei höheren Drücken flüssig. Die leichter siedende Komponente 1 hat bei gegebenem T den größeren Dampfdruck: $p_1^s(T) > p_2^s(T)$. Die Siedelinie $p = p(x', T)$ begrenzt das Zweiphasengebiet nach oben zur Flüssigkeit, die Taulinie $p = p(x'', T)$ verläuft unterhalb der Siedelinie und bildet die Grenze zum Gasgebiet. Verdampft ein binäres Gemisch bei konstanter Temperatur, so sinkt der Druck; der gebildete Dampf ist stets reicher an der leichter siedenden Komponente als die siedende Flüssigkeit.

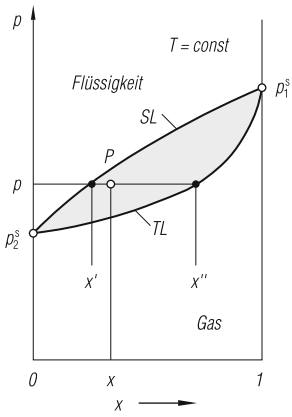


Abb. 5.12. Dampfdruckdiagramm mit Siedelinie SL und Taulinie TL

Im p,x-Diagramm von Abb. 5.13 sind Siede- und Taulinien für verschiedene Temperaturen $T = \text{const}$ eingezeichnet. Nur für $T \leq T_{\text{k1}}$, der kritischen Temperatur der leichter siedenden Komponente 1, reicht das Zweiphasengebiet über die ganze Breite des Intervalls $0 \leq x \leq 1$. Bei höheren Temperaturen löst sich die das Zweiphasengebiet darstellende „Siedelinse“ zunächst von der Senkrechten $x = 1$ und für $T > T_{\text{k2}}$ auch von der Senkrechten $x = 0$. Bei jeder Temperatur treffen sich Siede- und Taulinie mit *horizontaler* Tangente im kritischen Punkt K bzw. in den beiden kritischen Punkten des Gemisches. Die Verbindungslinie aller kritischen Punkte K bezeichnet man als *kritische Kurve* des Gemisches. Eine ausführliche Diskussion des kritischen Gebiets findet man bei K. Stephan [5.11], wo auch die im kritischen Gebiet auftretende retrograde Kondensation erläutert wird.

Die in den Abb. 5.10 bis 5.12 gezeigten Siede- und Taulinien verlaufen ohne Maxima oder Minima zwischen den Siedetemperaturen bzw. den Dampfdrücken der beiden Komponenten. Wenn jedoch starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auftreten oder die Siedetemperaturen T_1^{s} und T_2^{s} nahe beieinanderliegen, können auch Maxima oder Minima der Siedetemperatur und des Dampfdrucks auftreten. Diese Zustände werden *azeotrope Punkte* genannt. In einem azeotropen Punkt A berühren sich Siede- und Taulinie mit gemeinsamer horizontaler Tangente; es gilt hier $x'_{\text{A}} = x''_{\text{A}}$. Dabei gehört zu einem Minimum der Siedetemperatur im T,x-Diagramm stets ein Maximum des Dampfdrucks im p,x-Diagramm, vgl. die beiden oberen Bilder in Abb. 5.14. Umgekehrt gehört zu einem Maximum der Siedetemperatur

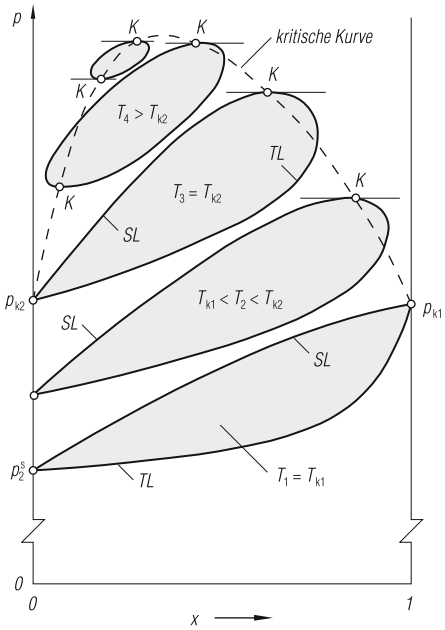


Abb. 5.13. Siede- und Taulinien für verschiedene Temperaturen im kritischen Gebiet. K kritische Punkte des Gemisches

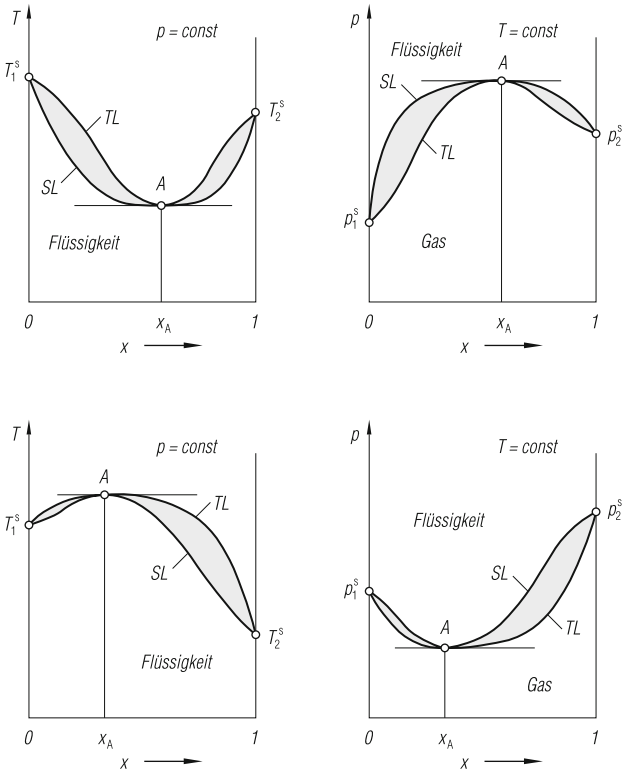


Abb. 5.14. Binäre Gemische mit einem azeotropen Punkt A. Obere Reihe: Siedetemperatur-Minimum mit Dampfdruck-Maximum, untere Reihe: Siedetemperatur-Maximum mit Dampfdruck-Minimum

ein Dampfdruck-Minimum, wie es die beiden unteren Bilder in Abb. 5.14 zeigen. Destillations- und Rektifikationsverfahren zur Zerlegung von Gemischen in ihre Komponenten beruhen darauf, daß der Dampf eine andere Zusammensetzung hat als die siedende Flüssigkeit. Somit ist es nicht möglich, ein binäres Gemisch durch Destillation oder Rektifikation über den azeotropen Punkt hinaus zu trennen; denn Dampf und Flüssigkeit haben hier die gleiche Zusammensetzung. Man muß dann andere Verfahren zur Stofftrennung einsetzen. Manchmal genügt es bereits, den Druck zu ändern, weil sich die Zusammensetzung des azeotropen Punktes mit dem Druck verschiebt und das Azeotrop auch ganz verschwinden kann.

Zur Berechnung von Destillations- und Rektifikationsprozessen benutzt man häufig das sogenannte *Gleichgewichtsdiagramm*, in dem für konstanten Druck x'' über x' aufgetragen ist. Jeder Punkt dieser Kurve gehört zu einer anderen Temperatur. Für ein Gemisch ohne azeotropen Punkt ergibt sich eine Gleichgewichtslinie $x'' = f(x', p = \text{const})$, die wie die Kurve a in Abb. 5.15

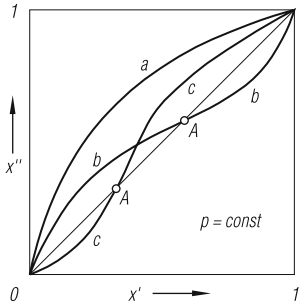


Abb. 5.15. Gleichgewichtsdiagramm. A azeotroper Punkt

verläuft, weil stets $x'' > x'$ ist. Hat das Gemisch einen azeotropen Punkt, so schneidet die Gleichgewichtskurve die Diagonale $x'' = x'$ im azeotropen Punkt A. Kurve b in Abb. 5.15 gehört zu einem azeotropen Punkt mit Temperaturminimum im T,x-Diagramm, Kurve c zu einem azeotropen Punkt mit Temperaturmaximum.

Neben dem bisher besprochenen Verdampfungsgleichgewicht gibt es bei Gemischen auch ein Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. Das hierbei auftretende Zweiphasengebiet bezeichnet man als *Mischungslücke*. Zwei Flüssigkeiten, z.B. Wasser und Öl, sind nicht in jedem Verhältnis mischbar. Nur in der Nähe der Ränder des Zusammensetzungsintervalls bilden sie homogene Gemische; dazwischen treten zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung mit den Stoffmengenanteilen

$$x^\alpha = x^\alpha(T,p) \quad \text{und} \quad x^\beta = x^\beta(T,p)$$

auf, Abb. 5.16. Die Berandung des Zweiphasengebiets wird als Löslichkeitsgrenze bezeichnet. Ihre Lage ändert sich kaum mit dem Druck. Häufig endet die Mischungslücke wie in Abb. 5.16 bei der oberen kritischen Mischungstemperatur. Es kann auch eine untere kritische Mischungstemperatur geben, und es sind ganz un-

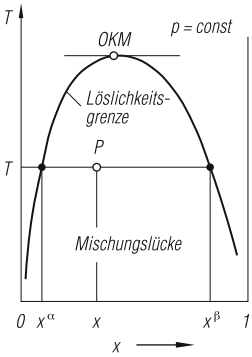


Abb. 5.16. T,x-Diagramm mit Mischungslücke. OKM oberer kritischer Mischungspunkt

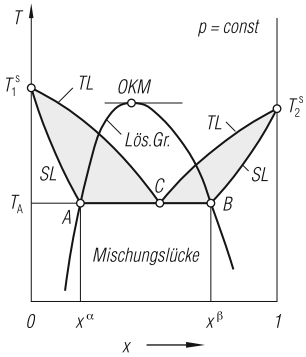


Abb. 5.17. Verdampfungsgleichgewicht eines binären Gemisches mit Mischungslücke im T,x-Diagramm

terschiedliche Formen der Löslichkeitsgrenze anzutreffen, vgl. hierzu [5.12], [5.13] und [5.14].

Die Verhältnisse beim Verdampfen eines Gemisches mit Mischungslücke zeigt das T, x-Diagramm, Abb. 5.17. Für die Verdampfung der homogenen Gemische gelten die Siedelinien zu beiden Seiten der Mischungslücke mit den zugehörigen Taulinien, die sich im Punkt C treffen. Dieser Punkt stellt den Zustand des Dampfes dar, der bei der Verdampfung des heterogenen Flüssigkeitssystems entsteht, dessen mittlerer Stoffmengenanteil zwischen x^α und x^β, also zwischen den Punkten A und B liegt. Hier tritt ein Dreiphasen-Gleichgewicht auf, nämlich das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung (Zustandspunkte A und B) und der Dampfphase im Punkt C.

Kühlt man ein flüssiges Gemisch genügend weit ab, so beginnt es zu erstarren; es bildet sich eine feste Phase. Die Phasengrenze fest-flüssig zeigt in vielen Fällen einen komplizierten Verlauf, weil im festen Zustandsgebiet verschiedene Kristallarten und Mischungslücken auftreten können. Als Beispiel sei das gut untersuchte und aus der Werkstoffkunde bekannte Eisen-Kohlenstoff-Diagramm genannt. In unserer einführenden Darstellung gehen wir auf das Gleichgewicht fest-flüssig nicht ein; es sei auf weiterführende Literatur, z.B. auf [5.4], S. 82–85, sowie auf [5.14] verwiesen.

5.2 Ideale Gemische

Um Phasengleichgewichte zu berechnen und weitere Aufgaben der Mischphasenthermodynamik zu lösen, benötigt man Stoffmodelle zur Berechnung der molaren Gibbs-Funktion $G_\mathrm{m} = G_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$ oder der chemischen Potentiale μ_i. Stoffmodelle für Gemische verknüpfen die Zustandsgrößen der Mischphase mit denen der reinen Komponenten, wobei man die thermodynamischen Eigenschaften reiner Stoffe als bekannt voraussetzt. Bevor wir in Abschnitt 5.4 auf die Methoden zur Beschreibung realer Gemische eingehen, behandeln wir in den beiden folgenden Abschnitten einfache, idealisierte Stoffmodelle. Wir beginnen mit dem idealen Gasgemisch und besprechen dann ein einfaches Modell für flüssige Gemische, die ideale Lösung.

5.2.1 Ideale Gasgemische

Wie reine Gase zeigen auch Gasgemische ein einfaches Verhalten, wenn $p \to 0$ geht. Sie lassen sich bei hinreichend kleinen Drücken durch das Modell des idealen Gasgemisches beschreiben. Um seine thermodynamischen Eigenschaften zu erhalten, betrachten wir das in Abschnitt 5.1.5 behandelte Membrangleichgewicht zwischen einem idealen Gasgemisch und einer seiner reinen Komponenten. Diese verhält sich bei den hier vorausgesetzten niedrigen Drücken wie ein reines ideales Gas. Die in Abb. 5.18 gezeigte semipermeable Membran läßt nur die Komponente i des idealen Gasgemisches hindurch. Im Membrangleichgewicht haben das ideale Gasgemisch und das reine ideale Gas i dieselbe Temperatur; der Druck p_i^* des reinen Gases ist aber kleiner als

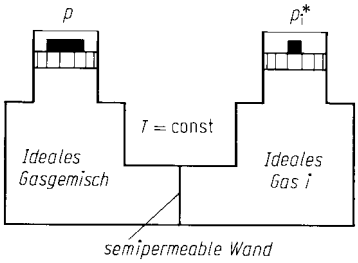


Abb. 5.18. Membrangleichgewicht zwischen einem idealen Gasgemisch und dem reinen idealen Gas i

der Druck p des Gemisches. Das ideale Gasgemisch ist nun dadurch gekennzeichnet, daß im Membrangleichgewicht für jede Komponente

$$p_\mathrm{i}^* = p_\mathrm{i} = x_\mathrm{i}\, p, \quad i = 1, 2, \ldots N \ ,$$

gilt. Der Druck p_i^* des reinen idealen Gases i stimmt mit dem Partialdruck p_i der Komponente i im idealen Gasgemisch überein.

Nach Abschnitt 5.1.5 ist das chemische Potential der Komponente i gleich der molaren Gibbs-Funktion des reinen idealen Gases i, mit dem es im Membrangleichgewicht steht:

$$\mu_\mathrm{i}^\mathrm{iGM}(T, p, x_\mathrm{i}) = G_\mathrm{0i}^\mathrm{iG}(T, x_\mathrm{i}\, p) \ . \tag{5.32}$$

Dabei weist der hochgestellte Index iGM auf das ideale Gasgemisch und der Index iG auf das reine ideale Gas hin. Um diese Gleichung auszuwerten, hat man die molare Gibbs-Funktion eines reinen idealen Gases zu berechnen. Nach den Ergebnissen der Abschnitte 4.3.2 und 4.3.3 erhält man

$$G_\mathrm{0i}^\mathrm{iG}(T, p) = G_\mathrm{0i}^0(T) + R_\mathrm{m} T \ \ln(p/p_0) \ , \tag{5.33}$$

wobei

$$G_\mathrm{0i}^0(T) := H_\mathrm{0i}^0(T_0) - T\, S_\mathrm{0i}^0(T_0) + \int\limits_{T_0}^{T} C_\mathrm{p,0i}^0(T)\, \mathrm{d}T - T \int\limits_{T_0}^{T} C_\mathrm{p,0i}^0(T)\, \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

die molare Gibbs-Funktion beim Bezugsdruck p_0 ist. Bei bekannter molarer Wärmekapazität $C_\mathrm{p,0i}^0(T) = M_\mathrm{i}\, c_\mathrm{pi}^0(T)$, vgl. Abschnitt 4.3.2, läßt sich $G_\mathrm{0i}^0(T)$ bis auf die beiden Konstanten $H_\mathrm{0i}^0(T_0)$ und $S_\mathrm{0i}^0(T_0)$ berechnen. Sie sind die molare Enthalpie bzw. Entropie im Bezugszustand T_0, p_0. Hierfür wählt man in der Regel den *thermochemischen Standardzustand* mit der Standardtemperatur $T_0 = 298{,}15$ K ($t_0 = 25{,}00\,°\mathrm{C}$) und dem Standarddruck $p_0 = 100$ kPa $= 1$ bar. $H_\mathrm{0i}^0(T_0)$ wird dann als Standard-Bildungsenthalpie und $S_\mathrm{0i}^0(T_0)$ als Standard-Entropie des Gases i bezeichnet; auf die Bestimmung dieser Größen kommen wir in den Abschnitten 5.5.3 und 5.5.4 zurück. Für viele ideale Gase liegt $G_\mathrm{0i}^0(T)$ vertafelt vor, z.B. in [4.41] und [4.42],

so daß sich die Berechnung mit Hilfe der molaren isobaren Wärmekapazität erübrigt.

Im Membrangleichgewicht mit dem idealen Gasgemisch ist $G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}$ für T und den Partialdruck $x_\mathrm{i}\,p$ zu berechnen. Aus Gl.(5.32) folgt dann für das chemische Potential der Komponente i

$$\begin{aligned}\mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iGM}}(T,p,x_\mathrm{i}) &= G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_\mathrm{m}T\ln(p/p_0) + R_\mathrm{m}T\ln x_\mathrm{i}\\ &= G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}(T,p) + R_\mathrm{m}T\ln x_\mathrm{i}\ .\end{aligned} \tag{5.34}$$

Diese Gleichung zeigt: Das ideale Gasgemisch ist ein Gemisch idealer Gase mit einem besonders einfachen Mischungsverhalten. Der stets negative Mischungsterm hängt allein vom eigenen Stoffmengenanteil x_i ab. Faßt man die beiden Terme mit dem Logarithmus zusammen, so erhält man mit dem Partialdruck $p_\mathrm{i} = x_\mathrm{i}\,p$

$$\mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iGM}}(T,p_\mathrm{i}) = G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_\mathrm{m}T\ln(p_\mathrm{i}/p_0)\ .$$

Der erste Term enthält die Eigenschaften des reinen idealen Gases i beim Standarddruck p_0; der zweite Term beschreibt durch den Partialdruck p_i die Druckabhängigkeit von $\mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iGM}}$ und zugleich das Mischungsverhalten.

Mit den chemischen Potentialen $\mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iGM}}$ der Komponenten erhalten wir die molare Gibbs-Funktion des idealen Gasgemisches nach Gl.(5.19):

$$G_\mathrm{m}^{\mathrm{iGM}}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\,G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_\mathrm{m}T\ln(p/p_0) + R_\mathrm{m}T\sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\ln x_\mathrm{i}\ . \tag{5.35}$$

Aus $G_\mathrm{m}^{\mathrm{iGM}}$ lassen sich alle thermodynamischen Eigenschaften des idealen Gasgemisches berechnen.

5.2.2 Die Zustandsgleichungen idealer Gasgemische

Die thermische, die kalorische und die Entropie-Zustandsgleichung ergeben sich aus der molaren Gibbs-Funktion $G_\mathrm{m}^{\mathrm{iGM}}$ nach Gl.(5.35) durch Anwenden der allgemein gültigen thermodynamischen Beziehungen von Abschnitt 5.1.4.

Durch Ableiten der molaren Gibbs-Funktion nach dem Druck erhält man das molare Volumen, also die *thermische Zustandsgleichung*

$$V_\mathrm{m} = R_\mathrm{m}\,T/p\ .$$

Sie hat dieselbe Gestalt wie die thermische Zustandsgleichung eines reinen idealen Gases. Daraus folgt: Ein ideales Gasgemisch hat kein molares Mischungsvolumen; beim isobar-isothermen Herstellen aus den reinen idealen Gasen tritt keine Volumenänderung auf: $\Delta^\mathrm{M}V_\mathrm{m} \equiv 0$.

Dividiert man V_m durch die molare Masse M des Gemisches, so erhält man das spezifische Volumen

$$v = RT/p$$

des idealen Gasgemisches. Nach Gl.(5.4) ergibt sich seine spezifische Gaskonstante zu

$$R = \frac{R_\mathrm{m}}{M} = R_\mathrm{m} \sum_{i=1}^{N} \frac{\xi_\mathrm{i}}{M_\mathrm{i}} = \sum_{i=1}^{N} \xi_\mathrm{i}\, R_\mathrm{i}\ . \tag{5.36}$$

Mit der „richtigen“ Gaskonstante R nach Gl.(5.36) gilt für ideale Gasgemische die gleiche thermische Zustandsgleichung wie für reine ideale Gase.

Für den Partialdruck p_i der Komponente i des idealen Gasgemisches erhält man

$$p_\mathrm{i} := x_\mathrm{i}\, p = n_\mathrm{i}\, \frac{p}{n} = n_\mathrm{i}\, \frac{R_\mathrm{m} T}{V} = m_\mathrm{i}\, \frac{R_\mathrm{i}\, T}{V}\ . \tag{5.37}$$

Danach ist der Partialdruck der Komponente i gleich dem Druck, den sie als einzelnes reines Gas bei der Temperatur des Gemisches annimmt, wenn sie das ganze Volumen V des Gemisches allein ausfüllt. Diese nur für ideale Gasgemische gültige Beziehung ist als *Gesetz von Dalton*[4] bekannt. Manchmal wird als Gesetz von Dalton der folgende Satz bezeichnet: Im idealen Gasgemisch ist die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck. Nach der von uns benutzten Definition des Partialdrucks, $p_\mathrm{i} := x_\mathrm{i}\, p$, gilt dieser Satz für jedes beliebige Gemisch, weil er unmittelbar aus der Definition folgt. Definiert man dagegen den Partialdruck p_i als den Druck, den die Komponente i bei der Temperatur des Gemisches annimmt, wenn ihr das Volumen des Gemisches allein zur Verfügung steht, dann gilt die Aussage $p = \sum_\mathrm{i} p_\mathrm{i}$ nur für *ideale* Gasgemische.

Die Zusammensetzung idealer Gasgemische gibt man häufig in *Volumen-* oder *Raumanteilen* an, die durch

$$r_\mathrm{i} := V_\mathrm{i}(T, p, n_\mathrm{i})/V, \quad i = 1, 2, \ldots N\ ,$$

definiert sind, wobei

$$V_\mathrm{i}(T, p, n_\mathrm{i}) = n_\mathrm{i}\, V_{0\mathrm{i}}(T, p) = n_\mathrm{i}\, R_\mathrm{m} T/p = m_\mathrm{i}\, R_\mathrm{i}\, T/p$$

[4] John Dalton (1766–1844), englischer Physiker und Chemiker, entdeckte 1801 das nach ihm benannte Gesetz. Er wurde zum Begründer der neueren chemischen Atomistik durch seine Atomtheorie, nach der sich die Elemente in „konstanten und multiplen Proportionen“ zu chemischen Verbindungen vereinigen. Er beschrieb als erster die Rot-grün-Blindheit, an der er selber litt.

das Volumen des reinen Gases i bei der Temperatur und dem Druck des Gemisches ist. Nach dem Gesetz von Dalton erhält man

$$r_\mathrm{i} = \frac{V_\mathrm{i}}{V} = n_\mathrm{i}\,\frac{R_\mathrm{m}T}{p\,V} = \frac{p_\mathrm{i}}{p} = x_\mathrm{i}\ .$$

Volumenanteile und Stoffmengenanteile stimmen bei einem idealen Gasgemisch überein. Für die Stoffmengen-Konzentration erhält man nach dem Gesetz von Dalton

$$c_\mathrm{i} := \frac{n_\mathrm{i}}{V} = \frac{p_\mathrm{i}}{R_\mathrm{m}T}\ .$$

Die *kalorische Zustandsgleichung*, nämlich die molare Enthalpie des idealen Gasgemisches, erhält man aus Gl.(5.22) und (5.35) zu

$$H_\mathrm{m}^\mathrm{iGM}(T) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\,H_{0\mathrm{i}}(T)\ . \tag{5.38}$$

Für die molare Mischungsenthalpie gilt somit $\Delta^\mathrm{M}H_\mathrm{m} \equiv 0$; beim isobar-isothermen Herstellen eines idealen Gasgemisches tritt keine „Wärmetönung“ auf. Wie man leicht zeigen kann, bedeutet dies, daß bei der *adiabaten* Vermischung von idealen Gasen mit gleicher Temperatur keine Temperaturänderung auftritt.

Die spezifische Enthalpie eines idealen Gasgemisches ergibt sich aus Gl.(5.38) durch Division mit der molaren Masse des Gemisches zu

$$h(T) = \sum_{i=1}^{N} \xi_\mathrm{i}\,h_\mathrm{i}(T)\ ,$$

worin $h_\mathrm{i}(T)$ die spezifische Enthalpie des reinen Gases i bedeutet. Durch Differenzieren dieser Gleichung erhält man die spezifische Wärmekapazität

$$c_\mathrm{p}^0(T) = \sum_{i=1}^{N} \xi_\mathrm{i}\,c_\mathrm{pi}^0(T)\ .$$

Analog dazu ergeben sich die mittlere spezifische Wärmekapazität zwischen 0 °C und einer beliebigen Celsius-Temperatur, die spezifische innere Energie und die spezifische isochore Wärmekapazität c_v^0 eines idealen Gasgemisches in der gleichen einfachen Weise aus den entsprechenden Größen der reinen idealen Gase durch Gewichtung mit den Massenanteilen ξ_i.

Die *Entropie-Zustandsgleichung* des idealen Gasgemisches erhalten wir nach Gl.(5.21) als negative Ableitung von $G_\mathrm{m}^\mathrm{iGM}$ nach der Temperatur. Aus Gl.(5.35) ergibt sich

$$S_\mathrm{m}^\mathrm{iGM}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\,S_{0\mathrm{i}}^0(T) - R_\mathrm{m}\ln(p/p_0) - R_\mathrm{m}\sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\ln x_\mathrm{i}\ . \tag{5.39}$$

Hier tritt im Gegensatz zur thermischen und kalorischen Zustandsgleichung ein Mischungsglied auf, die *molare Mischungsentropie*

$$\Delta^{\mathrm{M}} S_{\mathrm{m}} = -R_{\mathrm{m}} \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} \ . \tag{5.40}$$

Sie ist stets positiv und hängt nur von der Zusammensetzung des idealen Gasgemisches ab, nicht aber von seiner Temperatur und seinem Druck. Aus Gl.(5.39) erhält man die spezifische Entropie des idealen Gasgemisches zu

$$\begin{aligned} s &= \sum_{i=1}^{N} \xi_{\mathrm{i}}\, s_{\mathrm{i}}^{0}(T) - R\, \ln(p/p_0) - R \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} \\ &= \sum_{i=1}^{N} \xi_{\mathrm{i}}\, s_{\mathrm{i}}(T,p) - R \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} \ . \end{aligned}$$

Sie ergibt sich aus den mit den Massenanteilen gewichteten spezifischen Entropien $s_{\mathrm{i}}(T,p)$ der reinen idealen Gase, berechnet bei der Temperatur und dem Druck des Gemisches, aber vermehrt um die *spezifische Mischungsentropie*

$$\Delta^{\mathrm{M}} s = -R \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} \ln x_i = -\sum_{i=1}^{N} \xi_{\mathrm{i}}\, R_{\mathrm{i}} \ln(p_{\mathrm{i}}/p) > 0 \tag{5.41}$$

mit der spezifischen Gaskonstante R nach Gl.(5.36). Sofern sich bei einer Zustandsänderung die Zusammensetzung des idealen Gasgemisches nicht ändert, fällt $\Delta^{\mathrm{M}} s$ bei der Bildung von Entropiedifferenzen heraus. Man kann in diesen Fällen so rechnen, als ob ein reines ideales Gas vorläge.

Beispiel 5.4. Trockene Luft ist ein Gemisch aus N_2, O_2, Ar, CO_2 und Ne, deren Stoffmengenanteile in Tabelle 5.2 angegeben sind, sowie einiger anderer Gase (Kr, He, H_2, Xe, O_3) in vernachlässigbar kleiner Menge. Man bestimme die molare Masse, die Gaskonstante, die Mischungsentropie und die reversible Entmischungsarbeit der Luft und gebe ihre Zusammensetzung in Massenanteilen an.

Die molare Masse der trockenen Luft errechnen wir aus den in Tabelle 5.2 angegebenen Stoffmengenanteilen x_{i} und den molaren Massen M_{i} der fünf Komponenten zu

$$M = \sum_{i=1}^{5} x_{\mathrm{i}}\, M_{\mathrm{i}} = 28{,}9653\,\mathrm{kg/kmol} \ .$$

Damit können wir die Massenanteile ξ_{i} nach Gl.(5.2) berechnen; sie sind in Tabelle 5.2 verzeichnet.

Für die Gaskonstante der trockenen Luft erhalten wir

$$R = \frac{R_{\mathrm{m}}}{M} = \frac{8{,}314471\,\mathrm{kJ/kmol\,K}}{28{,}9653\,\mathrm{kg/kmol}} = 0{,}28705\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg\,K}} \ .$$

Tabelle 5.2. Molare Massen M_i, Stoffmengenanteile x_i und Massenanteile ξ_i der Komponenten trockener Luft

Komponente i	M_i in kg/kmol	x_i	ξ_i
Stickstoff, N_2	28,0134	0,78081	0,75515
Sauerstoff, O_2	31,9988	0,20947	0,23141
Argon, Ar	39.9480	0,00934	0,01288
Kohlendioxid, CO_2	44,0100	0,00036	0,00055
Neon, Ne	20,1797	0,00002	0,00001

Die spezifische Mischungsentropie ergibt sich zu

$$\Delta^\mathrm{M} s = -R \sum_{i=1}^{5} x_\mathrm{i} \ln x_\mathrm{i} = 0{,}16286\,\mathrm{kJ/kg\,K}\ .$$

Die in Abschnitt 5.1.2 behandelte reversible Entmischungsarbeit, bezogen auf die Masse der Luft, ist

$$w_\mathrm{t,rev}^\mathrm{Entm} = -\Delta^\mathrm{M} g = -\Delta^\mathrm{M} h + T\,\Delta^\mathrm{M} s = T\,\Delta^\mathrm{M} s\ ,$$

weil keine Mischungsenthalpie auftritt. Nach Gl.(5.41) wird

$$w_\mathrm{t,rev}^\mathrm{Entm} = -R\,T \sum_{i=1}^{5} x_\mathrm{i} \ln x_\mathrm{i} = \sum_{i=1}^{5} \xi_\mathrm{i}\, R_\mathrm{i}\, T \ln(p/p_\mathrm{i})\ .$$

Sie stimmt mit der Summe der technischen Arbeiten überein, die zur reversiblen isothermen Verdichtung der einzelnen Komponenten von ihrem Partialdruck p_i auf den Druck p der Luft aufzuwenden ist. Die isotherm-isobare Entmischung der Luft läßt sich unter Verwendung semipermeabler Wände grundsätzlich reversibel ausführen, vgl. Abschnitt 5.1.5. Hierzu ist kein Arbeitsaufwand erforderlich. Die Komponenten liegen dann jedoch unter ihren Partialdrücken vor, und die Entmischungsarbeit dient nur ihrer reversiblen isothermen Verdichtung auf den Druck p. Für den Standardzustand mit $T = T_0 = 298{,}15$ K und $p = p_0 = 100$ kPa ergibt sich $w_\mathrm{t,rev}^\mathrm{Entm} = 48{,}56$ kJ/kg.

5.2.3 Ideale Lösungen

Das in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 behandelte ideale Gasgemisch hat folgende bemerkenswerte Eigenschaft: Seine Zustandsgrößen lassen sich aus den Eigenschaften der reinen idealen Gase berechnen. Außer der Gemischzusammensetzung werden keine weiteren Informationen über das Gemisch benötigt. Dies trifft auch auf die ideale Lösung zu. Ihre Definition lautet:

> Die ideale Lösung ist ein Gemisch realer Stoffe mit den Mischungsgrößen des idealen Gasgemisches.

Für das chemische Potential der Komponente i einer idealen Lösung gilt dann definitionsgemäß

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iL}}(T,p,x_{\mathrm{i}}) = G_{0\mathrm{i}}(T,p) + R_{\mathrm{m}}T\ln x_{\mathrm{i}}\ . \tag{5.42}$$

Daraus folgt für die molare Gibbs-Funktion der idealen Lösung

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{il}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\, G_{0\mathrm{i}}(T,p) + R_{\mathrm{m}}T\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\ln x_{\mathrm{i}}\ .$$

Hierin bedeutet $G_{0\mathrm{i}}(T,p)$ die molare Gibbs-Funktion der reinen realen Komponente i bei der Temperatur T und dem Druck p des Gemisches. Das Gemisch kann dabei gasförmig, flüssig oder sogar fest sein[5].

Abbildung 5.19 zeigt die chemischen Potentiale μ_1^{iL} und μ_2^{iL} und die molare Gibbs-Funktion $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{iL}}$ einer binären idealen Lösung als Funktionen des Stoffmengenanteils $x = x_1$ bei festen Werten von T und p. Der Mischungsterm

$$\Delta^{\mathrm{M}}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{iL}} = R_{\mathrm{m}}T\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\ln x_{\mathrm{i}}$$

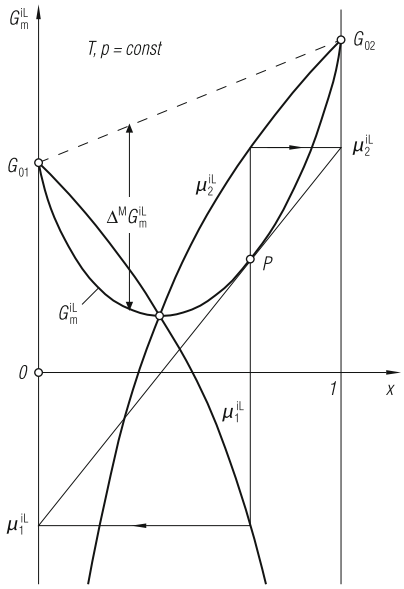


Abb. 5.19. Molare Gibbsfunktion $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{iL}}$ und chemische Potentiale μ_1^{iL} und μ_2^{iL} einer binären idealen Lösung

[5] Man kann die ideale Lösung auch durch die Bedingung $\Delta^{\mathrm{M}}V_{\mathrm{m}} \equiv 0$ definieren: Die ideale Lösung ist ein Gemisch, dessen partielle molare Volumina $\overline{V}_{\mathrm{i}}$ mit den molaren Volumina $V_{0\mathrm{i}}$ der reinen Komponenten im betrachteten Temperaturbereich zwischen $p = 0$ und dem Druck p des Gemisches übereinstimmen. Die Herleitung der Gl.(5.42) aus dieser Definition bleibe dem Leser überlassen.

ist negativ, so daß $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{iL}}$ ein Minimum erreicht, in dem sich auch die Kurven der beiden chemischen Potentiale schneiden. Da μ_1^{iL} für $x \to 0$ und μ_2^{iL} für $x \to 1$ gegen $-\infty$ gehen, mündet $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{iL}}$ mit senkrechter Tangente in die Grenzwerte G_{01} und G_{02}.

Ideales Gasgemisch und ideale Lösung haben die gleichen Mischungsgrößen. Sie unterscheiden sich jedoch dadurch, daß das ideale Gasgemisch ein Gemisch reiner idealer Gase, die ideale Lösung dagegen ein Gemisch reiner realer Stoffe ist. Die Differenz der chemischen Potentiale $\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iL}}$ und $\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}}$ ergibt sich nach den Gl.(5.34) und (5.42) zu

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iL}} - \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}} = G_{0\mathrm{i}}(T,p) - G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}(T,p) = G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p)\ .$$

Sie stimmt mit der Differenz der Gibbs-Funktion des Fluids i in zwei Zuständen überein, dem realen Fluidzustand $(T,\ p)$ und dem idealen Gaszustand bei gleichen Werten von T und p. Diese Differenz bezeichnet man als den *Realanteil* $G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p)$ der Gibbs-Funktion. Er läßt sich mit der thermischen Zustandsgleichung $V_{0\mathrm{i}} = V_{0\mathrm{i}}(T,p)$ des reinen Fluids i berechnen. Aus

$$(\partial G_{0\mathrm{i}}/\partial p)_{\mathrm{T}} = V_{0\mathrm{i}}(T,p) \quad \text{und} \quad (\partial G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}/\partial p)_{\mathrm{T}} = R_{\mathrm{m}}T/p$$

erhält man durch Integration bei $T = \mathrm{const}$

$$G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p) = \int_0^p \left[V_{0\mathrm{i}}(T,p) - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p}\right] \mathrm{d}p\ . \tag{5.43}$$

Damit ergeben sich die molare Gibbs-Funktion zu

$$G_{0\mathrm{i}}(T,p) = G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}(T,p) + G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p) = G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_{\mathrm{m}}T\ln(p/p_0) + G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p)$$

und das chemische Potential von i in der idealen Lösung zu

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iL}}(T,p,x_{\mathrm{i}}) = \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}}(T,p,x_{\mathrm{i}}) + G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p)\ .$$

Nach G.N. Lewis läßt sich der Realanteil von $G_{0\mathrm{i}}$ auch durch eine dimensionslose Größe, den *Fugazitätskoeffizienten* $\varphi_{0\mathrm{i}}$ des reinen Stoffes i darstellen, indem man

$$G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p) = R_{\mathrm{m}}T\ln\varphi_{0\mathrm{i}}(T,p) \tag{5.44}$$

setzt. Damit erhält man für die molare Gibbs-Funktion

$$G_{0\mathrm{i}}(T,p) = G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_{\mathrm{m}}T\ln(p/p_0) + R_{\mathrm{m}}T\ln\varphi_{0\mathrm{i}}(T,p) = G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}(T,\varphi_{0\mathrm{i}}\cdot p)\ . \tag{5.45}$$

In dieser Darstellungweise kann $G_{0\mathrm{i}}(T,p)$ mit der für das ideale Gas geltenden Gleichung berechnet werden, wenn man den Druck p durch das Produkt $\varphi_{0\mathrm{i}}\cdot p$

ersetzt, das auch als *Fugazität*

$$f_{0\mathrm{i}}(T,p) := \varphi_{0\mathrm{i}}(T,p) \cdot p \tag{5.46}$$

des Stoffes i bezeichnet wird. Das chemische Potential der Komponente i in der idealen Lösung ergibt sich schließlich zu

$$\begin{aligned} \mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iL}}(T,p,x_\mathrm{i}) &= \mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iGM}}(T,p,x_\mathrm{i}) + R_\mathrm{m} T \ln \varphi_{0\mathrm{i}}(T,p) \\ &= G_{0\mathrm{i}}^0(T) + R_\mathrm{m} T \ln[x_\mathrm{i}\, f_{0\mathrm{i}}(T,p)/p_0] \ . \end{aligned} \tag{5.47}$$

Man erhält es aus den für $\mu_\mathrm{i}^{\mathrm{iGM}}$ geltenden Gleichungen, indem man den Druck p durch die Fugazität $f_{0\mathrm{i}}(T,p) = \varphi_{0\mathrm{i}}(T,p)\, p$ ersetzt.

Durch die Realkorrektur der Gibbs-Funktionen der reinen Komponenten macht man einen ersten Schritt zur Verbesserung des einfachsten Modells, des idealen Gasgemisches. Die ideale Lösung berücksichtigt aber nicht die eigentlichen realen Mischungseffekte, worauf wir in Abschnitt 5.4 zurückkommen. Man erkennt dies an der von G.N. Lewis vorgeschlagenen *idealen Gaslösung*. Dieses Stoffmodell zur Beschreibung realer Gasgemische ist zwar ein Gemisch realer Gase, aber mit den Mischungsgrößen des idealen Gasgemisches. Diese Korrektur des Stoffmodells ideales Gasgemisch hat sich nur bei wenigen realen Gasgemischen als hinreichend genau erwiesen; sie wird in der Praxis selten verwendet.

Verbreitete Anwendung findet die ideale Lösung bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von flüssigen Mischphasen, also von Lösungen. Hier bedeutet $G_{0\mathrm{i}}(T,p)$ die molare Gibbs-Funktion der *reinen Flüssigkeit i* bei der Temperatur und dem Druck der Lösung; ihre Berechnung zeigen wir in Beispiel 5.5. Das Modell der idealen flüssigen Lösung trifft leider nur sehr selten zu; denn es gibt kein Gesetz, wonach in bestimmten Druck- oder Temperaturbereichen flüssige Gemische zu idealen Lösungen werden. Die ideale Lösung ist nur bei Lösungen aus sehr ähnlichen Molekülen eine brauchbare Approximation, z.B. bei Lösungen aus Isomeren, Isotopen oder benachbarten Gliedern homologer Reihen wie n-Hexan/n-Heptan oder Ethanol/Propanol. Es gibt jedoch ein Grenzgesetz, wonach eine Komponente i, deren Stoffmengenanteil x_i die Anteile der anderen Komponenten bei weitem überwiegt, sich für $x_\mathrm{i} \to 1$ wie in einer idealen Lösung verhält. Man benutzt daher die ideale Lösung als Bestandteil von Stoffmodellen zur Beschreibung realer Lösungen, worauf wir in Abschnitt 5.4.4 zurückkommen.

Abschließend stellen wir die Zustandsgleichungen einer idealen Lösung zusammen. Da Mischungsvolumen und Mischungsenthalpie gleich null sind, gelten die einfachen Gleichungen

$$V_\mathrm{m}^{\mathrm{iL}}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, V_{0\mathrm{i}}(T,p) \quad \text{und}$$

$$H_\mathrm{m}^{\mathrm{iL}}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, H_{0\mathrm{i}}(T,p) \ .$$

Die molare Entropie enthält dagegen einen Mischungsterm:

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{iL}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\, S_{0\mathrm{i}}(T,p) - R_{\mathrm{m}} \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} \; . \tag{5.48}$$

Beispiel 5.5. Man berechne den Realanteil der Gibbs-Funktion $G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}$, den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{0\mathrm{i}}$ sowie die Fugazität $f_{0\mathrm{i}}$ von (flüssigem) Wasser für $t = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $p = 2{,}50$ MPa.

Der isotherme Integrationsweg von Gl.(5.43) verläuft vom Druck $p = 0$ bis zum Dampfdruck $p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}(T)$ im Gasgebiet und vom Dampfdruck bis zum Druck p im Flüssigkeitsgebiet:

$$G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re,fl}}(T,p) = \int\limits_{0}^{p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}} \left[V_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Gas}}(T,p) - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p} \right] \mathrm{d}p + \int\limits_{p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}}^{p} \left[V_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}(T,p) - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p} \right] \mathrm{d}p \; .$$

Das erste Integral ist der Realanteil der Gibbs-Funktion des gesättigten Dampfes,

$$\begin{aligned} G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}) &= \int\limits_{0}^{p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}} \left[V_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Gas}}(T,p) - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p} \right] \mathrm{d}p \\ &= R_{\mathrm{m}}T \ln \varphi_{0\mathrm{i}}(T,p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}) = R_{\mathrm{m}}T \ln \varphi_{0\mathrm{i}}''(T) \; , \end{aligned}$$

wobei $\varphi_{0\mathrm{i}}''(T)$ sein Fugazitätskoeffizient ist. Man setzt ferner

$$R_{\mathrm{m}}T \ln \pi_{0\mathrm{i}}(T,p) := \int\limits_{p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}}^{p} V_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}(T,p)\, \mathrm{d}p \tag{5.49}$$

und definiert damit die dimensionslose *Poynting-Korrektur*[6] $\pi_{0\mathrm{i}}(T,p)$, eine Eigenschaft der reinen Flüssigkeit. Man erhält dann für den Realanteil der Gibbs-Funktion der Flüssigkeit

$$G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{Re,fl}}(T,p) = R_{\mathrm{m}}T \left[\ln \varphi_{0\mathrm{i}}''(T) + \ln \pi_{0\mathrm{i}}(T,p) + \ln(p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}/p) \right] \; . \tag{5.50}$$

Der Fugazitätskoeffizient $\varphi_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}$ der Flüssigkeit ergibt sich hieraus mit Gl.(5.44) und nach Entlogarithmieren zu

$$\varphi_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}(T,p) = \varphi_{0\mathrm{i}}''(T)\, \frac{p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}(T)}{p}\, \pi_{0\mathrm{i}}(T,p) \; . \tag{5.51}$$

Daraus folgt mit Gl.(5.46)

$$f_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}(T,p) = \varphi_{0\mathrm{i}}''(T)\, p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}(T)\, \pi_{0\mathrm{i}}(T,p) = f_{0\mathrm{i}}''(T)\, \pi_{0\mathrm{i}}(T,p) \tag{5.52}$$

als Fugazität der reinen Flüssigkeit.

---

[6] John Henry Poynting (1852–1914), englischer Physiker, wurde 1880 Professor am Mason College, der späteren Universität Birmingham, wo er bis zu seinem Lebensende wirkte. Durch sorgfältige Messungen bestimmte er die universelle Gravitationskonstante und leitete 1884 aus der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes den als Poynting-Vektor bekannten Flußvektor der Energiestromdichte, $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}$, als Vektorprodukt der elektrischen und magnetischen Feldstärke her.

Zur Auswertung dieser allgemein gültigen Beziehung für Wasser vereinfachen wir die Schreibweise, indem wir den Index 0i durch W ersetzen. Da der Dampfdruck $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(30\,^{\circ}\mathrm{C}) = 4{,}2469$ kPa niedrig ist, können wir das molare Volumen des Wasserdampfs mit einer nach dem 2. Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialzustandsgleichung berechnen, vgl. Abschnitt 4.1.3:

$$V_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Gas}}(T,p) = R_{\mathrm{m}}T/p + B_{\mathrm{W}}(T)\ .$$

Damit erhalten wir für den gesättigten Wasserdampf

$$G_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re}}(T,p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}) = B_{\mathrm{W}}\,p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T) = R_{\mathrm{m}}T\ln\varphi_{\mathrm{W}}''(T)\ .$$

In der Dampftafel [4.54] findet man den auf die Masse bezogenen 2. Virialkoeffizienten $B_{\mathrm{W}}^{*}(30\,^{\circ}\mathrm{C}) = -59{,}19\ \mathrm{dm}^3/\mathrm{kg}$. Durch Multiplikation mit der molaren Masse $M_{\mathrm{W}} = 18{,}0153$ kg/kmol ergibt sich $B_{\mathrm{W}}(30\,^{\circ}\mathrm{C}) = -1{,}066\ \mathrm{dm}^3/\mathrm{mol}$, so daß wir

$$G_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re}}(T,p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}) = -4{,}529\ \mathrm{J/mol} \quad \text{und} \quad \varphi_{\mathrm{W}}'' = 0{,}9982$$

erhalten. Die geringe Abweichung des Fugazitätskoeffizienten vom Wert eins zeigt, daß sich der gesättigte Wasserdampf fast wie ein ideales Gas verhält, vgl. auch Abb. 4.14.

Zur Berechnung der Poynting-Korrektur nach Gl.(5.49) nehmen wir das flüssige Wasser als inkompressibel an und erhalten mit dem spezifischen Volumen $v_{\mathrm{W}}'(30\,^{\circ}\mathrm{C}) = 1{,}0044\ \mathrm{dm}^3/\mathrm{kg}$

$$R_{\mathrm{m}}T\ln\pi_{\mathrm{W}}(T,p) = \int\limits_{p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}}^{p} V_{\mathrm{W}}(T,p)\,\mathrm{d}p = M_{\mathrm{W}}\,v_{\mathrm{W}}'(T)\,[p - p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)] = 45{,}16\ \mathrm{J/mol}$$

und daraus $\pi_{\mathrm{W}} = 1{,}0181$. Mit diesen Werten ergibt sich nach Gl.(5.50) der Realanteil der Gibbs-Funktion des flüssigen Wassers zu $G_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re,fl}} = -16{,}035$ kJ/mol. Um die Richtigkeit dieses Wertes zu überprüfen, kann man den Realanteil $g_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re,fl}}$ der spezifischen Gibbs-Funktion $g_{\mathrm{W}} = h_{\mathrm{W}} - T\,s_{\mathrm{W}}$ mit Hilfe einer Dampftafel oder einer Zustandsgleichung bestimmen, indem man die Differenz der Gibbs-Funktion beim hier betrachteten Zustand gegenüber dem idealen Gaszustand berechnet. Mit der Dampftafel [4.45] findet man $g_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re,fl}} = -890{,}07$ kJ/kg, was mit dem aus $G_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re,fl}}$ zu berechnenden Wert $g_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re,fl}} = G_{\mathrm{W}}^{\mathrm{Re,fl}}/M_{\mathrm{W}}$ übereinstimmt.

Aus Gl.(5.44) erhält man den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{\mathrm{W}}^{\mathrm{fl}} = 0{,}001726$ sowie aus Gl.(5.46) die Fugazität $f_{\mathrm{W}}^{\mathrm{fl}} = 4{,}3158$ kPa. Sie ist nur um 1,62 % größer als der Dampfdruck, obwohl der Druck der Flüssigkeit 589 mal größer als der Dampfdruck ist. Dies bestätigt die Regel, daß die Eigenschaften von Flüssigkeiten nur wenig vom Druck abhängen.

5.2.4 Phasengleichgewicht. Gesetz von Raoult

Als Anwendung der in den letzten Abschnitten behandelten idealen Stoffmodelle berechnen wir das Verdampfungsgleichgewicht zwischen einer idealen Lösung (Flüssigphase) und einem idealen Gasgemisch, das die Dampfphase bilden soll. Diese stark vereinfachenden Annahmen werden in der Praxis nicht oft erfüllt sein. Ideales Verhalten der Gasphase tritt bei genügend klei-

nen Drücken auf und kann bis etwa $p = 0{,}1$ MPa ohne nennenswerten Fehler vorausgesetzt werden. Auch bis zu Drücken von etwa 1 MPa dürften die Abweichungen in den meisten Fällen tragbar sein. Dagegen ist die Annahme einer idealen Lösung für die Flüssigphase nur selten und dann eigentlich nur zufällig erfüllt. Die folgenden Betrachtungen dienen daher mehr der Einführung in die Methoden zur Berechnung von Phasengleichgewichten als der Gewinnung praktisch anwendbarer Ergebnisse.

Das in Abb. 5.20 dargestellte Zweiphasen-System besteht aus der idealen Gasphase, deren Zusammensetzung durch die Stoffmengenanteile x_1'' bis x_N'' beschrieben wird, und der Flüssigphase mit den Stoffmengenanteilen x_1' bis x_N'. Beide Phasen haben im Gleichgewicht die gleiche Temperatur T und den gleichen Druck p. Damit auch stoffliches Gleichgewicht herrscht, müssen die chemischen Potentiale einer jeden Komponente in den beiden Phasen die gleichen Werte annehmen:

$$\mu_\mathrm{i}' = \mu_\mathrm{i}'' \quad \text{für} \quad i = 1, 2, \ldots N \,. \tag{5.53}$$

Das chemische Potential in der idealen Gasphase ist nach Gl.(5.34)

$$\mu_\mathrm{i}'' = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{iGM}(T, p, x_\mathrm{i}'') = G_\mathrm{0i}^0(T) + R_\mathrm{m} T \ln \frac{p}{p_0} + R_\mathrm{m} T \ln x_\mathrm{i}'' \,.$$

Für das chemische Potential der Komponente i in der Flüssigphase gilt nach dem Modell der idealen Lösung und nach Gl.(5.47)

$$\mu_\mathrm{i}' = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{iL}(T, p, x_\mathrm{i}') = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{iGM}(T, p, x_\mathrm{i}') + R_\mathrm{m} T \ln \varphi_\mathrm{0i}^\mathrm{fl}(T, p) \,,$$

wobei $\varphi_\mathrm{0i}^\mathrm{fl}$ der Fugazitätskoeffizient der reinen Flüssigkeit i ist. Diese Größe haben wir in Beispiel 5.5 bestimmt und Gl.(5.51) gefunden. Mit diesen Beziehungen folgt aus der Gleichgewichtsbedingung (5.53) nach Entlogarithmieren

$$x_\mathrm{i}'' = x_\mathrm{i}' \, \varphi_\mathrm{0i}''(T) \, \frac{p_\mathrm{0i}^\mathrm{s}}{p} \, \pi_\mathrm{0i}(T, p). \tag{5.54}$$

Da wir eine ideale Gasphase annehmen, gilt für den Fugazitätskoeffizienten des gesättigten (reinen) Dampfes i: $\varphi_\mathrm{0i}''(T) = 1$. Die schon in Beispiel 5.5

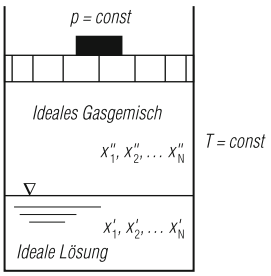


Abb. 5.20. Zweiphasen-System aus einer idealen Gasphase und einer idealen Lösung als flüssiger Phase

eingeführte *Poynting-Korrektur*

$$\pi_{0\mathrm{i}}(T,p) := \exp\left[\int\limits_{p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}}^{p} \frac{V_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}(T,p)}{R_{\mathrm{m}}T}\,\mathrm{d}p\right] ,$$

vgl. Gl.(5.49), ist eine Eigenschaft der reinen Flüssigkeit i. Nimmt man die Flüssigkeit als inkompressibel an, $V_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{fl}}(T,p) = V_{0\mathrm{i}}'(T)$, so erhält man

$$\pi_{0\mathrm{i}}(T,p) = \exp\left\{\frac{V_{0\mathrm{i}}'(T)}{R_{\mathrm{m}}T}\,[p - p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}(T)]\right\} \approx 1 + \frac{V_{0\mathrm{i}}'(T)}{R_{\mathrm{m}}T}\,[p - p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}(T)] . \quad (5.55)$$

Da das molare Volumen der siedenden Flüssigkeit klein ist und p wegen der Annahme einer idealen Gasphase keine großen Werte annehmen kann, ist die Poynting-Korrektur nur wenig größer als 1. Sie bleibt daher in der Regel unberücksichtigt, und aus Gl.(5.54) folgt

$$x_{\mathrm{i}}''\,p = x_{\mathrm{i}}'\,p_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{s}}(T) \quad \text{für} \quad i = 1, 2, \ldots N . \quad (5.56)$$

Dies ist das sogenannte *Gesetz von Raoult*[7], [5.15]. Hiernach gilt im Phasengleichgewicht zwischen einer idealen Lösung und einem idealen Gasgemisch: Der Partialdruck $p_{\mathrm{i}}'' = x_{\mathrm{i}}''\,p$ der Komponente i in der Gasphase ist gleich ihrem Dampfdruck, multipliziert mit ihrem Stoffmengenanteil in der Flüssigkeit. Damit stehen N sehr einfache Gleichungen zur Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts zur Verfügung, in denen neben T, p und den Stoffmengenanteilen nur die Dampfdrücke der reinen Komponenten, aber keine Eigenschaften des Gemisches auftreten. Die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts realer Mischphasen, auf die wir in den Abschnitten 5.4.3 und 5.4.5 eingehen, ist erheblich schwieriger.

Wir betrachten nun noch den Sonderfall der binären Lösung, $N = 2$, deren Dampfdruckdiagramm in Abb. 5.21 dargestellt ist. Nach dem Gesetz von Raoult gelten die beiden Gleichungen

$$x''\,p = x'\,p_{01}^{\mathrm{s}}(T) \quad \text{und} \quad (1 - x'')\,p = (1 - x')\,p_{02}^{\mathrm{s}}(T) .$$

Ihre Addition ergibt die Gleichung der Siedelinie

$$p = p\,(T, x') = x'\,p_{01}^{\mathrm{s}}(T) + (1 - x')\,p_{02}^{\mathrm{s}}(T) . \quad (5.57)$$

[7] François Marie Raoult (1830–1901), französischer Chemiker, lehrte von 1867 bis zu seinem Tode an der Universität Grenoble. In umfangreichen Experimenten bestimmte er die Gefrierpunkterniedrigung wässeriger Lösungen und zeigte, wie man daraus die molare Masse der gelösten Stoffe berechnet. Seine zwischen 1887 und 1890 ausgeführten Messungen des Dampfdrucks verdünnter Lösungen bildeten die experimentelle Basis für die von van't Hoff, Arrhenius, Ostwald und Planck entwickelten Theorien idealer Gemische.

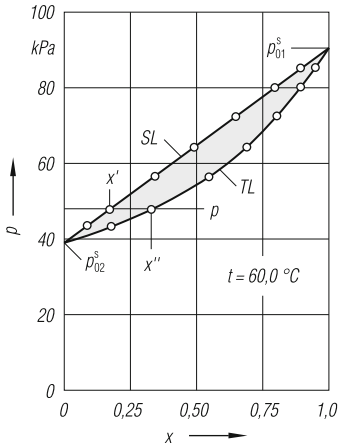


Abb. 5.21. Dampfdruckdiagramm einer binären idealen Lösung mit idealer Gasphase. Die Kreise sind Meßwerte nach [5.16] für das Gemisch aus Triethylamin (Komponente 1) und 1-Hexen (Komponente 2) bei 60,0 °C

Sie ist im Dampfdruckdiagramm eine gerade Linie, die auch *Raoultsche Gerade* genannt wird. Die Taulinie $p = p(T, x'')$ läßt sich mit

$$x'' = x' \, \frac{p^{\mathrm{s}}_{01}(T)}{p} \tag{5.58}$$

punktweise konstruieren. Die explizite Gleichung der Taulinie erhält man durch Eliminieren von x' aus den Gl.(5.57) und (5.58) zu

$$p = p(T, x'') = \frac{p^{\mathrm{s}}_{01}(T)\, p^{\mathrm{s}}_{02}(T)}{x''\, p^{\mathrm{s}}_{01}(T) + (1 - x'')\, p^{\mathrm{s}}_{02}(T)} \; .$$

Die Taulinie wird durch ein Stück einer Hyperbel dargestellt, welche die Dampfdrücke der beiden reinen Komponenten verbindet.

Beispiel 5.6. Das Gemisch aus n-Hexan (C_6H_{14}) und n-Heptan (C_7H_{16}) verhält sich in guter Näherung wie eine ideale Lösung. Für $p = 100{,}0$ kPa und $x' = 0{,}333$ berechne man die Siedetemperatur und den Stoffmengenanteil x'' des n-Hexan in der Dampfphase. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten können aus den Antoine-Gleichungen, vgl. Abschnitt 4.2.2,

$$\text{n-Hexan:} \qquad \ln \frac{p^{\mathrm{s}}_{01}(t)}{\mathrm{kPa}} = 13{,}8216 - \frac{2697{,}55}{(t/^{\circ}\mathrm{C}) + 224{,}37} \; ,$$

$$\text{n-Heptan:} \qquad \ln \frac{p^{\mathrm{s}}_{02}(t)}{\mathrm{kPa}} = 13{,}8587 - \frac{2911{,}32}{(t/^{\circ}\mathrm{C}) + 216{,}64}$$

berechnet werden.

Die gesuchte Siedetemperatur $t = t(p, x')$ ergibt sich aus der Gleichung der Siedelinie, nämlich aus

$$p = x'\, p^{\mathrm{s}}_{01}(t) + (1 - x')\, p^{\mathrm{s}}_{02}(t) = p^{\mathrm{s}}_{02}(t) \left[x' \, \frac{p^{\mathrm{s}}_{01}(t)}{p^{\mathrm{s}}_{02}(t)} + (1 - x') \right]$$

durch Lösen der Gleichung

$$p_{02}^{\mathrm{s}}(t) = \frac{p}{x' \, \boldsymbol{\alpha}_{12}(t) + 1 - x'} \; . \tag{5.59}$$

Das hier eingeführte Dampfdruckverhältnis

$$\boldsymbol{\alpha}_{12}(t) := p_{01}^{\mathrm{s}}(t)/p_{02}^{\mathrm{s}}(t)$$

hängt nur schwach von der Temperatur ab. Mit einem Schätzwert für t berechnet man $\boldsymbol{\alpha}_{12}(t)$ aus

$$\begin{aligned} \ln \boldsymbol{\alpha}_{12}(t) &= \ln \frac{p_{01}^{\mathrm{s}}(t)}{\mathrm{kPa}} - \ln \frac{p_{02}^{\mathrm{s}}(t)}{\mathrm{kPa}} \\ &= -0{,}0371 - \frac{2697{,}55}{(t/^{\circ}\mathrm{C}) + 224{,}37} + \frac{2911{,}32}{(t/^{\circ}\mathrm{C}) + 216{,}64} \; . \end{aligned}$$

Gleichung (5.59) liefert einen Wert für $p_{02}^{\mathrm{s}}(t)$, mit dem die nach t aufgelöste Antoine-Gleichung

$$\frac{t}{^{\circ}\mathrm{C}} = \frac{2911{,}32}{13{,}8587 - \ln(p_{02}^{\mathrm{s}}/\mathrm{kPa})} - 216{,}64$$

einen verbesserten Wert für die Siedetemperatur ergibt. Mit ihm lassen sich neue Werte für $\boldsymbol{\alpha}_{12}(t)$ und $p_{02}^{\mathrm{s}}(t)$ bestimmen sowie ein weiter verbesserter Wert von t. Das Iterationsverfahren konvergiert rasch.

Um einen sinnvollen ersten Schätzwert für t zu erhalten, beachten wir, daß die Siedetemperatur t des Gemisches zwischen den Siedetemperaturen der reinen Komponenten liegen muß. Diese Temperaturen erhält man mit $p_{01}^{\mathrm{s}} = p$ bzw. $p_{02}^{\mathrm{s}} = p$ aus den beiden Antoine-Gleichungen zu $t_1^{\mathrm{s}} = 68{,}3\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $t_2^{\mathrm{s}} = 98{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$. Wir beginnen die Iteration mit $t = x' t_1^{\mathrm{s}} + (1 - x') t_2^{\mathrm{s}} = 88{,}1\,^{\circ}\mathrm{C}$. Nach vier Iterationsschritten erhalten wir das Ergebnis $t = 85{,}16\,^{\circ}\mathrm{C}$. Damit wird nach Gl.(5.58)

$$x'' = x' \, \frac{p_{01}^{\mathrm{s}}(t)}{p} = 0{,}333 \, \frac{165{,}1\,\mathrm{kPa}}{100{,}0\,\mathrm{kPa}} = 0{,}550 \; .$$

In [5.17] ist die Berechnung der Siedetemperatur und der Gasphasen-Zusammensetzung von idealen Lösungen aus mehreren Komponenten ausführlich dargestellt. Man findet dort auch die Lösungsverfahren für weitere Aufgabenstellungen des Verdampfungsgleichgewichts idealer Lösungen aus beliebig vielen Komponenten: die Bestimmung von t und $\{x_{\mathrm{i}}'\}$ für gegebene Werte von p und $\{x_{\mathrm{i}}''\}$, die Berechnung von p und $\{x_{\mathrm{i}}''\}$ für gegebenes t und $\{x_{\mathrm{i}}'\}$, von p und $\{x_{\mathrm{i}}'\}$ für gegebenes t und $\{x_{\mathrm{i}}''\}$ sowie die sogenannte flash-Rechnung, nämlich die Bestimmung der Zusammensetzungen $\{x_{\mathrm{i}}'\}$ der flüssigen und $\{x_{\mathrm{i}}''\}$ der gasförmigen Phase für gegebene Werte von t, p und einer (mittleren) Zusammensetzung $\{x_{\mathrm{i}}\}$ des Gemisches.

5.3 Ideale Gas-Dampf-Gemische. Feuchte Luft

Gas-Dampf-Gemische sind ideale Gasgemische mit der Besonderheit, daß im betrachteten Temperaturbereich eine Komponente des Gemisches kondensieren kann, weswegen sie als „Dampf“ bezeichnet wird. Die anderen, nicht

kondensierenden Komponenten faßt man zu *einem* „Gas“ unveränderlicher Zusammensetzung zusammen. Das Gas-Dampf-Gemisch wird damit wie ein Zweistoffgemisch behandelt. In den meisten Anwendungsfällen ist die kondensierende Komponente Wasser(dampf). Wichtige Beispiele von Gas-Dampf-Gemischen sind die feuchte Luft, ein Gemisch aus trockener Luft und Wasserdampf, und feuchte Verbrennungsgase, die den bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampf enthalten, vgl. Abschnitte 7.1.3 und 7.2.1.

In den folgenden Abschnitten entwickeln wir die Theorie der idealen Gas-Dampf-Gemische am Beispiel der feuchten Luft, aus der die bodennahe irdische Atmosphäre besteht. *Feuchte Luft ist ein Gemisch aus trockener Luft und Wasser.* Die trockene Luft, nämlich das Gemisch aus N_2, O_2, Ar und CO_2, bildet das „Gas“, das Wasser den „Dampf“ im binären Gas-Dampf-Gemisch. Das Wasser ist in der feuchten Luft als Wasserdampf ebenso unsichtbar vorhanden wie die trockene Luft. Wenn der Wasserdampf kondensiert, erscheint das Kondensat in flüssiger Form als Nebel, Wolken oder als zusammenhängende Flüssigkeitsphase. Bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser ($t < 0{,}01\,°\mathrm{C}$) kondensiert der Wasserdampf als Eis oder Eisnebel, also in fester Form. Ist kein Kondensat vorhanden, spricht man von *ungesättigter feuchter Luft*. Wir haben es mit einem „gewöhnlichen“ idealen Gasgemisch zu tun. *Gesättigte feuchte Luft* besteht aus zwei Phasen, nämlich aus der Gasphase und der Kondensatphase, die sich im Phasengleichgewicht befinden. Dabei vernachlässigen wir die sehr geringe Menge der im Kondensat gelösten Gase; die Kondensatphase bestehe nur aus reinem Wasser oder aus reinem Eis.

5.3.1 Der Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes und der Taupunkt

Wir betrachten zunächst ungesättigte feuchte Luft, also ein ideales Gasgemisch aus trockener Luft und Wasserdampf, das bei der Temperatur T das Volumen V einnimmt. Die Masse m_W des im Gemisch enthaltenen Wasserdampfes ergibt sich nach dem Gesetz von Dalton, Gl.(5.37), zu

$$m_\mathrm{W} = \frac{p_\mathrm{W}\,V}{R_\mathrm{W}\,T}, \tag{5.60}$$

wobei p_W den Partialdruck des Wasserdampfes und R_W seine Gaskonstante bedeuten. Fügt man nun isotherm Wasserdampf hinzu oder Wasser, das in der ungesättigten feuchten Luft verdunstet, so vergrößern sich m_W und der Partialdruck p_W. Es gibt aber einen Maximalwert von m_W, bei dessen Überschreiten Wasser in flüssiger oder fester Form auskondensiert. Die feuchte Luft ist dann mit Wasserdampf gesättigt, der überschüssige Wasserdampf kondensiert und bildet die Kondensatphase. Dem Maximalwert der gasförmig aufnehmbaren Masse m_W entspricht nach Gl.(5.60) ein Maximalwert des Wasserdampfpartialdrucks p_W; man bezeichnet ihn als den

Tabelle 5.3. Dampfdruck $p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(t)$ und Poynting-Korrektur $\pi_{0\mathrm{W}}(t,p)$ von Wasser

t °C	$p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(t)$ kPa	$\pi_{0\mathrm{W}}(t,p)$ für p in kPa			
		100	200	500	1000
0,01	0,61166	1,00079	1,00158	1,00397	1,00796
20,0	2,3392	1,00072	1,00146	1,00369	1,00741
40,0	7,3851	1,00065	1,00134	1,00344	1,00695
60,0	19,9474	1,00053	1,00119	1,00318	1,00650

Sättigungspartialdruck p_{Ws} des Wasserdampfes in der feuchten Luft. Solange bei einer bestimmten Temperatur $p_{\mathrm{W}} < p_{\mathrm{Ws}}$ bleibt, ist die feuchte Luft ungesättigt. Bei $p_{\mathrm{W}} = p_{\mathrm{Ws}}$ ist die feuchte Luft gesättigt; die weitere Zugabe von Wasser erhöht p_{W} nicht über p_{Ws} hinaus, denn es bildet sich die Kondensatphase, die das überschüssige Wasser enthält.

Um den Sättigungspartialdruck p_{Ws} zu bestimmen, wenden wir das Kriterium für das Gleichgewicht zwischen einer idealen Gasphase und einer reinen Kondensatphase an. Dieses Phasengleichgewicht ist jener Sonderfall des in Abschnitt 5.2.4 behandelten Gleichgewichts zwischen einem idealen Gasgemisch und einer idealen Lösung, bei dem die ideale Lösung mit $x'_{\mathrm{i}} \to 1$ in die reine Komponente i übergeht. Mit $i = W$, $x'_{\mathrm{i}} = 1$ und $\varphi''_{0\mathrm{i}} = 1$ erhalten wir aus Gl.(5.54) die Gleichgewichtsbedingung

$$p_{\mathrm{Ws}} = x''_{\mathrm{W}} p = p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(T)\, \pi_{0\mathrm{W}}(T,p)\ .$$

Danach ist der gesuchte Sättigungspartialdruck $p_{\mathrm{Ws}} = x''_{\mathrm{W}}\, p$ des Wasserdampfes gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck $p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(T)$ und der Poynting-Korrektur $\pi_{0\mathrm{W}}(T,p)$ des Wassers. Der Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes hängt von der Temperatur T und über die Poynting-Korrektur auch vom Druck p des Gas-Dampf-Gemisches ab; er ist jedoch unabhängig von den Eigenschaften der trockenen Luft. In einem anderen Gas-Wasser-Gemisch als feuchter Luft, z.B. in feuchtem Verbrennungsgas, ergibt sich p_{Ws} nach der gleichen Beziehung. Die Druckabhängigkeit von p_{Ws} ist sehr gering. Tabelle 5.3 zeigt einige Werte des Dampfdrucks $p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(t)$ von Wasser und Werte der Poynting-Korrektur, die nach Gl.(5.55) bzw. nach

$$\pi_{0\mathrm{W}}(T,p) = \exp\left\{\frac{v'_{\mathrm{W}}(T)}{R_{\mathrm{W}}T}\,[p - p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(T)]\right\}$$

berechnet wurden. Dabei bedeutet v'_{W} das spezifische Volumen des siedenden Wassers. Selbst beim Druck $p = 1000$ kPa, wo die Annahme einer idealen Gasphase schon zu merklichen Fehlern führt, bewirkt die Poynting-Korrektur nur eine geringe Erhöhung des Sättigungspartialdrucks p_{Ws} gegenüber dem Dampfdruck $p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}$, die noch unter 1% von $p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}$ bleibt.

Zur Vereinfachung der folgenden Betrachtungen vernachlässigen wir daher die Poynting-Korrektur und damit die Druckabhängigkeit des Sättigungs-

partialdrucks und nehmen im folgenden stets

$$p_{\mathrm{Ws}} = p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}(T) = p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(T)$$

an, wobei wir im Rest des Abschnitts 5.3 den Index 0W durch W ersetzen. *Der Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes wird dem Dampfdruck des reinen Kondensats bei der Temperatur der feuchten Luft gleichgesetzt.* Diese Vereinfachung ist durchaus gerechtfertigt und verursacht in der Regel einen kleineren Fehler als die Annahme, die Gasphase verhielte sich wie ein ideales Gasgemisch.

Die begrenzte Aufnahmefähigkeit feuchter Luft für Wasserdampf veranschaulichen wir in Abb. 5.22, in der p_{W} über der Temperatur aufgetragen ist. In dieser Abbildung lassen sich die Zustandsänderungen des in der ungesättigten feuchten Luft enthaltenen Wasserdampfs verfolgen. Die durch den Zustand (p_{W}, T) verlaufende Isotherme entspricht der Zustandsänderung beim isothermen Zufügen von Wasserdampf. Sie endet auf der Dampfdruckkurve des Wassers beim Wert $p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(T)$; hier ist die feuchte Luft gesättigt, und der Partialdruck p_{W} hat seinen Höchstwert erreicht. Bei der *isobaren Abkühlung* der ungesättigten feuchten Luft bleiben zunächst die Masse m_{W} und der Partialdruck p_{W} des Wasserdampfes konstant, so daß sich als Zustandsänderung die in Abb. 5.22 waagerecht eingezeichnete Linie ergibt. Bei einer bestimmten Temperatur T_{T} wird $p_{\mathrm{W}} = p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}$; die feuchte Luft ist gesättigt, und es bildet sich das erste Kondensat. Dieser Zustand wird als *Taupunkt* der feuchten Luft bezeichnet. Die Temperatur, bei der die Kondensation einsetzt, heißt *Taupunkttemperatur* T_{T}. Zu jedem Zustand ungesättigter feuchter Luft gehört eine bestimmte Taupunkttemperatur, die sich aus der Bedingung

$$p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(T_{\mathrm{T}}) = p_{\mathrm{W}}$$

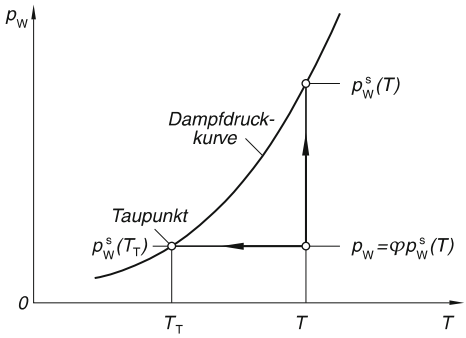


Abb. 5.22. p_{W},T-Diagramm mit Zustandsänderungen des Wasserdampfes: Isothermes Zufügen von Wasserdampf sowie isobare Abkühlung der ungesättigten feuchten Luft bis zum Taupunkt

berechnen läßt. Der Taupunkt liegt bei umso höheren Temperaturen, je größer p_W und damit der Wasserdampfgehalt der feuchten Luft sind. Dabei gilt jedoch stets $T_T \leq T$, wenn T die Lufttemperatur bedeutet.

Der Tripelpunkt von Wasser hat die Celsius-Temperatur $t_{tr} = 0{,}01\,°C$. Kondensiert Wasserdampf oberhalb dieser Temperatur, so ist das Kondensat flüssig. Unterhalb der Tripelpunkttemperatur besteht das Kondensat aus Eis oder Eisnebel. In diesem Bereich bedeutet $p_W^s(t)$ den Sublimationsdruck des Wassers. Danach muß man bei feuchter Luft vier Zustandsbereiche unterscheiden:

1. *Ungesättigte feuchte Luft* mit einem Wasserdampf-Partialdruck $p_W < p_W^s(t)$, wobei $p_W^s(t)$ den Dampfdruck bzw. den Sublimationsdruck von Wasser bei der Celsius-Temperatur t der feuchten Luft bedeutet. Sie enthält Wasser in Form von überhitztem Wasserdampf und für $p_W = p_W^s(t)$ gerade noch kein Kondensat.
2. *Gesättigte feuchte Luft mit flüssigem Kondensat* ($t > 0{,}01\,°C$). Sie enthält in der Gasphase gesättigten Wasserdampf mit $p_W = p_W^s(t)$ und als Kondensatphase Wasser in Form von Nebel oder flüssigem Niederschlag.
3. *Gesättigte feuchte Luft mit festem Kondensat* ($t < 0{,}01\,°C$). Sie enthält außer gesättigtem Wasserdampf mit $p_W = p_W^s(t)$ noch Eis, meistens in Form von Reif oder Eisnebel.
4. *Gesättigte feuchte Luft bei der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser* ($t = 0{,}01\,°C$). Das Kondensat ist ein Gemenge aus Wasser oder Wassernebel und Eis oder Eisnebel. Es liegt ein Dreiphasensystem vor, bestehend aus der Gasphase und zwei unterschiedlichen Kondensatphasen.

Zur Auswertung der für feuchte Luft geltenden Beziehungen benötigt man möglichst einfache Gleichungen für den Dampfdruck von Wasser, falls $t > 0{,}01\,°C$ ist, und für den Sublimationsdruck, falls $t < 0{,}01\,°C$ ist. Die sehr genauen Dampfdruckwerte nach [5.18] werden durch die Antoine-Gleichung, vgl. Abschnitt 4.2.2,

$$\ln \frac{p_W^s}{p_{tr}} = 17{,}2799 - \frac{4102{,}99}{(t/°C) + 237{,}431} \tag{5.61}$$

mit dem Tripelpunktsdruck $p_{tr} = 0{,}611657$ kPa im Bereich $0{,}01\,°C \leq t \leq 60\,°C$ mit einer Abweichung unter 0,05 % wiedergegeben. Für den Sublimationsdruck kann man die Gleichung

$$\ln \frac{p_W^s}{p_{tr}} = 22{,}5129 \left(1 - \frac{273{,}16\,K}{T}\right) \tag{5.62}$$

benutzen. Sie gibt die Sublimationsdrücke nach [3.24] zwischen dem Tripelpunkt und $t = -50\,°C$ mit einer relativen Abweichung unter 0,06 % wieder. Beide Gleichungen lassen sich nach der Temperatur auflösen, so daß man die Siede- bzw. Sublimationstemperatur für einen gegebenen Sättigungsdruck p_W^s

explizit berechnen kann. Die Abweichungen von den genauen Werten liegen dabei unter 0,01 K.

Beispiel 5.7. Feuchte Luft wird isobar von $t_1 = 22{,}6\,^\circ\mathrm{C}$ auf $15{,}5\,^\circ\mathrm{C}$ abgekühlt; sie ist bei dieser Temperatur gerade gesättigt. Wie groß sind der Partialdruck und die Masse des Wasserdampfes, der in 5,0 m^3 feuchter Luft enthalten ist? Feuchte Luft wird von $22{,}6\,^\circ\mathrm{C}$ aus *isochor* abgekühlt; bei welcher Temperatur erreicht sie den Sättigungszustand?

Die Temperatur von $15{,}5\,^\circ\mathrm{C}$ ist die Taupunkttemperatur t_T. Somit gilt für den Partialdruck des Wasserdampfes

$$p_\mathrm{W} = p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{T}) = p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(15{,}5^\mathrm{o}\mathrm{C}) = 1{,}7622\,\mathrm{kPa}\,.$$

Dieser Wert ergibt sich aus der Dampfdruckgleichung (5.61). Für die Masse des Wasserdampfes folgt aus Gl.(5.60)

$$m_\mathrm{W} = \frac{p_\mathrm{W}\,V}{R_\mathrm{W}\,T_1} = \frac{1{,}7622\,\mathrm{kPa}\cdot 5{,}0\,\mathrm{m}^3}{0{,}46152\,(\mathrm{kJ/kg\,K})\,295{,}75\,\mathrm{K}} = 64{,}55\,\mathrm{g}\,.$$

Bei der isochoren Abkühlung bleibt die Masse m_W des Wasserdampfes bis zum Kondensationsbeginn konstant, aber nicht der Partialdruck p_W, weil der Gesamtdruck der feuchten Luft sinkt. Für den Anfangszustand 1 zu Beginn der Abkühlung gilt nach dem Gesetz von Dalton

$$p_\mathrm{W1} = m_\mathrm{W}\,\frac{R_\mathrm{W}\,T_1}{V}$$

und für den Sättigungszustand 2 mit der gesuchten Temperatur T_2

$$p_\mathrm{W2} = p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_2) = m_\mathrm{W}\,\frac{R_\mathrm{W}\,T_2}{V}\,.$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\frac{T_2}{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_2)} = \frac{T_1}{p_\mathrm{W1}} = \frac{295{,}75\,\mathrm{K}}{1{,}7622\ \mathrm{kPa}} = 167{,}83\,\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{kPa}}\,.$$

Die Temperatur des Kondensationsbeginns errechnet man aus dieser Beziehung zu $T_2 = 288{,}25$ K bzw. $t_2 = 15{,}1\,^\circ\mathrm{C}$. Sie liegt etwas niedriger als die Taupunkttemperatur $t_\mathrm{T} = 15{,}5\,^\circ\mathrm{C}$, die bei isobarer Abkühlung erreicht wird. Der Dampfdruck $p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_2)$ wurde dabei nach Gl.(5.61) berechnet; man erhält $p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(15{,}1\,^\circ\mathrm{C}) = 1{,}7175$ kPa.

5.3.2 Absolute und relative Feuchte

Der intensive Zustand *ungesättigter* feuchter Luft wird durch drei unabhängige Zustandsgrößen festgelegt: durch ihre Temperatur T, ihren Druck p und eine Variable, die den Wasserdampfgehalt dieses idealen Gasgemisches beschreibt, das aus trockener Luft (Index L) und Wasserdampf (Index W) besteht. Dafür könnte man den Stoffmengenanteil des Wasserdampfes, seinen Partialdruck oder die Taupunkttemperatur verwenden. Häufig und besonders in der Me- teorologie ist es üblich, den Wasserdampfgehalt durch die *absolute*

Feuchte

$$\varrho_{\mathrm{W}} := m_{\mathrm{W}}/V \tag{5.63}$$

zu kennzeichnen. Man bezieht also die Masse m_{W} des Wasserdampfes auf das Volumen V der feuchten Luft. Dieser Quotient kann nach DIN 1310 [5.19] und Abschnitt 5.1.1 auch als Massenkonzentration oder Partialdichte des Wasserdampfes bezeichnet werden.

Mit Gl.(5.60), dem Gesetz von Dalton, erhält man aus Gl.(5.63) den einfachen Zusammenhang

$$\varrho_{\mathrm{W}} = \frac{p_{\mathrm{W}}}{R_{\mathrm{W}}\,T} = \varrho_{\mathrm{W}}(T, p_{\mathrm{W}})$$

zwischen absoluter Feuchte und Partialdruck des Wasserdampfes. Bei einer gegebenen Temperatur sind p_{W} und die absolute Feuchte am größten, wenn die feuchte Luft gesättigt ist. Mit $p_{\mathrm{W}} = p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)$ ergibt sich für diesen Maximalwert oder Sättigungswert der absoluten Feuchte

$$\varrho_{\mathrm{Ws}} = \varrho_{\mathrm{Ws}}(T) = p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)/R_{\mathrm{W}}\,T\ .$$

Ein gegebenes Volumen feuchter Luft kann demnach nur eine allein von der Temperatur abhängige Höchstmenge Wasser als Wasser*dampf* aufnehmen. Wird diese Menge überschritten, so bildet sich eine Kondensatphase, nämlich flüssiges Wasser bei $t \geq 0{,}01\,^{\circ}\mathrm{C}$ bzw. Eis bei $t \leq 0{,}01\,^{\circ}\mathrm{C}$. Tabelle 5.4 enthält neben Werten von $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}$ die Maximalwerte ϱ_{Ws} der absoluten Feuchte.

Als *relative Feuchte* wird das Verhältnis der absoluten Feuchte zu ihrem Maximalwert bei der herrschenden Lufttemperatur bezeichnet:

$$\varphi := \varrho_{\mathrm{W}}(T, p_{\mathrm{W}})/\varrho_{\mathrm{Ws}}(T)\ .$$

Diese Größe, das wohl am häufigsten verwendete Feuchtemaß, ist auch als Verhältnis zweier Partialdrücke,

$$\varphi = p_{\mathrm{W}}/p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)\ , \tag{5.64}$$

darstellbar, vgl. Abb. 5.22. Kühlt man ungesättigte feuchte Luft isobar ab, so bleibt p_{W} konstant, bis der Taupunkt erreicht ist. In diesem Zustand ist

Tabelle 5.4. Sättigungspartialdruck $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}$ des Wasserdampfes, absolute Feuchte ϱ_{Ws} und Wasserdampfbeladung X_{s} (für $p = 100$ kPa) gesättigter feuchter Luft

t °C	$p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}$ kPa	ϱ_{Ws} g/m^3	X_{s} g/kg	t °C	$p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}$ kPa	ϱ_{Ws} g/m^3	X_{s} g/kg
−40,0	0,01284	0,119	0,080	20,0	2,3392	17,29	14,90
−30,0	0,03801	0,339	0,237	30,0	4,2469	30,35	27,59
−20,0	0,10326	0,884	0,643	40,0	7,3851	51,10	49,60
−10,0	0,25990	2,140	1,621	50,0	12,3525	82,82	87,66
0,01	0,61166	4,852	3,828	60,0	19,9474	129,73	154,98
10,0	1,22811	9,398	7,733	70,0	31,202	197,02	282,08

die feuchte Luft gerade gesättigt, und es gilt $p_\mathrm{W} = p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_\mathrm{T})$ mit T_T als Taupunkttemperatur. Wir erhalten damit

$$\varphi = p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_\mathrm{T})/p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T) \; ;$$

die relative Feuchte kann auch als Verhältnis des Dampfdrucks von Wasser bei der Taupunkttemperatur T_T zum Dampfdruck bei der Lufttemperatur $T \geq T_\mathrm{T}$ gedeutet werden, Abb. 5.22. Hierauf beruht ein recht genaues Meßverfahren, die Bestimmung von φ mit dem Taupunktspiegel, vgl. [5.20], wo man auch Angaben über weitere Meßverfahren für φ findet.

Beispiel 5.8. Feuchte Luft mit $t = 25{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ und $p = 99{,}8$ kPa hat eine Taupunkttemperatur $t_\mathrm{T} = 16{,}5\,^\circ\mathrm{C}$. Man berechne ihre absolute und relative Feuchte sowie ihre Dichte ϱ.

Da der Partialdruck des Wasserdampfes mit dem Sättigungspartialdruck bei der Taupunktemperatur übereinstimmt, erhalten wir für die absolute Feuchte

$$\varrho_\mathrm{W} = \frac{p_\mathrm{W}}{R_\mathrm{W}\,T} = \frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{T})}{R_\mathrm{W}\,T} = \frac{1{,}8784\,\mathrm{kPa}}{0{,}4615\,(\mathrm{kJ/kg\,K})\,298{,}15\,\mathrm{K}} = 13{,}65\,\mathrm{g/m^3} \; .$$

Dabei wurde p_W^s nach Gl.(5.61) berechnet. Die relative Feuchte ergibt sich zu

$$\varphi = p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{T})/p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t) = 1{,}8784\,\mathrm{kPa}/3{,}1701\,\mathrm{kPa} = 0{,}5925 \; .$$

Die *Dichte ϱ ungesättigter feuchter Luft* setzt sich additiv aus den Partialdichten ϱ_L der trockenen Luft und ϱ_W des Wasserdampfs zusammen:

$$\varrho = \frac{m}{V} = \frac{m_\mathrm{L}}{V} + \frac{m_\mathrm{W}}{V} = \varrho_\mathrm{L} + \varrho_\mathrm{W} = \frac{p_\mathrm{L}}{R_\mathrm{L}\,T} + \frac{p_\mathrm{W}}{R_\mathrm{W}\,T} \; .$$

Ersetzt man den Partialdruck der Luft durch $p_\mathrm{L} = p - p_\mathrm{W}$, so ergibt sich

$$\varrho = \frac{p - p_\mathrm{W}}{R_\mathrm{L}\,T} + \frac{p_\mathrm{W}}{R_\mathrm{W}\,T} = \frac{p}{R_\mathrm{L}\,T}\left[1 - \frac{p_\mathrm{W}}{p}\left(1 - \frac{R_\mathrm{L}}{R_\mathrm{W}}\right)\right] \; .$$

Mit $R_\mathrm{L}/R_\mathrm{W} = 0{,}622$ erhalten wir für die Dichte der feuchten Luft

$$\varrho = \frac{p}{R_\mathrm{L}\,T}\left(1 - 0{,}378\,\frac{p_\mathrm{W}}{p}\right) = \frac{p}{R_\mathrm{L}\,T}\,(1 - 0{,}378\,x_\mathrm{W}) \; .$$

Der Term vor der Klammer bedeutet die Dichte trockener Luft bei der Temperatur und dem Druck der feuchten Luft. Feuchte Luft hat demnach eine kleinere Dichte als trockene Luft gleichen Drucks und gleicher Temperatur; sie ist „leichter“ als trockene Luft. Mit den Daten unseres Beispiels und mit $R_\mathrm{L} = 0{,}28705$ kJ/kg K ergibt sich $\varrho = 1{,}158$ kg/m^3, wobei der Faktor in der runden Klammer den Wert 0,9929 hat.

5.3.3 Die Wasserbeladung

Der Partialdruck des Wasserdampfes, absolute und relative Feuchte kennzeichnen den Wassergehalt nur dann, wenn die feuchte Luft ungesättigt ist.

Eine auch auf gesättigte feuchte Luft anwendbare Größe ist dagegen die *Wasserbeladung*

$$X := m_{\mathrm{W}}/m_{\mathrm{L}} \; .$$

Hier ist die Masse des Wassers in gasförmiger, flüssiger oder fester Form auf die Masse der *trockenen* Luft bezogen. Dieses Massenverhältnis kann Werte zwischen $X = 0$ für trockene Luft und $X \to \infty$ für reines Wasser annehmen; meistens bleibt X auf Werte kleiner als 0,1 beschränkt. Da sich bei Zustandsänderungen feuchter Luft die Masse m_{L} der trockenen Luft nicht ändert, bietet die Wasserbeladung den Vorteil, daß die durch Verdampfen, Kondensieren oder Mischen variable Masse m_{W} des Wassers auf eine *konstant* bleibende Größe bezogen ist. Auch wenn zwei Phasen vorhanden sind, die feuchte Luft also gesättigt ist, kennzeichnet die Wasserbeladung die gesamte in den beiden Phasen enthaltene Wassermenge. Die Gasphase der gesättigten feuchten Luft enthält Wasser*dampf* mit der Masse $X_{\mathrm{s}}\, m_{\mathrm{L}}$, wobei X_{s} den noch zu berechnenden Sättigungswert der Wasserdampfbeladung bedeutet. Die Kondensatphase besteht aus Wasser (oder bei Temperaturen unter 0,01 °C aus Eis) mit der Masse $(X - X_{\mathrm{s}})\, m_{\mathrm{L}}$, so daß die Wasserbeladung X stets die gesamte Masse des Wassers, nämlich $m_{\mathrm{W}} = X\, m_{\mathrm{L}}$ erfaßt.

Wir leiten nun den Zusammenhang zwischen X und den Feuchtemaßen her, die wir im letzten Abschnitt behandelt haben. Solange die feuchte Luft ungesättigt ist, können wir die Massen von Wasserdampf und trockener Luft nach dem Gesetz von Dalton berechnen:

$$m_{\mathrm{W}} = \frac{p_{\mathrm{W}}\, V}{R_{\mathrm{W}}\, T} \quad \text{und} \quad m_{\mathrm{L}} = \frac{p_{\mathrm{L}}\, V}{R_{\mathrm{L}}\, T} = \frac{p - p_{\mathrm{W}}}{R_{\mathrm{L}}}\, \frac{V}{T} \; .$$

Daraus erhalten wir

$$X := \frac{m_{\mathrm{W}}}{m_{\mathrm{L}}} = \frac{R_{\mathrm{L}}}{R_{\mathrm{W}}}\, \frac{p_{\mathrm{W}}}{p - p_{\mathrm{W}}}$$

als Zusammenhang zwischen dem Partialdruck des Wasserdampfes und der Wasserbeladung, die wir bei ungesättigter feuchter Luft auch als Wasser*dampf*beladung bezeichnen. Das Verhältnis der Gaskonstanten $R_{\mathrm{L}} = 0{,}28705$ kJ/kg K von trockener Luft und $R_{\mathrm{W}} = 0{,}46152$ kJ/kg K von Wasserdampf hat den Wert $R_{\mathrm{L}}/R_{\mathrm{W}} = 0{,}62197 \approx 0{,}622$. Wir führen noch die relative Feuchte φ nach Gl.(5.64) ein und erhalten

$$X = 0{,}622\, \frac{p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)}{(p/\varphi) - p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)} \; . \tag{5.65}$$

Löst man diese Gleichung nach φ auf, so folgt

$$\varphi = \frac{X}{0{,}622 + X}\, \frac{p}{p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(T)} \; . \tag{5.66}$$

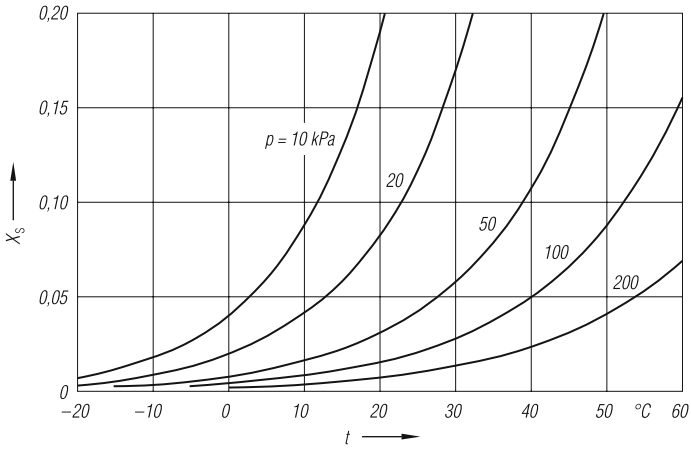


Abb. 5.23. Sättigungswert X_s der Wasserdampfbeladung nach Gl.(5.67)

Die größte Wasser*dampf*beladung X_s ergibt sich für gesättigte feuchte Luft. Mit $\varphi = 1$ folgt aus Gl.(5.65)

$$X_\mathrm{s}(T,p) = 0{,}622\,\frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T)}{p - p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T)}\ . \tag{5.67}$$

Diese Größe, der Sättigungswert der Wasserdampfbeladung, hängt von der Temperatur und vom Gesamtdruck ab. Da $p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T)$ mit steigender Temperatur rasch größer wird, nimmt auch X_s mit steigender Temperatur zu. Mit steigendem Druck der feuchten Luft nimmt dagegen die Wasserdampfbeladung ab. Feuchte Luft kann also, bezogen auf die Masse m_L der in ihr enthaltenen trockenen Luft, umso mehr Wasser *dampfförmig* aufnehmen, je höher ihre Temperatur und je niedriger ihr Druck ist, vgl. Abb. 5.23. Tabelle 5.4 enthält Werte von X_s für $p = 100$ kPa. Ist $X > X_\mathrm{s}$, tritt eine Kondensatphase auf. Nur die Wassermasse $X_\mathrm{s}\,m_\mathrm{L}$ ist gasförmig in der feuchten Luft, der Rest $(X - X_\mathrm{s})\,m_\mathrm{L}$ ist kondensiert.

5.3.4 Das spezifische Volumen feuchter Luft

Als Bezugsgröße für die spezifischen Zustandsgrößen feuchter Luft verwendet man nicht die Masse der feuchten Luft, sondern die kleinere Masse m_L der in ihr enthaltenen *trockenen* Luft. Dies bietet wie bei der Definition der Wasserbeladung den Vorteil, daß die Bezugsgröße bei fast allen Prozessen konstant bleibt, weil sich in der Regel nur die Masse m_W des Wassers ändert. Wir definieren deshalb das spezifische Volumen durch

$$v^* := \frac{V}{m_\mathrm{L}} = \frac{\text{Volumen der feuchten Luft}}{\text{Masse der trockenen Luft}}\ .$$

Dieses spezifische Volumen unterscheidet sich von der gewöhnlichen Definition, die auf die Gesamtmasse Bezug nimmt:

$$v := \frac{V}{m_\mathrm{L} + m_\mathrm{W}} = \frac{\text{Volumen der feuchten Luft}}{\text{Masse der feuchten Luft}} \ .$$

Zwischen v^* und v besteht der einfache Zusammenhang

$$v^* = (1 + X)\, v \ .$$

Ist die feuchte Luft ungesättigt ($X \leq X_\mathrm{s}$), so erhält man aus dem Gesetz von Dalton für ihr spezifisches Volumen

$$v^* := \frac{V}{m_\mathrm{L}} = \frac{R_\mathrm{L}\, T}{p - p_\mathrm{W}} = \frac{R_\mathrm{L}\, T}{p - \varphi\, p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T)} \ .$$

Mit φ nach Gl. (5.66) ergibt sich hieraus

$$v^*(T, p, X) = \frac{R_\mathrm{L}\, T}{p} \left(1 + \frac{X}{0{,}622}\right) \tag{5.68}$$

mit $R_\mathrm{L} = 0{,}28705$ kJ/kg K. Diese Gleichung können wir auch auf gesättigte feuchte Luft anwenden, die Wasser oder Eis enthält, denn das spezifische Volumen von Wasser oder Eis ist gegenüber dem spezifischen Volumen $v^*(T, p, X_\mathrm{s})$ gerade gesättigter feuchter Luft zu vernachlässigen.

Beispiel 5.9. Ein Behälter mit dem Innenvolumen $V = 0{,}425$ m^3 ist mit feuchter Luft gefüllt, deren Zustand durch $t = 40{,}0\,^\circ$C, $p = 120{,}5$ kPa und $\varphi = 0{,}680$ bestimmt ist. Man berechne die Massen m_L der trockenen Luft und m_W des Wasserdampfes.

Die Masse der trockenen Luft ergibt sich aus $m_\mathrm{L} = V/v^*$ mit dem spezifischen Volumen

$$v^* = \frac{R_\mathrm{L}\, T}{p - \varphi\, p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T)} = \frac{0{,}28705\,(\mathrm{kJ/kg\,K}) \cdot 313{,}15\,\mathrm{K}}{120{,}5\,\mathrm{kPa} - 0{,}680 \cdot 7{,}385\,\mathrm{kPa}} = 0{,}7784\,\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}} \ .$$

Der Sättigungsdruck $p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(40\,^\circ\mathrm{C})$ wurde dabei Tabelle 5.4 entnommen. Damit erhalten wir $m_\mathrm{L} = 0{,}425$ m^3/0,7784 (m^3/kg) $= 0{,}5460$ kg. Um die Masse des Wasserdampfs aus $m_\mathrm{W} = X\, m_\mathrm{L}$ zu bestimmen, berechnen wir die Wasserbeladung nach Gl.(5.65) zu $X = 0{,}02705$, womit sich $m_\mathrm{W} = 0{,}0148$ kg ergibt.

5.3.5 Die spezifische Enthalpie feuchter Luft

Die Enthalpie H der feuchten Luft setzt sich additiv aus den Enthalpien von trockener Luft und Wasser zusammen:

$$H = m_\mathrm{L}\, h_\mathrm{L} + m_\mathrm{W}\, h_\mathrm{W} \ .$$

Hierbei bedeuten h_L die spezifische Enthalpie der trockenen Luft und h_W die spezifische Enthalpie des Wassers. Wir beziehen die Enthalpie der feuchten

Luft auf die Masse m_{L} der trockenen Luft und bezeichnen die so gebildete spezifische Enthalpie mit

$$h^* := \frac{H}{m_{\mathrm{L}}} = h_{\mathrm{L}} + X\, h_{\mathrm{W}} \; . \tag{5.69}$$

Somit bedeutet h^* die Enthalpie der feuchten Luft, bezogen auf die Masse der darin enthaltenen trockenen Luft.

Bei der Berechnung von h^* kann man die Nullpunkte von h_{L} und h_{W} willkürlich festlegen. Wir setzen die spezifische Enthalpie h_{L} der trockenen Luft bei der Temperatur $T_{\mathrm{tr}} = 273{,}16$ K des Tripelpunkts von Wasser gleich null. Bei derselben Temperatur wird die spezifische Enthalpie h_{W} von *flüssigem* Wasser gleich null gesetzt. Zur Vereinfachung nehmen wir ferner die spezifischen isobaren Wärmekapazitäten von trockener Luft und von Wasserdampf als temperaturunabhängig an und setzen

$$c^0_{\mathrm{pL}} = 1{,}0046\,\mathrm{kJ/kg\,K} \quad \text{und} \quad c^0_{\mathrm{pW}} = 1{,}863\,\mathrm{kJ/kg\,K} \; .$$

Diese Vereinfachung ist im Temperaturbereich zwischen $-50\,^\circ$C und $70\,^\circ$C ohne größere Fehler zulässig. Bei genaueren Rechnungen und für einen größeren Temperaturbereich muß man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen isobaren Wärmekapazitäten berücksichtigen.

Für die spezifische Enthalpie von trockener Luft erhält man die einfache Beziehung

$$h_{\mathrm{L}}(T) = c^0_{\mathrm{pL}}(T - T_{\mathrm{tr}}) \; .$$

Die spezifische Enthalpie h_{W} von Wasser ist etwas komplizierter zu berechnen, weil Wasser als Wasserdampf – hier behandelt als ideales Gas –, als Flüssigkeit und als Eis auftreten kann. Für gasförmiges Wasser (Wasserdampf) erhält man unter Berücksichtigung der Nullpunktwahl

$$h_{\mathrm{W}}(T) = \Delta h_{\mathrm{v}}(T_{\mathrm{tr}}) + c^0_{\mathrm{pW}}\,(T - T_{\mathrm{tr}}) \; .$$

Hierin bedeutet $\Delta h_{\mathrm{v}}(T_{\mathrm{tr}}) = 2500{,}9$ kJ/kg die spezifische Verdampfungsenthalpie des Wassers bei der Tripelpunkttemperatur. Dieser Term entspricht der spezifischen Enthalpie von gesättigtem Wasserdampf bei T_{tr}; der zweite Term gibt die Änderung der spezifischen Enthalpie des Wasserdampfes an, wenn man von diesem Zustand zum Zustand mit der Temperatur T übergeht. Für die spezifische Enthalpie von flüssigem Wasser erhält man die einfache Gleichung

$$h^{\mathrm{fl}}_{\mathrm{W}}(T) = c_{\mathrm{W}}\,(T - T_{\mathrm{tr}})$$

mit der spezifischen Wärmekapazität $c_{\mathrm{W}} = 4{,}191$ kJ/kg K von flüssigem Wasser. Bei Temperaturen unterhalb der Tripelpunkttemperatur tritt Wasser in

fester Form als Eis auf. Für seine spezifische Enthalpie gilt

$$h_{\mathrm{E}}(T) = -\Delta h_{\mathrm{e}}(T_{\mathrm{tr}}) + c_{\mathrm{E}}\,(T - T_{\mathrm{tr}})\ .$$

Dabei bedeuten $\Delta h_{\mathrm{e}}(T_{\mathrm{tr}}) = 333{,}4$ kJ/kg die Erstarrungsenthalpie von Eis am Tripelpunkt und $c_{\mathrm{E}} = 2{,}07$ kJ/kg K die spezifische Wärmekapazität von Eis. Die spezifische Enthalpie h_{E} nimmt nur negative Werte an, sie ist stets kleiner als die spezifische Enthalpie von flüssigem Wasser am Tripelpunkt, die wir gleich null gesetzt haben.

Mit den Beziehungen für die spezifischen Enthalpien von trockener Luft und von Wasser ergeben sich aus Gl.(5.69) die folgenden Gleichungen für die spezifische Enthalpie feuchter Luft:

a) *Ungesättigte feuchte Luft*: $X \leq X_{\mathrm{s}}$. Es liegt ein ideales Gasgemisch vor mit der spezifischen Enthalpie

$$h^*(T, X) = c^0_{\mathrm{pL}}\,(T - T_{\mathrm{tr}}) + X\,[\Delta h_{\mathrm{v}}(T_{\mathrm{tr}}) + c^0_{\mathrm{pW}}\,(T - T_{\mathrm{tr}})]\ . \tag{5.70}$$

Erreicht die Wasserbeladung ihren Sättigungswert X_{s}, tritt aber noch keine Kondensatphase auf, so nimmt h^* seinen Sättigungswert

$$h^*_{\mathrm{s}} = h^*(T, X_{\mathrm{s}}) = c^0_{\mathrm{pL}}\,(T - T_{\mathrm{tr}}) + X_{\mathrm{s}}\,[\Delta h_{\mathrm{v}}(T_{\mathrm{tr}}) + c^0_{\mathrm{pW}}\,(T - T_{\mathrm{tr}})] \tag{5.71}$$

an.

b) *Gesättigte feuchte Luft mit flüssigem Wasser als Kondensatphase*: $X > X_{\mathrm{s}}$, $T > T_{\mathrm{tr}}$. Zur spezifischen Enthalpie h^*_{s} der gesättigten Gasphase ist die spezifische Enthalpie des flüssigen Kondensats zu addieren. Dies ergibt

$$h^*(T, X) = h^*(T, X_{\mathrm{s}}) + (X - X_{\mathrm{s}})\,c_{\mathrm{W}}\,(T - T_{\mathrm{tr}})\ , \tag{5.72}$$

wobei $h^*(T, X_{\mathrm{s}})$ nach Gl.(5.71) zu berechnen ist.

c) *Gesättigte feuchte Luft mit Eis als Kondensatphase*: $X > X_{\mathrm{s}}$, $T < T_{\mathrm{tr}}$. Zur spezifischen Enthalpie h^*_{s} der gesättigten Gasphase ist nun die spezifische Enthalpie des festen Kondensats zu addieren. Dies ergibt

$$h^*(T, X) = h^*(T, X_{\mathrm{s}}) + (X - X_{\mathrm{s}})[-\Delta h_{\mathrm{e}}(T_{\mathrm{tr}}) + c_{\mathrm{E}}\,(T - T_{\mathrm{tr}})]\ . \tag{5.73}$$

Die spezifische Enthalpie des Dreiphasensystems aus Gas, flüssigem Wasser und Eis, das bei $T = T_{\mathrm{tr}}$ auftritt, läßt sich in der gleichen Weise berechnen. Dabei tritt jedoch eine weitere Variable auf, der Eisgehalt. Er gibt an, welcher Teil des gesamten Kondensats fest ist. Die Herleitung der Gleichung für die spezifische Enthalpie bleibe dem Leser überlassen.

In den Gl.(5.70) bis (5.73) für die spezifische Enthalpie $h^*(T, X)$ der feuchten Luft tritt die Temperaturdifferenz

$$T - T_{\mathrm{tr}} = t - t_{\mathrm{tr}}$$

auf. In der technischen Praxis lassen sich Lufttemperaturen selten auf 0,01 K genau angeben. Man kann daher in der Regel $t_{\mathrm{tr}} = 0{,}01\,^\circ\mathrm{C}$ gegenüber der

Celsius-Temperatur t vernachlässigen und $T - T_{\mathrm{tr}} \approx t$ setzen. Mit dieser meistens zulässigen Vereinfachung erhalten wir für die spezifische Enthalpie feuchter Luft die folgenden Gleichungen:

Ungesättigte feuchte Luft

$$h^*(t, X) = c^0_{\mathrm{pL}}\, t + X\, [\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) + c^0_{\mathrm{pW}}\, t]\ . \tag{5.74}$$

Gesättigte feuchte Luft mit Wasser als Kondensat

$$h^*(t, X) = c^0_{\mathrm{pL}}\, t + X_{\mathrm{s}}\, [\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) + c^0_{\mathrm{pW}}\, t] + (X - X_{\mathrm{s}})\, c_{\mathrm{W}}\, t\ . \tag{5.75}$$

Gesättigte feuchte Luft mit Eis als Kondensat

$$h^*(t, X) = c^0_{\mathrm{pL}}\, t + X_{\mathrm{s}}\, [\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) + c^0_{\mathrm{pW}}\, t] - (X - X_{\mathrm{s}})[\Delta h_{\mathrm{e}}(t_{\mathrm{tr}}) - c_{\mathrm{E}}\, t]\ . \tag{5.76}$$

Die in diesen Gleichungen auftretenden Zustandsgrößen von trockener Luft und von Wasser sind im folgenden nochmals zusammengestellt:

$$c^0_{\mathrm{pL}} = 1{,}0046\,\mathrm{kJ/kg\,K};\quad c^0_{\mathrm{pW}} = 1{,}863\,\mathrm{kJ/kg\,K};\quad \Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) = 2500{,}9\,\mathrm{kJ/kg}$$
$$c_{\mathrm{W}} = 4{,}191\,\mathrm{kJ/kg\,K};\quad c_{\mathrm{E}} = 2{,}07\,\mathrm{kJ/kg\,K};\quad \Delta h_{\mathrm{e}}(t_{\mathrm{tr}}) = 333{,}4\,\mathrm{kJ/kg}\ .$$

Diese Gleichungen liegen auch dem Enthalpie-Wasserbeladungs-Diagramm zugrunde, das wir im nächsten Abschnitt behandeln.

Beispiel 5.10. Ein Kühlturm dient der Abgabe von Abwärme an die atmosphärische Luft, vgl. z.B. [5.21]. Das Kühlwasser des Kondensators in einem Dampfkraftwerk (Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{W}} = 15{,}50$ t/s) wird mit $t_{\mathrm{We}} = 34{,}5\,^\circ\mathrm{C}$ in den Kühlturm geleitet, Abb. 5.24; es rieselt über die Einbauten herunter und steht dabei im intensiven Wärme- und Stoffaustausch (Verdunstung) mit Luft, die mit $t_1 = 9{,}0\,^\circ\mathrm{C}$, $p_1 = 101{,}0$ kPa und $\varphi_1 = 0{,}750$ in den Kühlturm eintritt. Das Wasser kühlt sich auf $t_{\mathrm{Wa}} = 20{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ ab. Die mit $p_2 = 99{,}5$ kPa an der Kühlturmkrone abströmende gesättigte feuchte Luft hat sich auf $t_2 = 27{,}1\,^\circ\mathrm{C}$ erwärmt. Da sie von den Einbauten feine Wassertröpfchen mitreißt, gilt für ihre Wasserbeladung $X_2 = X_{\mathrm{s}}(t_2, p_2) + 0{,}00015$. Der Kühlturm werde als ein insgesamt adiabates System betrachtet. Man berechne den Massenstrom $\Delta\dot{m}_{\mathrm{W}}$ des mit $t_{\mathrm{Wz}} = 12{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ zugeführten Zusatzwassers zur Deckung der Verdunstungsverluste, den Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{L}}$ der angesaugten trockenen Luft sowie den vom Kühlwasser an die Atmosphäre abgegebenen Energiestrom.

Wir erhalten den Massenstrom des Zusatzwassers aus einer Wasserbilanz des Kühlturms:

$$\Delta\dot{m}_{\mathrm{W}} = \dot{m}_{\mathrm{L}}\,(X_2 - X_1)\ .$$

Die Wasserdampfbeladung X_1 der eintretenden Luft wird nach Gl.(5.65)

$$X_1 = 0{,}622\,\frac{p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t_1)}{(p_1/\varphi_1) - p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t_1)} = 0{,}00535\ .$$

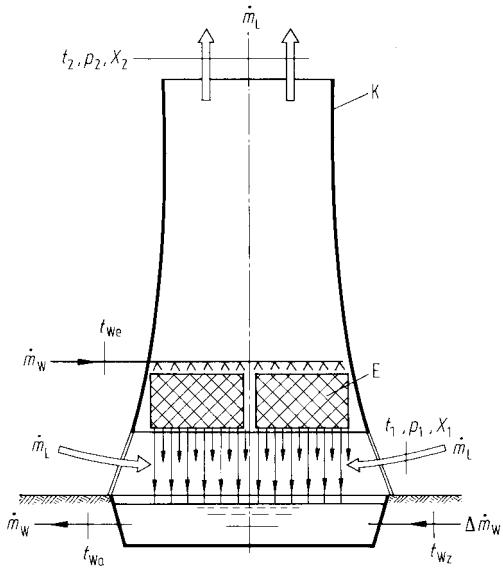


Abb. 5.24. Schema eines Kühlturms. E Einbauten, K Kühlturmkrone

Dabei wurde der Sättigungspartialdruck $p_W^s(t_1) = 1{,}149\,\mathrm{kPa}$ aus der Dampfdruckgleichung (5.61) berechnet. In der gleichen Weise ergibt sich $X_s(t_2, p_2) = 0{,}02328$, also unter Berücksichtigung der mitgerissenen Wassertröpfchen $X_2 = 0{,}02343$. Wir erhalten damit

$$\Delta\dot{m}_W/\dot{m}_L = X_2 - X_1 = 0{,}01808\,.$$

Um den Massenstrom $\dot{m}_L$ der trockenen Luft zu berechnen, gehen wir von einer Leistungsbilanz des adiabaten Kühlturms aus. Da keine mechanische Leistung auftritt und die kinetischen Energien vernachlässigt werden können, ergibt sich eine Bilanz der Enthalpieströme:

$$\begin{aligned}\dot{m}_L\,[h^*(t_2, X_2) - h^*(t_1, X_1)] &= \dot{m}_W\,(h_{We} - h_{Wa}) + \Delta\dot{m}_W\,h_{Wz}\\ &= \dot{m}_W\,c_W\,(t_{We} - t_{Wa}) + \dot{m}_L\,(X_2 - X_1)\,c_W\,t_{Wz}\,.\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\dot{m}_L = \frac{\dot{m}_W\,c_W\,(t_{We} - t_{Wa})}{h^*(t_2, X_2) - h^*(t_1, X_1) - (X_2 - X_1)\,c_W\,t_{Wz}}\,.$$

Erwartungsgemäß wächst der Luftmassenstrom mit dem Massenstrom und der Abkühlspanne des abzukühlenden Wassers. Die spezifischen Enthalpien der feuchten Luft ergeben sich nach Gl.(5.74) bzw. (5.75) zu

$$h^*(t_1, X_1) = c_{pL}^0\,t_1 + X_1(\Delta h_v + c_{pW}^0\,t_1) = 22{,}50\,\mathrm{kJ/kg}$$

und

$$h^*(t_2, X_2) = c_{pL}^0\,t_2 + X_s\,(\Delta h_v + c_{pW}^0\,t_2) + (X_2 - X_s)\,c_W\,t_2 = 86{,}60\,\mathrm{kJ/kg}\,.$$

Mit diesen Werten erhält man $\dot{m}_\mathrm{L} = 14{,}90$ t/s; der benötigte Massenstrom des Zusatzwassers ergibt sich zu $\Delta\dot{m}_\mathrm{W} = 0{,}269$ t/s $= 0{,}0174\,\dot{m}_\mathrm{W}$. Es verdunsten also 1,74 % des Kühlwassers und müssen durch Zusatzwasser ersetzt werden, während bei direkter Kühlung mit Frischwasser (Flußwasser) der volle Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{W}$ erforderlich wäre.

Das Kühlwasser erwärmt sich im Kondensator des Dampfkraftwerks von $t_\mathrm{Wa} = 20{,}0\,°\mathrm{C}$ auf $t_\mathrm{We} = 34{,}5\,°\mathrm{C}$. Es nimmt dort den Wärmestrom

$$\dot{Q} = \dot{m}_\mathrm{W}\, c_\mathrm{W}\,(t_\mathrm{Wa} - t_\mathrm{We}) = 15{,}50\,(\mathrm{t/s}) \cdot 4{,}19\,(\mathrm{kJ/kg\,K}) \cdot 14{,}5\,\mathrm{K} = 942\,\mathrm{MW}$$

auf. Dieser Energiestrom wird über den Kühlturm an die Atmosphäre abgegeben; er entspricht dem Abwärmestrom eines großen Kohlekraftwerks von etwa 700 MW elektrischer Leistung.

5.3.6 Das Enthalpie,Wasserbeladungs-Diagramm

Um Zustandsänderungen feuchter Luft zu veranschaulichen, hat R. Mollier [5.22] 1923 ein Diagramm mit der spezifischen Enthalpie als Ordinate und mit der Wasserbeladung als Abszisse vorgeschlagen. Dieses Diagramm wird für einen bestimmten Druck, meistens den atmosphärischen Luftdruck, entworfen; es enthält Isothermen und Linien konstanter relativer Feuchte. In den USA wird ein nach einem Vorschlag von W.H. Carrier [5.23] entworfenes und als ,,psychrometric chart“ bezeichnetes Diagramm bevorzugt, in dem die Wasserbeladung über der Lufttemperatur als Abszisse aufgetragen ist. Es enthält Linien konstanter Enthalpie und konstanter relativer Feuchte. Im folgenden erläutern wir den Aufbau des von Mollier vorgeschlagenen h^*, X-Diagramms.

Der graphischen Darstellung der Eigenschaften feuchter Luft legt man die Gl.(5.74) bis (5.76) für die spezifische Enthalpie zugrunde. In einem h^*, X-Diagramm erscheinen alle Isothermen $t = \mathrm{const}$ als gerade Linien, denn h^* hängt linear von X ab. Da für die Enthalpie gesättigter feuchter Luft andere Gleichungen gelten als für die Enthalpie ungesättigter feuchter Luft, besteht jede Isotherme aus zwei Geradenstücken, die an der Sättigungslinie $\varphi = 1$ mit einem Knick aneinanderstoßen. Um geometrisch günstige Verhältnisse zu schaffen, benutzt man nach R. Mollier ein schiefwinkliges h^*, X-Diagramm. Die Koordinatenlinien $h^* = \mathrm{const}$ verlaufen dabei von links oben nach rechts unten, während die Linien $X = \mathrm{const}$ senkrecht bleiben.

Abbildung 5.25 zeigt die Konstruktion einer Isotherme. Die X-Achse wird im allgemeinen so weit nach unten gedreht, daß die Isotherme $t = 0\,°\mathrm{C}$ im Gebiet der ungesättigten feuchten Luft horizontal verläuft. Hier gilt die Gleichung

$$h^*(t, X) = c^0_\mathrm{pL}\, t + X\,[\Delta h_\mathrm{v}(t_\mathrm{tr}) + c^0_\mathrm{pW}\, t] \tag{5.77}$$

bis $X = X_\mathrm{s}(T, p)$. Die Koordinaten X_s und $h^*_\mathrm{s} = h^*(t, X_\mathrm{s})$ bestimmen den Knickpunkt der Isotherme auf der Sättigungslinie $\varphi = 1$. Für $X > X_\mathrm{s}$, im

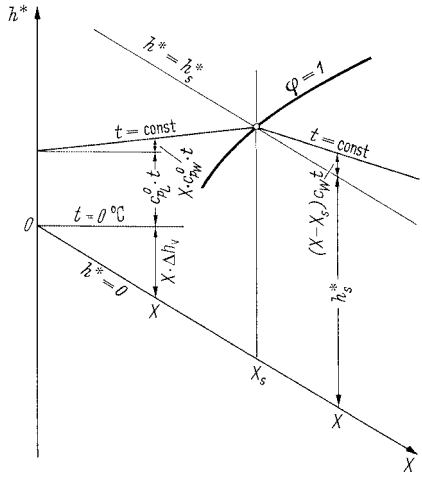


Abb. 5.25. Konstruktion einer Isotherme im h^*, X-Diagramm für feuchte Luft

sogenannten *Nebelgebiet*, gilt die Geradengleichung der Nebelisotherme

$$h^* = h_\mathrm{s}^* + (X - X_\mathrm{s})\, c_\mathrm{W}\, t$$

bei Temperaturen $t > 0\,°\mathrm{C}$. Ist dagegen $t < 0\,°\mathrm{C}$, so enthält die gesättigte feuchte Luft Eisnebel, und es gilt

$$h^* = h_\mathrm{s}^* - (X - X_\mathrm{s})\,[\Delta h_\mathrm{e}(t_\mathrm{tr}) - c_\mathrm{E}\, t]$$

als Gleichung der Nebelisotherme. Für $t = 0\,°\mathrm{C}$ gibt es zwei Nebelisothermen; das von ihnen eingeschlossene keilförmige Gebiet ist das Dreiphasen-Gebiet mit Wasser und Eis als den beiden Kondensatphasen, vgl. Abb. 5.26.

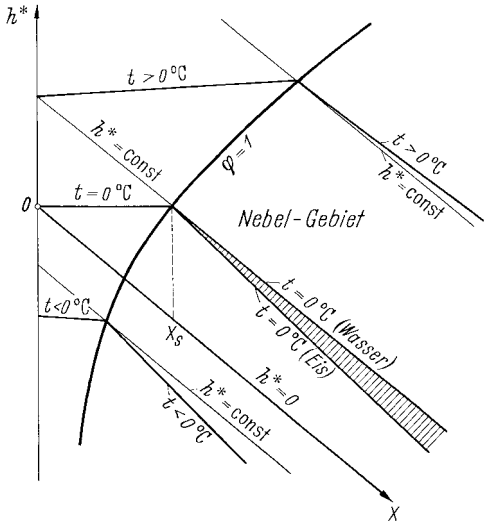


Abb. 5.26. h^*, X-Diagramm mit Nebelgebiet

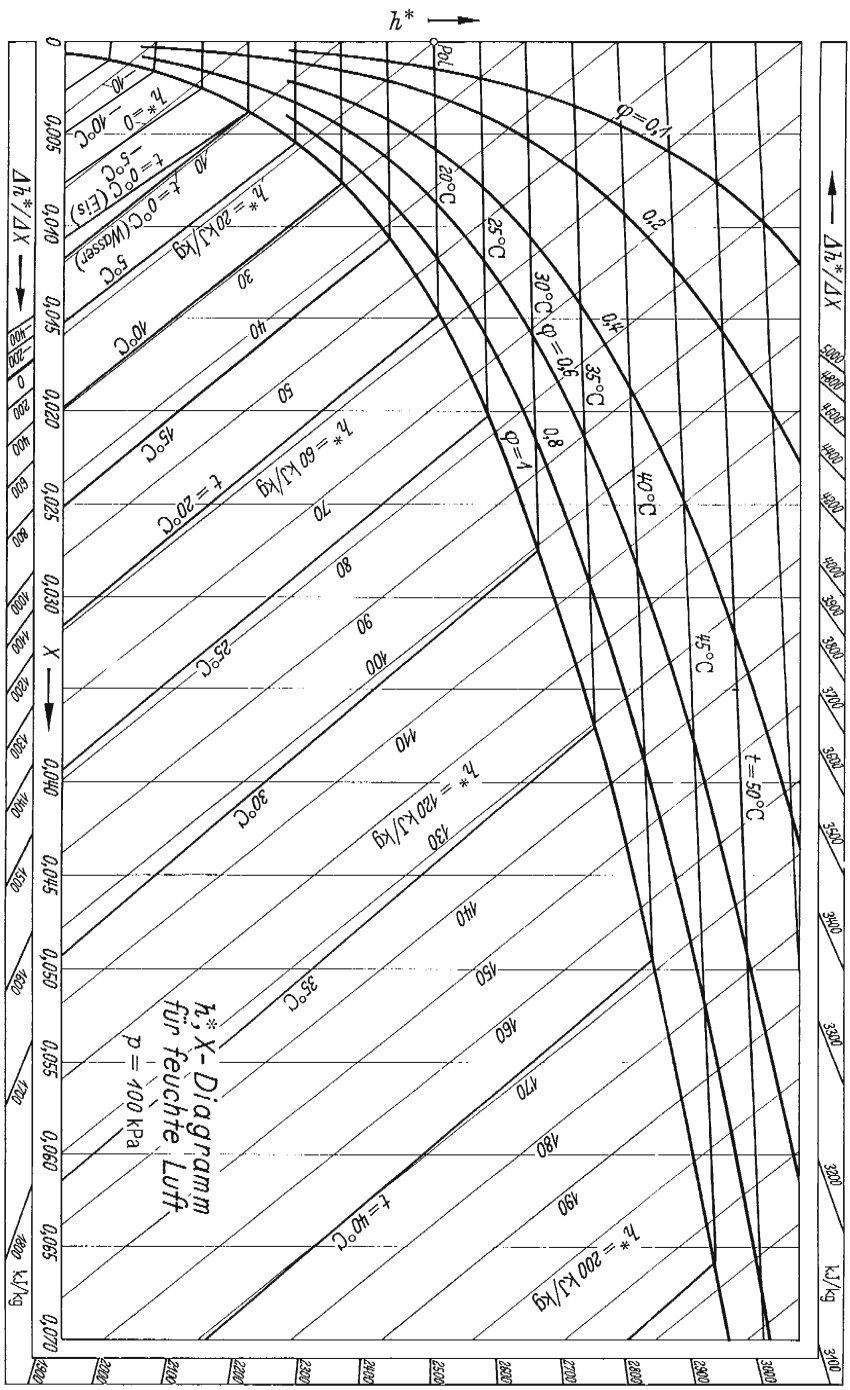


Abb. 5.27. h^*, X-Diagramm für feuchte Luft. Gesamtdruck $p = 100$ kPa

In das Gebiet der ungesättigten feuchten Luft kann man Linien konstanter relativer Feuchte φ einzeichnen. Hierzu bestimmt man für gegebene Werte von t, p und φ aus Gl.(5.65) die Wasserdampfbeladung X und aus Gl.(5.77) die zugehörige Enthalpie $h^*(t, X)$. Die Lage der Linien $\varphi = \text{const}$ und damit die Lage der Sättigungsgrenze $\varphi = 1$ und der Nebelisothermen hängt vom Druck p ab. Man kann daher ein h^*, X-Diagramm nur für einen bestimmten Druck entwerfen, meistens für den atmosphärischen Luftdruck. Die üblichen Luftdruckschwankungen darf man bei der in der Technik geforderten Genauigkeit unberücksichtigt lassen. Ein maßstäbliches h^*, X-Diagramm für $p = 100$ kPa zeigt Abb. 5.27.

5.3.7 Die spezifische Entropie feuchter Luft

Zur Anwendung des 2. Hauptsatzes auf Prozesse mit feuchter Luft benötigt man ihre Entropie. Sie setzt sich additiv aus den Entropien der trockenen Luft und des Wassers und aus der Mischungsentropie zusammen:

$$S = m_{\mathrm{L}}\, s_{\mathrm{L}} + m_{\mathrm{W}}\, s_{\mathrm{W}} + \Delta^{\mathrm{M}} S \ .$$

Wir beziehen die Entropie der feuchten Luft auf die Masse m_{L} der trockenen Luft und bezeichnen die so gebildete spezifische Entropie mit

$$s^*(T, p, X) := \frac{S}{m_{\mathrm{L}}} = s_{\mathrm{L}}(T, p) + X\, s_{\mathrm{W}}(T, p) + \Delta^{\mathrm{M}} s^*(X) \ . \tag{5.78}$$

Zur Berechnung der spezifischen Entropien s_{L} der trockenen Luft und s_{W} des Wasserdampfes nehmen wir wieder für beide Gase konstante spezifische Wärmekapazitäten c^0_{pL} bzw. c^0_{pW} an und legen einen Zustand fest, in dem $s_{\mathrm{L}}(T, p)$ und $s_{\mathrm{W}}(T, p)$ gleich null sein sollen. Wir setzen s_{L} bei der Temperatur $T_{\mathrm{tr}} = 273{,}16$ K und beim Druck $p_{\mathrm{tr}} = 0{,}611657$ kPa des Tripelpunktes von Wasser gleich null. Die spezifische Entropie s_{W} soll für *flüssiges* Wasser bei $T = T_{\mathrm{tr}}$ und $p = p_{\mathrm{tr}}$ gleich null sein. Damit ergibt sich für die spezifische Entropie der trockenen Luft

$$s_{\mathrm{L}}(T, p) = c^0_{\mathrm{pL}} \ln \frac{T}{T_{\mathrm{tr}}} - R_{\mathrm{L}} \ln \frac{p}{p_{\mathrm{tr}}} \ . \tag{5.79}$$

Da Wasser als Wasserdampf (ideales Gas), als Flüssigkeit und als Eis vorkommen kann, müssen wir diese drei Fälle unterscheiden. Für den Wasserdampf gilt

$$s_{\mathrm{W}}(T, p) = c^0_{\mathrm{pW}} \ln \frac{T}{T_{\mathrm{tr}}} - R_{\mathrm{W}} \ln \frac{p}{p_{\mathrm{tr}}} + \frac{\Delta h_{\mathrm{v}}(T_{\mathrm{tr}})}{T_{\mathrm{tr}}} \ , \tag{5.80}$$

wobei der letzte Term die Verdampfungsentropie bei der Tripelpunkttemperatur bedeutet. Flüssiges Wasser, das wir als inkompressibles Fluid behandeln,

hat eine spezifische Entropie, die nur von der Temperatur abhängt:

$$s_{\mathrm{W}}^{\mathrm{fl}}(T) = c_{\mathrm{W}} \ln(T/T_{\mathrm{tr}}) \; .$$

Für die spezifische Entropie von Eis erhalten wir

$$s_{\mathrm{E}}(T) = -\frac{\Delta h_{\mathrm{e}}(T_{\mathrm{tr}})}{T_{\mathrm{tr}}} + c_{\mathrm{E}} \ln \frac{T}{T_{\mathrm{tr}}} \; .$$

Die hier auftretenden Zustandsgrößen c_{W}, c_{E} und Δh_{e} haben wir schon in Abschnitt 5.3.5 bei der Berechnung der Enthalpie erläutert.

Zur Berechnung der spezifischen Mischungsentropie $\Delta^{\mathrm{M}} s^*(X)$ gehen wir von den in Abschnitt 5.2.2 hergeleiteten Beziehungen aus. Danach gilt für die Mischungsentropie eines idealen Gasgemisches aus den beiden Komponenten trockene Luft und Wasserdampf

$$\Delta^{\mathrm{M}} S = -R_{\mathrm{m}}(n_{\mathrm{L}} \ln x_{\mathrm{L}} + n_{\mathrm{W}} \ln x_{\mathrm{W}}) = -m_{\mathrm{L}} R_{\mathrm{L}} \ln x_{\mathrm{L}} - m_{\mathrm{W}} R_{\mathrm{W}} \ln x_{\mathrm{W}} \; ,$$

woraus

$$\Delta^{\mathrm{M}} s^*(X) := \frac{\Delta^{\mathrm{M}} S}{m_{\mathrm{L}}} = -R_{\mathrm{L}} \ln x_{\mathrm{L}} - X\, R_{\mathrm{W}} \ln x_{\mathrm{W}}$$

folgt. Nun sind noch die beiden Stoffmengenanteile x_{L} und x_{W} durch die Wasserbeladung X auszudrücken. Dies ergibt

$$x_{\mathrm{L}} = \frac{R_{\mathrm{L}}/R_{\mathrm{W}}}{(R_{\mathrm{L}}/R_{\mathrm{W}}) + X} \quad \text{und} \quad x_{\mathrm{W}} = \frac{X}{(R_{\mathrm{L}}/R_{\mathrm{W}}) + X} \; .$$

Daraus erhält man für die spezifische Mischungsentropie

$$\Delta^{\mathrm{M}} s^*(X) = R_{\mathrm{W}} \left[\left(\frac{R_{\mathrm{L}}}{R_{\mathrm{W}}} + X \right) \ln \left(\frac{R_{\mathrm{L}}}{R_{\mathrm{W}}} + X \right) - X \ln X - \frac{R_{\mathrm{L}}}{R_{\mathrm{W}}} \ln \frac{R_{\mathrm{L}}}{R_{\mathrm{W}}} \right]$$

mit $R_{\mathrm{L}}/R_{\mathrm{W}} = 0{,}622$. Wie man leicht zeigen kann, wird $\Delta^{\mathrm{M}} s^*(X)$ zu null für $X = 0$ und wächst monoton mit zunehmender Wasserbeladung X.

Mit den Gl.(5.78) bis (5.80) erhält man die spezifische Entropie *ungesättigter* feuchter Luft ($X \leq X_{\mathrm{s}}$),

$$\begin{aligned} s^*(T, p, X) = {} & (c_{\mathrm{pL}}^0 + X\, c_{\mathrm{pW}}^0) \ln \frac{T}{T_{\mathrm{tr}}} - (R_{\mathrm{L}} + X\, R_{\mathrm{W}}) \ln \frac{p}{p_{\mathrm{tr}}} \\ & + X\, \frac{\Delta h_{\mathrm{v}}(T_{\mathrm{tr}})}{T_{\mathrm{tr}}} + \Delta^{\mathrm{M}} s^*(X). \end{aligned} \tag{5.81}$$

Ihr Sättigungswert s_{s}^* ergibt sich, wenn man in dieser Gleichung $X = X_{\mathrm{s}}$ nach Gl.(5.67) setzt:

$$s_{\mathrm{s}}^* = s^*(T, p, X_{\mathrm{s}}) \; .$$

Damit erhält man für *gesättigte feuchte Luft mit flüssigem Kondensat* ($X > X_\mathrm{s}$; $T > T_\mathrm{tr}$)

$$s^*(T,p,X) = s^*(T,p,X_\mathrm{s}) + (X - X_\mathrm{s})\, c_\mathrm{W} \ln(T/T_\mathrm{tr})$$

und für *gesättigte feuchte Luft mit Eis als Kondensat* ($X > X_\mathrm{s}$; $T < T_\mathrm{tr}$)

$$s^*(T,p,X) = s^*(T,p,X_\mathrm{s}) - (X - X_\mathrm{s}) \left[\frac{\Delta h_\mathrm{e}(T_\mathrm{tr})}{T_\mathrm{tr}} - c_\mathrm{E} \ln \frac{T}{T_\mathrm{tr}} \right] .$$

Beispiel 5.11. Feuchte Luft expandiert vom Zustand 1 ($p_1 = 250{,}0$ kPa, $t_1 = 60{,}0\,^\circ$C, $\varphi_1 = 0{,}650$) isentrop auf den Druck $p_2 = 100{,}0$ kPa. Man bestimme den Druck p_kd und die Temperatur t_kd des Kondensationsbeginns sowie die Temperatur t_2 am Ende der Expansion und die isentrope Enthalpiedifferenz Δh_s^*, bezogen auf die Masse der trockenen Luft.

Bis zum Einsetzen der Kondensation des Wasserdampfs expandiert die feuchte Luft wie ein ideales Gasgemisch. Da wir mit konstantem c_p^0 rechnen, gilt

$$T_\mathrm{kd} = T_1 (p_\mathrm{kd}/p_1)^{(\kappa-1)/\kappa} = T_1 (p_\mathrm{kd}/p_1)^{R/c_\mathrm{p}^0} .$$

Außerdem muß bei Kondensationsbeginn die Bedingung $X_1 = X_\mathrm{s}(T_\mathrm{kd}, p_\mathrm{kd})$ erfüllt sein, also

$$X_1 = 0{,}6220\, \frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_\mathrm{kd})}{p_\mathrm{kd} - p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_\mathrm{kd})}$$

gelten. Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich T_kd und p_kd iterativ berechnen, wobei wir Gl.(5.61) für den Dampfdruck $p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T)$ benutzen.

Die Wasserdampfbeladung X_1 erhält man aus den gegebenen Daten mit Gl.(5.65) zu $X_1 = 0{,}0340$. Für das Verhältnis R/c_p^0 ergibt sich

$$\frac{R}{c_\mathrm{p}^0} = \frac{R_\mathrm{L} + X_1 R_\mathrm{W}}{c_\mathrm{pL}^0 + X_1 c_\mathrm{pW}^0} = \frac{0{,}30274\,\mathrm{kJ/kg\,K}}{1{,}0679\,\mathrm{kJ/kg\,K}} = 0{,}28349 .$$

Das Ergebnis der Iteration ist $t_\mathrm{kd} = 48{,}47\,^\circ$C und $p_\mathrm{kd} = 220{,}8$ kPa. Die Kondensation setzt ein, bevor der Enddruck p_2 erreicht wird. Im Zustand 2 am Ende der isentropen Expansion ist daher die feuchte Luft gesättigt, und es ist Wasser als fein verteilter Nebel oder als Niederschlag auskondensiert.

Die Endtemperatur t_2 ergibt sich aus der Bedingung

$$s^*(T_2, p_2, X_1) = s^*(T_1, p_1, X_1) \tag{5.82}$$

der isentropen Zustandsänderung. Setzt man die Werte für T_1, p_1, X_1 in Gl.(5.81) ein, so erhält man $s^*(T_1, p_1, X_1) = -1{,}22354$ kJ/kg K, wobei die Mischungsentropie den Wert $\Delta^\mathrm{M} s^*(X_1) = 0{,}0617$ kJ/kg K hat. Für die spezifische Entropie am Ende der Expansion ergibt sich, da ein Zweiphasensystem aus gesättigter feuchter Luft und flüssigem Wasser vorliegt,

$$\begin{aligned} s^*(T_2, p_2, X_1) = {} & (c_\mathrm{pL} + X_\mathrm{s}\, c_\mathrm{pW}) \ln \frac{T_2}{T_\mathrm{tr}} - (R_\mathrm{L} + X_\mathrm{s}\, R_\mathrm{W}) \ln \frac{p_2}{p_\mathrm{tr}} + X_\mathrm{s}\, \frac{\Delta h_\mathrm{v}(T_\mathrm{tr})}{T_\mathrm{tr}} \\ & + \Delta^\mathrm{M} s^*(X_\mathrm{s}) + (X_1 - X_\mathrm{s})\, c_\mathrm{W} \ln \frac{T_2}{T_\mathrm{tr}} . \end{aligned}$$

Dabei ist die Sättigungsbeladung X_s nach

$$X_\mathrm{s} = X_\mathrm{s}(T_2, p_2) = 0{,}6220\,\frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_2)}{p_2 - p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(T_2)}$$

zu berechnen. Da $s^*(T_2, p_2, X_1)$ über $X_\mathrm{s}(T_2, p_2)$ in komplizierter Weise von T_2 abhängt, läßt sich Gl.(5.82) nicht explizit nach T_2 auflösen. Man muß $s^*(T_2, p_2, X_1)$ bei festem $p = p_2$ für verschiedene Temperaturen berechnen und Gl.(5.82) iterativ lösen.

Auf diese Weise findet man schließlich, daß Gl.(5.82) für $t_2 = 21{,}26\,^\circ\mathrm{C}$, entsprechend $T = 294{,}41$ K, mit $p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_2) = 2{,}5288$ kPa, $X_\mathrm{s} = 0{,}01614$ und $\Delta^\mathrm{M} s^*(X_\mathrm{s}) = 0{,}0347$ kJ/kg K erfüllt ist. Im Endzustand 2 sind nur noch $X_\mathrm{s}/X_1 = 0{,}01614/0{,}0340 = 47{,}4\%$ des anfänglich vorhandenen Wasserdampfes gasförmig in der feuchten Luft enthalten; mehr als die Hälfte ist kondensiert. Träte keine Kondensation ein, würde die merklich niedrigere Temperatur von $-16{,}2\,^\circ\mathrm{C}$ am Ende der Expansion erreicht werden.

Nachdem die Zustandsgrößen des Endzustands 2 bekannt sind, ist die isentrope Enthalpiedifferenz

$$\Delta h_\mathrm{s}^* := h^*(p_2, s_1^*, X_1) - h^*(p_1, s_1^*, X_1) = h^*(t_2, p_2, X_1) - h^*(t_1, p_1, X_1)$$

leicht zu berechnen. Im Zustand 1 ist die feuchte Luft ungesättigt, und man erhält aus Gl.(5.74) $h^*(t_1, X_1) = 149{,}09$ kJ/kg. Für die Enthalpie im Zustand 2 gilt Gl.(5.75), aus der sich $h^*(t_2, X_1) = 63{,}95$ kJ/kg ergibt. Damit wird $\Delta h_\mathrm{s}^* = -106{,}4$ kJ/kg.

5.4 Reale fluide Gemische

Bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften realer Gemische geht man von den Gleichungen für die chemischen Potentiale der Komponenten idealer Gasgemische aus und ergänzt sie so, daß sie den Unterschied zwischen realem und idealem Gemischverhalten erfassen. Dabei liefert die Thermodynamik mit ihren exakten und ordnenden Beziehungen nur den formalen Rahmen. Die oft komplizierten Funktionen, welche die realen Gemischeigenschaften darstellen, müssen durch das Experiment oder mit Hilfe molekularer Modelle bestimmt werden.

Im Abschnitt 5.4.1 führen wir das Realpotential und den Fugazitätskoeffizienten ein und zeigen ihre Berechnung aus der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches, die in Abschnitt 5.4.2 behandelt wird. Der dann folgende Abschnitt erläutert, wie sich das Verdampfungsgleichgewicht allein mit der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches berechnen läßt. In Abschnitt 5.4.4 behandeln wir die besonders bei Lösungen anzuwendenden Exzeßgrößen und die mit ihnen zusammenhängenden Aktivitätskoeffizienten. Wir zeigen schließlich, wie man mit diesen Größen Verdampfungsgleichgewichte bei mäßigen Drücken berechnen kann.

5.4.1 Realpotential und Fugazitätskoeffizient

Wir gehen vom chemischen Potential $\mu_\mathrm{i} = \mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$ der Komponente i aus; denn mit den chemischen Potentialen können alle Eigenschaften eines

realen Gemisches berechnet werden. Im idealen Gasgemisch hat die Komponente i nach Abschnitt 5.2.1 das chemische Potential

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}}(T,p,x_{\mathrm{i}}) = G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_{\mathrm{m}}T\ln(p/p_0) + R_{\mathrm{m}}T\ln x_{\mathrm{i}}\ . \tag{5.83}$$

Hierin ist $G_{0\mathrm{i}}^{0}(T)$ die molare Gibbs-Funktion des reinen idealen Gases i beim Standarddruck p_0. Die Abweichung vom idealen Gasgemisch erfaßt ein Zusatzterm $\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}$, der als *Realpotential* – im Englischen als residual potential – bezeichnet wird:

$$\mu_{\mathrm{i}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}}(T,p,x_{\mathrm{i}}) + \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\})\ .$$

Da das reale Gemisch für $p \to 0$ in das ideale Gasgemisch übergeht, gilt die Grenzbedingung

$$\lim_{p\to 0}\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = 0\ . \tag{5.84}$$

Das Realpotential $\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}$ läßt sich aus der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches berechnen. Für seine Druckabhängigkeit gilt nämlich

$$\left(\frac{\partial\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,x_i}} = \left(\frac{\partial\mu_{\mathrm{i}}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,x_i}} - \left(\frac{\partial\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T,x_i}} = \overline{V}_{\mathrm{i}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p}\ .$$

Die Integration von $p = 0$ bis zum Druck p des Gemisches ergibt unter Beachtung von Gl.(5.84)

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = \int_0^p \left[\overline{V}_{\mathrm{i}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p}\right]\mathrm{d}p\ . \tag{5.85}$$

Die thermische Zustandsgleichung $V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\})$ des Gemisches liefert mit Gl.(5.13) das zur Berechnung von $\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}}$ benötigte partielle molare Volumen $\overline{V}_{\mathrm{i}}$.

Mit Gl.(5.85) lassen sich nicht nur die Realpotentiale gasförmiger Gemische bestimmen, auch die Berechnung der Realpotentiale von flüssigen Gemischen (Lösungen) ist möglich. Es muß aber die thermische Zustandsgleichung bei der betrachteten Temperatur von $p = 0$ bis zum Druck des Gemisches gelten. Zustandsgleichungen, die das gesamte fluide Gebiet erfassen, haben aber nicht die hier vorausgesetzte Form $V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\})$. Sie sind druck- und nicht volumenexplizit, haben also die Form $p = p(T,V_{\mathrm{m}},\{x_{\mathrm{i}}\})$. Man muß daher auf eine andere Beziehung zwischen dem chemischen Potential und der thermischen Zustandsgleichung zurückgreifen. Man verwendet die Zustandsgleichung in der Form $p = p(T,V,n_1,n_2,\ldots n_{\mathrm{N}})$ und erhält

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Re}} = \int_V^{\infty}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{\mathrm{T,V,n_j}} - \frac{R_{\mathrm{m}}T}{V}\right]\mathrm{d}V - R_{\mathrm{m}}T\ \ln Z \tag{5.86}$$

mit $Z := p\,V_\mathrm{m}/R_\mathrm{m}T$ als dem Realgasfaktor des Gemisches. Eine Herleitung dieser Gleichung gibt K. Stephan in [5.4], S. 356.

Nach G.N. Lewis[8] beschreibt man den Unterschied zwischen dem chemischen Potential im realen Gemisch und im idealen Gasgemisch statt durch $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}$ durch eine dimensionslose Größe, den *Fugazitätskoeffizienten* φ_i *der Komponente i*. Wir setzen

$$R_\mathrm{m}T\,\ln\varphi_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) := \mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) \tag{5.87}$$

und definieren dadurch den Fugazitätskoeffizienten φ_i. Aus Gl.(5.84) folgen die Grenzbedingungen

$$\lim_{p\to 0}\ln\varphi_\mathrm{i} = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{p\to 0}\varphi_\mathrm{i} = 1\ .$$

Die Fugazitätskoeffizienten aller Komponenten eines idealen Gasgemisches haben den Wert $\varphi_\mathrm{i} = 1$.

Die Einführung des Fugazitätskoeffizienten ermöglicht eine einfache Darstellung des chemischen Potentials. Aus

$$\mu_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{iGM}(T,p,x_\mathrm{i}) + R_\mathrm{m}T\ln\varphi_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) \tag{5.88}$$

folgt wegen der mit Gl.(5.87) eingeführten logarithmischen Abhängigkeit

$$\mu_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = G_{0\mathrm{i}}^0(T) + R_\mathrm{m}T\ln(p/p_0) + R_\mathrm{m}T\ln(x_\mathrm{i}\,\varphi_\mathrm{i})\ . \tag{5.89}$$

Das chemische Potential μ_i läßt sich mit der für ideale Gasgemische gültigen Gl.(5.83) berechnen, wenn man den Stoffmengenanteil x_i durch das Produkt $x_\mathrm{i}\,\varphi_\mathrm{i}$ ersetzt. Gleichung (5.89) legt es nahe, die beiden logarithmischen Terme zusammenzufassen und nach G.N. Lewis die *Fugazität der Komponente i* durch

$$f_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) := x_\mathrm{i}\,p\cdot\varphi_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\})$$

zu definieren. Dies ergibt

$$\mu_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) = G_{0\mathrm{i}}^0(T) + R_\mathrm{m}T\ln\frac{f_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\})}{p_0}\ . \tag{5.90}$$

Die Fugazität erscheint als ein korrigierter Partialdruck $p_\mathrm{i} = x_\mathrm{i}\,p$. Sie ist so definiert, daß sich μ_i mit der Gleichung für $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{iGM}$ berechnen läßt, wenn man $x_\mathrm{i}\,p$ durch f_i ersetzt. Für $p\to 0$ geht die Fugazität f_i in den Partialdruck p_i über.

[8] G.N. Lewis hat die im folgenden behandelten Größen Fugazität, Fugazitätskoeffizient, Aktivität und Aktivitätskoeffizient in mehreren Aufsätzen [5.3], [5.24] 1901 und 1907 eingeführt. Ihre heute gebräuchliche Definition geht aber auf das 1923 von ihm und M. Randall verfaßte Lehrbuch der chemischen Thermodynamik [5.25] zurück.

Mit den neuen Größen φ_i und f_i lassen sich die *Bedingungen für das Phasengleichgewicht* einprägsam formulieren. Nach Abschnitt 5.1.6 stimmen im Phasengleichgewicht die Temperaturen und Drücke der beiden Phasen α und β sowie die chemischen Potentiale einer jeden Komponente überein:

$$\mu_\mathrm{i}^\alpha(T,p,\{x_\mathrm{i}^\alpha\}) = \mu_\mathrm{i}^\beta(T,p,\{x_\mathrm{i}^\beta\}), \quad i = 1,2,\ldots N\ .$$

Wegen der Gleichheit der Temperaturen und Drücke folgt daraus mit Gl.(5.88)

$$x_\mathrm{i}^\alpha\,\varphi_\mathrm{i}^\alpha(T,p,\{x_\mathrm{i}^\alpha\}) = x_\mathrm{i}^\beta\,\varphi_\mathrm{i}^\beta(T,p,\{x_\mathrm{i}^\beta\}), \quad i = 1,2,\ldots N\ . \tag{5.91}$$

Für die Fugazitäten ergibt sich hieraus durch Multiplikation mit p

$$f_\mathrm{i}^\alpha(T,p,\{x_\mathrm{i}^\alpha\}) = f_\mathrm{i}^\beta(T,p,\{x_\mathrm{i}^\beta\}), \quad i = 1,2,\ldots N\ .$$

Im Phasengleichgewicht stimmen für jede Komponente die Fugazitäten in den koexistierenden Phasen überein. Damit bestimmen die Fugazitäten das Phasengleichgewicht in der gleichen Weise wie die chemischen Potentiale. Da sich die Fugazitätskoeffizienten aus einer im ganzen fluiden Gebiet gültigen thermischen Zustandsgleichung berechnen lassen, wird das Verdampfungsgleichgewicht auch bei Gemischen allein durch die thermische Zustandsgleichung bestimmt; dies hatten wir für reine Stoffe schon in Abschnitt 4.1.3 gefunden.

Wir bestimmen nun die Fugazität f_i^iL und den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_\mathrm{i}^\mathrm{iL}$ der Komponente i einer *idealen Lösung*. Nach den Gl.(5.88) und (5.90) gilt

$$\mu_\mathrm{i}^\mathrm{iL} = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{iGM}(T,p,x_\mathrm{i}) + R_\mathrm{m}T\,\ln\varphi_\mathrm{i}^\mathrm{iL} = G_\mathrm{0i}^0(T) + R_\mathrm{m}T\,\ln(f_\mathrm{i}^\mathrm{iL}/p_0)\ .$$

Wir vergleichen dies mit der in Abschnitt 5.2.3 für $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{iL}$ hergeleiteten Gl.(5.47) und finden das einfache Resultat

$$\varphi_\mathrm{i}^\mathrm{iL} = \varphi_\mathrm{i0}(T,p) \quad \text{und} \quad f_\mathrm{i}^\mathrm{iL} = x_\mathrm{i}\,f_\mathrm{0i}(T,p)\ . \tag{5.92}$$

Der Fugazitätskoeffizient $\varphi_\mathrm{i}^\mathrm{iL}$ der Komponente i einer idealen Lösung hängt nicht von der Zusammensetzung des Gemisches ab und stimmt mit dem Fugazitätskoeffizienten φ_0i des reinen Stoffes überein. Gleichung (5.92) wird als *Lewissche Fugazitätsregel* bezeichnet. Die Berechnung von φ_0i haben wir in Abschnitt 5.2.3 behandelt.

Die Gleichungen für das chemische Potential μ_i enthalten als Grenzfall für $x_\mathrm{i} \to 1$ die Beziehungen für den reinen Stoff i. Mit $x_\mathrm{i} \to 1$ gehen μ_i in die molare Gibbs-Funktion $G_\mathrm{0i}(T,p)$ des reinen Stoffes i, das Realpotential $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}$ in den Realanteil $G_\mathrm{0i}^\mathrm{Re}(T,p)$ der Gibbs-Funktion und der Fugazitätskoeffizient φ_i in φ_0i über, den Fugazitätskoeffizienten des reinen Stoffes i. Wir untersuchen nun genauer, wie sich das Realpotential $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}$, der Fugazitätskoeffizient φ_i und die Fugazität f_i verhalten, wenn $x_\mathrm{i} \to 1$ geht. Hierzu wenden wir die Gleichung von Gibbs-Duhem auf den isotherm-isobaren Übergang zur reinen Komponente i an. Aus Gl.(5.27) und (5.89) folgt

$$\sum_{k=1}^N x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\mu_\mathrm{k} = \sum_{k=1}^N x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\ln(x_\mathrm{k}\,\varphi_\mathrm{k}) = 0, \quad T = \text{const},\ p = \text{const}\ .$$

Nun gilt

$$\sum_{k=1}^{N} x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\ln(x_\mathrm{k}\,\varphi_\mathrm{k}) = \sum_{k=1}^{N} \mathrm{d}x_\mathrm{k} + \sum_{k=1}^{N} x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\ln\varphi_\mathrm{k} = \sum_{k=1}^{N} x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\ln\varphi_\mathrm{k}\ .$$

Für die Fugazitätskoeffizienten und die Realpotentiale der Komponenten folgt somit aus der Gleichung von Gibbs-Duhem

$$\sum_{k=1}^{N} x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\ln\varphi_\mathrm{k} = \sum_{k=1}^{N} x_\mathrm{k}\,\mathrm{d}\mu_\mathrm{k}^\mathrm{Re} = 0, \quad T = \text{const},\ p = \text{const}\ .$$

Durch den Grenzübergang $x_\mathrm{i} \to 1$ entfallen in diesen Summen alle Terme mit $k \neq i$, weil in diesen Termen $x_\mathrm{k} \to 0$ geht. Somit wird

$$\lim_{x_\mathrm{i}\to 1} \mathrm{d}\ln\varphi_\mathrm{i} = \lim_{x_\mathrm{i}\to 1} \mathrm{d}\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re} = 0, \quad T = \text{const},\ p = \text{const}\,. \tag{5.93}$$

Dies bedeutet geometrisch: Das Realpotential $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}$ und der Fugazitätskoeffizient φ_i münden mit *horizontaler Tangente* in die Grenzwerte $G_\mathrm{0i}^\mathrm{Re}(T,p) = R_\mathrm{m}T\,\ln\varphi_\mathrm{0i}(T,p)$ bzw. $\varphi_\mathrm{0i}(T,p)$ des reinen Stoffes ein, vgl. Abb. 5.28 a und 5.28 b. Diese Grenzwerte stimmen mit den Werten für die ideale Lösung überein: *In unmittelbarer Nähe von* $x_\mathrm{i} = 1$ *verhält sich die Komponente i so, als wäre sie Bestandteil einer idealen Lösung.*

Damit gilt für die Ableitungen aller partiellen molaren Größen nach x_i

$$\lim_{x_\mathrm{i}\to 1} (\partial\overline{Z}_\mathrm{i}/\partial x_\mathrm{i}) = \lim_{x_\mathrm{i}\to 1} (\partial\overline{Z}_\mathrm{i}^\mathrm{iL}/\partial x_\mathrm{i})\ .$$

Dieser Grenzwert verschwindet für $\overline{Z}_\mathrm{i} = \overline{V}_\mathrm{i}$, $\overline{H}_\mathrm{i}$, $\overline{U}_\mathrm{i}$, weil $\overline{V}_\mathrm{i}^\mathrm{iL}$, $\overline{H}_\mathrm{i}^\mathrm{iL}$ und $\overline{U}_\mathrm{i}^\mathrm{iL}$ von x_i nicht abhängen. Diese drei partiellen molaren Größen münden mit horizontaler Tangente in die entsprechenden molaren Größen der Komponente i. Für $\overline{S}_\mathrm{i}$ nimmt die Ableitung nach Abschnitt 5.2.3 den Grenzwert $-R_\mathrm{m}$ an, und für $\overline{G}_\mathrm{i} = \mu_\mathrm{i}$ ergibt

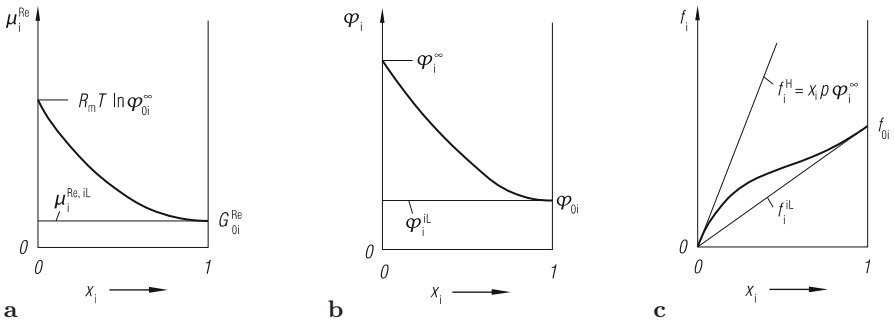


Abb. 5.28. Isotherm-isobarer Verlauf von **a** Realpotential $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re} = R_\mathrm{m}T\ln\varphi_\mathrm{i}$, **b** Fugazitätskoeffizient φ_i und **c** Fugazität $f_\mathrm{i} = x_\mathrm{i}\,p\,\varphi_\mathrm{i}$ in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil x_i

sich der Grenzwert $R_\mathrm{m}T$. Dies bestätigt die schon am Ende von Abschnitt 5.1.3 genannten unterschiedlichen Werte der Ableitung $\partial\overline{Z}_\mathrm{i}/\partial x_\mathrm{i}$ für $x_\mathrm{i} \to 1$.

Abbildung 5.28 c zeigt den Verlauf der Fugazität $f_\mathrm{i} = x_\mathrm{i}\, p\, \varphi_\mathrm{i}$. Für $x_\mathrm{i} \to 1$ tangiert f_i die Gerade $f_\mathrm{i}^\mathrm{iL} = x_\mathrm{i}\, p\, \varphi_{0\mathrm{i}}(T,p) = x_\mathrm{i}\, f_{0\mathrm{i}}(T,p)$, die den Verlauf der Fugazität von i in der idealen Lösung darstellt. Bei sehr starker Verdünnung, nämlich für $x_\mathrm{i} \to 0$, nimmt der Fugazitätskoeffizient φ_i den Grenzwert $\varphi_\mathrm{i}^\infty$ an, Abb. 5.28 b. Dem entspricht in Abb. 5.28 c die Tangente $f_\mathrm{i}^\mathrm{H} = x_\mathrm{i}\, p\, \varphi_\mathrm{i}^\infty$ an den Fugazitätsverlauf im Nullpunkt. Sie wird auch als Henry-Gerade bezeichnet. Auf ihre Bedeutung kommen wir in Abschnitt 5.4.6 zurück.

5.4.2 Thermische Zustandsgleichungen für Gemische

Zur Berechnung des Realpotentials bzw. des Fugazitätskoeffizienten benötigt man die thermische Zustandsgleichung des Gemisches. Im Gasgebiet, besonders bei mäßigen Drücken, ist die schon in Abschnitt 4.1.3 behandelte Virial-Zustandsgleichung vorteilhaft anzuwenden. Die Virialkoeffizienten hängen bei Gemischen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung ab:

$$Z(T, V_\mathrm{m}, \{x_\mathrm{i}\}) := \frac{p\, V_\mathrm{m}}{R_\mathrm{m}\, T} = 1 + \frac{B(T, \{x_\mathrm{i}\})}{V_\mathrm{m}} + \frac{C(T, \{x_\mathrm{i}\})}{V_\mathrm{m}^2} + \ldots \; .$$

Es ist nun ein exaktes Ergebnis der statistischen Thermodynamik, daß die Abhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten von der Zusammensetzung durch eine quadratische Form der Stoffmengenanteile x_i gegeben ist [5.26]. Somit gilt

$$B(T, \{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_\mathrm{i}\, x_\mathrm{j}\, B_\mathrm{ij}(T) \quad \text{mit} \quad B_\mathrm{ij}(T) = B_\mathrm{ji}(T) \; .$$

Die Temperaturfunktionen $B_\mathrm{ii}(T)$ sind die 2. Virialkoeffizienten der reinen Komponenten. Die Funktionen $B_\mathrm{ij}(T)$ kennzeichnen die Wechselwirkung von Paaren aus je einem Molekül des Stoffes i und des Stoffes j; sie werden auch als Kreuz-Virialkoeffizienten bezeichnet. Werte von B_ij findet man in [5.68]. Für ein Zweistoffgemisch erhält man mit $x_1 = x$ und $x_2 = 1 - x$

$$B(T, x) = x^2\, B_{11}(T) + 2\, x\, (1 - x)\, B_{12}(T) + (1 - x)^2\, B_{22}(T) \; .$$

Nur der Wechselwirkungs- oder Kreuz-Virialkoeffizient $B_{12}(T)$ ist eine Gemischeigenschaft. Zu seiner Bestimmung sind Meßwerte des Gemisches erforderlich. Da diese oft fehlen, führt man hilfsweise B_{12} auf B_{11} und B_{22} durch sogenannte *Kombinationsregeln* zurück und setzt z.B.

$$B_{12} = \frac{1}{2}(B_{11} + B_{22}), \quad B_{12} = \sqrt{B_{11} B_{22}} \quad \text{oder}$$
$$B_{12} = \frac{1}{8}\left(B_{11}^{1/3} + B_{22}^{1/3}\right)^3 \; .$$

Diese empirischen Regeln lassen sich nicht exakt begründen. E.A. Mason und T.H. Spurling [5.26], S. 257, bezeichnen sie als „educated guesses“.

Für den dritten Virialkoeffizienten ergibt sich aus der statistischen Theorie ein ähnliches Ergebnis; $C(T, \{x_\mathrm{i}\})$ ist eine kubische Form der Stoffmengenanteile:

$$C(T, \{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} x_\mathrm{i}\, x_\mathrm{j}\, x_\mathrm{k}\, C_\mathrm{ijk}(T) \ .$$

Dabei sind Temperaturfunktionen $C_\mathrm{ijk}(T)$, bei denen nur die Reihenfolge der Indizes verändert ist, einander gleich.

In vielen Fällen genügt es, nur den zweiten Virialkoeffizienten zu berücksichtigen. Mit dem molaren Volumen des Gemisches,

$$V_\mathrm{m}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = \frac{R_\mathrm{m} T}{p} + B(T, \{x_\mathrm{i}\}) \ ,$$

ergibt sich nach Gl.(5.13) das partielle molare Volumen

$$\overline{V}_\mathrm{i} = \frac{R_\mathrm{m} T}{p} - B(T, \{x_\mathrm{i}\}) + 2 \sum_{j=1}^{N} x_\mathrm{j}\, B_\mathrm{ij}(T)$$

und aus Gl.(5.85) schließlich

$$\frac{\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}}{R_\mathrm{m} T} = \ln \varphi_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = \left[2 \sum_{j=1}^{N} x_\mathrm{j}\, B_\mathrm{ij}(T) - B(T, \{x_\mathrm{i}\}) \right] \frac{p}{R_\mathrm{m} T} \ .$$

Für ein binäres Gemisch erhalten wir daraus

$$\begin{aligned} \ln \varphi_1 &= (B_{11} + (1-x)^2\, \Delta B)\, \frac{p}{R_\mathrm{m} T} \quad \text{und} \\ \ln \varphi_2 &= (B_{22} + x^2\, \Delta B)\, \frac{p}{R_\mathrm{m} T} \end{aligned} \tag{5.94}$$

mit

$$\Delta B := 2\, B_{12} - B_{11} - B_{22} \ .$$

Diese Gleichungen gelten für mäßige Drücke bis etwa 2 MPa. Für $x = 0$ und $x = 1$, aber auch für $\Delta B = 0$ ergeben sich die Fugazitätskoeffizienten der reinen Komponenten.

Kubische Zustandsgleichungen beschreiben das ganze fluide Zustandsgebiet; sie ermöglichen eine relativ einfache Berechnung der Fugazitätskoeffizienten der Komponenten gasförmiger und flüssiger Gemische. Obwohl kubische Zustandsgleichungen nicht besonders genau sind, haben sie sich bei der Berechnung von Phasengleichgewichten überraschend gut bewährt. Am

Beispiel der Gleichung von Redlich-Kwong, vgl. Abschnitt 4.1.5, zeigen wir die Erweiterung kubischer Reinstoff-Zustandsgleichungen auf Gemische und die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten.

Die für reine Stoffe geltende Zustandsgleichung von Redlich-Kwong,

$$p = \frac{R_\mathrm{m} T}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a(T)}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m} + b)} \ ,$$

läßt sich auf Gemische anwenden, wenn die Koeffizienten $a(T)$ und b von der Zusammensetzung abhängen, so daß die Zustandsgleichung die Gestalt

$$p = p(T, V_\mathrm{m}, \{x_\mathrm{i}\}) = \frac{R_\mathrm{m} T}{V_\mathrm{m} - b(\{x_\mathrm{i}\})} - \frac{a(T, \{x_\mathrm{i}\})}{V_\mathrm{m}[\, V_\mathrm{m} + b(\{x_\mathrm{i}\})]} \tag{5.95}$$

erhält. Die Koeffizienten a und b werden durch empirische *Mischungsregeln* mit den Koeffizienten der reinen Stoffe verknüpft. Um die Wiedergabegenauigkeit zu erhöhen, führt man zusätzliche Parameter ein, die an Meßwerte des Gemisches angepaßt werden.

Zuerst bestimmt man die Koeffizienten der reinen Komponenten aus ihren kritischen Daten, was schon in Abschnitt 4.1.5 gezeigt wurde. Für die Komponente i erhält man

$$a_\mathrm{ii}(T) = 0{,}42748 \, \frac{R_\mathrm{m}^2 \, T_\mathrm{k,i}^2}{p_\mathrm{k,i}} \, \alpha_\mathrm{i}(T/T_\mathrm{k,i}) \ ,$$

wobei $T_\mathrm{k,i}$ die kritische Temperatur und $p_\mathrm{k,i}$ der kritische Druck des reinen Stoffes i sind. Für $\alpha_\mathrm{i}(T/T_\mathrm{k,i})$ kann man verschiedene Funktionen verwenden, z.B. die von G. Soave [4.27] angegebene Gl.(4.15) heranziehen oder die Koeffizienten der von P.M. Mathias [4.28] empfohlenen Funktionen an Meßwerte des Dampfdrucks anpassen, vgl. Abschnitt 4.1.5. Dabei ist die Bedingung $\alpha_\mathrm{i} = 1$ für $T = T_\mathrm{k,i}$ zu beachten. Das Kovolumen der Komponente i ergibt sich zu

$$b_\mathrm{i} = 0{,}08664 \, R_\mathrm{m} \, T_\mathrm{k,i}/p_\mathrm{k,i} \ .$$

Die Koeffizienten $a(T, \{x_\mathrm{i}\})$ und $b(\{x_\mathrm{i}\})$ der Gemischzustandsgleichung erhält man durch die Mischungsregeln aus den Koeffizienten der Komponenten. Man bevorzugt für $a(T, \{x_\mathrm{i}\})$ die quadratische Mischungsregel

$$a(T, \{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_\mathrm{i} \, x_\mathrm{j} \, a_\mathrm{ij}(T) \ , \tag{5.96a}$$

wobei die $a_\mathrm{ij}(T)$ mit $i \neq j$ durch eine der schon für den Kreuzvirialkoeffizienten B_ij angegebenen Kombinationsregeln aus a_ii und a_jj bestimmt werden. Meistens setzt man

$$a_\mathrm{ij}(T) = \sqrt{a_\mathrm{ii}(T) \, a_\mathrm{jj}(T)} \, [\, 1 - k_\mathrm{ij}(T) \,] \ . \tag{5.96b}$$

Der binäre Wechselwirkungskoeffizient $k_\mathrm{ij}(T)$ ist an Meßwerte des Gemisches anzupassen. Für $b(\{x_\mathrm{i}\})$ verwendet man häufig die lineare Mischungsregel

$$b(\{x_\mathrm{i}\}) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i} \, b_\mathrm{i} \ . \tag{5.97}$$

Manchmal wird auch für b eine quadratische Mischungsregel gewählt, wobei dann wie in Gl.(5.96b) Wechselwirkungskoeffizienten eingeführt werden, die an Meßwerte des Gemisches anzupassen sind.

Aus der kubischen Zustandsgleichung (5.95) mit den Mischungsregeln (5.96) und (5.97) erhält man das Realpotential und den Fugazitätskoeffizienten der Komponente i durch Auswerten der Gl.(5.86) zu

$$\frac{\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}(T, V_\mathrm{m}, \{x_\mathrm{i}\})}{R_\mathrm{m} T} = \ln \varphi_\mathrm{i}(T, V_\mathrm{m}, \{x_\mathrm{i}\}) = \frac{b_\mathrm{i}}{b}\,(Z-1) - \ln\left[Z\left(1 - \frac{b}{V_\mathrm{m}}\right)\right] + \frac{1}{R_\mathrm{m} T\, b}\left(\frac{a\, b_\mathrm{i}}{b} - 2\sum_{j=1}^{N} x_\mathrm{j}\, a_\mathrm{ij}(T)\right) \ln\left(1 + \frac{b}{V_\mathrm{m}}\right) .$$

Dabei ist $Z = p\, V_\mathrm{m}/R_\mathrm{m} T$ der Realgasfaktor des Gemisches, in dem p aus der Zustandsgleichung (5.95) zu berechnen ist.

In jüngster Zeit wurden auch *Fundamentalgleichungen für Gemische* aufgestellt, wodurch eine genaue Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften experimentell gut untersuchter Gemische möglich ist. Wie R. Tillner-Roth [4.47] zeigte, erhält man die Fundamentalgleichung des Gemisches aus den Fundamentalgleichungen der Komponenten, vgl. Abschnitt 4.4.2, unter Benutzung besonderer Mischungsregeln sowie mit einer Zusatzfunktion, die an Meßwerte des Gemisches anzupassen ist. Es existieren Fundamentalgleichungen für Gemische aus Kohlenwasserstoffen [4.47], aus Kältemitteln [5.27] und für das wichtige Gemisch aus Ammoniak und Wasser [5.28].

5.4.3 Die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts mit der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches

Das Verdampfungsgleichgewicht läßt sich auch bei Gemischen allein mit einer thermischen Zustandsgleichung berechnen, die im Gas- und im Flüssigkeitsgebiet gültig ist, vgl. Abschnitt 5.4.1. Mit einer solchen Zustandsgleichung, z.B. einer kubischen Zustandsgleichung, erhält man die Fugazitätskoeffizienten jeder Komponente als Funktionen der Temperatur T, des molaren Volumens V_m des Gemisches und der $N-1$ unabhängigen Stoffmengenanteile $\{x_\mathrm{i}\}$. Jede dieser Funktionen $\varphi_\mathrm{i}(T, V_\mathrm{m}, \{x_\mathrm{i}\})$ gilt im ganzen fluiden Gebiet, also gleichermaßen für die siedende Lösung und den gesättigten Dampf. Daher erhalten wir aus der in Abschnitt 5.4.1 hergeleiteten Gleichgewichtsbedingung (5.91)

$$x_\mathrm{i}' \cdot \varphi_\mathrm{i}(T, V_\mathrm{m}', \{x_\mathrm{i}'\}) = x_\mathrm{i}'' \cdot \varphi_\mathrm{i}(T, V_\mathrm{m}'', \{x_\mathrm{i}''\}), \quad i = 1, 2, \ldots N .$$

In diesen N Gleichungen bezeichnen ein Strich die Zustandsgrößen der siedenden Lösung und zwei Striche die des gesättigten Dampfes.

Für binäre Gemische ($N = 2$) gelten die beiden Gleichgewichtsbedingungen

$$x' \cdot \varphi_1(T, V_\mathrm{m}', x') = x'' \cdot \varphi_1(T, V_\mathrm{m}'', x'') \tag{5.98a}$$

und

$$(1 - x') \cdot \varphi_2(T, V'_\mathrm{m}, x') = (1 - x'') \cdot \varphi_2(T, V''_\mathrm{m}, x'') \; . \tag{5.98b}$$

Die unbekannten molaren Volumina V'_m der siedenden Lösung und V''_m des gesättigten Dampfes sind aus der Zustandsgleichung zu berechnen:

$$p = p(T, V'_\mathrm{m}, x') = p(T, V''_\mathrm{m}, x'') \; . \tag{5.99}$$

Damit stehen vier Beziehungen zur Verfügung, welche die sechs Größen T, p, V'_m, V''_m, x' und x'' verknüpfen. In Übereinstimmung mit der Phasenregel von Abschnitt 5.1.6 müssen zwei intensive Zustandsgrößen (Freiheitsgrade) vorgegeben werden, damit sich das Verdampfungsgleichgewicht berechnen läßt.

Die Berechnung der vier nicht gegebenen Größen mit den Gl. (5.98) und (5.99) kann selbst bei den relativ einfachen kubischen Zustandsgleichungen nur iterativ und mit Hilfe eines Computerprogramms bewältigt werden. Dabei haben kubische Zustandsgleichungen den Vorteil, daß sich das molare Volumen V_m explizit durch Lösen einer algebraischen Gleichung 3. Grades berechnen läßt. Auch aus diesem Grunde wurden kubische Zustandsgleichungen zur Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts häufig herangezogen. Ihre Genauigkeit reicht in den meisten Fällen aus, um das Phasengleichgewicht mit Abweichungen zu bestimmen, die nicht allzuviel größer als die Meßunsicherheiten der berechneten Zustandsgrößen sind. Besonders bei höheren Drücken und im kritischen Gebiet des Gemisches ist die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts mit einer Zustandsgleichung die beste verfügbare Methode.

5.4.4 Exzeßpotential und Aktivitätskoeffizient

Zur Berechnung des Realpotentials $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}$ oder des Fugazitätskoeffizienten φ_i braucht man die thermische Zustandsgleichung des Gemisches, die vom idealen Gasgemisch ($p = 0$) bis zum Druck p des Gemisches gültig und hinreichend genau sein muß. Für flüssige Gemische bei mäßigen Drücken trifft dies häufig nicht zu, so daß man einen anderen Weg zur Bestimmung der realen Gemischeigenschaften einschlägt. Da das Realverhalten der reinen Komponenten als bekannt vorausgesetzt wird, bietet es sich an, von der *idealen Lösung* bei der Temperatur T und dem Druck p des Gemisches auszugehen und das chemische Potential

$$\mu_\mathrm{i}^\mathrm{iL}(T, p, x_\mathrm{i}) = G_{0\mathrm{i}}(T, p) + R_\mathrm{m} T \ln x_\mathrm{i}$$

durch einen Zusatzterm, das *Exzeßpotential* oder *Zusatzpotential*, zu ergänzen:

$$\mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{iL}(T, p, x_\mathrm{i}) + \mu_\mathrm{i}^\mathrm{E}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) \; .$$

Nach G.N. Lewis führt man anstelle des Exzeßpotentials den *Aktivitätskoeffizienten* γ_i der Komponente i ein, indem man

$$\mu_\mathrm{i}^\mathrm{E}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = R_\mathrm{m} T \ln \gamma_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$$

setzt. Damit erhält man

$$\mu_\mathrm{i} = G_{0\mathrm{i}}(T,p) + R_\mathrm{m}T\ln x_\mathrm{i} + R_\mathrm{m}T\ln\gamma_\mathrm{i} = G_{0\mathrm{i}}(T,p) + R_\mathrm{m}T\ln(x_\mathrm{i}\,\gamma_\mathrm{i})\,. \tag{5.100}$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i korrigiert den Stoffmengenanteil x_i so, daß sich das chemische Potential μ_i im realen Gemisch formal mit der für die ideale Lösung geltenden Gleichung berechnen läßt. Abbildung 5.29 veranschaulicht die Beziehungen, mit denen, ausgehend von der Gibbs-Funktion $G_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{iG}}$ des idealen Gases i, das chemische Potential μ_i der Komponente i berechnet werden kann.

Wir setzen in Gl.(5.100) μ_i nach Gl.(5.89) und $G_{0\mathrm{i}}(T,p)$ nach Gl.(5.45) ein und erhalten den einfachen Zusammenhang

$$\varphi_\mathrm{i}(T,p\{x_\mathrm{i}\}) = \varphi_{0\mathrm{i}}(T,p)\cdot\gamma_\mathrm{i}(T,p,\{x_\mathrm{i}\}) \tag{5.101}$$

zwischen dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und den Fugazitätskoeffizienten der Komponente i im Gemisch (φ_i) und im reinen Zustand ($\varphi_{0\mathrm{i}}$), den man auch Abb. 5.29 entnehmen kann. Die Bedingung $\gamma_\mathrm{i} \equiv 1$ kennzeichnet die ideale Lösung. Der Aktivitätskoeffizient γ_i nimmt auch dann den Wert 1 an, wenn der Stoffmengenanteil $x_\mathrm{i} \to 1$ geht, weil das Gemisch in den reinen Stoff i übergeht. Somit gilt

$$\lim_{x_\mathrm{i}\to 1}\gamma_\mathrm{i} = 1 \quad \text{und} \quad \lim_{x_\mathrm{i}\to 1}\ln\gamma_\mathrm{i} = \lim_{x_\mathrm{i}\to 1}\mu_\mathrm{i}^\mathrm{E} = 0$$

sowie nach Gl.(5.93) und (5.101)

$$\lim_{x_\mathrm{i}\to 1}\mathrm{d}\gamma_\mathrm{i} = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x_\mathrm{i}\to 1}\mathrm{d}\ln\gamma_\mathrm{i} = \lim_{x_\mathrm{i}\to 1}\mathrm{d}\mu_\mathrm{i}^\mathrm{E} = 0\,. \tag{5.102}$$

Der Aktivitätskoeffizient und das Exzeßpotential münden mit *horizontaler Tangente* in ihre Grenzwerte $\gamma_\mathrm{i} = 1$ bzw. $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{E} = 0$.

Aktivitätskoeffizienten werden aus Messungen gewonnen, häufig aus Messungen des Verdampfungsgleichgewichts, den sogenannten VLE-Messungen (Vapour-Liquid-Equilibrium), vgl. Abschnitt 5.4.5 und die umfangreichen

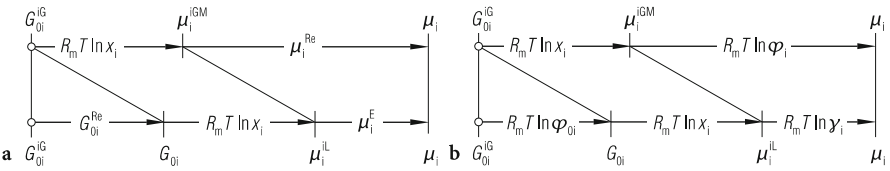


Abb. 5.29. Veranschaulichung der Beziehungen zur Berechnung des chemischen Potentials μ_i: **a** mit dem Realpotential $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{Re}$ oder mit dem Realanteil $G_{0\mathrm{i}}^\mathrm{Re}$ der Gibbs-Funktion nach Gl.(5.43) und dem Exzeßpotential $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{E}$, **b** mit dem Fugazitätskoeffizienten φ_i oder mit dem Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{0\mathrm{i}}$ des reinen Stoffes i nach Gl.(5.44) und dem Aktivitätskoeffizienten γ_i

Datensammlungen [5.29], [5.30]. Aus den Aktivitätskoeffizienten erhält man die *Exzeß-Gibbs-Funktion*

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}} x_{\mathrm{i}}\,\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{E}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = R_{\mathrm{m}}T\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} x_{\mathrm{i}}\,\ln\gamma_{\mathrm{i}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\})$$

des flüssigen Gemisches; mit ihr lassen sich alle weiteren Exzeß- oder Zusatzgrößen berechnen. So erhält man nach Gl.(5.20) bis (5.22) von Abschnitt 5.1.4 das Exzeß-Volumen

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = (\partial G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/\partial p)_{\mathrm{T,x_i}} = R_{\mathrm{m}}T\sum_{i=1}^{\mathrm{N}}(\partial\ln\gamma_{\mathrm{i}}/\partial p)_{\mathrm{T,x_i}}\ , \tag{5.103}$$

die Exzeß-Entropie

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = -(\partial G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/\partial T)_{\mathrm{p,x_i}} = -R_{\mathrm{m}}\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} x_{\mathrm{i}}\left[\ln\gamma_{\mathrm{i}} + T\,(\partial\ln\gamma_{\mathrm{i}}/\partial T)_{\mathrm{p,x_i}}\right]$$

und die Exzeß-Enthalpie

$$H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(T,p,\{x_{\mathrm{i}}\}) = -T^2\left(\frac{\partial(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/T)}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,x_i}} = -R_{\mathrm{m}}T^2\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} x_{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial\ln\gamma_{\mathrm{i}}}{\partial T}\right)_{\mathrm{p,x_i}}\ . \tag{5.104}$$

Exzeß-Volumen und Exzeß-Enthalpie stimmen mit dem Mischungsvolumen bzw. der Mischungsenthalpie überein,

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \Delta^{\mathrm{M}}V_{\mathrm{m}} \quad \text{und} \quad H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \Delta^{\mathrm{M}}H_{\mathrm{m}}\ ,$$

weil das Mischungsvolumen und die Mischungsenthalpie der idealen Lösung gleich null sind. Kennt man die Aktivitätskoeffizienten und ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit, so kann man mit Gl.(5.103) und (5.104) das Mischungsvolumen und die Mischungsenthalpie berechnen. Aus Meßwerten dieser Größen kann man umgekehrt auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten schließen.

Die molare Exzeß-Gibbs-Funktion $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ flüssiger Gemische hängt bei mäßigen Drücken von der Temperatur und vor allem von der Gemischzusammensetzung ab, dagegen kaum vom Druck. Nach Gl.(5.103) bedeutet dies, daß das Exzeß-Volumen $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ sehr klein ist, was bei mäßigen Drücken zutrifft. Wir vernachlässigen im folgenden die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und damit der Exzeß-Gibbs-Funktion $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$. Um deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu beschreiben, wurden sogenannte G^{E}-*Modelle* vorgeschlagen und zum Teil aus molekular-theoretischen Vorstellungen entwickelt. Die G^{E}-Modelle dienen der zusammenfassenden Darstellung gemessener Aktivitätskoeffizienten und der Weiterverarbeitung der in den Meßwerten enthaltenen Informationen.

Fast alle G^{E}-Modelle wurden für binäre flüssige Gemische aufgestellt, deren dimensionslose molare Exzeß-Gibbs-Funktion durch

$$g^{\mathrm{E}}(T,x) := G^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}(T,x)/(R_{\mathrm{m}}T) = x\ln\gamma_1(T,x) + (1-x)\ln\gamma_2(T,x) \quad (5.105)$$

gegeben ist. Sie nimmt für $x = 0$ und $x = 1$ den Wert null an; denn für $x = 0$ ist auch $\ln\,\gamma_2 = 0$, weil das Gemisch in den reinen Stoff 2 übergeht. Dem entsprechend wird $\ln\gamma_1 = 0$ bei $x = 1$. Nach Gl.(5.102) gehen dabei $\ln\gamma_1$ und $\ln\,\gamma_2$ mit *horizontaler Tangente* gegen null, Abb. 5.30. Aus $g^{\mathrm{E}}(T,x)$ lassen sich mit Gl.(5.11) und Gl.(5.12) die beiden Aktivitätskoeffizienten berechnen:

$$\ln\gamma_1 = g^{\mathrm{E}} + (1-x)(\partial g^{\mathrm{E}}/\partial x)_{\mathrm{T}} \quad \text{und} \quad \ln\gamma_2 = g^{\mathrm{E}} - x\,(\partial g^{\mathrm{E}}/\partial x)_{\mathrm{T}}\,.$$

Zur Darstellung von $g^{\mathrm{E}}(T,x)$ hat sich der empirische Ansatz

$$\begin{aligned} g^{\mathrm{E}} &= x_1\,x_2\,[A(T) + B(T)\,(x_1 - x_2) + C(T)\,(x_1 - x_2)^2 + \ldots] \\ &= x\,(1-x)[A(T) + B(T)\,(2\,x - 1) + C(T)\,(2\,x - 1)^2 + \ldots] \end{aligned}$$

von O. Redlich und A.T. Kister [5.31] bewährt. Er enthält als einfachsten Sonderfall mit $B = C = \ldots = 0$ den Ansatz von A.W. Porter [5.32], der jedoch nur dann brauchbar ist, wenn die Exzeß-Größen symmetrisch zu $x = 0{,}5$ verlaufen. Dies trifft nur auf wenige Gemische zu. Mit den beiden ersten Termen des Redlich-Kister-Ansatzes erhält man die Gleichung von M. Margules [5.33],

$$g^{\mathrm{E}} = x_1\,x_2\,[A + B\,(x_1 - x_2)] = x\,(1-x)[A + B\,(2\,x - 1)]\,. \quad (5.106)$$

Die beiden Aktivitätskoeffizienten ergeben sich zu

$$\ln\gamma_1 = [(A - B) + 4\,B\,x](1-x)^2 \quad \text{und} \quad \ln\gamma_2 = [(A - 3\,B) + 4\,B\,x]\,x^2. \quad (5.107)$$

Für praktische Anwendungen, z.B. zur Berechnung von Stofftrennprozes-

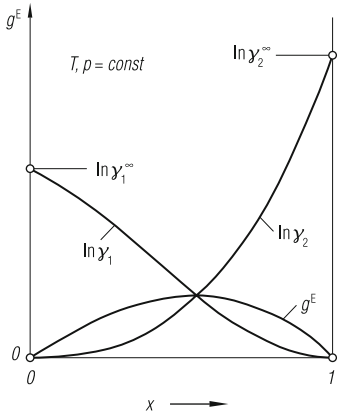


Abb. 5.30. Dimensionslose Exzeß-Gibbs-Funktion $g^{\mathrm{E}}(T,x)$ sowie $\ln\gamma_1$ und $\ln\gamma_2$ einer binären Lösung bei konstantem T

sen, sind die genaue Bestimmung und Wiedergabe der *Grenz-Aktivitätskoeffizienten*

$$\gamma_\mathrm{i}^\infty = \lim_{x_\mathrm{i}\to 0} \gamma(x_\mathrm{i}), \quad i = 1, 2 \ ,$$

bei unendlicher Verdünnung von Bedeutung. Hierfür erhält man aus Gl.(5.107)

$$\ln \gamma_1^\infty = A - B \quad \text{und} \quad \ln \gamma_2^\infty = A + B \ .$$

Zur Bestimmung der Grenzaktivitätskoeffizienten wurden besondere Meßverfahren entwickelt, vgl. [5.34], und es gibt eine umfangreiche Datensammlung [5.35].

In neuerer Zeit wurden G^E-Modelle auf der Basis molekular-theoretischer Vorstellungen entwickelt. Hier sind vor allem der 1964 angegebene Ansatz von G.M. Wilson [5.36] und die bisher erfolgreichste, aber auch etwas kompliziertere Beziehung von D.S. Abrams und J.M. Prausnitz [5.37], die 1975 veröffentlichte UNIQAC-Gleichung (UNIversal QuAsi Chemical) zu nennen. Dieser Ansatz wurde für Gemische, von denen keine zuverlässigen Meßwerte bekannt sind, durch die von A. Fredenslund und seinen Mitarbeitern [5.38], [5.39], entwickelte Methode der Gruppenbeiträge und die UNIFAC-Gleichung ergänzt. Diese G^E-Modelle haben J.M. Prausnitz u.a. [5.40] und K. Stephan [5.41] sowie D. Lüdecke und C. Lüdecke [5.14], S. 505–540, zusammenfassend beschrieben; es sei auch auf [5.42] hingewiesen. In diesen Büchern werden auch weitere G^E-Modelle behandelt, und man findet Hinweise für ihre praktische Anwendung.

5.4.5 Das Verdampfungsgleichgewicht bei mäßigen Drücken

In Abschnitt 5.4.3 hatten wir die Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts mit der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches behandelt. Diese Methode eignet sich besonders für höhere Drücke und setzt eine möglichst genaue Zustandsgleichung voraus. Bei niedrigen und mäßigen Drücken empfiehlt es sich, das Gleichgewicht mit Hilfe von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Dabei geht man wieder von der Gleichgewichtsbedingung

$$x_\mathrm{i}' \, \varphi_\mathrm{i}^\mathrm{fl}(T, p, \{x_\mathrm{i}'\}) = x_\mathrm{i}'' \, \varphi_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}''\}), \quad i = 1, 2, \ldots N \ ,$$

aus. Der Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der siedenden Flüssigkeit wird nun nach Gl.(5.101) und (5.51) umgeformt:

$$\varphi_\mathrm{i}^\mathrm{fl}(T, p, \{x_\mathrm{i}'\}) = \varphi_\mathrm{0i}^\mathrm{fl}(T, p) \, \gamma_\mathrm{i}(T, \{x_\mathrm{i}'\}) = \frac{p_\mathrm{0i}^\mathrm{s}(T)}{p} \, \varphi_\mathrm{0i}''(T) \, \pi_\mathrm{0i}(T, p) \, \gamma_\mathrm{i}(T, \{x_\mathrm{i}'\}) \ .$$

Man erhält dann die Gleichgewichtsbedingung

$$x_\mathrm{i}' \, \gamma_\mathrm{i}(T, \{x_\mathrm{i}'\}) \, p_\mathrm{0i}^\mathrm{s}(T) = x_\mathrm{i}'' p \, \Phi_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}''\}), \quad i = 1, 2, \ldots N \ , \tag{5.108}$$

wobei der Fugazitätskoeffizient φ_i in der Gasphase sowie die Sättigungsfugazität $\varphi''_{0\mathrm{i}}$ und die Poynting-Korrektur $\pi_{0\mathrm{i}}$ des reinen Stoffes i in der Funktion

$$\Phi_\mathrm{i}(T, p, \{x''_\mathrm{i}\}) := \frac{\varphi_\mathrm{i}(T, p, \{x''_\mathrm{i}\})}{\varphi''_{0\mathrm{i}}(T)\,\pi_{0\mathrm{i}}(T, p)} \tag{5.109}$$

zusammengefaßt sind.

Bei der Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts lassen sich mehrere Aufgaben unterscheiden je nachdem, welche Variablen vorgegeben sind. Dies können die Temperatur T und die Stoffmengenanteile einer Phase sein; zu berechnen sind dann der sich im Gleichgewicht einstellende Druck p und die Zusammensetzung der anderen Phase. Gibt man dagegen p und die Zusammensetzung einer Phase vor, so sind T und die Zusammensetzung der anderen Phase zu berechnen. Zu diesen Aufgaben tritt noch die sogenannte flash-Rechnung. Hier sind die Stoffmengenanteile $\{x_\mathrm{i}\}$ des ganzen Systems und bestimmte Werte von T und p gegeben; gesucht werden die Stoffmengenanteile $\{x'_\mathrm{i}\}$ und $\{x''_\mathrm{i}\}$ der beiden Phasen im Gleichgewicht bei den gegebenen Werten von T und p. Diese Aufgabe tritt z.B. dann auf, wenn ein flüssiges Gemisch auf einen solchen Druck entspannt wird, daß es teilweise verdampft und einen Zustand im Zweiphasengebiet erreicht.

Zur Gleichgewichtsberechnung, also zur Auflösung der Gl.(5.108) nach den gesuchten Variablen, wird man in der Regel ein Computer-Programm einsetzen. Dies gilt auch für den einfachsten Fall des binären Gemisches mit den beiden Gleichgewichtsbedingungen

$$x'\,\gamma_1(T, x')\,p^\mathrm{s}_{01}(T) = x''p\;\Phi_1(T, p, x'') \tag{5.110a}$$

und

$$(1 - x')\,\gamma_2(T, x')\,p^\mathrm{s}_{02}(T) = (1 - x'')\,p\;\Phi_2(T, p, x'')\;. \tag{5.110b}$$

Eine erhebliche Vereinfachung ergibt sich durch die Annahme, daß der gesättigte Dampf ein ideales Gasgemisch bildet, was für genügend kleine Drücke zutrifft. Man kann dann $\Phi_\mathrm{i} = 1$ setzen, weil die beiden Fugazitätskoeffizienten gleich eins sind und die Poyntingkorrektur sich nur unwesentlich von eins unterscheidet. Addition der beiden Gleichgewichtsbedingungen ergibt dann die explizite Gleichung der Siedelinie,

$$p = p(T, x') = x'\,\gamma_1(T, x')\,p^\mathrm{s}_{01}(T) + (1 - x')\,\gamma_2(T, x')\,p^\mathrm{s}_{02}(T)\;.$$

Die Taulinie läßt sich punktweise mit

$$x'' = x'\,\gamma_1(T, x')\,p^\mathrm{s}_{01}(T)/p$$

konstruieren. Mit $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ erhält man die für die ideale Lösung geltenden Gl.(5.57) und (5.58); die Siedelinie wird zur Raoultschen Gerade.

Die Annahme einer idealen Gasphase führt bereits bei Drücken um 100 kPa zu Ungenauigkeiten. Deswegen empfiehlt es sich, die Gasphase mit

einer Virialzustandsgleichung zu beschreiben, die nach dem 2. Virialkoeffizienten abgebrochen wird. Statt $\Phi_\mathrm{i} = 1$ erhält man aus Gl.(5.109) mit den Gl.(5.55) und (5.94) für ein Zweistoffgemisch

$$\ln \Phi_1(T, p, x'') = \frac{B_{11} - V'_{01}}{R_\mathrm{m} T} (p - p^\mathrm{s}_{01}) - (1 - x'')^2 \frac{\Delta B}{R_\mathrm{m} T}\, p \tag{5.111a}$$

und

$$\ln \Phi_2(T, p, x'') = \frac{B_{22} - V'_{02}}{R_\mathrm{m} T} (p - p^\mathrm{s}_{02}) - x''^2 \frac{\Delta B}{R_\mathrm{m} T}\, p\,. \tag{5.111b}$$

Hierbei hängen die Dampfdrücke, die molaren Volumina der siedenden Flüssigkeit und die Virialkoeffizienten der beiden Komponenten von T ab; dies gilt auch für $\Delta B = 2\,B_{12} - B_{11} - B_{22}$.

Um aus Messungen des Verdampfungsgleichgewichts die Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, löst man die Gleichgewichtsbedingung (5.108) nach γ_i auf und erhält

$$\gamma_\mathrm{i}(T, \{x_\mathrm{i}\}) = \gamma_\mathrm{i}(T, \{x'_\mathrm{i}\}) = \frac{x''_\mathrm{i}\, p}{x'_\mathrm{i}\, p^\mathrm{s}_{0\mathrm{i}}(T)}\, \Phi_\mathrm{i}(T, p, \{x''_\mathrm{i}\})\,.$$

Mit den Gl.(5.111) für Φ_1 und Φ_2 erhält man für ein binäres Gemisch die Beziehungen

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \frac{x''\, p}{x'\, p^\mathrm{s}_{01}} + \ln \Phi_1(T, p, x'') \quad \text{und} \\ \ln \gamma_2 &= \ln \frac{(1 - x'')\, p}{(1 - x')\, p^\mathrm{s}_{02}} + \ln \Phi_2(T, p, x'') \end{aligned} \tag{5.112}$$

zur Berechnung der beiden Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2. Gemessen werden müssen T, p sowie die Stoffmengenanteile x' und x''. Zur Berechnung von $\ln \Phi_1$ und $\ln \Phi_2$ benötigt man noch den Dampfdruck, das molare Volumen der siedenden Flüssigkeit und den 2. Virialkoeffizienten der beiden reinen Komponenten. Schließlich muß der Kreuzvirialkoeffizient B_{12} bekannt sein.

Wir behandeln nun einen Sonderfall des Verdampfungsgleichgewichts, der in der Praxis häufig vorkommt, nämlich das Gleichgewicht zwischen einer Lösung und einem reinen Gas. Liegt die Siedetemperatur T_{02} der schwerer siedenden Komponente 2 beim gegebenen Druck p sehr viel höher als die Siedetemperatur T_{01} der leichter siedenden Komponente 1, kann man den Anteil der schwerer siedenden Komponente 2 im gesättigten Dampf vernachlässigen und $x'' = 1$ annehmen. Dies ist der Fall, wenn der Siedepunktabstand $T_{02}(p) - T_{01}(p)$ größer als mindestens 100 K ist. Ist die Komponente 2 ein in der Flüssigkeit 1 gelöster Feststoff, z.B. ein Salz, so wird diese Bedingung sicher erfüllt sein; der gesättigte Dampf enthält dann nur vernachlässigbare Spuren des Dampfes des Feststoffes.

Abbildung 5.31 zeigt das Siede- und Dampfdruck-Diagramm eines solchen Gemisches. Die Taulinien fallen über einen größeren Temperatur- bzw.

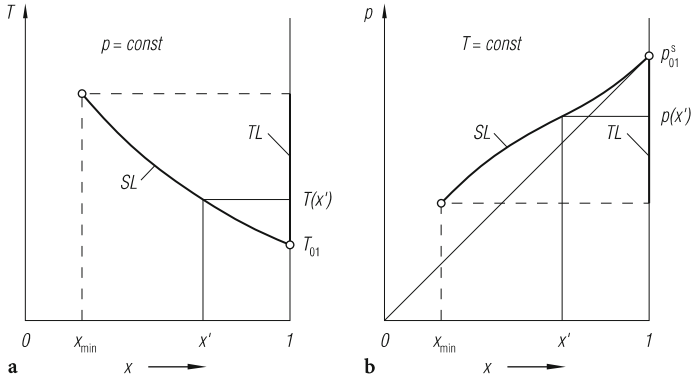


Abb. 5.31. a Siedediagramm ($p = \text{const}$) und **b** Dampfdruckdiagramm eines Gemisches mit einer nicht verdampfenden Komponente 2 (Feststoff); $x_{\min}$ kennzeichnet die Löslichkeitsgrenze

Druckbereich mit der Senkrechten $x = 1$ zusammen. Wie man aus Abb. 5.31 a erkennt, ist die Siedetemperatur der Lösung größer als die des reinen Lösungsmittels 1, $T(p, x') > T_{01}(p)$. Durch die Zugabe des nicht verdampfenden Stoffes 2 tritt eine *Siedepunkterhöhung* ein; der aus der Lösung entstehende reine Dampf ist überhitzt. Der Siedepunkterhöhung entspricht bei $T = \text{const}$ eine *Dampfdruckerniedrigung*, vgl. Abb. 5.31 b: $p(T, x') < p_{01}^{\mathrm{s}}(T)$.

Zur Berechnung des Dampfdrucks $p(T, x')$ setzen wir in Gl.(5.110a) $x'' = 1$ und erhalten für die Siedelinie im p,x-Diagramm

$$p = p(T, x') = \frac{x'\,\gamma_1(T, x')\,p_{01}^{\mathrm{s}}(T)}{\Phi_{01}(T, p)}\ ,$$

wobei

$$\Phi_{01}(T, p) = \frac{\varphi_{01}(T, p)}{\varphi_{01}''(T)\,\pi_{01}(T, p)}$$

allein aus Daten des reinen Stoffes 1 zu berechnen ist.

Bei bekanntem $\gamma_1(T, x)$ kann man aus dieser Gleichung die Siedelinie explizit berechnen. Aus Messungen zusammengehöriger Werte von T, p und x' erhält man den Aktivitätskoeffizienten γ_1. Mit $x' \to 1$ gehen auch γ_1 und Φ_{01} gegen eins, und man erhält für die Siedelinie das Grenzgesetz $p = x'\,p_{01}^{\mathrm{s}}(T)$; sie tangiert die Gerade, die den Nullpunkt des Dampfdruckdiagramms mit dem Dampfdruck $p_{01}^{\mathrm{s}}(T)$ bei $x = 1$ verbindet, Abb. 5.31 b.

Beispiel 5.12. Für das Gemisch aus Argon (1) und Methan (2) liegen bei $T =$ 90,67 K die in Tabelle 5.5 verzeichneten (p, x', x'')-Meßwerte von F.B. Sprow und J.M. Prausnitz [5.43] vor. Man bestimme die Aktivitätskoeffizienten und die Parameter A und B des Margules-Ansatzes nach Gl.(5.106) und prüfe, wie gut die VLE-Meßwerte mit diesem g^{E}-Modell wiedergegeben werden.

Tabelle 5.5. Isotherme VLE-Meßwerte (p, x', x'') für das Gemisch aus Argon (1) und Methan (2) bei $T = 90{,}67$ K nach [5.43], daraus berechnete Werte von Φ_1 und Φ_2 nach Gl.(5.111) sowie von $\ln \gamma_1$ und $\ln \gamma_2$ nach Gl.(5.112). Mit den gemessenen Werten von x' und den Gl.(5.114) und (5.115) berechnete Werte p_{ber} und x''_{ber}

p/kPa	x'	x''	Φ_1	Φ_2	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	p_{ber}/kPa	x''_{ber}
11,70	0,000	0,000	1,0446	1,0000		0,0000	11,70	0,000
26,71	0,0832	0,595	1,0390	0,9909	0,3249	−0,0008	26,73	0,594
32,38	0,117	0,677	1,0370	0,9875	0,3037	−0,0002	32,43	0,676
46,06	0,204	0,792	1,0323	0,9796	0,2524	0,0077	46,13	0,791
58,29	0,289	0,848	1,0282	0,9727	0,2039	0,0353	58,35	0,849
74,26	0,411	0,898	1,0228	0,9637	0,1460	0,0575	74,29	0,898
85,97	0,508	0,924	1,0189	0,9572	0,1052	0,0829	85,99	0,923
109,21	0,712	0,961	1,0112	0,9444	0,0385	0,1771	109,21	0,960
125,20	0,852	0,980	1,0059	0,9358	0,0100	0,3024	125,14	0,980
132,44	0,913	0,988	1,0036	0,9319	0,0029	0,3750	132,49	0,988
143,41	1,000	1,000	1,0000	0,9261	0,0000		143,41	1,000

Wir berechnen $\ln \gamma_1$ und $\ln \gamma_2$ nach den Gl.(5.112). Hierzu benötigen wir die Virialkoeffizienten, die Sprow u. Prausnitz zu $B_{11} = -216{,}3$ cm^3/mol, $B_{22} = -456{,}9$ cm^3/mol und $B_{12} = -312{,}2$ cm^3/mol abgeschätzt haben, woraus sich $\Delta B = 2\,B_{12} - B_{11} - B_{22} = 48{,}8$ cm^3/mol ergibt. Die molaren Volumina der beiden siedenden Komponenten sind $V'_{01} = 29{,}1$ cm^3/mol und $V'_{02} = 35{,}5$ cm^3/mol. Obwohl die Drücke recht niedrig liegen, ist die Realkorrektur der Gasphase nicht zu vernachlässigen. Die nach Gl.(5.111) berechneten Werte von Φ_1 und Φ_2 weichen nämlich, wie Tabelle 5.5 zeigt, merklich von eins ab, so daß die Annahme einer idealen Gasphase nicht gerechtfertigt ist. Die aus den Meßwerten berechneten Werte von $\ln \gamma_1$ und $\ln \gamma_2$ sind in den Spalten 6 und 7 von Tabelle 5.5 verzeichnet und in Abb. 5.32 dargestellt.

Um die Parameter A und B des g^{E}-Modells zu erhalten, haben wir die Koeffizienten der Funktion für $\ln \gamma_1$ nach Gl.(5.107) an die Meßwerte in der 6. Spalte von Tabelle 5.5 angepaßt. Diese Werte zeigen nämlich nach Abb. 5.32 einen regelmäßigen Verlauf. Wir erhalten

$$\ln \gamma_1 = (0{,}3770 + 0{,}1062\, x)\,(1 - x)^2, \tag{5.113a}$$

woraus sich die Parameter des g^{E}-Ansatzes (5.106) zu $A = 0{,}4036$ und $B = 0{,}02655$ ergeben. Nach Gl.(5.107) wird dann

$$\ln \gamma_2 = (0{,}3239 + 0{,}1062\, x)\, x^2. \tag{5.113b}$$

Wie Abb. 5.32 zeigt, geben diese Gleichungen die aus den Meßwerten berechneten Aktivitätskoeffizienten gut wieder.

Einen schärferen Test für die Güte des g^{E}-Modells und zugleich für die thermodynamische Konsistenz der Meßwerte bietet der Vergleich der berechneten Werte des Gleichgewichtsdrucks p und des Stoffmengenanteils x'' der Dampfphase mit den

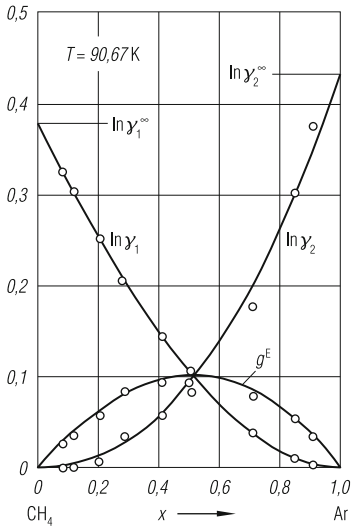


Abb. 5.32. Verlauf von $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ und g^{E}, berechnet mit den Gl.(5.113) und (5.105). Kreise: aus den Meßwerten berechnete Werte, vgl. Tabelle 5.5

gemessenen Werten für jeden Meßwert von x'. Hierzu haben wir den Druck mit

$$p = x' \, \frac{\gamma_1(T, x')}{\Phi_1(T, p, x'')} \, p_{01}^{\mathrm{s}}(T) + (1 - x') \, \frac{\gamma_2(T, x')}{\Phi_2(T, p, x'')} \, p_{02}^{\mathrm{s}}(T) \tag{5.114}$$

und x'' aus

$$x'' = x' \, \frac{\gamma_1(T, x')}{\Phi_1(T, p, x'')} \, \frac{p_{01}^{\mathrm{s}}(T)}{p} \tag{5.115}$$

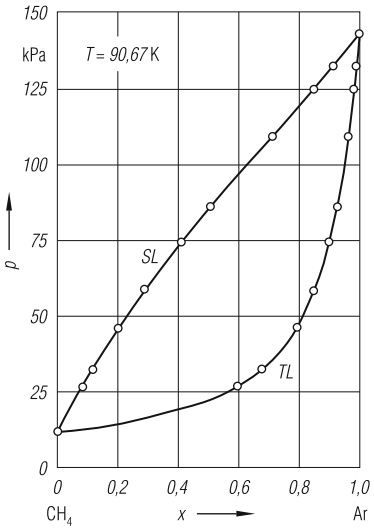


Abb. 5.33. Siede- und Taulinie des Systems Argon-Methan bei $T = 90{,}67$ K, berechnet mit dem Margules-Ansatz (5.106). Kreise: Meßwerte nach [5.43]

iterativ berechnet. Da Φ_1 und Φ_2 nur schwach von p und x'' abhängen, konvergiert diese Rechnung sehr rasch. Das Ergebnis zeigen die beiden letzten Spalten von Tabelle 5.5. Die berechneten Drücke liegen geringfügig über den Meßwerten – maximale Abweichung 0,15%. Die Stoffmengenanteile x'' weichen um höchstens $\pm 0{,}001$ von den gemessenen Werte ab. Damit liegen die Abweichungen innerhalb der von Sprow und Prausnitz angegebenen Meßunsicherheiten. Die Messungen sind innerhalb der Meßunsicherheiten thermodynamisch konsistent, und das einfache g^{E}-Modell nach Gl.(5.106) liefert genaue Ergebnisse. Abbildung 5.33 zeigt den Verlauf der berechneten Siede- und Taulinie und die VLE-Meßwerte.

F.B. Sprow und J.M. Prausnitz [5.43] haben durch Anpassung an die aus den Meßwerten berechneten Werte von g^{E} etwas andere Koeffizienten erhalten: $A = 0{,}3870$ und $B = 0{,}0276$. Dies führt zu größeren Abweichungen von den Meßwerten des Drucks und des Stoffmengenanteils x'' bei gegebenem x'.

5.4.6 Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Unter der Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit verstehen wir einen Sonderfall des Verdampfungsgleichgewichts. Dabei hat das Zweiphasen-System eine Temperatur T, die über der kritischen Temperatur T_{k1} des reinen Gases 1, aber unter der kritischen Temperatur T_{k2} des flüssigen Lösungsmittels 2 liegt, vgl. das p,T-Diagramm in Abb. 5.34. Das Gas wird in diesem Fall auch als überkritische Komponente bezeichnet. Als Beispiel sei das Gemisch aus gasförmigem Stickstoff (1) mit $T_{\mathrm{k1}} = 126$ K und Wasser (2) mit $T_{\mathrm{k2}} = 647$ K genannt, dessen Gleichgewicht bei Umgebungstemperatur ($T \approx 290$ K) betrachtet wird. Bei dieser Temperatur existiert die Komponente 1 nicht mehr als Flüssigkeit, auch nicht unter einem höheren Druck. Das Zweiphasengebiet erstreckt sich in das kritische Gebiet des Gemisches, und man wird das Gleichgewicht nach Abschnitt 5.4.3 mit der thermischen Zustandsgleichung des Gemisches berechnen.

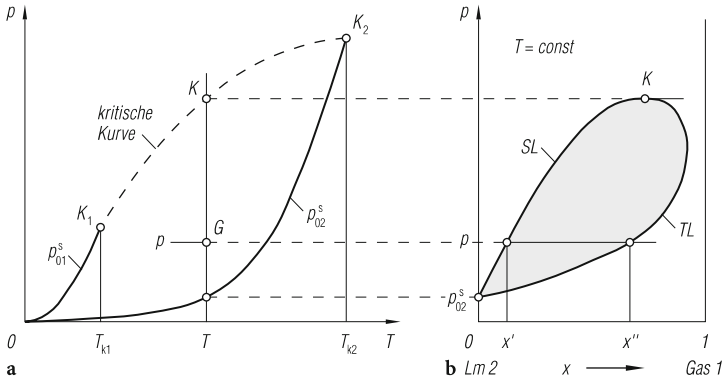


Abb. 5.34. **a** p,T-Diagramm mit den Dampfdruckkurven des Gases 1 und des flüssigen Lösungsmittels 2. G ist der Zustand des Zweiphasen-Systems. **b** Dampfdruckdiagramm des Gemisches für die Temperatur T

Beschränkt man sich auf mäßige Drücke, so ist nur wenig Gas in der Flüssigkeit gelöst, und man wird eine einfachere Methode bevorzugen, um den allein interessierenden unteren Teil der Siedelinie zu berechnen, vgl. das p,x-Diagramm Abb. 5.34 b. Man bezeichnet dieses Gleichgewicht auch als *Absorptionsgleichgewicht* und die Aufnahme des Gases in der Flüssigkeit als Absorption. Absorptionsgleichgewichte haben technische Bedeutung bei der Gaswäsche; hier wird aus einem Gasgemisch eine Komponente bevorzugt ausgewaschen, nämlich von der flüssigen Phase stärker absorbiert als die übrigen Komponenten, vgl. Abschnitt 6.4.4. Auch in der Natur spielen Absorptionsgleichgewichte eine wichtige Rolle. Es sei nur an die Löslichkeit von Sauerstoff in Blut erinnert. Im folgenden behandeln wir die Berechnung des Absorptionsgleichgewichts, wobei wir uns zunächst auf binäre Gemische aus dem gasförmigen gelösten Stoff 1 und dem flüssigen Lösungsmittel 2 beschränken.

Ausgangspunkt ist die bekannte, mit den Fugazitätskoeffizienten formulierte Gleichgewichtsbedingung

$$x'_\mathrm{i}\,\varphi_\mathrm{i}(T,p,x'_\mathrm{i}) = x''_\mathrm{i}\,\varphi_\mathrm{i}(T,p,x''_\mathrm{i}), \quad i = 1,2\,.$$

Wie in Abschnitt 5.4.5 wird der Fugazitätskoeffizient der flüssigen Komponente durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i und den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{0\mathrm{i}}$ der reinen Flüssigkeit ersetzt. Da die Komponente 1 bei den betrachteten Werten von T und p nicht als reine Flüssigkeit, sondern nur als Gas existiert, läßt sich dies nur für das Lösungsmittel 2 ausführen:

$$(1-x')\,\gamma_2(T,x')\,\frac{p^\mathrm{s}_{02}(T)}{p}\,\pi_{02}(T,p) = (1-x'')\,\varphi_2(T,p,x'')\,. \tag{5.116}$$

Für das gelöste Gas 1 gibt es keinen Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{01}(T,p)$ der reinen Flüssigkeit und auch keinen Dampfdruck $p^\mathrm{s}_{01}(T)$. Der in Abb. 5.35 dargestellte Verlauf von $\varphi_1(T,p,x)$ läßt sich nicht mit $\varphi_1(T,p,x) = \gamma_1(T,x)\,\varphi_{0\mathrm{i}}(T,p)$ berechnen. Man erhält daher den Fugazitätskoeffizienten φ_1 nicht durch Kor-

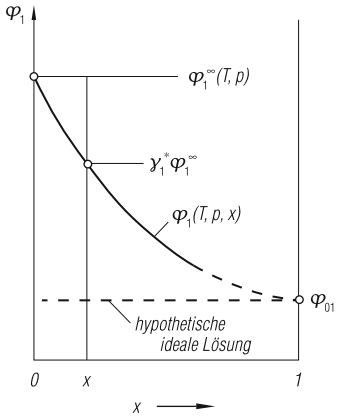


Abb. 5.35. Fugazitätskoeffizient φ_1 der überkritischen Komponente 1 mit dem Grenzwert φ_1^∞ der ideal verdünnten Lösung. Die gestrichelten Linien sind Extrapolationen zu nicht existierenden Zuständen

rektur des Fugazitätkoeffizienten φ_1^{iL} in der idealen Lösung, der mit dem Fugazitätskoeffizienten φ_{01} der reinen Flüssigkeit übereinstimmt, sondern durch Korrektur des Fugazitätskoeffizienten

$$\varphi_1^{\infty}(T,p) := \lim_{x\to 0} \varphi_1(T,p,x) \tag{5.117}$$

der stark oder *ideal verdünnten Lösung*, Abb. 5.35. Hierzu führt man den *rationellen Aktivitätskoeffizienten*

$$\gamma_1^*(T,x) := \frac{\varphi_1(T,p,x)}{\varphi_1^{\infty}(T,p)} \tag{5.118}$$

ein; für ihn gilt die Grenzbedingung

$$\lim_{x\to 0} \gamma_1^*(T,x) = 1 \; .$$

Damit erhalten wir für das gelöste Gas die Gleichgewichtsbedingung

$$x'\,\gamma_1^*(T,x')\,\varphi_1^{\infty}(T,p) = x''\,\varphi_1(T,p,x'') \; . \tag{5.119}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen (5.116) und (5.119) gelten auch bei höheren Drücken und erlauben die Berechnung der Siede- und der Taulinie, sofern man die Fugazitätskoeffizienten φ_1 und φ_2 der Gasphase, den Aktivitätskoeffizienten γ_2 des Lösungsmittels sowie die neu eingeführten Größen φ_1^{∞} und γ_1^* kennt, die alle Eigenschaften des Gemisches sind und experimentell oder mit Hilfe molekularer Modelle bestimmt werden müssen.

Wir beschränken uns nun auf den praktisch wichtigen Fall, daß der Stoffmengenanteil x' des gelösten Gases sehr klein ist, und nehmen außerdem so niedrige Drücke an, daß sich die Gasphase ideal verhält. Mit $\gamma_1^* = 1$ und $\varphi_1 = 1$ erhalten wir dann aus Gl.(5.119)

$$x' = \frac{x''}{\varphi_1^{\infty}(T,p)} = \frac{x''\,p}{H_{12}(T,p)} \; . \tag{5.120}$$

Diese einfache Beziehung, wonach der Stoffmengenanteil des in der Flüssigkeit gelösten Gases seinem Partialdruck in der Gasphase proportional ist, wird als *Gesetz von Henry*[9] [5.44] bezeichnet. Die Größe

$$H_{12}(T,p) := p\;\varphi_1^{\infty}(T,p) \tag{5.121}$$

ist der *Henry-Koeffizient* des im Lösungsmittel 2 gelösten Gases 1. Nach Gl.(5.120) bedeutet ein großer Henry-Koeffizient, daß x' klein ist, sich also

[9] William Henry (1774–1836), englischer Chemiker, studierte zunächst Medizin an der Universität Edinburgh. Er erforschte experimentell das Verhalten von Gasgemischen und die Löslichkeit von Gasen in Wasser. Seine Experimente trugen zur Klärung und zum Erfolg der Atomtheorie von J. Dalton bei, mit dem er befreundet war.

nur wenig Gas in der Flüssigkeit löst. Der Henry-Koeffizient ist keine Eigenschaft des Gases allein, sondern hängt auch vom Lösungmittel ab. Ein bestimmtes Gas 1 hat unterschiedliche Henry-Koeffizienten in verschiedenen Lösungsmitteln. Durch Messung des Absorptionsgleichgewichts bei hinreichend kleinen Drücken und kleinen Werten von x' kann H_{12} mittels Gl.(5.120) bestimmt werden. Der Henry-Koeffizient hängt nur schwach vom Druck ab. Daher kann man die meistens beim Dampfdruck $p_{02}^{\mathrm{s}}(T)$ des Lösungsmittels oder bei $p \approx 100$ kPa in der Literatur angegebenen Werte auch bei höheren Drücken verwenden.

Das Henrysche Gesetz wird nicht nur in der durch Gl.(5.120) gegebenen Form verwendet, sondern in unterschiedlicher Weise mit einer Reihe von *Löslichkeitskoeffizienten* formuliert. Dabei wird die Menge des gelösten Gases, gemessen durch sein Normvolumen oder seine Stoffmenge, mit der Masse, dem Volumen oder der Stoffmenge des flüssigen Lösungsmittels und dem Partialdruck des Gases verknüpft. Eine Übersicht über die verschiedenen Definitionen der Löslichkeitskoeffizienten findet man in [5.45], wo auch zahlreiche Meßwerte von Absorptionsgleichgewichten zusammengestellt sind.

Im Gültigkeitsbereich des Henryschen Gesetzes, nämlich für die ideal verdünnte Lösung ($x' \to 0$) mit idealer Gasphase, lassen sich einfache Gleichungen für die Siede- und Taulinie angeben. Da $\ln \gamma_2 \sim x^2$ ist, wird $\gamma_2(T, x') = 1$, und mit $\pi_{02} = 1$ und $\varphi_2 = 1$ erhält man aus Gl.(5.116)

$$(1 - x')\, p_{02}^{\mathrm{s}}(T) = (1 - x'')\, p\,. \tag{5.122}$$

Für die Siedelinie ergibt sich damit und mit Gl.(5.120) die Gerade

$$p(T, x') = p_{02}^{\mathrm{s}}(T) + x'\,[H_{12}(T, p) - p_{02}^{\mathrm{s}}(T)] \approx p_{02}^{\mathrm{s}}(T) + x'\, H_{12}(T, p)\,. \tag{5.123}$$

Durch Eliminieren von x' aus den Gl.(5.122) und (5.123) erhält man die Gleichung der Taulinie

$$p(T, x'') = \frac{p_{02}^{\mathrm{s}}(T)\, H_{12}(T, p)}{(1 - x'')\, H_{12}(T, p) + x''\, p_{02}^{\mathrm{s}}(T)} \approx \frac{p_{02}^{\mathrm{s}}(T)}{1 - x''}\,. \tag{5.124}$$

Da der Henry-Koeffizient sehr viel größer als p_{02}^{s} ist, ergeben sich die angeschriebenen Vereinfachungen. Die Grenzgesetze (5.123) und (5.124) sind in Abb. 5.36 veranschaulicht. Sie gelten für alle Absorptionsgleichgewichte, auch wenn das gelöste Gas 1 keine überkritische Komponente ist, sondern bei der Gleichgewichtstemperatur $T < T_{\mathrm{k1}}$ als reine Flüssigkeit existieren kann. Wie Abb. 5.36 zeigt, weichen Siede- und Taulinie bei höheren Drücken und größeren Werten von x' von diesen Grenzgesetzen ab. Die Erweiterung des Henryschen Gesetzes zu höheren Drücken durch Berücksichtigung des rationellen Aktivitätskoeffizienten γ_1^*, der Druckabhängigkeit von H_{12} und der Nichtidealität der Gasphase findet man in [5.40] und [5.46]. Dort wird auch die Veränderung des gelösten Stoffmengenanteils x' bei einer Änderung von Druck und Temperatur behandelt.

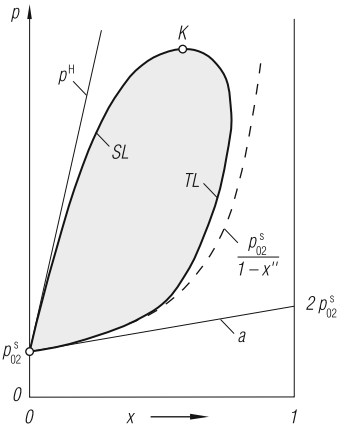


Abb. 5.36. Isothermes Absorptionsgleichgewicht im p,x-Diagramm. Die mit p^{H} bezeichnete Gerade nach Gl.(5.123) ist die Tangente an die Siedelinie SL, die Gerade a mit der Steigung p^{s}_{02} ist die Tangente an die Taulinie TL bei $x = 0$

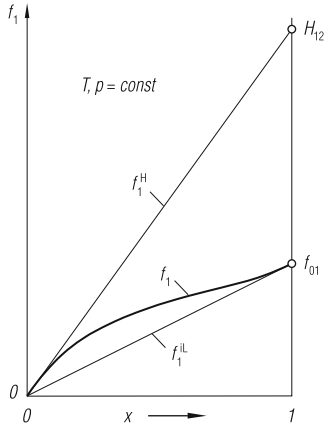


Abb. 5.37. Verlauf der Fugazität f_1 bei konstantem T und p mit der Henryschen Geraden $f_1^{\mathrm{H}} = x\,H_{12}$ der ideal verdünnten Lösung und der Raoultschen Geraden $f_1^{\mathrm{iL}} = x\,f_{01}$ der idealen Lösung

Das Modell der ideal verdünnten Lösung liefert auch für die Fugazität $f_1 := x\;p\;\varphi_1(T,p,x)$ der flüssigen Komponente 1 ein bei $x = 0$ gültiges Grenzgesetz. Die Fugazität der Komponente 1 in der ideal verdünnten Lösung,

$$f_1^{\mathrm{H}}(T,p,x) = x\;p\;\varphi_1^{\infty}(T,p) = x\,H_{12}(T,p)\;,$$

wird in Abb. 5.37 durch die sogenannte *Henrysche Gerade* dargestellt. Sie tangiert den Verlauf von f_1 bei $x = 0$, denn es gilt dort $f_1 = 0$ und $\partial f_1/\partial x = H_{12}(T,p)$, was man durch Differenzieren der Definitionsgleichung von f_1 erhält. Damit läßt sich der Henry-Koeffizient statt durch Gl.(5.121) auch durch

$$H_{12}(T,p) := \lim_{x\to 0}[f_1(T,p,x)/x]$$

definieren.

Im Gültigkeitsbereich des Gesetzes von Henry läßt sich auch das Absorptionsgleichgewicht für mehrere Gase, die von einem Lösungsmittel gleichzeitig absorbiert werden, einfach berechnen. Die ideale Gasphase bestehe aus $N-1$ Gasen ($i = 1, 2, \ldots N-1$) und dem Dampf des Lösungsmittels ($N = \mathrm{Lm}$). Es gelten dann die zu den Gl.(5.120) und (5.122) analogen Gleichgewichtsbedingungen

$$x'_{\mathrm{i}}\,H_{\mathrm{i,Lm}}(T,p) = x''_{\mathrm{i}}\,p, \quad i = 1, 2, \ldots N-1\;, \tag{5.125a}$$

und

$$x'_{\mathrm{Lm}}\,p^{\mathrm{s}}_{0,\mathrm{Lm}}(T) = x''_{\mathrm{Lm}}\,p\;. \tag{5.125b}$$

Dieses Gleichungssystem entspricht in seinem formalen Aufbau den in Abschnitt 5.2.4 behandelten Bedingungen für das Phasengleichgewicht zwischen einer idealen Gasphase und einer idealen Lösung. Die dort auftretenden Dampfdrücke der Komponenten 1 bis $N-1$ sind hier durch ihre Henry-Koeffizienten im Lösungsmittel ersetzt. Die Berechnung der Absorption von Gasen in Lösungsmitteln, die reale Lösungen aus zwei oder mehreren Komponenten bilden, ist ein schwierigeres Problem, das z.B. in [5.40] behandelt wird.

Beispiel 5.13. Bei der Modellierung gesättigter feuchter Luft in Abschnitt 5.3 haben wir die im Wasser gelöste Luft vernachlässigt. Um zu prüfen, ob diese Vereinfachung zulässig ist, berechne man den Stoffmengenanteil der Luft, der bei $t = 20\,^\circ\mathrm{C}$ und $p = 100$ kPa höchstens im Wasser gelöst ist.

Der größte Stoffmengenanteil eines gelösten Gases tritt dann auf, wenn sich das Absorptionsgleichgewicht einstellt. Zu seiner Berechnung behandeln wir die gesättigte feuchte Luft als ideales Gasgemisch und nehmen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes an. Der Stoffmengenanteil x'_L der im Wasser (Lm = W) gelösten Luft ergibt sich als Summe der Stoffmengenanteile der gelösten Gase:

$$x'_\mathrm{L} = x'_{\mathrm{N}_2} + x'_{\mathrm{O}_2} + x'_\mathrm{Ar} + x'_{\mathrm{CO}_2} \; .$$

Für sie gilt (Gesetz von Henry) nach Gl.(5.125a)

$$x'_\mathrm{i}\, H_{\mathrm{i,W}}(T,p) = x''_\mathrm{i}\, p \; , \quad i = \{\mathrm{N}_2, \mathrm{O}_2, \mathrm{Ar}, \mathrm{CO}_2\} \; , \tag{5.126a}$$

und für das Lösungsmittel Wasser

$$x'_\mathrm{W}\, p^\mathrm{s}_{0\mathrm{W}}(T) = (1 - x'_\mathrm{L})\, p^\mathrm{s}_{0\mathrm{W}}(T) = x''_\mathrm{W}\, p \; . \tag{5.126b}$$

Danach ist der Sättigungspartialdruck $p_\mathrm{W} = x''_\mathrm{W}\, p$ des Wasserdampfes wegen $x'_\mathrm{L} > 0$ etwas kleiner als der Dampfdruck $p^\mathrm{s}_{0\mathrm{W}}$ des Wassers und nicht wie in Abschnitt 5.3.1, wo $x'_\mathrm{L} = 0$ gesetzt wurde, gleich $p^\mathrm{s}_{0\mathrm{W}}$. Die Stoffmengenanteile x''_i der vier Gase erhält man aus den in Tabelle 5.2 angegebenen Werten x^tr_i der trockenen Luft zu

$$x''_\mathrm{i} = x^\mathrm{tr}_\mathrm{i}\,(1 - x''_\mathrm{W}) \; , \quad i = \{\mathrm{N}_2, \mathrm{O}_2, \mathrm{Ar}, \mathrm{CO}_2\} \; , \tag{5.127}$$

wobei wir den sehr kleinen Neon-Anteil dem Stoffmengenanteil $x^\mathrm{tr}_\mathrm{Ar}$ zugeschlagen haben, vgl. Tabelle 5.6.

Um das hier aufgestellte Gleichungssystem zu lösen, benötigen wir neben $p^\mathrm{s}_{0\mathrm{W}}(20\,^\circ\mathrm{C}) = 2{,}3392$ kPa die Henry-Koeffizienten der vier Gase. Die Werte $H_{\mathrm{N}_2,\mathrm{W}}$, $H_{\mathrm{O}_2,\mathrm{W}}$ und $H_{\mathrm{CO}_2,\mathrm{W}}$ hat J. Tokunaga [5.47] bei $20\,^\circ\mathrm{C}$ aus eigenen Messungen bestimmt. Den Henry-Koeffizienten $H_{\mathrm{Ar,W}}$ berechnen wir aus dem in [5.45] angegebenen „technischen Löslichkeitskoeffizienten“

$$\lambda_{\mathrm{Ar,W}} := \frac{V'_{\mathrm{n,Ar}}}{m'_\mathrm{W}\, x''_\mathrm{Ar}\, p} = 0{,}0331\, \frac{\mathrm{m}^3_\mathrm{N}}{\mathrm{t}\cdot\mathrm{at}} \; .$$

Hierin sind $V'_{\mathrm{n,Ar}}$ das Normvolumen des absorbierten Argon und m'_W die Masse des flüssigen Lösungsmittels Wasser. Mit n'_Ar als der Stoffmenge des absorbierten Argon und $V_0 = 22{,}414\ \mathrm{m}^3_\mathrm{N}/\mathrm{kmol}$ als dem molaren Volumen aller idealen Gase im

Normzustand, vgl. Abschnitt 10.1.3, erhalten wir

$$V'_{\mathrm{n,Ar}} = n'_{\mathrm{Ar}} \cdot V_0 = x'_{\mathrm{Ar}}\, n'\, V_0 \ ,$$

wobei n' die Stoffmenge der flüssigen Phase bedeutet. Die Masse des Lösungsmittels ist

$$m'_{\mathrm{W}} = n'_{\mathrm{W}}\, M_{\mathrm{W}} = (1 - x'_{\mathrm{Ar}})\, n'\, M_{\mathrm{W}}$$

mit $M_{\mathrm{W}} = 18{,}0153$ kg/kmol, der molaren Masse von Wasser. Mit diesen beiden Gleichungen erhält man aus der Definitionsgleichung des technischen Löslichkeitskoeffizienten für den Henry-Koeffizienten

$$H_{\mathrm{Ar,W}} = \frac{x''_{\mathrm{Ar}}\, p}{x'_{\mathrm{Ar}}} = \frac{V_0}{(1 - x'_{\mathrm{Ar}})\, \lambda_{\mathrm{Ar,W}}\, M_{\mathrm{W}}} \approx \frac{V_0}{\lambda_{\mathrm{Ar,W}}\, M_{\mathrm{W}}} = 3{,}69 \cdot 10^3\ \mathrm{MPa}\ .$$

Die Werte der vier Henry-Koeffizienten sind in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Wir lösen die Gleichungen zur Berechnung des Absorptionsgleichgewichts iterativ, indem wir als Ausgangsnäherung in Gl.(5.126b) $x'_{\mathrm{L}} = 0$ setzen und mit $x''_{\mathrm{W}} = p^{\mathrm{s}}_{0\mathrm{W}}/p = 0{,}023392$ die vier in der 4. Spalte von Tabelle 5.6 aufgeführten Werte von x''_{i} nach Gl.(5.127) berechnen. Aus Gl.(5.126a) ergeben sich die Stoffmengenanteile x'_{i} der im Wasser gelösten Gase. Sie sind sehr klein; ihre Summe ergibt nur $x'_{\mathrm{L}} = 15{,}85 \cdot 10^{-6}$ als Stoffmengenanteil der gelösten Luft. Berücksichtigt man diesen Wert in Gl.(5.126b), so erhält man für x''_{W} einen Wert, der mit der Ausgangsnäherung in allen angegebenen Ziffern übereinstimmt. Damit ändern sich auch die übrigen Stoffmengenanteile x''_{i} nicht, so daß Tabelle 5.6 bereits die endgültigen Gleichgewichtswerte enthält.

Die Vernachlässigung der im Wasser gelösten Luft ist damit vollauf gerechtfertigt. Selbst beim Druck $p = 1$ MPa, bei dem die Stoffmengenanteile x'_{i} und x'_{L} zehnmal größer sind, verringert sich x''_{W} nur sehr wenig auf $x''_{\mathrm{W}} = 0{,}023388$, und die Werte von x''_{i} bleiben innerhalb der in Tabelle 5.6 angegebenen Stellenzahl unverändert.

Man kann schließlich einen Henry-Koeffizienten $H_{\mathrm{L,W}}$ für die Absorption von Luft in Wasser durch

$$x'_{\mathrm{L}}\, H_{\mathrm{L,W}}(T, p) = x''_{\mathrm{L}}\, p = (x''_{\mathrm{N_2}} + x''_{\mathrm{O_2}} + x''_{\mathrm{Ar}} + x''_{\mathrm{CO_2}})\, p$$

definieren und erhält mit dieser Gleichung den in der letzten Zeile von Tabelle 5.6 angegebenen Wert.

Tabelle 5.6. Henry-Koeffizienten $H_{\mathrm{i,W}}$ für $t = 20\,^\circ\mathrm{C}$ und kleine Drücke sowie Stoffmengenanteile x'_{i} und x''_{i} im Absorptionsgleichgewicht zwischen Luft und Wasser bei $p = 100$ kPa

i	$H_{\mathrm{i,W}}$/MPa	$x^{\mathrm{tr}}_{\mathrm{i}}$	x''_{i}	$10^6 \cdot x'_{\mathrm{i}}$
N_2	$7{,}55 \cdot 10^3$	0,78081	0,76255	10,10
O_2	$3{,}89 \cdot 10^3$	0,20947	0,20457	5,26
Ar	$3{,}69 \cdot 10^3$	0,00936	0,00914	0,25
CO_2	$0{,}145 \cdot 10^3$	0,00036	0,00035	0,24
Luft	$6{,}16 \cdot 10^3$	1,00000	0,97661	15,85

5.5 Chemisch reagierende Gemische

Die Zusammensetzung chemisch reagierender Gemische ändert sich durch Stoffumwandlungen innerhalb des Systems, die *chemischen Reaktionen*. Sie laufen unter der Bedingung ab, daß die Stoffmengen der chemischen Elemente erhalten bleiben. Die quantitative Formulierung dieser Bedingung ist Gegenstand der Stöchiometrie, auf die wir in den beiden ersten Abschnitten eingehen. Danach behandeln wir die Reaktionsenthalpie, mit der die Enthalpien der an einer Reaktion teilnehmenden Stoffe aufeinander bezogen werden. Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik löst dieses Problem für die Entropien. Damit können der 2. Hauptsatz auf chemische Reaktionen angewendet und die chemischen Exergien von Stoffen berechnet werden.

5.5.1 Reaktionen und Reaktionsgleichungen

Chemische Reaktionen sind Stoffumwandlungen zwischen den Komponenten eines Gemisches. Aus den *Ausgangsstoffen* bilden sich neue chemische Verbindungen, die *Produkte*. Neben diesen Reaktionsteilnehmern kann es weitere, an den chemischen Reaktionen nicht beteiligte Komponenten geben; sie werden inerte Komponenten genannt. Wir bezeichnen im folgenden die Komponenten eines chemisch reagierenden Gemisches auch als chemische Verbindungen oder kurz als Verbindungen. Nach J.J. Berzelius[10] kennzeichnet das chemische Symbol einer Verbindung ihren Aufbau aus den chemischen Elementen, den Atomen. So bedeutet das chemische Symbol CH_4O für Methanol, daß sich diese Verbindung aus einem Atom Kohlenstoff, vier Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom zusammensetzt[11].

Die anschauliche Beschreibung der Element-Zusammensetzung durch das chemische Symbol einer Verbindung ist für die quantitative Erfassung von chemischen Reaktionen wichtig. Es gilt nämlich der Erhaltungssatz:

> Die Zahl der Atome eines jeden chemischen Elements bleibt bei chemischen Reaktionen erhalten.

Daraus ergeben sich einschränkende Bedingungen, denen die Stoffmengen der Verbindungen gehorchen müssen. Diese Bedingungen lassen sich durch Elementbilanzgleichungen und anschaulicher durch Reaktionsgleichungen formulieren. Wir gehen in diesem Abschnitt auf die Reaktionsgleichungen ein, die

[10] Jöns Jacob Berzelius (1779–1848), schwedischer Chemiker, wurde nach einem Medizinstudium 1807 Professor für Chemie und Pharmazie in Stockholm und 1808 Mitglied der Schwedischen Akademie der Wissenschaften. Berzelius bestimmte experimentell zahlreiche Atomgewichte und entdeckte neue Elemente wie Cer, Thorium, Selen und Lithium. Er stellte 1824 Silizium, Tantal und Zirkon in reiner Form dar.

[11] Das chemische Symbol CH_4O wird auch als Bruttoformel bezeichnet zum Unterschied zur Strukturformel CH_3OH, die andeutet, daß Methanol aus einer Methylgruppe (CH_3) und einer OH-Gruppe gebildet wird.

in der Chemie bevorzugt werden[12]. Beispiele einfacher Reaktionsgleichungen sind

$$\begin{aligned} H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 &\rightarrow H_2O && \text{Oxidation (Verbrennung) von Wasserstoff,} \\ O_2 &\rightarrow 2\,O && \text{Dissoziation von Sauerstoff,} \\ CO + H_2O &\rightarrow CO_2 + H_2 && \text{homogene Wassergasreaktion.} \end{aligned}$$

Sie beschreiben, wie sich die Atome der Ausgangsstoffe zu den Produkten umgruppieren. Dabei stehen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung stets gleich viele Atome von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, worin die Elementerhaltung zum Ausdruck kommt. Der Pfeil ordnet der Reaktion einen Richtungssinn zu. So beschreibt die Reaktion

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O$$

die Verbrennung von Wasserstoff, dagegen

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

die Zersetzung von Wasser, beispielsweise durch Elektrolyse.

Statt die Reaktionsrichtung durch einen Pfeil zu kennzeichnen, schreibt man alle Verbindungen auf eine Seite der Reaktionsgleichung und setzt die Produkte mit positivem Vorzeichen, die Ausgangsstoffe mit negativem Vorzeichen ein. Für die Verbrennung von Wasserstoff gilt dann die Reaktionsgleichung

$$H_2O - H_2 - \frac{1}{2}\,O_2 = 0\ .$$

Bezeichnet man allgemein das chemische Symbol der Verbindung i mit A_i, so lautet die Reaktionsgleichung

$$\sum_i \nu_i\,A_i = 0\ .$$

Hierin ist ν_i die *stöchiometrische Zahl* oder der stöchiometrische Koeffizient der Verbindung i. In der Reaktionsgleichung haben die Produkte positive stöchiometrische Zahlen ($\nu_i > 0$), die Ausgangsstoffe werden mit negativen stöchiometrischen Zahlen ($\nu_i < 0$) eingesetzt. Die stöchiometrischen Zahlen der Reaktionsgleichung für die Ammoniaksynthese,

$$2\,NH_3 - N_2 - 3\,H_2 = 0\ ,$$

sind $\nu_{NH_3} = +2$, $\nu_{N_2} = -1$ und $\nu_{H_2} = -3$.

[12] Reaktionsgleichungen sollen außerdem den Reaktionsablauf beschreiben. Dies ist für die Thermodynamik ohne Bedeutung, weil sie sich nur mit bestimmten Zuständen des Gemisches und nicht mit dem Reaktionsablauf und der Reaktionskinetik befaßt.

Jede chemische Verbindung wird hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus den Elementen durch einen Satz von Zahlen a_{ki} eindeutig gekennzeichnet. Sie sind durch

$$a_{\mathrm{ki}} := \text{Zahl der Atome des Elements } k \text{ in der Verbindung } i$$

definiert. Die Zahlen a_{ki} erscheinen im chemischen Symbol $\mathrm{A_i}$ der Verbindung als die Indizes der Elementsymbole. Man faßt nun die Zahlen a_{ki} nach S.R. Brinkley [5.48] als Komponenten eines Vektors in einem Vektorraum auf, der von den chemischen Elementen aufgespannt wird. Dieser *Formelvektor* ist als Spaltenvektor

$$\boldsymbol{a}_{\mathrm{i}} := (a_{1\mathrm{i}}, a_{2\mathrm{i}}, \ldots a_{\mathrm{ki}}, \ldots a_{\mathrm{Mi}})^{\mathrm{T}}$$

definiert, wobei M die Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Elemente bedeutet. Das chemische Symbol $\mathrm{A_i}$ und der Formelvektor $\boldsymbol{a}_{\mathrm{i}}$ beschreiben die Zusammensetzung einer Verbindung aus den Elementen in prinzipiell gleicher Weise. Einer Reaktionsgleichung

$$\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \nu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{A_i} = 0$$

entspricht die Vektorgleichung

$$\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \nu_{\mathrm{i}}\, \boldsymbol{a}_{\mathrm{i}} = 0\ . \tag{5.128}$$

Wegen der Erhaltung der Elemente sind die Formelvektoren der reagierenden Verbindungen mit solchen stöchiometrischen Zahlen ν_{i} zu multiplizieren, daß sie den Nullvektor ergeben.

Treten in einer Reaktionsgleichung M Elemente auf, so entsprechen der Vektorgleichung (5.128) M lineare Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{ki}} = 0 \quad \text{mit} \quad k = 1, 2, \ldots M\ . \tag{5.129}$$

Jede dieser Gleichungen bringt die Erhaltung eines Elements bei der Reaktion zum Ausdruck. Die stöchiometrischen Zahlen ν_{i} sind Lösungen des homogenen linearen Gleichungssystems (5.129). In der Praxis ist es nicht erforderlich, dieses Gleichungssystem aufzustellen und zu lösen. Man erkennt vielmehr beim Anschreiben der Reaktionsgleichung unmittelbar, welche Werte die stöchiometrischen Zahlen haben müssen, damit die Elementbilanzen erfüllt sind.

Als Folge der Erhaltungssätze der Elemente sind die Stoffmengen der Reaktionsteilnehmer nicht unabhängig voneinander. Bildet sich beispielsweise

eine bestimmte Stoffmenge n_{H_2O} aus Wasserstoff und Sauerstoff, so wird dadurch eine gleich große Stoffmenge H_2 und eine halb so große Stoffmenge O_2 verbraucht. Wir behandeln zunächst den Fall, daß *eine* Reaktionsgleichung genügt, um die Erhaltung der Elemente zu beschreiben. Die Stoffmengen der Reaktionsteilnehmer sind dann über die stöchiometrischen Zahlen ν_i dieser Reaktionsgleichung miteinander verknüpft. Für die Änderungen $\mathrm{d}n_\mathrm{i}$ der Stoffmengen bei der Wasserbildung gilt

$$\frac{\mathrm{d}n_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} = \frac{\mathrm{d}n_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{\mathrm{d}n_{O_2}}{\nu_{O_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{\mathrm{d}n_{H_2O}}{+1} = \frac{\mathrm{d}n_{H_2}}{-1} = \frac{\mathrm{d}n_{O_2}}{-1/2} \; .$$

Allgemein ist das Verhältnis $\mathrm{d}n_\mathrm{i}/\nu_\mathrm{i}$ für alle Reaktionsteilnehmer gleich. Wir definieren daher durch

$$\mathrm{d}z := \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{i}}{\nu_\mathrm{i}} \tag{5.130}$$

das Differential einer neuen Variable z, die wir den Umsatz der Reaktion oder kürzer den *Reaktionsumsatz* nennen. Der Reaktionsumsatz ist keine dimensionslose Größe; er hat vielmehr die Dimension Stoffmenge und damit die Einheit mol. Wir vermeiden daher die in der Chemie häufig gebrauchte Bezeichnung Reaktionslauf*zahl*.

Integration der aus Gl.(5.130) folgenden Gleichung $\mathrm{d}n_\mathrm{i} = \nu_\mathrm{i}\,\mathrm{d}z$ ergibt die Beziehung

$$n_\mathrm{i} = n_\mathrm{i}^0 + \nu_\mathrm{i}\,z, \quad i = 1, 2, \ldots N \; , \tag{5.131}$$

für die Stoffmengen der chemischen Verbindungen des reagierenden Gemisches. Dies schließt auch inerte Stoffe ein, deren Stoffmengen konstant und deren stöchiometrische Zahlen gleich null sind. In Gl.(5.131) bedeuten die n_i^0 die Stoffmengen der Komponenten in einem bestimmten Zustand 0 des reagierenden Gemisches. Wie Gl.(5.131) zeigt, hängen die Stoffmengen nur von *einer* Variablen ab, dem Reaktionsumsatz. Addiert man alle Stoffmengen n_i, so erhält man die Stoffmenge n des reagierenden Gemisches zu

$$n = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i} = \sum_{i=1}^{N} n_\mathrm{i}^0 + \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\,z = n_0 + \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\,z \; ,$$

wobei n_0 die Stoffmenge des Gemisches im Zustand 0 bedeutet, in dem $z = 0$ ist. Die Stoffmenge n eines reagierenden Gemisches ist nicht konstant. Sie ändert sich mit dem Reaktionsumsatz z. Nur wenn $\sum \nu_\mathrm{i} = 0$ ist, bleibt n konstant. Dies sind die sogenannten äquimolaren Reaktionen; hierzu gehört die schon genannte Wassergas-Reaktion.

Eine Reaktion kann nur solange ablaufen, wie alle Reaktionsteilnehmer vorhanden sind. Der Reaktionsumsatz

$$z = \frac{n_\mathrm{i} - n_\mathrm{i}^0}{\nu_\mathrm{i}} \tag{5.132}$$

erreicht daher einen Höchstwert $z_{\max}$, wenn erstmals einer der Ausgangsstoffe ($\nu_{\mathrm{i}} < 0$) erschöpft ist, und einen Kleinstwert $z_{\min}$, wenn erstmals eines der Produkte ($\nu_{\mathrm{i}} > 0$) verschwindet. Es sei j dieser Ausgangsstoff; mit $i = j$ und $n_{\mathrm{j}} = 0$ folgt dann aus Gl.(5.132)

$$z_{\max} = -n_{\mathrm{j}}^0/\nu_{\mathrm{j}} = n_{\mathrm{j}}^0/|\nu_{\mathrm{j}}| \; .$$

Ist m das Produkt, dessen Stoffmenge bei einem größeren Wert von z gleich null wird als die der anderen Produkte, so folgt mit $i = m$ aus Gl.(5.132)

$$z_{\min} = -n_{\mathrm{m}}^0/\nu_{\mathrm{m}} \; .$$

Falls für dieses Produkt nicht $n_{\mathrm{m}}^0 = 0$ ist, wird $z_{\min}$ negativ.

Das begrenzte Intervall des Reaktionsumsatzes legt es nahe, eine dimensionslose Größe zu definieren, die nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Man führt anstelle von z den *Umsatzgrad*

$$\varepsilon := \frac{z - z_{\min}}{z_{\max} - z_{\min}}, \quad 0 \le \varepsilon \le 1 \; , \tag{5.133}$$

ein. Damit lassen sich die Stoffmengen n_{i} und die Stoffmengenanteile $x_{\mathrm{i}} := n_{\mathrm{i}}/n$ als Funktionen von ε darstellen. Insbesondere bedeutet $\varepsilon = 0$: Der Zustand des reagierenden Gemisches liegt so weit wie möglich bei den Ausgangsstoffen. $\varepsilon = 1$ bedeutet, daß der Zustand so weit wie möglich bei den Produkten liegt. Ob diese Grenzzustände erreicht werden können, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Wenn sich das Reaktionsgleichgewicht einstellt, nimmt das reagierende Gemisch einen Zustand ein, der durch einen bestimmten Reaktionsgrad $\varepsilon_{\mathrm{Gl}}$ gekennzeichnet ist. Die Berechnung dieses Zustands ist eine wichtige Aufgabe der Thermodynamik. Wir kommen darauf in Abschnitt 5.6 zurück.

Beispiel 5.14. Die Analyse eines bei der Ammoniaksynthese entstandenen Gasgemisches ergab die Stoffmengenanteile $x_{\mathrm{NH_3}} = 0{,}310$, $x_{\mathrm{N_2}} = 0{,}198$ und $x_{\mathrm{H_2}} = 0{,}492$. Man stelle die drei Stoffmengenanteile als Funktionen des Umsatzgrads ε dar und bestimme den Umsatzgrad, der dem analysierten Gemisch entspricht.

Wir beschreiben die Ammoniaksynthese durch die Reaktionsgleichung

$$2\,\mathrm{NH_3} - \mathrm{N_2} - 3\,\mathrm{H_2} = 0 \; .$$

Aus den gemessenen Stoffmengenanteilen ergeben sich die Stoffmengen der drei Reaktionsteilnehmer in der Probe zu $n_{\mathrm{i}}^0 = x_{\mathrm{i}}\, n_0$, wobei n_0 die unbekannte Stoffmenge der analysierten Probe bedeutet. Wir erhalten damit aus Gl.(5.131) die Stoffmengen

$$n_{\mathrm{NH_3}} = 0{,}310\, n_0 + 2\, z; \quad n_{\mathrm{N_2}} = 0{,}198\, n_0 - z; \quad n_{\mathrm{H_2}} = 0{,}492\, n_0 - 3\, z$$

der Reaktionsteilnehmer und $n = n_0 - 2\, z$ als Stoffmenge des reagierenden Gemisches in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz z.

Um den Umsatzgrad ε nach seiner Definitionsgleichung (5.133) zu bestimmen, berechnen wir den Reaktionsumsatz $z_{\min}$ aus der Bedingung $n_{\mathrm{NH_3}} = 0$ zu $z_{\min} =$

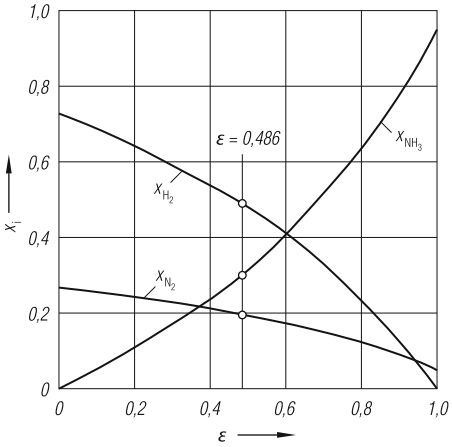


Abb. 5.38. Stoffmengenanteile x_{N_2}, x_{H_2} und x_{NH_3} als Funktionen des Umsatzgrades ε

$-0{,}155\,n_0$. Der Reaktionsumsatz $z_{\max}$ ist der Reaktionsumsatz, bei dem zuerst einer der Ausgangsstoffe aufgebraucht ist. Dies ist der Wasserstoff, und aus $n_{H_2} = 0$ ergibt sich $z_{\max} = 0{,}164\,n_0$. Damit erhalten wir

$$\varepsilon := \frac{z - z_{\min}}{z_{\max} - z_{\min}} = \frac{z + 0{,}155\,n_0}{0{,}319\,n_0} = \frac{z/n_0 + 0{,}155}{0{,}319}$$

und

$$z/n_0 = 0{,}319\,\varepsilon - 0{,}155\ .$$

Für die Stoffmengenanteile $x_i = n_i/n$ ergibt sich nun

$$x_{NH_3} = \frac{0{,}310\,n_0 + 2\,z}{n_0 - 2\,z} = \frac{2\,(z/n_0) + 0{,}310}{1 - 2\,(z/n_0)} = \frac{0{,}638\,\varepsilon}{1{,}310 - 0{,}638\,\varepsilon}$$

und in der gleichen Weise

$$x_{N_2} = \frac{0{,}353 - 0{,}319\,\varepsilon}{1{,}310 - 0{,}638\,\varepsilon} \quad \text{und} \quad x_{H_2} = \frac{0{,}957\,(1 - \varepsilon)}{1{,}310 - 0{,}638\,\varepsilon}\ .$$

Abbildung 5.38 zeigt den Verlauf der drei Stoffmengenanteile als Funktionen von ε. Die Stoffmengen der beiden Ausgangsstoffe N_2 und H_2 stehen nicht ganz im stöchiometrisch richtigen Verhältnis 1:3. Es ist ein kleiner Überschuß an N_2 vorhanden, so daß für $\varepsilon \to 1$ zuerst H_2 aufgebraucht wird.

Der Umsatzgrad ε, der zu der analysierten Gemischprobe gehört, läßt sich aus der Bedingung $z = 0$ berechnen. Aus der bereits hergeleiteten Beziehung $z/n_0 = 0{,}319\,\varepsilon - 0{,}155$ erhält man $\varepsilon = 0{,}486$.

5.5.2 Stöchiometrie

Bei den im letzten Abschnitt behandelten Gemischen genügte eine Reaktionsgleichung, um die Erhaltung der Elemente auszudrücken. Die Stoffmengen der

Komponenten dieser Gemische hängen von einer einzigen Variable ab, dem Reaktionsumsatz z oder seinem dimensionslosen Gegenstück, dem Umsatzgrad ε. Wir erweitern nun diese Betrachtung auf Gemische aus beliebig vielen reagierenden Komponenten mit dem Ziel einer allgemeinen Berechnung der Stoffmengen n_i in Abhängigkeit von Variablen, die sich als Umsätze oder Umsatzgrade noch zu bestimmender Reaktionen ergeben werden. Hierbei gehen wir von den Elementbilanzen aus; sie führen zur Aufstellung und Lösung eines inhomogenen linearen Gleichungssystems für die gesuchten Stoffmengen n_i.

Wir betrachten ein geschlossenes System, in dem chemische Reaktionen ablaufen. Es besteht aus N Verbindungen mit den chemischen Symbolen $\mathrm{A_i}$, $(i = 1, 2, \ldots N)$. Diese Verbindungen setzen sich aus M Elementen $\mathrm{E_k}$, $(k = 1, 2, \ldots M)$ zusammen. Für die Anordnung der $\mathrm{A_i}$ und $\mathrm{E_k}$ werde eine willkürlich wählbare, aber feste Reihenfolge vereinbart, so daß durch

$$[(\mathrm{A_1}, \mathrm{A_2}, \ldots \mathrm{A_i}, \ldots \mathrm{A_N}), (\mathrm{E_1}, \mathrm{E_2}, \ldots \mathrm{E_k}, \ldots \mathrm{E_M})]$$

ein sogenanntes *chemisches System* festgelegt ist. Beispielsweise kann man der stöchiometrischen Untersuchung der Wasserdampf-Reformierung von Methan, bei der aus Methan und Wasserdampf ein wasserstoffreiches Gasgemisch erzeugt werden soll, das folgende chemische System zugrunde legen:

$$[(\mathrm{H_2}, \mathrm{H_2O}, \mathrm{CO}, \mathrm{CO_2}, \mathrm{CH_4}), (\mathrm{H}, \mathrm{O}, \mathrm{C})] \; . \tag{5.134}$$

Es enthält $N = 5$ Verbindungen, bestehend aus $M = 3$ Elementen. Dabei ist die angezeigte Reihenfolge zu beachten. So bedeutet beispielsweise n_3 die Stoffmenge von CO, während O das Element $\mathrm{E_2}$ ist.

Nach den Ausführungen des letzten Abschnitts wird jede chemische Verbindung durch ihren Formelvektor $\boldsymbol{a}_\mathrm{i} := (a_{1\mathrm{i}}, a_{2\mathrm{i}}, \ldots a_{\mathrm{ki}}, \ldots a_{\mathrm{Mi}})^\mathrm{T}$ gekennzeichnet. Dabei bedeutet a_{ki} die Anzahl der Atome des Elements k in der Verbindung i. Man faßt nun alle Formelvektoren eines chemischen Systems zu seiner *Formelmatrix* $\boldsymbol{A}$ zusammen. Die Formelvektoren bilden die Spalten der Formelmatrix, so daß sich die M,N-Matrix

$$\boldsymbol{A} = (a_{\mathrm{ki}}) = (\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \ldots \boldsymbol{a}_\mathrm{i}, \ldots \boldsymbol{a}_\mathrm{N})$$

ergibt. Sie kennzeichnet den Elementaufbau aller Verbindungen des chemischen Systems. Für unser Beispiel erhalten wir die Formelmatrix

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \; .$$

Zur Berechnung der Stoffmengen n_i der Verbindungen stellen wir die Element-Bilanzgleichungen auf. Die Verbindung i mit der Stoffmenge n_i trägt zur gesamten Stoffmenge des Elements k den Anteil $a_{\mathrm{ki}}\, n_\mathrm{i}$ bei. Für jedes Element k gilt daher die Bilanzgleichung

$$a_{\mathrm{k1}}\, n_1 + a_{\mathrm{k2}}\, n_2 + \ldots + a_{\mathrm{kN}}\, n_\mathrm{N} = b_\mathrm{k} \; .$$

Darin bedeutet b_k die Stoffmenge des Elements k, die insgesamt im chemischen System enthalten ist. Wir setzen voraus, daß diese Größe für alle Elemente bekannt ist oder sich, wie wir gleich zeigen werden, aus *einer* bekannten Zusammensetzung des chemischen Systems berechnen läßt. Wir erhalten dann die M Elementbilanzgleichungen

$$\sum_{i=1}^{N} a_\mathrm{ki}\, n_\mathrm{i} = b_\mathrm{k}, \quad k = 1, 2, \ldots M\ . \tag{5.135}$$

Sie bilden ein System von M inhomogenen linearen Gleichungen zur Bestimmung der N unbekannten Stoffmengen n_i. Da stets $N > M$ ist, reichen die Elementbilanzgleichungen nicht aus, um die Zusammensetzung vollständig zu berechnen. Sind die M Elementbilanzgleichungen linear unabhängig, so kann man mit ihnen M Stoffmengen in Abhängigkeit von den übrigen $N - M$ Stoffmengen darstellen. Diese $N - M$ Stoffmengen sind freie Variablen; sie werden stöchiometrisch nur dadurch eingeschränkt, daß für alle Stoffmengen die Bedingung

$$n_\mathrm{i} \geq 0, \quad i = 1, 2, \ldots N\ ,$$

erfüllt sein muß. Erst zusätzliche andere Bedingungen, etwa daß sich das chemische Gleichgewicht einstellen soll, legen die Werte der $N - M$ „freien“ Stoffmengen fest.

Die Lösungen der Elementbilanzgleichungen lassen sich auch in anderer Form darstellen, indem man als freie Variable die Umsätze von chemischen Reaktionen einführt. Die Elementerhaltungssätze werden dann nicht mehr durch die Bilanzgleichungen (5.135), sondern durch eine Reihe chemischer Reaktionsgleichungen formuliert. Wir erhalten damit eine Verallgemeinerung der Ausführungen in Abschnitt 5.5.1, wo wir die Elementerhaltung durch *eine* chemische Reaktionsgleichung beschrieben haben.

Die allgemeine Lösung des inhomogenen Gleichungssystems (5.135) setzt sich, wie in der Linearen Algebra gezeigt wird, aus einer partikulären Lösung des inhomogenen Systems sowie aus der Summe der R linear unabhängigen Lösungen des homogenen Gleichungssystems zusammen, wobei diese Lösungen mit beliebigen Faktoren multipliziert werden können:

$$n_\mathrm{i} = n_\mathrm{i}^0 + \sum_{j=1}^{R} \nu_\mathrm{ij}\, z_\mathrm{j}\ , \quad i = 1, 2, \ldots N. \tag{5.136}$$

Die Stoffmengen n_i^0 bilden die partikuläre Lösung des inhomogenen Gleichungssystems und müssen daher die M Elementbilanzgleichungen

$$\sum_{i=1}^{N} a_\mathrm{ki}\, n_\mathrm{i}^0 = b_\mathrm{k}\ , \quad k = 1, 2, \ldots M\ , \tag{5.137}$$

erfüllen. In der Praxis berechnet man meistens umgekehrt mit diesen Gleichungen die Elementmengen b_k aus einer bekannten Zusammensetzung $n_1^0, n_2^0, \ldots n_\mathrm{N}^0$ des chemischen Systems, oft aus der Zusammensetzung vor dem Beginn der Reaktionen.

Die Anzahl R der linear unabhängigen Lösungen des homogenen Systems ist gleich der Zahl N der Unbekannten vermindert um den Rang der Matrix[13] des Gleichungssystems (5.135). Diese Matrix stimmt mit der Formelmatrix $\boldsymbol{A}$ überein. Somit gilt

$$R = N - \mathrm{Rang}(\boldsymbol{A}) \; .$$

Meistens gilt $\mathrm{Rang}(\boldsymbol{A}) = M$. Nur wenn zwei oder mehrere Elementbilanzgleichungen linear abhängig sind, ist der Rang der Formelmatrix kleiner als die Anzahl M der Elemente im chemischen System.

Die Größen ν_ij in Gl.(5.136) sind die linear unabhängigen Lösungen des homogenen Gleichungssystems

$$\sum_{i=1}^{N} a_\mathrm{ki}\, \nu_\mathrm{ij} = 0 \; , \quad \text{für} \quad k = 1, 2, \ldots M \quad \text{und} \quad j = 1, 2, \ldots R \; . \tag{5.138}$$

Mit z_j werden die frei wählbaren Multiplikatoren dieser Lösungen bezeichnet. Entsprechend einer chemischen Interpretation der Lösungen des homogenen Systems (5.138) haben wir in Anlehnung an Gl.(5.131) die ν_ij als stöchiometrische Zahlen einer Reaktionsgleichung j mit dem Reaktionsumsatz z_j geschrieben. Für jedes j lassen sich nämlich die M Gleichungen (5.138) zur Vektorgleichung

$$\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{a}_\mathrm{i}\, \nu_\mathrm{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R \; ,$$

zusammenfassen. Der Vektor $\boldsymbol{a}_\mathrm{i}$ ist aber der Formelvektor der Verbindung i mit dem chemischen Symbol $\mathrm{A_i}$, und damit entspricht Gl.(5.138) den R *Reaktionsgleichungen*

$$\sum_{i=1}^{N} \mathrm{A_i}\, \nu_\mathrm{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R \; ,$$

in denen ν_ij die stöchiometrische Zahl der Verbindung i in der Reaktionsgleichung j ist. Damit haben wir die Lösung des homogenen Gleichungssystems (5.138) auf eine anschaulichere Aufgabe zurückgeführt: Man finde R linear unabhängige chemische Reaktionen zwischen den Komponenten des

[13] In einer Matrix ist die größte Anzahl der linear unabhängigen Spaltenvektoren stets gleich der größten Anzahl der linear unabhängigen Zeilenvektoren. Diese Zahl heißt Rang der Matrix.

chemischen Systems und bestimme ihre Reaktionsgleichungen mit den zugehörigen stöchiometrischen Zahlen ν_{ij}. Die freien Variablen z_{j} bedeuten dann die Reaktionsumsätze dieser Reaktionen.

W.R. Smith und R.W. Missen [5.49] haben einen besonderen Algorithmus entwickelt, um die Anzahl R der linear unabhängigen Reaktionsgleichungen zu finden und die Reaktionsgleichungen aufzustellen, also die stöchiometrischen Zahlen ν_{ij} zu bestimmen. In den meisten Fällen empfiehlt sich das folgende einfachere Vorgehen. Man wähle M Verbindungen so aus, daß keine dieser Verbindungen aus den anderen $M-1$ Verbindungen gebildet werden kann. Dann ist $R = N - M$. Sollte dies in Ausnahmefällen nicht möglich sein, so sind die M Elementbilanzen nicht linear unabhängig, und der Rang der Formelmatix ist (in der Regel um 1) kleiner als M. Man muß dann $M-1$ Verbindungen finden, so daß keine von ihnen aus den anderen $M-2$ gebildet werden kann. In diesem Fall ist $R = N - M + 1$. Die so ausgewählten Verbindungen haben dann linear unabhängige Formelvektoren $\boldsymbol{a}_{\mathrm{i}}$. Man erreicht dies am einfachsten, wenn jede dieser Verbindungen ein chemisches Element enthält, das in den anderen Verbindungen möglichst nicht vorkommt. Wir nennen die so ausgewählten Verbindungen *Basisverbindungen*. Die restlichen $R = N - M$ (gegebenenfalls $R = N - M + 1$) Verbindungen sind die *abgeleiteten Verbindungen*. Sie lassen sich aus den Basisverbindungen nach Reaktionsgleichungen der Form

$$\mathrm{A_j} + \sum_{i=1}^{M} \nu_{\mathrm{ij}}\,\mathrm{A_i} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R\,,$$

„herstellen“. Diese Reaktionsgleichungen sind bereits die gesuchten R Reaktionsgleichungen. Sie sind linear unabhängig, weil in jeder Gleichung eine andere abgeleitete Verbindung $\mathrm{A_j}$ steht, die in den jeweils restlichen Reaktionsgleichungen nicht vorkommt.

Beispiel 5.15. Man bestimme die Stoffmengen n_{i} der Reaktionsteilnehmer der schon im Text behandelten Methanreformierung, der das chemische System nach Gl.(5.134) zugrunde liegt. Das Ausgangsgemisch bestehe aus Methan mit $n_5^0 = n_0$ und Wasserdampf mit $n_2^0 = 2{,}5\,n_0$.

Wir wählen H_2, H_2O und CO als Basisverbindungen. Wie man leicht erkennt, läßt sich keine dieser drei Verbindungen aus den beiden anderen herstellen. CO_2 und CH_4 sind dann die $R = N - M = 2$ abgeleiteten Verbindungen. Sie entstehen aus den drei Basisverbindungen nach den Reaktionsgleichungen

$$j = 1: \quad \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} - \mathrm{H_2O} - \mathrm{CO} = 0$$

und

$$j = 2: \quad \mathrm{CH_4} + \mathrm{H_2O} - 3\,\mathrm{H_2} - \mathrm{CO} = 0\,.$$

Die erste Reaktion ist die bekannte homogene Wassergas-Reaktion, die zweite beschreibt die Gewinnung von Methan aus einem „Synthesegas“, das aus Wasserstoff

und CO besteht (Methanisierungsreaktion). Dabei fällt Wasser als Nebenprodukt an. Die stöchiometrischen Zahlen ν_{ij} der beiden Reaktionsgleichungen sind

$$j = 1: \quad \nu_{11} = 1,\ \nu_{21} = -1,\ \nu_{31} = -1,\ \nu_{41} = 1,\ \nu_{51} = 0$$
$$j = 2: \quad \nu_{12} = -3,\ \nu_{22} = 1,\ \nu_{32} = -1,\ \nu_{42} = 0,\ \nu_{52} = 1\ .$$

Mit den ν_{ij} erhalten wir nach Gl.(5.136) die folgenden Gleichungen für die fünf Stoffmengen:

$$n_1 = n_{H_2} = z_1 - 3\,z_2, \quad n_2 = n_{H_2O} = 2{,}5\,n_0 - z_1 + z_2,$$
$$n_3 = n_{CO} = -z_1 - z_2, \quad n_4 = n_{CO_2} = z_1, \quad n_5 = n_{CH_4} = n_0 + z_2\ ,$$

wobei z_1 den Reaktionsumsatz der homogenen Wassergasreaktion und z_2 den Reaktionsumsatz der Methanisierungsreaktion bedeuten. Da alle $n_i \geq 0$ sein müssen, können z_1 und z_2 nur in dem Dreieck liegen, das in der z_1,z_2-Ebene von Abb. 5.39 von den drei Geraden $n_{CO} = 0$, $n_{CO_2} = 0$ und $n_{CH_4} = 0$ eingeschlossen wird. Wir erhalten damit die Bedingungen

$$0 \leq z_1 \leq n_0, \quad -n_0 \leq z_2 \leq 0 \quad \text{und} \quad z_2 \leq -z_1\ .$$

In diesem Dreiecksbereich liegen alle Zustände des reagierenden Gemisches, die stöchiometrisch möglich sind, also den Bedingungen der Elementerhaltung genügen. Das Ausgangsgemisch entspricht dabei $z_1 = z_2 = 0$.

Die Methanreformierung soll ein Gemisch reich an Wasserstoff liefern, der durch die Spaltung von CH_4 und H_2O entsteht. In Abb. 5.39 sind Linien $n_{H_2} = \text{const}$ eingezeichnet. Die größte Wasserstoffmenge, die stöchiometrisch zulässig ist, ergibt sich für $z_1 = n_0$ und $z_2 = -n_0$. Dieses Gemisch besteht aus H_2 ($n_{H_2} = 4\,n_0$), CO_2 ($n_{CO_2} = n_0$) und H_2O ($n_{H_2O} = 0{,}5\,n_0$). Es würde aus Methan und Wasserdampf nach der Reaktionsgleichung

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,H_2 + CO_2$$

entstehen. Zusätzlich tritt noch $0{,}5\,H_2O$ auf, weil das Ausgangsgemisch Wasserdampf im Überschuß, nämlich $n^0_{H_2O} = 2{,}5\,n_{CH_4} = 2{,}5\,n_0$ enthält. Dieses Gemisch mit der größten Wasserstoffmenge kann nicht hergestellt werden, weil die Reaktionen zu einem Gleichgewichtszustand führen, der im Inneren des in Abb. 5.39 gezeigten Dreiecks liegt. Der Punkt G stellt einen solchen Zustand dar; seine Berechnung zeigen wir in Beispiel 5.20.

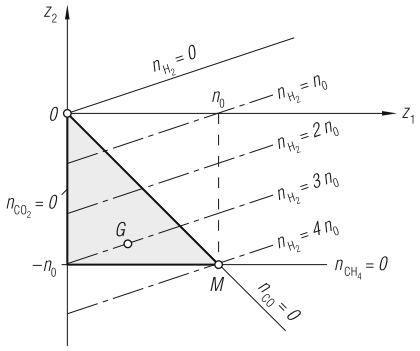


Abb. 5.39. Stöchiometrisch zulässiger Bereich der Reaktionsumsätze z_1 und z_2 sowie Linien $n_{H_2} = \text{const}$

5.5.3 Reaktionsenthalpien und Standard-Bildungsenthalpien

Bei der Anwendung des 1. Hauptsatzes hatten wir bisher Differenzen der Enthalpie oder der inneren Energie eines Stoffes in unterschiedlichen Zuständen zu bilden. Dabei entfiel die unbestimmte Enthalpie- bzw. Energiekonstante, deren Wert somit ohne Bedeutung war. Dies trifft auf chemisch reagierende Gemische nicht zu. Hier sind Differenzen der Enthalpien verschiedener Stoffe im gleichen Zustand zu bilden. Die unbekannten Enthalpiekonstanten fallen nicht heraus; die Enthalpien müssen vielmehr so aufeinander abgestimmt werden, daß die Energie- und Leistungsbilanzgleichungen Resultate liefern, die mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

Wir erläutern die Problemstellung und ihre Lösung an dem in Abb. 5.40 schematisch dargestellten stationären Fließprozeß. Einzelne Stoffe oder ein reaktionsfähiges Gemisch strömen mit der Temperatur T_e unter dem Druck p_e in den Reaktionsraum ein, in dem eine Reaktion mit der Reaktionsgleichung

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\, \mathrm{A_i} = 0 \tag{5.139}$$

stattfindet. Das Gemisch strömt mit T_a und p_a ab; Änderungen der kinetischen und potentiellen Energie werden vernachlässigt. Der 1. Hauptsatz liefert die Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q} + P = \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a}\, H_\mathrm{0i}(T_\mathrm{a}, p_\mathrm{a}) - \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e}\, H_\mathrm{0i}(T_\mathrm{e}, p_\mathrm{e}) \tag{5.140}$$

mit $\dot{n}_\mathrm{i}$ als dem Stoffmengenstrom des Stoffes i. Gleichung (5.140) enthält keine Mischungsenthalpien; reale Mischungseffekte haben wir vernachlässigt: Die ein- und austretenden Stoffe sollen entweder ideale Gemische bilden oder getrennt als reine Stoffe einzeln zu- und abströmen.

Für die Stoffmengenströme gilt nach Abschnitt 5.5.1

$$\dot{n}_\mathrm{i} = \dot{n}_\mathrm{i}^0 + \nu_\mathrm{i}\, \dot{z}\ ,$$

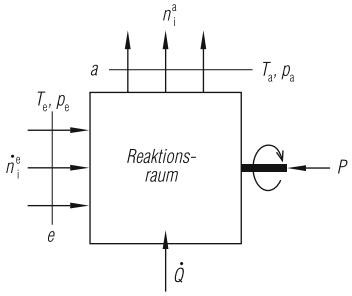


Abb. 5.40. Reaktionsraum, der von einem reagierenden Gemisch stationär durchströmt wird

wobei $\dot{z}$ den auf die Zeit bezogenen Reaktionsumsatz mit der SI-Einheit mol/s bedeutet. Wir nennen $\dot{z}$ die *Umsatzrate der Reaktion* nach Gl.(5.139). Als Zustand 0 vor dem Einsetzen der Reaktion ($\dot{z} = 0$) wählen wir den Eintrittszustand e; mit $\dot{n}_\mathrm{i}^0 = \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e}$ gilt dann

$$\dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a} = \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e} + \nu_\mathrm{i}\,\dot{z}_\mathrm{a}\ .$$

Diese Gleichung gilt für alle Stoffströme, auch für solche, die nicht an der Reaktion teilnehmen. Für diese ist $\nu_\mathrm{i} = 0$, woraus $\dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a} = \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e}$ folgt. Damit sind alle Stoffmengenströme am Austritt des Reaktionsraums mit ihren Werten am Eintritt über die am Austritt erreichte Umsatzrate $\dot{z}_\mathrm{a}$ verknüpft. Diese Größe erreicht ihre obere Grenze $\dot{z}_\mathrm{a} \leq \dot{z}_\mathrm{max}$ dann, wenn (mindestens) einer der eintretenden Stoffströme durch die Reaktion vollständig aufgezehrt wird, so daß für ihn $\dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a} = 0$ gilt. Häufig stellt sich aber am Ende der Reaktion im austretenden Gemisch ein Gleichgewicht bei einer Umsatzrate $\dot{z}_\mathrm{Gl}$ ein, so daß $\dot{z}_\mathrm{a} = \dot{z}_\mathrm{Gl}$ wird. Auf die Berechnung dieses Reaktionsgleichgewichts gehen wir in Abschnitt 5.6 ein.

Um die rechte Seite der Leistungsbilanzgleichung (5.140) auszuwerten, führen wir einen Bezugs- oder Referenzzustand T_0, p_0 ein und bilden die Enthalpiedifferenzen gegenüber diesem Zustand:

$$\begin{aligned}\dot{Q} + P = &\sum_{i=1}^{N} \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a}\,[H_{0\mathrm{i}}(T_\mathrm{a}, p_\mathrm{a}) - H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)]\\ &- \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e}\,[H_{0\mathrm{i}}(T_\mathrm{e}, p_\mathrm{e}) - H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)]\\ &+ \sum_{i=1}^{N} (\dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a} - \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e})\,H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)\ .\end{aligned} \tag{5.141}$$

Die Enthalpiedifferenzen in den ersten beiden Summen können mit Hilfe von Tabellen der molaren Enthalpie oder mit molaren isobaren Wärmekapazitäten berechnet werden. Für die letzte Summe erhalten wir

$$\sum_{i=1}^{N} (\dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{a} - \dot{n}_\mathrm{i}^\mathrm{e})\,H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0) = \dot{z}_\mathrm{a} \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\,H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0) = \dot{z}_\mathrm{a}\,\Delta^\mathrm{R} H(T_0, p_0)$$

mit der *molaren Reaktionsenthalpie*

$$\Delta^\mathrm{R} H(T_0, p_0) := \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\,H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0) \tag{5.142}$$

bei der Temperatur T_0 und dem Druck p_0. Sie entspricht der Enthalpieänderung der bei T_0 und p_0 isotherm und isobar ablaufenden Reaktion nach Gl.(5.139), wobei ein vollständiger Umsatz der Ausgangsstoffe in die Produkte oder – in der Sprache der Chemiker – ein Formelumsatz stattfindet.

Die Reaktionsenthalpie ist eine meßbare Eigenschaft des reagierenden Gemisches, die kalorimetrisch bestimmt wird; über die Meßverfahren berichtet z.B. H. Klinge [5.50]. Ist der Meßwert der Reaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{R}}H(T_0, p_0)$ bekannt, so kann die rechte Seite der Leistungsbilanzgleichung (5.141) berechnet werden.

Zu jeder Reaktion mit einer Reaktionsgleichung (5.139) gehört eine molare Reaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{R}}H(T, p)$ nach Gl.(5.142). Sie hängt nur schwach von der Temperatur ab. Ihre Druckabhängigkeit kann im allgemeinen unberücksichtigt bleiben; denn die molaren Enthalpien idealer Gase sind reine Temperaturfunktionen, und bei kondensierten Stoffen ist die Druckabhängigkeit vernachlässigbar klein. Reaktionen mit positiver Reaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{R}}H$ nennt man *endotherme Reaktionen*. Die Enthalpie der Produkte ist größer als die Enthalpie der Ausgangsstoffe; bei der isotherm-isobaren Reaktion muß Wärme zugeführt werden. *Exotherme Reaktionen* haben negative Reaktionsenthalpien. Bei ihrer isotherm-isobaren Ausführung wird Wärme abgegeben, weil die Produkte eine kleinere Enthalpie als die Ausgangsstoffe haben. Alle Verbrennungsreaktionen, die wir ausführlich in Kapitel 7 behandeln, sind exotherm; sie liefern Energie als Wärme und bei geeigneter Reaktionsführung auch als Arbeit, vgl. Abschnitt 5.5.5.

Die Reaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{R}}H$ nach Gl.(5.142) verknüpft die molaren Enthalpien der Reaktionsteilnehmer im Bezugszustand (T_0, p_0). Der gemessene Wert $\Delta^{\mathrm{R}}H(T_0, p_0)$ bestimmt dabei eine der N Enthalpien $H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)$, nachdem die Werte für die anderen $N-1$ Reaktionsteilnehmer willkürlich festgelegt worden sind. Da es eine sehr große Zahl von Reaktionen gibt, wird man eine systematische Abstimmung vornehmen mit dem Ziel, die Zahl der zu messenden Reaktionsenthalpien möglichst klein zu halten und jedem Stoff in einem festgelegten Referenzzustand nur einen stoffspezifischen Wert $H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)$ zuzuordnen, der für alle Reaktionen gleich ist. Da die chemischen Elemente bei allen Reaktionen erhalten bleiben, liegt es nahe, die Enthalpie einer chemischen Verbindung mit den Enthalpien der Elemente zu verknüpfen, aus denen sie besteht.

Hierzu betrachten wir die isotherm-isobare Reaktion, durch die eine Verbindung $\mathrm{A_i}$ aus den Elementen $\mathrm{E_k}$ entsteht. Die Reaktionsgleichung dieser *Bildungsreaktion* lautet

$$\mathrm{A_i} - \sum_{k=1}^{M} |\nu_{\mathrm{ki}}|\, \mathrm{E_k} = \mathrm{A_i} - \sum_{k=1}^{M} a_{\mathrm{ki}}\, \mathrm{E_k} = 0\ .$$

Ihre Reaktionsenthalpie wird als *Bildungsenthalpie*

$$H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}(T, p) = H_{0\mathrm{i}}(T, p) - \sum_{k=1}^{M} |\nu_{\mathrm{ki}}|\, H_{0\mathrm{k}}(T, p)$$

der Verbindung i bezeichnet, wobei der hochgestellte Index f auf das englische Wort formation (= Bildung) hinweist. Für die Reaktionsenthalpie einer

beliebigen isotherm-isobaren Reaktion gilt dann

$$\Delta^{\mathrm{R}} H(T,p) = \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, H_{0\mathrm{i}}(T,p) = \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}(T,p) + \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} \sum_{k=1}^{M} |\nu_{\mathrm{ki}}| H_{0\mathrm{k}}(T,p)\ .$$

Wir vertauschen im letzten Term die Reihenfolge der Summationen und erkennen, daß

$$\sum_{k=1}^{M} \left(\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} |\nu_{\mathrm{ki}}| \right) H_{0\mathrm{k}}(T,p) = \sum_{k=1}^{M} \left(\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{ki}} \right) H_{0\mathrm{k}}(T,p) = 0$$

ist, weil die in den Klammern stehende Summe wegen der Erhaltung des Elements $\mathrm{E_k}$ verschwindet. Damit haben wir das Ergebnis

$$\Delta^{\mathrm{R}} H(T,p) = \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}(T,p)\ . \tag{5.143}$$

Unabhängig von den Werten der Enthalpien $H_{0\mathrm{k}}$ der Elemente ergibt sich jede Reaktionsenthalpie aus den Bildungsenthalpien $H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}$ der an ihr beteiligten Verbindungen. Es genügt also, allein die Bildungsenthalpien experimentell zu bestimmen; Messungen weiterer Reaktionsenthalpien sind im Prinzip nicht erforderlich.

Diese Ergebnisse wenden wir nun zur Festlegung der Enthalpien in einem Referenzzustand an. Hierfür wählt man den *thermochemischen Standardzustand*, der durch $T = T_0 = 298{,}15\ \mathrm{K}\,(t_0 = 25\,^{\circ}\mathrm{C})$ und $p = p_0 = 100$ kPa festgelegt ist. Außerdem vereinbart man, alle in diesem Zustand gasförmigen Stoffe als *ideale Gase* zu behandeln, insbesondere die gasförmigen Elemente

$\mathrm{H_2}$, $\mathrm{O_2}$, He, Ne, Ar, Kr, Xe, $\mathrm{F_2}$, $\mathrm{Cl_2}$ und $\mathrm{N_2}$.

Hierbei sieht man nicht H, O, F, Cl und N als Elemente an, sondern die zweiatomigen Moleküle, weil nur diese im Standardzustand existieren können. Für die anderen Elemente und Verbindungen ist die im Standardzustand stabile Phase maßgebend. So ist beispielsweise Graphit (und nicht Diamant) der Vertreter des Elements C.

Da es bei der Berechnung der Reaktionsenthalpien nach Gl.(5.143) auf die Werte der Enthalpien der Elemente nicht ankommt, setzt man ihre Enthalpie im Standardzustand gleich null: $H_{0\mathrm{k}}(T_0,p_0) = 0$. Die Bildungsenthalpie einer Verbindung i im Standardzustand wird als ihre *Standard-Bildungsenthalpie* bezeichnet. Wir kennzeichnen sie durch das Formelzeichen $H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\,\square} := H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}(T_0,p_0)$. Die Standard-Bildungsenthalpie ist eine meßbare Eigenschaft der Verbindung i und wird entweder als Reaktionsenthalpie ihrer Bildungsreaktion direkt gemessen oder aus anderen Reaktionsenthalpien berechnet, falls die Bildungsreaktion schwierig auszuführen ist.

Damit erhalten wir für die Abstimmung der molaren Enthalpien das folgende Ergebnis. Die molare Enthalpie reiner Stoffe hat im Standardzustand

die Werte

$$H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0) = \begin{cases} 0, \text{falls } i \text{ ein Element ist,} \\ H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\,\square}, \text{ falls } i \text{ eine chemische Verbindung ist.} \end{cases}$$

Für die molare Enthalpie eines reinen Stoffes erhält man

$$H_{0\mathrm{i}}^*(T, p) = H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\,\square} + [H_{0\mathrm{i}}(T, p) - H_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)]. \tag{5.144}$$

In der eckigen Klammer steht die Enthalpiedifferenz des Stoffes i zwischen dem Zustand (T, p) und dem Standardzustand. Diese Differenz läßt sich aus der kalorischen Zustandsgleichung berechnen und ist häufig, besonders für ideale Gase, Tabellen zu entnehmen. Die über die Standard-Bildungsenthalpien aufeinander abgestimmten Enthalpien werden auch als *konventionelle Enthalpien* bezeichnet. Wir haben sie durch den Stern besonders gekennzeichnet. Gleichung (5.144) erfaßt auch die Elemente mit $H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\,\square} = 0$.

Mit den konventionellen Enthalpien lassen sich die Bilanzgleichungen des 1. Hauptsatzes auch für chemische Reaktionen auswerten, ohne daß es einer weiteren Überlegung bedarf. Die Bestimmung von Reaktionsenthalpien entfällt, und die Leistungsbilanzgleichung (5.141) nimmt die einfache Form

$$\dot{Q} + P = \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{a}}\, H_{0\mathrm{i}}^*(T_{\mathrm{a}}, p_{\mathrm{a}}) - \sum_{i=1}^{N} \dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{e}}\, H_{0\mathrm{i}}^*(T_{\mathrm{e}}, p_{\mathrm{e}}) \tag{5.145}$$

an. Für die Anwendung bequem sind Tabellen wie z.B. [4.42], die bereits konventionelle Enthalpien enthalten. Viele Tafeln verzeichnen jedoch Enthalpien mit einem willkürlich gewählten Nullpunkt. Man muß dann Gl.(5.144) anwenden und mit den Tafelwerten die in der eckigen Klammer stehende Differenz berechnen. Außerdem benötigt man eine Tafel der Standard-Bildungsenthalpien $H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\,\square}$. Tabelle 10.6 des Anhangs enthält diese Werte für eine Reihe von Stoffen. Umfangreiche Zusammenstellungen findet man in [5.51] sowie in [4.41] und [4.42].

Beispiel 5.16. Zur Methanreformierung werden einem beheizten Röhrenofen Methan mit dem Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\mathrm{CH_4}}^{\mathrm{e}} = \dot{n}_0$ und Wasserdampf mit $\dot{n}_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{e}} = 2{,}5\,\dot{n}_0$ bei $T_{\mathrm{e}} = 500$ K zugeführt. Das mit $T_{\mathrm{a}} = 1100$ K austretende Gasgemisch hat die Zusammensetzung $x_{\mathrm{H_2}} = 0{,}4651$, $x_{\mathrm{H_2O}} = 0{,}3270$, $x_{\mathrm{CO}} = 0{,}0798$, $x_{\mathrm{CO_2}} = 0{,}0564$ und $x_{\mathrm{CH_4}} = 0{,}0716$. Sie ist die in Beispiel 5.21 von Abschnitt 5.6.3 berechnete Zusammensetzung im Reaktionsgleichgewicht. Alle Stoffe sollen als ideale Gase behandelt werden. Man berechne den auf $\dot{n}_0$ bezogenen Wärmestrom $\dot{Q}$, der dem reagierenden Gemisch zugeführt werden muß.

Der gesuchte Wärmestrom ergibt sich aus Gl.(5.145) zu

$$\dot{Q} = \sum_{i=1}^{5} \dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{a}}\, H_{0\mathrm{i}}^*(T_{\mathrm{a}}) - [\dot{n}_{\mathrm{CH_4}}^{\mathrm{e}} H_{\mathrm{CH_4}}^*(T_{\mathrm{e}}) + \dot{n}_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{e}}\, H_{\mathrm{H_2O}}^*(T_{\mathrm{e}})]\ ,$$

Tabelle 5.7. Molare konventionelle Enthalpien $H^*_{0\mathrm{i}}(T)$ in kJ/mol

T/K	H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4
500	5,856	−234,857	−104,462	−384,838	−66,621
1100	23,821	−210,929	−85,020	−353,666	−29,438

woraus mit $\dot{n}_\mathrm{a}$ als dem Stoffmengenstrom des austretenden Gemisches

$$\dot{Q}/\dot{n}_0 = (\dot{n}_\mathrm{a}/\dot{n}_0)\sum_{i=1}^{5} x_\mathrm{i}\, H^*_{0\mathrm{i}}(T_\mathrm{a}) - H^*_{\mathrm{CH_4}}(T_\mathrm{e}) - 2{,}5\, H^*_{\mathrm{H_2O}}(T_\mathrm{e}) \tag{5.146}$$

folgt. Wir berechnen $\dot{n}_\mathrm{a}$ aus einer Elementbilanz, z.B. aus der H_2-Bilanz

$$\dot{n}_\mathrm{a}\,(x_{\mathrm{H_2}} + x_{\mathrm{H_2O}} + 2\,x_{\mathrm{CH_4}}) = 2\,\dot{n}^\mathrm{e}_{\mathrm{CH_4}} + \dot{n}^\mathrm{e}_{\mathrm{H_2O}} = 4{,}5\,\dot{n}_0\ ,$$

zu

$$\frac{\dot{n}_\mathrm{a}}{\dot{n}_0} = \frac{4{,}5}{x_{\mathrm{H_2}} + x_{\mathrm{H_2O}} + 2\,x_{\mathrm{CH_4}}} = 4{,}821\ .$$

Die molaren Enthalpien entnehmen wir [4.42], wo konventionelle Enthalpien $H^*_{0\mathrm{i}}$ im idealen Gaszustand verzeichnet sind. Wie Tabelle 5.7 zeigt, sind die konventionellen Enthalpien der vier Verbindungen negativ, weil ihre Bildungsreaktionen *exotherm* sind und sie daher negative Standard-Bildungsenthalpien $H^{\mathrm{f}\,\square}_\mathrm{i}$ haben. In den Tabellen [4.42] und in mehreren anderen Tafelwerken werden Werte der Enthalpie und anderer thermodynamischer Größen mit ein oder zwei Dezimalstellen mehr angegeben, als es der tatsächlichen Genauigkeit entspricht. Dies soll Rundungsfehler verhindern.

Mit den Enthalpien nach Tabelle 5.7 erhalten wir aus Gl.(5.146) für den auf $\dot{n}_0$ bezogenen Wärmestrom

$$\dot{Q}/\dot{n}_0 = (-417{,}3 + 653{,}8)\,\mathrm{kJ/mol} = 236{,}5\,\mathrm{kJ/mol}\ .$$

Bezieht man $\dot{Q}$ auf den Stoffmengenstrom $\dot{n}^\mathrm{a}_{\mathrm{H_2}}$ des erzeugten Wasserstoffs, so ergibt sich

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}^\mathrm{a}_{\mathrm{H_2}}} = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_0}\,\frac{\dot{n}_0}{x_{\mathrm{H_2}}\,\dot{n}_\mathrm{a}} = 105{,}7\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\ .$$

5.5.4 Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei der Anwendung des 2. Hauptsatzes auf chemisch reagierende Gemische, die wir im nächsten Abschnitt behandeln, tritt das gleiche Problem der Abstimmung der molaren Entropien der Reaktionsteilnehmer auf, das wir im letzten Abschnitt für die molaren Enthalpien erörtert haben. Auch die Entropie eines Stoffes ist nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, die sich nur beim Bilden von Entropiedifferenzen zwischen verschiedenen Zuständen

des selben Stoffes heraushebt. Bildet man für eine isotherm-isobare Reaktion die *Reaktionsentropie*

$$\Delta^{\mathrm{R}} S(T,p) := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, S_{0\mathrm{i}}(T,p)\ ,$$

so ist dies nicht mehr der Fall, und eine Abstimmung der Entropien verschiedener Stoffe wird erforderlich. Dies trifft auch auf die *Reaktions-Gibbs-Funktion*

$$\Delta^{\mathrm{R}} G(T,p) := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, G_{0\mathrm{i}}(T,p) = \Delta^{\mathrm{R}} H(T,p) - T\,\Delta^{\mathrm{R}} S(T,p) \tag{5.147}$$

zu, die bei der in Abschnitt 5.6 behandelten Berechnung von Reaktionsgleichgewichten benötigt wird.

Die Abstimmung der Entropien der an einer Reaktion teilnehmenden Stoffe läßt sich – anders als bei der Enthalpie – nicht durch eine kalorimetrische Messung erreichen. Es war daher lange Zeit nicht möglich, Reaktionsgleichgewichte allein aufgrund thermischer und kalorischer Messungen vorauszuberechnen. Erst 1906 fand W. Nernst [5.52] eine Lösung dieses Problems, die er als „Neuen Wärmesatz“ bezeichnete. Er postulierte, daß für alle Reaktionen zwischen festen Körpern

$$\lim_{T\to 0} \frac{\mathrm{d}\Delta^{\mathrm{R}} G}{\mathrm{d}T} = 0$$

gelten soll. Nach Gl.(5.21) bedeutet dies, daß am Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur die Reaktionsentropien aller Reaktionen zwischen Festkörpern verschwinden:

$$\lim_{T\to 0} \Delta^{\mathrm{R}} S(T,p) = 0\ . \tag{5.148}$$

Damit lassen sich Reaktionsentropien und Reaktions-Gibbs-Funktionen bei anderen Temperaturen berechnen, wenn die molaren Wärmekapazitäten C_{p} der an der Reaktion beteiligten Stoffe bekannt sind.

Der Nernstsche Wärmesatz war längere Zeit umstritten, vgl. hierzu F. Simon [5.53], [5.54]. Heute ist er als ein allgemeingültiges Gesetz über das Verhalten der Entropie am (absoluten) Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur anerkannt, weswegen er als *3. Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet wird. Wie beim 2. Hauptsatz gibt es für ihn verschiedene Formulierungen, vgl. z.B. [5.54], [5.55] und [0.4]. Zur Abstimmung der Entropien verschiedener Stoffe ist die 1911 von M. Planck [5.56] angegebene, über die ursprüngliche Nernstsche Fassung hinausgehende Formulierung von besonderer Bedeutung. In Anlehnung hieran formulieren wir den 3. Hauptsatz in folgender Weise:

> Die Entropie eines jeden reinen kondensierten Stoffes, der sich im inneren Gleichgewicht befindet, nimmt bei $T = 0$ ihren kleinsten Wert an, der von den übrigen intensiven Zustandsgrößen unabhängig ist und gleich null gesetzt werden kann.

Wie man sofort erkennt, ist Gl.(5.148) und damit auch die Nernstsche Formulierung des 3. Hauptsatzes erfüllt. Bei der Berechnung der Entropie tritt keine unbestimmte Konstante auf, und man erhält die molare Entropie bei konstantem Druck p durch Integration des Entropiedifferentials, beginnend bei $T = 0$:

$$S_{0\mathrm{i}}(T,p) = \int_0^T \frac{C_{\mathrm{p},0\mathrm{i}}(T,p)}{T}\,\mathrm{d}T, \quad p = \text{const} \ . \tag{5.149}$$

Die so bestimmten Entropien mit dem Nullpunkt bei $T = 0$ werden als *konventionelle Entropien* bezeichnet, während früher auch die Bezeichnung absolute Entropie verwendet wurde. Damit sich endliche Entropiewerte ergeben, muß die molare Wärmekapazität C_p bei $T = 0$ verschwinden. Als Folge des 3. Hauptsatzes ergibt sich somit

$$\lim_{T\to 0} C_\mathrm{p}(T,p) = 0 \ ,$$

und ebenso wird auch $C_\mathrm{v} = 0$, wenn $T \to 0$ geht.

Eine wesentliche Stütze erhielt der 3. Hauptsatz durch die Quantentheorie und die statistische Thermodynamik. So fand P. Debeye [5.57] 1912, daß die molare Wärmekapazität und die Entropie von Festkörpern proportional zu T^3 gegen null gehen, was den 3. Hauptsatz bestätigt. Die Entropie idealer Gase läßt sich mit Hilfe der Qantentheorie und der statistischen Thermodynamik aus Naturkonstanten und spektroskopischen Messungen berechnen, ohne daß unbestimmte Größen auftreten. Die so berechneten Entropien können mit den Ergebnissen der Integration nach Gl.(5.149) verglichen werden, wodurch sich der 3. Hauptsatz überprüfen läßt. Die auf der Basis des 3. Hauptsatzes bestimmten Entropien stimmen mit den unabhängig davon mittels der Quantentheorie statistisch berechneten Entropien im Rahmen der Meßunsicherheit überein.

Die Ergebnisse dieser Entropieberechnungen werden als *Standardentropien* $S_{0\mathrm{i}}^{\square} := S_{0\mathrm{i}}(T_0, p_0)$ angegeben und vertafelt. Mit den Entropien im Standardzustand lassen sich Entropien in davon abweichenden Zuständen durch Anwenden der bekannten Beziehungen als Entropiedifferenzen gegenüber dem Standardzustand berechnen. Standardentropien der idealen Gase werden am genauesten mit der statistischen Thermodynamik berechnet, während die Standardentropien der Festkörper und Flüssigkeiten nach Gl.(5.149), also mit dem 3. Hauptsatz bestimmt werden. Tabelle 10.6 enthält diese Werte für eine Reihe von Stoffen. Durch die Standardentropie $S_{0\mathrm{i}}^{\square}$ und die Standard-Bildungsenthalpie $H_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\square}$ des Stoffes i liegt auch seine molare Gibbs-Funktion

$G_{0\mathrm{i}}^{\square} = H_{0\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\square} - T_0\, S_{0\mathrm{i}}^{\square}$ im Standardzustand fest, so daß keine weitere Abstimmung bei der Bildung der Reaktions-Gibbs-Funktion $\Delta^{\mathrm{R}}G(T_0, p_0)$ erforderlich ist.

Aus dem 3. Hauptsatz folgt der *Satz von der Unerreichbarkeit des (absoluten) Nullpunkts der thermodynamischen Temperatur*:

> Es ist unmöglich, den Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur ($T = 0$) in einer endlichen Zahl von Prozeßschritten zu erreichen.

Auch dieser Satz wurde zuerst von W. Nernst [5.58] 1912 ausgesprochen. Er leitete ihn als Folge des 2. Hauptsatzes aus dem Verschwinden der molaren Wärmekapazitäten C_{v} und C_{p} bei $T = 0$ her. Diese Herleitung haben jedoch verschiedene Forscher angezweifelt. F. Simon [5.54] gab eine anschauliche Herleitung des Satzes von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts aus dem 3. Hauptsatz. Nach D. Chandler und I. Oppenheim [5.59] folgt dieser Satz aus dem 3. Hauptsatz und auch umgekehrt der 3. Hauptsatz aus dem Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Eine indirekte Bestätigung dieses Prinzips liefern die zahlreichen Versuche, sehr tiefe Temperaturen zu erreichen. So hat man thermodynamische Temperaturen bis herab zu etwa 0,02 µK realisiert, jedoch niemals $T = 0$ erreicht.

5.5.5 Die Anwendung des 2. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen

Nach der Abstimmung der Entropien durch den 3. Hauptsatz können wir den 2. Hauptsatz auf chemisch reagierende Systeme anwenden. Wir untersuchen einen stationären Fließprozeß, bei dem im Inneren des in Abb. 5.41 gezeigten Reaktionsraums eine isotherm-isobare Reaktion mit der Reaktionsgleichung

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{A_i} = 0$$

abläuft. Um Mischungseffekte auszuschließen, soll jeder Reaktionsteilnehmer dem Reaktionsraum *getrennt* mit T und p zuströmen und ihn getrennt mit T und p verlassen. Dabei sind seine Stoffmengenströme $\dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{e}}$ beim Eintritt und $\dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{a}}$ beim Austritt als Folge der Elementerhaltung durch

$$\dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{a}} = \dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{e}} + \nu_{\mathrm{i}}\, \dot{z}_{\mathrm{a}} \tag{5.150}$$

mit der am Austritt erreichten Umsatzrate $\dot{z}_{\mathrm{a}}$ der Reaktion verknüpft, vgl. Abschnitt 5.5.3.

Der 1. Hauptsatz liefert bei Vernachlässigung der Änderungen von kinetischer und potentieller Energie die Leistungsbilanzgleichung

$$\begin{aligned} P + \dot{Q} &= \sum_{i=1}^{N} (\dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{a}} - \dot{n}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{e}})\, H_{0\mathrm{i}}(T,p) = \dot{z}_{\mathrm{a}} \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, H_{0\mathrm{i}}(T,p) \\ &= \dot{z}_{\mathrm{a}}\, \Delta^{\mathrm{R}}H(T,p)\ . \end{aligned}$$

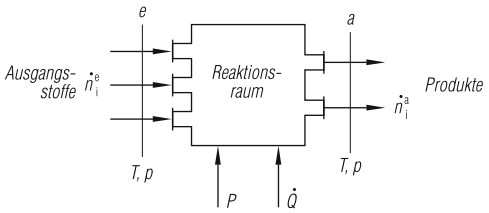


Abb. 5.41. Isotherm-isobare Reaktion mit getrennter Zu- und Abfuhr der einzelnen Reaktionsteilnehmer

Den Wärmestrom erhält man aus einer Entropiebilanz zu

$$\dot{Q} = T \sum_{i=1}^{N} (\dot{n}_i^a - \dot{n}_i^e)\, S_{0i}(T,p) - T\,\dot{S}_{irr} = \dot{z}_a\, T \sum_{i=1}^{N} \nu_i\, S_{0i}(T,p) - T\,\dot{S}_{irr}$$
$$= \dot{z}_a\, T\, \Delta^R S(T,p) - T\,\dot{S}_{irr}\ , \tag{5.151}$$

wobei $\Delta^R S(T,p)$ die Reaktionsentropie und $\dot{S}_{irr} \geq 0$ den Entropieproduktionsstrom bedeuten. Dieser wird durch die im Reaktionsraum irreversibel ablaufende Reaktion hervorgerufen. Wir eliminieren aus den beiden Bilanzgleichungen $\dot{Q}$ und erhalten für die Leistung

$$P = \dot{z}_a\, \Delta^R G(T,p) + T\,\dot{S}_{irr}\ . \tag{5.152}$$

Hierin ist $\Delta^R G(T,p)$ die Reaktions-Gibbs-Funktion nach Gl.(5.147) der isotherm-isobaren Reaktion. Ist diese Größe negativ, läßt sich aus der Reaktion nicht nur Wärme, sondern auch Energie als Arbeit gewinnen. Reaktionen mit $\Delta^R G(T,p) > 0$ verlangen dagegen zu ihrer Ausführung die Zufuhr von Arbeit.

Für den Grenzfall der reversiblen Reaktion erhält man mit $\dot{S}_{irr} = 0$ aus Gl.(5.152) die *reversible Reaktionsarbeit*

$$W_{tm}^{rev} := P_{rev}/\dot{z}_a = \Delta^R G(T,p)\ . \tag{5.153}$$

Sie ist eine Eigenschaft der isotherm-isobaren Reaktion und ergibt die molare Arbeit, die bei einem Formelumsatz mindestens aufzuwenden bzw. maximal zu gewinnen ist. Wir werden sie im nächsten Abschnitt bei der Berechnung der chemischen Exergie verwenden.

In den meisten Fällen verläuft eine Reaktion ohne Zu- oder Abfuhr mechanischer oder elektrischer Leistung. Mit $P = 0$ ergibt sich aus Gl.(5.152) der Entropieproduktionsstrom

$$\dot{S}_{irr} = -\frac{\dot{z}_a}{T}\, \Delta^R G(T,p) \geq 0\ .$$

Über die Richtung des Reaktionsablaufs entscheidet damit das Vorzeichen der Reaktions-Gibbs-Funktion: Ist

$$\Delta^R G(T,p) < 0, \quad \text{so gilt} \quad \dot{z}_a > 0\ .$$

Die isotherm-isobare Reaktion schreitet in der Richtung fort, die beim Anschreiben der Reaktionsgleichung angenommen wurde. Ist dagegen

$$\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p) > 0, \quad \text{so gilt} \quad \dot{z}_{\mathrm{a}} < 0\,.$$

Die Reaktion läuft in die entgegengesetzte Richtung. Eine isotherm-isobare Reaktion mit positiver Reaktions-Gibbs-Funktion kann bei $P = 0$ in der „angeschriebenen" Richtung nicht ablaufen.

Gleichung (5.152) legt die Möglichkeit nahe, durch Zufuhr von mechanischer oder elektrischer Leistung die gewünschte Reaktionsrichtung zu erzwingen, obwohl $\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p) > 0$ ist. Dabei muß jedoch gewährleistet sein, daß die zugeführte Leistung nicht nur dissipiert wird, sondern zu einem Fortschreiten der Reaktion führt. Dies ist nur bei elektrochemischen Reaktionen der Fall, nicht jedoch bei der Zufuhr mechanischer Leistung oder bei elektrothermischen Verfahren, bei denen die elektrische Leistung dissipiert wird, um sehr hohe Reaktionstemperaturen zu erreichen. Bei den elektrochemischen Reaktionen wird die Reaktion durch elektrische Ladungsträger (Elektronen, Ionen) vermittelt. Ein bekanntes Beispiel ist die elektrolytische Zersetzung von Wasser nach der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{H_2^g} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2^g} - \mathrm{H_2O^{fl}} = 0 \tag{5.154}$$

mit $\Delta^{\mathrm{R}}G = +237{,}15$ kJ/mol unter Standardbedingungen, die wir im folgenden Beispiel behandeln.

Elektrochemische Reaktionen mit negativer Reaktions-Gibbs-Funktion können bei geeigneter Reaktionsführung nicht nur Wärme, sondern auch Energie als Arbeit liefern. Der Höchstbetrag der gewinnbaren Arbeit ist die reversible Reaktionsarbeit $|W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}}|$ nach Gl.(5.153). Wir kommen darauf in Abschnitt 7.3.6 bei der Behandlung der Brennstoffzelle zurück.

Beispiel 5.17. Zur Herstellung von Wasserstoff dient neben anderen Verfahren die alkalische Wasserelektrolyse. Sie wird bei etwa 80 °C und meistens unter Umgebungsdruck ausgeführt. Das Prinzip einer Elektrolyse-Zelle zeigt Abb. 5.42. Zwei Elektroden tauchen in den Elektrolyten, eine wässerige KOH-Lösung mit $\xi_{\mathrm{KOH}} \approx 0{,}25$. Ein Diaphragma verhindert die Vermischung der an den Elektroden entstehenden Gase $\mathrm{H_2}$ und $\mathrm{O_2}$, läßt aber die wässerige Lösung hindurch. Unter Stromzufuhr finden die folgenden Reaktionen statt:

$$\text{Kathode:} \quad 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2} + 2\,\mathrm{OH^-},$$

$$\text{Anode:} \quad 2\,\mathrm{OH^-} \rightarrow \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{e^-}.$$

Ihre Summe ergibt die schon angeschriebene Reaktionsgleichung (5.154).

Für eine bei $t = 80\,°\mathrm{C}$ und $p = 100$ kPa mit der Zellenspannung $U_{\mathrm{el}} = 1{,}96$ V betriebene Elektrolysezelle berechne man die auf die Stoffmenge des erzeugten $\mathrm{H_2}$ bezogenen Größen $W_{\mathrm{tm}} = P/\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ und $Q_{\mathrm{m}} = \dot{Q}/\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$. Gegeben sind $\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p) = 228{,}3$ kJ/mol und $\Delta^{\mathrm{R}}S(T,p) = 157{,}5$ J/(mol K).

Da der Zelle nur Wasser zugeführt wird, ist $\dot{n}_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{e}} = 0$ und aus Gl.(5.150) ergibt sich $\dot{n}_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{a}} = \dot{z}_{\mathrm{a}}$: Die Umsatzrate $\dot{z}_{\mathrm{a}}$ der Wasserelektrolyse stimmt mit dem Stoffmengenstrom des erzeugten Wasserstoffs überein. Die der Elektrolysezelle zugeführte

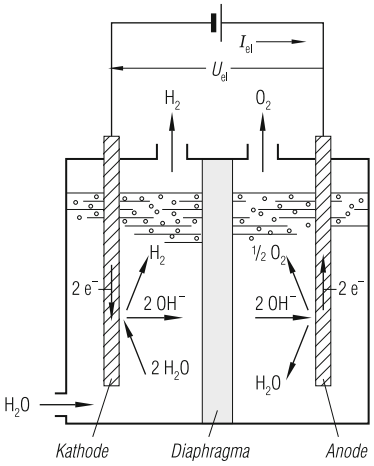


Abb. 5.42. Schematische Darstellung einer Zelle zur Wasserelektrolyse

elektrische Leistung ergibt sich zu

$$P = U_{\mathrm{el}} I_{\mathrm{el}} = U_{\mathrm{el}}\, \dot{n}_{\mathrm{El}}\, F \ ,$$

wobei $F = e\, N_{\mathrm{A}} = 96485{,}3$ As/mol die Faraday-Konstante ist, das Produkt aus der elektrischen Elementarladung e und der Avogadro-Konstante N_{A}. Der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\mathrm{El}}$ der Elektronen ist nach der Kathoden-Reaktionsgleichung doppelt so groß wie der Stoffmengenstrom des erzeugten Wasserstoffs. Somit erhalten wir

$$P/\dot{n}_{\mathrm{H_2}} = W_{\mathrm{t,m}} = 2\, F\, U_{\mathrm{el}} = 378{,}2\,\mathrm{kJ/mol}\ .$$

Häufig bezieht man die elektrische Leistung auf den Norm-Volumenstrom $\dot{V}_{\mathrm{n}}$ des erzeugten Wasserstoffs. Mit dem Volumen $V_0 = 22{,}414\ \mathrm{m^3/kmol}$ aller idealen Gase im Normzustand, vgl. Abschnitt 10.1.3, erhält man für die auf das Normvolumen bezogene Reaktionsarbeit

$$W_{\mathrm{t,n}} := \frac{P}{\dot{V}_{\mathrm{n}}} = \frac{P}{\dot{n}_{\mathrm{H_2}}}\,\frac{\dot{n}_{\mathrm{H_2}}}{\dot{V}_{\mathrm{n}}} = \frac{W_{\mathrm{t,m}}}{V_0} = 4{,}687\,\frac{\mathrm{kWh}}{\mathrm{m^3}}\ .$$

Die Reaktionsarbeit ist wegen der Irreversibilitäten in der Zelle größer als die reversible Reaktionsarbeit

$$W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}} = \Delta^{\mathrm{R}} G(T,p) = 228{,}3\,\mathrm{kJ/mol}\ .$$

Nach Gl.(5.152) ist die Differenz $W_{\mathrm{t,m}} - W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}}$ gleich der dissipierten elektrischen Energie:

$$T\,(\dot{S}_{\mathrm{irr}}/\dot{n}_{\mathrm{H_2}}) = W_{\mathrm{t,m}} - W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}} = W_{\mathrm{t,m}} - \Delta^{\mathrm{R}} G(T,p) = 149{,}9\,\mathrm{kJ/mol}\ .$$

Hieraus ergibt sich für den Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}/\dot{n}_{\mathrm{H_2}} = 424{,}5$ J/(mol K). Nach Gl.(5.151) wird die dissipierte Energie

$$T\,(\dot{S}_{\mathrm{irr}}/\dot{n}_{\mathrm{H_2}}) = T\,\Delta^{\mathrm{R}} S(T,p) - Q_{\mathrm{m}}$$

zum Teil für die Reaktion benötigt und zum Teil als Abwärme an die Umgebung abgegeben, weil $\dot{S}_{\mathrm{irr}}/\dot{n}_{\mathrm{H_2}} > \Delta^{\mathrm{R}}S(T,p)$ ist. Damit erhalten wir schließlich für die Abwärme

$$Q_{\mathrm{m}} = T\,[\Delta^{\mathrm{R}}S(T,p) - (\dot{S}_{\mathrm{irr}}/\dot{n}_{\mathrm{H_2}})] = -94{,}3\,\mathrm{kJ/mol}\,.$$

Die reversibel arbeitende Zelle würde dagegen Wärme aus der Umgebung aufnehmen, $Q_{\mathrm{m}}^{\mathrm{rev}} = T\,\Delta^{\mathrm{R}}S(T,p) = 55{,}6$ kJ/mol, und mit $W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}}$ erheblich weniger elektrische Energie benötigen. Ihre Spannung $U_{\mathrm{el}}^{\mathrm{rev}}$, die als reversible Zellenspannung oder als Gleichgewichtsspannung bezeichnet wird, ist kleiner als U_{el}; sie beträgt nur $U_{\mathrm{el}}^{\mathrm{rev}} = \Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)/2\,F = 1{,}1831$ V. Man definiert einen *Wirkungsgrad der Elektrolysezelle* durch

$$\eta_{\mathrm{ELZ}} := \frac{P_{\mathrm{rev}}}{P} = \frac{U_{\mathrm{el}}^{\mathrm{rev}}}{U_{\mathrm{el}}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{H_2}}\,\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)}{P} = 1 - \frac{T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}}}{P}\,.$$

Er erreicht in unserem Beispiel den Wert $\eta_{\mathrm{ELZ}} = 0{,}604$, was etwa dem Stand der Technik entspricht.

5.5.6 Chemische Exergien

Ein Stoff oder Stoffstrom, der sich im thermischen und mechanischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, ist erst dann exergielos, wenn er auch das stoffliche (chemische) Gleichgewicht mit der Umgebung erreicht hat. Die bei diesem Übergang (bei $T = T_{\mathrm{u}}$ und $p = p_{\mathrm{u}}$) maximal gewinnbare Arbeit haben wir in Abschnitt 3.3.2 als die *chemische Exergie* des Stoffstroms bezeichnet, ihre Berechnung aber bis zur Festlegung der chemischen Zusammensetzung der Umgebung zurückgestellt. Diese Zusammensetzung kann nämlich nicht willkürlich gewählt werden. Nach J. Ahrendts [3.30] muß die thermodynamische Umgebung eine *Gleichgewichtsumgebung* sein, damit die Exergiebilanzen nicht zu Widersprüchen mit den Aussagen der beiden Hauptsätze führen. Die Umgebungskomponenten müssen sich bei $T = T_{\mathrm{u}}$ und $p = p_{\mathrm{u}}$ im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befinden, so daß zwischen ihnen weder Mischungs- noch Entmischungsprozesse noch chemische Reaktionen ablaufen.

Die mit der Exergie zu bewertenden technischen Stoff- und Energieumwandlungen finden unter irdischen Bedingungen statt. Daher erwartet der Anwender des Exergiebegriffs eine Gleichgewichtsumgebung, deren Zusammensetzung den auf der Erde anzutreffenden Verhältnissen nahekommt. Da sich die irdische Umwelt jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird man einen Kompromiß eingehen müssen: Die thermodynamische Umgebung muß notwendigerweise eine Gleichgewichtsumgebung sein; sie sollte aber in ihrer stofflichen Zusammensetzung der irdischen Atmosphäre, dem Meerwasser und der Erdkruste ähnlich sein.

Um dieser Erdähnlichkeit Rechnung zu tragen, haben erstmals J. Ahrendts [3.30] 1974 und danach Ch. Diederichsen [3.31] 1990 den Stoffvorrat der thermodynamischen Umgebung aus der Materie der irdischen Atmosphäre, der Hydrosphäre

(Meere, Flüsse, Seen) und der Erdkruste bestimmt und die Masse eines jeden in der Gleichgewichtsumgebung auftretenden chemischen Elements aus den geochemischen Daten berechnet. Dabei treten zwei Parameter auf, die Dicke z_E der Erdschicht und die Tiefe z_M der Meeresschicht, deren Stoffvorräte der Gleichgewichtsumgebung zugrunde gelegt werden. Bei der Berechnung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsumgebung wird die Umgebungstemperatur T_u vorgegeben; der Umgebungsdruck p_u ergibt sich aus der Rechnung als Druck, den die Gasphase der Gleichgewichtsumgebung auf ihre flüssige Phase und die festen Phasen ausübt. Um bekannte und tabellierte thermodynamische Daten der in der Gleichgewichtsberechnung berücksichtigten Verbindungen verwenden zu können, haben J. Ahrendts und Ch. Diederichsen T_u gleich der thermochemischen Standardtemperatur $T_0 = 298{,}15$ K gesetzt.

Bei der mathematisch sehr aufwendigen Gleichgewichtsberechnung wird die Gibbs-Funktion eines aus sehr vielen chemischen Verbindungen bestehenden Stoffsystems minimiert, vgl. Abschnitt 5.6.1. Als Ergebnis dieser Rechnung werden jene Verbindungen gefunden, aus denen die Gleichgewichtsumgebung besteht; außerdem ergeben sich die Phasen, in denen diese Verbindungen in bestimmten Stoffmengen- oder Massenanteilen im Gleichgewicht vorliegen. Durch die Zulassung unterschiedlicher Elemente sowie durch Verändern der Parameter z_E und z_m werden die Randbedingungen variiert. Hierdurch erhält man eine Reihe von Modellumgebungen, die jeweils aus einer Gasphase („Atmosphäre“), einer flüssigen Phase („Meer“) mit zahlreichen in Wasser gelösten Substanzen sowie aus mehreren festen Phasen bestehen. Schon die ersten von J. Ahrendts [3.30] berechneten Gleichgewichtsumgebungen enthielten in der Gasphase bei Berücksichtigung des Stoffvorrats von Erdschichten mit $z_E > 1$ m fast keinen freien Sauerstoff, weil dieser zur Oxidation fester Substanzen der Erdkruste verbraucht war. Dadurch nahm die chemische Exergie von Sauerstoff einen sehr großen Wert an, der sogar die chemische Exergie von Brennstoffen übertraf. Bei der exergetischen Analyse von Verbrennungsprozessen schien dadurch die zur Verbrennung benötigte Luft wertvoller zu sein als der Brennstoff. Diesen praktischen Nachteil der thermodynamisch korrekt ermittelten Gleichgewichtsumgebungen hat Ch. Diederichsen [3.31] durch Einführen eines Erdähnlichkeits-Kriteriums weitgehend behoben. Danach wird aus den thermodynamisch gleichberechtigten Modellumgebungen jene Gleichgewichtsumgebung ausgesucht, für deren Gasphase der Gleichgewichtsdruck p_u nahe dem irdischen Atmosphärendruck von etwa 100 kPa liegt und deren Sauerstoff- und Stickstoffanteile sich nahe den irdischen Werten $\xi_{O_2} = 0{,}23$ und $\xi_{N_2} = 0{,}75$ ergeben. Ch. Diederichsen hat mehrere Gleichgewichtsumgebungen nach diesem Kriterium ausgewählt. Sie haben relativ kleine Werte von z_E und z_M und unterscheiden sich in der Anzahl der berücksichtigten Elemente: „kleine“ Umgebungen mit vier oder fünf Elementen, „mittlere“ mit den 17 häufigsten Elementen der Erde und eine „große“ Umgebung mit 82 Elementen.

Für unsere Untersuchungen wählen wir eine der von Ch. Diederichsen [3.31] angegebenen Gleichgewichtsumgebungen aus. Sie basiert auf dem irdischen Stoffvorrat der Erdatmosphäre, einer Erdschicht mit der Dicke $z_E = 0{,}1$ m und dem Stoffvorrat der Meere mit einer Tiefe von $z_M = 100$ m. Berücksichtigt wurden die 17 auf der Erde am häufigsten vorkommenden Elemente. Die Gleichgewichtsberechnung mit der vorgegebenen Umgebungstemperatur $T_u =$

$T_0 = 298{,}15$ K geht von 971 chemischen Verbindungen aus und führt zu einer Gleichgewichtsumgebung mit einer Gasphase aus acht Komponenten, die 5,820 % der Gesamtmasse enthält und den Umgebungsdruck $p_\mathrm{u} = 91{,}771$ kPa auf die kondensierten Phasen ausübt. In der flüssigen Phase mit 94,176 % der Gesamtmasse sind 24 Stoffe in Wasser gelöst; vier reine feste Phasen enthalten zusammen nur 0,004 % der Gesamtmasse der Gleichgewichtsumgebung. Die (ideale) Gasphase besteht wie die irdische Atmosphäre aus N_2, O_2, H_2O, Ar, CO_2 sowie aus Spuren von Cl_2, HCl und HNO_3. Dabei ist der Massenanteil $\xi_{O_2} = 0{,}1655$ des Sauerstoffs etwas kleiner und der Massenanteil des Stickstoffs mit $\xi_{N_2} = 0{,}7964$ etwas größer als in der irdischen Atmosphäre.

Zur einfachen Berechnung der chemischen Exergie hat Ch. Diederichsen die molaren Exergien $E_{0\mathrm{k}}^{\square} = E_{0\mathrm{k}}(T_0, p_0)$ der 17 Elemente ($k = 1, 2, \ldots 17$) im Standardzustand angegeben. Mit diesen Werten lassen sich die molaren chemischen Standard-Exergien aller Stoffe berechnen, die aus den 17 Elementen bestehen und deren molare Gibbs-Funktionen im Standardzustand bekannt sind. Hierzu gehen wir von der isotherm-isobaren Bildungsreaktion aus, mit der die Verbindung $\mathrm{A_i}$ aus den Elementen $\mathrm{E_k}$ nach der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{A_i} - \sum_{k=1}^{M} |\nu_\mathrm{ki}|\, \mathrm{E_k} = 0 \tag{5.155}$$

gebildet wird.

Wenn die isotherm-isobare Bildungsreaktion *reversibel* verläuft, gilt die Exergiebilanz, vgl. Abb. 5.43,

$$E_{0\mathrm{i}}(T,p) - \sum_{k=1}^{M} |\nu_\mathrm{ki}|\, E_{0\mathrm{k}}(T,p) = W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}} + E_{\mathrm{Q_m^{rev}}} \ .$$

Die molare reversible Reaktionsarbeit stimmt nach Gl.(5.153) mit der Reaktions-Gibbs-Funktion überein:

$$W_{\mathrm{t,m}}^{\mathrm{rev}}(T,p) = \Delta^\mathrm{R} G(T,p) = G_{0\mathrm{i}}(T,p) - \sum_{k=1}^{M} |\nu_\mathrm{ki}|\, G_{0\mathrm{k}}(T,p) \ .$$

Die molare Exergie der zu- oder abgeführten Reaktionswärme ist

$$E_{\mathrm{Q_m^{rev}}} = (1 - T_\mathrm{u}/T)\, Q_\mathrm{m}^{\mathrm{rev}} = (1 - T_\mathrm{u}/T)\, T\, \Delta^\mathrm{R} S(T,p) = (T - T_\mathrm{u})\, \Delta^\mathrm{R} S(T,p) \ ,$$

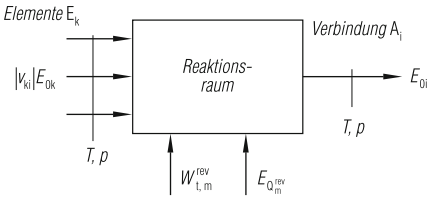


Abb. 5.43. Zur Exergiebilanz der reversiblen, isotherm-isobaren Bildungsreaktion der Verbindung i mit der Reaktionsgleichung (5.155)

wobei die Reaktionsentropie der Bildungsreaktion durch

$$\Delta^{\mathrm{R}} S(T,p) = S_{0\mathrm{i}}(T,p) - \sum_{k=1}^{M} |\nu_{\mathrm{ki}}|\, S_{0\mathrm{k}}(T,p)$$

gegeben ist. Damit erhalten wir für die molare Exergie der Verbindung $\mathrm{A_i}$

$$E_{0\mathrm{i}}(T,p) = G_{0\mathrm{i}}(T,p) + \sum_{k=1}^{M} |\nu_{\mathrm{ki}}|\, [E_{0\mathrm{k}}(T,p) - G_{0\mathrm{k}}(T,p)] + (T - T_{\mathrm{u}})\, \Delta^{\mathrm{R}} S(T,p)\ . \tag{5.156}$$

Setzt man die Umgebungstemperatur T_{u} gleich der Standardtemperatur, so erhält man aus Gl.(5.156) mit $T = T_0 = T_{\mathrm{u}}$ und $p = p_0$ für die Standard-Exergie der Verbindung $\mathrm{A_i}$

$$E_{0\mathrm{i}}^{\square} = E_{0\mathrm{i}}(T_0,p_0) = G_{0\mathrm{i}}^{\square} + \sum_{k=1}^{M} |\nu_{\mathrm{ki}}| \left(E_{0\mathrm{k}}^{\square} - G_{0\mathrm{k}}^{\square} \right)\ . \tag{5.157}$$

Tabelle 5.8 enthält die zur Auswertung dieser Gleichung benötigten molaren Standard-Exergien $E_{0\mathrm{k}}^{\square}$ und molaren Standard-Gibbs-Funktionen $G_{0\mathrm{k}}^{\square}$ der 17 Elemente. Die molaren Gibbs-Funktionen $G_{0\mathrm{i}}^{\square}$ im Standardzustand können Tabelle 10.6 und den schon genannten Zusammenstellungen [4.41], [4.42] und [5.51] entnommen werden.

Als Beispiel zeigen wir die Berechnung der Standard-Exergie von SO_2 mit der Bildungsreaktion

$$SO_2 - S - O_2 = 0\ .$$

Tabelle 5.8. Molare Standard-Exergien $E_{0\mathrm{k}}^{\square}$ und molare Standard-Gibbs-Funktionen $G_{0\mathrm{k}}^{\square}$ sowie Differenzen $E_{0\mathrm{k}}^{\square} - G_{0\mathrm{k}}^{\square}$ in kJ/mol der 17 häufigsten Elemente der Erde für die von Ch. Diederichsen [3.31] unter Berücksichtigung von 971 Verbindungen berechnete Gleichgewichtsumgebung

Element		$E_{0\mathrm{k}}^{\square}$	$-G_{0\mathrm{k}}^{\square}$	$E_{0\mathrm{k}}^{\square} - G_{0\mathrm{k}}^{\square}$	Element		$E_{0\mathrm{k}}^{\square}$	$-G_{0\mathrm{k}}^{\square}$	$E_{0\mathrm{k}}^{\square} - G_{0\mathrm{k}}^{\square}$
O_2	g	4,967	61,166	66,133	Al	fe	844,53	8,44	852,97
H_2	g	234,683	38,962	273,645	Fe	fe	367,49	8,13	375,62
Ar	g	11,642	46,167	57,809	Mn	fe	482,91	9,54	492,45
Cl_2	g	50,235	60,512	110,747	Ti	fe	884,45	9,16	893,61
S	fe	531,524	9,559	541,081	Mg	fe	688,18	9,74	697,92
N_2	g	0,743	57,128	57,871	Ca	fe	790,94	12,40	803,34
P	fe	864,97	12,25	877,22	Na	fe	376,47	15,29	391,76
C	fe	405,552	1,711	407,263	K	fe	407,24	19,28	426,52
Si	fe	853,19	5,61	858,80					

Die Unsicherheit der vertafelten Werte beträgt mehrere Einheiten der letzten angegebenen Ziffer.

Nach Gl.(5.157) gilt

$$E^{\square}_{\mathrm{SO_2}} = G^{\square}_{\mathrm{SO_2}} + \left(E^{\square}_{\mathrm{S}} - G^{\square}_{\mathrm{S}}\right) + \left(E^{\square}_{\mathrm{O_2}} - G^{\square}_{\mathrm{O_2}}\right) \ .$$

Mit $G^{\square}_{\mathrm{SO_2}} = -370{,}8$ kJ/mol nach Tabelle 10.6 und den aus Tabelle 5.8 zu entnehmenden Differenzen ergibt sich $E^{\square}_{\mathrm{SO_2}} = 236{,}4$ kJ/mol als molare Exergie im Standardzustand.

Beispiel 5.18. Man berechne die chemische Exergie von trockener und gesättigter feuchter Luft im Standardzustand.

Wir behandeln die Luft als ideales Gasgemisch. Um ihre Exergie aus den Exergien der Komponenten zu berechnen, klären wir zuerst allgemein, wie die Exergie eines Gemisches mit den Exergien seiner Bestandteile zusammenhängt. Hierzu stellen wir eine Exergiebilanz für den als reversibel angenommenen isotherm-isobaren Mischungsprozeß nach Abb. 5.44 auf. Da die Exergie erhalten bleibt, gilt für die molare Exergie des Gemisches

$$E_{\mathrm{m}}(T,p) = \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} E_{0\mathrm{i}}(T,p) + W^{\mathrm{M}}_{\mathrm{t,rev}} + E_{\mathrm{Q}^{\mathrm{M}}_{\mathrm{m,rev}}} \ .$$

Die molare Arbeit $W^{\mathrm{M}}_{\mathrm{t,rev}} < 0$, die bei der reversiblen Herstellung des Gemisches gewonnen werden kann, ist das Negative der in Abschnitt 5.1.2 bestimmten reversiblen Entmischungsarbeit:

$$W^{\mathrm{M}}_{\mathrm{t,rev}} = -W^{\mathrm{Entm}}_{\mathrm{t,rev}} = \Delta^{\mathrm{M}} G_{\mathrm{m}}(T,p) = \Delta^{\mathrm{M}} H_{\mathrm{m}}(T,p) - T\,\Delta^{\mathrm{M}} S_{\mathrm{m}}(T,p) \ .$$

Die molare Exergie der beim Mischungsprozeß übergehenden Wärme $Q^{\mathrm{M}}_{\mathrm{m,rev}}$ ist

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{Q}^{\mathrm{M}}_{\mathrm{m,rev}}} &= (1 - T_{\mathrm{u}}/T)\, Q^{\mathrm{M}}_{\mathrm{m,rev}} = (1 - T_{\mathrm{u}}/T)\, T\,\Delta^{\mathrm{M}} S_{\mathrm{m}}(T,p) \\ &= (T - T_{\mathrm{u}})\,\Delta^{\mathrm{M}} S_{\mathrm{m}}(T,p) \ . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für die molare Exergie eines beliebigen Gemisches

$$E_{\mathrm{m}}(T,p) = \sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\, E_{0\mathrm{i}}(T,p) + \Delta^{\mathrm{M}} H_{\mathrm{m}}(T,p) - T_{\mathrm{u}}\,\Delta^{\mathrm{M}} S_{\mathrm{m}}(T,p) \ .$$

Für ein ideales Gasgemisch oder eine ideale Lösung gilt $\Delta^{\mathrm{M}} H_{\mathrm{m}}(T,p) \equiv 0$, und mit der molaren Mischungsentropie nach Gl.(5.40) erhalten wir für die molare Exer-

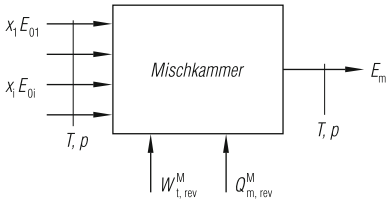


Abb. 5.44. Zur Exergiebilanz eines reversiblen, isotherm-isobaren Mischungsprozesses

Tabelle 5.9. Stoffmengenanteile trockener und gesättigter feuchter Luft sowie molare Exergien ihrer reinen Komponenten im Standardzustand ($T_0 = T_\mathrm{u} = 298{,}15$ K, $p_0 = 100$ kPa)

Stoff	N_2	O_2	Ar	CO_2	H_2O
x_i^tr	0,78081	0,20947	0,00936	0,00036	0,00000
x_i^s	0,75606	0,20283	0,00906	0,00035	0,03170
$E_{0\mathrm{i}}^\square/(\mathrm{kJ/mol})$	0,743	4,967	11,642	16,15	8,58

gie dieser Gemische

$$E_\mathrm{m}(T,p) = \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}\, E_{0\mathrm{i}}(T,p) + R_\mathrm{m} T_\mathrm{u} \sum_{i=1}^{N} x_\mathrm{i} \ln x_\mathrm{i}\ . \tag{5.158}$$

Ihre molare Exergie ist stets kleiner als die Summe der mit den Stoffmengenanteilen gewichteten Exergien der Komponenten; der Unterschied ist die bei der Umgebungstemperatur T_u zu berechnende (negative) Arbeit $W_\mathrm{t,rev}^\mathrm{M}$.

Um die letzte Gleichung für Luft auszuwerten, benötigen wir die Zusammensetzung der trockenen und der gesättigten feuchten Luft sowie die molaren Standard-Exergien ihrer Komponenten. Die Stoffmengenanteile x_i^tr der Komponenten der trockenen Luft entnehmen wir Tabelle 5.2; die Stoffmengenanteile x_i^s in der gesättigten feuchten Luft erhalten wir aus

$$x_\mathrm{i}^\mathrm{s} = x_\mathrm{i}^\mathrm{tr}\,(1 - x_{\mathrm{H_2O}}^\mathrm{s})$$

mit $x_{\mathrm{H_2O}}^\mathrm{s} = p_{\mathrm{H_2O}}^\mathrm{s}(25\,^\circ\mathrm{C})/p_0 = 0{,}03170$. Diese Werte zeigt Tabelle 5.9. Sie enthält auch die Standard-Exergien von N_2, O_2 und Ar nach Tabelle 5.8 und die für CO_2 und H_2O mit Gl.(5.157) berechneten Werte. Die molare *Standardexergie von flüssigem Wasser* ist kleiner als der für Wasserdampf geltende Wert von Tabelle 5.9. Für flüssiges Wasser erhält man mit Gl.(5.157) und Tabelle 10.6 $E_{\mathrm{H_2O}}^{\square,\mathrm{fl}} = 0{,}022$ kJ/mol.

Mit den Werten von Tabelle 5.9 erhalten wir aus Gl.(5.158) die Standard-Exergien $E_\mathrm{L}^\square = 0{,}329$ kJ/mol der trockenen Luft und $E_\mathrm{L,s}^\square = 0{,}513$ kJ/mol der gesättigten feuchten Luft. Luft im Standardzustand ist nicht exergielos, sondern hat eine, wenn auch kleine chemische Exergie. Dies hat zwei Ursachen: Die Luft unterscheidet sich von der exergielosen Gasphase der Gleichgewichtsumgebung durch den etwas höheren Druck $p_0 > p_\mathrm{u} = 91{,}7709$ kPa; und sie hat eine andere Zusammensetzung als die Gasphase der Gleichgewichtsumgebung, wenn auch beide die gleichen Hauptkomponenten N_2, O_2, Ar und CO_2 haben.

5.6 Reaktionsgleichgewichte

In den folgenden Abschnitten leiten wir aus dem 2. Hauptsatz die Bedingungen des Reaktionsgleichgewichts her und erörtern einige einfache Verfahren zur Berechnung der Zusammensetzung reagierender Gemische im Reaktionsgleichgewicht.

5.6.1 Die Bedingungen des Reaktionsgleichgewichts

Eine chemische Reaktion schreitet meistens nicht so weit fort, daß einer der Reaktionsteilnehmer verbraucht wird. Es stellt sich vielmehr schon vorher ein Zustand ein, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt. Dies ist der Gleichgewichtszustand des reagierenden Gemisches, den wir als *Reaktionsgleichgewicht* bezeichnen; er wird auch chemisches Gleichgewicht genannt. Im Reaktionsgleichgewicht hat das Gemisch eine bestimmte Zusammensetzung; die Berechnung dieser Gleichgewichtszusammensetzung ist eine wichtige Aufgabe der Thermodynamik. Die Lage des Reaktionsgleichgewichts bestimmt nämlich die Richtung, in der eine Reaktion fortschreitet, weil sich der Zustand des reagierenden Gemisches zum Zustand des Gleichgewichts bewegt. Das Reaktionsgleichgewicht begrenzt auch die Ausbeute einer chemischen Reaktion, denn unter gegebenen äußeren Bedingungen kann keines der Produkte einen höheren Stoffmengenanteil als im Gleichgewicht erreichen.

Treten in einem reagierenden Gemisch reaktionskinetische Hemmungen auf, so dauert es sehr lange, bis sich das Reaktionsgleichgewicht einstellt. Das Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff ist hierfür ein bekanntes Beispiel. Bei Umgebungsbedingungen liegt das Reaktionsgleichgewicht der Reaktion

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O}$$

bei einem fast vollständigen Umsatz zu H_2O. Trotzdem kann man das H_2-O_2-Gemisch jahrelang aufbewahren, ohne daß es zu einer merklichen H_2O-Bildung kommt (gehemmtes Gleichgewicht). Ein Funke genügt jedoch, um die Reaktionshemmung zu beseitigen und die Reaktion auszulösen: explosionsartig stellt sich das Gleichgewicht ein. Im folgenden schließen wir reaktionskinetische Hemmungen der Gleichgewichtseinstellung aus.

Wir untersuchen ein reagierendes Gemisch, dessen Elementerhaltung durch *eine* Reaktionsgleichung,

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\,\mathrm{A_i} = 0\ ,$$

beschrieben wird, und nehmen als äußere Bedingungen $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$ an. Die Reaktion verläuft dann nach dem 2. Hauptsatz stets so, daß die Gibbs-Funktion G des reagierenden Gemisches abnimmt. Der Gleichgewichtszustand wird durch das Minimum der Gibbs-Funktion bestimmt. In ihr Differential

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \mu_\mathrm{i}\,\mathrm{d}n_\mathrm{i} \tag{5.159}$$

setzen wir die stöchiometrische Bedingung $\mathrm{d}n_\mathrm{i} = \nu_\mathrm{i}\,\mathrm{d}z$ ein und erhalten

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\,\mu_\mathrm{i}\,\mathrm{d}z\ . \tag{5.160}$$

Die Gibbs-Funktion hängt von drei unabhängigen Variablen ab, von T, p und dem Reaktionsumsatz z: $G = G(T, p, z)$.

Die in Gl.(5.160) auftretende Summe ist eine partielle molare Größe des Gemisches, nämlich

$$\overline{G}_{\mathrm{z}}(T, p, z) := \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_{\mathrm{T,p}} = \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, \mu_{\mathrm{i}} \ .$$

Wir bezeichnen sie im folgenden als *partielle molare Reaktions-Gibbs-Funktion.* Da $\mathrm{d}T = 0$ und $\mathrm{d}p = 0$ sind, erhalten wir aus Gl.(5.160)

$$\mathrm{d}G = \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, \mu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}z = \overline{G}_{\mathrm{z}}(T, p, z)\, \mathrm{d}z \leq 0$$

für die Änderung der Gibbs-Funktion beim Fortschreiten der Reaktion. Soll $\mathrm{d}z > 0$ sein, die Reaktion also in der beim Anschreiben der Reaktionsgleichung angenommenen Richtung ablaufen, so muß nach dem 2. Hauptsatz $\overline{G}_{\mathrm{z}} < 0$ sein. Ist dagegen $\overline{G}_{\mathrm{z}} > 0$, so läuft die Reaktion entgegen der in der Reaktionsgleichung angenommenen Richtung. Das Vorzeichen der Reaktions-Gibbs-Funktion bestimmt die Richtung des Reaktionsablaufs.

Th. de Donder [5.60] hat den in der Chemie gebräuchlichen Ausdruck *Affinität* quantifiziert und mit ihn die *negative* Reaktions-Gibbs-Funktion

$$A = A(T, p, z) := -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, \mu_{\mathrm{i}} = -\,\overline{G}_{\mathrm{z}}(T, p, z)$$

bezeichnet. Damit erhält man aus Gl.(5.160)

$$\mathrm{d}G = -S(T, p, z)\, \mathrm{d}T + V(T, p, z)\, \mathrm{d}p - A(T, p, z)\, \mathrm{d}z \ .$$

Bei konstantem T und p läuft eine Reaktion „nach rechts“ ($\mathrm{d}z > 0$), wenn die Affinität des reagierenden Gemisches positiv ist. Ist $A < 0$, so tritt die Rückreaktion ein, es muß $\mathrm{d}z < 0$ sein, damit G abnimmt.

Das *Reaktionsgleichgewicht* bei festen Werten von T und p wird schließlich durch das Minimum der Gibbs-Funktion bestimmt, also durch die notwendige Bedingung $\mathrm{d}G = 0$. Wir erhalten daher

$$A(T, p, z) = -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, \mu_{\mathrm{i}} = 0 \tag{5.161}$$

als Gleichgewichtsbedingung. Abbildung 5.45 veranschaulicht den Verlauf der Gibbs-Funktion des reagierenden Gemisches über dem Reaktionsumsatz z für $T, p = \text{const}$. Zum Minimum von G gehört der Reaktionsumsatz $z_{\mathrm{Gl}} = z_{\mathrm{Gl}}(T, p)$ des Reaktionsgleichgewichts, der sich aus dem Verschwinden der Affinität A nach Gl.(5.161) berechnen läßt. Für $z < z_{\mathrm{Gl}}$ ist die Affinität

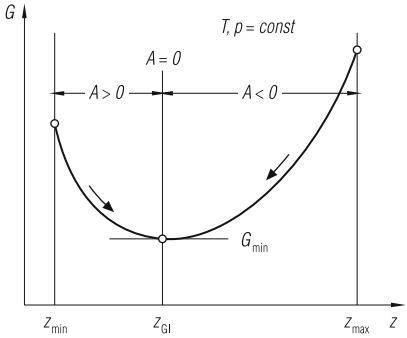


Abb. 5.45. Gibbs-Funktion G eines reagierenden Gemisches als Funktion des Reaktionsumsatzes z

positiv, für $z > z_{\mathrm{Gl}}$ dagegen negativ. In beiden Fällen kann die Reaktion nur auf den Gleichgewichtszustand, das Minimum von G zulaufen.

Um die *Gleichgewichtszusammensetzung* aus dem Verschwinden der Affinität zu berechnen, benötigt man ein Stoffmodell zur Bestimmung der in Gl.(5.161) auftretenden chemischen Potentiale μ_{i}. Hierauf und auf die mathematischen Verfahren zur Lösung der Gleichung $A = 0$ gehen wir im nächsten Abschnitt ein. Im folgenden leiten wir Beziehungen her, mit denen die *Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts bei einer Änderung von Temperatur und Druck* bestimmt werden kann.

Die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts könnte man durch eine Neuberechnung des Reaktionsumsatzes z_{Gl} für die geänderten Werte von T und p bestimmen. Vorteilhafter ist es, über einfache Regeln zu verfügen, mit denen die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung auch ohne Neuberechnung gefunden werden kann. Hierzu untersuchen wir das Vorzeichen der Ableitungen $(\partial z_{\mathrm{Gl}}/\partial T)_{\mathrm{p}}$ und $(\partial z_{\mathrm{Gl}}/\partial p)_{\mathrm{T}}$, das angibt, ob sich das Gleichgewicht bei einer Temperatur- bzw. Druckänderung zu den Produkten oder zu den Ausgangsstoffen verschiebt. Auf diese Weise kann man beispielsweise für eine Synthesereaktion feststellen, ob höhere Drücke zu einer größeren Produktmenge führen.

Da durch $A(T, p, z) = 0$ die Funktion $z_{\mathrm{Gl}} = z_{\mathrm{Gl}}(T, p)$ implizit definiert wird, erhält man nach den Regeln der Differentialrechnung

$$\left(\frac{\partial z_{\mathrm{Gl}}}{\partial T}\right)_{\mathrm{p}} = -\frac{\partial A/\partial T}{\partial A/\partial z} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial z_{\mathrm{Gl}}}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}} = -\frac{\partial A/\partial p}{\partial A/\partial z}\,.$$

Aus Stabilitätsgründen (*Minimum* von G) ist $\partial A/\partial z < 0$. Für die anderen Ableitungen erhält man

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,\frac{\partial \mu_{\mathrm{i}}}{\partial T} = \frac{A}{T} + \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,\overline{H}_{\mathrm{i}} = \frac{\Delta^{\mathrm{R}}\overline{H}}{T}$$

und

$$\frac{\partial A}{\partial p} = -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,\frac{\partial \mu_{\mathrm{i}}}{\partial p} = -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,\overline{V}_{\mathrm{i}} = \Delta^{\mathrm{R}}\overline{V}\,.$$

Hierbei haben wir die (partielle molare) *Reaktionsenthalpie*

$$\Delta^{\mathrm{R}}\overline{H} := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,\overline{H}_{\mathrm{i}} = (\partial H/\partial z)_{\mathrm{T,p}}$$

und das (partielle molare) *Reaktionsvolumen*

$$\Delta^{\mathrm{R}}\overline{V} := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,\overline{V}_{\mathrm{i}} = (\partial V/\partial z)_{\mathrm{T,p}}$$

eingeführt, die sich in der angegebenen Weise aus den partiellen molaren Größen der reagierenden Komponenten zusammensetzen. Verhält sich das reagierende Gemisch ideal, stimmen die partiellen molaren Größen $\overline{H}_{\mathrm{i}}$ und $\overline{V}_{\mathrm{i}}$ mit den molaren Größen $H_{0\mathrm{i}}(T,p)$ bzw. $V_{0\mathrm{i}}(T,p)$ der reinen Komponenten überein.

Für die gesuchten Vorzeichen der beiden Ableitungen des Reaktionsumsatzes im Gleichgewicht erhalten wir

$$\mathrm{sgn}(\partial z_{\mathrm{Gl}}/\partial T)_{\mathrm{p}} = \mathrm{sgn}(\Delta^{\mathrm{R}}\overline{H}) \quad \text{und} \quad \mathrm{sgn}(\partial z_{\mathrm{Gl}}/\partial p)_{\mathrm{T}} = -\mathrm{sgn}(\Delta^{\mathrm{R}}\overline{V})\ .$$

Das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie bestimmt die Richtung, in die sich das Reaktionsgleichgewicht bei einer Temperaturänderung verschiebt. Ist $\Delta^{\mathrm{R}}\overline{H} > 0$, so liegt eine *endotherme Reaktion* vor, und das Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung zu den Produkten. Ist dagegen $\Delta^{\mathrm{R}}\overline{H} < 0$, so liegt eine *exotherme Reaktion* vor; Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zu den Ausgangsstoffen. Dissoziationsreaktionen wie $2\,\mathrm{H} - \mathrm{H}_2 = 0$ sind endotherme Reaktionen. Bei hohen Temperaturen sind daher mehr Moleküle zu Atomen dissoziiert als bei niedrigen Temperaturen.

Bei einer Druckänderung bestimmt das Vorzeichen des Reaktionsvolumens die Richtung, in die sich das Reaktionsgleichgewicht verschiebt. Hat das Gemisch ein positives Reaktionsvolumen $\Delta^{\mathrm{R}}\overline{V}$, so verschiebt eine Druckerhöhung das Gleichgewicht zu den Ausgangsstoffen, bei $\Delta^{\mathrm{R}}\overline{V} < 0$ dagegen zu den Produkten. Modelliert man das reagierende Gemisch durch ein ideales Gasgemisch, so gilt

$$\Delta^{\mathrm{R}}\overline{V} = \Delta^{\mathrm{R}}V(T,p) = \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\,V_{0\mathrm{i}}(T,p) = \frac{R_{\mathrm{m}}T}{p}\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\ .$$

Hier bestimmt bereits das Vorzeichen der Summe aller stöchiometrischen Zahlen die Richtung, in die sich das Gleichgewicht bei Druckänderung verschiebt. Ein bekanntes Beispiel liefert die Ammoniaksynthese nach der Reaktionsgleichung

$$2\,\mathrm{NH}_3 - \mathrm{N}_2 - 3\,\mathrm{H}_2 = 0$$

mit $\sum \nu_{\mathrm{i}} = -2$. Steigender Druck läßt eine größere Ausbeute an Ammoniak erwarten, weil sich das Reaktionsgleichgewicht zu größeren Werten von z_{Gl} verschiebt. Diese Erkenntnis bildete die Grundlage des 1913 erstmals industriell verwirklichten Haber-Bosch-Verfahrens, bei dem der damals als sehr hoch geltende Druck von 20 MPa angewendet wurde. Heute führt man die Ammoniaksynthese bei Drücken von 15 bis 35 MPa aus. Der für die Ammoniaksynthese ermittelte Druckeinfluß gilt für alle Synthesen, bei denen das Volumen abnimmt, also ein größeres Molekül aus mehreren kleineren entsteht: Hoher Druck ergibt eine größere Produktausbeute.

Liegt ein beliebiges chemisches System vor, so hängen die Stoffmengen seiner Komponenten von den Reaktionsumsätzen z_j der R linear unabhängigen Reaktionen

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{ij}\,\mathrm{A_i} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R\,,$$

ab, vgl. Abschnitt 5.5.2. Aus der dort hergeleiteten Gl.(5.136) erhält man

$$\mathrm{d}n_\mathrm{i} = \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{ij}\,\mathrm{d}z_\mathrm{j}$$

und damit aus Gl.(5.159)

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_{j=1}^{\mathrm{R}} \left(\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{ij}\,\mu_\mathrm{i} \right) \mathrm{d}z_\mathrm{j} = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p - \sum_{j=1}^{\mathrm{R}} A_\mathrm{j}\,\mathrm{d}z_\mathrm{j}\,.$$

Hierbei ist

$$A_\mathrm{j} := -\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{ij}\,\mu_\mathrm{i}, \quad j = 1, 2, \ldots R\,,$$

die Affinität der Reaktion j. Im Gleichgewicht bei festen Werten von T und p müssen die Affinitäten der R unabhängigen Reaktionen verschwinden:

$$A_\mathrm{j} = -\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{ij}\,\mu_\mathrm{i} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R\,. \tag{5.162}$$

Es gilt somit das für $R = 1$ hergeleitete Gleichgewichtskriterium für jede der R Reaktionen. Dies liefert R Gleichungen zur Berechnung der zugehörigen Reaktionsumsätze z_1 bis z_R im Gleichgewicht.

Gleichung (5.162) ist die klassische stöchiometrische Form der Bedingungen für das Reaktionsgleichgewicht. Hierzu gleichwertig ist die Forderung, das Minimum der Gibbs-Funktion direkt zu suchen. Für gegebene Werte von T und p gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$\min G(n_1, n_2, \ldots n_\mathrm{N}) = \min \sum_{i=1}^{N} \mu_\mathrm{i}\,n_\mathrm{i}$$

mit den Nebenbedingungen

$$\sum_{i=1}^{N} a_\mathrm{ki}\,n_\mathrm{i} = b_\mathrm{k}, \quad k = 1, 2, \ldots M\,,$$

der Elementerhaltung und

$$n_\mathrm{i} \geq 0, \quad i = 1, 2, \ldots N\,.$$

Die Bedeutung der Größen a_{ki} und b_{k} ist in den Abschnitten 5.5.1 und 5.5.2 erläutert worden. Die Lösung dieses Minimum-Problems mit Nebenbedingungen liefert die Stoffmengen $n_1, n_2, \ldots n_{\mathrm{N}}$ im Gleichgewicht. Die Verfahren zur Berechnung des Reaktionsgleichgewichts gehen von beiden Formen der Gleichgewichtsbedingung aus, vgl. die ausführliche Darstellung von W.R. Smith und R.W. Missen [5.49].

Beispiel 5.19. Festes Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) zersetzt sich unter Bildung von festem Kalziumoxid (CaO) und gasförmigem CO_2:

$$\mathrm{CaO} + \mathrm{CO_2} - \mathrm{CaCO_3} = 0 \; .$$

In einem geschlossenen System befinden sich $CaCO_3$ und Luft beim Standarddruck $p_0 = 100$ kPa. Man prüfe zunächst, ob sich das $CaCO_3$ bei 25 °C zersetzt. Für die Temperaturen $T = 600$ K, 800 K, 1000 und 1200 K berechne man das Reaktionsgleichgewicht.

Die Richtung der Zersetzungsreaktion wird durch die Affinität

$$A = -\sum_{i=1}^{3} \nu_{\mathrm{i}}\, \mu_{\mathrm{i}} = -[\mu_{\mathrm{CaO}}(T, p_0) + \mu_{\mathrm{CO_2}}(T, p_0, x_{\mathrm{CO_2}}) - \mu_{\mathrm{CaCO_3}}(T, p_0)]$$

bestimmt. Da die beiden festen Stoffe jeweils reine Phasen bilden, stimmen ihre chemischen Potentiale mit den vertafelten molaren Gibbs-Funktionen beim Standarddruck überein. Unter der zutreffenden Annahme, daß die Luft und das CO_2 ein ideales Gasgemisch bilden, ergibt sich das chemische Potential von CO_2 zu

$$\mu_{\mathrm{CO_2}}(T, p_0, x_{\mathrm{CO_2}}) = G^0_{\mathrm{CO_2}}(T) + R_{\mathrm{m}} T \ln x_{\mathrm{CO_2}} \; .$$

Wir erhalten damit für die Affinität

$$A = -[G^0_{\mathrm{CaO}}(T) + G^0_{\mathrm{CO_2}}(T) - G^0_{\mathrm{CaCO_3}}(T) + R_{\mathrm{m}} T \ln x_{\mathrm{CO_2}}] \; .$$

Mit der Reaktions-Gibbs-Funktion beim Standarddruck,

$$\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T) := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, G^0_{0\mathrm{i}}(T) = G^0_{\mathrm{CaO}}(T) + G^0_{\mathrm{CO_2}}(T) - G^0_{\mathrm{CaCO_3}}(T) \; ,$$

ergibt sich

$$A = -[\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T) + R_{\mathrm{m}} T \ln x_{\mathrm{CO_2}}] = -[\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T) + R_{\mathrm{m}} T \ln(p_{\mathrm{CO_2}}/p_0)] \; , \quad (5.163)$$

wobei $p_{\mathrm{CO_2}}$ den Partialdruck des CO_2 in der Gasphase bedeutet.

Wertet man diese Gleichung für $T = 298{,}15$ K und mit $x_{\mathrm{CO_2}} = 0{,}00036$, dem Stoffmengenanteil des CO_2 in der Luft aus, so erhält man $A = -112{,}3$ kJ/mol. Der negative Wert der Affinität bedeutet, daß die Zersetzungsreaktion nicht ablaufen kann. Kalziumkarbonat, das sich bei 25 °C in der atmospärischen Luft befindet, ist gegenüber einem Zerfall in CaO und CO_2 stabil.

Bei höheren Temperaturen tritt jedoch ein Zerfall ein. Man erhält unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung $A = 0$ aus Gl.(5.163) für den Gleichgewichtspartialdruck des CO_2 in der Luft

$$\ln(p^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{CO_2}}/p_0) = -\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T)/R_{\mathrm{m}} T \; .$$

Tabelle 5.10. Molare Gibbs-Funktionen $G^0_{0\mathrm{i}}(T)$ in kJ/mol beim Standarddruck $p_0 = 100$ kPa nach [5.61] und daraus berechnete Reaktions-Gibbs-Funktion $\Delta^{\mathrm{R}}G^0(T)$

T/K	298,15	600	800	1000	1200
G^0_{CaO}	−646,3	−663,2	−679,0	−697,4	−718,0
$G^0_{\mathrm{CO_2}}$	−457,3	−526,6	−576,7	−629,4	−684,3
$G^0_{\mathrm{CaCO_3}}$	−1234,9	−1273,7	−1309,2	−1350,6	−1397,6
$\Delta^{\mathrm{R}}G^0$	131,4	l84,0	53,6	23,6	−4,6
$p^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{CO_2}}/\mathrm{kPa}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	0,032	5,69	159

Die daraus berechneten Werte enthält die letzte Zeile von Tabelle 5.10. Nur wenn $p_{\mathrm{CO_2}} < p^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{CO_2}}$ ist, ist $A > 0$, und $CaCO_3$ reagiert zu CaO und CO_2. Erst bei Temperaturen über 800 K steigt $p^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{CO_2}}$ über den normalen CO_2-Partialdruck in der Luft von 0,036 kPa. Dann kann soviel Kalziumkarbonat zersetzt werden, bis das CO_2 den Gleichgewichtspartialdruck erreicht. Bei Temperaturen über etwa 1170 K wird $p^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{CO_2}} > p_0$; das $CaCO_3$ zerfällt vollständig.

5.6.2 Das Reaktionsgleichgewicht in einfachen Fällen. Gleichgewichtskonstanten

Wir beschränken uns in diesem Abschnitt auf einfache Fälle, in denen sich die Gleichgewichtszusammensetzung ohne aufwendige mathematische Verfahren berechnen läßt. Hierzu betrachten wir eine Reaktion in der Gasphase oder in der Flüssigphase, wobei die Elementerhaltung durch *eine* Reaktionsgleichung beschrieben wird. In die Gleichgewichtsbedingung

$$A = -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, \mu_{\mathrm{i}} = 0$$

setzen wir für das chemische Potential der Komponente i den in Abschnitt 5.4.1 hergeleiteten Ausdruck

$$\mu_{\mathrm{i}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\}) = G^0_{0\mathrm{i}}(T) + R_{\mathrm{m}}T\,[\ln(p/p_0) + \ln x_{\mathrm{i}} + \ln \varphi_{\mathrm{i}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\})]$$

ein und erhalten

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} G^0_{0\mathrm{i}}(T) + R_{\mathrm{m}}T \left[\ln \frac{p}{p_0} \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} + \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} + \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} \ln \varphi_{\mathrm{i}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\}) \right] = 0\,. \tag{5.164}$$

Zur Abkürzung definieren wir die *Reaktions-Gibbs-Funktion der idealen Gase* beim Standarddruck p_0,

$$\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T) := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}\, G^0_{0\mathrm{i}}(T)\ .$$

Sie ist aus den meistens vertafelten molaren Gibbs-Funktionen $G^0_{0\mathrm{i}}(T)$ der reinen idealen Gase zu berechnen, wobei deren in Abschnitt 5.5.4 behandelte Abstimmung zu beachten ist. Neben der Abkürzung

$$\Delta\nu := \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}}$$

für die Summe der stöchiometrischen Zahlen definieren wir noch die *Gleichgewichtskonstante der Reaktion*,

$$K(\varepsilon) := \prod_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}^{\nu_{\mathrm{i}}} = x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \ldots x_{\mathrm{N}}^{\nu_{\mathrm{N}}}\ . \tag{5.165}$$

Da die Stoffmengenanteile x_{i} nach Abschnitt 5.5.1 nur vom Umsatzgrad ε abhängen, hängt auch K nur von ε ab. Man erhält dann aus Gl.(5.164)

$$\ln K(\varepsilon) = \ln \prod_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}^{\nu_{\mathrm{i}}} = -\frac{\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T)}{R_{\mathrm{m}} T} - \Delta\nu\, \ln \frac{p}{p_0} - \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{i}} \ln \varphi_{\mathrm{i}}(T, p, \{x_{\mathrm{i}}\}) \tag{5.166}$$

als Bedingung des Reaktionsgleichgewichts. Sind T und p gegeben, so bestimmt diese Gleichung den Wert $\varepsilon_{\mathrm{Gl}} = \varepsilon_{\mathrm{Gl}}(T, p)$ des Umsatzgrads ε im Gleichgewicht, von dem die Stoffmengenanteile $x_1, x_2, \ldots x_{\mathrm{N}}$ im Gleichgewicht, also die gesuchte *Gleichgewichtszusammensetzung* des reagierenden Gemisches abhängen. Bei einem realen Gemisch mit Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{\mathrm{i}} \neq 1$ ist der letzte Term nicht gleich null. Die Auflösung von Gl.(5.166) ist dann nur in einem aufwendigen Iterationsprozeß möglich, wobei die thermische Zustandsgleichung des Gemisches zur Berechnung der φ_{i} bekannt sein muß.

Wir modellieren daher das reagierende Gemisch durch ein *ideales Gasgemisch*, für das $\varphi_{\mathrm{i}} = 1$ gilt. In der Gleichgewichtsbedingung

$$\ln K(\varepsilon) = -\frac{\Delta^{\mathrm{R}} G^0(T)}{R_{\mathrm{m}} T} - \Delta\nu\, \ln \frac{p}{p_0} \tag{5.167}$$

sind die Variablen T, p und ε getrennt: Für gegebene Werte von T und p ist die rechte Seite dieser Gleichung eine feste Zahl. Gesucht wird jener Umsatzgrad $\varepsilon_{\mathrm{Gl}}$, für den $\ln K$ gleich dieser Konstanten ist. Aus diesem Gleichgewichtswert $\varepsilon_{\mathrm{Gl}} = \varepsilon_{\mathrm{Gl}}(T, p)$ erhält man schließlich die Gleichgewichtszusammensetzung, nämlich die Stoffmengenanteile $x_{\mathrm{i}}(\varepsilon_{\mathrm{Gl}}) = x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Gl}}(T, p)$, die linear gebrochene Funktionen von ε sind, vgl. Beispiel 5.14 in Abschnitt 5.5.1.

Man erhält eine andere Formulierung der für ideale Gasgemische geltenden Gleichgewichtsbedingung (5.167), wenn man eine mit den Partialdrücken p_i der Reaktionsteilnehmer gebildete Gleichgewichtskonstante K_p definiert:

$$K_\mathrm{p} := \prod_{i=1}^{N} (p_\mathrm{i}/p_0)^{\nu_\mathrm{i}} = \prod_{i=1}^{N} (p\, x_\mathrm{i}/p_0)^{\nu_\mathrm{i}} = (p/p_0)^{\Delta\nu} \prod_{i=1}^{N} x_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{i}} \ .$$

Um eine *dimensionslose* Gleichgewichtskonstante zu erhalten, ist jeder Partialdruck p_i durch den Standarddruck p_0 dividiert worden. Da das letzte Produkt die mit den Stoffmengenanteilen gebildete Gleichgewichtskonstante K nach Gl.(5.165) ist, erhalten wir den einfachen Zusammenhang

$$K_\mathrm{p}(p, \varepsilon) = (p/p_0)^{\Delta\nu} K(\varepsilon) \ .$$

Die Bedingung des Reaktionsgleichgewichts lautet nun

$$\ln K_\mathrm{p}(p, \varepsilon) = -\Delta^\mathrm{R} G^0(T)/R_\mathrm{m} T \ .$$

Die Gleichgewichtsbedingung für *reale flüssige Gemische* erhält man mit

$$\mu_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) = G_{0\mathrm{i}}(T, p) + R_\mathrm{m} T \ln x_\mathrm{i} + R_\mathrm{m} T \ln \gamma_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$$

nach Abschnitt 5.4.4 zu

$$\ln K(\varepsilon) = -\frac{\Delta^\mathrm{R} G(T, p)}{R_\mathrm{m} T} - \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i} \ln \gamma_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\}) \ . \tag{5.168}$$

Hierin ist

$$\Delta^\mathrm{R} G(T, p) := \sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i} G_{0\mathrm{i}}(T, p)$$

die *Reaktions-Gibbs-Funktion* der reinen (realen) Flüssigkeiten. Die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_\mathrm{i}(T, p, \{x_\mathrm{i}\})$ sind aus dem Zusatzpotential G^E zu berechnen, vgl. Abschnitt 5.4.4. Auch hier ist nur dann eine einfache Gleichgewichtsberechnung möglich, wenn man eine ideale Lösung annimmt. Dann gilt $\gamma_\mathrm{i} = 1$, und der letzte Term in Gl.(5.168) entfällt.

Die Gleichgewichtskonstante $K(\varepsilon)$ kann Werte zwischen 0 und $+\infty$ annehmen. $K = 0$ entspricht dem Umsatzgrad $\varepsilon = 0$, weil in Gl.(5.165) der Stoffmengenanteil mindestens eines Produkts verschwindet. Die obere Grenze von K gehört zu $\varepsilon = 1$, denn es verschwindet der Stoffmengenanteil x_A von mindestens einem Ausgangsstoff. Da seine stöchiometrische Zahl negativ ist, $\nu_\mathrm{A} < 0$, geht $K \sim x_\mathrm{A}^{-|\nu_\mathrm{A}|}$ mit $x_\mathrm{A} \to 0$ gegen $+\infty$. Große Werte von K bedeuten, daß das Gleichgewicht bei größeren Umsatzgraden, also näher bei den Produkten liegt.

Die *Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung* läßt sich für ideale Gemische in der Regel in den folgenden Schritten ausführen. Aus den gegebenen Stoffmengen der Komponenten vor der Reaktion bestimmt man die

Abhängigkeit der Stoffmengen n_i und der Stoffmengenanteile x_i vom Umsatzgrad ε nach den Gl.(5.131) und (5.133) in Abschnitt 5.5.1. Dann berechnet man die Gleichgewichtskonstante K nach Gl.(5.165) und stellt sie als Funktion von ε dar. Dieser Zusammenhang ist nach ε aufzulösen, so daß man die Beziehung $\varepsilon = \varepsilon(K)$ erhält. Dies führt auf die Lösung einer algebraischen Gleichung. Man berechnet dann für die gegebenen Werte von T und p die rechte Seite der Gl.(5.167) (bzw. der Gl.(5.168) ohne den letzten Term), woraus sich der Gleichgewichtswert von K ergibt, mit dem man durch Lösen der algebraischen Gleichung den Umsatzgrad $\varepsilon_\mathrm{Gl}(T,p)$ erhält. Mit $\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{Gl}(T,p)$ lassen sich schließlich die Stoffmengenanteile x_i^Gl im Reaktionsgleichgewicht bestimmen.

Beispiel 5.20. Bei der Herstellung von Schwefelsäure besteht ein Verfahrensschritt in der Oxidation von SO_2 zu SO_3 nach der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{SO_3} - \mathrm{SO_2} - \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} = 0\ .$$

Man berechne die Gleichgewichtszusammensetzung eines Gemisches aus SO_2 und (trockener) Luft bei $p = p_0 = 100$ kPa und Temperaturen zwischen 600 K und 1100 K. Die Luftmenge wird so gewählt, daß sie gerade den zur vollständigen Oxidation des SO_2 erforderlichen Sauerstoff enthält.

Die Stoffmengen vor der Reaktion sind $n^0_{\mathrm{SO_3}} = 0$, $n^0_{\mathrm{SO_2}} = n_0$ und $n^0_{\mathrm{O_2}} = n_0/2$. Um diese Sauerstoffmenge bereitzustellen, wird die Luftmenge

$$n^0_\mathrm{L} = \frac{n^0_{\mathrm{O_2}}}{x^\mathrm{L}_{\mathrm{O_2}}} = \frac{n_0}{2\,x^\mathrm{L}_{\mathrm{O_2}}} = \beta\,\frac{n_0}{2}$$

benötigt, wobei $\beta := 1/x^\mathrm{L}_{\mathrm{O_2}} = 4{,}7740$ das Reziproke des Stoffmengenanteils des Sauerstoffs in der Luft ist, vgl. Tabelle 5.2. Die übrigen Luftbestandteile fassen wir zu einem Gas „Luftstickstoff“ N_2^* zusammen, vgl. auch Abschnitt 7.1.1, und nehmen es als chemisch inert an. Seine Stoffmenge ist

$$n^0_{\mathrm{N_2^*}} = (1 - x^\mathrm{L}_{\mathrm{O_2}})\,n^0_\mathrm{L} = \frac{1 - x^\mathrm{L}_{\mathrm{O_2}}}{x^\mathrm{L}_{\mathrm{O_2}}}\,\frac{n_0}{2} = (\beta - 1)\,\frac{n_0}{2}\ .$$

Mit z als dem Umsatz der Oxidationsreaktion erhält man für die Stoffmengen der Komponenten des reagierenden Gemisches nach Gl.(5.131)

$$n_{\mathrm{SO_3}} = z, \quad n_{\mathrm{SO_2}} = n_0 - z, \quad n_{\mathrm{O_2}} = (n_0 - z)/2, \quad n_{\mathrm{N_2^*}} = (\beta - 1)(n_0/2)\ .$$

Die Stoffmenge n des reagierenden Gemisches ergibt sich als Summe der Stoffmengen der vier Komponenten zu

$$n = (2 + \beta)\,\frac{n_0}{2} - \frac{z}{2}\ .$$

Wie man aus diesen Gleichungen abliest, ist $z_\mathrm{min} = 0$ und $z_\mathrm{max} = n_0$, so daß sich der Umsatzgrad nach Gl.(5.133) zu $\varepsilon = z/n_0$ ergibt. Wir stellen die Stoffmengenanteile $x_\mathrm{i} = n_\mathrm{i}/n$ der vier Komponenten als Funktionen des Umsatzgrads dar:

$$x_{\mathrm{SO_3}} = \frac{2\,\varepsilon}{2 + \beta - \varepsilon}, \quad x_{\mathrm{SO_2}} = \frac{2\,(1 - \varepsilon)}{2 + \beta - \varepsilon}, \quad x_{\mathrm{O_2}} = \frac{1}{2}\,x_{\mathrm{SO_2}}, \quad x_{\mathrm{N_2^*}} = \frac{\beta - 1}{2 + \beta - \varepsilon}\ .$$

Die Gleichgewichtskonstante $K(\varepsilon)$ der Oxidationsreaktion ergibt sich nach Gl.(5.165) zu

$$K(\varepsilon) = x_{\mathrm{SO_3}} \cdot x_{\mathrm{SO_2}}^{-1} \cdot x_{\mathrm{O_2}}^{-1/2} = \frac{x_{\mathrm{SO_3}}}{x_{\mathrm{SO_2}}\sqrt{x_{\mathrm{O_2}}}} \; .$$

Setzt man hierin die drei Stoffmengenanteile als Funktionen des Umsatzgrades ε ein, so erhält man die kubische Gleichung

$$\varepsilon^2(2+\beta-\varepsilon) = K^2(1-\varepsilon)^3. \tag{5.169}$$

Sie ist grundsätzlich nach ε auflösbar (Formel von G. Cardano, 1501–1576), so daß sich der gesuchte Zusammenhang $\varepsilon_{\mathrm{GL}} = \varepsilon(K)$ explizit angeben läßt. Wir verzichten hierauf, denn es ist einfacher, die kubische Gleichung für gegebene Werte der Gleichgewichtskonstante K numerisch zu lösen.

Um den Gleichgewichtswert der Gleichgewichtskonstante K für die gegebenen Werte von T und p nach Gl.(5.167) zu erhalten, berechnen wir die Reaktions-Gibbs-Funktion

$$\Delta^{\mathrm{R}}G^0(T) = G^0_{\mathrm{SO_3}}(T) - G^0_{\mathrm{SO_2}}(T) - \frac{1}{2}\,G^0_{\mathrm{O_2}}(T) \; .$$

Die Gibbs-Funktionen der drei Reaktionsteilnehmer entnehmen wir [4.42]; sie sind in Tabelle 5.11 verzeichnet. Für $p = p_0$ entfällt der letzte Term in Gl.(5.167), und wir erhalten die Gleichgewichtskonstanten $K^0(T)$ beim Standarddruck. Setzt man diese Werte in die kubische Gleichung (5.169) ein, so ergeben sich die Werte $\varepsilon_{\mathrm{Gl}}$ des Umsatzgrades im Reaktionsgleichgewicht und daraus mit den Gleichungen für die Stoffmengenanteile die Gleichgewichtszusammensetzung.

Da die Oxidationsreaktion exotherm ist, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zu den Ausgangsstoffen, der Umsatzgrad $\varepsilon_{\mathrm{Gl}}$ sinkt. Um eine

Tabelle 5.11. Molare Gibbs-Funktionen der Reaktionsteilnehmer und Reaktions-Gibbs-Funktionen beim Standarddruck in kJ/mol, Gleichgewichtskonstante K^0 sowie Umsatzgrad $\varepsilon_{\mathrm{Gl}}$ und daraus berechnete Gleichgewichtszusammensetzung

T	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K	1100 K
$G^0_{\mathrm{SO_3}}$	−556,878	−587,411	−618,956	−651,406	−684,675	−718,691
$G^0_{\mathrm{SO_2}}$	−450,894	−479,294	−508,427	−538,212	−568,586	−599,498
$G^0_{\mathrm{O_2}}$	−126,639	−148,552	−172,936	−196,737	−220,916	−245,440
$\Delta^{\mathrm{R}}G^0$	−42,665	−33,341	−24,061	−14,826	−5,631	−3,527
$\ln K^0$	8,552	5,729	3,617	1,9812	0,6773	−0,3856
K^0	5179	307,5	37,24	7,252	1,9685	0,6800
$\varepsilon_{\mathrm{Gl}}$	0,9940	0,9616	0,8540	0,6379	0,3800	0,1924
$x^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{SO_3}}$	0,3440	0,3309	0,2885	0,2079	0,1189	0,0585
$x^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{SO_2}}$	0,0021	0,0132	0,0493	0,1180	0,1939	0,2454
$x^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{O_2}}$	0,0010	0,0066	0,0247	0,0590	0,0970	0,1227
$x^{\mathrm{Gl}}_{\mathrm{N_2^*}}$	0,6529	0,6493	0,6375	0,6175	0,5902	0,5734

große SO_3-Ausbeute zu erhalten, möchte man die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur ablaufen lassen. Dann ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, die auch beim Einsatz von Katalysatoren erst über 700 K akzeptable Werte erreicht. Man muß daher bei der Wahl der Reaktionsbedingungen einen Kompromiß zwischen der Gleichgewichtslage und der Reaktionskinetik eingehen. Da die Summe der stöchiometrischen Zahlen $\Delta\nu = -1/2$ ist, verschiebt eine Drucksteigerung das Reaktionsgleichgewicht zum Produkt SO_3, vgl. Abschnitt 5.6.1. Dies folgt auch unmittelbar aus Gl.(5.167), aus der sich mit höherem Druck p größere Gleichgewichtskonstanten K ergeben.

5.6.3 Gasgleichgewichte

Wir behandeln ein chemisches System mit beliebig vielen Verbindungen und dementsprechend zahlreichen Elementen, so daß die in Abschnitt 5.6.1 hergeleiteten Bedingungen (5.162) für das Reaktionsgleichgewicht gelten: Es müssen die Affinitäten von R unabhängigen Reaktionen verschwinden. Dabei beschränken wir uns auf den häufig vorkommenden Fall, daß das reagierende Gemisch *gasförmig* ist, und modellieren es als *ideales Gasgemisch*.

Für das chemische Potential einer Komponente eines idealen Gasgemisches gilt nach Abschnitt 5.2.1

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{iGM}}(T, p, x_{\mathrm{i}}) = G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) + R_{\mathrm{m}} T \ln(p/p_0) + R_{\mathrm{m}} T \ln x_{\mathrm{i}} \ . \tag{5.170}$$

Wir setzen dies in die Gleichgewichtsbedingungen (5.162), nämlich in

$$A_{\mathrm{j}} = -\sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{ij}}\, \mu_{\mathrm{i}} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R \ ,$$

ein und erhalten in einfacher Erweiterung des für eine Reaktionsgleichung geltenden Ergebnisses

$$\ln K_{\mathrm{j}} = -\frac{\Delta^{\mathrm{R}} G_{\mathrm{j}}^{0}(T)}{R_{\mathrm{m}} T} - \Delta\nu_{\mathrm{j}} \ln \frac{p}{p_0}, \quad j = 1, 2, \ldots R \ . \tag{5.171}$$

Hierbei bedeuten

$$\begin{aligned}
K_{\mathrm{j}} &:= \prod_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}^{\nu_{\mathrm{ij}}} && \text{die Gleichgewichtskonstante,} \\
\Delta^{\mathrm{R}} G_{\mathrm{j}}^{0}(T) &:= \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{ij}}\, G_{0\mathrm{i}}^{0}(T) && \text{die Reaktions-Gibbs-Funktion bei } p = p_0 \ , \\
\Delta\nu_{\mathrm{j}} &:= \sum_{i=1}^{N} \nu_{\mathrm{ij}} && \text{die Summe der stöchiometrischen Zahlen}
\end{aligned}$$

der Reaktion j. Für gegebene Werte von T und p erhält man aus Gl.(5.171) die Gleichgewichtswerte der R Gleichgewichtskonstanten K_{j}. Aus diesen Werten lassen sich die R Reaktionsumsätze z_{j} berechnen, mit denen sich die Stoffmengenanteile x_{i} der N Komponenten im Reaktionsgleichgewicht ergeben.

Versucht man, auf diesem Wege die Gleichgewichtszusammensetzung zu berechnen, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Stoffmengenanteile x_i sind nämlich linear gebrochene Funktionen aller Reaktionsumsätze z_j. Damit erhält man die Gleichgewichtskonstanten K_j als Quotienten zweier algebraischer Funktionen höheren Grades in jeweils allen z_j. Zur Bestimmung der Gleichgewichtswerte der z_j muß man ein System aus R algebraischen Gleichungen höheren Grades lösen. Schon die Aufstellung dieses Gleichungssystems ist umständlich und bietet zahlreiche Fehlerquellen; seine numerische Lösung ist schwierig und aufwendig. Somit führt die Formulierung der Elementerhaltung durch Reaktionsgleichungen und die Gleichgewichtsberechnung über die Bestimmung von Reaktionsumsätzen oder Umsatzgraden zu keinem sinnvollen Lösungsverfahren.

In der Literatur sind zahlreiche andere Verfahren zur Berechnung von Gasgleichgewichten beschrieben worden, man vgl. hierzu die zusammenfassenden Darstellungen von W.R. Smith und R.W. Missen [5.49] sowie von F. van Zeggeren und H.S. Storey [5.62]. Im folgenden behandeln wir ein relativ einfaches Verfahren nach S.R. Brinkley [5.63], vgl. auch [5.64] und [5.65], das für ideale Gasgemische gut geeignet ist. Dabei benutzen wir die Elementbilanzgleichungen zur Formulierung der Elementerhaltung und verwenden Gleichgewichtskonstanten, um die Gleichgewichtsbedingungen zu berücksichtigen.

Gegeben sei ein chemisches System aus N Verbindungen, das M Elemente enthält:

$$[(\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \ldots \mathrm{A}_\mathrm{N}), (\mathrm{E}_1, \mathrm{E}_2, \ldots \mathrm{E}_\mathrm{M})] \; .$$

Seine Formelmatrix (a_ik) habe den Rang M. Neben T und p sei eine bestimmte Zusammensetzung des chemischen Systems bekannt, so daß daraus die Elementmengen $b_1, b_2 \ldots b_\mathrm{M}$ berechnet werden können. Zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung suchen wir N Gleichungen zwischen den Stoffmengenanteilen $x_1, x_2, \ldots x_\mathrm{N}$ im Gleichgewicht.

Die Anordnung der Verbindungen $\mathrm{A_i}$ werde so getroffen, daß die ersten M Verbindungen unabhängige oder *Basisverbindungen* sind. Wie in Abschnitt 5.5.2 erläutert, läßt sich keine der M Basisverbindungen aus den übrigen $M-1$ Basisverbindungen durch chemische Reaktionen herstellen. Außerdem ist es für die spätere Rechnung vorteilhaft, wenn die Stoffmengenanteile der Basisverbindungen möglichst groß sind. Die $R = N - M$ verbleibenden Verbindungen mit den Indizes $M+1, M+2, \ldots N$ sind die *abgeleiteten Verbindungen*.

Wir stellen nun für jede der abgeleiteten Verbindungen die Reaktionsgleichung auf, die ihre Bildung aus den Basisverbindungen beschreibt:

$$\mathrm{A_{M+j}} + \sum_{i=1}^{M} \nu_\mathrm{ij}\, \mathrm{A_i} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots R = N - M \; . \tag{5.172}$$

Zu jeder dieser Gleichungen gehört eine Gleichgewichtskonstante

$$K_\mathrm{j} = x_\mathrm{M+j} \prod_{i=1}^{M} x_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{ij}} \; ,$$

bei deren Kenntnis der Stoffmengenanteil $x_{\mathrm{M+j}}$ aus den Stoffmengenanteilen der Basisverbindungen nach

$$x_{\mathrm{M+j}} = K_{\mathrm{j}} \prod_{i=1}^{M} x_{\mathrm{i}}^{-\nu_{\mathrm{ij}}}, \quad j = 1, 2, \ldots N - M \ , \tag{5.173}$$

berechnet werden kann. Dies sind $N - M$ nichtlineare Gleichungen zwischen den Stoffmengenanteilen, die sogenannten *chemischen Gleichungen*. Die R voneinander unabhängigen Reaktionsgleichungen (5.172) gehören zu den Reaktionen, deren Affinitäten im Reaktionsgleichgewicht verschwinden müssen. Wir berücksichtigen die Gleichgewichtsbedingungen dadurch, daß wir die Gleichgewichtskonstanten K_{j} für die gegebenen Werte von T und p nach den Gl.(5.171) berechnen. Die Gleichgewichtskonstanten $K_{\mathrm{j}} = K_{\mathrm{j}}(T, p)$ in Gl.(5.173) sind damit bekannte Größen.

Neben den $N - M$ chemischen Gleichungen (5.173) benötigen wir weitere M Gleichungen zwischen den Stoffmengenanteilen x_{i}. Wir leiten sie aus den Elementbilanzgleichungen

$$\sum_{i=1}^{N} a_{\mathrm{ki}}\, n_{\mathrm{i}} = b_{\mathrm{k}}, \quad k = 1, 2, \ldots M$$

her. Um die Stoffmengenanteile x_{i} einzuführen, darf man diese Gleichungen nicht durch n dividieren, weil die Stoffmenge des reagierenden Gemisches von der noch unbekannten Zusammensetzung abhängt und im Term b_{k}/n stehen bleibt. Wir wählen daher aus den M Elementen ein *Referenzelement*, dem wir den Index $k = r$ geben, und bilden die $M - 1$ *Elementmengenverhältnisse*

$$B_{\mathrm{k}} := \frac{b_{\mathrm{k}}}{b_{\mathrm{r}}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} a_{\mathrm{ki}}\, n_{\mathrm{i}}}{\sum_{i=1}^{N} a_{\mathrm{ri}}\, n_{\mathrm{i}}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} a_{\mathrm{ki}}\, x_{\mathrm{i}}}{\sum_{i=1}^{N} a_{\mathrm{ri}}\, x_{\mathrm{i}}}, \quad k = 1, 2, \ldots M, \quad k \neq r \ .$$

Die $M - 1$ Zahlen B_{k} sind aus der Aufgabenstellung bekannt, und wir erhalten die $M - 1$ homogenen linearen Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{N} (a_{\mathrm{ki}} - B_{\mathrm{k}}\, a_{\mathrm{ri}})\, x_{\mathrm{i}} = 0, \quad k = 1, 2, \ldots M, \quad k \neq r \ . \tag{5.174}$$

Die letzte noch fehlende Gleichung ist

$$\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}} = 1 \ . \tag{5.175}$$

Mit dieser Gleichung, den chemischen Gleichungen (5.173) und den homogenen Gleichungen (5.174) stehen M lineare und $N - M$ nichtlineare Gleichungen zur Verfügung, deren numerische Lösung mit Hilfe eines Computerprogramms leicht gefunden werden kann.

Beispiel 5.21. Um ein wasserstoffreiches Synthesegas zu erhalten, wird Erdgas – hier zur Vereinfachung durch Methan ersetzt – mit Wasserdampf gemischt und in einem Röhrenofen bei $p = 3{,}0$ MPa auf $T = 1100$ K erhitzt. Der Stoffmengenstrom des in den Reaktor eintretenden Wasserdampfes ist 2,5-mal so groß wie der

Stoffmengenstrom des Methans: $\dot{n}^0_{H_2O} = 2{,}5\,\dot{n}^0_{CH_4} = 2{,}5\,\dot{n}_0$. Man berechne die Zusammensetzung des austretenden Gasgemisches unter der Annahme, daß sich das Reaktionsgleichgewicht einstellt.

Wir legen der Rechnung das in Abschnitt 5.5.2 und in Beispiel 5.15 verwendete chemische System

$$[(H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4), (H, O, C)]$$

zugrunde. Wie in Beispiel 5.15 wählen wir H_2, H_2O und CO als Basisverbindungen; CO_2 und CH_4 sind die abgeleiteten Verbindungen, die sich nach den Gleichungen

$$CO_2 + H_2 - H_2O - CO = 0 \quad \text{und} \quad CH_4 - 3\,H_2 + H_2O - CO = 0$$

aus den Basisverbindungen herstellen lassen.

Für diese beiden Reaktionen berechnen wir die Gleichgewichtskonstanten $K_1 = K_1(T,p)$ und $K_2 = K_2(T,p)$. Dazu entnehmen wir den Tafeln [4.42] die folgenden Werte der molaren Gibbs-Funktionen beim Standarddruck $p = 0{,}1$ MPa für $T = 1100$ K:

$$G^0_1 = -162{,}291\,\text{kJ/mol}; \quad G^0_2 = -472{,}494\,\text{kJ/mol}; \quad G^0_3 = -347{,}438\,\text{kJ/mol};$$
$$G^0_4 = -657{,}695\,\text{kJ/mol}; \quad G^0_5 = -309{,}398\,\text{kJ/mol}\,.$$

Aus Gl.(5.171) erhalten wir mit $\Delta\nu_1 = 0$ und $\Delta\nu_2 = -2$ die Gleichgewichtskonstanten $K_1 = 1{,}0059$ und $K_2 = 2{,}9183$. Damit ergeben sich die beiden chemischen Gleichungen

$$x_4 = 1{,}0059\,x_1^{-1}x_2\,x_3 \quad \text{und} \quad x_5 = 2{,}9183\,x_1^3\,x_2^{-1}x_3\,. \tag{5.176}$$

Zur Aufstellung der linearen homogenen Gleichungen (5.174) wählen wir Kohlenstoff als Bezugselement, $r = 3$. Die drei Elementmengen sind

$$b_1 = b_H = 2\,n^0_2 + 4\,n^0_5 = 9\,n_0; \quad b_2 = b_O = n^0_2 = 2{,}5\,n_0; \quad b_3 = b_C = n^0_5 = n_0\,.$$

Daraus ergeben sich die Verhältnisse $B_1 = 9$ und $B_2 = 2{,}5$; sie geben das H:C und das O:C-Verhältnis an. Unter Benutzung der schon in Abschnitt 5.5.2 aufgestellten Formelmatrix

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

berechnen wir die Koeffizienten der beiden homogenen linearen Gleichungen (5.174) mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned} 2\,x_1 + 2\,x_2 - 9\,x_3 - 9\,x_4 - 5\,x_5 &= 0 \\ x_2 - 1{,}5\,x_3 - 0{,}5\,x_4 - 2{,}5\,x_5 &= 0 \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 &= 1\,, \end{aligned} \tag{5.177}$$

wobei wir die lineare Gl.(5.175) hinzugefügt haben.

Die Lösung des Systems aus den zwei nichtlinearen Gl.(5.176) und den drei linearen Gl.(5.177) ist eine rein mathematische Aufgabe. Unter Benutzung eines Mathematik-Programms erhält man

$$x_1 = x_{H_2} = 0{,}4651; \quad x_2 = x_{H_2O} = 0{,}3270; \quad x_3 = x_{CO} = 0{,}0798;$$
$$x_4 = x_{CO_2} = 0{,}0564; \quad x_5 = x_{CH_4} = 0{,}0716\,.$$

Dabei benötigt das Programm weniger Zeit zum Lösen des Gleichungssystems, als man zur Eingabe der Gleichungen braucht. Die hier berechnete Gleichgewichtszusammensetzung haben wir in Beispiel 5.16 der Bestimmung der zugeführten Wärme zugrunde gelegt.

5.6.4 Heterogene Reaktionsgleichgewichte

Das bisher behandelte Reaktionsgleichgewicht in einem idealen Gasgemisch gehört zu den *homogenen* Reaktionsgleichgewichten, weil das reagierende Gemisch eine einzige Mischphase bildet. Befinden sich die Reaktionsteilnehmer in zwei oder mehreren Phasen, so tritt ein *heterogenes* Reaktionsgleichgewicht auf. Der häufigste Fall ist eine Gas-Feststoff-Reaktion, z.B. die Oxidation von festem Schwefel,

$$\mathrm{SO_2} - \mathrm{O_2} - \mathrm{S^{fe}} = 0$$

oder die Boudouard-Reaktion [5.65]

$$2\,\mathrm{CO} - \mathrm{CO_2} - \mathrm{C^{fe}} = 0\ .$$

Der hochgestellte Index fe weist darauf hin, daß fester Schwefel bzw. fester Kohlenstoff vorliegt, während die Reaktionsteilnehmer ohne hochgestellten Index gasförmig sind.

Heterogene Reaktionsgleichgewichte lassen sich durch eine einfache Erweiterung der bisher angestellten Überlegungen berechnen, wenn man annimmt, daß ein ideales Gasgemisch mit einem reinen kondensierten Stoff im Gleichgewicht steht oder mit mehreren getrennten Kondensatphasen, die jeweils aus nur einem Stoff bestehen. Wir beschränken uns darauf, das Reaktionsgleichgewicht für den Fall zu berechnen, daß nur eine Kondensatphase, also nur ein einziger kondensierter Stoff wie der feste Kohlenstoff bei der Boudouard-Reaktion vorliegt.

Das ideale Gasgemisch bestehe aus den Komponenten $i = 1, 2, \ldots N-1$; die Kondensatphase werde von der Komponente N gebildet. Die Reaktionsgleichung

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\, A_\mathrm{i} = 0$$

enthält die gasförmigen Reaktionsteilnehmer und den kondensierten Stoff N. In die Gleichgewichtsbedingung $\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\, \mu_\mathrm{i} = 0$ setzen wir die chemischen Potentiale der $N-1$ gasförmigen Komponenten nach Gl.(5.170) ein. Für den kondensierten Stoff gilt

$$\mu_\mathrm{N} = G_\mathrm{0N}(T,p) \approx G_\mathrm{0N}(T,p_0) = G^0_\mathrm{0N}(T)\ ,$$

wenn wir die geringe Druckabhängigkeit seiner molaren Gibbs-Funktion vernachlässigen und G_0N beim Standarddruck p_0 berechnen. Damit ergibt sich

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_\mathrm{i}\, G^0_\mathrm{0i}(T) + \sum_{i=1}^{N-1} \nu_\mathrm{i}\, R_\mathrm{m} T \ln \frac{p}{p_0} + R_\mathrm{m} T \sum_{i=1}^{N-1} \nu_\mathrm{i} \ln x_\mathrm{i} = 0\ . \qquad (5.178)$$

Die erste Summe ist die Reaktions-Gibbs-Funktion $\Delta^{\mathrm{R}}G^0(T)$ beim Standarddruck, welche die molaren Gibbs-Funktionen aller Reaktionsteilnehmer, auch die des kondensierten Stoffes N, enthält. Die zweite Summe

$$\Delta\nu' := \sum_{i=1}^{N-1} \nu_{\mathrm{i}}$$

erstreckt sich nur über die gasförmigen Reaktionsteilnehmer. Für diese definieren wir die modifizierte Gleichgewichtskonstante

$$K'(\varepsilon) := \prod_{i=1}^{N-1} x_{\mathrm{i}}^{\nu_{\mathrm{i}}} = x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \ldots x_{\mathrm{N-1}}^{\nu_{\mathrm{N-1}}}$$

und erhalten aus Gl.(5.178) die Gleichgewichtsbedingung

$$\ln K' = -\frac{\Delta^{\mathrm{R}}G^0(T)}{R_{\mathrm{m}}T} - \Delta\nu' \ln \frac{p}{p_0}. \tag{5.179}$$

Für gegebene Werte von T und p nimmt K' einen festen Wert an, aus dem der Umsatzgrad $\varepsilon_{\mathrm{GL}}$ und die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase berechnet werden können.

Beispiel 5.22. Bei der Kohlevergasung reagiert ein Gemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf mit Kohle in einem Gasgenerator (Reaktor). Das Produktgas besteht hauptsächlich aus H_2 und CO und enthält H_2O, CO_2 und CH_4 in kleineren Anteilen, vgl. [5.66], wo auch weitere Literaturhinweise zu finden sind. Um die Zusammensetzung des Produktgases beispielhaft zu berechnen, soll die Kohlevergasung stark vereinfachend modelliert werden: Fester Kohlenstoff reagiert mit O_2 und H_2O, wobei $\dot{n}_{\mathrm{O_2}} = \dot{n}_0$ und $\dot{n}_{\mathrm{H_2O}} = 1{,}5\,\dot{n}_0$ sein soll. Das mit $T = 1100$ K bei $p = p_0 = 100$ kPa abströmende Gas, das nur aus H_2, CO, H_2O und CO_2 bestehen soll, erreiche das Reaktionsgleichgewicht, Abb. 5.46.

Wir stellen zuerst die drei Elementbilanzen, die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und die Wasserstoffbilanz auf:

C-Bilanz: $\dot{n}_{\mathrm{G}}\,(x_{\mathrm{CO}} + x_{\mathrm{CO_2}}) = \dot{n}_{\mathrm{C}}$,

O-Bilanz: $\dot{n}_{\mathrm{G}}\,(x_{\mathrm{CO}} + 2\,x_{\mathrm{CO_2}} + x_{\mathrm{H_2O}}) = \dot{n}_{\mathrm{H_2O}} + 2\,\dot{n}_{\mathrm{O_2}} = 3{,}5\,\dot{n}_0$,

H_2-Bilanz: $\dot{n}_{\mathrm{G}}\,(x_{\mathrm{H_2}} + x_{\mathrm{H_2O}}) = \dot{n}_{\mathrm{H_2O}} = 1{,}5\,\dot{n}_0$.

Aus der C-Bilanz erhält man den Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\mathrm{G}}$ des Produktgases, bezogen auf den Stoffmengenstrom des eingesetzten Kohlenstoffs, die sogenannte Gasausbeute

$$\dot{n}_{\mathrm{G}}/\dot{n}_{\mathrm{C}} = (x_{\mathrm{CO}} + x_{\mathrm{CO_2}})^{-1}\,.$$

Die O-Bilanz liefert den Sauerstoffverbrauch

$$\dot{n}_{\mathrm{O_2}}/\dot{n}_{\mathrm{G}} = \dot{n}_0/\dot{n}_{\mathrm{G}} = \frac{1}{3{,}5}\,(x_{\mathrm{CO}} + 2\,x_{\mathrm{CO_2}} + x_{\mathrm{H_2O}})\,.$$

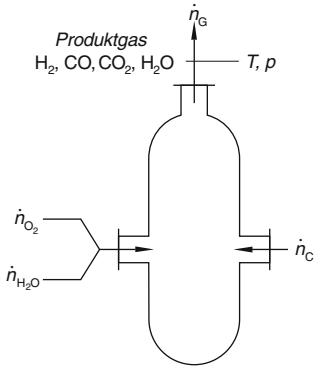


Abb. 5.46. Schema eines Gasgenerators zur Vergasung von Kohlenstoff

Aus der H_2- und der O-Bilanz ergibt sich

$$\dot{n}_0/\dot{n}_G = \frac{1}{1{,}5}\,(x_{H_2} + x_{H_2O}) = \frac{1}{3{,}5}\,(x_{CO} + 2\,x_{CO_2} + x_{H_2O})\ ,$$

also die lineare homogene Gleichung

$$3{,}5\,x_{H_2} - 1{,}5\,x_{CO} - 3{,}0\,x_{CO_2} + 2{,}0\,x_{H_2O} = 0$$

zur Berechnung der Stoffmengenanteile des Produktgases. Hierfür gilt auch

$$x_{H_2} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2O} = 1\ .$$

Diese beiden linearen Gleichungen werden durch zwei nichtlineare „chemische“ Gleichungen ergänzt, wenn man annimmt, daß sich im austretenden Produktgas das Reaktionsgleichgewicht einstellt. Die Gleichgewichtskonstanten der beiden linear unabhängigen Reaktionsgleichungen

$$H_2 + CO - H_2O - C^{fe} = 0 \quad \text{(heterogene Wassergasreaktion)},$$

$$2\,CO - CO_2 - C^{fe} = 0 \quad \text{(Boudouard-Reaktion)}$$

liefern zwei Beziehungen zwischen den Stoffmengenanteilen:

$$K_1'(T,p) = x_{H_2} \cdot x_{CO} \cdot x_{H_2O}^{-1} \quad \text{und} \quad K_2'(T,p) = x_{CO}^2 \cdot x_{CO_2}^{-1}\ .$$

Damit stehen vier Gleichungen zur Berechnung der vier Stoffmengenanteile zur Verfügung.

Wir erhalten die beiden Gleichgewichtskonstanten K_1' und K_2' aus Gl.(5.179) mit

$$\Delta^R G_1^0 = G_{H_2}^0 + G_{CO}^0 - G_{H_2O}^0 - G_C^{0,fe} \quad \text{und} \quad \Delta^R G_2^0 = 2\,G_{CO}^0 - G_{CO_2}^0 - G_C^{0,fe}$$

sowie $\Delta\nu_1' = 1$ und $\Delta\nu_2' = 1$. Die Werte der molaren Gibbs-Funktionen der Gase bei $T = 1100$ K und $p = p_0 = 100$ kPa haben wir schon in Beispiel 5.20 benutzt. Für den festen Kohlenstoff gilt, ebenfalls nach [4.42], $G_C^{0,fe} = -15{,}260$ kJ/mol. Mit diesen Werten ergeben sich $K_1' = 11{,}054$ und $K_2' = 10{,}988$. Die Lösung des

Gleichungssystems ist

$$x_{H_2} = 0{,}2991, \quad x_{CO} = 0{,}6455, \quad x_{CO_2} = 0{,}0379, \quad x_{H_2O} = 0{,}0175\ .$$

Damit errechnet man die Gasausbeute $\dot{n}_G/\dot{n}_C = 1{,}463$ und den Sauerstoffverbrauch $\dot{n}_0/\dot{n}_G = 0{,}211$ bzw. $\dot{n}_0/\dot{n}_C = 0{,}309$. Bezogen auf 1 mol C^{fe} entstehen durch die Vergasung 0,944 mol CO und 0,426 mol H_2, weil dabei der zugeführte Wasserdampf gespalten wird. Der Wasserstoffanteil des Produktgases läßt sich auf Kosten des CO-Anteils steigern, wenn man das Gas einer zusätzlichen katalytischen CO-Konvertierung mit der Reaktionsgleichung

$$H_2 + CO_2 - CO - H_2O = 0$$

unterzieht. Durch Zugabe von Wasserdampf kann dabei der CO-Gehalt bis auf etwa 0,5 % verringert und der H_2-Anteil dementsprechend vergrößert werden. Das gereinigte Produktgas wird als Synthesegas, vorwiegend zur NH_3-Synthese, oder als Brenngas verwendet, [5.66].

6 Stationäre Fließprozesse

„Ach, Luise, laß ... das ist ein *zu* weites Feld“.
Theodor Fontane (1819–1898)

Maschinen und Apparate in technischen Anlagen, z.B. Turbinen, Verdichter, Wärmeübertrager, Trockner, Verdampfer und Rektifizierkolonnen, werden von einem oder mehreren Stoffströmen meistens stationär durchflossen. Bei ihrer thermodynamischen Untersuchung schließen wir diese Anlagenteile in Kontrollräume ein und wenden die in den Abschnitten 2.3.2, 2.3.4 und 3.1.7 gewonnenen Beziehungen und Bilanzgleichungen für stationäre Fließprozesse an. Im folgenden vertiefen und erweitern wir die in den genannten Abschnitten enthaltenen Überlegungen und zeigen ihre Anwendung auf technisch wichtige Probleme.

6.1 Technische Arbeit, Dissipationsenergie und die Zustandsänderung des strömenden Fluids

Zu den wichtigsten Beziehungen für stationäre Fließprozesse gehört die in Abschnitt 2.3.4 hergeleitete Energiebilanzgleichung

$$q_{12} + w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right) \tag{6.1}$$

für einen Kontrollraum, der von einem Fluid stationär durchflossen wird. Wärme q_{12} und technische Arbeit $w_{\mathrm{t}12}$ werden mit den Änderungen der Zustandsgrößen des Fluids zwischen Eintrittsquerschnitt 1 und Austrittsquerschnitt 2 verknüpft. Alle in Gl.(6.1) auftretenden Größen sind an den Grenzen des Kontrollraums bestimmbar; die Zustandsänderung des Fluids und die Verluste infolge von Reibung und anderen irreversiblen Vorgängen im Inneren des Kontrollraums treten nicht explizit in Erscheinung. In den folgenden Abschnitten klären wir die Zusammenhänge zwischen dem Verlauf der Zustandsänderung, den Verlusten und der technischen Arbeit. Hierzu führen wir die Dissipationsenergie ein; sie hängt mit der Entropie zusammen, die in einem strömenden Fluid durch Reibung erzeugt wird.

6.1.1 Dissipationsenergie und technische Arbeit

Um allgemeine Aussagen über einen stationären Fließprozeß mit reibungsbehafteter Strömung zu erhalten, beschränken wir uns auf die in Abschnitt 1.3.4 erläuterte eindimensionale Betrachtungsweise. Wir bilden über jeden Querschnitt des kanalartigen Kontrollraums *Mittelwerte* der Zustandsgrößen und berücksichtigen deren Änderung nur in Strömungsrichtung des Fluids. Die genaue Vorschrift über die Art der Mittelwertbildung spielt für die folgenden Überlegungen keine Rolle, ist jedoch in einer genaueren Theorie der Strömungsmaschinen von Bedeutung, [6.1] bis [6.3]. Die eindimensionale Betrachtungsweise ermöglicht es, das Konzept der Phase auf strömende Fluide anzuwenden. In jedem Kanalquerschnitt wird das Fluid als dünne Phase aufgefaßt, deren intensive Zustandsgrößen die Querschnittsmittelwerte sind.

In Abschnitt 3.1.7 haben wir für einen kleinen Abschnitt eines kanalartigen Kontrollraums eine Entropiebilanzgleichung hergeleitet. Sie verknüpft die Änderung $\mathrm{d}s$ der über den Strömungsquerschnitt gemittelten spezifischen Entropie mit der (massebezogenen) Wärme $\mathrm{d}q$, die dem Fluid zugeführt oder entzogen wird, und mit der durch Reibung im Fluid erzeugten Entropie:

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}q}{T} + \mathrm{d}s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}} \,. \tag{6.2}$$

Hierin bedeutet T den Querschnittsmittelwert der Fluidtemperatur. Die durch den irreversiblen Wärmeübergang zwischen der Wandtemperatur und der Querschnittsmitteltemperatur T erzeugte Entropie ist im Term $\mathrm{d}q/T$ enthalten, vgl. Abschnitt 3.1.7. Multipliziert man Gl.(6.2) mit T, so erhält man

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}q + T\,\mathrm{d}s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}} \,.$$

Das Produkt $T\,\mathrm{d}s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}}$ wird als spezifische *Dissipationsenergie*

$$\mathrm{d}j := T\,\mathrm{d}s^{\mathrm{R}}_{\mathrm{irr}} \geq 0$$

bezeichnet. Sie ist die Summe der Gestaltänderungsarbeiten, die von den Reibungsspannungen bei der irreversiblen Verformung der Fluidelemente in dem kleinen Kanalabschnitt verrichtet werden. Die Dissipationsenergie wird daher auch als Reibungsarbeit bezeichnet. Man trifft auch die Bezeichnung Reibungswärme an; denn, wie die Gleichung

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}q + \mathrm{d}j \tag{6.3}$$

zeigt, wirkt die Dissipationsenergie $\mathrm{d}j$ ebenso auf die Entropieänderung $\mathrm{d}s$ wie eine von außen zugeführte Wärme. Nach ihrer Definitionsgleichung ist die Dissipationsenergie positiv; sie verschwindet nur für den Idealfall der reversiblen (reibungsfreien) Strömung.

Wir integrieren Gl.(6.3) zwischen dem Eintrittsquerschnitt 1 und dem Austrittsquerschnitt 2 des Kontrollraums und erhalten

$$\int_1^2 T\,\mathrm{d}s = q_{12} + j_{12}\,. \tag{6.4}$$

Im Integral bedeutet T die über die einzelnen Querschnitte gemittelte Temperatur des Fluids, die sich längs des Strömungswegs in ganz bestimmter, von der Prozeßführung abhängiger Weise ändert. Zur Berechnung der insgesamt übertragenen Wärme q_{12} und der im ganzen Kontrollraum dissipierten Energie

$$j_{12} = \int_1^2 T\,\mathrm{d}s_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{R}} \geq 0$$

muß der Verlauf der Zustandsänderung des Fluids zwischen Eintritts- und Austrittsquerschnitt bekannt sein. Gleichung (6.4) läßt sich im T, s-Diagramm des Fluids veranschaulichen. Die Fläche unter der Zustandslinie 12 bedeutet die Summe aus der (massebezogenen) Wärme q_{12} und der spezifischen Dissipationsenergie j_{12}, Abb. 6.1 a. Eine Trennung dieser Anteile ist jedoch ohne zusätzliche Informationen über den Prozeß nicht möglich. Abbildung 6.1 b zeigt die beiden Grenzfälle: Beim adiabaten Prozeß ist $q_{12} = 0$, und die Fläche unter der Zustandslinie bedeutet die Dissipationsenergie j_{12}; beim reversiblen Prozeß ist $j_{12} = 0$, die Fläche stellt die Wärme q_{12}^{rev} dar.

Wir nehmen nun an, daß die Querschnittsmittelwerte der Zustandsgrößen p, T, v, h und s der für eine fluide Phase geltenden Beziehung

$$\int_1^2 T\,\mathrm{d}s = h_2 - h_1 - \int_1^2 v\,\mathrm{d}p$$

genügen. Man erhält dann aus Gl.(6.4)

$$q_{12} + j_{12} = h_2 - h_1 - \int_1^2 v\,\mathrm{d}p\,. \tag{6.5}$$

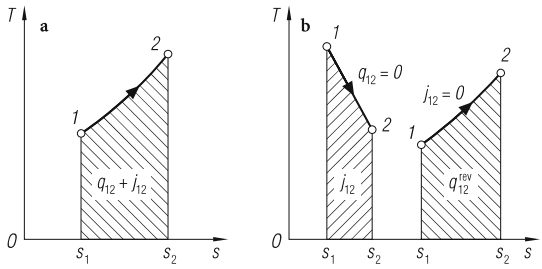


Abb. 6.1. a Die Summe $q_{12} + j_{12}$ aus Wärme und Dissipationsenergie als Fläche im T, s-Diagramm. **b** Bedeutung der Fläche unter der Zustandslinie beim adiabaten Prozeß (links) und beim reversiblen Prozeß (rechts)

Auch dieses Integral ist für die quasistatische Zustandsänderung des Fluids beim Durchströmen des Kontrollraums zu berechnen; für jeden Querschnitt muß der Mittelwert des spezifischen Volumens als Funktion des Drucks bekannt sein.

Wir subtrahieren Gl.(6.5) von der Energiebilanzgleichung (6.1) und erhalten

$$w_{\mathrm{t}12} = \int_1^2 \upsilon \, \mathrm{d}p + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right) + j_{12} \, . \tag{6.6}$$

Diese Beziehung verknüpft technische Arbeit und Dissipationsenergie mit den Querschnittsmittelwerten des spezifischen Volumens und des Drucks längs des Strömungswegs. Bemerkenswerterweise enthält Gl.(6.6) keine „kalorischen“ Größen, weder die Wärme q_{12} noch die Enthalpie des Fluids. Gleichung (6.6) verknüpft rein mechanische Größen mit Ausnahme der Dissipationsenergie $j_{12} \geqq 0$, in deren Auftreten der 2. Hauptsatz zum Ausdruck kommt.

Das vom Verlauf der Zustandsänderung abhängige Integral

$$y_{12} := \int_1^2 \upsilon \, \mathrm{d}p$$

ist wie $w_{\mathrm{t}12}$ und j_{12} eine Prozeßgröße. Es wird spezifische Strömungsarbeit [6.4] oder spezifische Druckänderungsarbeit [6.5] genannt. Diese Prozeßgröße läßt sich im p,υ-Diagramm als Fläche zwischen der p-Achse und der vom Eintrittszustand 1 zum Austrittszustand 2 führenden Zustandslinie des strömenden Fluids darstellen. Erfährt das Fluid beim Durchströmen des Kontrollraums eine Drucksteigerung ($\mathrm{d}p > 0$), so bedeutet die Fläche wegen

$$y_{12} = w_{\mathrm{t}12} - j_{12} - \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) - g\left(z_2 - z_1\right) \tag{6.7a}$$

die zugeführte technische Arbeit, vermindert um die Dissipationsenergie und die Änderungen von kinetischer und potentieller Energie, Abb. 6.2 a. Nimmt dagegen der Druck des Fluids ab ($\mathrm{d}p < 0$), so stellt die Fläche die Summe aus der abgegebenen technischen Arbeit, der Dissipationsenergie und den Änderungen von kinetischer und potentieller Energie dar, Abb. 6.2 b; denn es gilt

$$-y_{12} = \int_1^2 \upsilon \left(-\mathrm{d}p\right) = \left(-w_{\mathrm{t}12}\right) + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\left(z_2 - z_1\right) + j_{12} \, . \tag{6.7b}$$

Zur Berechnung der spezifischen Strömungsarbeit y_{12} muß man in der Regel die wirkliche, meist komplizierte Zustandsänderung $\upsilon = \upsilon(p)$ durch eine Näherungsfunktion ersetzen. Hierauf gehen wir in Abschnitt 6.1.2 ein. Die

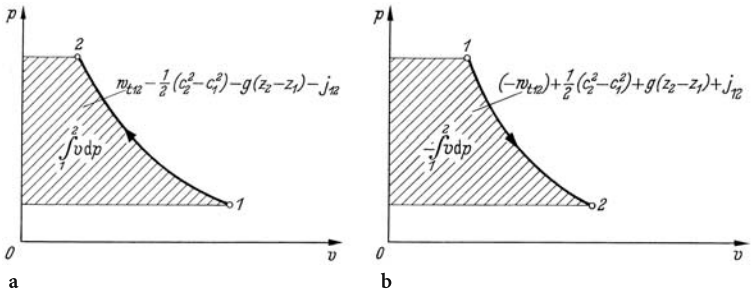


Abb. 6.2. Veranschaulichung von Gl.(6.7) im p, v-Diagramm. **a** Druckerhöhung; **b** Druckabnahme bei der Zustandsänderung

drei Prozeßgrößen eines stationären Fließprozesses, Wärme, Strömungsarbeit und Dissipationsenergie, hängen in einfacher Weise mit der Enthalpieänderung des Fluids zusammen. Nach Gl.(6.5) gilt für ihre Summe

$$q_{12} + y_{12} + j_{12} = h_2 - h_1 \ ,$$

eine Beziehung, in der kinetische und potentielle Energien nicht auftreten. Wärmezufuhr, Druckerhöhung und Reibung vergrößern die Enthalpie des Fluids.

Als Beispiel für die Anwendung von Gl.(6.7a) betrachten wir die Aufgabe, den Druck eines Fluids von p_1 auf $p_2 > p_1$ zu erhöhen. In diesem Fall ist die spezifische Strömungsarbeit $y_{12} > 0$. Das Fluid wird von einem Verdichter oder Kompressor beim Druck p_1 angesaugt und unter Zufuhr von technischer Arbeit auf den höheren Druck p_2 gebracht. Bei diesem Prozeß sind die Änderungen von kinetischer und potentieller Energie in der Regel zu vernachlässigen, so daß sich aus Gl.(6.7a)

$$w_{t12} = y_{12} + j_{12} = \int_1^2 v\,\mathrm{d}p + j_{12} \geq y_{12}$$

ergibt. Der Mindestaufwand an technischer Arbeit ist durch die Strömungsarbeit y_{12} gegeben. Der tatsächliche Arbeitsaufwand ist um die Dissipationsenergie größer.

Eine andere Möglichkeit der Druckerhöhung besteht dann, wenn das Fluid eine hohe Geschwindigkeit c_1 hat. Ohne Zufuhr von technischer Arbeit ($w_{t12} = 0$) erhält man eine positive Strömungsarbeit durch den Abbau der kinetischen Energie des Fluids. Hierfür folgt aus Gl.(6.7a) unter Vernachlässigung der potentiellen Energie

$$\frac{1}{2}\left(c_1^2 - c_2^2\right) = y_{12} + j_{12} = \int_1^2 v\,\mathrm{d}p + j_{12} \geq y_{12} \ .$$

Diese Druckerhöhung auf Kosten der kinetischen Energie läßt sich in einem Diffusor, einem besonders geformten Strömungskanal, verwirklichen. Die Druckerhöhung wird dadurch begrenzt, daß das Fluid im Diffusoraustritt eine Geschwindigkeit $c_2 \geq 0$ haben muß. Auch fällt die Strömungsarbeit y_{12} und damit die Drucksteigerung umso kleiner aus, je größer die Dissipationsenergie j_{12} ist.

Um den Einfluß der Reibung quantitativ zu kennzeichnen, verwendet man Wirkungsgrade. Bei ihrer Definition vergleicht man den wirklichen, irreversiblen Prozeß mit einem reversiblen Prozeß, der die gleiche Zustandsänderung $\upsilon = \upsilon(p)$ hat wie der irreversible. Der Vergleichsprozeß unterscheidet sich vom wirklichen Prozeß dadurch, daß keine Reibung auftritt: $j_{12} = 0$. Daher weichen die Prozeßgrößen $w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}}$ und q_{12}^{rev} von den entsprechenden Größen $w_{\mathrm{t}12}$ und q_{12} ab, und auch die Änderung $(1/2)(c_2^2 - c_1^2)_{\mathrm{rev}}$ der kinetischen Energie hat einen anderen Wert als beim wirklichen Prozeß. Man definiert für Kompressionsprozesse ($\mathrm{d}p > 0$, $y_{12} > 0$) den Wirkungsgrad

$$\eta_{\mathrm{ko}} := \frac{y_{12}}{y_{12} + j_{12}} = \frac{w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}} - \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right)_{\mathrm{rev}}}{w_{\mathrm{t}12} - \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right)} \tag{6.8a}$$

und für Expansionsprozesse ($\mathrm{d}p < 0$, $y_{12} < 0$)

$$\eta_{\mathrm{ex}} := \frac{y_{12} + j_{12}}{y_{12}} = \frac{w_{\mathrm{t}12} - \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right)}{w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}} - \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right)_{\mathrm{rev}}} = \frac{|w_{\mathrm{t}12}| + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right)}{|w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}}| + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right)_{\mathrm{rev}}} , \tag{6.8b}$$

wobei die Änderung der potentiellen Energie vernachlässigt wurde. Diese Größen werden als *statische* oder *hydraulische Wirkungsgrade* bezeichnet.

Man unterscheidet nun *Strömungsprozesse* mit $w_{\mathrm{t}12} = 0$ und *Arbeitsprozesse* mit $w_{\mathrm{t}12} \neq 0$. Bei den Strömungsprozessen sind keine Vorrichtungen vorhanden, um technische Arbeit zu- oder abzuführen. Die hydraulischen Wirkungsgrade vergleichen hier die Änderung der kinetischen Energie beim wirklichen Prozeß mit der Änderung beim reversiblen Vergleichsprozeß, der die gleiche Zustandsänderung $\upsilon = \upsilon(p)$ hat. Bei den Arbeitsprozessen kann man meistens die Änderung der kinetischen Energie vernachlässigen. Die Wirkungsgrade bedeuten dann das Verhältnis der technischen Arbeit beim wirklichen Prozeß zur technischen Arbeit des reversiblen Vergleichsprozesses mit gleicher Zustandsänderung.

In der Strömungsmechanik macht man gern von der Vereinfachung Gebrauch, das strömende Fluid als *inkompressibel* anzusehen, also mit $\upsilon = \mathrm{const}$ zu rechnen. Dies trifft auf Flüssigkeiten recht gut zu, vgl. Abschnitt 4.3.4, und ist selbst für Gase eine brauchbare Näherung, wenn die Druckunterschiede klein sind. Setzt man in Gl.(6.6) $\upsilon = \mathrm{const}$, so wird

$$w_{\mathrm{t}12} = \upsilon\,(p_2 - p_1) + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\,(z_2 - z_1) + j_{12} \,. \tag{6.9}$$

Betrachtet man außerdem Strömungsprozesse, so erhält man mit $w_{\mathrm{t}12} = 0$ und $\upsilon = 1/\varrho$

$$\left(p + \frac{\varrho}{2}\,c^2 + g\varrho\,z\right)_2 - \left(p + \frac{\varrho}{2}\,c^2 + g\varrho\,z\right)_1 = -\varrho\,j_{12} \,.$$

Diese Gleichung bzw. die nur für reibungsfreie Strömungen geltende Beziehung, bei der $j_{12} = 0$ ist, wird *Bernoullische Gleichung* genannt. Die in den Klammern stehende Summe bezeichnet man auch als *Gesamtdruck*, $p^{\text{ges}} := p + (\varrho/2)\, c^2 + g\varrho\, z$. Da $j_{12} \geq 0$ ist, sinkt der Gesamtdruck des inkompressiblen Fluids in Strömungsrichtung: $p_2^{\text{ges}} \leq p_1^{\text{ges}}$.

Aus Gl.(6.5) folgt mit $v = \text{const}$

$$q_{12} + j_{12} = h_2 - h_1 - v\,(p_2 - p_1) = u_2 - u_1 = u(T_2) - u(T_1)\ .$$

Wie in Abschnitt 4.3.4 gezeigt wurde, hängt die innere Energie eines inkompressiblen Fluids nur von der Temperatur ab. Erwärmt sich ein solches Fluid bei einem stationären Fließprozeß, so ist dies nur auf eine Wärmezufuhr oder auf Energiedissipation zurückzuführen. Bei einem adiabaten Prozeß ist allein die Reibung für die Erwärmung verantwortlich, dagegen nicht die Druckerhöhung wie bei einem kompressiblen Fluid, z.B. einem Gas. Da $j_{12} > 0$ ist, kann sich ein inkompressibles Fluid bei einem adiabaten Strömungsprozeß niemals abkühlen.

Beispiel 6.1. Ein Ventilator mit der Antriebsleistung $P_{12} = 1{,}60\,\text{kW}$ fördert Luft, Volumenstrom $\dot{V} = 1{,}25\,\text{m}^3/\text{s}$, aus einem großen Raum, in dem der Druck $p_1 = 99{,}0\,\text{kPa}$ und die Temperatur $t_1 = 25\,^\circ\text{C}$ herrschen, Abb. 6.3. Im Abluftkanal (Querschnittsfläche $A_2 = 0{,}175\,\text{m}^2$) hinter dem Ventilator ist der Druck um $\Delta p = 0{,}85\,\text{kPa}$ höher als p_1. Man bestimme die durch Reibung dissipierte Leistung und den statischen Wirkungsgrad η_{ko}.

Angesichts des geringen Druckunterschieds $\Delta p = p_2 - p_1 = 0{,}85\,\text{kPa}$ ist es zulässig, die Luft als inkompressibel anzusehen. Wir rechnen also mit der konstanten Dichte

$$\varrho = \frac{p_1}{R\,T_1} = \frac{99{,}0\,\text{kPa}}{0{,}2871\,\text{kJ/(kg K)}\,298{,}15\,\text{K}} = 1{,}157\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\ .$$

Damit erhalten wir für die spezifische technische Arbeit des Ventilators

$$w_{\text{t}12} = \frac{P_{12}}{\dot{m}} = \frac{P_{12}}{\dot{V}\varrho} = \frac{1{,}60\,\text{kW}}{1{,}25\,(\text{m}^3/\text{s})\,1{,}157\,(\text{kg/m}^3)} = 1106\,\frac{\text{J}}{\text{kg}}\ .$$

Für die spezifische Dissipationsenergie ergibt sich aus Gl.(6.9)

$$j_{12} = w_{\text{t}12} - \left[v\,(p_2 - p_1) + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + g\,(z_2 - z_1)\right]\ .$$

Der Eintrittsquerschnitt 1 des um den Ventilator gelegten Kontrollraums liege so weit im Raum vor dem Ventilator, daß $c_1 \approx 0$ gesetzt werden kann. Die Austrittsgeschwindigkeit ist

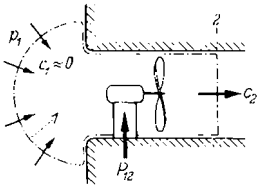


Abb. 6.3. Kontrollraum um einen Ventilator

$$c_2 = \dot{V}/A_2 = 1{,}25\,(\mathrm{m}^3/\mathrm{s})/0{,}175\,\mathrm{m}^2 = 7{,}14\,\mathrm{m/s}\ .$$

Die Änderung der potentiellen Energie ist gleich null, daher wird

$$j_{12} = w_{\mathrm{t}12} - \left(\frac{\Delta p}{\varrho} + \frac{1}{2}\,c_2^2\right) = 346\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\ .$$

Damit erhält man für die durch Reibung dissipierte Leistung $P_{\mathrm{diss}} = \dot{m}\,j_{12} = 500\,\mathrm{W}$. Ihr Anteil an der Antriebsleistung ist

$$P_{\mathrm{diss}}/P_{12} = j_{12}/w_{\mathrm{t}12} = 500\,\mathrm{W}/1600\,\mathrm{W} = 0{,}313\ .$$

Mit der spezifischen Strömungsarbeit $y_{12} = \Delta p/\varrho = 735\,\mathrm{J/kg}$ ergibt sich der statische Wirkungsgrad zu

$$\eta_{\mathrm{ko}} := \frac{y_{12}}{y_{12} + j_{12}} = \frac{735\,\mathrm{J/kg}}{1081\,\mathrm{J/kg}} = 0{,}680\ .$$

Da wir die kinetische Energie der austretenden Luft, $c_2^2/2 = (c_2^2)_{\mathrm{rev}}/2 = 25\,\mathrm{J/kg}$, nicht vernachlässigt haben, enthält der statische Wirkungsgrad entsprechend seiner Definition nach Gl.(6.8a) die kinetische Energie $c_2^2/2$. Er unterscheidet sich jedoch nur geringfügig vom Verhältnis

$$\frac{w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}}}{w_{\mathrm{t}12}} = \frac{y_{12} + c_2^2/2}{w_{\mathrm{t}12}} = \frac{735 + 25}{1106} = 0{,}687\ .$$

6.1.2 Polytropen. Polytrope Wirkungsgrade

Um die Strömungsarbeit y_{12} berechnen zu können, muß man die Zustandsänderung $v = v(p)$ des strömenden Fluids kennen. Sie hängt in meist komplizierter Weise von der Energieaufnahme oder Energieabgabe des Fluids sowie von der in der Strömung dissipierten Energie ab. In der Regel kennt man nur den Eintritts- und Austrittszustand des Fluids, und es liegt nahe, die wirkliche Zustandsänderung durch eine einfachere zu ersetzen. Hierfür wählt man eine *Polytrope*; sie ist nach A. Stodola [6.6] dadurch definiert, daß das *Polytropenverhältnis*

$$\nu := \frac{\mathrm{d}h}{v\,\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}y}$$

für alle Abschnitte der Zustandsänderung konstant ist. Es gilt also nicht nur

$$\nu = \frac{\mathrm{d}h}{v\,\mathrm{d}p} = 1 + \frac{T\,\mathrm{d}s}{v\,\mathrm{d}p} = 1 + \frac{\mathrm{d}q + \mathrm{d}j}{\mathrm{d}y}\ ,$$

sondern auch für den ganzen Prozeß

$$\nu = \frac{h_2 - h_1}{y_{12}} = 1 + \frac{q_{12} + j_{12}}{y_{12}} \tag{6.10}$$

und

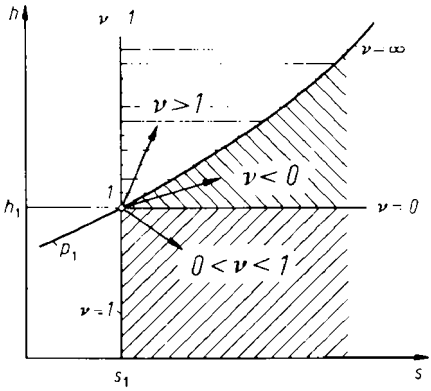


Abb. 6.4. Polytropenverhältnisse adiabater Expansions- und Kompressionsprozesse, die vom Zustand 1 (h_1, s_1, p_1) ausgehen

$$q_{12} + j_{12} = (\nu - 1)\, y_{12} = \int_1^2 T\,\mathrm{d}s\ . \tag{6.11}$$

Sonderfälle von Polytropen sind die Isentrope ($\nu = 1$), die Isenthalpe ($\nu = 0$) und die Isobare ($\nu \to \infty$). Die polytropen Zustandsänderungen adiabater Kompressionsprozesse ($q_{12} = 0$, $y_{12} > 0$) werden durch Polytropenverhältnisse $\nu \geqq 1$ gekennzeichnet; adiabate Expansionsprozesse ($y_{12} < 0$) haben Polytropenverhältnisse $\nu \leqq 1$, wobei auch negative Polytropenverhältnisse möglich sind, vgl. Abb. 6.4.

Für adiabate Prozesse ist die dissipierte Energie ein fester, durch das Polytropenverhältnis ν gegebener Teil der spezifischen Strömungsarbeit und der Enthalpieänderung, falls man eine polytrope Zustandsänderung annimmt. Aus den Gln.(6.10) und (6.11) folgt hierfür mit $q_{12} = 0$

$$j_{12} = (\nu - 1)\, y_{12} = \frac{\nu - 1}{\nu}\,(h_2 - h_1)\ .$$

Man erhält für die statischen Wirkungsgrade adiabater Expansionsprozesse

$$\eta_{\mathrm{ex}} = \frac{y_{12} + j_{12}}{y_{12}} = \frac{h_2 - h_1}{y_{12}} = \nu = \eta_{\nu\mathrm{ex}}$$

und analog für adiabate Kompressionsprozesse

$$\eta_{\mathrm{ko}} = \frac{y_{12}}{y_{12} + j_{12}} = \frac{y_{12}}{h_2 - h_1} = \frac{1}{\nu} = \eta_{\nu\mathrm{ko}}\ .$$

Diese Wirkungsgrade werden durch das Polytropenverhältnis bestimmt; man bezeichnet sie daher als *polytrope Wirkungsgrade* $\eta_{\nu\mathrm{ex}}$ und $\eta_{\nu\mathrm{ko}}$ adiabater Expansions- und Kompressionsprozesse.

Polytrope Zustandsänderungen nimmt man vorzugsweise bei Prozessen idealer Gase an, weil sich für dieses Modellfluid einfache Beziehungen ergeben. Wir untersuchen nun den Verlauf von Polytropen idealer Gase, also den

Zusammenhang zwischen Tund p für eine Zustandsänderung $\nu = \text{const}$. Wir setzen

$$\mathrm{d}h = c_p^0(T)\,\mathrm{d}T$$

und

$$\upsilon = RT/p$$

in die Definitionsgleichung

$$\mathrm{d}h = \nu\,\upsilon\,\mathrm{d}p$$

des Polytropenverhältnisses ν ein und erhalten den Zusammenhang

$$c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} = \nu\,\frac{R}{p}\,\mathrm{d}p\,,$$

dessen Integration bei $\nu = \text{const}$

$$\int_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} = \nu\,R\,\ln(p/p_0) \tag{6.12}$$

ergibt. Die linke Seite dieser Gleichung bedeutet nach Abschnitt 4.3.3 die Entropiedifferenz $s^0(T) - s^0(T_0)$ bei einem beliebigen Bezugsdruck p_0. Wir erhalten also

$$s^0(T) = s^0(T_0) + \nu\,R\,\ln(p/p_0) \tag{6.13}$$

als implizite Polytropengleichung eines idealen Gases. Sie kann mit Hilfe einer Tabelle der Entropiefunktion $s^0(T)$, z.B. Tabelle 10.11, ausgewertet werden.

Die Entropieänderung auf einer Polytrope ergibt sich aus

$$s = s_0 + \int_{T_0}^{T} c_\mathrm{p}^0(T)\,\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\,\ln(p/p_0)$$

mit Gl.(6.12) zu

$$s = s_0 + (\nu - 1)\,R\,\ln(p/p_0)\,. \tag{6.14}$$

Für die spezifische Strömungsarbeit erhält man

$$y_{12} = \frac{1}{\nu}\,(h_2 - h_1) = \frac{1}{\nu}\left[\bar{c}_\mathrm{p}^0(t_2)\cdot t_2 - \bar{c}_\mathrm{p}^0(t_1)\cdot t_1\right]\,.$$

Mit den vertafelten Werten der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\bar{c}_\mathrm{p}^0$ nach Tabelle 10.9 läßt sich y_{12} leicht berechnen. Ist die Endtemperatur t_2 der polytropen Zustandsänderung noch unbekannt und sind t_1 und das Druckverhältnis gegeben, so erhält man t_2 durch Anwenden von Gl.(6.13).

Bei der Herleitung der vorstehenden Beziehungen haben wir das Polytropenverhältnis ν als gegeben vorausgesetzt. Oft kennt man Anfangs- und Endzustand und möchte das Polytropenverhältnis der Polytrope bestimmen,

die diese beiden Zustände verbindet. Hierfür erhält man aus Gl.(6.13)

$$\nu = \frac{s^0(T_2) - s^0(T_1)}{R\,\ln(p_2/p_1)}\,.$$

Die für die Polytropen idealer Gase hergeleiteten Beziehungen vereinfachen sich erheblich, wenn man die spezifische Wärmekapazität c_p^0 als konstant annimmt. Aus Gl.(6.12) folgt

$$c_\mathrm{p}^0\,\ln(T/T_0) = \nu\,R\,\ln(p/p_0)$$

oder

$$T/T_0 = (p/p_0)^{\nu R/c_\mathrm{p}^0}$$

als Gleichung der Polytrope eines idealen Gases mit konstantem c_p^0. Man setzt nun

$$\nu\,\frac{R}{c_\mathrm{p}^0} = \nu\,\frac{\kappa-1}{\kappa} = \frac{n-1}{n}$$

mit $\kappa = c_\mathrm{p}^0/c_\mathrm{v}^0$ und definiert dadurch den *Polytropenexponenten*

$$n = \frac{\kappa}{\kappa - \nu\,(\kappa-1)}\,.$$

Wie man leicht zeigen kann, folgt aus

$$T/T_0 = (p/p_0)^{(n-1)/n} \tag{6.15}$$

die Polytropengleichung

$$p\,\upsilon^n = p_0\,\upsilon_0^n\,. \tag{6.16}$$

Durch diese Gleichung definierte G. Zeuner [6.7] eine Polytrope. Die beiden unterschiedlichen Polytropendefinitionen nach A. Stodola und G. Zeuner stimmen für das ideale Gas mit konstantem c_p^0 und nur für dieses Modellfluid überein.

Verwendet man Gl.(6.16) zur Berechnung der spezifischen Strömungsarbeit, so erhält man

$$y_{12} = \frac{n}{n-1}\,p_1\,\upsilon_1\left[(p_2/p_1)^{(n-1)/n} - 1\right] \tag{6.17}$$

oder

$$y_{12} = \frac{c_\mathrm{p}^0\,T_1}{\nu}\left[(p_2/p_1)^{\nu R/c_\mathrm{p}^0} - 1\right] \tag{6.18}$$

als Ausdruck für y_{12}, der das Polytropenverhältnis ν anstelle des Polytropenexponenten n enthält. Die Entropieänderung auf einer Polytrope ergibt sich aus Gl.(6.14), die unverändert bleibt.

Will man das Polytropenverhältnis ν aus den Daten zweier bekannter Zustände auf einer Polytrope bestimmen, so gilt für $c_{\mathrm{p}}^0 = \text{const}$ die einfache Beziehung

$$\nu = \frac{c_{\mathrm{p}}^0}{R} \frac{\ln(T_2/T_1)}{\ln(p_2/p_1)} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{\ln(T_2/T_1)}{\ln(p_2/p_1)} \; .$$

Den Polytropenexponenten n erhält man dann aus Gl.(6.15) zu

$$n = \frac{\ln(p_2/p_1)}{\ln(p_2/p_1) - \ln(T_2/T_1)} \; .$$

Für reale Fluide kann man den Verlauf einer Polytrope $\nu = \text{const}$ nicht explizit angeben, weil dies der komplizierte Aufbau der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung nicht zuläßt. Man kann jedoch die Strömungsarbeit y_{12} nach Gl.(6.17) berechnen, wenn man die Polytropendefinition (6.16) von G. Zeuner und nicht die nach A. Stodola benutzt. Den Polytropenexponenten n bestimmt man aus den Werten p_1, v_1 und p_2, v_2 des Anfangs- und Endzustands zu

$$n = -\frac{\ln(p_2/p_1)}{\ln(v_2/v_1)} \; ;$$

denn diese Beziehung folgt unabhängig vom Stoffmodell aus der Definitionsgleichung (6.16). Aus der für alle stationären Fließprozesse gültigen Gleichung

$$q_{12} + j_{12} + y_{12} = h_2 - h_1 \; ,$$

vgl. Abschnitt 6.1.1, läßt sich dann bei bekannter Enthalpieänderung und bekannter Wärme q_{12} die spezifische Dissipationsenergie j_{12} berechnen.

Beispiel 6.2. Der adiabate Verdichter einer Gasturbinenanlage saugt Luft vom Zustand $p_1 = 0{,}0996\,\mathrm{MPa}$, $t_1 = 20{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ an und verdichtet sie auf $p_2 = 1{,}605\,\mathrm{MPa}$. Der polytrope Wirkungsgrad der Kompression ist $\eta_{\nu\mathrm{ko}} = 1/\nu = 0{,}900$. Man bestimme die Luftaustrittstemperatur t_2, die spezifische technische Arbeit $w_{\mathrm{t}12}$ und die Dissipationsenergie j_{12}. Die Änderung der kinetischen Energie ist zu vernachlässigen.

Die Austrittstemperatur berechnen wir aus der Polytropengleichung (6.13),

$$s^0(t_2) = s^0(t_1) + \nu\, R\, \ln(p_2/p_1) \; .$$

Mit $s^0(t_1) = 6{,}8474\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ nach Tabelle 10.11 erhalten wir $s^0(t_2) = 7{,}7340\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ und durch inverse Interpolation in Tabelle 10.11 die Austrittstemperatur $t_2 = 421{,}8\,^\circ\mathrm{C}$. Für diese Temperatur bestimmen wir aus Tabelle 10.9 die mittlere spezifische Wärmekapazität der Luft zu $\bar{c}_{\mathrm{p}}(t_2) = 1{,}0307\,\mathrm{kJ/kg\,K}$, um die spezifische technische Arbeit

$$w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 = \bar{c}_{\mathrm{p}}^0(t_2) \cdot t_2 - \bar{c}_{\mathrm{p}}^0(t_1) \cdot t_1 = 414{,}7\,\mathrm{kJ/kg}$$

zu erhalten. Die Dissipationsenergie ergibt sich aus Gl.(6.11) mit $q_{12} = 0$ zu

$$j_{12} = \frac{\nu - 1}{\nu}\,(h_2 - h_1) = (1 - \eta_{\nu\mathrm{ko}})\,(h_2 - h_1) = 41{,}5\,\mathrm{kJ/kg} \; .$$

6.2 Strömungs- und Arbeitsprozesse

Stationäre Fließprozesse, deren technische Arbeit $w_{t12} = 0$ ist, haben wir als Strömungsprozesse bezeichnet. Sie laufen in kanalartigen Kontrollräumen ab, die keine Einrichtungen zur Zufuhr oder Entnahme technischer Arbeit enthalten, z.B. in Rohren, Düsen, Wärmeübertragern und anderen Apparaten. Wie in Abschnitt 6.1.1 lassen wir im folgenden die Änderung $g\,(z_2 - z_1)$ der potentiellen Energie in den Gleichungen fort.

Strömungsprozesse mit kompressiblen Medien, also Prozesse, bei denen erhebliche Dichteänderungen des Fluids auftreten, werden in der *Gasdynamik* behandelt. Die drei folgenden Abschnitte können auch als eine Einführung in die Gasdynamik dienen, wobei die grundlegenden thermodynamischen Zusammenhänge im Vordergrund stehen und wir uns auf die in den Abschnitten 1.3.4 und 6.1.1 erläuterte eindimensionale Behandlung der Strömung beschränken. Ausführliche Darstellungen der Gasdynamik geben K. Oswatitsch [6.8], D. Rist [6.9] und J. Zierep [6.10].

Stationäre Fließprozesse, bei denen ein Fluid technische Arbeit aufnimmt oder abgibt ($w_{t12} \neq 0$), bezeichnen wir als Arbeitsprozesse. Sie laufen in Maschinen, nämlich in Turbinen, Verdichtern und Pumpen ab. Wir beschränken uns darauf, die Maschinen als Ganzes zu untersuchen, und gehen nicht auf die Energieumwandlungen in den einzelnen Stufen ein. Diese für die Berechnung und Konstruktion der Maschinen wichtigen Einzelheiten findet man in der Literatur, z.B. in [6.2] bis [6.4].

6.2.1 Strömungsprozesse

Für Strömungsprozesse, die in kanalartigen Kontrollräumen ablaufen, erhalten wir aus Gl.(6.6) mit $w_{t12} = 0$ die Beziehung

$$\frac{1}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) + \int_1^2 \upsilon\,\mathrm{d}p + j_{12} = \frac{1}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) + y_{12} + j_{12} = 0\,. \tag{6.19}$$

Sie verknüpft die Änderung der kinetischen Energie des Fluids mit den Prozeßgrößen Strömungsarbeit y_{12} und Dissipationsenergie $j_{12} \geq 0$. Aus dieser Gleichung leiten wir nun den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Fluids und seiner Zustandsänderung her.

Hierzu betrachten wir zunächst den Idealfall der *reibungsfreien Strömung*, für den $j_{12} = 0$ gilt. Aus Gl.(6.19) folgt dann

$$\mathrm{d}(c^2/2) = c\;\mathrm{d}c = -\upsilon(p)\,\mathrm{d}p\,, \tag{6.20}$$

wobei $\upsilon = \upsilon(p)$ angibt, wie sich das über den jeweiligen Querschnitt gemittelte spezifische Volumen längs des Strömungsweges mit dem Druck ändert. Ist diese Funktion bekannt, so erhält man durch Integration der Differentialbeziehung (6.20) die Abhängigkeit der Geschwindigkeit c vom Druck p

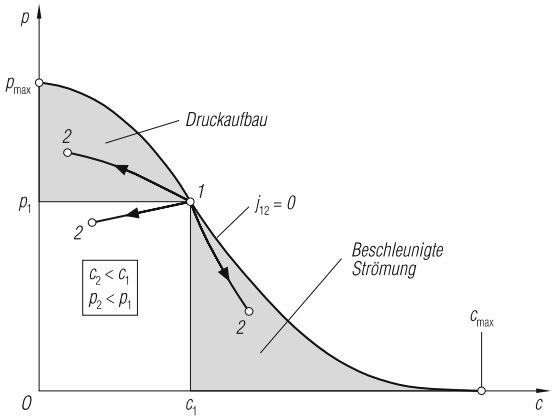


Abb. 6.5. p, c - Diagramm für Strömungsprozesse, die vom Zustand 1 aus möglich sind

bei reibungsfreier Strömung. Dieser Zusammenhang ist im p, c-Diagramm von Abb. 6.5 als Kurve dargestellt. Ausgehend vom Eintrittszustand 1 erreicht man durch Drucksenkung ($p < p_1$) höhere Geschwindigkeiten bis zum Höchstwert $c_{\max}$, der sich bei der reibungsfreien Expansion des Fluids ins Vakuum ($p \to 0$) ergeben würde. Will man dagegen den Druck des Fluids über den Eintrittsdruck p_1 hinaus erhöhen, so ist dies nur bei verzögerter Strömung möglich ($c < c_1$). Für $c \to 0$ baut sich der höchste Druck $p_{\max}$ auf, den das Fluid durch vollständigen Abbau seiner kinetischen Energie $c_1^2/2$ erreicht.

Die aus Gl.(6.20) berechenbare Zustandsänderung $p = p(c)$ der reibungsfreien Strömung trennt im p, c-Diagramm die vom Zustand 1 aus erreichbaren Zustände von denen, die nach dem 2. Hauptsatz nicht erreichbar sind. Nur Austrittszustände 2, die *unter* dieser Kurve liegen, lassen sich durch irreversible (reibungsbehaftete) Prozesse erreichen, denn nur in diesem Gebiet ist die Bedingung $j_{12} > 0$ erfüllt. Wir unterscheiden hier drei Bereiche:

1. Beschleunigte Strömung ($c_2 > c_1$) ist nur möglich, wenn der Druck in Strömungsrichtung sinkt, so daß in Gl.(6.19) $y_{12} < 0$ wird. Diese Expansionsprozesse finden in *Düsen* statt, worauf wir im nächsten Abschnitt eingehen.
2. Druckaufbau ($p_2 > p_1$) findet nur bei verzögerter Strömung ($c_2 < c_1$) statt. Die Abnahme der kinetischen Energie führt zu einer positiven Strömungsarbeit y_{12} in Gl.(6.19). Derartige Prozesse laufen in *Diffusoren* ab, vgl. Abschnitt 6.2.2.
3. Verzögerte Strömung mit Druckabfall ($c_2 < c_1$, $p_2 < p_1$). In diesem Bereich sind die Strömungswiderstände so groß, daß trotz einer Abnahme der kinetischen Energie kein Druckaufbau zustande kommt. Es ist $y_{12} < 0$, weil $j_{12} > \frac{1}{2}(c_1^2 - c_2^2)$ ist.

Die drei Bereiche werden durch zwei Zustandslinien getrennt, die Isobare $p = p_1$ und die Linie $c = c_1$. Bei isobarer Zustandsänderung nehmen die

Geschwindigkeit und damit die kinetische Energie ab, weil die Reibungswiderstände zu überwinden sind; denn wegen $y_{12} = 0$ gilt nach Gl.(6.19)

$$\frac{1}{2}\,(c_2^2 - c_1^2) = -j_{12} < 0\ .$$

Ist dagegen die Änderung der kinetischen Energie zu vernachlässigen, so muß der Druck in Strömungsrichtung sinken, weil nun nach Gl.(6.19)

$$y_{12} = \int_1^2 \upsilon\,\mathrm{d}p = -j_{12} < 0\ , \tag{6.21}$$

also $\mathrm{d}p < 0$ gilt. Strömungsprozesse mit vernachlässigbarer Änderung der kinetischen Energie laufen in vielen Apparaten ab, vor allem in den Wärmeübertragern, vgl. Abschnitt 6.3. Der in diesen Apparaten auftretende Druckabfall bewirkt keine nennenswerte Beschleunigung des Fluids, sondern dient zur Überwindung der Reibungswiderstände. Wie Gl.(6.21) zeigt, wird die Strömungsarbeit vollständig dissipiert.

Ein Sonderfall ist die *reibungsfreie* Strömung mit vernachlässigbar kleiner Änderung der kinetischen Energie. Mit $\mathrm{d}c = 0$ folgt aus Gl.(6.20) $\mathrm{d}p = 0$ oder $p = \text{const}$. *Reibungsfreie Strömung mit vernachlässigbar kleiner Änderung der kinetischen Energie führt zu einer isobaren Zustandsänderung des strömenden Fluids.* In Abb. 6.5 fallen alle Punkte dieser Zustandsänderung mit dem eingezeichneten Eintrittszustand 1 zusammen.

Der *Exergieverlust* eines reibungsbehafteten Strömungsprozesses hängt mit der Dissipationsenergie zusammen. Nach Abschnitt 6.1.1 ist die Dissipationsenergie der durch Reibung erzeugten Entropie proportional. Somit ergibt sich für den Exergieverlust durch Reibung

$$\mathrm{d}e_{\mathrm{v}}^{\mathrm{R}} = T_{\mathrm{u}}\,\mathrm{d}s_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{R}} = (T_{\mathrm{u}}/T)\,\mathrm{d}j\ .$$

Die Dissipation führt zu einem um so größeren Exergieverlust, je niedriger die Temperatur T des mit Reibung strömenden Fluids ist. Bei einem Strömungsprozeß mit vernachlässigbar kleiner Änderung der kinetischen Energie erhält man aus Gl.(6.21)

$$\mathrm{d}j = -\upsilon\,\mathrm{d}p$$

und daraus für den Exergieverlust

$$\mathrm{d}e_{\mathrm{v}}^{\mathrm{R}} = T_{\mathrm{u}}\left(-\frac{\upsilon}{T}\right)\,\mathrm{d}p = T_{\mathrm{u}}\,\frac{\upsilon}{T}\,(-\mathrm{d}p)\ .$$

Der mit dem Druckabfall $(-\mathrm{d}p)$ zusammenhängende Exergieverlust ist um so größer, je größer das spezifische Volumen des Fluids und je niedriger seine Temperatur ist. Bei gleichen Temperaturen verursacht ein gleichgroßer

Druckabfall bei einem strömenden Gas einen weitaus größeren Exergieverlust als bei einer strömenden Flüssigkeit.

Wir wenden nun den 1. Hauptsatz an, um die *Wärme* zu bestimmen, die dem Fluid bei einem stationären Strömungsprozeß zugeführt oder entzogen wird. Hierfür folgt aus Gl.(6.1) mit $w_{t12} = 0$

$$q_{12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) \ . \tag{6.22}$$

Man faßt häufig Enthalpie und kinetische Energie des Fluids zur (spezifischen) *Totalenthalpie*

$$h^+ := h + c^2/2$$

zusammen. Aus Gl.(6.22) erhält man dann

$$q_{12} = h_2^+ - h_1^+ \ .$$

Die bei einem Strömungsprozeß zu- oder abgeführte Wärme ist gleich der Änderung der Totalenthalpie des strömenden Fluids.

In der Technik treten häufig *adiabate Strömungsprozesse* auf. Durchströmte Rohre, Düsen, Diffusoren und Drosselorgane können meistens als adiabate Systeme angesehen werden. Die trotz Isolierung auftretenden Wärmeströme sind im allgemeinen vernachlässigbar klein. Mit $q_{12} = 0$ ergibt sich aus Gl.(6.22)

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) = 0 \tag{6.23}$$

oder

$$h_2^+ = h_2 + \frac{1}{2}c_2^2 = h_1 + \frac{1}{2}c_1^2 = h_1^+ \ .$$

Bei adiabaten Strömungsprozessen bleibt die Totalenthalpie h^+ konstant; die Zunahme der kinetischen Energie ist gleich der Abnahme der Enthalpie des Fluids. Für die Austrittsgeschwindigkeit c_2 erhält man aus Gl.(6.23)

$$c_2 = \sqrt{2\,(h_1 - h_2) + c_1^2} \ .$$

Diese Gleichungen gelten für reversible und irreversible Prozesse, also auch für Strömungen mit Reibung, denn sie drücken nur den Energieerhaltungssatz aus.

Einen anschaulichen Überblick über die adiabaten Strömungsprozesse, die von einem gegebenen Eintrittszustand 1 aus möglich sind, erhalten wir mit dem h, s-Diagramm von Abb. 6.6. Nach dem 2. Hauptsatz sind nur solche adiabaten Prozesse möglich, für die $s_2 \geq s_1$ gilt. Die Zustandsänderung des strömenden Fluids verläuft also rechts von der Senkrechten $s = s_1$. Da die Geschwindigkeit des austretenden Fluids $c_2 \geq 0$ sein muß, ergibt sich für

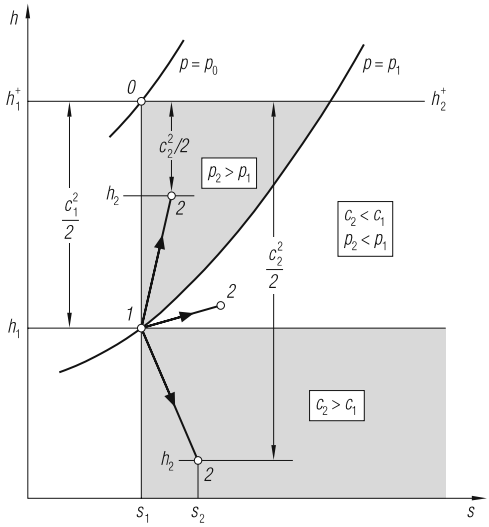


Abb. 6.6. h, s-Diagramm für adiabate Strömungsprozesse, die vom Zustand 1 aus möglich sind

seine spezifische Enthalpie die obere Grenze

$$h_2 \leq h_2^+ = h_1^+ = h_1 + c_1^2/2 \; .$$

Der Austrittszustand 2 kann nur unterhalb der Waagerechten $h = h_1^+$ liegen.

Auch im h, s-Diagramm finden wir die drei Bereiche unterschiedlicher Strömungsprozesse, die wir schon an Hand des p, c-Diagramms, Abb. 6.5, diskutiert haben:

1. Beschleunigte Strömung ($c_2 > c_1$) führt nach Gl.(6.23) zu einer Abnahme der Enthalpie. Im h, s-Diagramm, Abb. 6.6, liegen die Endzustände dieser in adiabaten Düsen anzutreffenden Strömungsprozesse zwischen der Isentrope $s = s_1$ und der Isenthalpe $h = h_1$.
2. Druckaufbau ($p_2 > p_1$) erhält man durch Abbau der kinetischen Energie, so daß die Enthalpie des Fluids nach Gl.(6.23) zunimmt. Die Austrittszustände dieser in adiabaten Diffusoren anzutreffenden Prozesse liegen im h, s-Diagramm oberhalb der Isobare $p = p_1$ und rechts der Isentrope $s = s_1$.
3. Verzögerte Strömung mit Druckabfall ($c_2 < c_1, p_2 < p_1$); hier nimmt zwar die Enthalpie zu, aber nicht der Druck, weil die Dissipationsenergie j_{12} größer als die Abnahme der kinetischen Energie ist. Die Endzustände dieser technisch nicht erwünschten Prozesse liegen zwischen der Isobare $p = p_1$ und der Isenthalpe $h = h_1$.

Man erreicht den höchsten Druck p_0, wenn ein mit der Geschwindigkeit c_1 einströmendes Fluid *adiabat und reversibel* auf die Geschwindigkeit $c_2 = c_0 = 0$ abgebremst wird. Diesen Zustand 0 in Abb. 6.6 bezeichnet man als *Stagnationszustand*, *Ruhezustand oder Totalzustand*. Er ist durch den Zu-

stand 1 mit den Zustandsgrößen h_1, s_1 und c_1 eindeutig bestimmt. Er hat die Entropie $s_0 = s_1$ und die Enthalpie

$$h_0 = h_1 + c_1^2/2 = h_1^+ \ ,$$

die als Stagnationsenthalpie oder Ruheenthalpie bezeichnet wird. Sie stimmt mit der Totalenthalpie h_1^+ des Zustands 1 überein, weswegen man Totalenthalpien auch als Stagnationsenthalpien bezeichnet. Durch h_0, s_0 und $c_0 = 0$ ist der Stagnationszustand eindeutig festgelegt. Die Stagnations-, Ruhe- oder Totaltemperatur T_0 und den Stagnations-, Ruhe- oder Totaldruck p_0 erhält man aus der Zustandsgleichung des betreffenden Fluids, nämlich aus den Bedingungen

$$h_0 = h(T_0, p_0) \quad \text{und} \quad s_0 = s(T_0, p_0) \ .$$

Die Zustandsgrößen des Stagnationszustands dienen bei gasdynamischen Untersuchungen häufig als Bezugsgrößen und zur Vereinfachung der Schreibweise von Gleichungen.

Als ein wichtiges Beispiel eines adiabaten Strömungsprozesses behandeln wir nun die *reibungsbehaftete Strömung in einem adiabaten Rohr mit konstantem Querschnitt.* In allen Querschnitten eines solchen Rohres sind die Massenstromdichte

$$\dot{m}/A = c/\upsilon = c\,\varrho = c_1\,\varrho_1$$

und die Totalenthalpie

$$h^+ = h + \frac{1}{2}\,c^2 = h_1 + \frac{1}{2}\,c_1^2 = h_1^+$$

konstant. Daraus folgt, daß alle Zustände des strömenden Fluids auf der sogenannten Fanno-Kurve[1]

$$h + \frac{\upsilon^2}{2}\left(\frac{c_1}{\upsilon_1}\right)^2 = h + \frac{\upsilon^2}{2}\left(\frac{\dot{m}}{A}\right)^2 = h_1^+$$

liegen. Nimmt man bei gegebenem h_1^+ einen Wert von υ an, so liefert diese Gleichung eine bestimmte Enthalpie h, zu der man über die Zustandsgleichung des Fluids auch die zugehörige Entropie s erhält. Damit läßt sich die Fanno-Kurve im h, s-Diagramm punktweise konstruieren, Abb. 6.7. Zu jedem (statischen) Anfangszustand (h_1,s_1) bzw. (h_1,υ_1) gehören mehrere Fanno-Kurven, die verschiedenen Werten der Anfangsgeschwindigkeit c_1 bzw. der Massenstromdichte $\dot{m}/A$ entsprechen.

Bei den in Abb. 6.7 gezeigten Fanno-Kurven nimmt die Geschwindigkeit des im Rohr strömenden Fluids zu, bis in den durch A gekennzeichneten Zuständen mit senkrechter Tangente die Schallgeschwindigkeit als maximal mögliche Geschwindigkeit erreicht wird. An dieser Stelle gilt nämlich

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - \upsilon\,\mathrm{d}p = 0$$

[1] Nach G. Fanno, der diese Kurven erstmals 1904 in seiner Diplomarbeit an der ETH Zürich angegeben hat.

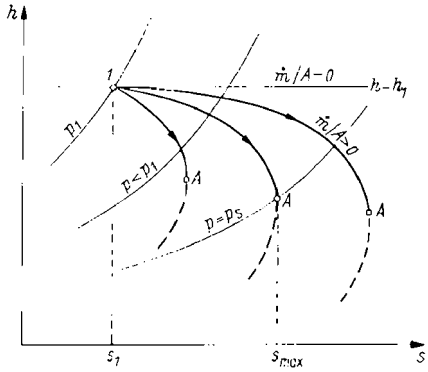


Abb. 6.7. Fanno-Kurven für verschiedene konstante Massenstromdichten $\dot{m}/A$ (Unterschallströmungen)

und außerdem

$$\mathrm{d}h + c\,\mathrm{d}c = 0\ ,$$

weil auf der Fanno-Kurve die Totalenthalpie konstant ist, sowie

$$\mathrm{d}\left(\frac{c}{\upsilon}\right) = \frac{\mathrm{d}c}{\upsilon} - \frac{c}{\upsilon^2}\,\mathrm{d}\upsilon = 0$$

als Kontinuitätsgleichung. Wir eliminieren aus diesen drei Gleichungen $\mathrm{d}h$ und $\mathrm{d}c$ und erhalten für die an der Stelle A auftretende Geschwindigkeit

$$c^2 = -\upsilon^2\,(\partial p/\partial \upsilon)_\mathrm{s} = (\partial p/\partial \varrho)_\mathrm{s} = a^2\ .$$

Hier wird also die Schallgeschwindigkeit erreicht. Eine weitere Geschwindigkeitssteigerung und eine damit verbundene Druckabnahme sind nicht möglich, denn es müßte dann die Entropie des adiabat strömenden Fluids abnehmen, was dem 2. Hauptsatz widerspricht. Als Schalldruck p_s bezeichnet man jenen Druck im Austrittsquerschnitt eines adiabaten Rohres, der gerade auf die Schallgeschwindigkeit als Austrittsgschwindigkeit führt. Sinkt der Druck im Raum außerhalb des Rohres unter den Schalldruck p_s, so ändert sich der Strömungszustand im Rohr nicht. Im Austrittsquerschnitt bleiben der Schalldruck und die Schallgeschwindigkeit unverändert erhalten, und das Fluid expandiert außerhalb des Rohres irreversibel unter Wirbelbildung auf den niedrigeren Druck.

Die Zustände vor und hinter einer *Drosselstelle*, vgl. Abschnitt 2.3.5, liegen ebenfalls auf einer Fanno-Kurve, wenn die Kanalquerschnitte gleich groß sind. Wie der Verlauf der Fanno-Kurven im h, s-Diagramm zeigt, bleibt nur für $\dot{m}/A = 0$ die Enthalpie konstant, Abb. 6.7. Die Beziehung $h_2 = h_1$ gilt also nur näherungsweise, doch hinreichend genau, solange die Massenstromdichte nicht sehr groß ist.

Strömt das Fluid mit Überschallgeschwindigkeit $c_1 > a$ in das adiabate Rohr, so liegt der Eintrittszustand 1 auf dem unteren Ast der Fanno-Kurve im h, s-Diagramm, Abb. 6.8. Längs des Rohrs nimmt nun die Geschwindigkeit ab, während sich Enthalpie und Druck vergrößern. Im Punkt A, wo die Fanno-Kurve eine senkrechte Tangente hat, erreicht das Fluid die Schallgeschwindigkeit und den Schalldruck $p_\mathrm{s} > p_1$. Höhere Austrittsdrücke $p_2 > p_\mathrm{s}$ und damit Geschwindigkeiten unterhalb der Schallgeschwindigkeit werden durch einen geraden Verdichtungsstoß

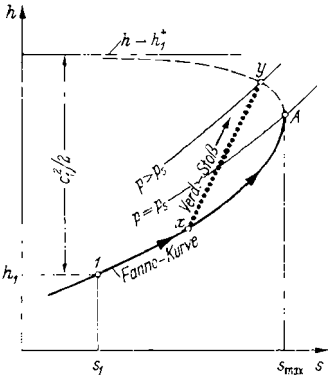


Abb. 6.8. Fanno-Kurve für Überschallströmung im adiabaten Rohr konstanten Querschnitts mit Verdichtungsstoß

erreicht, der im Rohr auftritt. Dabei „springt“ der Zustand des Fluids vom unteren Teil der Fanno-Kurve unter Entropiezunahme zum oberen Teil, wodurch sich Enthalpie und Druck unstetig erhöhen und die Geschwindigkeit vom Überschallbereich in den Unterschallbereich abfällt, vgl. hierzu z.B. [6.11].

6.2.2 Adiabate Düsen und Diffusoren

Eine Düse ist ein geeignet geformter Strömungskanal, in dem ein Fluid beschleunigt werden soll. Nach Gl.(6.19) muß dabei der Druck in Strömungsrichtung sinken. Das Fluid strömt durch die Düse als Folge der treibenden Druckdifferenz $p_1 - p_2$ zwischen Eintritts- und Austrittsquerschnitt. Ein Diffusor ist ein Strömungskanal, in dem ein sehr schnell strömendes Fluid so verzögert werden soll, daß sein Druck in Strömungsrichtung zunimmt, $p_2 > p_1$. Düsen und Diffusoren werden in der Regel als adiabate Systeme behandelt. Die Energie, die als Wärme über die Mantelfläche des Strömungskanals an die Umgebung übergeht, ist gegenüber der Änderung der kinetischen Energie oder der Enthalpie des Fluids so klein, daß $q_{12} = 0$ gesetzt werden kann.

Wir betrachten nun verschiedene adiabate Strömungsprozesse, die zwischen den gegebenen Druckgrenzen p_1 und p_2 verlaufen, Abb. 6.9 und 6.10. In der adiabaten Düse expandiert das Fluid vom Eintrittszustand 1 (p_1, h_1, s_1, c_1) auf den *niedrigeren* Druck p_2. Im adiabaten Diffusor gelangt das Fluid vom Eintrittszustand 1 aus auf den *höheren* Druck p_2. In beiden Fällen hat das Fluid nach dem 2. Hauptsatz im Austrittszustand eine Entropie $s_2 \geq s_1$. Da die Totalenthalpie konstant bleibt, gilt

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) = 0\,;$$

in der Düse nimmt die kinetische Energie auf Kosten der Enthalpie zu, im Diffusor wächst die Enthalpie (und damit der Druck) unter Abbau der kinetischen Energie.

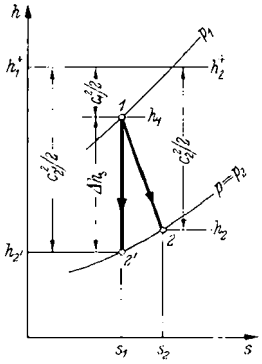


Abb. 6.9. Adiabate Düsenströmung mit gegebenen Drücken p_1 und $p_2 < p_1$

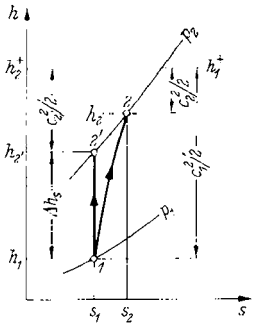


Abb. 6.10. Adiabate Diffusorströmung mit gegebenen Drücken p_1 und $p_2 > p_1$

Unter den adiabaten Prozessen, die das Fluid von einem gegebenen Eintrittszustand 1 aus auf den gleichen Austrittsdruck p_2 führen, ist der reversible (reibungsfreie) Prozeß $12'$ ausgezeichnet. Bei diesem Prozeß gilt für die Änderung der kinetischen Energie des Fluids

$$\frac{1}{2}\left(c_{2'}^2 - c_1^2\right) = h_1 - h_{2'} = -\Delta h_\mathrm{s}\ ,$$

wobei

$$\Delta h_\mathrm{s} := h(p_2, s_1) - h(p_1, s_1) = \int_1^{2'} \upsilon(p, s_1)\,\mathrm{d}p$$

die isentrope Enthalpiedifferenz bedeutet, deren Berechnung in den Abschnitten 4.3.3 und 4.4.3 erläutert wurde. Für die isentrope Expansion in der Düse ist $p_2 < p_1$ und $\Delta h_\mathrm{s} < 0$; die Enthalpieabnahme $h_1 - h_2$ bei der irreversiblen Expansion ist kleiner als $-\Delta h_\mathrm{s} = h_1 - h_{2'}$. Daher erreicht das Fluid bei der reversiblen Expansion die größte Zunahme seiner kinetischen Energie und die höchste Austrittsgeschwindigkeit $c_{2'} > c_2$. Bei der isentropen Druckerhöhung im Diffusor ist $\Delta h_\mathrm{s} > 0$, und diese Enthalpieerhöhung ist kleiner als die Enthalpieänderung $h_2 - h_1$ bei der irreversiblen Durchströmung des Diffusors. Für eine gegebene Drucksteigerung $p_2 - p_1$ ist daher die Abnahme der kinetischen Energie des Fluids am kleinsten beim reibungsfreien (reversiblen) Prozeß.

Die energetische Auszeichnung des reversiblen adiabaten Prozesses mit der isentropen Zustandsänderung $12'$ legt es nahe, den wirklichen adiabaten Prozeß 12 durch Vergleich mit dem reversiblen Prozeß 12' zu bewerten, der vom selben Eintrittszustand 1 aus isentrop auf den gleichen Austrittsdruck p_2 führt. Hierzu definiert man isentrope Wirkungsgrade, nämlich den *isentropen*

Strömungs- oder *Düsenwirkungsgrad*

$$\eta_{\mathrm{sS}} := \frac{h_1 - h_2}{-\Delta h_{\mathrm{s}}} = \frac{\left(c_2^2 - c_1^2\right)/2}{h_1 - h_{2'}} = \frac{\left(c_2^2 - c_1^2\right)/2}{(c_{2'}^2 - c_1^2)/2}$$

und den *isentropen Diffusorwirkungsgrad*

$$\eta_{\mathrm{sD}} := \frac{\Delta h_{\mathrm{s}}}{h_2 - h_1} = \frac{h_{2'} - h_1}{(c_1^2 - c_2^2)/2} = \frac{\left(c_1^2 - c_{2'}^2\right)/2}{(c_1^2 - c_2^2)/2} \ .$$

Gut entworfene Düsen erreichen isentrope Wirkungsgrade $\eta_{\mathrm{sS}} > 0{,}95$, während die isentropen Diffusorwirkungsgrade erheblich niedriger liegen. Neben η_{sD} gibt es weitere sinnvolle Definitionen eines Wirkungsgrades für verzögerte Strömungen. W. Traupel [6.12] hat sie zusammengestellt und verglichen.

Beispiel 6.3. Ein Flugzeug fliegt in 10 km Höhe mit der Mach-Zahl $Ma = 0{,}825$. Luft strömt mit $t_1 = -50{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ und $p_1 = 26{,}5\,\mathrm{kPa}$ in den adiabaten Diffusor seines Strahltriebwerks. Man berechne die Temperatur t_2 und den Druck p_2 der Luft beim Austritt aus dem Diffusor unter der Annahme, daß die Austrittsgeschwindigkeit sehr klein ist ($c_2 \approx 0$) und der isentrope Diffusorwirkungsgrad den Wert $\eta_{\mathrm{sD}} = 0{,}785$ hat. Man vergleiche t_2 und p_2 mit der Stagnationstemperatur t_0 und dem Stagnationsdruck p_0 der eintretenden Luft. Diese kann als ideales Gas mit konstantem $\kappa = 1{,}400$ behandelt werden.

Die Eintrittsgeschwindigkeit c_1 der Luft in den Diffusor ist gleich der Fluggeschwindigkeit, so daß $c_1 = a_1 Ma$ gilt, wobei a_1 die Schallgeschwindigkeit der eintretenden Luft bezeichnet. Aus dem 1. Hauptsatz ergibt sich für die Enthalpiezunahme der Luft

$$h_2 - h_1 = c_{\mathrm{p}}^0\,(T_2 - T_1) = \frac{1}{2}\left(c_1^2 - c_2^2\right) = \frac{1}{2}\,c_1^2 = \frac{1}{2}\,a_1^2\,Ma^2 = \frac{1}{2}\,\kappa\,R\,T_1\,Ma^2 \ ,$$

woraus wir für die Austrittstemperatur

$$T_2 = T_1 + \frac{c_1^2}{2\,c_{\mathrm{p}}^0} = T_1\left(1 + \frac{\kappa\,R}{2\,c_{\mathrm{p}}^0}\,Ma^2\right) = T_1\left(1 + \frac{\kappa - 1}{2}\,Ma^2\right) = 253{,}5\,\mathrm{K}$$

oder $t_2 = -19{,}6\,^\circ\mathrm{C}$ erhalten.

Um den Austrittsdruck zu bestimmen, gehen wir von der Definitionsgleichung des isentropen Düsenwirkungsgrads aus:

$$\eta_{\mathrm{sD}} = \frac{\Delta h_{\mathrm{s}}}{h_2 - h_1} = \frac{\Delta h_{\mathrm{s}}}{c_1^2/2} = \frac{\frac{\kappa}{\kappa-1}\,R\,T_1\left[(p_2/p_1)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1\right]}{\kappa\,R\,T_1\,Ma^2/2} \ .$$

Hierin haben wir die isentrope Enthalpiedifferenz Δh_{s}, die den gesuchten Druck p_2 enthält, nach Gl.(4.32) von Abschnitt 4.3.3 eingesetzt. Auflösen nach dem Druckverhältnis ergibt

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(1 + \eta_{\mathrm{sD}}\,\frac{\kappa - 1}{2}\,Ma^2\right)^{\kappa/(\kappa-1)} = 1{,}4267 \ , \tag{6.24}$$

also $p_2 = 37{,}8\,\mathrm{kPa}$.

Die Austrittstemperatur t_2 stimmt mit der Stagnationstemperatur t_0 überein, weil $c_2 = 0$ gesetzt wurde. Der Stagnationsdruck p_0 ist jedoch größer als p_2; denn er ergibt sich als Enddruck eines *reversiblen* adiabaten Aufstaus auf $c_2 = 0$ und nicht als Ergebnis des irreversiblen Prozesses im adiabaten Diffusor. Man erhält p_0 entweder aus der Isentropengleichung

$$p_0/p_1 = (T_0/T_1)^{\kappa/(\kappa-1)} = (T_2/T_1)^{\kappa/(\kappa-1)}$$

oder aus Gl.(6.24) mit $\eta_{\mathrm{sD}} = 1$ zu $p_0 = 41{,}4\,\mathrm{kPa}$. Der Stagnationsdruck p_0 ist der Austrittsdruck, der in einem adiabaten Diffusor durch Abbau der kinetischen Energie $c_1^2/2$ *bestenfalls* erreicht werden kann. Man kann daher die wirklich erreichte Drucksteigerung $p_2 - p_1$ mit der größtmöglichen, nämlich mit $p_0 - p_1$ vergleichen und das Verhältnis

$$\eta_{\mathrm{P}} := \frac{p_2 - p_1}{p_0 - p_1} = \frac{37{,}8 - 26{,}5}{41{,}4 - 26{,}5} = 0{,}757$$

als einen Gütegrad des Druckaufbaus im Diffusor bilden.

6.2.3 Querschnittsflächen adiabater Düsen und Diffusoren

Nachdem wir im letzten Abschnitt den Energieumsatz bei der Strömung in Düsen und Diffusoren behandelt haben, untersuchen wir nun, welche Querschnittsflächen diese Kanäle haben müssen, damit sie für gegebene Drücke am Ein- und Austritt einen bestimmten Massenstrom $\dot{m}$ des Fluids hindurchlassen. Massenstrom $\dot{m}$ und Querschnittsfläche A sind durch die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{m} = c\,\varrho\,A$$

verknüpft, die auf jeden Querschnitt anzuwenden ist. Da $\dot{m}$ konstant ist, wird die Querschnittsfläche A um so größer, je kleiner die Massenstromdichte $c\,\varrho$ ist. Durch Differenzieren der Kontinuitätsgleichung erhält man

$$\frac{\mathrm{d}A}{A} = -\frac{\mathrm{d}(c\,\varrho)}{c\,\varrho} = -\frac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho} - \frac{c\,\mathrm{d}c}{c^2}\,.$$

Danach hat die Querschnittsfläche in jenem Querschnitt ein Minimum, in dem die Massenstromdichte $c\,\varrho$ ein Maximum erreicht. Die Zustandsgrößen in diesem engsten Querschnitt heben wir durch einen Stern hervor.

Die Massenstromdichte ergibt sich aus der Zustandsänderung des Fluids. Hier gehen wir vom Grenzfall der reibungsfreien Strömung aus und setzen die Zustandsänderung als *isentrop* voraus. Nach Gl.(6.20) ist $c\,\mathrm{d}c = -v\,\mathrm{d}p$, so daß wir

$$\frac{\mathrm{d}A}{A} = -\frac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho} + \frac{v\,\mathrm{d}p}{c^2}$$

erhalten. Die Dichteänderung $\mathrm{d}\varrho$ auf der Isentrope ist über die Schallgeschwindigkeit a mit der Druckänderung $\mathrm{d}p$ verknüpft:

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho}\right)_{\mathrm{s}} \mathrm{d}\varrho = a^2\,\mathrm{d}\varrho\,.$$

Damit ergibt sich für die Querschnittsfläche

$$\frac{\mathrm{d}A}{A} = \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2}\right) v \, \mathrm{d}p \, . \tag{6.25}$$

Bei der isentropen *Düsenströmung* sinkt der Druck in Strömungsrichtung, $\mathrm{d}p < 0$. Solange $c < a$ ist (Unterschallströmung), muß nach Gl.(6.25) $\mathrm{d}A < 0$ sein, der Querschnitt der Düse verengt sich. Wir erhalten die *konvergente* oder *nicht erweiterte Düse*, vgl. Abb. 6.11. Will man Überschallgeschwindigkeiten ($c > a$) erreichen, so muß sich der Düsenquerschnitt wieder erweitern ($\mathrm{d}A > 0$). Eine Düse mit zuerst abnehmendem und danach wieder zunehmendem Querschnitt wurde zuerst von E. Körting (1878) für Dampfstrahlapparate und von P. de Laval[2] (1883) für Dampfturbinen verwendet; sie wird als *Laval-Düse* bezeichnet. In ihr kann eine Unterschallströmung auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt werden. In einer nicht erweiterten (konvergenten) Düse läßt sich keine höhere Geschwindigkeit als die Schallgeschwindigkeit erreichen. Sie tritt nach Gl.(6.25) bei reibungsfreier (isentroper) Expansion im engsten Querschnitt ($\mathrm{d}A = 0$) auf: $c^* = a$.

Bei der isentropen *Diffusorströmung* steigt der Druck mit abnehmender Geschwindigkeit. Tritt das Fluid mit Unterschallgeschwindigkeit $c < a$ in den Diffusor ein, so muß die Querschnittsfläche nach Gl.(6.25) in Strömungsrichtung zunehmen, Abb. 6.12. Dagegen muß sich der Diffusorquerschnitt bei einem Einströmen mit Überschallgeschwindigkeit verengen, bis die

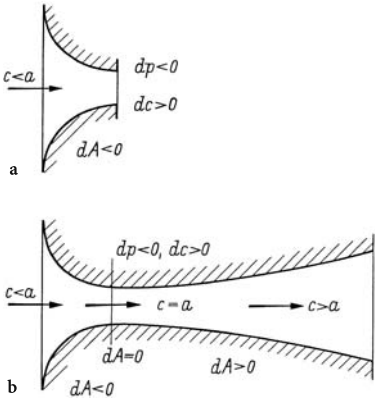


Abb. 6.11. a Konvergente (nicht erweiterte) Düse für Unterschallgeschwindigkeit; **b** erweiterte (Laval-)Düse für die Beschleunigung der Strömung auf Überschallgeschwindigkeit

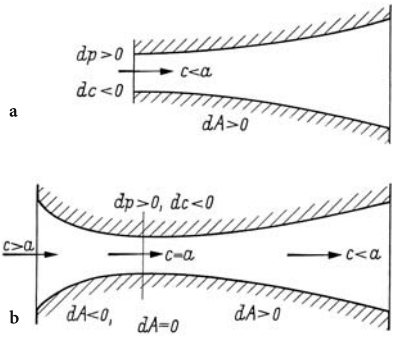


Abb. 6.12. a Diffusor für Eintrittsgeschwindigkeiten unterhalb der Schallgeschwindigkeit; **b** Diffusor für Eintrittsgeschwindigkeiten über der Schallgeschwindigkeit

[2] Carl Gustav Patrik de Laval (1845–1913), schwedischer Ingenieur, wurde bekannt als Erfinder der Milchzentrifuge und der nach ihm benannten Laval-Turbine.

Schallgeschwindigkeit im engsten Querschnitt erreicht wird. Der weitere Aufstau des Fluids erfordert eine Querschnittserweiterung. Ein Diffusor, den das Strömungsmedium mit Überschallgeschwindigkeit betritt und den es mit Unterschallgeschwindigkeit verläßt, ist also die Umkehrung einer (erweiterten) Laval-Düse.

Bei bekannter Isentropengleichung kann man zu jedem Druck die Dichte und die Geschwindigkeit des Fluids berechnen und daraus für einen gegebenen Massenstrom auch die Querschnittsfläche als Funktion des Druckes festlegen. Den Verlauf dieser Größen zeigt Abb. 6.13. Der Druck ist hierbei von rechts ($p = 0$) nach links ansteigend angenommen worden. Als größtmöglicher Druck tritt der Stagnationsdruck p_0 auf, bei dem $c = 0$ wird, was $A \to \infty$ verlangt. Der Druck p^* im engsten Querschnitt wird als Laval-Druck bezeichnet. Bei einer Düse (Expansionsströmung) werden die in Abb. 6.13 dargestellten Zustände von links nach rechts, bei einem Diffusor (Kompressionsströmung) werden dieselben Zustände von rechts nach links durchlaufen, falls reibungsfreie Strömung vorliegt. Über die Baulänge einer Düse oder eines Diffusors, etwa über den Abstand des engsten Querschnitts vom Eintrittsquerschnitt, kann die Thermodynamik keine Aussagen machen. Dies ist Aufgabe der Strömungsmechanik.

Bei reibungsbehafteter, also nicht isentroper Düsen- oder Diffusorströmung tritt das Maximum $c^* \varrho^*$ der Massenstromdichte $c\,\varrho$ im engsten Querschnitt auf; es fällt aber nicht mit dem Auftreten der Schallgeschwindigkeit zusammen. In einer Laval-Düse erreicht das Fluid unter dem Einfluß der Reibung im engsten Querschnitt eine Geschwindigkeit $c^* < a$. Die Schallgeschwindigkeit tritt erst dahinter in einem Querschnitt des erweiterten Teils auf. In einer nicht erweiterten Düse bleibt die Austrittsgeschwindigkeit unter der Schallgeschwindigkeit. Man kann die Zustandsänderung bei reibungsbehafteter Strömung durch eine Polytrope annähern, was wir im folgenden Beispiel zeigen.

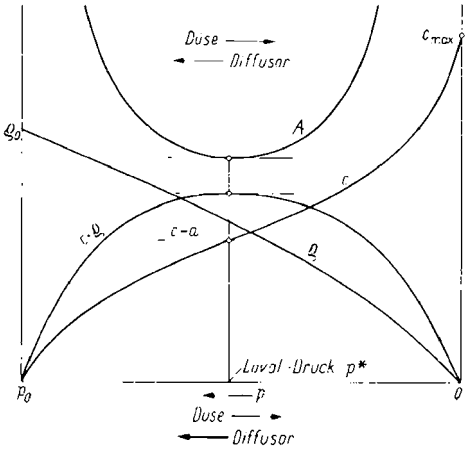


Abb. 6.13. Geschwindigkeit c, Dichte ϱ, Massenstromdichte $c\,\varrho$ und Querschnittsfläche A als Funktion des Drucks bei isentroper Strömung

Wir verzichten auf die Erörterung der Frage, welche Strömungszustände sich in einer Laval-Düse einstellen, wenn der Druck im Austrittsquerschnitt von dem Austrittsdruck abweicht, für den die Düse entworfen wurde. Dies haben wir in früheren Auflagen dieses Buches behandelt.

Beispiel 6.4. In einer Versuchsanlage strömt Argon ($R = 208{,}1\,\mathrm{J/kg\,K}$ aus einem großen Behälter durch eine adiabate Düse. Im Behälter herrscht der Stagnationszustand $p_0 = 850\,\mathrm{kPa}$, $T_0 = 525\,\mathrm{K}$; am Düsenaustritt erreicht das Argon den Druck $p_2 = 110\,\mathrm{kPa}$. Um die Reibung zu berücksichtigen, wird die Zustandsänderung des Argons durch eine Polytrope mit dem Exponenten $n = 1{,}600$ approximiert. Man bestimme die Zustandsgrößen im engsten Querschnitt und im Austrittsquerschnitt sowie die Flächen dieser Querschnitte für den Massenstrom $\dot{m} = 0{,}376\,\mathrm{kg/s}$. Bei welcher Temperatur und welchem Druck erreicht das Argon die Schallgeschwindigkeit?

Wir behandeln Argon als ideales Gas. Da es einatomig ist, hat es die konstante spezifische Wärmekapazität $c_\mathrm{p}^0 = R\,\kappa/(\kappa - 1) = (5/2)R$. Bei polytroper Zustandsänderung ergeben sich Temperatur und Dichte in jedem Querschnitt zu

$$T = T_0\,(p/p_0)^{(n-1)/n} \tag{6.26}$$

bzw.

$$\varrho = \varrho_0\,(p/p_0)^{1/n} = \frac{p_0}{R\,T_0}\,(p/p_0)^{1/n}\ .$$

Die Geschwindigkeit erhalten wir nach dem 1. Hauptsatz zu

$$c = \sqrt{2\,(h_0 - h)} = \sqrt{2\,c_\mathrm{p}^0\,T_0}\,(1 - T/T_0)^{1/2}\ .$$

Mit Gl.(6.26) ergibt dies

$$c = \sqrt{2\,c_\mathrm{p}^0\,T_0}\left[1 - (p/p_0)^{(n-1)/n}\right]^{1/2}\ .$$

Diese Gleichungen erlauben es, für jeden Druck p die zusammengehörigen Werte von T, ϱ und c zu berechnen. Unabhängig vom Polytropenexponenten n ergibt sich für die (hypothetische) Expansion ins Vakuum ($p \to 0$) die Maximalgeschwindigkeit

$$c_\mathrm{max} = \sqrt{2\,c_\mathrm{p}^0\,T_0} = \sqrt{\frac{2\,\kappa}{\kappa - 1}\,R\,T_0} = 739{,}1\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\ .$$

Sie hängt nur von der Stagnationstemperatur T_0 ab.

Um den im *engsten Querschnitt* auftretenden Laval-Druck p^* zu bestimmen, suchen wir jenes Druckverhältnis p^*/p_0, bei dem das Maximum der Massenstromdichte $c\,\varrho$ auftritt. Hierzu setzen wir die Ableitung von

$$c\,\varrho = c_\mathrm{max}\,\varrho_0\left[(p/p_0)^{2/n} - (p/p_0)^{(n+1)/n}\right]^{1/2}$$

nach (p/p_0) gleich null und berechnen aus dieser Bedingung

$$\frac{p^*}{p_0} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{n/(n-1)} = 0{,}4968\ ,$$

also $p^* = 422{,}25\,\mathrm{kPa}$ und nach Gl.(6.26) $T^* = 403{,}8\,\mathrm{K}$. Für die Geschwindigkeit ergibt sich

$$c^* = c_{\max}\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^{1/2} = 355{,}1\,\mathrm{m/s}\,.$$

Damit wird der Maximalwert der Massenstromdichte $c^*\varrho^* = 355{,}1\,(\mathrm{m/s})\cdot 5{,}0240\,(\mathrm{kg/m^3}) = 1784\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$, und wir erhalten für die Fläche des engsten Düsenquerschnitts $A^* = \dot{m}/(c^*\varrho^*) = 210{,}8\,\mathrm{mm^2}$, was bei einem kreisförmigen Querschnitt dem Durchmesser $d^* = 16{,}4\,\mathrm{mm}$ entspricht.

Für den *Austrittsquerschnitt* erhalten wir mit $p = p_2 = 110\,\mathrm{kPa}$ die folgenden Werte: $T_2 = 243{,}9\,\mathrm{K}$, $\varrho_2 = 2{,}1676\,\mathrm{kg/m^3}$ und $c_2 = 540{,}9\,\mathrm{m/s}$. Daraus ergeben sich die Massenstromdichte $c_2\varrho_2 = 1172\,\mathrm{kg/(m^2\,s)}$ und die Querschnittsfläche $A_2 = 320{,}7\,\mathrm{mm^2}$, entsprechend einem Durchmesser $d_2 = 20{,}2\,\mathrm{mm}$. Das Erweiterungsverhältnis der Laval-Düse beträgt $A_2/A^* = 1{,}521$.

Das strömende Argon erreicht seine örtliche Schallgeschwindigkeit in einem Querschnitt des erweiterten Teils der Düse. Die hier auftretende Temperatur bezeichnen wir mit T_a und den Druck mit p_a. Man findet T_a aus der Bedingung $c(T_\mathrm{a}) = a(T_\mathrm{a})$ zu

$$T_\mathrm{a} = \frac{2}{\kappa+1}\,T_0 = 393{,}75\,\mathrm{K}$$

und mit Gl.(6.26)

$$p_\mathrm{a} = (T_\mathrm{a}/T_0)^{n/(n-1)}p_0 = 394{,}7\,\mathrm{kPa}\,.$$

Die Schallgeschwindigkeit hat hier den Wert $a(T_\mathrm{a}) = \sqrt{\kappa\,R\,T_\mathrm{a}} = 369{,}5\,\mathrm{m/s}$. Sie ist größer als die Geschwindigkeit c^* im engsten Querschnitt, aber kleiner als die Austrittsgeschwindigkeit c_2: Der Querschnitt mit $c = a$ liegt im erweiterten Teil der Düse.

Da die Polytrope für $n = \kappa$ mit der Isentrope übereinstimmt, gelten alle Gleichungen dieses Beispiels für die isentrope Strömung, wenn man $n = \kappa = 5/3$ setzt. Man kann daher mit diesen Gleichungen die Zustandsgrößen des Argons und die Querschnittsflächen der Düse auch für die reibungsfreie Strömung berechnen und den isentropen Strömungswirkungsgrad η_sS bestimmen. Dies bleibe dem Leser überlassen.

6.2.4 Adiabate Turbinen und Verdichter

Turbinen und (Turbo-)Verdichter sind Strömungsmaschinen, in denen ein Fluid Energie als Wellenarbeit abgibt oder aufnimmt. Für die Wellenarbeit gilt nach Abschnitt 6.1.1

$$w_{\mathrm{t}12} = \int_1^2 \upsilon\,\mathrm{d}p + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + j_{12} = y_{12} + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + j_{12}\,.$$

Turbinen sollen Energie als Wellenarbeit (= technische Arbeit) abgeben, $w_{\mathrm{t}12} < 0$. Da die Änderung der kinetischen Energie von untergeordneter

Bedeutung ist, muß die Strömungsarbeit $y_{12} < 0$ sein. Daher sinkt der Druck des Fluids, das eine Turbine durchströmt. Verdichter haben dagegen die Aufgabe, den Druck des Fluids zu erhöhen; deswegen ist die Strömungsarbeit $y_{12} > 0$, und es muß Wellenarbeit zugeführt werden, $w_{\mathrm{t}12} > 0$.

Turbinen und Turboverdichter werden in der Regel als *adiabate* Maschinen behandelt, weil die Wärme, die über das Gehäuse in die Umgebung fließt, gegenüber der technischen Arbeit so klein ist, daß $q_{12} = 0$ gesetzt werden kann, Abb. 6.14 und 6.15. Das Fluid strömt im Eintrittszustand 1 (p_1, h_1, s_1) mit der Geschwindigkeit c_1 zu und hat nach dem 2. Hauptsatz im Austrittszustand 2 (p_2, h_2, s_2, c_2) eine Entropie $s_2 \geq s_1$. Nach dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse erhalten wir mit $q_{12} = 0$ für die spezifische technische Arbeit

$$w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) = h_2^+ - h_1^+ \ .$$

Sie ist gleich der Änderung der Totalenthalpie des Fluids und zwar unabhängig davon, ob der Prozeß reversibel oder irreversibel verläuft. Mit dem Massenstrom $\dot{m}$ ergibt sich die Turbinen- oder Verdichterleistung

$$P_{12} = \dot{m}\, w_{\mathrm{t}12} \ .$$

Dies ist die Leistung, die zwischen Fluid und Rotor übertragen wird, die sogenannte innere Leistung. Die an der Welle verfügbare Turbinenleistung verringert sich durch die Lagerreibung und ist kleiner als $|P_{12}|$. Die dem Verdichter über die Welle zuzuführende Antriebsleistung ist wegen der mechanischen Reibung größer als P_{12}. Die Reibungsleistungen berücksichtigt man durch den mechanischen Wirkungsgrad η_{m}, worauf wir hier nicht eingehen.

In den h, s-Diagrammen von Abb. 6.16 und 6.17 sind die Zustände 1 und 2 des Fluids eingezeichnet; die Änderung der Totalenthalpie ist als Strecke dargestellt. Die kinetischen Energien sind gegenüber der Änderung der spezifischen Enthalpie von untergeordneter Bedeutung. In einem Verdichter erhöht sich die Enthalpie typischerweise um 150 bis 300 kJ/kg; in Turbinen sinkt sie um 300 bis 800 kJ/kg. Die kinetische Energie $c_1^2/2$ des in die Strömungsmaschine eintretenden Fluids ist dagegen zu vernachlässigen; bei der schon recht großen Eintrittsgeschwindigkeit $c_1 = 30\,\mathrm{m/s}$ beträgt sie nur 0,45 kJ/kg. Die kinetische Energie $c_2^2/2$ des austretenden Fluids muß nur

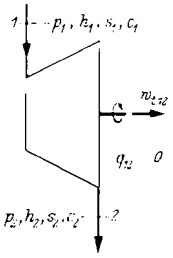


Abb. 6.14. Adiabate Turbine

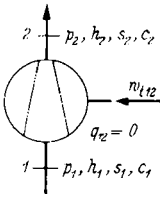


Abb. 6.15. Adiabater Verdichter

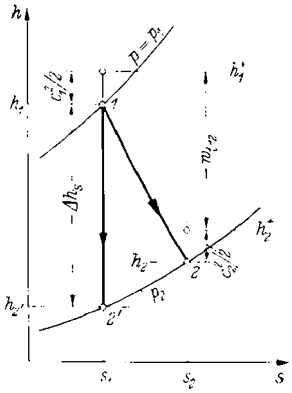


Abb. 6.16. Irreversible adibate Expansion 12 und reversible, isentrope Expansion 12′ im h, s-Diagramm

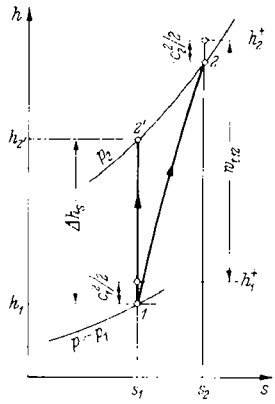


Abb. 6.17. Irreversible adiabate Verdichtung 12 und isentrope Verdichtung 12′ im h, s-Diagramm

bei genaueren Rechnungen berücksichtigt werden, etwa bei großen Dampfturbinen, wo c_2 Werte zwischen 100 und 200 m/s erreicht, was einer kinetischen Energie von 5 bis 20 kJ/kg entspricht. Bei vielen Untersuchungen, besonders bei der Berechnung von Kreisprozessen der Wärmekraftmaschinen, werden die kinetischen Energien vernachlässigt.

Wir betrachten nun verschiedene adiabate Prozesse, die das Fluid von einem gegebenen Eintrittszustand 1 aus auf den gleichen Enddruck p_2 führen. Unter diesen Prozessen ist der reversible Prozeß mit der isentropen Zustandsänderung 12′ ausgezeichnet, vgl. Abb. 6.16 und 6.17. Seine technische Arbeit ist bei Vernachlässigung der kinetischen Energie

$$w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}} = h_{2'} - h_1 = \Delta h_{\mathrm{s}} \ ,$$

wobei

$$\Delta h_{\mathrm{s}} := h(p_2, s_1) - h(p_1, s_1) = \int_1^{2'} v(p, s_1)\,\mathrm{d}p$$

die isentrope Enthalpiedifferenz bedeutet, Abb. 6.16 und 6.17. Für die isentrope Entspannung in einer Turbine ist $p_2 < p_1$ und $\Delta h_{\mathrm{s}} < 0$. Die Enthalpieabnahme $h_1 - h_2$ der irreversiblen Expansion ist kleiner als $-\Delta h_{\mathrm{s}} = h_1 - h_{2'}$. Daher liefert die reversible Expansion die größte technische Arbeit aller adiabaten Expansionsprozesse zwischen p_1 und p_2: $|w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}}| \geq |w_{\mathrm{t}12}|$. Bei der isentropen Verdichtung ist $\Delta h_{\mathrm{s}} > 0$. Diese Enthalpieerhöhung ist kleiner als die Enthalpieänderung $h_2 - h_1$ der irreversiblen adiabaten Verdichtungsprozesse vom Eintrittszustand 1 auf den Druck p_2. Somit ist der Arbeitsaufwand bei der reversiblen Verdichtung 12′ am kleinsten: $w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}} \leq w_{\mathrm{t}12}$.

Die energetische Auszeichnung des reversiblen adiabaten Prozesses mit der isentropen Zustandsänderung 12′ legt es nahe, den wirklichen adiabaten Expansions- oder Kompressionsprozeß 12 durch Vergleich mit dem reversiblen Prozeß zu bewerten, der vom selben Eintrittszustand 1 aus isentrop auf den gleichen Enddruck p_2 führt. Hierzu definiert man isentrope Wirkungsgrade, nämlich den *isentropen Turbinenwirkungsgrad*

$$\eta_{\mathrm{sT}} := \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2'}} = \frac{h_1 - h_2}{-\Delta h_{\mathrm{s}}} \approx \frac{|w_{\mathrm{t}12}|}{|w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}}|}$$

und den *isentropen Verdichterwirkungsgrad*

$$\eta_{\mathrm{sV}} := \frac{h_{2'} - h_1}{h_2 - h_1} = \frac{\Delta h_{\mathrm{s}}}{h_2 - h_1} \approx \frac{w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}}}{w_{\mathrm{t}12}} \,.$$

Mit Dampfturbinen erreicht man isentrope Wirkungsgrade zwischen 0,88 und 0,94. Mit Gasturbinen hat man isentrope Wirkungsgrade zwischen 0,90 und 0,95 erzielt; allerdings erreichen nur gut konstruierte größere Maschinen die höheren Werte. Turboverdichter haben isentrope Wirkungsgrade, die meistens über 0,85 liegen und bei großen, gut konstruierten Maschinen an 0,9 heranreichen.

Die strömungstechnische Qualität einer Turbomaschine wird durch den polytropen Wirkungsgrad nach Abschnitt 6.1.2 gekennzeichnet. Bei einer infinitesimalen Druckänderung $\mathrm{d}p$ ändert sich die spezifische Enthalpie des Fluids beim verlustbehafteten Prozeß um $\mathrm{d}h$, bei isentroper Druckänderung jedoch um $\mathrm{d}h_{\mathrm{s}} = \upsilon\,\mathrm{d}p$. Der polytrope Wirkungsgrad einer kleinen adiabaten Entspannung ist dann

$$\eta_{\nu\mathrm{ex}} = \frac{\mathrm{d}h}{\upsilon\,\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}h_{\mathrm{s}}}\,;$$

er stimmt mit dem isentropen Wirkungsgrad $\mathrm{d}h/\mathrm{d}h_{\mathrm{s}}$ dieses Prozesses überein. Dies gilt in guter Näherung auch für die kleine, aber endliche Entspannung in einer Stufe einer vielstufigen Turbine: $\eta_{\nu\mathrm{ex}} \approx \eta_{\mathrm{sT}}^{\mathrm{Stufe}}$. Bei einem adiabaten Verdichter stimmt

$$\eta_{\nu\mathrm{ko}} = \frac{\upsilon\,\mathrm{d}p}{\mathrm{d}h} = \frac{\mathrm{d}h_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}h} \approx \eta_{\mathrm{sV}}^{\mathrm{Stufe}}$$

ebenfalls in guter Näherung mit dem isentropen Stufenwirkungsgrad überein.

Da die isentropen Stufenwirkungsgrade $\eta_{\mathrm{sT}}^{\mathrm{Stufe}}$ und $\eta_{\mathrm{sV}}^{\mathrm{Stufe}}$ für alle Stufen einer mehrstufigen Turbine bzw. eines mehrstufigen Verdichters etwa den gleichen Wert haben, ist die Polytrope eine guteApproximation der ganzen Expansions- bzw. Kompressionslinie. Der *polytrope Turbinenwirkungsgrad*

$$\eta_{\nu\mathrm{T}} := \frac{h_2 - h_1}{y_{12}} = \frac{h_1 - h_2}{-y_{12}} = \nu_{\mathrm{T}}$$

und der *polytrope Verdichterwirkungsgrad*

$$\eta_{\nu\mathrm{V}} := \frac{y_{12}}{h_2 - h_1} = \frac{1}{\nu_\mathrm{V}}$$

der mehrstufigen Maschinen stimmen daher in guter Näherung mit den jeweiligen isentropen Stufenwirkungsgraden überein. Im Gegensatz zu den isentropen Wirkungsgraden η_{sT} und η_{sV} hängen sie nicht merklich vom Druckverhältnis p_2/p_1 ab.

Um den Zusammenhang zwischen den polytropen und den isentropen Wirkungsgraden zu klären, betrachten wir zunächst eine Turbine. Für das Verhältnis ihrer Wirkungsgrade gilt

$$\frac{\eta_{\mathrm{sT}}}{\eta_{\nu\mathrm{T}}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2'}} \frac{-y_{12}}{h_1 - h_2} = \frac{y_{12}}{y_{12'}} ,$$

weil die isentrope Enthalpiedifferenz

$$\Delta h_\mathrm{s} = h_{2'} - h_1 = \int_1^{2'} v(p, s_1)\,\mathrm{d}p = y_{12'}$$

mit der Strömungsarbeit der Isentrope $12'$ übereinstimmt. Wie Abb. 6.18 zeigt, ist $|y_{12}| > |y_{12'}|$, und der Unterschied zwischen diesen beiden Größen nimmt mit sinkendem Druckverhältnis p_2/p_1 zu. Es gilt daher $\eta_{\mathrm{sT}} > \eta_{\nu\mathrm{T}}$; man setzt

$$\eta_{\mathrm{sT}}/\eta_{\nu\mathrm{T}} = 1 + f_\mathrm{T}$$

und bezeichnet f_T als Erhitzungsfaktor. Er wird mit sinkendem Druckverhältnis p_2/p_1 größer.

Für das Verhältnis der beiden Verdichterwirkungsgrade gilt entsprechend

$$\frac{\eta_{\mathrm{sV}}}{\eta_{\nu\mathrm{V}}} = \frac{y_{12'}}{y_{12}} = \frac{1}{1 + f_\mathrm{V}} .$$

Der isentrope Verdichterwirkungsgrad η_{sV} ist kleiner als der polytrope Verdichter-

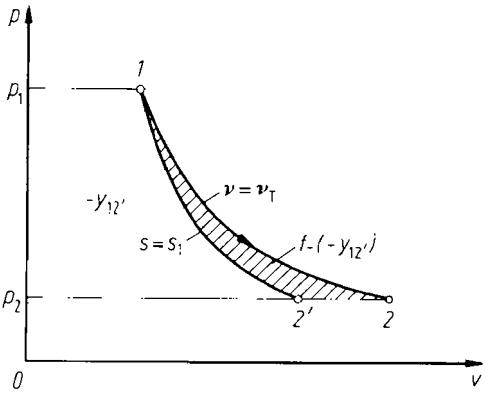


Abb. 6.18. Spezifische Strömungsarbeit $(-y_{12'})$ der isentropen Expansion $12'$ und spezifische Strömungsarbeit $(-y_{12}) = (1 + f_\mathrm{T})(-y_{12'})$ der polytropen Expansion 12 auf denselben Enddruck p_2

Tabelle 6.1. Erhitzungsfaktoren f_T und f_V, isentrope Wirkungsgrade η_sT und η_sV für ideale Gase mit $\kappa = 1{,}400$ in Abhängigkeit vom Druckverhältnis, berechnet für $\eta_{\nu\mathrm{T}} = \eta_{\nu\mathrm{V}} = 0{,}900$

p_2/p_1	1,00	0,50	0,30	0,20	0,15	0,10	0,07	0,05
f_T	0,0000	0,0096	0,0164	0,0216	0,0251	0,0299	0,0340	0,0378
η_sT	0,9000	0,9087	0,9148	0,9194	0,9226	0,9269	0,9306	0,9340
p_2/p_1	1,00	2,00	3,00	5,00	7,00	10,0	15,0	20,0
f_V	0,0000	0,0115	0,0186	0,0280	0,0358	0,0416	0,0500	0,0561
η_sV	0,9000	0,8898	0,8836	0,8755	0,8689	0,8641	0,8572	0,8522

wirkungsgrad $\eta_{\nu\mathrm{V}}$. Der Erhitzungsfaktor f_V wächst mit steigendem Druckverhältnis p_2/p_1.

Der Erhitzungsfaktor läßt sich für ideale Gase mit konstantem c_p^0 explizit berechnen. Mit der Abkürzung

$$\lambda := (p_2/p_1)^{R/c_\mathrm{p}^0}$$

ergibt sich

$$f = \frac{\lambda^\nu - 1}{\nu(\lambda - 1)} - 1 \,.$$

Man erhält für die Turbine $f = f_\mathrm{T}$, wenn man $\nu = \nu_\mathrm{T} = \eta_{\nu\mathrm{T}}$ setzt. Für den Verdichter wird $f = f_\mathrm{V}$, wenn man $\nu = \nu_\mathrm{V} = 1/\eta_{\nu\mathrm{V}}$ setzt. Tabelle 6.1 zeigt Werte von f_T, f_V, η_sT und η_sV in Abhängigkeit vom Druckverhältnis p_2/p_1. Sie wurden berechnet für $R/c_\mathrm{p}^0 = 2/7$, entsprechend $\kappa = 1{,}400$, mit dem polytropen Wirkungsgrad $\eta_{\nu\mathrm{T}} = \eta_{\nu\mathrm{V}} = 0{,}900$. Dieser Wert ist typisch für den isentropen Stufenwirkungsgrad einer strömungstechnisch gut konstruierten Maschine.

Beispiel 6.5. In die adiabate Hochdruckturbine eines Dampfkraftwerks strömt Frischdampf mit dem überkritischen Druck $p_1 = 25{,}0\,\mathrm{MPa}$ und $t_1 = 540{,}0\,^\circ\mathrm{C}$. Der Dampf verläßt die Turbine mit $p_2 = 5{,}60\,\mathrm{MPa}$ und $t_2 = 312{,}0\,^\circ\mathrm{C}$. Die Änderung der kinetischen Energie soll vernachlässigt werden. Man bestimme die folgenden Prozeßgrößen: technische Arbeit $w_{\mathrm{t}12}$, isentropen Turbinenwirkungsgrad η_sT, spezifische Strömungsarbeit y_{12}, polytropen Turbinenwirkungsgrad $\eta_{\nu\mathrm{T}}$, spezifische Dissipationsenergie j_{12} sowie den spezifischen Exergieverlust $e_{\mathrm{v}12}$ für eine Umgebungstemperatur $t_\mathrm{u} = 15{,}0\,^\circ\mathrm{C}$.

Zur Berechnung der Prozeßgrößen benötigt man h, s und v für den Eintrittszustand 1 und den Austrittszustand 2 sowie $h_{2'} = h(p_2, s_1)$ des Zustands $2'$ am Ende der *isentropen* Expansion auf den Austrittsdruck p_2. Diese Zustandsgrößen erhält man mit den Zustandsgleichungen des sogenannten Industrie-Standards IAPWS-IF 97 unter Verwendung des dort angegebenen Computerprogramms [4.45]: $h_1 = 3306{,}55\,\mathrm{kJ/kg}$, $s_1 = 6{,}1416\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ und $v_1 = 0{,}012435\,\mathrm{m^3/kg}$ sowie $h_2 = 2941{,}87\,\mathrm{kJ/kg}$, $s_2 = 6{,}1948\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ und $v_2 = 0{,}0412\,\mathrm{m^3/kg}$. Für $h_{2'} = h(p_2, s_1)$ findet man $h_{2'} = 2911{,}17\,\mathrm{kJ/kg}$.

Nach der Bestimmung der Zustandsgrößen lassen sich die Prozeßgrößen einfach und rasch berechnen. Die technische Arbeit der adiabaten Turbine ist

$$w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 = (2941{,}87 - 3306{,}55)\,\mathrm{kJ/kg} = -364{,}7\,\mathrm{kJ/kg}\,.$$

Die isentrope Enthalpiedifferenz $\Delta h_{\mathrm{s}} = w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}}$ wird

$$w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}} = \Delta h_{\mathrm{s}} = h_{2'} - h_1 = (2911{,}17 - 3306{,}55)\,\mathrm{kJ/kg} = -395{,}4\,\mathrm{kJ/kg}\,.$$

Gegenüber der reversiblen (isentropen) Expansion $1 \to 2'$ tritt der *Arbeitsverlust*

$$w_{\mathrm{v}12} := |w_{\mathrm{t}12'}^{\mathrm{rev}}| - |w_{\mathrm{t}12}| = h_2 - h_{2'} = (2941{,}87 - 2911{,}17)\,\mathrm{kJ/kg} = 30{,}7\,\mathrm{kJ/kg}$$

auf, und der isentrope Turbinenwirkungsgrad wird

$$\eta_{\mathrm{sT}} := \frac{w_{\mathrm{t}12}}{\Delta h_{\mathrm{s}}} = \frac{-364{,}7\,\mathrm{kJ/kg}}{-395{,}4\,\mathrm{kJ/kg}} = 0{,}922\,.$$

Im T, s-Diagramm der Abb. 6.19 ist die Zustandsänderung 12 eingezeichnet. Der Arbeitsverlust $w_{\mathrm{v}12}$ erscheint als die getönte Fläche unter der Isobare $p = p_2$, weil diese Fläche nach Abschnitt 3.2.3 die Enthalpiedifferenz $h_2 - h_{2'}$ darstellt.

Um den polytropen Turbinenwirkungsgrad $\eta_{\nu\mathrm{T}} = (h_2 - h_1)/y_{12}$ zu bestimmen, müssen wir die Strömungsarbeit y_{12} berechnen. Da wir den Verlauf der Zustandsänderung $1 \to 2$ nicht kennen, ersetzen wir ihn durch eine Polytrope nach der Definition $p\,v^{\mathrm{n}} = p_1\,v_1^{\mathrm{n}}$ von G. Zeuner. Für ihren Exponenten gilt nach Abschnitt 6.1.2

$$n = -\frac{\ln(p_2/p_1)}{\ln(v_2/v_1)} = -\frac{\ln(5{,}60/25{,}0)}{\ln(0{,}0412/0{,}012435)} = 1{,}249\,.$$

Aus Gl.(6.17) erhalten wir $y_{12} = -402{,}1\,\mathrm{kJ/kg}$ und damit $\eta_{\nu\mathrm{T}} = w_{\mathrm{t}12}/y_{12} = 0{,}907$. Wie bei allen adiabaten Expansionen ist $\eta_{\nu\mathrm{T}}$ kleiner als η_{sT}, hat aber einen für gut konstruierte Turbomaschinen typischen Wert nahe 0,9.

Schließlich berechnen wir die spezifische Dissipationsenergie j_{12}, welche die Reibungsverluste in der Turbine kennzeichnet. Aus Gl.(6.7) erhalten wir bei Ver-

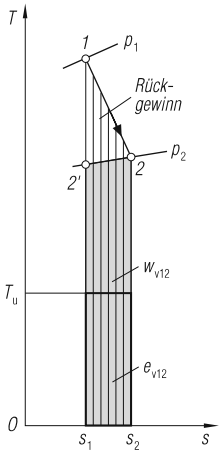


Abb. 6.19. Adiabate Expansion 12 im T, s-Diagramm. Senkrecht schraffierte Fläche unter der Zustandslinie 12: Dissipationsenergie j_{12}, getönte Fläche unter der Isobare $p = p_2$: Arbeitsverlust $w_{\mathrm{v}12}$, stark umrandetete Fläche unter der Isotherme $T = T_{\mathrm{u}}$: Exergieverlust $e_{\mathrm{v}12}$

nachlässigung der kinetischen und potentiellen Energie

$$j_{12} = w_{\mathrm{t}12} - y_{12} = -364{,}7\,\mathrm{kJ/kg} + 402{,}1\,\mathrm{kJ/kg} = 37{,}4\,\mathrm{kJ/kg}\ .$$

Die Dissipationsenergie wird im T, s-Diagramm, Abb. 6.19, durch die Fläche unter der Zustandslinie 12 dargestellt, vgl. Abschnitt 6.1.1. Wie man erkennt, ist der Arbeitsverlust $w_{\mathrm{v}12}$ kleiner als die durch Reibung dissipierte Energie j_{12}. Man bezeichnet daher

$$j_{12} - w_{\mathrm{v}12} = (37{,}4 - 30{,}7)\,\mathrm{kJ/kg} = 6{,}7\,\mathrm{kJ/kg}$$

als den *Rückgewinn der adiabaten Expansion.* Er kommt dadurch zustande, daß ein Teil der zu Beginn des Prozesses dissipierten Energie in den folgenden Prozeßabschnitten in Arbeit umgewandelt wird. Die Reibung erhöht nämlich die Enthalpie des Dampfes im Vergleich zur isentropen Entspannung auf denselben Druck, und diese „zusätzliche" Enthalpie kann bei der weiteren Expansion genutzt werden.

Eine dritte Prozeßgröße zur Kennzeichnung der Verluste der irreversiblen adiabaten Expansion ist der spezifische Exergieverlust

$$\begin{aligned} e_{\mathrm{v}12} &= T_{\mathrm{u}}\, s_{\mathrm{irr},12} = T_{\mathrm{u}}\,(s_2 - s_1) \\ &= 288{,}15\,\mathrm{K}\ (6{,}1948 - 6{,}1416)\,\mathrm{kJ/kg\,K} = 15{,}3\,\mathrm{kJ/kg}\ . \end{aligned}$$

Er wird in Abb. 6.19 durch die stark umrandete Rechteckfläche unter der Isotherme $T = T_{\mathrm{u}}$ dargestellt und ist kleiner als die Dissipationsenergie und der Arbeitsverlust $w_{\mathrm{v}12}$. Der Exergieverlust kennzeichnet nämlich – anders als $w_{\mathrm{v}12}$ – nicht die Abweichung von einem bestimmten Idealprozeß, sondern sagt nur aus: Die gewonnene technische Arbeit $w_{\mathrm{t}12}$ und die Exergie e_2 des aus der Turbine strömenden Dampfes sind um 15,3 kJ/kg kleiner als die Exergie e_1 des einströmenden Frischdampfes. Man verwendet den Exergieverlust, wenn man die Turbine als Teil des ganzen Dampfkraftwerks betrachtet und die Verluste der einzelnen Anlagenteile vergleichen will. In einer größeren Anlage beeinflussen sich die in den Anlagenteilen ablaufenden Teilprozesse gegenseitig. Um die Anlagenteile thermodynamisch gerecht zu beurteilen, legt man jeden Teilprozeß nur den durch ihn verursachten Exergieverlust zur Last.

6.2.5 Nichtadiabate Verdichtung

Die technische Arbeit, die zur Verdichtung eines Fluids mindestens aufgewendet werden muß, ist

$$w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}} = \int_1^2 v\,\mathrm{d}p = y_{12}\ , \tag{6.27}$$

wenn man die kinetischen Energien vernachlässigt. Für einen gegebenen Anfangszustand 1 und einen bestimmten Enddruck $p_2 > p_1$ wird die aufzuwendende Arbeit um so kleiner, je kleiner in Gl.(6.27) der Integrand, also das spezifische Volumen des Fluids bei der Verdichtung ist. Die isentrope Verdichtung, die wir in Abschnitt 6.2.4 als günstigsten Prozeß eines *adiabaten* Verdichters behandelt haben, liefert daher nicht die kleinstmögliche Verdichterarbeit. Kühlt man nämlich das Fluid während der Verdichtung, so nimmt v

stärker ab als bei isentroper Verdichtung; man kann also durch Kühlung des Verdichters den Arbeitsaufwand verringern.

Der günstigste Prozeß ist damit die reversible isotherme Verdichtung, $T = T_1 = T_{2^*}$. Die hierbei aufzuwendende technische Arbeit wird

$$w_{\mathrm{t}12^*}^{\mathrm{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} v(p, T_1)\,\mathrm{d}p = h_{2^*} - h_1 - T_1(s_{2^*} - s_1)\ ,$$

und es ist dabei die Wärme

$$q_{12^*}^{\mathrm{rev}} = T_1(s_{2^*} - s_1)$$

abzuführen ($s_{2^*} < s_1$!). Der Endzustand 2^* wird durch die Bedingungen $T_{2^*} = T_1$ und $p_{2^*} = p_2$ gekennzeichnet, Abb. 6.20. Ist das zu verdichtende Fluid ein ideales Gas, so gilt $h_{2^*} = h_1$, und es wird

$$w_{\mathrm{t}12^*}^{\mathrm{rev}} = R\,T_1 \ln(p_2/p_1) = -q_{12^*}^{\mathrm{rev}}\ .$$

Für die technische Arbeit eines irreversibel arbeitenden, gekühlten Verdichters erhalten wir aus dem 1. Hauptsatz

$$w_{\mathrm{t}12} = h_2 - h_1 - q_{12} = h_2 - h_1 + |q_{12}|\ .$$

Wir vergleichen diesen Arbeitsaufwand mit der Arbeit der reversiblen isothermen Verdichtung und definieren einen *isothermen Wirkungsgrad* des Verdichters

$$\eta_{\mathrm{tV}} := w_{\mathrm{t}12^*}^{\mathrm{rev}}/w_{\mathrm{t}12}\ .$$

Dieses Verhältnis ist kein unmittelbares Maß für die Güte der strömungstechnischen Konstruktion des gekühlten Verdichters, denn $w_{\mathrm{t}12}$ und η_{tV} werden auch durch die Wirksamkeit der Kühlung bestimmt.

Der isotherme Wirkungsgrad wird vor allem zur Beurteilung von gekühlten *Kolbenverdichtern* herangezogen, vgl. hierzu [6.13]. Die Prozesse, die in Kol-

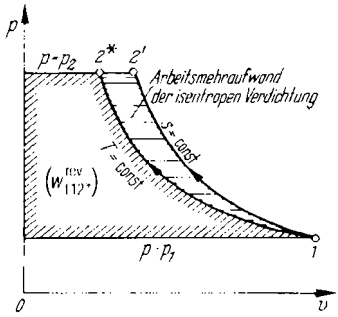


Abb. 6.20. Verdichterarbeit bei reversibler isothermer Verdichtung und reversibler adiabater Verdichtunng

benverdichtern ablaufen, lassen sich in guter Näherung als stationäre Fließprozesse behandeln, womit die Beziehungen dieses Abschnitts und der vorangehenden Abschnitte anwendbar sind. Man muß hierzu den für die Gleichungen maßgebenden Eintrittszustand 1 und den Austrittszustand 2 so weit von der Maschine entfernt annehmen, daß die periodischen Druck- und Mengenschwankungen infolge der Kolbenbewegung weitgehend abgeklungen sind. Saugt der Verdichter z.B. Luft aus der Atmosphäre an, so wird man den Kontrollraum so verlegen, daß der Eintrittsquerschnitt nicht im Ansaugstutzen, sondern davor in der Atmosphäre liegt.

Bei mehrstufigen Kolbenverdichtern kühlt man das Fluid nach jeder Stufe in einem besonderen *Zwischenkühler* möglichst weit ab und verdichtet es erst dann mit niedrigerer Anfangstemperatur und einem entsprechend kleineren spezifischen Volumen in der nächsten Stufe. Hierdurch nähert man sich dem Ideal der isothermen Verdichtung und verringert den Arbeitsaufwand. In Turboverdichtern läßt sich die direkte Kühlung des Fluids in der Maschine praktisch nicht verwirklichen. Hier ist die abschnittsweise adiabate Verdichtung mit Zwischenkühlung ein wichtiges Verfahren zur Senkung des Arbeitsaufwandes. Abbildung 6.21 zeigt die Ersparnis an Verdichterarbeit gegenüber der isentropen Verdichtung, wenn man eine mehrstufige, reversible adiabate Verdichtung mit isobarer Zwischenkühlung auf die Anfangstemperatur T_1 annimmt. Ein wirklicher Verdichter arbeitet natürlich nicht reversibel; bei der Zwischenkühlung tritt ein Druckabfall in jedem Zwischenkühler auf, und bei der Abkühlung wird auch die Anfangstemperatur T_1 nicht ganz erreicht werden. Diese Irreversibilitäten verringern die unter idealen Bedingungen erzielbare Arbeitsersparnis von Abb. 6.21.

Bei der mehrstufigen Verdichtung mit Zwischenkühlung kann man die Zahl der Stufen und der Zwischenkühler sowie die Zwischendrücke prinzipiell frei wählen. Mit Erhöhung der Stufenzahl steigt der bauliche Aufwand, während die Arbeits-

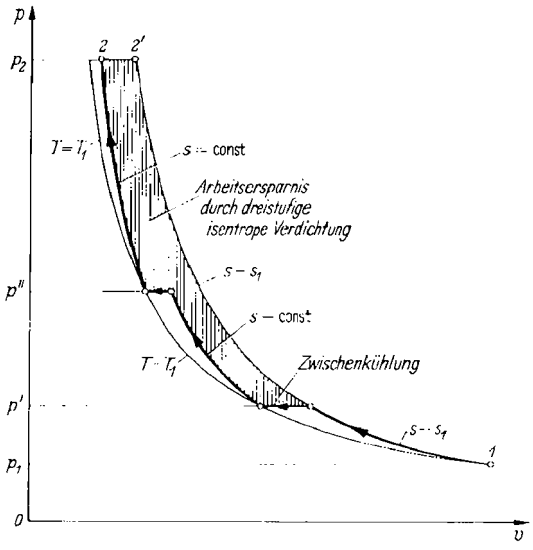


Abb. 6.21. Arbeitsersparnis bei dreistufiger isentroper Verdichtung mit Zwischenkühlung (Zustandsänderung 12) gegenüber der einstufigen isentropen Verdichtung 12′, dargestellt im p, v-Diagramm

ersparnis, die eine zusätzliche Stufe bringt, um so geringer ausfällt, je größer die Zahl der vorhandenen Stufen bereits ist. Man sieht daher selten mehr als vier oder fünf Stufen vor. Die Zwischendrücke wird man so wählen, daß die technische Arbeit des ganzen Verdichters möglichst klein wird. Bei idealen Gasen führt dies auf die Vorschrift, das Druckverhältnis in jeder Stufe gleich groß zu wählen.

6.3 Wärmeübertrager

Soll Energie als Wärme von einem Fluidstrom auf einen anderen übertragen werden, so führt man die beiden Fluide durch einen Apparat, der Wärmeübertrager, Wärmetauscher oder auch Wärmeaustauscher genannt wird. Die Fluidströme sind dabei durch eine materielle Wand (Rohrwand, Kanalwand) getrennt, durch die Wärme vom Fluid mit der höheren Temperatur auf das kältere Fluid übertragen wird. Die thermodynamische Behandlung eines Wärmeübertragers beschränkt sich darauf, den übertragenen Wärmestrom mit den Zustandsgrößen der beiden Fluidströme in den Ein- und Austrittsquerschnitten zu verknüpfen, allgemeine Aussagen über die Temperaturänderungen der Fluide zu machen und die Exergieverluste zu berechnen. Dagegen kann man mit allein thermodynamischen Methoden nicht die Größe der für einen gegebenen Wärmestrom erforderlichen Übertragungsfläche bestimmen. Dies ist Aufgabe der Lehre von der Wärmeübertragung, vgl. [6.14] bis [6.16].

6.3.1 Die Anwendung des 1. Hauptsatzes

Als Beispiel eines Wärmeübertragers betrachten wir den in Abb. 6.22 dargestellten Doppelrohr-Wärmeübertrager. Im inneren Rohr strömt das Fluid A, das sich von der Eintrittstemperatur t_{A1} auf die Austrittstemperatur t_{A2} abkühlt. Das Fluid B strömt in dem Ringraum, der von den beiden konzentrischen Rohren gebildet wird. Es erwärmt sich von t_{B1} auf die Austrittstemperatur t_{B2}. In Abb. 6.22 ist auch der Verlauf der Temperaturen t_A und t_B über der Rohrlänge oder der dazu proportionalen Wärmeübertragungsfläche – das ist die Mantelfläche des inneren Rohrs – dargestellt. In jedem Querschnitt des Wärmeübertragers muß die Bedingung $t_A > t_B$ erfüllt sein, denn zum Übertragen von Wärme muß ein Temperaturunterschied vorhanden sein.

Die in Abb. 6.22 dargestellte gegensinnige Führung der beiden Stoffströme A und B nennt man Gegenstromführung. Ein derart durchströmter Wärmeübertrager heißt dementsprechend Gegenstrom-Wärmeübertrager oder kurz Gegenströmer. Wie der in Abb. 6.22 dargestellte Temperaturverlauf zeigt, kann bei einem Gegenströmer die Austrittstemperatur t_{B2} des kalten Fluidstroms höher sein als die Austrittstemperatur t_{A2} des warmen Fluidstroms, denn diese Temperaturen treten in verschiedenen Querschnitten, nämlich am „warmen Ende“ und am „kalten Ende“ des Gegenströmers auf. Es ist also die Bedingung $t_A > t_B$, die sich auf Fluidtemperaturen im selben Querschnitt bezieht, nicht verletzt.

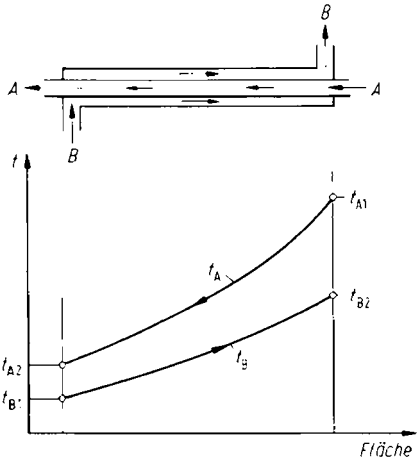


Abb. 6.22. Gegenstrom-Wärmeübertrager und Temperaturverlauf der beiden Fluide A und B

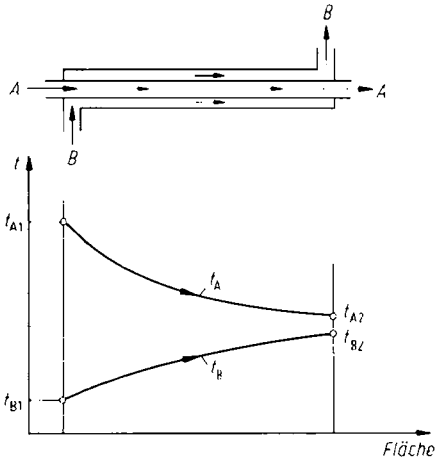


Abb. 6.23. Gleichstrom-Wärmeübertrager und Temperaturverlauf der beiden Fluide A und B

Führt man dagegen die beiden Fluide im Gleichstrom, wie es in Abb. 6.23 gezeigt ist, so muß die Austrittstemperatur t_{B2} des kalten Stromes unter der des warmen Stromes liegen: $t_{B2} < t_{A2}$. Gleichstromführung ist ungünstiger als die Gegenstromführung, denn das kältere Fluid kann nicht über die Austrittstemperatur des wärmeren Fluids hinaus erwärmt werden. Außerdem weist bei gleich großem übertragenem Wärmestrom ein Gleichstrom-Wärmeübertrager eine erheblich größere Fläche auf als ein Gegenstrom-Wärmeübertrager. Aus diesen Gründen wird die Gleichstromführung in der Praxis nur in Sonderfällen gewählt. Es gibt noch weitere Möglichkeiten, die beiden Fluidströme zu führen, z.B. im Kreuzstrom oder im Kreuz-Gegenstrom. Hierauf gehen wir nicht ein; es sei auf die Literatur verwiesen, [6.14] bis [6.16].

Beim Zeichnen von Schaltbildern wärmetechnischer Anlagen benutzt man die in Abb. 6.24 dargestellten Symbole für Wärmeübertrager. Sie sind in DIN 2481 genormt. Dabei stellt der gezackte Linienzug stets das wärmeaufnehmende Fluid dar.

Wir schließen den Wärmeübertrager in den in Abb. 6.25 dargestellten Kontrollraum ein. Dieser wird von zwei Fluidströmen durchflossen, und es

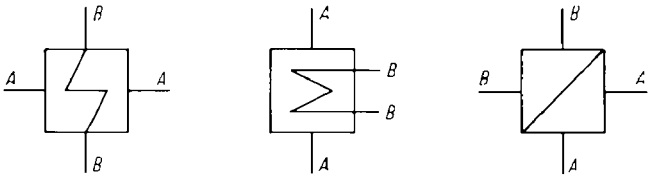


Abb. 6.24. Symbole für Wärmeübertrager nach DIN 2481 in Schaltbildern wärmetechnischer Anlagen

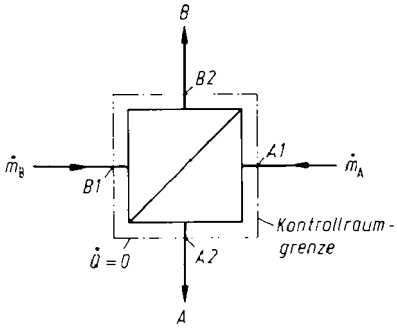


Abb. 6.25. Zur Leistungsbilanz eines Wärmeübertragers

gilt die Leistungsbilanzgleichung, vgl. Abschnitt 2.3.4,

$$\dot{Q} + P = \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\text{a}} \left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z \right)_{\text{a}} - \sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\text{e}} \left(h + \frac{c^2}{2} + g\,z \right)_{\text{e}} .$$

Da es sich um einen Strömungsprozeß handelt, ist die mechanische Leistung $P = 0$. In guter Näherung läßt sich der Wärmeübertrager als ein nach außen adiabates System ansehen. Über die Grenze des Kontrollraums wird dann keine Wärme übertragen: $\dot{Q} = 0$. Im allgemeinen können die Änderungen der potentiellen Energie vernachlässigt werden. Unter Einführung der Totalenthalpie $h^+ = h + c^2/2$, vgl. Abschnitt 6.2.1, erhält man aus der Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{m}_{\text{A}} \left(h^+_{\text{A2}} - h^+_{\text{A1}} \right) + \dot{m}_{\text{B}} \left(h^+_{\text{B2}} - h^+_{\text{B1}} \right) = 0 .$$

Wird nun Wärme von Fluid A auf das Fluid B übertragen, so wächst die Totalenthalpie h^+_{B}, während h^+_{A} abnimmt. Somit stehen auf beiden Seiten der Gleichung

$$\dot{m}_{\text{B}} \left(h^+_{\text{B2}} - h^+_{\text{B1}} \right) = \dot{m}_{\text{A}} \left(h^+_{\text{A1}} - h^+_{\text{A2}} \right) \tag{6.28}$$

positive Ausdrücke. Die Zunahme des Totalenthalpiestroms des wärmeaufnehmenden Fluids ist gleich der Abnahme des Totalenthalpiestroms des wärmeabgebenden Fluids. Kann man die Änderungen der kinetischen Energien vernachlässigen, so gilt Gl.(6.28) für die (statischen) Enthalpien von A und B; man braucht nur die Kreuze fortzulassen.

Um den zwischen den beiden Fluiden übertragenen Wärmestrom zu bestimmen, schließt man *eines* der beiden Fluide in einen Kontrollraum ein. Für den Fluidstrom B gilt die Leistungsbilanz

$$\dot{Q}_{\text{B}} + P_{\text{B}} = \dot{m}_{\text{B}} \left(h^+_{\text{B2}} - h^+_{\text{B1}} \right) .$$

Mit $P_{\text{B}} = 0$ erhält man für den von B aufgenommenen und mit $\dot{Q}$ bezeich-

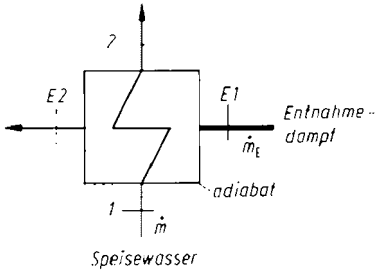


Abb. 6.26. Hochdruck-Speisewasservorwärmer

neten Wärmestrom die Doppelgleichung

$$\dot{Q} = \dot{m}_\mathrm{B}\left(h^+_\mathrm{B2} - h^+_\mathrm{B1}\right) = \dot{m}_\mathrm{A}\left(h^+_\mathrm{A1} - h^+_\mathrm{A2}\right) \ . \tag{6.29}$$

Sie verknüpft die Totalenthalpie der beiden Fluide am Eintritt und Austritt mit ihren Massenströmen und der übertragenen Wärmeleistung $\dot{Q}$. Zwei der sieben Größen in Gl.(6.29) können berechnet werden, wenn die restlichen fünf gegeben sind.

Beispiel 6.6. Im adiabaten Hochdruck-Speisewasservorwärmer eines Dampfkraftwerks wird Speisewasser (Massenstrom $\dot{m} = 520\,\mathrm{kg/s}$) bei $p = 24{,}0\,\mathrm{MPa}$ von $t_1 = 220\,^\circ\mathrm{C}$ auf $t_2 = 250\,^\circ\mathrm{C}$ durch Entnahmedampf erwärmt. Der Entnahmedampf strömt in den Vorwärmer mit $p_\mathrm{E} = 4{,}1\,\mathrm{MPa}$, $t_\mathrm{E1} = 320\,^\circ\mathrm{C}$; sein Massenstrom ist $\dot{m}_\mathrm{E} = 35{,}1\,\mathrm{kg/s}$. Man bestimme den übertragenen Wärmestrom $\dot{Q}$ und die Austrittstemperatur t_E2 des kondensierten Entnahmedampfes, Abb. 6.26. Die Änderungen der kinetischen Energie und die Druckabfälle der beiden Fluidströme sind zu vernachlässigen.

Der auf das Speisewasser übertragene Wärmestrom ergibt sich zu

$$\dot{Q} = \dot{m}\,(h_2 - h_1) = 520\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}\,(1087{,}2 - 950{,}7)\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg}} = 70\,980\,\mathrm{kW}\ ,$$

wobei die spezifischen Enthalpien des Speisewassers der Dampftafel [4.45] entnommen wurden. Aus der Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q} = \dot{m}_\mathrm{E}\,(h_\mathrm{E1} - h_\mathrm{E2})$$

für den Entnahmedampf erhalten wir die spezifische Enthalpie

$$h_\mathrm{E2} = h_\mathrm{E1} - \dot{Q}/\dot{m}_\mathrm{E} = 3013{,}3\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg}} - \frac{70\,980\,\mathrm{kW}}{35{,}1\,\mathrm{kg/s}} = 991{,}1\,\mathrm{kJ/kg}\ .$$

Interpolation in der Dampftafel bei $p = 4{,}1\,\mathrm{MPa}$ ergibt $t_\mathrm{E2} = 230{,}1\,^\circ\mathrm{C}$ als Austrittstemperatur des Kondensats.

6.3.2 Die Temperaturen der beiden Fluidströme

Der 1. Hauptsatz verknüpft die spezifischen Enthalpien h_A und h_B der beiden Fluidströme, die in einem bestimmten Querschnitt des Wärmeübertragers auftreten. Damit erhält man über die kalorischen Zustandsgleichungen der

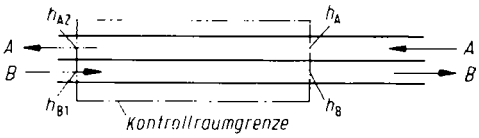


Abb. 6.27. Kontrollraum für den Abschnitt eines Gegenströmers

beiden Fluide eine Beziehung zwischen den Temperaturen t_A und t_B in diesem Querschnitt. Wir betrachten den Kontrollraum von Abb. 6.27, der sich vom „linken" Ende des Gegenstrom-Wärmeübertragers bis zu einem beliebigen Querschnitt erstreckt. Hier habe das Fluid A die spezifische Enthalpie h_A und das Fluid B die spezifische Enthalpie h_B. Es gilt die Leistungsbilanz

$$\dot{m}_B(h_B - h_{B1}) = \dot{m}_A(h_A - h_{A2}) \; . \tag{6.30}$$

Sie verknüpft die spezifischen Enthalpien h_A und h_B, die im selben Querschnitt auftreten. Eine von ihnen, etwa h_B, kann als unabhängige Variable dienen, und wir stellen uns die Aufgabe, die Temperaturen $t_A = t_A(h_B)$ und $t_B = t_B(h_B)$ in Abhängigkeit von h_B darzustellen.

Wir vernachlässigen den meist geringen Druckabfall, den die beiden Fluide beim Durchströmen des Wärmeübertragers erfahren, und nehmen für sie konstante spezifische Wärmekapazitäten c_{pA} und c_{pB} an. Da nun h und t linear voneinander abhängen, gilt

$$t_B = t_{B1} + \frac{1}{c_{pB}}\,(h_B - h_{B1})$$

und mit Gl.(6.30)

$$t_A = t_{A2} + \frac{1}{c_{pA}}\,(h_A - h_{A2}) = t_{A2} + \frac{1}{c_{pA}}\,\frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_A}\,(h_B - h_{B1}) \; .$$

Trägt man t_A und t_B über h_B auf, so ergeben sich zwei Geraden, Abb. 6.28. Jeder Querschnitt des Gegenstrom-Wärmeübertragers ist durch einen Wert der spezifischen Enthalpie h_B gekennzeichnet, für den die beiden in diesem

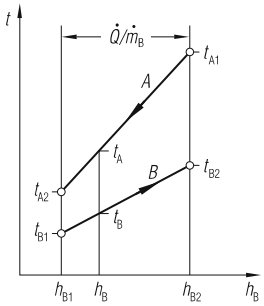


Abb. 6.28. Temperaturverlauf der Fluide A und B als Funktion der spezifischen Enthalpie h_B des Fluids B

Querschnitt auftretenden Temperaturen t_A und t_B aus Abb. 6.28 ablesbar sind. Am kalten Ende des Gegenströmers gilt $h_B = h_{B1}$ mit $t_A = t_{A2}$ und $t_B = t_{B1}$. Am warmen Ende mit $h_B = h_{B2}$ treten die Temperaturen t_{A1} und t_{B2} auf.

Die Annahme konstanter spezifischer Wärmekapazitäten ist hinreichend genau, sofern das Fluid einphasig strömt, also gasförmig oder flüssig ist. Beim Verdampfen oder Kondensieren ergeben sich andere Verhältnisse: Die Temperatur bleibt bei der Enthalpieänderung konstant, was $c_p \to \infty$ entspricht. Abbildung 6.29 zeigt das Temperatur-Enthalpie-Diagramm für einen Dampferzeuger. Die Flüssigkeit B erwärmt sich vom Eintritt (t_{B1}, h_{B1}) bis zur Siedetemperatur t_{Bs}, die während des Verdampfens zwischen h'_B und h''_B konstant bleibt. Erst bei weiterer Wärmeaufnahme und dem entsprechender Enthalpiezunahme steigt t_B bis auf t_{B2}; mit dieser Temperatur verläßt der überhitzte Dampf den Wärmeübertrager. Der Temperaturverlauf des Wärme abgebenden Fluids A, etwa eines heißen Verbrennungsgases, wird durch die von t_{A1} auf t_{A2} abfallende Gerade dargestellt. Die kleinste Temperaturdifferenz Δt_{min} zwischen den beiden Fluidströmen tritt nun nicht wie in Abb. 6.28 an einem Ende des Wärmeübertragers auf, sondern in dem Querschnitt, in dem die Verdampfung des Fluids B einsetzt.

Zur Berechnung von $\Delta t_{min} = t_{Ax} - t_{Bs}$ wenden wir den 1. Hauptsatz an, um zunächst die unbekannte Enthalpie $h_{Ax} = h_A(t_{Ax})$ zu bestimmen:

$$h_{Ax} = h_{A2} + \frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_A}\,(h'_B - h_{B1}) = h_{A1} - \frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_A}\,(h_{B2} - h'_B)\ .$$

Aus h_{Ax} erhält man t_{Ax} über die kalorische Zustandsgleichung des Fluids A. Ist die Annahme $c_{pA} = \text{const}$ hinreichend genau, so ergibt sich

$$t_{Ax} = t_{A2} + \frac{1}{c_{pA}}\,(h_{Ax} - h_{A2}) = t_{A1} - \frac{1}{c_{pA}}\,(h_{A1} - h_{Ax})\ .$$

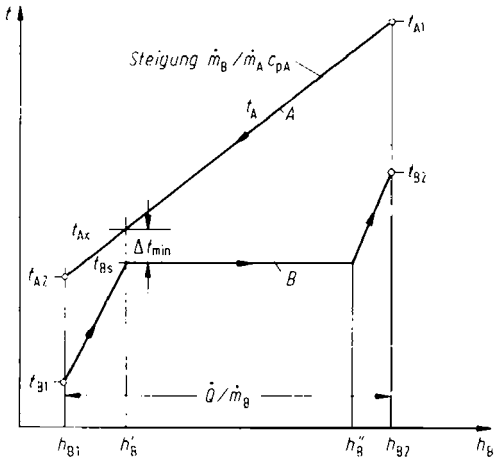


Abb. 6.29. Temperatur, Enthalpie-Diagramm für einen Dampferzeuger

Die kleinste Temperaturdifferenz $\Delta t_{\min}$ muß stets positiv sein, weil sonst die aus dem 2. Hauptsatz folgende Bedingung $t_A > t_B$ verletzt würde. Sie muß sogar einen bestimmten positiven Mindestwert erreichen, damit der Bauaufwand für den Dampferzeuger nicht zu groß wird. Wie man leicht erkennt, besteht die Gefahr, einen bestimmten Wert von $\Delta t_{\min}$ zu unterschreiten, dann, wenn die „Abkühlungsgerade" des Fluids A zu steil verläuft. Dies tritt bei zu großem Massenstromverhältnis $\dot{m}_B/\dot{m}_A$ ein, wenn man nämlich einen großen Dampfmassenstrom mit einem zu kleinen Massenstrom des heißen Fluids A erzeugen möchte.

Beispiel 6.7. Man bestimme die kleinste Temperaturdifferenz zwischen den beiden Fluidströmen des in Beispiel 6.6 behandelten Speisewasservorwärmers.

Wir wählen die spezifische Enthalpie des Entnahmedampfes als Abszisse des t,h-Diagramms und konstruieren den Temperaturverlauf des Entnahmedampfes und des Speisewassers. Außer den in Beispiel 6.6 bestimmten Enthalpien h_{E1} und h_{E2} benötigen wir die Kondensationstemperatur $t_{sE} = 251{,}8\,°C$ und die beiden Enthalpien $h'_E = 1094{,}6\,kJ/kg$ und $h''_E = 2800{,}9\,kJ/kg$, die wir der Dampftafel [4.45] entnehmen. Damit kann man den Temperaturverlauf durch die drei Geradenstücke für die Abkühlung des überhitzten Dampfes, die Kondensation und die Abkühlung des Kondensats in Abb. 6.30 wiedergeben. Die spezifischen Wärmekapazitäten c_{PE} des überhitzten Dampfes und des Kondensats ändern sich etwas mit der Temperatur, doch ist diese Änderung so gering, daß die Abweichungen von einem geradlinigen Temperaturverlauf in Abb. 6.30 ohne Belang sind.

Wir nehmen auch für das Speisewasser $c_P = \text{const}$ an und erhalten für den Temperaturverlauf eine gerade Linie, die ohne weitere Rechnung in das t,h_E-Diagramm eingezeichnet werden kann. Der gegebene Eintrittszustand mit $t_1 = 220\,°C$ gehört

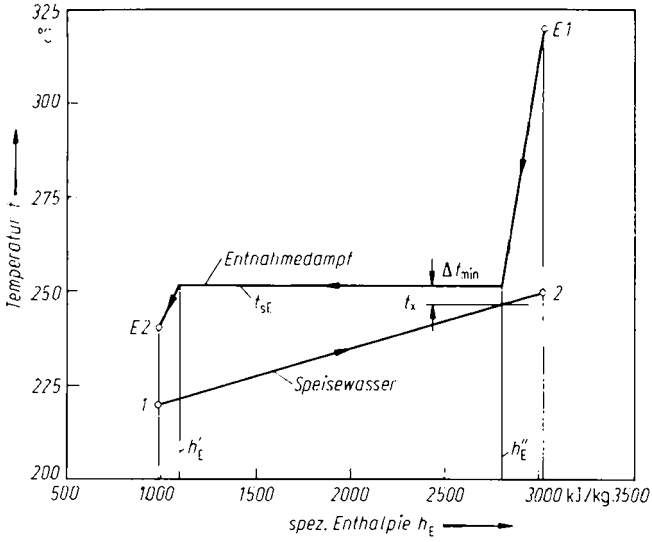


Abb. 6.30. Temperatur, Enthalpie-Diagramm für einen Speisewasservorwärmer

zur spezifischen Enthalpie h_{E2} und der Austrittszustand mit $t_2 = 250\,^\circ\mathrm{C}$ zur Enthalpie h_{E1}. Wie man aus Abb. 6.30 erkennt, ist die Temperatur des Entnahmedampfes stets höher als die Temperatur des Speisewassers.

Die in der technischen Literatur oft als „Grädigkeit“ bezeichnete kleinste Temperaturdifferenz $\Delta t_{\min}$ tritt im Querschnitt des Kondensationsbeginns auf ($h_E = h''_E$). Hier erreicht die spezifische Enthalpie des Speisewassers den Wert

$$h(t_x) = h_2 - (\dot{m}_E/\dot{m})(h_{E1} - h''_E) = 1072{,}8\,\mathrm{kJ/kg}\,.$$

Dieser Wert liegt zwischen den in [4.45] für $p = 24{,}0\,\mathrm{MPa}$ verzeichneten spezifischen Enthalpien $h\,(240\,^\circ\mathrm{C}) = 1041{,}1\,\mathrm{kJ/kg}$ und $h\,(250\,^\circ\mathrm{C}) = 1087{,}2\,\mathrm{kJ/kg}$. Durch inverse Interpolation findet man $t_x = 246{,}9\,^\circ\mathrm{C}$. Damit wird die kleinste Temperaturdifferenz

$$\Delta t_{\min} = t_{sE} - t_x = 251{,}8\,^\circ\mathrm{C} - 246{,}9\,^\circ\mathrm{C} = 4{,}9\,^\circ\mathrm{C}\,.$$

6.3.3 Der Exergieverlust eines Wärmeübertragers

Da der Wärmeübergang ein irreversibler Prozeß ist, treten in jedem Wärmeübertrager Exergieverluste auf. Sie führen zu einem zusätzlichen Aufwand an Primärenergie, vgl. Abschnitt 3.3.3, und damit zu erhöhten Energiekosten. Die Exergieverluste nehmen umso mehr zu, je größer die Temperaturdifferenzen zwischen den Stoffströmen in einem Wärmeübertrager sind. Andererseits bedeuten größere Temperaturdifferenzen kleinere Übertragungsflächen, also einen verringerten Bauaufwand für den Wärmeübertrager.

Nach Gl.(3.54) von Abschnitt 3.3.4 ist der in einem Kontrollraum entstehende Exergieverluststrom (Leistungsverlust) durch

$$\dot{E}_v = T_u\,\dot{S}_{irr}$$

mit dem Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{irr}$ verknüpft. Ist der Wärmeübertrager, wie bisher angenommen, ein adiabates System, ergibt sich $\dot{S}_{irr}$ aus der Entropiebilanzgleichung

$$\dot{S}_{irr} = \dot{m}_A(s_{A2} - s_{A1}) + \dot{m}_B(s_{B2} - s_{B1})\,,$$

vgl. Abb. 6.31. Diese Gleichung erfaßt zwei unterschiedliche Irreversibilitäten:

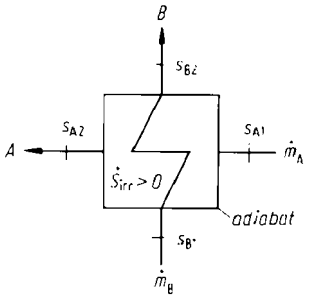


Abb. 6.31. Entropiebilanz eines adiabaten Wärmeübertragers

den irreversiblen Wärmeübergang bei endlichen Temperaturdifferenzen und die durch Reibung in den beiden strömenden Fluiden auftretende Dissipation. Diese macht sich in einem Druckabfall des Fluids beim Durchströmen des Wärmeübertragers bemerkbar, vgl. Abschnitt 6.2.1.

Für das folgende beschränken wir uns darauf, den Exergieverlust der Wärmeübertragung mit den Temperaturen der beiden Fluidströme in Verbindung zu bringen. In einem Abschnitt des Wärmeübertragers, in dem der Wärmestrom $\mathrm{d}\dot{Q}$ vom Fluid A mit der Temperatur T_A an das Fluid B mit der Temperatur $T_\mathrm{B} < T_\mathrm{A}$ übergeht, tritt der Exergieverluststrom

$$\mathrm{d}\dot{E}_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\,\mathrm{d}\dot{S}_\mathrm{irr} = T_\mathrm{u}\,\frac{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{B}}{T_\mathrm{A}\,T_\mathrm{B}}\,\mathrm{d}\dot{Q}$$

auf, vgl. Abschnitt 3.1.4. Der Exergieverluststrom wächst mit größer werdender Temperaturdifferenz; aber auch das Temperaturniveau ist von Bedeutung. Bei niedrigen Temperaturen verursacht eine gleich große Temperaturdifferenz einen weit größeren Exergieverlust als bei höheren Temperaturen.

Wie schon in Abschnitt 3.3.5 gezeigt wurde, läßt sich der mit einem Wärmestrom übertragene Exergiestrom in einem η_C,$\dot{Q}$-Diagramm als Fläche darstellen. Da $\dot{Q}$ der Enthalpieänderung des Stoffstroms B proportional ist, können wir als Abszisse dieses Diagramms auch die spezifische Enthalpie h_B benutzen. Wir bestimmen die zusammengehörenden Temperaturen T_A und T_B der beiden Fluide nach den Beziehungen des letzten Abschnitts, berechnen die zugehörigen Carnot-Faktoren $\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{A})$ und $\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{B})$ und tra-

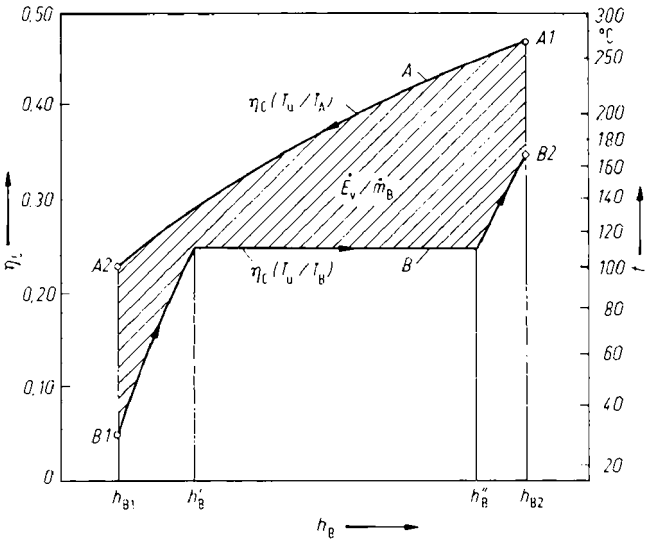


Abb. 6.32. Carnot-Faktor, Enthalpie-Diagramm eines Dampferzeugers und Darstellung des Exergieverlusts als schraffierte Fläche

gen ihren Verlauf über h_B auf. In diesem η_C, h_B-Diagramm der Wärmeübertragung, Abb. 6.32, bedeutet die Fläche unter der $\eta_C(T_u/T_A)$-Kurve den vom Fluid A abgegebenen Exergiestrom und dementsprechend die Fläche unter der $\eta_C(T_u/T_B)$-Kurve den vom Fluid B aufgenommenen Exergiestrom, jeweils dividiert durch den Massenstrom $\dot{m}_B$. Die Fläche zwischen den beiden Kurven entspricht dann dem Exergieverluststrom $\dot{E}_v/\dot{m}_B$.

In einem solchen Diagramm wird die Verteilung des Exergieverluststroms auf die einzelnen Abschnitte des Wärmeübertragers deutlich. Dies zeigt Abb. 6.32, wo außerdem am rechten Rand die zu den Carnot-Faktoren η_C gehörigen Celsius-Temperaturen eingezeichnet sind. Die große Temperaturdifferenz $t_{A1} - t_{B2} = 100\,K$ am warmen Ende des Dampferzeugers hat einen kleineren örtlichen Exergieverlust zur Folge als die kleinere Temperaturdifferenz von 70 K am kalten Ende des Apparates.

6.4 Thermische Stofftrennprozesse

Die Trennung oder Zerlegung eines Gemisches in seine Komponenten gehört zu den Grundaufgaben der Verfahrenstechnik. Von den thermischen Stofftrennverfahren, bei denen die Trennwirkung durch die Annäherung an das Phasengleichgewicht und meistens auch durch Wärmezufuhr zustande kommt, behandeln wir das Trocknen, Verdampfen, Destillieren, Rektifizieren und Absorbieren. Dabei beschränken wir uns auf Zweistoffgemische. Wir erläutern die den Verfahren zugrunde liegenden Prinzipien und stellen Stoff- und Energiebilanzen auf, verzichten aber auf eine Darstellung der Berechnungsmethoden zur Dimensionierung der Apparate, weil hierzu neben den thermodynamischen Bilanzgleichungen auch Beziehungen der Fluiddynamik und der Wärme- und Stoffübertragung benötigt werden. Deswegen sei auf weiterführende Darstellungen der thermischen Verfahrenstechnik hingewiesen, in denen die Verfahren ausführlicher und auch unter Berücksichtigung der industriellen Praxis erörtert werden: [6.17] bis [6.20].

6.4.1 Trocknen

Beim Trocknen soll eine als Feuchtigkeit bezeichnete Komponente – in den meisten Fällen Wasser – von einem in der Regel festen Trägerstoff getrennt werden. Wir behandeln nur die Konvektionstrocknung; hier strömt ein Gas höherer Temperatur über das feuchte Gut, an dessen Oberfläche die Feuchtigkeit verdampft (Verdunstung). Dadurch nimmt die Wasserdampfbeladung des heißen Gases zu, während seine Temperatur sinkt, weil das Gas die zur Verdampfung des Wassers erforderliche Energie liefern muß. Wir beschränken uns auf den sogenannten ersten Trocknungsabschnitt, in dem durch die Kapillarwirkung der Poren genügend Wasser an die Gutsoberfläche transportiert wird, so daß diese feucht gehalten wird und eine Oberflächenverdunstung stattfindet. Im zweiten und dritten Trocknungsabschnitt ist die Gutsfeuchte

so weit gesunken, daß eine feuchte Oberfläche nicht mehr gewährleistet ist und die Transportvorgänge in den Gutsporen die Feuchtigkeitsübertragung an das Trocknungsmittel bestimmen. Ausführliche Darstellungen des Trocknungsprozesses, der verschiedenen Trocknungsverfahren und der Trocknerbauarten findet man bei O. Krischer und W. Kast [6.21], K. Kröll [6.22] und F. Kneule [6.23].

Das Trocknungsmittel der Konvektionstrocknung ist meistens feuchte Luft. Ihre Zustandsänderung bei der Feuchtigkeitsaufnahme wird durch den *Verdunstungsvorgang* bestimmt. Mit Wasser- und Energiebilanzen und den Gleichungen für den gekoppelten Wärme- und Stoffübergang zwischen Luft und Gutsoberfläche, vgl. [6.24], erhält man eine Beziehung zwischen dem Luftzustand (t, X) und dem Zustand der feuchten Luft an der Gutsoberfläche. Für die auf die Masse m_{L} der trockenen Luft bezogene Enthalpie $h^* = h^*(t, X)$ der feuchten Luft, vgl. Abschnitt 5.3.5, ergibt sich

$$h^*(t, X) = h^*(t_{\mathrm{G}}, X_{\mathrm{G}}) + c_{\mathrm{W}}\, t_{\mathrm{G}}\, (X - X_{\mathrm{G}})\ . \tag{6.31}$$

Hierbei ist t_{G} die Celsiustemperatur der Luft an der Gutsoberfläche und X_{G} ihre dort herrschende Wasserdampfbeladung; mit c_{W} wird die spezifische Wärmekapazität von flüssigem Wasser bezeichnet. Die Herleitung dieser Gleichung findet man bei F. Bošnjaković [6.25]. Ihre Gültigkeit ist an zwei Voraussetzungen geknüpft: Der Verdunstungsprozeß ist adiabat, wobei Wärme auch nicht von der Oberfläche in das Gutsinnere übertragen wird; für die dimensionslose Größe $Le := \sigma c_{\mathrm{p}}/\alpha$, die mit dem Stoffübergangskoeffizienten σ und dem Wärmeübergangskoeffizienten α gebildete Lewis-Zahl, soll $Le = 1$ gelten, was für feuchte Luft in guter Näherung zutrifft, vgl. [6.24], [6.25].

Die lineare Gl.(6.31) verknüpft den Zustand (t, X) der strömenden Luft mit dem Luftzustand $(t_{\mathrm{G}}, X_{\mathrm{G}})$ an der Gutsoberfläche. Für gegebene Werte von t_{G} und X_{G} erhält man für jedes X die Enthalpie h^* und daraus die Temperatur t der über das Gut strömenden Luft. Umgekehrt kann man zu einem Luftzustand (t, X) die Temperatur t_{G} und den Wert X_{G} berechnen, wenn man berücksichtigt, daß an der Gutsoberfläche Sättigung herrscht, dort also

$$X_{\mathrm{G}} = X_{\mathrm{Gs}}(t_{\mathrm{G}}, p) = 0{,}622\, \frac{p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_{\mathrm{G}})}{p - p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_{\mathrm{G}})} \tag{6.32}$$

gilt. Gleichung (6.31) bedeutet geometrisch im h^*, X-Diagramm von Abb. 6.33: Alle Luftzustandspunkte L liegen auf einer Geraden, die mit der Steigung $h_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{G}}) = c_{\mathrm{W}}\, t_{\mathrm{G}}$ durch den Zustandspunkt G mit $X_{\mathrm{G}} = X_{\mathrm{Gs}}$ und $h^*(t_{\mathrm{G}}, X_{\mathrm{Gs}})$ verläuft. Diese Gerade ist die in das Gebiet der ungesättigten feuchten Luft verlängerte Nebelisotherme $t = t_{\mathrm{G}}$ durch den Punkt G, vgl. Abschnitt 5.3.6. Sie unterscheidet sich nur wenig von der Isenthalpe $h^* = h^*(t_{\mathrm{G}}, X_{\mathrm{Gs}})$. Durchläuft der Luftzustandspunkt das Geradenstück $\mathrm{L_1G}$, so steigt die Wasserbeladung der Luft von $X = X_1$ bis zum Sättigungswert X_{Gs}. Die Lufttemperatur nimmt dabei von t_1 auf t_{G} ab. Diesen Grenzwert, die sogenannte *Kühlgrenztemperatur* t_{G}, kann die Luft nur asymptotisch nach dem

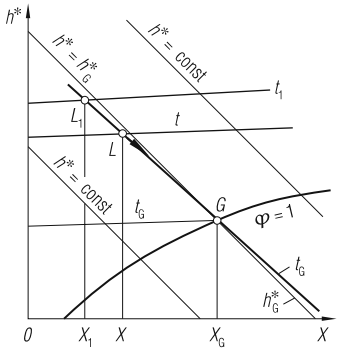


Abb. 6.33. h^*, X-Diagramm mit der Luftzustandsänderung L_1G bei der adiabaten Verdunstung mit $Le = 1$. t_G Kühlgrenztemperatur

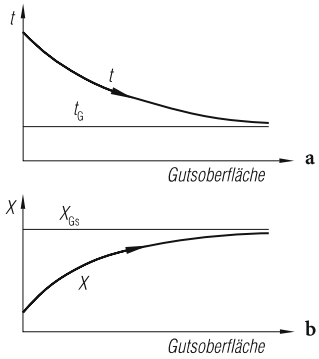


Abb. 6.34. Verlauf von **a** Temperatur t und **b** Wasserdampfbeladung X der Luft beim Überströmen einer feuchten Gutsoberfläche mit der Kühlgrenztemperatur t_G

Überströmen einer (unendlich) langen Strecke der Gutsoberfläche erreichen. Die Gutsoberfläche nimmt in jedem Querschnitt dieselbe Temperatur t_G an, vgl. Abb. 6.34. Dies trifft jedoch nur dann genau zu, wenn die eingangs gemachten Annahmen, adiabate Verdunstung und Lewis-Zahl $Le = 1$, zutreffen. Eine graphische Methode zur Bestimmung der Luftzustandsänderung im h^*, X-Diagramm ohne diese einschränkenden Annahmen findet man bei F. Bošnjaković [6.25].

Eine einfache *einstufige Trocknungsanlage* ist in Abb. 6.35 schematisch dargestellt. Die angesaugte feuchte Frischluft (Zustand 1) wird auf die Temperatur t_3 erwärmt und strömt dann durch den Trockner, wo sie Feuchtigkeit aus dem zu trocknenden Gut aufnimmt. Ihre Temperatur sinkt, weil die Luft die für die Verdunstung des Wassers erforderliche Energie abgibt. Das Gut erwärmt sich von der Eintrittstemperatur t_e^G auf die Kühlgrenztemperatur t_G. Diese Temperatur behält das Gut, solange es sich im ersten Trocknungsabschnitt befindet. Ist dieser noch nicht abgeschlossen, stimmt die Austrittstemperatur t_a^G mit t_G überein. Die Zustandsänderung der feuchten Luft ist im h^*, X-Diagramm, Abb. 6.36, dargestellt. Der Luftaustrittszustand 4 liegt auf der verlängerten Nebelisotherme $t = t_G$. Der Eintrittszustand 3 liegt etwas oberhalb dieser Linie, weil das Gut noch nicht die Kühlgrenztemperatur erreicht hat und die Luft aus ihrer Enthalpie Wärme nicht nur zur Verdunstung der Gutsfeuchte, sondern auch zur Erwärmung des Guts von t_e^G auf t_G abgeben muß.

Die Frischlufttrocknung nach Abb. 6.35 ist häufig unwirtschaftlich und führt bei kleinen Luft-Massenströmen zu einer ungleichmäßigen Trocknung des Guts, weil die Temperatur der Luft im Trockner stark absinkt und ihre Wasserdampfbeladung erheblich zunimmt. Man mildert diese Nachteile durch Anwenden des *Umluftverfahrens* nach Abb. 6.37. Hierdurch erreicht man ei-

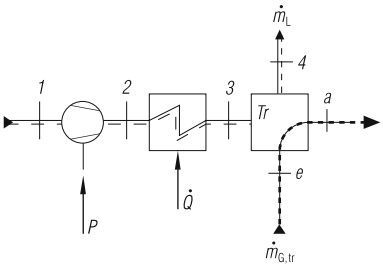


Abb. 6.35. Einstufige Trocknungsanlage. Tr Trockner

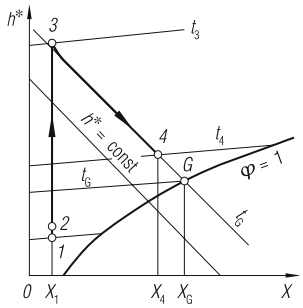


Abb. 6.36. h^*, X-Diagramm mit den Zustandsänderungen der feuchten Luft in der Trocknungsanlage von Abb. 6.35

ne größere Freiheit in der Wahl der Trocknungsbedingungen. Die Frischluft wird nun mit dem Teilstrom $\dot{m}_{\mathrm{L,U}} - \dot{m}_{\mathrm{L}}$ der aus dem Trockner im Zustand 4 abströmenden Umluft gemischt, so daß sich feuchte Luft im Zustand 2 ergibt. Das Gebläse fördert sie in den Erhitzer. Das h^*, X-Diagramm von Abb. 6.38 zeigt die Zustandsänderungen der Luftströme. Wie wir im folgenden Beispiel herleiten, liegt der Zustand 2 der Mischluft auf der Geraden, welche die Zustände 1 der Frischluft und 4 der aus dem Trockner abströmenden Umluft verbindet. Dabei liegt der Punkt 2 um so näher am Punkt 4, je größer das Verhältnis $\dot{m}_{\mathrm{L,U}}/\dot{m}_{\mathrm{L}}$ ist.

Zur thermodynamischen Untersuchung des Trockners stellen wir die Wasser- und die Energiebilanz der Anlage auf. Für die Frischlufttrocknung nach Abb. 6.35 und die Umlufttrocknung nach Abb. 6.37 ergeben sich die gleichen Bilanzgleichungen. Der Massenstrom $\Delta\dot{m}_{\mathrm{W}}$ der verdunsteten Gutsfeuchte wird

$$\Delta\dot{m}_{\mathrm{W}} = \dot{m}_{\mathrm{G,tr}} \left(X_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} - X_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}}\right) = \dot{m}_{\mathrm{L}} \left(X_4 - X_1\right) , \tag{6.33}$$

weil sich die Feuchtebeladung $X^{\mathrm{G}} := m_{\mathrm{W}}^{\mathrm{G}}/m_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}}$ des eintretenden Guts von $X_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}}$ auf $X_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}}$ am Austritt verringert. Dabei bezeichnet $m_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}}$ die Masse und $\dot{m}_{\mathrm{G,tr}}$ den Massenstrom des (absolut) trockenen Guts. Durch die Aufnahme der Gutsfeuchte wächst die Wasserdampfbeladung der Luft von X_1 auf X_4.

Mit dem zugeführten Wärmestrom $\dot{Q}$ und der Gebläseleistung P erhält man die Energiebilanz der ganzen Anlage:

$$\dot{Q} + P = \dot{m}_{\mathrm{L}} \left(h_4^* - h_1^*\right) + \dot{m}_{\mathrm{G,tr}} \left(h_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}} - h_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}}\right) . \tag{6.34}$$

Für die spezifischen Enthalpien h^* der feuchten Luft und h^{G} des feuchten Gutes benutzen wir die folgenden einfachen Stoffmodelle. Nach Abschnitt 5.3.5 gilt

$$h^* = h^*(t, X) = c_{\mathrm{pL}}^0\, t + X \left[\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) + c_{\mathrm{pW}}^0\, t\right] . \tag{6.35}$$

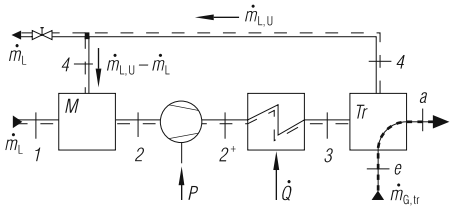


Abb. 6.37. Einstufige Trocknungsanlage mit Umluftführung. M Mischkammer, Tr Trockner

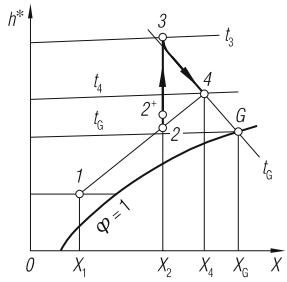


Abb. 6.38. Zustandsänderungen der Luft beim Trocknen mit Umluft nach Abb. 6.37

Für das feuchte Gut setzen wir

$$h^{\mathrm{G}} = h^{\mathrm{G}}(t, X^{\mathrm{G}}) = h_0^{\mathrm{G}} + \left(c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}} + X^{\mathrm{G}}\, c_{\mathrm{W}}\right)(t - t_0)\ ,$$

wobei $c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}}$ die spezifische Wärmekapazität des (absolut) trockenen Guts und h_0^{G} die willkürlich wählbare Enthalpie bei der Bezugstemperatur t_0 bedeuten. Damit läßt sich die Energiebilanzgleichung (6.34) so umformen, daß sie erkennen läßt, wozu $\dot{Q}$ und P aufgewendet werden. Mit $\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{G}}) = \Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) + (c_{\mathrm{pW}}^0 - c_{\mathrm{W}})\, t_{\mathrm{G}}$ als der spezifischen Verdampfungsenthalpie von Wasser bei der Temperatur t_{G} der Gutsoberfläche (= Kühlgrenztemperatur) erhält man

$$\begin{aligned}\dot{Q} + P = {} & \dot{m}_{\mathrm{G,tr}}\left(c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}} + X_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} c_{\mathrm{W}}\right)\left(t_{\mathrm{G}} - t_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}}\right) + \dot{m}_{\mathrm{L}}\left(c_{\mathrm{pL}}^0 + X_1\, c_{\mathrm{pW}}^0\right)(t_4 - t_1) \\ & + \Delta\dot{m}_{\mathrm{W}}\left[\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{G}}) + c_{\mathrm{pW}}^0\,(t_4 - t_{\mathrm{G}})\right]\ . \qquad (6.36)\end{aligned}$$

Von den drei Termen auf der rechten Seite bedeutet der erste die Wärmeleistung, die zur Erwärmung der feuchten Guts auf die Kühlgrenztemperatur t_{G} erforderlich ist, der zweite Term den Energiestrom für die Erwärmung der eingeströmten Frischluft auf die Austrittstemperatur t_4. Der dritte und größte Term ist die Wärmeleistung, die zur Verdampfung der Gutsfeuchte bei der Oberflächentemperatur t_{G} des Guts und zur Erwärmung des entstandenen Dampfes auf die Austrittstemperatur t_4 benötigt wird. Es muß stets mehr Wärme zugeführt werden, als allein zur Verdunstung der Gutsfeuchte erforderlich ist. Dieser Mehrverbrauch läßt sich nach Gl.(6.36) dadurch verringern, daß man die Austrittstemperatur t_4 möglichst niedrig, also nur wenig über der Kühlgrenztemperatur t_{G} wählt. Dann rückt der Zustand 4 im h^*, X-Diagramm näher an den Zustand G, und es besteht die Gefahr, daß der Trockner unwirtschaftlich groß wird; für $t_4 = t_{\mathrm{G}}$ ergäbe sich ein unendlich langer Trockner. Zur energetischen Bewertung eines Trockners definiert man den *spezifischen Wärmeverbrauch*

$$q := \dot{Q}/\Delta\dot{m}_{\mathrm{W}}\ .$$

Seine Berechnung zeigen wir im folgenden Beispiel.

Beispiel 6.8. In der in Abb. 6.37 dargestellten Trocknungsanlage mit Umluftbetrieb wird feuchtes Gut ($\dot{m}_{\mathrm{G,tr}} = 0{,}166\,\mathrm{kg/s}$) im ersten Trocknungsabschnitt so getrocknet, daß seine Wasserbeladung von $X_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} = 0{,}40$ auf $X_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}} = 0{,}15$ sinkt. Das Gut ($c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}} = 1{,}75\,\mathrm{kJ/kg\,K}$) gelangt mit $t_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} = 15{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$ in den Trockner und verläßt ihn mit der Kühlgrenztemperatur $t_{\mathrm{G}} = t_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}} = 30{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$. Frischluft wird mit $t_1 = 15{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_1 = 100\,\mathrm{kPa}$ und $\varphi = 0{,}60$ angesaugt. Das adiabate Gebläse (isentroper Wirkungsgrad, $\eta_{\mathrm{sV}} = 0{,}68$) erhöht den Druck der Umluft um $\Delta p = p_{2+} - p_2 = 0{,}8\,\mathrm{kPa}$. Sie wird im Erhitzer auf $t_3 = 55{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$ erwärmt und verläßt den Trockner mit $t_4 = 40{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$. – Man bestimme die Massenströme $\dot{m}_{\mathrm{L}}$ der Frischluft und $\dot{m}_{\mathrm{L,U}}$ der Umluft, den zugeführten Wärmestrom $\dot{Q}$, die Gebläseleistung P und den spezifischen Wärmeverbrauch q.

Wir werten zuerst die Bilanzgleichungen (6.33) und (6.34) für die ganze Anlage aus. Hierzu benötigen wir X und h^* in den Zuständen 1 und 4. Mit $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_1) = p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(15{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}) = 1{,}706\,\mathrm{kPa}$ erhalten wir aus Gl.(5.65) $X_1 = 0{,}00643$ sowie $h_1^* = h^*(t_1, X_1) = 31{,}34\,\mathrm{kJ/kg}$ aus Gl.(6.35). Der Austrittszustand 4 liegt im h^*, X-Diagramm von Abb. 6.38 auf der verlängerten Nebelisotherme der Kühlgrenztemperatur t_{G}. Somit gilt Gl.(6.31), und es ist

$$h^*(t_4, X_4) = h^*(t_{\mathrm{G}}, X_{\mathrm{G}}) - c_{\mathrm{W}}\, t_{\mathrm{G}}\, (X_{\mathrm{G}} - X_4)\ . \tag{6.37}$$

Wir berechnen $X_{\mathrm{G}} = X_{\mathrm{Gs}}$ nach Gl.(6.32) mit $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(30{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}) = 4{,}246\,\mathrm{kPa}$ und $p = 100{,}0\,\mathrm{kPa}$ zu $X_{\mathrm{G}} = 0{,}02758$, woraus sich $h_{\mathrm{G}}^* = 100{,}65\,\mathrm{kJ/kg}$ ergibt. Setzt man den sich aus Gl.(6.35) ergebenden Ausdruck für h_4^* in Gl.(6.37) ein, so läßt sich diese Gleichung nach X_4 auflösen. Es wird

$$X_4 = \frac{h_{\mathrm{G}}^* - c_{\mathrm{pL}}^0\, t_4 - c_{\mathrm{W}}\, t_{\mathrm{G}}\, X_{\mathrm{G}}}{\Delta h_{\mathrm{v}}(t_{\mathrm{tr}}) + c_{\mathrm{pW}}^0\, t_4 - c_{\mathrm{W}}\, t_{\mathrm{G}}} = 0{,}02327\ ,$$

womit man $h_4^* = h^*(t_4, X_4) = 100{,}11\,\mathrm{kJ/kg}$ erhält.

Die Wasserbilanzgleichung (6.33) der ganzen Anlage liefert mit dem Massenstrom des verdunstenden Wassers,

$$\Delta\dot{m}_{\mathrm{W}} = \dot{m}_{\mathrm{G,tr}} \left(X_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} - X_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}}\right) = 0{,}0415\,\mathrm{kg/s}\ ,$$

den Massenstrom

$$\dot{m}_{\mathrm{L}} = \Delta\dot{m}_{\mathrm{W}}/(X_4 - X_1) = 2{,}464\,\mathrm{kg/s}$$

der Frischluft. Aus der Energiebilanzgleichung (6.34) folgt dann mit

$$h_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}} - h_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} = \left(c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}} + X_{\mathrm{a}}^{\mathrm{G}}\, c_{\mathrm{W}}\right) t_{\mathrm{G}} - \left(c_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{G}} + X_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}}\, c_{\mathrm{W}}\right) t_{\mathrm{e}}^{\mathrm{G}} = 19{,}96\,\mathrm{kJ/kg}$$

für die Summe aus Wärme- und Gebläseleistung

$$\dot{Q} + P = 172{,}8\,\mathrm{kW}\ . \tag{6.38}$$

Die Leistung des adiabaten Gebläses ergibt sich zu

$$P = \dot{m}_{\mathrm{L,U}}\, (h_{2+}^* - h_2^*) = \dot{m}_{\mathrm{L,U}}\, \upsilon_2^*\, \Delta p/\eta_{\mathrm{sV}}\ , \tag{6.39}$$

wenn wir die Luft wegen der kleinen Druckerhöhung Δp als inkompressibel annehmen. In dieser Gleichung sind der Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{L,U}}$ der Umluft und ihr spezifisches

Volumen

$$v_2^* = \frac{R_\mathrm{L}\,T_2}{p_2}\left(1 + \frac{X_2}{0{,}622}\right) \tag{6.40}$$

nach Gl.(5.68) von Abschnitt 5.3.4 noch unbekannt.

Um $\dot{m}_\mathrm{L,U}$ und die Zustandsgrößen des Zustands 2 zu bestimmen, stellen wir die Wasser- und Energiebilanz der adiabaten Mischkammer auf:

$$\dot{m}_\mathrm{L,U}\,X_2 = \dot{m}_\mathrm{L}\,X_1 + (\dot{m}_\mathrm{L,U} - \dot{m}_\mathrm{L})\,X_4$$

und

$$\dot{m}_\mathrm{L,U}\,h_2^* = \dot{m}_\mathrm{L}\,h_1^* + (\dot{m}_\mathrm{L,U} - \dot{m}_\mathrm{L})\,h_4^* \,.$$

Da diese Bilanzgleichungen linear in den Enthalpien h^* und den Wasserbeladungen X sind, liegen die drei Zustandspunkte 1, 2 und 4 im h^*, X-Diagramm auf einer geraden Linie. Aus der Wasserbilanz folgt

$$\dot{m}_\mathrm{L,U} = \frac{X_4 - X_1}{X_4 - X_2}\,\dot{m}_\mathrm{L} = \frac{\Delta\dot{m}_\mathrm{W}}{X_4 - X_2} \,. \tag{6.41}$$

Der „Mischpunkt“ 2 liegt um so näher am Punkt 4, je größer das Verhältnis der Massenströme $\dot{m}_\mathrm{L,U}/\dot{m}_\mathrm{L}$ ist. Die Energiebilanzgleichung liefert

$$h_2^* = h_4^* - \frac{\dot{m}_\mathrm{L}}{\Delta\dot{m}_\mathrm{W}}\,(X_4 - X_2)\,(h_4^* - h_1^*) \,. \tag{6.42}$$

Die beiden Bilanzgleichungen verknüpfen drei unbekannte Größen: $\dot{m}_\mathrm{L,U}$, X_2 und h_2^*. Da bei der Verdichtung und Erwärmung der Umluft die Wasserbeladung konstant bleibt, erhalten wir die zusätzliche Bedingung $X_2 = X_3$. Um X_3 zu bestimmen, stellen wir die Energiebilanz des adiabaten Trockners auf:

$$\dot{m}_\mathrm{L,U}\,(h_4^* - h_3^*) = \dot{m}_\mathrm{G,tr}\left(h_\mathrm{e}^\mathrm{G} - h_\mathrm{a}^\mathrm{G}\right) \,.$$

Mit dem Massenstrom der Umluft nach Gl.(6.41) und $X_2 = X_3$ erhalten wir daraus

$$h_3^* = h_4^* + (X_4 - X_3)\,\frac{\dot{m}_\mathrm{G,tr}}{\Delta\dot{m}_\mathrm{W}}\left(h_\mathrm{e}^\mathrm{G} - h_\mathrm{a}^\mathrm{G}\right) = h_4^* + (X_4 - X_3)\,B \,,$$

wobei sich B aus den schon berechneten Größen zu $B = 79{,}85\,\mathrm{kJ/kg}$ ergibt. Für $h_3^* = h^*(t_3, X_3)$ gilt auch die Gl.(6.35) des Stoffmodells, so daß man

$$X_3 = \frac{h_4^* - c_\mathrm{pL}^0\,t_3 + X_4\,B}{\Delta h_\mathrm{v}(t_\mathrm{tr}) + c_\mathrm{pW}^0\,t_3 + B} = 0{,}01741$$

und $h_3^* = h^*(t_3, X_3) = 100{,}58\,\mathrm{kJ/kg}$ erhält.

Mit $X_2 = X_3$ ergibt sich nun aus Gl.(6.41) $\dot{m}_\mathrm{L,U} = 7{,}082\,\mathrm{kg/s}$. Gleichung (6.42) liefert die Enthalpie $h_2^* = 76{,}18\,\mathrm{kJ/kg}$, woraus man

$$t_2 = \frac{h_2^* - X_2\,\Delta h_\mathrm{v}(t_\mathrm{tr})}{c_\mathrm{pL}^0 + X_2\,c_\mathrm{pW}^0} = 31{,}47\,^\circ\mathrm{C} \,,$$

also $T_2 = 304{,}6\,\mathrm{K}$ erhält. Damit und mit $p_2 = 100\,\mathrm{kPa}$ berechnen wir aus Gl.(6.40) $v_2^* = 0{,}899\,\mathrm{m^3/kg}$ und erhalten aus Gl.(6.39) die Gebläseleistung $P = 7{,}49\,\mathrm{kW}$.

Die Wärmeleistung wird nun nach Gl.(6.38) $\dot{Q} = 165{,}3\,\mathrm{kW}$, woraus sich der spezifische Wärmeverbrauch

$$q = \dot{Q}/\Delta\dot{m}_\mathrm{W} = 3983\,\mathrm{kJ/kg}$$

ergibt. Er ist, wie zu erwarten, erheblich größer als die spezifische Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v}(t_\mathrm{G}) = 2431\,\mathrm{kJ/kg}$. In der Praxis tritt ein noch größerer spezifischer Wärmeverbrauch auf, weil in unserem Beispiel die Wärmeverluste des Trockners und der Mischkammer nicht berücksichtigt wurden, die wir als adiabate Anlagenteile angenommen haben.

6.4.2 Verdampfen und Eindampfen

Besteht der aus einer siedenden Lösung aufsteigende Dampf nur aus dem leichter siedenden Lösungsmittel, so läßt sich eine Trennung des Lösungsmittels vom gelösten Stoff bereits durch Ausdampfen erreichen, vgl. Abschnitt 5.4.5. Man spricht vom *Verdampfen*, wenn das ausgetriebene Lösungsmittel der zu gewinnende Stoff ist. Dies ist beispielsweise bei der Trinkwassererzeugung durch Verdampfen von Meerwasser der Fall. Beim *Eindampfen* einer Lösung ist man am gelösten Stoff interessiert, z.B. bei der Gewinnung von Zucker oder Salz aus ihren wässerigen Lösungen. Manchmal wünscht man, durch Eindampfen eine Lösung mit höherem Massen- oder Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes zu erhalten. Bei diesem „Aufkonzentrieren“ der Lösung wird nur ein Teil des Lösungsmittels verdampft, was in der Lebensmittelindustrie bei der Herstellung von Kondensmilch oder beim Eindicken von Fruchtsäften angewendet wird.

Beim Verdampfen und Eindampfen ist Wärme zuzuführen. Wärmequellen sind vor allem kondensierender Wasserdampf (Heizdampf), seltener Verbrennungsgase. Die zum Verdampfen und Eindampfen eingesetzten Apparate, die *Verdampfer*, kommen in unterschiedlichen Bauarten vor, [6.26]. Auf ihre Dimensionierung gehen wir nicht ein, sondern beschränken uns auf die Berechnung des Wärmebedarfs und die Erörterung der Methoden, diesen möglichst gering zu halten. Wir behandeln das Verdampfen und Eindampfen am Beispiel der in der Praxis am häufigsten vorkommenden wässerigen Lösungen. Die Übertragung der Ergebnisse auf andere Lösungsmittel ist ohne Schwierigkeiten möglich, sofern die Voraussetzung zutrifft, daß der ausgetriebene Dampf nur aus dem Lösungsmittel besteht.

Dem in Abb. 6.39 schematisch dargestellten Verdampfer wird eine Lösung mit dem Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{L}$ im Zustand L zugeführt. Der Massenanteil ξ des gelösten Stoffes hat hier den Wert ξ_L. Der beim Verdampfen entstehende (Wasser-)Dampf wird als *Brüdendampf* oder kurz als Brüden bezeichnet. Sein Massenstrom ist $\dot{m}_\mathrm{B}$, und es gilt $\xi_\mathrm{B} = 0$. Die aus dem Verdampfer mit $\xi_\mathrm{K} > \xi_\mathrm{L}$ abströmende Lösung ist das *Konzentrat* mit dem Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{K} = \dot{m}_\mathrm{L} - \dot{m}_\mathrm{B}$. Die Zustände L,K,B der drei ein- bzw. austretenden Stoffströme kann man sich im t,ξ-Diagramm der Lösung (Siedediagramm) veranschaulichen, Abb. 6.40. Die Siedelinie SL begrenzt das Flüssigkeitsgebiet; die

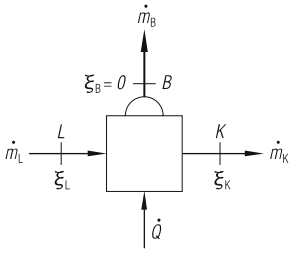


Abb. 6.39. Schema eines einstufigen Verdampfers. L Zustand der einströmenden Lösung, K Zustand der abströmenden konzentrierten Lösung, B Zustand des Brüdendampfes

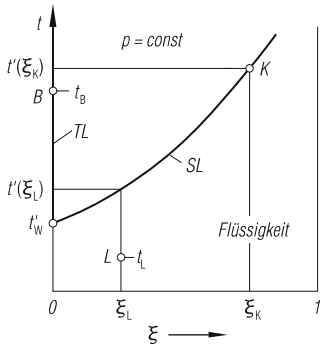


Abb. 6.40. Siedediagramm (t, ξ - Diagramm) einer wässerigen Lösung mit Siedelinie SL und Taulinie TL. L Zustand der einströmenden Lösung, K Zustand des Konzentrats, B Zustand des Brüdendampfes

Taulinie TL enthält die Zustände des reinen Lösungsmitteldampfs und fällt mit der Ordinate $\xi = 0$ zusammen. Der Zustand L der eintretenden Lösung liegt im Flüssigkeitsgebiet unterhalb der Siedelinie. Das Konzentrat verläßt den Verdampfer im Zustand K auf der Siedelinie als siedende Flüssigkeit. Der Brüdenzustand B liegt auf der Taulinie zwischen den Siedetemperaturen $t'(p, \xi_L)$ der eintretenden Lösung und $t'(p, \xi_K)$ des Konzentrats. Seine Lage und die Zustandsänderung der Lösung im Verdampfer hängen von der Verdampferbauart und der Prozeßführung ab. Bei den häufig verwendeten Umlaufverdampfern strömt der Brüdendampf mit einer Temperatur t_B ab, die nur wenig unter der Siedetemperatur des Konzentrats liegt, so daß man $t_B = t'(p, \xi_K)$ setzt.

Für den Verdampfer gelten die Stoffbilanzen

$$\dot{m}_L = \dot{m}_B + \dot{m}_K \quad \text{und} \quad \xi_L \, \dot{m}_L = \xi_K \, \dot{m}_K$$

sowie die Leistungsbilanzgleichung für den zuzuführenden Wärmestrom

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \dot{m}_B \, h_B + \dot{m}_K \, h_K - \dot{m}_L \, h_L + |\dot{Q}_v| \\ &= \dot{m}_B \, (h_B - h_L) + \dot{m}_K \, (h_K - h_L) + |\dot{Q}_v| \, , \end{aligned}$$

wobei $\dot{Q}_v$ den Verlustwärmestrom infolge unzureichender Isolierung bedeutet. Beim Verdampfen bezieht man $\dot{Q}$ auf den Massenstrom $\dot{m}_B$ des gewünschten Produkts, des Brüdendampfs, und definiert den spezifischen Wärmeverbrauch

$$q_B := \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_B} = h_B - h_L + \frac{\xi_L}{\xi_K - \xi_L} \, (h_K - h_L) + \frac{|\dot{Q}_v|}{\dot{m}_B} \, .$$

Beim Eindampfen ist das Konzentrat das gewünschte Produkt, und man verwendet

$$q_{\mathrm{K}} := \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{\mathrm{K}}} = \frac{\xi_{\mathrm{K}}}{\xi_{\mathrm{L}}}\,(h_{\mathrm{B}} - h_{\mathrm{L}}) - (h_{\mathrm{B}} - h_{\mathrm{K}}) + \frac{|\dot{Q}_{\mathrm{v}}|}{\dot{m}_{\mathrm{K}}}$$

als spezifischen Wärmeverbrauch. Die spezifischen Enthalpien h_{L} und h_{K} sind mit der kalorischen Zustandsgleichung der Lösung zu berechnen oder können einem h,ξ-Diagramm entnommen werden. Derartige Diagramme wässeriger Lösungen findet man in [6.26] (H_2O–NaOH) und in [6.27] (H_2O–$MgSO_4$, H_2O–NaCl, H_2O–Rohrzucker). Die spezifische Enthalpie des Brüdendampfes läßt sich mit der Wasserdampftafel [4.45] bestimmen, sofern seine Temperatur t_{B} bekannt ist.

Wegen der großen Verdampfungsenthalpie Δh_{v} des Wassers ist die Enthalpie h_{B} des Brüdendampfes sehr viel größer als die Enthalpien h_{L} und h_{K} der Lösung. Bei der einstufigen Verdampfung nach Abb. 6.39 bleibt der hohe Energiegehalt des Brüdendampfes ungenutzt. Um den Wärmebedarf zu verringern, verwendet man den Brüdendampf zur Vorwärmung der dünnen Lösung, doch wirksamer ist seine Nutzung als Heizdampf bei der häufig angewendeten mehrstufigen Verdampfung auf stufenweise abgesenkten Druckniveaus oder der einstufigen Verdampfung mit Kompression des Brüdendampfs zur Erhöhung seiner Kondensationstemperatur.

Bei der *mehrstufigen Verdampfung* wird am häufigsten die in Abb. 6.41 dargestellte Gleichstromführung gewählt. In der ersten Verdampferstufe wird die zuströmende Lösung beim Druck p_1 von ξ_{L} nur auf $\xi_{\mathrm{K1}} < \xi_{\mathrm{K}}$ aufkonzentriert. Den hierzu erforderlichen Wärmestrom $\dot{Q}_1$ gibt der kondensierende Heizdampf D ab. Der im Zustand B_1 abströmende Brüdendampf liefert in der zweiten Verdampferstufe den Wärmestrom $\dot{Q}_2$, so daß kein Heizdampf mehr erforderlich ist. Die auf den Druck $p_2 < p_1$ gedrosselte Lösung hat so niedrige Verdampfungstemperaturen, daß $\dot{Q}_2$ von dem bei $t'(p_1, \xi = 0)$ kondensierenden Brüdendampf B_1 an die Lösung übertragen werden kann. Die Lösung erreicht den Massenanteil $\xi_{\mathrm{K2}} > \xi_{\mathrm{K1}}$ und wird dann auf $p_3 < p_2$ gedrosselt. Bei diesem Druck ist ihre Temperatur so niedrig, daß der konden-

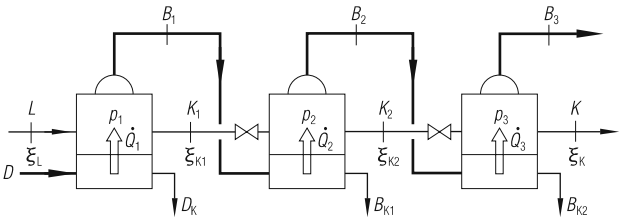


Abb. 6.41. Dreistufige Verdampfungsanlage in Gleichstromschaltung. D Heizdampf, $\mathrm{D_K}$ Heizdampfkondensat, $\mathrm{B_{K1}}$, $\mathrm{B_{K2}}$ Kondensat des Brüdendampfes aus der 1. bzw. 2. Stufe

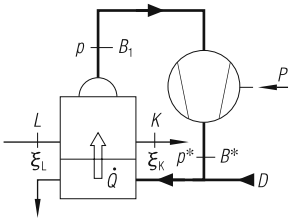


Abb. 6.42. Schema eines einstufigen Verdampfers mit Brüdenverdichtung (Thermokompression). D zusätzlicher Heizdampf

sierende Brüdendampf der zweiten Stufe den Wärmestrom $\dot{Q}_3$ an die Lösung abgeben kann.

Die Erhöhung $\xi_{\mathrm{K1}} - \xi_{\mathrm{L}}$ des Massenanteils ξ, die in der ersten Stufe erreicht werden muß, wird mit steigender Stufenzahl kleiner. Da Heizdampf nur für die erste Stufe benötigt wird, verringert sich der Heizdampfverbrauch mit größer werdender Stufenzahl. Da der Bauaufwand der Verdampferanlage mit zunehmender Zahl der Stufen wächst, gibt es eine wirtschaftlich optimale Stufenzahl, bei der die Summe aus Investitionskosten und Betriebskosten (hauptsächlich für den Wärmeverbrauch) ein Minimum annimmt. So findet man in der Praxis selten mehr als vier Verdampferstufen. Eine Ausnahme machen Verdampferanlagen zur Gewinnung von Trinkwasser aus Meerwasser, die aus 20 bis 30 Stufen bestehen.

Das Schema der einstufigen *Verdampfung mit Brüdenverdichtung*, die sogenannte Thermokompression, zeigt Abb. 6.42. Der beim Verdampferdruck p abströmende Brüdendampf wird mit einem Turbo- oder Strahlverdichter auf den höheren Druck p^* gebracht. Die zu diesem Druck gehörende Kondensationstemperatur $t'(p^*, \xi = 0)$ ist so hoch, daß eine für den Wärmeübergang an die siedende Lösung ausreichende Temperaturdifferenz von 10 bis 20 K besteht. Da der komprimierte Brüdendampf nicht ganz ausreicht, um den Wärmebedarf zu decken, muß zusätzlicher Heizdampf in geringer Menge zugeführt werden. Z. Rant [6.26] hat die Bedingungen erörtert, unter denen die einstufige Verdampfung mit Thermokompression ein günstig einzusetzendes Verfahren ist.

6.4.3 Destillieren und Rektifizieren

Verdampft man ein flüssiges Zweistoffgemisch, so ist der Dampf reicher an der leichter siedenden Komponente 1 als die Flüssigkeit. Wie in Kapitel 5 bezeichnen wir den Stoffmengenanteil des leichter Siedenden mit $x := n_1/n$; somit gilt $x''(t,p) > x'(t,p)$. Man benutzt diesen Anreicherungsprozeß bei der fraktionierten *Destillation* nach Abb. 6.43. Der mit dem Gemisch gefüllte Verdampfer, die Destillierblase, wird beheizt; der entstehende Dampf kondensiert in einem Kühler. Diese instationär arbeitende Destilliereinrichtung liefert ein Destillat, das zuerst den höchsten Anteil $x_{\mathrm{D_A}} = x''_{\mathrm{V_A}}$ an der leichter siedenden Komponente hat. Da die Stoffmengenanteile x' und x'' mit der Zeit abnehmen, weisen die weiteren Fraktionen einen immer geringeren Gehalt an

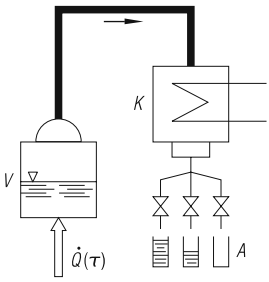


Abb. 6.43. Schema der instationären fraktionierten Destillation. V Verdampfer, K Kühler (Kondensator), A Auffanggefäße für die Destillatfraktionen

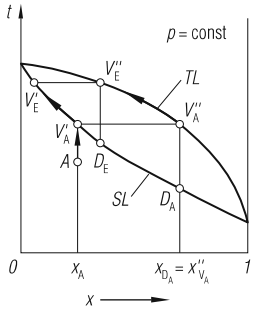


Abb. 6.44. Instationäre Destillation im t, x-Diagramm des Gemisches. SL Siedelinie, TL Taulinie, A → V'_A Erwärmung des Gemisches, D_A Zustand des ersten Destillats, D_E Zustand des letzten Destillats

leichter Siedendem auf, Abb. 6.44.

Man kann die instationäre Destillation in ein stationäres Verfahren umwandeln und die Qualität des Destillats verbessern, nämlich seinen Stoffmengenanteil x_D vergrößern. Hierzu ergänzt man die Anlage durch einen *Rücklaufkondensator* oder Dephlegmator, in dem ein Teilstrom des Dampfes kondensiert und als *Rücklauf* in den Verdampfer zurückströmt, Abb. 6.45. Hierdurch wird auch der aus dem Rücklaufkondensator abströmende Dampf weiter angereichert. In einem zweiten Kondensator wird er verflüssigt.

Die Gemischzustände sind im Siedediagramm (t,x-Diagramm), Abb. 6.46, eingezeichnet, wobei wir einen im ganzen System konstanten Druck angenommen haben. Der im Zustand V″ aus dem Verdampfer kommende Dampf wird

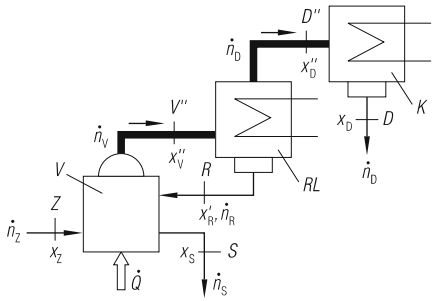


Abb. 6.45. Stationäre Destillation mit Rücklaufkondensator, V Verdampfer, RL Rücklaufkondensator, K Destillatkondensator

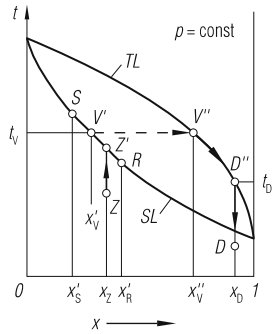


Abb. 6.46. t, x-Diagramm mit Zuständen des Gemisches: Z Zulauf, V″ Dampf vom Verdampfer, D″ Destillat-Dampf, R Rücklauf, S Sumpfprodukt

im Rücklaufkondensator von t_V auf t_D abgekühlt; ein Teil des Dampfes kondensiert und bildet den Rücklauf (Zustand R). Die für den Rücklaufkühler geltenden Bilanzen der Stoffmengenströme,

$$\dot{n}_V = \dot{n}_D + \dot{n}_R \quad \text{und} \quad x''_V\,\dot{n}_V = x''_D\,\dot{n}_D + x'_R\,\dot{n}_R\ ,$$

ergeben für das *Rücklaufverhältnis*

$$u := \frac{\dot{n}_R}{\dot{n}_D} = \frac{x''_D - x''_V}{x''_V - x'_R}\ .$$

Die Lage des Zustands R auf der Siedelinie hängt von der Führung der Stoffströme und den Stoffübertragungsverhältnissen im Rücklaufkondensator ab. Bei vollkommenem Stoffaustausch zwischen dem abfließendem Rücklauf und dem eintretendem Dampf könnte $x'_R = x'_V$ werden, und dies ergibt das kleinstmögliche Rücklaufverhältnis

$$u_{\min} = (x''_D - x''_V)/(x''_V - x'_V)\ .$$

Die stationäre Destillation mit Rücklaufkondensator liefert in manchen Fällen ein bereits brauchbares Destillat. In der Regel genügt jedoch die durch Destillation erreichbare Anreicherung nicht, und man muß zum aufwendigeren *Rektifizieren* übergehen. Bei diesem Verfahren werden in einer Säule oder Kolonne aufsteigender Dampf und herabfließende Flüssigkeit so im Gegenstrom geführt, daß ein intensiver Wärme- und Stoffübergang zwischen den beiden Stoffströmen stattfindet. Dadurch reichert sich die leichter siedende Komponente im Dampf an, während die Flüssigkeit an leichter Siedendem verarmt. Im Idealfall erhält man den (fast) reinen Dampf der leichter siedenden Komponente als Kopfprodukt oder Destillat und die Flüssigkeit, die (fast) nur aus der schwerer siedenden Komponente besteht, als sogenanntes Sumpfprodukt. Um den Wärme- und Stoffübergang in der Rektifiziersäule zu intensivieren, schafft man durch Einbauten eine große Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit. Die Säule enthält entweder ein Bett aus Füllkörpern, an denen die Flüssigkeit herabrieselt und eine große Oberfläche zum aufsteigenden Dampf bildet, oder man führt die Flüssigkeit über eine Anzahl waagerechter Böden, durch die der Dampf aufsteigt und gezwungen wird, durch die Flüssigkeit hindurchzuströmen, vgl. Abb. 6.49. Im folgenden behandeln wir nur die Bodenkolonne.

Die ganze Rektifiziereinrichtung besteht aus dem Verdampfer, auch Blase oder Sumpf genannt, aus der Rektifiziersäule oder Kolonne und dem Rücklaufkondensator, Abb. 6.47. Das zu trennende Gemisch fließt als Zulauf im Zustand Z mit t_Z, p_Z, x_Z auf den Zulaufboden der Säule. Der als *Verstärkungssäule* bezeichnete Teil der Bodenkolonne liegt über dem Zulaufboden; in ihr soll der vom Zulaufboden aufsteigende Dampf so weit mit der leichter siedenden Komponente angereichert (verstärkt) werden, daß der aus dem Rücklaufkondensator abströmende Destillat-Dampf den gewünschten Stoff-

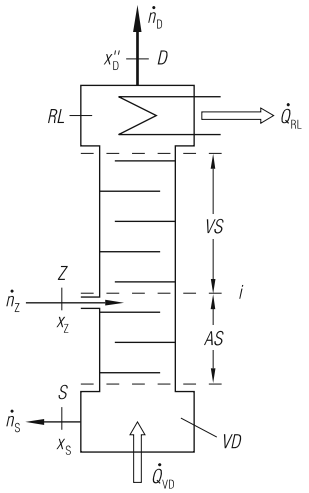


Abb. 6.47. Schema einer Rektifiziereinrichtung mit Bodenkolonne. RL Rücklaufkondensator, VS Verstärkungssäule, AS Abtriebssäule, VD Verdampfer; D Destillat (Kopfprodukt), S Sumpfprodukt, Z Zulauf des zu trennenden Gemisches

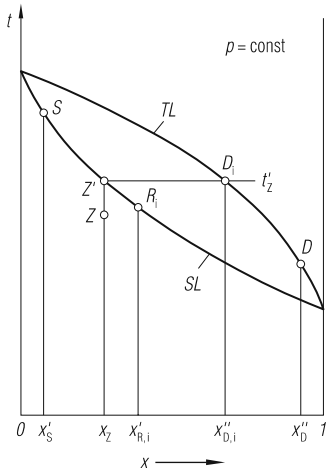


Abb. 6.48. t, x-Diagramm mit Zuständen des Gemisches: Z Zulauf, S abströmendes Sumpfprodukt, D Destillat-Dampf, D_i angenommener Zustand des im Querschnitt i aufsteigenden Dampfes, R_i angenommener Zustand des im Querschnitt i herabfließenden Rücklaufs

mengenanteil x''_D erreicht, Abb. 6.48. Durch Teilkondensation des Dampfes entsteht im Rücklaufkondensator der flüssige Rücklauf, dessen Stoffmengenanteil x'_R beim Herabströmen abnimmt. Der auf dem Zulaufboden ankommende Rücklauf mischt sich mit dem Zulauf, und das Gemisch fließt als Rücklauf der *Abtriebssäule* zum Verdampfer. Durch den Stoffübergang zwischen dem Rücklauf und dem durch die Abtriebssäule aufsteigenden Dampf nimmt der Stoffmengenanteil x'_R des leichter Siedenden im Rücklauf weiter ab. Aus dem beheizten Verdampfer fließt das siedende Sumpfprodukt im Zustand S mit t_S, p_S und x'_S ab, während der Dampf mit $x''_S \approx x''(t_S, p_S)$ in die Abtriebssäule aufsteigt und sich von Boden zu Boden mit der leichter siedenden Komponente anreichert.

Für die Stoff- und Energieströme gelten die folgenden Bilanzgleichungen, wobei wir die Rektifiziersäule als adiabat annehmen:

$$\dot{n}_Z = \dot{n}_D + \dot{n}_S \ , \quad x_Z\, \dot{n}_Z = x''_D\, \dot{n}_D + x'_S\, \dot{n}_S$$

und

$$\dot{Q}_{VD} - |\dot{Q}_{RL}| = \dot{n}_D\, H_m(t_D, p_D, x''_D) + \dot{n}_S\, H_m(t_S, p_S, x'_S) \\ - \dot{n}_Z\, H_m(t_Z, p_Z, x_Z) \ .$$

Wir beziehen die Stoffmengen- und Energieströme auf den Stoffmengenstrom $\dot{n}_\mathrm{D}$ des Destillats und erhalten mit

$$f := \frac{\dot{n}_\mathrm{Z}}{\dot{n}_\mathrm{D}} = \frac{x''_\mathrm{D} - x'_\mathrm{S}}{x_\mathrm{Z} - x'_\mathrm{S}}$$

sowie mit der Abkürzung $H_\mathrm{X} := H_\mathrm{m}(t_\mathrm{X}, p_\mathrm{X}, x_\mathrm{X})$, $\mathrm{X} = \{\mathrm{D, S, Z}\}$,

$$\dot{Q}_\mathrm{VD}/\dot{n}_\mathrm{D} - |\dot{Q}_\mathrm{RL}|/\dot{n}_\mathrm{D} = H_\mathrm{D} - H_\mathrm{S} + f\,(H_\mathrm{S} - H_\mathrm{Z})\ .$$

Gibt man die Zustände D, S und Z der ab- bzw. zufließenden Stoffströme vor, so wird hierdurch noch nicht der im Verdampfer zuzuführende Heizwärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{VD}$ bestimmt, sondern nur die Differenz $\dot{Q}_\mathrm{VD} - |\dot{Q}_\mathrm{RL}|$. Der im Rücklaufkondensator für die Erzeugung des Rücklaufs abzuführende Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{RL}$ vergrößert den zuzuführenden Heizwärmestrom, er hängt von der erzeugten Rücklaufmenge und der Gestaltung der Kolonne ab.

Um diesen Zusammenhang zu klären, legen wir eine Bilanzhülle um den Rücklaufkondensator und die Verstärkungssäule, die im Querschnitt i unmittelbar über dem Zulaufboden endet, Abb. 6.47. Die Stoffbilanzen lauten

$$\dot{n}_\mathrm{D,i} - \dot{n}_\mathrm{R,i} = \dot{n}_\mathrm{D} \quad \text{und} \quad x''_\mathrm{D,i}\,\dot{n}_\mathrm{D,i} - x'_\mathrm{R,i}\,\dot{n}_\mathrm{R,i} = x''_\mathrm{D}\,\dot{n}_\mathrm{D}\ .$$

Daraus erhält man für das Rücklaufverhältnis im Endquerschnitt i der Verstärkungssäule

$$u_\mathrm{i} := \frac{\dot{n}_\mathrm{R,i}}{\dot{n}_\mathrm{D}} = \frac{x''_\mathrm{D} - x''_\mathrm{D,i}}{x''_\mathrm{D,i} - x'_\mathrm{R,i}}\ .$$

Die Energiebilanz liefert den im Rücklaufkondensator abzuführenden Wärmestrom

$$|\dot{Q}_\mathrm{RL}|/\dot{n}_\mathrm{D} = H_\mathrm{R,i} - H_\mathrm{D} + u_\mathrm{i}\,(H_\mathrm{D,i} - H_\mathrm{R,i})\ .$$

Dabei haben wir die molaren Enthalpien des Rücklaufs und des aufsteigenden Dampfes im Querschnitt i mit $H_\mathrm{R,i}$ bzw. $H_\mathrm{D,i}$ bezeichnet. Wir nehmen nun als *Näherung* an, daß der vom Zulaufboden in die Verstärkungssäule aufsteigende Dampf im Gleichgewicht mit dem auf dem Zulaufboden siedenden Zulauf steht. Er hat dann die Siedetemperatur $t'(x_\mathrm{Z}, p_\mathrm{Z}) = t'_\mathrm{Z}$, und es ist $x''_\mathrm{D,i} = x''(t'_\mathrm{Z}, p_\mathrm{Z})$, Abb. 6.48. Der Zustand $\mathrm{R_i}$ des aus der Verstärkungssäule austretenden Rücklaufs liegt auf der Siedelinie bei einem Stoffmengenanteil $x'_\mathrm{R,i}$, der größer als x'_Z ist. Für $x'_\mathrm{R,i} = x'_\mathrm{Z}$ erhält man das kleinstmögliche Rücklaufverhältnis

$$u_\mathrm{i,min} = (x''_\mathrm{D} - x''_\mathrm{D,i})/(x''_\mathrm{D,i} - x'_\mathrm{Z})\ .$$

Wählt man ein bestimmtes Verhältnis $\varrho_\mathrm{i} := u_\mathrm{i}/u_\mathrm{i,min} > 1$, kann man daraus

$$x'_\mathrm{R,i} = x''_\mathrm{D,i} - \varrho_\mathrm{i}\,(x''_\mathrm{D,i} - x_\mathrm{Z}) \approx x''(t'_\mathrm{Z}, p_\mathrm{Z}) - \varrho_\mathrm{i}\,[x''(t'_\mathrm{Z}, p_\mathrm{Z}) - x'_\mathrm{Z}]$$

und damit auch $t_{\mathrm{R,i}} = t'(x'_{\mathrm{R,i}}, p_{\mathrm{Z}})$ bestimmen, so daß sich u_{i} und die molaren Enthalpien $H_{\mathrm{R,i}}$ und $H_{\mathrm{D,i}}$ mit einer Zustandsgleichung des Gemisches berechnen lassen. Damit erhält man Näherungswerte für den im Rücklaufkondensator abzuführende Wärmestrom $|\dot{Q}_{\mathrm{RL}}|$ und den Heizwärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{VD}}$, die mit steigendem Rücklaufverhältnis ϱ_{i} anwachsen. Bei größerem Rücklaufverhältnis benötigt man eine kleinere Zahl von Böden; das kleinste Rücklaufverhältnis $u_{\mathrm{i,min}}$ müßte mit unendlich vielen Böden erkauft werden.

Zur Berechnung der Anzahl N der Böden gibt es verschiedene Verfahren. Sie gehen von den Stoff- und Energiebilanzen für einen Boden aus, der durch die Querschnitte k und $k+1$ von seinen Nachbarn getrennt ist, Abb. 6.49. Der von unten einströmende Dampf im Zustand $\mathrm{D_k}$ steht nicht im Phasengleichgewicht mit dem von oben kommenden Rücklauf (Zustand $\mathrm{R_{k+1}}$). Auf dem Boden streben die beiden Phasen durch Wärme- und Stoffübergang einem Gleichgewichtszustand zu, in dem der nach oben abströmende Dampf im Zustand $\mathrm{D}^{\mathrm{th}}_{\mathrm{k+1}}$ mit dem herabfließenden Rücklauf im Zustand $\mathrm{R_k}$ im Phasengleichgewicht stehen würde, Abb. 6.50. Für diesen *theoretischen Boden* gelten die Bedingungen

$$t^{\mathrm{th}}_{\mathrm{D,k+1}} = t_{\mathrm{R,k}} \quad \text{sowie} \quad x_{\mathrm{R,k}} = x'(t_{\mathrm{R,k}}) \quad \text{und} \quad x^{\mathrm{th}}_{\mathrm{D,k+1}} = x''(t_{\mathrm{R,k}})\,. \tag{6.43}$$

Die Abweichungen von diesem Idealzustand beschreibt man durch das *Verstärkungsverhältnis*

$$\varphi_{\mathrm{k}} := (x''_{\mathrm{D,k+1}} - x''_{\mathrm{D,k}})/(x''(t_{\mathrm{R,k}}) - x''_{\mathrm{D,k}})\,,$$

das in der Praxis Werte zwischen 0,6 und 0,8 erreicht.

Mit thermodynamischen Methoden allein kann man nur die Zahl N_{th} der theoretischen Böden bestimmen. Daraus erhält man die tatsächlich erforderliche Bodenzahl $N > N_{\mathrm{th}}$ durch einen empirischen Korrekturfaktor. Bei dem von W.L. McCabe und E.W. Thiele [6.28] angegebenen Verfahren werden keine Enthalpie-Daten des Gemisches benötigt, sondern nur die Gleichgewichtskurve $x'' = f(x')$, vgl. das

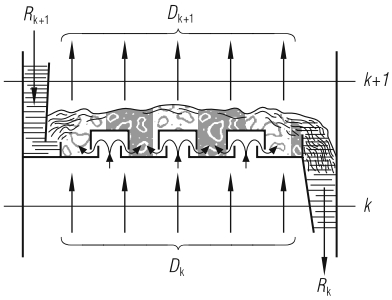


Abb. 6.49. Schema eines Glockenbodens. Durch die Glocken strömt der aufsteigende Dampf in den auf dem Boden aufgestauten flüssigen Rücklauf

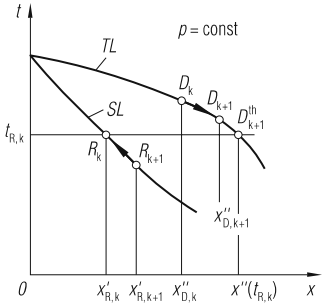


Abb. 6.50. t, x-Diagramm mit den Zuständen von Dampf und Rücklauf in den Querschnitten k unter und $k+1$ über einem Boden

Gleichgewichtsdiagramm, Abb. 5.15 in Abschnitt 5.1.7. Dies beruht auf starken Vereinfachungen, insbesondere auf der Annahme, daß die Verdampfungsenthalpien der beiden Komponenten gleich groß sind. Ohne derartige Annahmen arbeiten die Verfahren, die auf dem System der Stoff- und Energiebilanzgleichungen für die einzelnen Böden beruhen. In graphischer Form hat dies z.B. F. Bošnjaković [6.29] an Hand des h,ξ-Diagramms des Gemisches beschrieben. Die numerische Lösung des Systems der Bilanzgleichungen ist bei Kenntnis der Beziehungen für das Phasengleichgewicht und der kalorischen Zustandsgleichung des Gemisches mit Hilfe eines Computers möglich. Dabei kann man nicht nur die Zahl der theoretischen Böden unter Annahme der Gleichgewichtsbedingungen (6.43) bestimmen, sondern auch den unvollkommenen Wärme- und Stoffübergang durch die Einführung von Verstärkungsverhältnissen für die Stoffmengenanteile und die Temperaturen berücksichtigen und damit eine realitätsnahe Modellierung des Rektifikationsprozesses erreichen.

6.4.4 Absorbieren

Bringt man ein Gasgemisch mit einem flüssigen Lösungsmittel in Kontakt, so absorbiert dieses die einzelnen Komponenten des Gasgemisches in unterschiedlichen Mengen, bis sich das Absorptionsgleichgewicht einstellt, vgl. Abschnitt 5.4.6. Bei nicht zu großen Stoffmengenanteilen x'_i der absorbierten Stoffe gilt für das Gleichgewicht das Gesetz von Henry, Gl.(5.120):

$$x'_\mathrm{i} = \frac{p_\mathrm{i}}{H_\mathrm{i,Lm}} = \frac{x''_\mathrm{i}\, p}{H_\mathrm{i,Lm}} \; . \tag{6.44}$$

Danach wächst die absorbierte Stoffmenge der Komponente i mit ihren Partialdruck p_i im Gasgemisch; sie ist umso größer, je kleiner der Henry-Koeffizient $H_\mathrm{i,Lm}$ ist. Soll die Komponente i bevorzugt aus dem Gasgemisch absorbiert werden, so ist ein Lösungsmittel mit kleinem Henry-Koeffizienten $H_\mathrm{i,Lm}$ zu wählen, während die Henry-Koeffizienten der anderen Komponenten möglichst groß sein sollen. Erhöhter Druck p vergrößert die absorbierte Stoffmenge; außerdem sind niedrige Temperaturen günstig, weil in den meisten Fällen $H_\mathrm{i,Lm}$ mit sinkender Temperatur abnimmt.

Die Annäherung an das Absorptionsgleichgewicht wird bei der *Gaswäsche* technisch genutzt, um eine oder mehrere Komponenten aus einem Gasgemisch zu entfernen („auszuwaschen“). Dabei strömt das Gasgemisch durch eine Absorptionskolonne im Gegenstrom zum flüssigen Lösungsmittel, das auch als Absorptionsmittel oder als Waschflüssigkeit bezeichnet wird. Durch Einbauten soll eine große Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit geschaffen werden, um den Wärme- und vor allem den Stoffübergang zu intensivieren. Wie bei der Rektifikation setzt man Absorptionskolonnen mit Füllkörperschüttungen oder mit Böden in verschiedenen Bauarten ein, worauf wir hier nicht eingehen, vgl. [6.17] bis [6.20]. Neben der physikalischen Absorption, bei der das Streben zum Phasengleichgewicht maßgebend ist, gibt es die chemische Absorption, bei der die zu absorbierende Komponente

mit der Waschflüssigkeit chemisch reagiert. Ein Beispiel ist die Absorption von CO_2 durch eine wässerige Na_2CO_3-Lösung, bei der sich nach der Reaktionsgleichung

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2\,NaHCO_3$$

$NaHCO_3$ bildet. Im folgenden beschränken wir uns auf die physikalische Absorption.

Abbildung 6.51 zeigt das Schema einer Gaswäsche durch Absorption. In die Absorptionskolonne strömt das zu reinigende Gasgemisch (Rohgas). Das Lösungsmittel durchläuft die Kolonne von oben nach unten und belädt sich mit den auszuwaschenden Komponenten, den Absorptiven. Das beladene Lösungsmittel wird in den meisten Fällen regeneriert, indem die absorbierten Stoffe in einem Desorber an einen Gasstrom abgegeben werden. Wirkungsvoll ist eine Drucksenkung des beladenen Lösungsmittels, weil die Löslichkeit mit sinkendem Druck abnimmt. Das regenerierte Lösungsmittel, das nicht ganz frei von den absorbierten Stoffen ist, wird der Absorptionskolonne wieder zugeführt, so daß ein Kreislauf entsteht.

Die Berechnung des Absorptionsprozesses zeigen wir an einem vereinfachten Modell. An der Absorption sind mindestens drei Stoffe beteiligt: der absorbierte Stoff (das Absorptiv), das Trägergas, das aus den schwer löslichen Komponenten des Gasgemisches besteht, und das flüssige Absorptionsmittel. Wir nehmen nun vereinfachend an: Das Trägergas werde gar nicht oder nur in vernachlässigbar kleiner Menge absorbiert, und das Absorptionsmittel habe einen so niedrigen Dampfdruck, daß sein Stoffmengenanteil in der Gasphase vernachlässigt werden kann. Außerdem sollen die Enthalpieänderungen bei der Absorption so klein und die Menge des Lösungsmittels so groß sein, daß die Temperaturänderungen in der Absorptionskolonne gering sind und wir eine *isotherme* Absorption annehmen können. Es genügen dann Stoffbilanzen, um den Prozeß quantitativ zu erfassen.

Auf Grund dieser Annahmen sind die Stoffmengenströme $\dot{n}_G$ des Trägergases und $\dot{n}_L$ des Lösungsmittels konstant. Nur die Stoffmengenströme $\dot{n}_A$ des Absorptivs im Gas und in der Flüssigkeit ändern sich in der Kolonne.

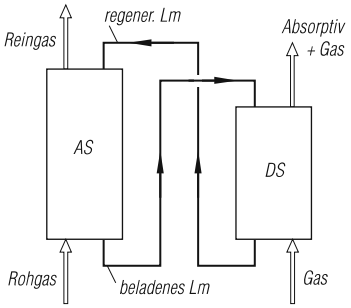


Abb. 6.51. Schema einer Gaswäsche mit Regeneration des Lösungsmittels. AS Absorptionskolonne, DS Desorber, Lm Lösungsmittel

Der Absorptionsprozeß läßt sich daher mit den Absorptiv-Beladungen

$$\tilde{X} := n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{fl}}/n_{\mathrm{L}} \quad \text{und} \quad \tilde{Y} := n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{g}}/n_{\mathrm{G}}$$

des Lösungsmittels bzw. des Trägergases beschreiben. Die Beladung $\tilde{X}$ des Lösungsmittels mit dem Absorptiv nimmt zu, während die Beladung $\tilde{Y}$ des Trägergases abnimmt.

Die Stoffmengenbilanz für die ganze Kolonne nach Abb. 6.52 ergibt für den absorbierten Stoffmengenstrom

$$\Delta\dot{n}_{\mathrm{A}} = \left(\tilde{X}_{\mathrm{a}} - \tilde{X}_{\mathrm{e}}\right)\dot{n}_{\mathrm{L}} = \left(\tilde{Y}_{\mathrm{e}} - \tilde{Y}_{\mathrm{a}}\right)\dot{n}_{\mathrm{G}} \ .$$

Stellt man die Absorptivbilanz für ein Gebiet auf, das vom oberen Kolonnenquerschnitt und einem beliebigen Querschnitt begrenzt wird, so erhält man

$$\tilde{Y}_{\mathrm{a}}\,\dot{n}_{\mathrm{G}} + \tilde{X}\,\dot{n}_{\mathrm{L}} - \tilde{X}_{\mathrm{e}}\,\dot{n}_{\mathrm{L}} - \tilde{Y}\,\dot{n}_{\mathrm{G}} = 0 \ ,$$

woraus sich der lineare Zusammenhang

$$\tilde{Y} = (\dot{n}_{\mathrm{L}}/\dot{n}_{\mathrm{G}})\,\tilde{X} + \tilde{Y}_{\mathrm{a}} - (\dot{n}_{\mathrm{L}}/\dot{n}_{\mathrm{G}})\,\tilde{X}_{\mathrm{e}} \tag{6.45}$$

zwischen den Beladungen $\tilde{X}$ und $\tilde{Y}$ ergibt, die in einem Kolonnenquerschnitt auftreten. Im Beladungsdiagramm Abb. 6.53 ergibt dies eine Gerade, die als *Bilanzgerade* oder Arbeitsgerade bezeichnet wird. Ihr Anstieg wird durch das Verhältnis der Stoffmengenströme von Lösungsmittel und Trägergas bestimmt.

Im *Absorptionsgleichgewicht* bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur gibt es einen bestimmten Zusammenhang zwischen den Beladungen $\tilde{X}$

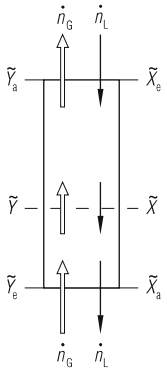


Abb. 6.52. Zur Bilanz der Stoffmengenströme einer Absorptionskolonne

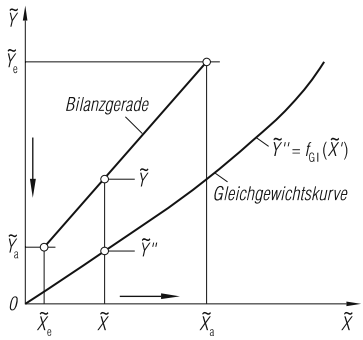


Abb. 6.53. Beladungsdiagramm mit der Bilanzgeraden nach Gl.(6.45) und der Gleichgewichtskurve $\tilde{Y}'' = f_{\mathrm{Gl}}(\tilde{X}')$

und $\tilde{Y}$. Diese *Gleichgewichtskurve* $\tilde{Y}'' = f_{\mathrm{Gl}}(\tilde{X}')$ ist ebenfalls in Abb. 6.53 eingezeichnet. Bei kleinen Beladungen kann man für die Stoffmengenanteile im Phasengleichgewicht

$$x'_{\mathrm{A}} = \tilde{X}'/(1+\tilde{X}') \approx \tilde{X}' \quad \text{und} \quad x''_{\mathrm{A}} = \tilde{Y}''/(1+\tilde{Y}'') \approx \tilde{Y}''$$

setzen und das Gesetz von Henry, Gl.(6.44), anwenden:

$$\tilde{Y}'' = (H_{\mathrm{A,Lm}}/p)\,\tilde{X}' \quad \text{für} \quad \tilde{X}' \to 0\,.$$

Die Gleichgewichtskurve beginnt im Nullpunkt des Beladungsdiagramms; ihre Tangente ist dort durch das Verhältnis des Henry-Koeffizienten zum Druck gegeben. Absorption ist nur möglich, wenn der Partialdruck des Absorptivs in der Gasphase größer als im Phasengleichgewicht ist. Daher muß $\tilde{Y} > \tilde{Y}''$ gelten: Die Bilanzgerade verläuft im Beladungsdiagramm stets oberhalb der Gleichgewichtskurve. Beim Desorptionsprozeß gilt dagegen $\tilde{Y} < \tilde{Y}''$, die Bilanzgerade muß unterhalb der Gleichgewichtskurve verlaufen.

Mit der Bilanzgeraden nach Gl.(6.45) und der Gleichgewichtskurve läßt sich in einfacher Weise die Zahl der theoretischen Böden ermitteln und damit ein Maß für die Schwierigkeit der Trennaufgabe finden. Wie in Abschnitt 6.4.3 ist ein theoretischer Boden dadurch definiert, daß der vom Boden aufsteigende Gasstrom im Phasengleichgewicht mit der nach unten abströmenden Flüssigkeit steht. Der in Abb. 6.54 a vom Boden $\mathrm{B_i}$ durch den Querschnitt i aufsteigende Gasstrom hat daher die Beladung $\tilde{Y}_{\mathrm{i}} = \tilde{Y}''_{\mathrm{B,i}} = f_{\mathrm{Gl}}(\tilde{X}'_{\mathrm{B,i}})$. Das durch den Querschnitt $i+1$ nach unten abfließende Lösungsmittel hat die Beladung $\tilde{X}_{\mathrm{i+1}} = \tilde{X}'_{\mathrm{B,i}} = f^*_{\mathrm{Gl}}(\tilde{Y}''_{\mathrm{i}}) = f^*_{\mathrm{Gl}}(\tilde{Y}_{\mathrm{i}})$, wobei $\tilde{X}' = f^*_{\mathrm{Gl}}(\tilde{Y}'')$ die Umkehrfunktion der Funktion $\tilde{Y}'' = f_{\mathrm{Gl}}(\tilde{X}')$ ist, die die Gleichgewichtskurve im Beladungsdiagramm wiedergibt. Die Zustände in den Querschnitten i und $i+1$ auf der Bilanzgeraden sind mit dem Zustand $\mathrm{B_i}$ auf der Gleichgewichtskurve gekoppelt, Abb. 6.54 b. Diese Kopplung führt, ausgehend vom bekannten Zustand 1 mit $\tilde{X}_1 = \tilde{X}_{\mathrm{e}}$ und $\tilde{Y}_1 = \tilde{Y}_{\mathrm{a}}$ im obersten Querschnitt der Kolonne, zu einer Stufenkonstruktion nach Abb. 6.55, die im folgenden Beispiel erläutert wird. Diese Stufenkonstruktion ergibt die Zahl N_{th} der theoretischen Böden. Sie

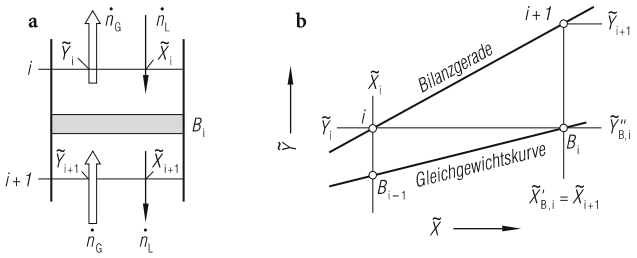


Abb. 6.54. **a** Querschnitte i über und $i+1$ unter dem theoretischen Boden $\mathrm{B_i}$ einer Absorptionskolonne. **b** Ausschnitt aus dem Beladungsdiagramm mit den Zuständen i und $i+1$ auf der Bilanzgeraden sowie Zustand $\mathrm{B_i}$ auf der Gleichgewichtskurve

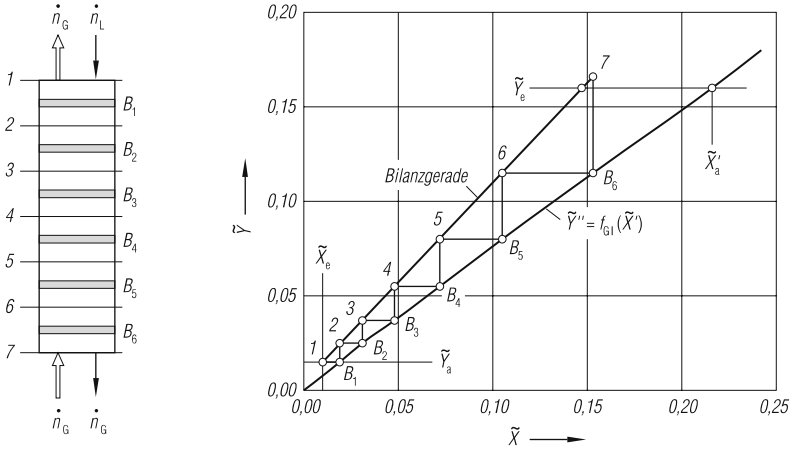


Abb. 6.55. a Schema der Querschnitte und der theoretischen Böden der Absorptionskolonne. **b** Stufenkonstruktion im Beladungsdiagramm zur Bestimmung der Zahl N_{th} der theoretischen Böden

muß mit einem empirischen Faktor multipliziert werden, um die weitaus größere Zahl N der tatsächlich benötigten Böden zu erhalten.

Beispiel 6.9. Der Stoffmengenanteil des CO_2 eines Gemisches aus H_2 und CO_2 soll von $x_e = 0{,}138$ auf $x_a = 0{,}015$ durch Gaswäsche mit Methanol bei $t = -45{,}0\,°C$ und $p = 3{,}0\,\mathrm{MPa}$ verringert werden. Das mit CO_2 beladene Methanol wird durch Desorption bei niedrigem Druck so regeneriert, daß es mit der CO_2-Beladung $\tilde{X}_e = 0{,}010$ in den Absorber eintritt. Das Absorptionsgleichgewicht läßt sich auf Grund der Angaben in [5.45], S. 192, bei $t = -45\,°C$ und $p = 3{,}0\,\mathrm{MPa}$ durch

$$\tilde{Y}'' = (0{,}782 - 0{,}171\tilde{X})\,\tilde{X}\ , \quad \tilde{X} < 0{,}3\ , \tag{6.46}$$

darstellen. – Man bestimme das kleinste Verhältnis $(\dot{n}_L/\dot{n}_G)_{\min}$ und die Zahl der theoretischen Böden für $\dot{n}_L/\dot{n}_G = 1{,}5 \cdot (\dot{n}_L/\dot{n}_G)_{\min}$.

Die CO_2-Beladungen des Trägergases H_2 am Eintritt und Austritt des Absorbers ergeben sich aus den gegebenen Stoffmengenanteilen zu

$$\tilde{Y}_e = x_e/(1 - x_e) = 0{,}160 \quad \text{und} \quad \tilde{Y}_a = x_a/(1 - x_a) = 0{,}015\ .$$

Das gesuchte Verhältnis $\dot{n}_L/(\dot{n}_G)_{\min}$ ist der Anstieg jener Bilanzgeraden, die die Gleichgewichtskurve bei $\tilde{Y}'' = \tilde{Y}_e$ schneidet. Mit dieser Bedingung erhält man aus Gl.(6.46) $\tilde{X}_{a,th} = \tilde{X}'_a = 0{,}215$. Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_G}\right)_{\min} = \frac{\tilde{Y}_e - \tilde{Y}_a}{\tilde{X}'_a - \tilde{X}_e} = 0{,}7073\ .$$

Dieses kleinste Verhältnis $\dot{n}_L/\dot{n}_G$ würde zu einer Absorptionskolonne mit unendlich vielen Böden führen, weil sich im untersten Querschnitt der Kolonne Gleichgewicht zwischen dem eintretenden Gasgemisch und dem abfließenden beladenen Lösungsmittel einstellen soll. Daher muß $\dot{n}_L$ größer gewählt werden. Mit der Be-

dingung $\dot{n}_\mathrm{L}/\dot{n}_\mathrm{G} = 1{,}5 \cdot (\dot{n}_\mathrm{L}/\dot{n}_\mathrm{G})_\mathrm{min}$ ergibt sich aus Gl.(6.45)

$$\tilde{Y} = 1{,}061\,\tilde{X} + 0{,}004$$

als Gleichung der Bilanzgeraden.

Die Zahl der theoretischen Böden erhalten wir durch die in Abb. 6.55 gezeigte Stufenkonstruktion, die der Anfangsbedingung $\tilde{Y}_\mathrm{a} = \tilde{Y}_1 = \tilde{Y}''_{\mathrm{B},1}$ und den Gleichungen

$$\tilde{X}'_{\mathrm{B,i}} = f^*_\mathrm{Gl}(\tilde{Y}''_{\mathrm{B,i}}) = f^*_\mathrm{Gl}(\tilde{Y}_\mathrm{i}) \quad \text{und} \quad \tilde{Y}_{\mathrm{i+1}} = 1{,}061\,\tilde{X}'_{\mathrm{B,i}} + 0{,}004\,, \quad i = 1, 2 \ldots\,,$$

genügt. Dabei ist $\tilde{X}' = f^*_\mathrm{Gl}(\tilde{Y}'')$ die Umkehrfunktion der Gleichgewichtskurve, die sich aus Gl.(6.46) explizit als Lösung einer quadratischen Gleichung ergibt. Die Ergebnisse zeigen Abb. 6.55 b und Tabelle 6.2. Die Beladung $\tilde{Y}_7$ ist etwas größer als die Beladung $\tilde{Y}_\mathrm{e} = 0{,}160$ des eintretenden Trägergases. Es werden damit etwas weniger als 6 theoretische Böden benötigt.

Wir prüfen nun noch, wie weit die Annahmen zutreffen, daß das Trägergas H_2 nicht absorbiert wird und die Gasphase Methanol nur in vernachlässigbar kleiner Menge enthält. Die im Methanol maximal gelöste Wasserstoffmenge ergibt sich beim Absorptionsgleichgewicht. Aus [5.45] entnimmt man hierfür den technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{\mathrm{H}_2} = 0{,}0075\,\mathrm{m}^3_\mathrm{N}/(\mathrm{t}\cdot\mathrm{at})$. Zwischen λ_{H_2} und der Gleichgewichtsbeladung $\tilde{X}'_{\mathrm{H}_2}$ besteht der Zusammenhang

$$\tilde{X}'_{\mathrm{H}_2} = \lambda_{\mathrm{H}_2}\, x''_{\mathrm{H}_2}\, p\, M_\mathrm{Lm}/V_0\,,$$

vgl. Beispiel 5.12. Mit $M_\mathrm{Lm} = M(\mathrm{CH_3OH}) = 32{,}042\,\mathrm{kg/kmol}$, $V_0 = 22{,}414\,\mathrm{m}^3_\mathrm{N}/\mathrm{kmol}$ und $p = 3{,}0\,\mathrm{MPa}$ ergibt sich, da $x''_{\mathrm{H}_2} < 1$ ist, die obere Grenze $\tilde{X}'_{\mathrm{H}_2} < 0{,}0033$. Die im Methanol gelöste Wasserstoffmenge kann vernachlässigt werden.

Der Stoffmengenanteil x_Lm des Methanols in der Gasphase erreicht höchstens den Wert

$$x''_\mathrm{Lm} = p^\mathrm{s}_\mathrm{Lm}(t)\,\pi_\mathrm{Lm}(t,p)/p\,,$$

wobei $p^\mathrm{s}_\mathrm{Lm}(t) = 0{,}13\,\mathrm{kPa}$ der Dampfdruck des Methanols bei $t = -45\,^\circ\mathrm{C}$ und $\pi_\mathrm{Lm}(t,p)$ die Poynting-Korrektur ist. Man erhält $x''_\mathrm{Lm} = 4{,}3\cdot 10^{-5}\,\pi_\mathrm{Lm}(t,p)$. Selbst wenn die Poynting-Korrektur und das hier nicht berücksichtigte Realverhalten der Gasphase zu einer Vergrößerung des Dampfdrucks um den Faktor 2 oder 3 führen sollten, ist der Methanolanteil in der Gasphase zu vernachlässigen. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit des einfachen Berechnungsverfahrens sind in unserem Beispiel recht gut erfüllt.

Tabelle 6.2. Beladungen in den Querschnitten 1 bis 7 von Abb. 6.55 a bei der Absorption von CO_2 durch Methanol

i	1	2	3	4	5	6	7
$\tilde{X}_\mathrm{i}$	0,0100	0,0193	0,0315	0,0483	0,0718	0,1049	0,1526
$\tilde{Y}_\mathrm{i}$	0,0150	0,0244	0,0374	0,0553	0,0802	0,1153	0,1659

7 Verbrennungsprozesse und Verbrennungskraftanlagen

Kein Feuer, keine Kohle kann brennen so heiß
wie heimliche Liebe, von der niemand nichts weiß.
Deutsches Volkslied, Anfang des 19. Jahrh.

Die Verbrennung gehört zu den wichtigen Verfahrensschritten bei der Umwandlung und Nutzung der in den Brennstoffen enthaltenen Primärenergie. Verbrennungsprozesse sind exotherme Oxidationsreaktionen, für die wir grundlegende Beziehungen bereits in den Abschnitten 5.5 und 5.6 gefunden haben. Wegen ihrer technischen Bedeutung behandeln wir die Verbrennungsreaktionen erneut und ausführlich, wobei die technischen Aspekte hinsichtlich ihrer Nutzung in Feuerungen und Verbrennungskraftanlagen im Vordergrund stehen.

Nach der Berechnung der Mengen von Brennstoff, Verbrennungsluft und des bei der Verbrennung entstehenden Verbrennungsgases gehen wir auf die Energetik der Verbrennungsprozesse ein. Der 2. Hauptsatz wird dabei zur Bestimmung der Exergie der Brennstoffe und zur Berechnung des Exergieverlustes bei der Verbrennung herangezogen. Wir behandeln schließlich die Thermodynamik der Verbrennungskraftanlagen, indem wir die Hauptsätze auf Gasturbinenanlagen, Verbrennungsmotoren und Brennstoffzellen anwenden.

7.1 Mengenberechnung bei vollständiger Verbrennung

Verbrennungsprozesse sind Reaktionen verschiedener Stoffe (meistens C und H_2) mit Sauerstoff. In den meisten Fällen wird als Sauerstoffträger die atmosphärische Luft benutzt, deren molarer Sauerstoffgehalt $x_{O_2} = 0{,}21$ ist. Das Schema einer technischen Feuerung zeigt Abb. 7.1. Die Reaktionsteilnehmer sind der Brennstoff und die Verbrennungsluft; die Reaktionsprodukte werden als Abgas oder Verbrennungsgas bezeichnet. Hinzu kommt noch die Asche, die aus unverbrannten oder nicht brennbaren Bestandteilen eines festen Brennstoffs besteht. Ohne Luftzufuhr verbrennen Sprengstoffe und Treibmittel, die den zur Reaktion benötigten Sauerstoff chemisch gebunden oder in reiner Form (z.B. flüssiger Sauerstoff in Raketen) mit sich führen.

Abb. 7.1. Schema einer technischen Feuerung

Die Verbrennung heißt *vollständig*, wenn alle brennbaren Bestandteile des Brennstoffs völlig zu CO_2, H_2O, SO_2 usw. oxidieren. Bei *unvollständiger* Verbrennung enthalten die Verbrennungsprodukte noch brennbare Stoffe, z.B. CO, das noch zu CO_2 oxidieren kann, oder Kohlenwasserstoffe. Unvollständige Verbrennung tritt bei Luftmangel ein oder in den Teilen der Feuerung, zu denen die Luft nicht genügend Zutritt hat. Die unvollständige Verbrennung sucht man zu vermeiden, weil die im unverbrannten Brennstoff und in den noch brennbaren Bestandteilen des Abgases enthaltene chemische Energie ungenutzt bleibt.

Mengenberechnungen werden ausgeführt, um die zur Verbrennung benötigten Sauerstoff- und Luftmengen zu bestimmen, vgl. hierzu auch die ausführliche Darstellung von F. Brandt [7.1]. Von Interesse sind ferner Menge und Zusammensetzung des Verbrennungsgases. Diese Größen werden benötigt, um Enthalpie und Entropie des Verbrennungsgases zu berechnen. Aus der Abgaszusammensetzung kann man auch auf die sonst schwer meßbare Luftmenge und auf den Ablauf der Verbrennung schließen. Eine Analyse der Abgase dient somit der Feuerungskontrolle, insbesondere um zu prüfen, ob die Verbrennung vollständig ist. Hierauf gehen wir nicht ein; es sei auf [7.1] verwiesen.

7.1.1 Brennstoffe und Verbrennungsgleichungen

Zur Berechnung der Mengen von Luft und Verbrennungsgas teilt man die Brennstoffe in zwei Gruppen mit unterschiedlichem Rechengang. Zur ersten Gruppe gehören Brennstoffe, die als chemische Verbindungen definiert sind wie Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) oder Methanol (CH_3OH) und deren Zusammensetzung aus den Elementen durch die chemische Formel gegeben ist. Hierzu rechnen wir auch Gemische aus einer kleineren Zahl bekannter chemischer Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die Stoffmengenanteile x_i^B der einzelnen reinen Stoffe bestimmt wird. Wichtige Beispiele sind die häufig verwendeten Erdgase, deren Hauptbestandteil Methan ist.

Zur anderen Brennstoffgruppe gehören die meisten festen und flüssigen Brennstoffe wie Holz, Kohle oder Öl. Sie bestehen aus sehr vielen, zum Teil nicht einmal bekannten chemischen Verbindungen, deren Stoffmengen- oder Massenanteile im Brennstoff praktisch nicht zu ermitteln sind. Durch Analysen kann man aber die Massenanteile der brennbaren Elemente C, H_2 und S und weiterer Stoffe wie O_2, N_2, Wasser und Asche bestimmen, vgl. DIN 51 700 [7.2]. Für die Verbrennungsrechnung muß dann das Ergebnis dieser Analysen, die sogenannte *Elementaranalyse* vorliegen. Sie kennzeichnet die Zusammensetzung des Brennstoffs durch Angabe der Massenanteile von C,

H_2, S, O_2, N_2, Wasser und Asche, für die wir die Formelzeichen γ_C, γ_{H_2}, γ_S, γ_{O_2}, γ_{N_2}, γ_W und γ_A benutzen. Durch die Auswertung zahlreicher Brennstoffanalysen hat F. Brandt [7.1] gefunden, daß für die Brennstoffgruppen Kohle, Heizöl und Erdgas ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen den Massenanteilen γ_i und dem Heizwert (vgl. Abschnitt 7.2.3) des Brennstoffs besteht. Diese empirisch gefundenen, im Mittel in recht guter Näherung gültigen Beziehungen erlauben es, Mengenberechnungen zu vereinfachen und zu verallgemeinern.

Vollständige Verbrennung eines Brennstoffs bedeutet die Oxidation seiner brennbaren Bestandteile zu CO_2, H_2O und SO_2. Hierfür gelten die drei Reaktionsgleichungen

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \ , \quad H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \quad \text{und} \quad S + O_2 \rightarrow SO_2 \ ,$$

die als *Verbrennungsgleichungen* bezeichnet werden. In ihnen kommt die Erhaltung der chemischen Elemente zum Ausdruck, vgl. Abschnitt 5.5.1. Da die Stoffmenge n einer Substanz proportional zur Zahl ihrer Teilchen ist, bedeutet die erste Reaktionsgleichung, daß die Stoffmenge $n^{C}_{O_2}$ des Sauerstoffs, die zur Oxidation von Kohlenstoff benötigt wird, genauso groß ist wie die Kohlenstoffmenge n_C. Es gilt also

$$\nu^{C}_{O_2} := n^{C}_{O_2}/n_C = 1$$

und analog hierzu folgt aus der zweiten und dritten Reaktionsgleichung

$$\nu^{H_2}_{O_2} := n^{H_2}_{O_2}/n_{H_2} = 1/2 \quad \text{und} \quad \nu^{S}_{O_2} := n^{S}_{O_2}/n_S = 1 \ .$$

Die hiermit eingeführten Stoffmengenverhältnisse $\nu^{K}_{O_2}(K = C, H_2, S)$ sind die stöchiometrischen Zahlen vor dem Sauerstoffsymbol in den drei Reaktionsgleichungen. In gleicher Weise bedeuten die stöchiometrischen Zahlen vor den Reaktionsprodukten die Stoffmengenverhältnisse

$$\nu^{C}_{CO_2} := n_{CO_2}/n_C = 1 \ , \quad \nu^{H_2}_{H_2O} := n_{H_2O}/n_{H_2} = 1 \ ,$$
$$\nu^{S}_{SO_2} := n_{SO_2}/n_S = 1 \ .$$

Jede der drei Reaktionsgleichungen enthält also zwei Gleichungen für die Stoffmengenverhältnisse der an der Reaktion beteiligten Substanzen, wobei die Stoffmenge des Brennstoffs die im Nenner stehende Bezugsgröße ist. Aus diesen Stoffmengenverhältnissen erhält man die für weitere Rechnungen benötigten Massenverhältnisse. Für die zur Oxidation von Kohlenstoff benötigte Sauerstoffmasse $m^{C}_{O_2}$ gilt

$$\mu^{C}_{O_2} := \frac{m^{C}_{O_2}}{m_C} = \frac{M_{O_2} \cdot n^{C}_{O_2}}{M_C \cdot n_C} = \frac{31{,}9988\,\text{kg/kmol}}{12{,}0107\,\text{kg/kmol}} \cdot \nu^{C}_{O_2} = 2{,}6642 \ .$$

In analoger Weise erhält man

$$\mu_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{H_2}} := \frac{m_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{H_2}}}{m_{\mathrm{H_2}}} = \frac{M_{\mathrm{O_2}}}{M_{\mathrm{H_2}}}\,\nu_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{H_2}} = 7{,}9366$$

und

$$\mu_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{S}} := \frac{m_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{S}}}{m_{\mathrm{S}}} = \frac{M_{\mathrm{O_2}}}{M_{\mathrm{S}}}\,\nu_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{S}} = 0{,}9979\ .$$

Auch hier wurde stets die Brennstoffmasse als im Nenner stehende Bezugsgröße verwendet. Die Angabe $\mu_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{C}} = 2{,}6642$ bedeutet „anschaulich“: zur vollständigen Oxidation von 1 kg Kohlenstoff wird 2,6642 kg Sauerstoff benötigt.

Wir bestimmen schließlich noch die Massenverhältnisse der Reaktionsprodukte, wobei wieder die Brennstoffmasse als Bezugsgröße dient. Für das CO_2 erhalten wir

$$\mu_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{C}} := \frac{m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{C}}} = \frac{m_{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{C}}} = 1 + \mu_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{C}} = 3{,}6642$$

und ebenso

$$\mu_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{H_2}} := m_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{H_2}}/m_{\mathrm{H_2}} = 8{,}9366\ , \quad \mu_{\mathrm{SO_2}}^{\mathrm{S}} := m_{\mathrm{SO_2}}^{\mathrm{S}}/m_{\mathrm{S}} = 1{,}9979\ .$$

Mit den hier abgeleiteten Werten für die Stoffmengen- und Massenverhältnisse der drei grundlegenden Verbrennungsreaktionen können wir die Mengenberechnungen beliebiger Brennstoffe ausführen. Dazu muß nur die chemische Zusammensetzung des Brennstoffs bekannt sein; also entweder seine Elementaranalyse oder seine chemische Formel bzw. die Stoffmengenanteile der bekannten chemischen Verbindungen des Brennstoffgemisches.

7.1.2 Mindestluftmenge, Luftverhältnis und Verbrennungsgas

Der zur Oxidation der brennbaren Bestandteile eines Brennstoffs benötigte Sauerstoff wird in der Regel mit der Verbrennungsluft zugeführt. Feuchte Verbrennungsluft besteht aus trockener Luft mit der Masse m_{L} und aus Wasserdampf mit der Masse m_{W}, vgl. Abschnitt 5.3.1. Damit gilt für die Masse der feuchten Verbrennungsluft

$$m_{\mathrm{L}}^{\mathrm{f}} = m_{\mathrm{L}} + m_{\mathrm{W}} = m_{\mathrm{L}}\,(1 + X)$$

mit der Wasserdampfbeladung $X := m_{\mathrm{W}}/m_{\mathrm{L}}$ nach Abschnitt 5.3.3. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff ist in der trockenen Luft enthalten, vgl. Tabelle 5.2. Die restlichen Bestandteiele der trockenen Luft, die Gase N_2, Ar, Ne und CO_2, faßt man unter der Bezeichnung *Luftstickstoff* zusammen und behandelt die trockene Verbrennungsluft wie ein Zweikomponentensy-

stem aus Sauerstoff (O_2)und Luftstickstoff (N_2^*) mit

$$x_{O_2}^{L} = 0{,}20947, \quad \xi_{O_2}^{L} = 0{,}23141 \quad \text{und} \quad x_{N_2^*}^{L} = 0{,}79053, \quad \xi_{N_2^*}^{L} = 0{,}76859\,.$$

Der Luftstickstoff nimmt an der Reaktion nicht teil. Wir vernachlässigen hierbei die geringen Mengen an Stickstoffoxiden, die für die Energetik des Verbrennungsprozesses ohne Bedeutung sind. Sie spielen aber neben dem SO_2 eine Rolle als umweltbelastende Stoffe. Einige Eigenschaften des Luftstickstoffs sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Tabelle 7.1. Zusammensetzung von Luftstickstoff (N_2^*) in Stoffmengenanteilen x_i und Massenanteilen ξ_i

Komponente i	N_2	Ar	Ne	CO_2
x_i	0,98770	0,01181	0,000 03	0,000 46
ξ_i	0,98251	0,01676	0,000 02	0,000 71

Molare Masse: $M_{N_2^*} = 28{,}1615\,\mathrm{kg/kmol}$; Gaskonstante: $R_{N_2^*} = 0{,}29524\,\mathrm{kJ/kg\,K}$.

Bei allen Verbrennungsrechnungen bestimmt man zuerst die stöchiometrisch erforderliche Mindestluftmenge. Wir definieren sie wie folgt:

> Die *Mindestluftmenge* ist jene Menge *trockener* Luft, die gerade soviel Sauerstoff enthält, wie zur vollständigen Oxidation des Brennstoffs erforderlich ist.

Die Zufuhr der Mindestluftmenge gewährleistet noch nicht, daß der Brennstoff vollständig verbrennt. Durch ungleichmäßige Verteilung von Luft und Brennstoff innerhalb der Feuerung kommt es örtlich zu Bezirken mit Luftmangel und Bezirken mit Luftüberschuß. Man betreibt daher eine technische Feuerung nicht mit der Mindestluftmenge, sondern wählt einen bestimmten Luftüberschuß. Damit will man die vollständige Verbrennung sicherstellen und das Auftreten von Ruß oder unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Verbrennungsgas vermeiden. Andererseits wird man die zugeführte Luftmenge nicht unnötig groß wählen, um nicht Energieverluste als Folge zu großer Abgasmengen hervorzurufen, worauf wir in Abschnitt 7.2.3 eingehen.

Zur Wahl der Verbrennungsluftmenge gibt man das *Luftverhältnis* λ vor. Es ist definiert als das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luftmenge zur stöchiometrisch erforderlichen Mindestluftmenge (hochgestellter Index min):

$$\lambda := \frac{m_L}{m_L^{min}} = \frac{m_L^f}{(m_L^f)^{min}} = \frac{n_L}{n_L^{min}} = \frac{V_{n,L}}{V_{n,L}^{min}}\,. \tag{7.1}$$

Dabei verwendet man für Brennstoffe mit gegebener Elementaranalyse meistens die Masse m als Mengenmaß; für Brennstoffe mit bekannter chemischer Zusammensetzung bevorzugt man die Stoffmenge n, bei Gasen auch das Normvolumen V_n.

Das Luftverhältnis ist ein wichtiger Betriebsparameter der Feuerung. Mit ihm können der Ablauf und das Ergebnis der Verbrennung beeinflußt werden, nämlich Menge, Zusammensetzung und Temperatur des entstehenden Verbrennungsgases. Bei $\lambda = 1$ wird der Feuerung gerade die stöchiometrisch erforderliche Mindestluftmenge zugeführt. In den meisten technischen Feuerungen liegt das Luftverhältnis im Bereich $1{,}1 \leq \lambda \leq 1{,}3$. Die nahezu adiabaten Brennkammern von Gasturbinenanlagen werden mit größeren Luftverhältnissen zwischen $\lambda = 2{,}5$ und 3,0 betrieben, damit das in die Turbine strömende Verbrennungsgas nicht unzulässig hohe Temperaturen erreicht. Bei der Verbrennung in Ottomotoren, vgl. Abschnitt 7.3.5, liegt das Luftverhältnis nahe bei $\lambda = 1$. Dieselmotoren arbeiten mit höheren Luftverhältnissen im Bereich $1{,}2 \leq \lambda \leq 1{,}8$.

Für das Verständnis und die Ausführung der Verbrennungsrechnung ist es vorteilhaft, die feuchte Verbrennungsluft gedanklich in drei Teile zu zerlegen: die trockene Mindestluftmenge mit der Masse $m_{\mathrm{L}}^{\min}$, den ebenfalls trockenen Luftüberschuß mit der Masse $m_{\mathrm{L}} - m_{\mathrm{L}}^{\min}$ und die insgesamt eingebrachte Luftfeuchte mit der Masse m_{W}, vgl. Abb. 7.2. Für die Masse der feuchten Verbrennungsluft gilt dann mit dem Luftverhältnis λ und der Wasserdampfbeladung X

$$m_{\mathrm{L}}^{\mathrm{f}} = m_{\mathrm{L}}^{\min} + (\lambda - 1)\, m_{\mathrm{L}}^{\min} + \lambda\, m_{\mathrm{L}}^{\min}\, X = \lambda\, m_{\mathrm{L}}^{\min}\,(1 + X)\,. \tag{7.2}$$

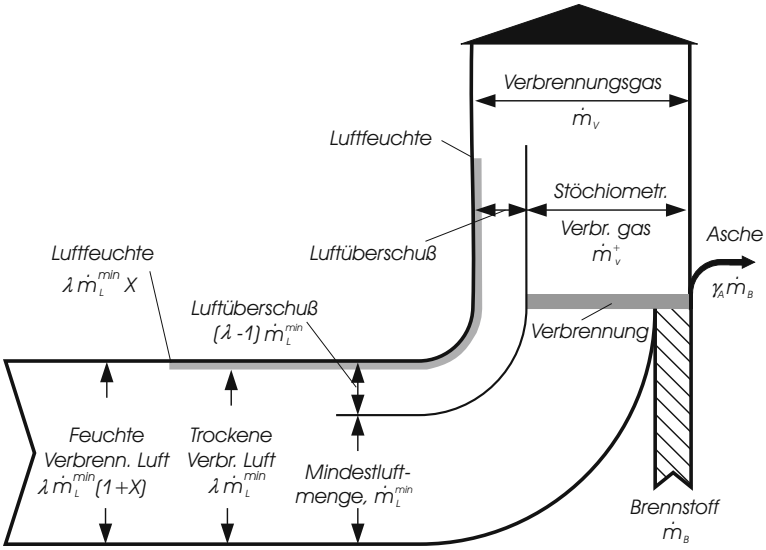


Abb. 7.2. Stoffströme einer technischen Feuerung mit Teilung der Verbrennungsluft in Mindestluftmenge, Luftüberschuß und Luftfeuchte sowie Veranschaulichung der Massenbilanzen

Durch die Verbrennung wird der in der trockenen Mindestluftmenge enthaltene Sauerstoff vollständig verbraucht, und es entsteht ein Gasgemisch, das die Reaktionsprodukte CO_2, H_2O und SO_2 sowie den übriggebliebenen Luftstickstoff N_2^* enthält. Wir nennen dieses Gemisch, das keinen freien Sauerstoff enhält, das *stöchiometrische Verbrennungsgas*. Seine Masse bezeichnen wir mit m_V^+. Aus Abb. 7.2 kann man die Massenbilanz

$$m_V^+ = (1 - \gamma_A)\, m_B + m_L^{min} \tag{7.3}$$

ablesen.

Das stöchiometrische Verbrennungsgas ist nur ein Teil des aus der Feuerung abströmenden Verbrennungsgases (Abgases). Das *Verbrennungsgas* enthält auch den Luftüberschuß und die Luftfeuchte. Diese beiden Anteile der zugeführten Verbrennungsluft haben an der Oxidationsreaktion nicht teilgenommen und finden sich chemisch unverändert im Verbrennungsgas wieder, Abb. 7.2. Auch für die Berechnung von Menge und Zusammensetzung des abströmenden Verbrennungsgases ist die gedankliche Dreiteilung in stöchiometrisches Verbrennungsgas, Luftüberschuß und Luftfeuchte vorteilhaft. Danach erhält man für die Masse m_V des Verbrennungsgases

$$m_V = m_V^+ + (\lambda - 1)\, m_L^{min} + \lambda\, m_L^{min}\, X\,. \tag{7.4}$$

Mit Gl.(7.3) ergibt sich daraus

$$m_V = (1 - \gamma_A)\, m_B + \lambda\, m_L^{min}\,(1 + X) = (1 - \gamma_A)\, m_B + m_L^f\,, \tag{7.5}$$

eine Massenbilanz für die ganze Feuerung, die man auch aus Abb. 7.2 ablesen kann.

7.1.3 Brennstoffe mit bekannter Elementaranalyse

Bei der Verbrennungsrechnung für Brennstoffe mit bekannter Elementaranalyse (γ_C, γ_{H_2}, γ_S, γ_{N_2}, γ_{O_2}, γ_W, γ_A) verwendet man die Masse als Mengenmaß, weil bereits die Elementaranalyse in Massenanteilen angegeben ist. Die bei allen Verbrennungsrechnungen bevorzugten dimensionslosen Verhältnisgrößen werden durch Division mit der Brennstoffmasse m_B gebildet. Die so enstehenden dimensionslosen Massenverhältnisse bezeichnet man auch als spezifische, d.h. auf die Brennstoffmasse m_B bezogene, Massen. Als Beispiel sei die spezifische Mindestluftmasse $l_{min} := m_L^{min}/m_B$ genannt. Die dimensionslosen Arbeitsgleichungen der Verbrennungsrechnung sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Sie basieren auf den in Abschnitt 7.1.2 eingeführten Begriffen, so daß hier und im folgenden Abschnitt 7.1.4 nur noch einige ergänzende Erläuterungen gegeben werden.

Tabelle 7.2. Dimensionslose Arbeitsgleichungen der Verbrennungsrechnung für Brennstoffe mit bekannter Elementaranalyse

Spezifischer Sauerstoffbedarf:

$$o_{\min} := m_{\mathrm{O_2}}^{\min}/m_{\mathrm{B}} = 2{,}6642\,\gamma_{\mathrm{C}} + 7{,}9366\,\gamma_{\mathrm{H_2}} + 0{,}9979\,\gamma_{\mathrm{S}} - \gamma_{\mathrm{O_2}} \tag{7.6}$$

Spezifische Mindestluftmasse:

$$l_{\min} := m_{\mathrm{L}}^{\min}/m_{\mathrm{B}} = o_{\min}/\xi_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{L}} = o_{\min}/0{,}23141 \tag{7.7}$$

Spezifischer Luftüberschuß:

$$\mu_{\mathrm{Lü}} := (m_{\mathrm{L}} - m_{\mathrm{L}}^{\min})/m_{\mathrm{B}} = (\lambda - 1)\,l_{\min} \tag{7.8}$$

Spezifische Luftfeuchte:

$$\mu_{\mathrm{LF}} := m_{\mathrm{W}}/m_{\mathrm{B}} = \lambda\,l_{\min}\,X \tag{7.9}$$

Spezifische Masse der feuchten Verbrennungsluft:

$$\mu_{\mathrm{L}} := m_{\mathrm{L}}^{\mathrm{f}}/m_{\mathrm{B}} = l_{\min} + \mu_{\mathrm{Lü}} + \mu_{\mathrm{LF}} = \lambda\,l_{\min}\,(1 + X) \tag{7.10}$$

Spezifische Masse des stöchiometrischen Verbrennungsgases:

$$\mu_{\mathrm{V}}^{+} := m_{\mathrm{V}}^{+}/m_{\mathrm{B}} = 1 - \gamma_{\mathrm{A}} + l_{\min} \tag{7.11}$$

Spezifische Verbrennungsgasmasse (Abgasmasse):

$$\mu_{\mathrm{V}} := m_{\mathrm{V}}/m_{\mathrm{B}} = \mu_{\mathrm{V}}^{+} + \mu_{\mathrm{Lü}} + \mu_{\mathrm{LF}} = 1 - \gamma_{\mathrm{A}} + \lambda\,l_{\min}\,(1 + X) \tag{7.12}$$

Zusammensetzung des stöchiometrischen Verbrennungsgases:

$$\mu_{\mathrm{CO_2}}^{+} := m_{\mathrm{CO_2}}^{+}/m_{\mathrm{B}} = 3{,}6642\,\gamma_{\mathrm{C}} \tag{7.13a}$$

$$\mu_{\mathrm{H_2O}}^{+} \equiv \mu_{\mathrm{W}}^{+} := m_{\mathrm{H_2O}}^{+}/m_{\mathrm{B}} = 8{,}9366\,\gamma_{\mathrm{H_2}} + \gamma_{\mathrm{W}} \tag{7.13b}$$

$$\mu_{\mathrm{SO_2}}^{+} := m_{\mathrm{SO_2}}^{+}/m_{\mathrm{B}} = 1{,}9979\,\gamma_{\mathrm{S}} \tag{7.13c}$$

$$\mu_{\mathrm{N_2^*}}^{+} := m_{\mathrm{N_2^*}}^{+}/m_{\mathrm{B}} = \gamma_{\mathrm{N_2}} + 0{,}76859\,l_{\min} \tag{7.13d}$$

$$\mu_{\mathrm{V}}^{+} := m_{\mathrm{V}}^{+}/m_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{K}} \mu_{\mathrm{K}}^{+}, \qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\,\mathrm{H_2O},\,\mathrm{SO_2},\,\mathrm{N_2^*}\} \tag{7.14}$$

$$\xi_{\mathrm{K}}^{+} := m_{\mathrm{K}}^{+}/m_{\mathrm{V}}^{+} = \mu_{\mathrm{K}}^{+}/\mu_{\mathrm{V}}^{+}, \qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\,\mathrm{H_2O},\,\mathrm{SO_2},\,\mathrm{N_2^*}\} \tag{7.15}$$

Tabelle 7.2. Fortsetzung

Zusammensetzung des Verbrennungsgases:

$$\mu_{\mathrm{CO_2}} := m_{\mathrm{CO_2}}/m_{\mathrm{B}} = \mu^{+}_{\mathrm{CO_2}} \tag{7.16a}$$

$$\mu_{\mathrm{H_2O}} \equiv \mu_{\mathrm{W}} := m_{\mathrm{H_2O}}/m_{\mathrm{B}} = \mu^{+}_{\mathrm{H_2O}} + \mu_{\mathrm{LF}} = \mu^{+}_{\mathrm{H_2O}} + \lambda\, l_{\min}\, X \tag{7.16b}$$

$$\mu_{\mathrm{SO_2}} := m_{\mathrm{SO_2}}/m_{\mathrm{B}} = \mu^{+}_{\mathrm{SO_2}} \tag{7.16c}$$

$$\mu_{\mathrm{N_2^*}} := m_{\mathrm{N_2^*}}/m_{\mathrm{B}} = \mu^{+}_{\mathrm{N_2^*}} + 0{,}76859\,(\lambda - 1)\, l_{\min} \tag{7.16d}$$

$$\mu_{\mathrm{O_2}} := m_{\mathrm{O_2}}/m_{\mathrm{B}} = 0{,}23141\,(\lambda - 1)\, l_{\min} = (\lambda - 1)\, o_{\min} \tag{7.16e}$$

$$\mu_{\mathrm{V}} := m_{\mathrm{V}}/m_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{K}} \mu_{\mathrm{K}}\,, \qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{SO_2},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2}\} \tag{7.17}$$

$$\xi_{\mathrm{K}} := m_{\mathrm{K}}/m_{\mathrm{V}} = \mu_{\mathrm{K}}/\mu_{\mathrm{V}}\,, \qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{SO_2},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2}\} \tag{7.18}$$

Die Mindestluftmenge enthält die Mindestsauerstoffmenge mit der Masse $m^{\min}_{\mathrm{O_2}}$, die zur vollständigen Oxidation des Brennstoffs gerade ausreicht. Durch Bezug auf m_{B} erhält man den *spezifischen Sauerstoffbedarf* des Brennstoffs:

$$o_{\min} := m^{\min}_{\mathrm{O_2}}/m_{\mathrm{B}} = \mu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{O_2}}\,\gamma_{\mathrm{C}} + \mu^{\mathrm{H_2}}_{\mathrm{O_2}}\,\gamma_{\mathrm{H_2}} + \mu^{\mathrm{S}}_{\mathrm{O_2}}\,\gamma_{\mathrm{S}} - \gamma_{\mathrm{O_2}}\,.$$

Die hier auftretenden Massenverhältnisse $\mu^{\mathrm{C}}_{\mathrm{O_2}}$, $\mu^{\mathrm{H_2}}_{\mathrm{O_2}}$, und $\mu^{\mathrm{S}}_{\mathrm{O_2}}$ wurden in Abschnitt 7.1.1 bestimmt. Mit dem letzten Term $\gamma_{\mathrm{O_2}}$ berücksichtigen wir, daß der Brennstoff gegebenenfalls einen Teil des benötigten Sauerstoffs selbst mitbringt. Tabelle 7.2 enthält die Gleichungen zur Berechnung von $o_{\min}$ und $l_{\min}$. Beide Größen ergeben sich aus der Elementaranalyse des Brennstoffs und sind damit Brennstoffeigenschaften.

Dies trifft auch auf das stöchiometrische Verbrennungsgas zu. Wir kennzeichnen seine Eigenschaften durch ein Kreuz. Für seine spezifische Masse $\mu^{+}_{\mathrm{V}} := m^{+}_{\mathrm{V}}/m_{\mathrm{B}}$ gilt Gl.(7.11), die sich aus der Massenbilanzgleichung (7.3) ergibt. Gleichung (7.13d) in Tabelle 7.2 für den Luftstickstoffanteil $\mu^{+}_{\mathrm{N_2^*}}$ enthält eine für die Praxis unerhebliche Inkonsistenz, weil wir den meistens kleinen, aus dem Brennstoff stammenden Stickstoffanteil $\gamma_{\mathrm{N_2}}$ als Luftstickstoff $\mathrm{N_2^*}$ behandelt und diesem zugerechnet haben. Nach Tabelle 7.1 besteht ja Luftstickstoff zu mehr als 98 % aus reinem Stickstoff ($\mathrm{N_2}$) und außerdem überwiegt in Gl.(7.13d) der Term $0{,}76859\, l_{\min}$ den Term $\gamma_{\mathrm{N_2}}$ bei weitem. Die spezifische Masse μ^{+}_{V} des stöchiometrischen Verbrennungsgases läßt sich auch

durch Summieren der Anteile seiner vier Komponenten berechnen, Gl.(7.14) in Tabelle 7.2. Dadurch ist mit Gl.(7.11) eine Rechenkontrolle gegeben.

Das gesamte aus der Feuerung abströmende Verbrennungsgas ist ein Gemisch aus fünf Komponenten, weil als Folge des Luftüberschusses Sauerstoff auftritt. Auch der Anteil des Luftstickstoffs (N_2^*) vergrößert sich gegenüber dem stöchiometrischen Verbrennungsgas durch den Luftüberschuß, während der Wasserdampfanteil $\mu_W \equiv \mu_{H_2O}$ um die mit der Verbrennungsluft eingebrachte spezifische Luftfeuchte $\lambda\, l_{min}\, X$ zunimmt. Zur Bezeichnung von Größen, die dem Wasserdampf (H_2O) zugeordnet sind, verwenden wir zur Vereinfachung der Schreibweise anstelle des Index H_2O den Index W, ohne dadurch einen Bedeutungsunterschied auszudrücken. Die spezifische Verbrennungsgasmasse μ_V erhält man entweder durch Summieren der Anteile ihrer fünf Komponenten, Gl.(7.17), oder aus der Massenbilanz der Feuerung, Gl.(7.5), die zu Gl.(7.12) führt (Rechnungskontrolle!).

Als *trockenes Verbrennungsgas* bezeichnet man ein Verbrennungsgas, das kein H_2O enthält; ihm ist der Wasserdampf durch Abkühlen und Auskondensieren vollständig entzogen worden. Für seine auf m_B bezogene Masse gilt daher

$$\mu_V^{tr} := m_V^{tr}/m_B = \mu_V - \mu_{H_2O} = \mu_V^+ - \mu_{H_2O}^+ + (\lambda - 1)\, l_{min}\,. \tag{7.19}$$

Beispiel 7.1. Für Kohle mit der Elementaranalyse $\gamma_C = 0{,}7907$, $\gamma_{H_2} = 0{,}0435$, $\gamma_S = 0{,}0080$, $\gamma_{N_2} = 0{,}0131$, $\gamma_{O_2} = 0{,}0536$, $\gamma_W = 0{,}0140$ und $\gamma_A = 0{,}0771$ berechne man zunächst die Zusammensetzung des stöchiometrischen Verbrennungsgases. Die Kohle wird mit feuchter Luft ($\varphi = 0{,}625$ bei $t = 20{,}0$ °C und $p = 100$ kPa) und dem Luftverhältnis $\lambda = 1{,}30$ verbrannt. Man berechne die Zusammensetzung des Verbrennungsgases sowie die auf das Normvolumen des trockenen Verbrennungsgases bezogene Masse des SO_2. Man vergleiche diesen Wert mit dem gesetzlich zulässigen Wert von 400 mg/m^3.

Wir beginnen mit der Berechnung der spezifischen Mindestluftmasse l_{min}. Aus der Elementaranalyse erhalten wir mit Gl.(7.6) $o_{min} = 2{,}4062$ und daraus mit Gl.(7.7) $l_{min} = 10{,}3980$. Die Gl.(7.13a) bis (7.13d) liefern dann die auf m_B bezogenen Massen der vier Komponenten des stöchiometrischen Verbrennungsgases:

$$\mu_{CO_2}^+ = 2{,}8973, \quad \mu_{H_2O}^+ = 0{,}4027, \quad \mu_{SO_2}^+ = 0{,}0160, \quad \mu_{N_2^*}^+ = 8{,}0049\,.$$

Summieren der vier Anteile ergibt die spezifische Masse $\mu_V^+ = 11{,}3209$ des stöchiometrischen Verbrennungsgases; sie stimmt mit dem Wert aus der Bilanzgleichung (7.11) überein. Damit erhalten wir nach Gl.(7.15) die vier Massenanteile

$$\xi_{CO_2}^+ = 0{,}2559, \quad \xi_{H_2O}^+ = 0{,}0356, \quad \xi_{SO_2}^+ = 0{,}0014, \quad \xi_{N_2^*}^+ = 0{,}7071\,.$$

Um die Zusammensetzung des Verbrennunsgases zu bestimmen, berechnen wir die spezifische Luftfeuchte nach Gl.(7.9). Mit dem Sättigungsdruck des Wasserdampfes $p_W^s(20{,}0\ °C) = 2{,}3392$ kPa nach Tabelle 5.4 erhalten wir aus Gl.(5.65) für die Wasserdampfbeladung der Verbrennungsluft $X = 0{,}00923$ und damit nach Gl.(7.9) $\mu_{LF} = 0{,}1247$. Die spezifischen Massen der fünf Komponenten des Verbren-

nungsgases lassen sich nun mit den Gl.(7.16a) bis (7.16e) berechnen;

$$\mu_{CO_2} = 2{,}8973,\ \mu_{H_2O} = 0{,}5275,\ \mu_{SO_2} = 0{,}0160,\ \mu_{N_2^*} = 10{,}4025,\ \mu_{O_2} = 0{,}7219.$$

Ihre Summe ist $\mu_V = 14{,}5652$. Die Bilanzgleichung (7.12) liefert den Wert $\mu_V = 14{,}5651$. Mit Gl.(7.18) erhält man die Massenanteile

$$\xi_{CO_2} = 0{,}1989,\ \xi_{H_2O} = 0{,}0362,\ \xi_{SO_2} = 0{,}0011,\ \xi_{N_2^*} = 0{,}7142,\ \xi_{O_2} = 0{,}0496\,.$$

Der hohe Massenanteil des Luftstickstoffs von mehr als 71 % ist typisch für Verbrennungsgase, die bei der Verbrennung mit dem Sauerstoffträger Luft entstehen.

Für die gesuchte Massenkonzentration des SO_2 erhalten wir zunächst

$$c_{SO_2} := \frac{m_{SO_2}}{V_{n,tr}} = \frac{m_{SO_2}}{m_B}\,\frac{m_B}{m_V^{tr}\,v_n} = \frac{\mu_{SO_2}\,p_n}{\mu_V^{tr}\,R_V^{tr}\,T_n}$$

mit v_n als dem spezifischen Volumen des trockenen Verbrennungsgases im Normzustand, vgl. Abschnitt 10.3.1. Das Produkt $\mu_V^{tr}\,R_V^{tr}$ ergibt sich aus den Anteilen der vier Komponenten des trockenen Verbrennungsgases zu

$$\mu_V^{tr}\,R_V^{tr} = \mu_{CO_2}\,R_{CO_2} + \mu_{SO_2}\,R_{SO_2} + \mu_{N_2^*}\,R_{N_2^*} + \mu_{O_2}\,R_{O_2} = 3{,}8082\ \mathrm{kJ/kg\,K}\,.$$

Damit erhalten wir $c_{SO_2} = 1559\ \mathrm{mg/m^3}$. Dieser Wert ist fast viermal so groß wie der zulässige Grenzwert. Beim Betrieb der Feuerung ist deswegen eine Anlage zur Entschwefelung des Verbrennungsgases erforderlich.

7.1.4 Brennstoffe mit bekannter chemischer Zusammensetzung

Der Brennstoff ist im allgemeinen ein Gemisch aus bekannten chemischen Verbindungen mit gegebenen Stoffmengenanteilen x_i^B. Jede Verbindung i hat das chemische Symbol A_i, aus dem man ihre Zusammensetzung aus den Elementen E_k ablesen kann, vgl. Abschnitt 5.5.1. Die dort eingeführten Zahlen a_{ki} erscheinen im chemischen Symbol A_i als Indizes der Elementsymbole und bedeuten die Zahl der Atome des Elements k in der Verbindung i. Bei den Brennstoffen kommen als Elemente C, H, S, N und O in Frage; somit charakterisieren die Zahlen $a_{Ci},\ a_{Hi},\ a_{Si},\ a_{Ni}$ und a_{Oi} die Elementzusammensetzung der Verbindung i.

Da die Zahl der Atome bzw. Moleküle der Stoffmenge n proportional ist, bietet sich die Stoffmenge als Mengenmaß an. Die dimensionslosen Stoffmengenverhältnisse der Verbrennungsrechnung enthalten im Nenner die Stoffmenge n_B des Brennstoffs; wir bezeichnen sie als molare, d.h. auf die Stoffmenge des Brennstoffs bezogene, Stoffmengen. Die in Tabelle 7.3 aufgeführten Berechnungsgleichungen enthalten diese Stoffmengenverhältnisse; sie entsprechen den Massenverhältnissen von Tabelle 7.2.

Am Beginn der Verbrennungsrechnung steht die Bestimmung der Mindestluftmenge aus dem Sauerstoffbedarf des Brennstoffs, der von den Zahlen $a_{Ci},\ a_{Hi}, \ldots$ der Atome in den einzelnen Verbindungen i und den Stoffmengenanteilen x_i^B der Verbindungen abhängt. Bei der Verbrennung mit feuchter Luft tritt an die Stelle der Wasserdampfbeladung $X := m_W/m_L$ die *molare*

Wasserdampfbeladung der trockenen Luft

$$\tilde{X} := \frac{n_{\mathrm{W}}}{n_{\mathrm{L}}} = \frac{p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t)}{(p/\varphi) - p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t)} = \frac{M_{\mathrm{L}}}{M_{\mathrm{W}}}\, X = 1{,}6078\, X\,. \tag{7.20}$$

Da die Stoffmenge (im Gegensatz zur Masse) bei chemischen Reaktionen nicht erhalten bleibt, gibt es für die Stoffmenge n^{+}_{V} des stöchiometrischen Verbrennungsgases keine zu Gl.(7.3) oder (7.11) analoge Bilanzgleichung. Die molare Stoffmenge ν^{+}_{V} kann nur durch Addition der molaren Stoffmengen ν^{+}_{K} der vier Komponenten erhalten werden, was zu Gl.(7.28) führt. Gleichung (7.27d) enthält die praktisch bedeutungslose Inkonsistenz, die schon in Abschnitt 7.1.3 in Verbindung mit Gl.(7.13d) diskutiert wurde: Der durch die Summe gegebene, meist sehr kleine Stickstoffanteil des Brennstoffs wird als Luftstickstoff N^{*}_{2} behandelt und diesem zugerechnet.

Tabelle 7.3. Dimensionslose Arbeitsgleichungen der Verbrennungsrechnung für Brennstoffe mit bekannter chemischer Zusammensetzung

---

Molarer Sauerstoffbedarf der Verbindung i:

$$O_{\mathrm{min,i}} := n^{\mathrm{min}}_{\mathrm{O_2,i}}/n_{\mathrm{i}} = a_{\mathrm{Ci}} + \frac{1}{4}\, a_{\mathrm{Hi}} + a_{\mathrm{Si}} - \frac{1}{2}\, a_{\mathrm{Oi}} \tag{7.21}$$

Molarer Sauerstoffbedarf des Brennstoffs:

$$O_{\mathrm{min}} := n^{\mathrm{min}}_{\mathrm{O_2}}/n_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{i}} n^{\mathrm{min}}_{\mathrm{O_2,i}}/n_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\, O_{\mathrm{min,i}} \tag{7.22}$$

Molare Mindestluftmenge:

$$L_{\mathrm{min}} := n^{\mathrm{min}}_{\mathrm{L}}/n_{\mathrm{B}} = O_{\mathrm{min}}/x^{\mathrm{L}}_{\mathrm{O_2}} = O_{\mathrm{min}}/0{,}20947 \tag{7.23}$$

Molarer Luftüberschuß:

$$\nu_{\mathrm{Lü}} := (n_{\mathrm{L}} - n^{\mathrm{min}}_{\mathrm{L}})/n_{\mathrm{B}} = (\lambda - 1)\, L_{\mathrm{min}} \tag{7.24}$$

Molare Luftfeuchte:

$$\nu_{\mathrm{LF}} := n_{\mathrm{W}}/n_{\mathrm{B}} = \lambda\, L_{\mathrm{min}}\, \tilde{X} \tag{7.25}$$

Molare Verbrennungsluftmenge:

$$\nu_{\mathrm{L}} := n^{\mathrm{f}}_{\mathrm{L}}/n_{\mathrm{B}} = L_{\mathrm{min}} + \nu_{\mathrm{Lü}} + \nu_{\mathrm{LF}} = \lambda\, L_{\mathrm{min}}\, (1 + \tilde{X}) \tag{7.26}$$

Tabelle 7.3. Fortsetzung

Zusammensetzung und molare Stoffmenge des stöchiometrischen Verbrennungsgases:

$$\nu^{+}_{\mathrm{CO_2}} := n^{+}_{\mathrm{CO_2}}/n_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{Ci}} \tag{7.27a}$$

$$\nu^{+}_{\mathrm{H_2O}} := n^{+}_{\mathrm{H_2O}}/n_{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{Hi}} \tag{7.27b}$$

$$\nu^{+}_{\mathrm{SO_2}} := n^{+}_{\mathrm{SO_2}}/n_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{Si}} \tag{7.27c}$$

$$\nu^{+}_{\mathrm{N_2^*}} := n^{+}_{\mathrm{N_2^*}}/n_{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{Ni}} + 0{,}79053\, L_{\mathrm{min}} \tag{7.27d}$$

$$\nu^{+}_{\mathrm{V}} := n^{+}_{\mathrm{V}}/n_{\mathrm{B}} = \sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\, (a_{\mathrm{Ci}} + \frac{1}{2}\, a_{\mathrm{Hi}} + a_{\mathrm{Si}} + \frac{1}{2}\, a_{\mathrm{Ni}}) + 0{,}79053\, L_{\mathrm{min}} \tag{7.28}$$

$$x^{+}_{\mathrm{K}} := n^{+}_{\mathrm{K}}/n^{+}_{\mathrm{V}} = \nu^{+}_{\mathrm{K}}/\nu^{+}_{\mathrm{V}}\,, \qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{SO_2},\, \mathrm{N_2^*}\} \tag{7.29}$$

Molare Stoffmenge und Zusammensetzung des Verbrennungsgases:

$$\nu_{\mathrm{V}} := n_{\mathrm{V}}/n_{\mathrm{B}} = \nu^{+}_{\mathrm{V}} + \nu_{\mathrm{Lü}} + \nu_{\mathrm{LF}} = \nu^{+}_{\mathrm{V}} + (\lambda - 1)\, L_{\mathrm{min}} + \lambda\, L_{\mathrm{min}}\, \tilde{X} \tag{7.30}$$

$$\nu_{\mathrm{CO_2}} := n_{\mathrm{CO_2}}/n_{\mathrm{B}} = \nu^{+}_{\mathrm{CO_2}} \tag{7.31a}$$

$$\nu_{\mathrm{H_2O}} := n_{\mathrm{H_2O}}/n_{\mathrm{B}} = \nu^{+}_{\mathrm{H_2O}} + \lambda\, L_{\mathrm{min}}\, \tilde{X} \tag{7.31b}$$

$$\nu_{\mathrm{SO_2}} := n_{\mathrm{SO_2}}/n_{\mathrm{B}} = \nu^{+}_{\mathrm{SO_2}} \tag{7.31c}$$

$$\nu_{\mathrm{N_2^*}} := n_{\mathrm{N_2^*}}/n_{\mathrm{B}} = \nu^{+}_{\mathrm{N_2^*}} + 0{,}79053\, (\lambda - 1)\, L_{\mathrm{min}} \tag{7.31d}$$

$$\nu_{\mathrm{O_2}} := n_{\mathrm{O_2}}/n_{\mathrm{B}} = 0{,}20947\, (\lambda - 1)\, L_{\mathrm{min}} = (\lambda - 1)\, O_{\mathrm{min}} \tag{7.31e}$$

$$x_{\mathrm{K}} := n_{\mathrm{K}}/n_{\mathrm{V}} = \nu_{\mathrm{K}}/\nu_{\mathrm{V}}, \qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{SO_2},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2}\} \tag{7.32}$$

Beispiel 7.2. Erdgas mit der Zusammensetzung von Tabelle 7.4 wird mit trockener Luft ($\tilde{X} = 0$) verbrannt. Im Abgas (Verbrennungsgas) wird der Stoffmengenanteil $x_{\mathrm{O}_2} = 0{,}0312$ gemessen. Man berechne das Luftverhältnis λ. Für die molare Sauerstoffmenge im Abgas erhalten wir nach Gl.(7.31e) in Tabelle 7.3

$$\nu_{\mathrm{O}_2} = x^{\mathrm{L}}_{\mathrm{O}_2}\,(\lambda - 1)\,L_{\min}$$

mit dem Sauerstoffgehalt $x^{\mathrm{L}}_{\mathrm{O}_2} = 0{,}20947$ der trockenen Verbrennungsluft. Außerdem gilt

$$\nu_{\mathrm{O}_2} = x_{\mathrm{O}_2}\,\nu_{\mathrm{V}}$$

mit x_{O_2} als dem gemessenen Sauerstoffgehalt des Verbrennungsgases. Die molare Stoffmenge ν_{V} des Verbrennungsgases ergibt sich aus Gl.(7.30) mit $\tilde{X} = 0$ zu

$$\nu_{\mathrm{V}} = \nu^{+}_{\mathrm{V}} + (\lambda - 1)\,L_{\min}\,.$$

Aus diesen Gleichungen erhält man

$$\lambda = 1 + \frac{x_{\mathrm{O}_2}}{x^{\mathrm{L}}_{\mathrm{O}_2} - x_{\mathrm{O}_2}}\,\frac{\nu^{+}_{\mathrm{V}}}{L_{\min}}\,. \tag{7.33}$$

Danach nimmt $\lambda - 1$ mit steigendem Sauerstoffgehalt x_{O_2} des Abgases stärker als proportional zu. Für $x_{\mathrm{O}_2} \to x^{\mathrm{L}}_{\mathrm{O}_2}$ würde $\lambda \to \infty$ gehen.

Zur Berechnung von λ müssen die molare Mindestluftmenge $L_{\min}$ und die molare Stoffmenge ν^{+}_{V} des stöchiometrischen Verbrennungsgases bestimmt werden. Diese Größen sind Brennstoffeigenschaften. Die Mindestluftmenge ergibt sich mit Gl.(7.23) aus dem molaren Sauerstoffbedarf $O_{\min} = 1{,}864$ nach Tabelle 7.4 zu

$$L_{\min} = 1{,}864/0{,}20947 = 8{,}899\,.$$

Wir schreiben Gl.(7.28) für ν^{+}_{V} als

$$\nu^{+}_{\mathrm{V}} = \sum_{\mathrm{i}} x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\,B_{\mathrm{i}} + 0{,}79053\,L_{\min}$$

mit ($a_{\mathrm{Si}} = 0$)

$$B_{\mathrm{i}} = a_{\mathrm{Ci}} + \frac{1}{2}\,a_{\mathrm{Hi}} + \frac{1}{2}\,a_{\mathrm{Ni}}\,. \tag{7.34}$$

Tabelle 7.4. Zusammensetzung eines Erdgases und Bestimmung des molaren Sauerstoffbedarfs $O_{\min}$ nach Gl.(7.22) sowie Größen B_{i} nach Gl.(7.34)

$\mathrm{A_i}$	a_{Ci}	a_{Hi}	a_{Ni}	a_{Oi}	x^{B}_{i}	$O_{\min,\mathrm{i}}$	$x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\,O_{\min,\mathrm{i}}$	B_{i}	$x^{\mathrm{B}}_{\mathrm{i}}\,B_{\mathrm{i}}$
CH_4	1	4	0	0	0,896	2,0	1,792	3,0	2,688
C_2H_6	2	6	0	0	0,012	3,5	0,042	5,0	0,060
C_3H_8	3	8	0	0	0,006	5,0	0,030	7,0	0,042
N_2	0	0	2	0	0,058	0,0	0,000	1,0	0,058
CO_2	1	0	0	2	0,028	0,0	0,000	1,0	0,028
Summen					1,000		1,864		2,876

Nach Tabelle 7.4 erhält man

$$\nu_{\mathrm{V}}^{+} = 2{,}876 + 0{,}79053 \cdot 8{,}899 = 9{,}911$$

und damit aus Gl.(7.33) $\lambda = 1{,}195$.

7.2 Energetik der Verbrennungsprozesse

Will man den 1. Hauptsatz auf Verbrennungsprozesse anwenden, müssen die Enthalpien von Brennstoff, Luft und Verbrennungsgas aufeinander abgestimmt werden. Dies geschieht durch den Heizwert und den Brennwert – zwei Brennstoffeigenschaften, die auch ein Maß für die aus dem Brennstoff gewinnbare Energie sind. Die Verluste eines Verbrennungsprozesses erfaßt man durch den Abgasverlust und unter Berücksichtigung des 2. Hauptsatzes durch den Exergieverlust. Der Prozeßbewertung dient auch die Brennstoff-Exergie, deren Bedeutung und Berechnung in Abschnitt 7.2.6 erläutert werden.

7.2.1 Die Anwendung des 1. Hauptsatzes

Wir wenden den 1. Hauptsatz auf den Verbrennungsprozeß in einer technischen Feuerung an, Abb. 7.3. Dabei sollen folgende Annahmen zutreffen: Es liegt ein stationärer Fließprozeß vor, bei dem kinetische und potentielle Energien vernachlässigt werden können; technische Arbeit wird nicht verrichtet; die Verbrennung ist vollständig; der Energieinhalt etwa auftretender Asche wird vernachlässigt. Der Brennstoff wird der Feuerung mit der Temperatur t_{B}, die feuchte Verbrennungsluft mit t_{L} zugeführt. Das Verbrennungsgas verläßt die Feuerung mit der Temperatur t_{V}. Nach dem 1. Hauptsatz für stationäre Fließprozesse gilt dann die Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\mathrm{V}}\, h_{\mathrm{V}}(t_{\mathrm{V}}) - \dot{m}_{\mathrm{B}}\, h_{\mathrm{B}}(t_{\mathrm{B}}) - \dot{m}_{\mathrm{L}}\, h^{*}(t_{\mathrm{L}}, X)\,. \tag{7.35}$$

Dabei ist $h^{*}(t_{\mathrm{L}}, X)$ die auf die Masse m_{L} der trockenen Luft bezogene und in Abschnitt 5.3.5 eingeführte Enthalpie der feuchten Luft, die mit Gl.(5.74) berechnet werden kann. Die Druckabhängigkeit von h_{V} (Verbrennungsgas), h_{B} (Brennstoff) und h^{*} braucht nicht berücksichtigt zu werden, weil wir alle gasförmigen Stoffe als ideale Gase behandeln; die Enthalpie von festem oder flüssigem Brennstoff hängt ohnehin nicht merklich vom Druck ab.

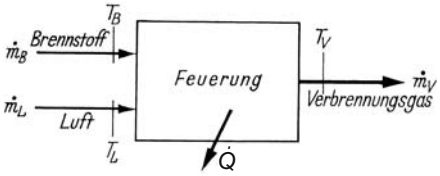


Abb. 7.3. Schema einer technischen Feuerung

Wir beziehen alle Energieströme auf den Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{B}$ des Brennstoffs. Mit

$$q := \dot{Q}/\dot{m}_\mathrm{B}$$

und den in Abschnitt 7.1.3 eingeführten Massenverhältnissen μ_V und l_min, die mit den entsprechneden Massen*strom*verhältnissen übereinstimmen, erhalten wir aus Gl.(7.35) die Energiebilanzgleichung

$$q = \mu_\mathrm{V}\, h_\mathrm{V}(t_\mathrm{V}) - h_\mathrm{B}(t_\mathrm{B}) - \lambda\, l_\mathrm{min}\, h^*(t_\mathrm{L}, X)\,. \tag{7.36}$$

Versucht man, die Wärme q mit dieser Beziehung zu berechnen, stößt man auf eine besondere Schwierigkeit: Da die spezifischen Enthalpien des Verbrennungsgases, des Brennstoffs und der feuchten Luft Eigenschaften verschiedener Stoffe sind, heben sich die Enthalpiekonstanten nicht heraus. Die bei der Verbrennung frei werdende Wärme läßt sich so nicht berechnen; wir müssen zuerst die Enthalpien der an der Reaktion beteiligten Stoffe aufeinander abstimmen. Dieses Problem haben wir allgemein für chemisch reagierende Stoffe in Abschnit 5.5.3 behandelt und durch die Einführung der meßbaren Reaktionsenthalpie gelöst.

Wir wählen zunächst eine Bezugstemperatur t_0, meistens die thermochemische Standardtemperatur $t_0 = 25{,}00$ °C ($T_0 = 298{,}15$ K). Oft setzt man auch t_0 gleich der Temperatur t_B, mit der der Brennstoff zugeführt wird. Nun definieren wir die (auf die Masse des Brennstoffs bezogene) spezifische Reaktionsenthalpie durch

$$-\Delta^\mathrm{R} h(t_0) := h_\mathrm{B}(t_0) + l_\mathrm{min}\, h_\mathrm{L}(t_0) - \mu_\mathrm{V}^+\, h_\mathrm{V}^+(t_0) = H_\mathrm{u}(t_0)\,. \tag{7.37}$$

Sie ist die bei $t = t_0$ gebildete Enthalpiedifferenz zwischen den an der Verbrennungsreaktion beteiligten Stoffen: dem Brennstoff und der Mindestluftmenge, aus denen das stöchiometrische Verbrennungsgas entsteht, vgl. Abb. 7.2. $\Delta^\mathrm{R} h(t_0)$ ist negativ, weil alle Verbrennungsreaktionen exotherm sind; daher ist die in Gl.(7.37) stehende Enthalpiedifferenz positiv. Sie wird als *spezifischer Heizwert* H_u bezeichnet und ist eine Brennstoffeigenschaft, denn der Brennstoff bestimmt l_min und alle Eigenschaften des stöchiometrischen Verbrennungsgases. Auf die Bestimmung des Heizwerts gehen wir in Abschnitt 7.2.2 ein; für das Folgende nehmen wir ihn als bekannt an und vermerken nur, daß er mit Werten zwischen 8 und 50 MJ/kg sehr groß ist.

Wir formen nun die Energiebilanzgleichung (7.36) so um, daß die durch den Heizwert $H_\mathrm{u}(t_0)$ nach Gl.(7.37) gegebene Abstimmung der Enthalpien der reagierenden Stoffe berücksichtigt wird. Um ein übersichtliches Resultat zu erhalten und darüber hinaus die Temperaturabhängigkeit der Enthalpien von Brennstoff, Luft und Verbrennungsgas allgemein zu erfassen, führen wir zwei Temperaturfunktionen $h'(t, \lambda)$ und $h''(t, \lambda)$ ein. Dabei bedeutet $h'(t, \lambda)$ die auf m_B bezogene Summe der Enthalpien der eintretenden Stoffe Brennstoff und feuchte Luft. $h''(t, \lambda)$ ist die ebenfalls auf m_B bezogene Enthalpie

des abströmenden Verbrennungsgases. Wir definieren nun

$$h'(t,\lambda) := H_\mathrm{u}(t_0) + [\,h_\mathrm{B}(t_\mathrm{B}) - h_\mathrm{B}(t_0)\,] \\ + \lambda\, l_\mathrm{min}\,[\,h^*(t,X) - h^*(t_0,X)\,]\,. \tag{7.38}$$

Die Enthalpiedifferenz $h_\mathrm{B}(t_\mathrm{B}) - h_\mathrm{B}(t_0)$ ist gegenüber dem Heizwert $H_\mathrm{u}(t_0)$ vernachlässigbar klein, wenn sich t_B und t_0 nur wenig unterscheiden. Wir werden diese Differenz der Brennstoffenthalpie meistens weglassen. Oft wählt man auch $t_0 = t_\mathrm{B}$, so daß dieser Term entfällt.

Die auf m_B bezogene Enthalpie des idealen Gasgemisches „Verbrennungsgas“ setzt sich additiv aus den Enthalpien seiner fünf Komponenten zusammen:

$$h''(t,\lambda) := \mu_\mathrm{V}(\lambda)\,[h_\mathrm{V}(t) - h_\mathrm{V}(t_0)] = \sum_\mathrm{K} \mu_\mathrm{K}(\lambda)\,[h_\mathrm{K}(t) - h_\mathrm{K}(t_0)]\,, \\ \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\ \mathrm{H_2O},\ \mathrm{SO_2},\ \mathrm{N_2^*},\ \mathrm{O_2}\} \tag{7.39a}$$

mit $\mu_\mathrm{K}(\lambda)$ nach Gl.(7.16). Nach Abb. 7.2 ergibt sich $h''(t,\lambda)$ auch als Summe der Enthalpien des stöchiometrischen Verbrennungsgases, des (trockenen) Luftüberschusses und der eingebrachten Luftfeuchte, so daß auch

$$h''(t,\lambda) = \mu_\mathrm{V}^+\,[h_\mathrm{V}^+(t) - h_\mathrm{V}^+(t_0)] + (\lambda - 1)\,l_\mathrm{min}\,[h_\mathrm{L}(t) - h_\mathrm{L}(t_0)] \\ + \lambda\, l_\mathrm{min}\, X\,[h_\mathrm{W}(t) - h_\mathrm{W}(t_0)] \tag{7.39b}$$

gilt. Wir haben $h''(t,\lambda)$ so definiert, daß $h''(t_0,\lambda) = 0$ ist. Die Abstimmung der Enthalpien äußert sich darin, daß $h'(t_0,\lambda) = H_\mathrm{u}(t_0)$ wird.

Mit den Funktionen $h'(t,\lambda)$ und $h''(t,\lambda)$ nimmt die Energiebilanzgleichung (7.36) der Feuerung eine einfache Gestalt an. Für die *abgegebene* Wärme erhält man

$$-\,q = h'(t_\mathrm{L},\lambda) - h''(t_\mathrm{V},\lambda)\,. \tag{7.40}$$

Es bietet sich an, diese Energiebilanz in einem *h,t-Diagramm der Verbrennung* zu veranschaulichen. Dieses Diagramm enthält für gegebenes λ die beiden Kurven $h'(t,\lambda)$ nach Gl.(7.38), wobei wir den Term $h_\mathrm{B}(t_\mathrm{B}) - h_\mathrm{B}(t_0)$ fortlassen, und $h''(t,\lambda)$ nach Gl.(7.39). Die der Feuerung entzogene Wärme $(-q)$ entnimmt man dem h,t-Diagramm als senkrechte Strecke, Abb. 7.4.

Vergrößert man das Luftverhältnis λ von λ_1 auf λ_2, so nehmen bei einer festen Temperatur die beiden Enthalpien h' und h'' um denselben Betrag

$$\Delta h_\mathrm{L} = (\lambda_1 - \lambda_2)\,l_\mathrm{min}\,[\,h^*(t,X) - h^*(t_0,X)\,]$$

zu; er stellt die Enthalpie der zusätzlich zugeführten feuchten Verbrennungsluft dar. Damit lassen sich Enthalpiekurven für verschiedene Luftverhältnisse konstruieren, Abb. 7.5. Ein h,t-Diagramm gilt quantitativ richtig nur für

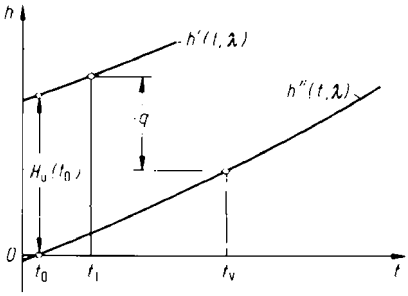


Abb. 7.4. h, t-Diagramm der Verbrennung für festes λ

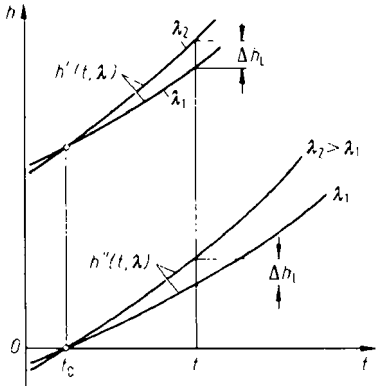


Abb. 7.5. h, t-Diagramm der Verbrennung für verschiedene Luftverhältnisse

einen bestimmten Brennstoff; bei einem Brennstoffwechsel müßte es neu entworfen werden. Wir verwenden daher das h, t-Diagramm nur zur Veranschaulichung der Energiebilanzen verschiedener Verbrennungsprozesse.

Zur Berechnung der in den Gl.(7.38) bis (7.39a) auftretenden Enthalpiedifferenzen gibt es zwei Möglichkeiten. Unter Verwendung eines PC kann man die Enthalpien mit der in Abschnitt 10.3.2 angegebenen Gl.(10.4) und den dort aufgeführten Koeffizienten der Tabellen 10.7 und 10.8 berechnen. Die andere Möglichkeit besteht darin, die in Tabelle 10.9 von Abschnitt 10.3.3 vertafelten mittleren spezifischen Wärmekapazitäten zu verwenden. Dabei gilt nach Abschnitt 4.3.2

$$h_{\mathrm{K}}(t) = \bar{c}^{\,0}_{\mathrm{pK}}(t) \cdot t, \quad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O} \equiv \mathrm{W},\, \mathrm{SO_2},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2},\, \mathrm{L}\}\,,$$

wobei der Index L die trockene Luft bedeutet.

Tabelle 10.10 enthält für drei Brennstoffe, die in Tabelle 7.5 mit ihren charakteristischen Eigenschaften aufgeführt sind, Werte der mittleren spezifischen Wärmekapazität ihres stöchiometrischen Verbrennungsgases. Bei Benutzung von Gl.(7.39a) kann man damit

$$\mu_{\mathrm{V}}^{+}\, h_{\mathrm{V}}^{+}(t) = \mu_{\mathrm{V}}^{+}\, \bar{c}^{\,0+}_{\mathrm{pV}}(t) \cdot t$$

berechnen. Entspricht die Zusammensetzung des Brennstoffs nicht genau den in Tabelle 7.5 genannten Werten, kann man die in Tabelle 10.10 vertafelten Werte als bequem zu handhabende Näherung benutzen.

Die durch $h''(t, \lambda)$ erfaßte Temperaturabhängigkeit der Enthalpie des Verbrennungsgases zeigt zwei Besonderheiten, die gegebenenfalls zu einer Änderung von Gl.(7.39) führen. Bei hinreichend niedrigen Verbrennungsgastemperaturen kann eine Teilkondensation des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfes auftreten; bei sehr hohen Temperaturen, etwa ab 2000 °C, enthält das Verbrennungsgas weitere, noch nicht berücksichtigte Gase wie CO, OH, H, O und NO. Dies wird häufig als Dissoziation des Verbrennungsgases bezeichnet.

Tabelle 7.5. Eigenschaften ausgewählter Brennstoffe und der aus ihnen entstehenden stöchiometrischen Verbrennungsgase

	Steinkohle		Braunkohle Rheinland	Benzin[a]	Gasöl (Heizöl EL, Dieselkraftst.)	Stoff-mengen-anteil	Erdgas[b]	
	Fettkohle Ruhrgebiet	Flammkohle Saargebiet					L-Gas Deutschland	H-Gas Nordsee
γ_C	0,813	0,729	0,280	0,837	0,859	x_{CH_4}	0,8349	0,8334
γ_{H_2}	0,045	0,047	0,020	0,143	0,137	$x_{C_2H_6}$	0,0225	0,0989
γ_S	0,007	0,016	0,003	–	0,002	$x_{C_3H_8}$	0,0028	0,0294
γ_{O_2}	0,040	0,088	0,101	0,020	0,002	$x_{C_4H_{10}}$	0,0007	0,0073
γ_{N_2}	0,015	0,015	0,003	–	–	$x_{C_5H_{12}}$	0,0004	0,0023
γ_W	0,035	0,040	0,555	–	–	x_{N_2}	0,1310	0,0085
γ_A	0,045	0,065	0,038	–	–	x_{CO_2}	0,0077	0,0202
H_u in MJ/kg	32,1	28,4	8,06	42,6	42,97		38,90[c]	46,33[c]
H_o in MJ/kg	33,2	29,5	9,85	45,7	45,96		43,13[c]	51,18[c]
l_{min}	10,7599	9,6936	3,4858	14,4533	14,588		13,397	15,900
μ_V^+	11,7149	10,6286	4,4478	15,4533	15,588		14,397	16,900
R_V^+ in kJ/kg K	0,27422	0,27522	0,29793	0,28790	0,28679		0,29920	0,29788
$\xi_{CO_2}^+$	0,2543	0,2513	0,2307	0,1985	0,2019		0,1507	0,1588
$\xi_{H_2O}^+$	0,0373	0,0433	0,1650	0,0827	0,0785		0,1201	0,1174
$\xi_{SO_2}^+$	0,0012	0,0030	0,0013	–	0,0003		–	–
$\xi_{N_2^*}^+$	0,7072	0,7024	0,6030	0,7188	0,7193		0,7292	0,7238

[a] Zusammensetzung berechnet als Gemisch aus $(CH_2)_n$, CH_3OH und $(CH_3)_3COH$ mit den Volumenanteilen 95%, 3% und 2%.

[b] Die Zusammensetzung von Erdgasen unterscheidet sich erheblich von Quelle zu Quelle. Die angeführten Gase sind Beispiele für Erdgase mit niedrigem (L-Gas) und höherem (H-Gas) Brennwert.

[c] In der Gastechnik werden Heizwert und Brennwert auf das Normvolumen bezogen und vorzugsweise in der Einheit kWh/m^3 (!) angegeben. Für das L-Gas ist $H_{uv} = 31{,}71\,MJ/m^3 = 8{,}806\,kWh/m^3$ und $H_{ov} = 35{,}16\,MJ/m^3 = 9{,}766\,kWh/m^3$; für das H-Gas gilt $H_{uv} = 40{,}01\,MJ/m^3 = 11{,}114\,kWh/m^3$ und $H_{ov} = 44{,}20\,MJ/m^3 = 12{,}277\,kWh/m^3$.

Ein Verbrennungsgas, das H_2O enthält, ist wie die in Abschnitt 5.3 behandelte feuchte Luft ein Gas-Dampf-Gemisch. Bei seiner Abkühlung kann der Taupunkt, vgl. Abschnitt 5.3.1, unterschritten werden, so daß ein Teil des Wasserdampfs kondensiert. Wir bezeichnen die auf m_B bezogene Masse des Kondensats mit $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond} \equiv \mu_{\mathrm{H_2O}}^\mathrm{kond}$; dann hat der in der Gasphase verbleibende Wasserdampf die auf m_B bezogene Masse $\mu_\mathrm{W} - \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}$. Der in $h''(t,\lambda)$ nach Gl.(7.39) enthaltene Term $\mu_\mathrm{W}(\lambda)\,[\,h_\mathrm{W}(t) - h_\mathrm{W}(t_0)\,]$ für den als ideales Gas behandelten Wasserdampf ist nun durch

$$\begin{aligned}&[\,\mu_\mathrm{W}(\lambda) - \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\,]\,[\,h_\mathrm{W}(t) - h_\mathrm{W}(t_0)\,] + \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\,[\,h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_\mathrm{K},p) - h_\mathrm{W}(t_0)\,]\\ &\qquad = \mu_\mathrm{W}(\lambda)\,[\,h_\mathrm{W}(t) - h_\mathrm{W}(t_0)\,] - \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\,[\,h_\mathrm{W}(t) - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_\mathrm{K},p)\,]\end{aligned}$$

zu ersetzen. Dabei bedeutet $h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_\mathrm{K},p)$ die spezifische Enthalpie des Kondensats, das mit der Temperatur t_K und unter dem Druck p aus der Feuerung abfließt. Die Druckabhängigkeit von h_W^fl ist gering und kann in der Regel vernachlässigt werden. Zur Abkürzung setzen wir

$$\Delta h_\mathrm{W}(t,t_\mathrm{K}) := h_\mathrm{W}(t) - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_\mathrm{K},p)\,. \tag{7.41}$$

Wenn der Teil $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}$ des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfs als Kondensat anfällt, ist $h''(t,\lambda)$ durch

$$h''_\mathrm{TK}(t,\lambda) = h''(t,\lambda) - \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\,\Delta h_\mathrm{W}(t,t_\mathrm{K}) \tag{7.42}$$

zu ersetzen, um die Enthalpieabnahme bei der Kondensation zu erfassen. Die Teilkondensation des Wasserdampfs muß auch in der Energiebilanzgleichung der Feuerung berücksichtigt werden. Anstelle von Gl.(7.40) gilt nun

$$\begin{aligned}-q &= h'(t_\mathrm{L},\lambda) - h''_\mathrm{TK}(t_\mathrm{V},\lambda)\\ &= h'(t_\mathrm{L},\lambda) - h''(t_\mathrm{V},\lambda) + \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\,\Delta h_\mathrm{W}(t_\mathrm{V},t_\mathrm{K})\,,\end{aligned} \tag{7.43}$$

wobei $h''(t_\mathrm{V},\lambda)$ nach Gl.(7.39) zu berechnen ist. Auf die Bestimmung der Kondensatmenge $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}$ und der Temperatur t_K gehen wir in den Abschnitten 7.2.2 und 7.2.4 ein. Wie Gl.(7.43) zeigt, vergrößert die Teilkondensation die von der Feuerung abgegebene Wärme. Diesen Effekt nutzt man in den sogenannten Brennwertkesseln, die wir in Abschnitt 7.2.4 behandeln.

Bei Temperaturen über etwa 1800 °C treten in Verbrennungsgasen neben den bisher berücksichtigten Verbrennungsprodukten CO_2, H_2O und SO_2 weitere Gase wie CO, OH, H, O und NO auf. Sie sind vermutlich Zwischenprodukte der Hochtemperaturverbrennung. Diese Erscheinung ist seit langem unter der Bezeichnung *Dissoziation des Verbrennungsgases* bekannt, weil man annahm, daß diese Gase Spaltprodukte von CO_2, H_2O, N_2 und O_2 sind. Trotz der ungeklärten Entstehung der zusätzlichen Komponenten CO, OH, ... modelliert man ein Verbrennungsgas bei hohen Temperaturen häufig durch ein ideales Gasgemisch, in dem sich das Reaktionsgleichgewicht eingestellt hat, und bezeichnet es als dissoziiertes Verbrennungsgas. Dieses Stoffmodell beschreibt jedoch die Zusammensetzung wirklicher

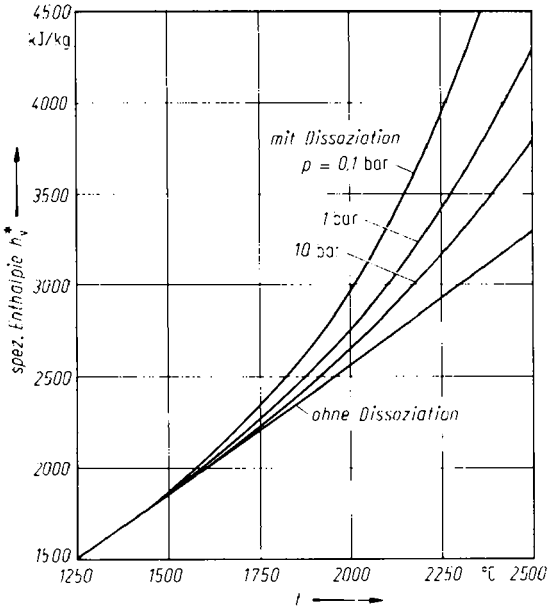


Abb. 7.6. Enthalpie h_{V}^{+} des stöchiometrischen Verbrennungsgases, das durch Verbrennung von $(CH_2)_n$ entsteht. Berechnet von S. Gordon [7.3] als dissoziiertes Verbrennungsgas

Verbrennungsgase nur näherungsweise. Die Berechnung derartiger Reaktionsgleichgewichte haben wir in Abschnitt 5.6.3 behandelt. Die Enthalpie eines „dissoziierten Verbrennungsgases“ ist bei gleicher Temperatur größer als die Enthalpie, die sich nach den bisher angegebenen Beziehungen ergibt; sie wächst mit sinkendem Druck. Abb. 7.6 zeigt als Beispiel die spezifische Enthalpie $h^{+}(t,p)$ des stöchiometrischen Verbrennungsgases, das bei der Verbrennung von $(CH_2)_n$ entsteht. Sie wurde unter der Annahme berechnet, daß sich das Reaktionsgleichgewicht bei den gegebenen Werten von t und p eingestellt hat.

Beispiel 7.3. Die in Beispiel 7.1 behandelte Kohle und die Verbrennungsluft werden einer Feuerung mit $t_{\mathrm{B}} = t_{\mathrm{L}} = t_0 = 25{,}0\ ^{\circ}\mathrm{C}$ zugeführt. Das Verbrennungsgas, dessen Zusammensetzung im Beispiel 7.1 berechnet wurde, verläßt die Feuerung mit $t_{\mathrm{V}} = 175{,}0\ ^{\circ}\mathrm{C}$. Im übrigen gelten die in Beispiel 7.1 genannten Bedingungen. Man berechne die abgegebene Wärme $(-q)$ und vergleiche sie mit dem Heizwert der Kohle, $H_{\mathrm{u}}(25{,}0\ ^{\circ}\mathrm{C}) = 31{,}78$ MJ/kg.

Wir erhalten die abgegebene Wärme aus Gl.(7.40) und berechnen $h'(t_{\mathrm{L}},\lambda)$ sowie $h''(t_{\mathrm{V}},\lambda)$. Aus Gl.(7.38) ergibt sich wegen $t_{\mathrm{B}} = t_{\mathrm{L}} = t_0$ unabhängig von λ

$$h'(t_0,\lambda) = H_{\mathrm{u}}(t_0) = 31{,}78\ \mathrm{MJ/kg}\,.$$

Die Enthalpie $h''(t_{\mathrm{V}},\lambda = 1{,}30)$ des Verbrennungsgases erhalten wir nach Gl.(7.39) mit den in Beispiel 7.1 bestimmten spezifischen Massen der fünf Komponenten:

$$h''(t_{\mathrm{V}},\lambda = 1{,}30) = 2{,}8973\,\Delta h_{\mathrm{CO_2}} + 0{,}5275\,\Delta h_{\mathrm{H_2O}} + 0{,}0160\,\Delta h_{\mathrm{SO_2}}$$
$$+\ 10{,}4025\,\Delta h_{\mathrm{N_2^*}} + 0{,}7219\,\Delta h_{\mathrm{O_2}}\,.$$

Die spezifischen Enthalpiedifferenzen ($K = \{CO_2, H_2O, SO_2, N_2^*, O_2\}$)

$$\Delta h_K = h_K(t_V) - h_K(t_0) = \bar{c}^0_{pK}(t_V) \cdot t_V - \bar{c}^0_{pK}(t_0) \cdot t_0$$

berechnen wir mit Hilfe der in Tabelle 10.9 angegebenen mittleren spezifischen Wärmekapazitäten und erhalten $h''(t_V, \lambda = 1{,}30) = 2263{,}4$ kJ/kg $= 2{,}263$ MJ/kg. Damit ergibt sich

$$-q = H_u(t_0) - h''(t_V, \lambda = 1{,}30) = 29{,}52 \text{ MJ/kg} = 0{,}929 \cdot H_u(t_0)\,.$$

Fast 93 % des Heizwerts werden als Wärme abgegeben.

7.2.2 Heizwert und Brennwert

Der *spezifische Heizwert* $H_u(t_0)$ eines Brennstoffs ist nach Gl.(7.37) als die negative spezifische Reaktionsenthalpie seiner Oxidationsreaktion definiert:

$$H_u(t_0) := h_B(t_0) + l_{min}\, h_L(t_0) - \mu_V^+\, h_V^+(t_0)\,. \tag{7.44}$$

Der Heizwert verknüpft bei der Bezugstemperatur t_0 – meistens wird $t_0 = 25{,}00$ °C gewählt – die Enthalpien des Brennstoffs und der Mindestluftmenge mit der Enthalpie des stöchiometrischen Verbrennungsgases. Dabei wird das ganze im stöchiometrischen Verbrennungsgas enthaltene H_2O als *gasförmig*, also als Wasser*dampf* angesehen.

Die Bezugstemperatur t_0 liegt im allgemeinen so niedrig, daß im feuchten Verbrennungsgas der Taupunkt unterschritten wird. Damit ist ein Teil des Wasserdampfs bei t_0 kondensiert, so daß der Heizwert nicht direkt gemessen werden kann. Eine Ausnahme machen Brennstoffe, deren stöchiometrisches Verbrennungsgas kein H_2O enthält, z.B. reiner Kohlenstoff (C), Schwefel (S) und das Gas CO. Bei den anderen Brennstoffen mißt man den *spezifischen Brennwert* $H_o(t_0)$. Er ist definiert als der auf die Brennstoffmasse bezogene und bei der Bezugstemperatur t_0 gebildete Enthalpieunterschied zwischen Brennstoff und Mindestluftmenge und den Verbrennungsprodukten, die aus dem trockenen stöchiometrischen Verbrennungsgas und dem *vollständig kondensierten (flüssigen)* H_2O bestehen:

$$\begin{aligned} H_o(t_0) := {} & h_B(t_0)) + l_{min}\, h_L(t_0) - [\,\mu_V^+(t_0)\, h_V^+(t_0) - \mu_W^+\, h_W(t_0)\,] \\ & - \mu_W^+\, h_W^{fl}(t_0, p)\,. \end{aligned} \tag{7.45}$$

Hierbei bedeutet $h_W(t_0)$ die spezifische Enthalpie des idealen Gases Wasserdampf; die Druckabhängigkeit der spezifischen Enthalpie h_W^{fl} des Kondensats kann in der Regel vernachlässigt werden. Auch der Brennwert ist eine Brennstoffeigenschaft [1].

[1] Früher wurden die Bezeichnungen unterer Heizwert für H_u und oberer Heizwert für H_o verwendet. Die Indizes u und o weisen noch auf diese seit etwa 1965 aufgegebene Bezeichnungsweise hin.

Die Meßverfahren für den Brennwert sind weitgehend genormt, [7.4] bis [7.6]. Aus dem gemessenen Brennwert wird der Heizwert mit der Gleichung

$$H_\mathrm{u}(t_0) = H_\mathrm{o}(t_0) - \mu_\mathrm{W}^+ \left[h_\mathrm{W}(t_0) - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_0, p) \right] \tag{7.46}$$

berechnet. Diese Beziehung ergibt sich aus den beiden Definitionsgleichungen (7.44) und (7.45). Für $t_0 = 25{,}00\ ^\circ\mathrm{C}$ und $p = 100$ kPa ist $h_\mathrm{W} - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl} = 2443{,}1$ kJ/kg und nur wenig größer als die Verdampfungsenthalpie $\Delta h_\mathrm{v} = 2441{,}7$ kJ/kg des Wassers. Der Heizwert eines Brennstoffs ist stets kleiner als sein Brennwert. Nur für Brennstoffe, deren stöchiometrisches Verbrennungsgas kein H_2O enthält ($\mu_\mathrm{W}^+ = 0$), stimmen Heizwert und Brennwert überein.

Brennwert und Heizwert dienen nicht nur der Abstimmung der Enthalpien der Verbrennungsteilnehmer; sie sind auch ein Maß für die aus dem Brenn*wert* und Heiz*wert* hinweist. Führt man einer Feuerung Brennstoff und Luft bei der Bezugstemperatur zu, $t_\mathrm{B} = t_\mathrm{L} = t_0$ und Zustand B in Abb. 7.7, so erhält man die *größte abgegebene Wärme* ($-q_\mathrm{max}$), wenn es gelingt, die Verbrennungsprodukte auf eben diese Temperatur abzukühlen: $t_\mathrm{V} = t_\mathrm{K} = t_0$ und Zustand V in Abb. 7.7. Aus Gl.(7.42) erhält man

$$\begin{aligned} -q_\mathrm{max}(t_0) &= h'(t_0, \lambda) - h''(t_0, \lambda) + \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\, \Delta h_\mathrm{W}(t_0, t_0) \\ &= H_\mathrm{u}(t_0) + \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond} \left[h_\mathrm{W}(t_0) - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_0, p) \right]. \end{aligned} \tag{7.47}$$

Die auf m_B bezogene Kondensatmasse $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}$ läßt sich unter der hier zutreffenden Annahme berechnen, daß sich im Zustand V von Abb. 7.7 das Phasengleichgewicht zwischen dem mit Wasserdampf gesättigten Verbrennungsgas und dem Kondensat einstellt. Die Kondensatmasse $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond} = \mu_\mathrm{W} - \mu_\mathrm{W}^\mathrm{s}$ erhält man als Differenz aus μ_W nach Gl.(7.16b) und der spezifischen Masse $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{s}$ des Wasserdampfs im gesättigten

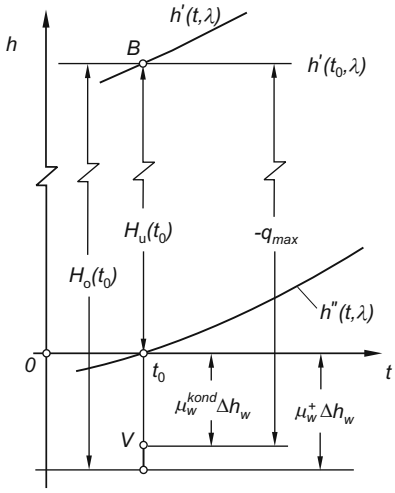


Abb. 7.7. Größte bei $t = t_0$ abgegebene Wärme ($-q_\mathrm{max}$) unter Berücksichtigung der Teilkondensation des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfs im Vergleich zum Heizwert $H_\mathrm{u}(t_0)$ und Brennwert $H_\mathrm{o}(t_0)$; $\Delta h_\mathrm{W} = \Delta h_\mathrm{W}(t_0, t_0)$ nach Gl.(7.41)

Verbrennungsgas. Analog zu Gl.(5.67), die für gesättigte feuchte Luft gilt, erhält man für den Sättigungswert der Wasserdampfbeladung in Bezug auf das trockene Verbrennungsgas

$$\frac{m_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}}{m_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}}} = \frac{\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}}{\mu_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}}} = \frac{R_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}}}{R_{\mathrm{W}}} \frac{p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_0)}{p - p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_0)} \,.$$

Hierin bedeutet $R_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}}$ die Gaskonstante des trockenen Verbrennungsgases, vgl. hierzu auch Beispiel 7.1; sie hängt wie $\mu_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}}$ vom Luftverhältnis λ ab. Die spezifische Masse der kondensierten Wassermenge wird dann

$$\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}}(t_0, p, \lambda) = \mu_{\mathrm{W}} - \mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}} = \mu_{\mathrm{W}} - \frac{\mu_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}} R_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}}}{R_{\mathrm{W}}} \frac{p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_0)}{p - p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_0)} \,. \tag{7.48}$$

Wie Gl.(7.47) und Abb. 7.7 zeigen, ist $(-\,q_{\max})$ größer als der Heizwert $H_{\mathrm{u}}(t_0)$. Man kann beweisen, daß stets $\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}} \leq \mu_{\mathrm{W}}^{+}$ gilt. Daher ist $(-\,q_{\max})$ etwas kleiner als der Brennwert $H_{\mathrm{o}}(t_0)$ nach Gl.(7.45), und es gilt

$$H_{\mathrm{u}}(t_0) \leq -\,q_{\max}(t_0, p, \lambda) \leq H_{\mathrm{o}}(t_0) \,.$$

Tabelle 7.6 zeigt Werte von $\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}}/\mu_{\mathrm{W}}^{+}$ und $(-\,q_{\max})$ für einige Brennstoffe, wobei zur Vereinfachung Verbrennung mit trockener Verbrennungsluft ($X = 0$) angenommen wurde. Die maximal abgegebene Wärme hängt auch vom Luftverhältnis λ ab; sie liegt näher am Brennwert als am Heizwert.

Neben den auf die Brennstoffmasse bezogenen Größen spezifischer Heizwert und spezifischer Brennwert verwendet man bei Brennstoffen, die bekannte chemische Verbindungen sind, die auf die Stoffmenge des Brennstoffs bezogenen Größen *molarer Heizwert* H_{um} und *molarer Brennwert* H_{om}. Der molare Brennwert stimmt mit der negativen Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion des Brennstoffs überein, vgl. Abschnitt 5.5.3:

$$H_{\mathrm{om}}(T_0) = -\Delta^{\mathrm{R}} H(T_0) \,.$$

Die Reaktionsenthalpie kann aus den Standard-Bildungsenthalpien $H_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}\,\square}$ der an der Oxidationsreaktion beteiligten Stoffe berechnet werden, wobei der Wert von $H_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{f}\,\square}(T_0)$ für flüssiges Wasser zu verwenden ist. Setzt man den Wert für gasförmiges H_2O im (fiktiven) idealen Gaszustand ein, vgl. Tabelle 10.6, so erhält man den molaren Heizwert $H_{\mathrm{um}}(T_0)$. Zwischen den molaren Heiz- und Brennwerten und den spezifischen Heiz- und Brennwerten bestehen die einfachen Beziehungen

$$H_{\mathrm{um}}(T_0) = M_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}(T_0) \quad \text{und} \quad H_{\mathrm{om}}(T_0) = M_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{o}}(T_0) \,,$$

wobei M_{B} die molare Masse des Brennstoffs ist.

Für *gasförmige Brennstoffe* verwendet man auch ihr Normvolumen als anschauliches Mengenmaß und Bezugsgröße, vgl. Abschnitt 10.1.3. Für den auf das Normvolumen bezogenen Heizwert H_{uv} gilt

$$H_{\mathrm{uv}}(T_0) = H_{\mathrm{um}}(T_0)/V_{\mathrm{Bm}}(T_{\mathrm{n}}, p_{\mathrm{n}})$$

Tabelle 7.6. Verhältnis $\mu^{\text{kond}}_{\text{H}_2\text{O}}/\mu^{+}_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie abgegebene Wärme $(-q_{\max})$ nach Gl.(7.47) und Gl.(7.48) einiger Brennstoffe mit den Eigenschaften von Tabelle 7.5 für $t_0 = 25{,}00\,°\text{C}$ und $p = 100\,\text{kPa}$ in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ

	λ	Fettkohle Ruhrgebiet	Braunkohle Rheinland	Gasöl (Heizöl EL)	Erdgas H
$\mu^{\text{kond}}_{\text{H}_2\text{O}}/\mu^{+}_{\text{H}_2\text{O}}$	1,00	0,5119	0,9047	0,7948	0,8528
	1,15	0,4368	0,8902	0,7352	0,8283
	1,30	0,3617	0,8757	0,6988	0,8038
$H_{\text{o}}(t_0)/(\text{MJ/kg})$		33,17	9,84	45,96	51,18
$(-q_{\max})/(\text{MJ/kg})$	1,00	32,65	9,68	45,35	50,46
	1,15	32,57	9,66	45,17	50,34
	1,30	32,49	9,63	45,06	50,23
$H_{\text{u}}(t_0)/(\text{MJ/kg})$		32,10	8,06	42,97	46,33

mit $V_{\text{Bm}}(T_{\text{n}}, p_{\text{n}})$ als dem molaren Volumen des Brennstoffs im Normzustand, wofür bei idealen Gasen und Gasgemischen bekanntlich $V_0 = 22{,}414\,\text{m}^3/\text{kmol}$ gesetzt werden kann. Der gleiche Zusammenhang besteht zwischen dem molaren Brennwert H_{om} und dem auf das Normvolumen bezogenen Brennwert H_{ov}.

Heizwerte hängen nur sehr schwach von der Temperatur ab. Ihre Temperaturabhängigkeit kann man für Temperaturen zwischen 0 und 50 °C im Rahmen der Unsicherheit vernachlässigen, mit der Brennwerte experimentell bestimmt und Heizwerte sinnvoll angegeben werden können. In den Tabellen 10.13 bis 10.15 sind Heizwerte und Brennwerte verzeichnet. Diese Werte können für alle Temperaturen zwischen 0 und 50 °C benutzt werden.

Beispiel 7.4. Man bestimme den molaren Heizwert und den molaren Brennwert des im Beispiel 7.2 behandelten Erdgases mit der Zusammensetzung nach Tabelle 7.4 unter Benutzung der Bildungsenthalpien von Tabelle 10.6.

Da das Erdgas als ideales Gasgemisch aufgefaßt werden kann, ergibt sich sein Heizwert als Summe der Heizwerte seiner brennbaren Bestandteile. Wir berechnen ihn am einfachsten als negative Reaktionsenthalpie der Summen-Reaktionsgleichung

$$x^{\text{B}}_{\text{CH}_4}\text{CH}_4 + x^{\text{B}}_{\text{C}_2\text{H}_6}\text{C}_2\text{H}_6 + x^{\text{B}}_{\text{C}_3\text{H}_8}\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_{\min}\text{O}_2 \rightarrow$$
$$\left(x^{\text{B}}_{\text{CH}_4} + 2\,x^{\text{B}}_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3\,x^{\text{B}}_{\text{C}_3\text{H}_8}\right)\text{CO}_2 + \left(2\,x^{\text{B}}_{\text{CH}_4} + 3\,x^{\text{B}}_{\text{C}_3\text{H}_6} + 4\,x^{\text{B}}_{\text{C}_3\text{H}_8}\right)\text{H}_2\text{O}\ ,$$

die mit den Stoffmengenanteilen nach Tabelle 7.4 die Gestalt

$$0{,}896\,\text{CH}_4 + 0{,}012\,\text{C}_2\text{H}_6 + 0{,}006\,\text{C}_3\text{H}_8 + 1{,}864\,\text{O}_2 \rightarrow 0{,}938\,\text{CO}_2 + 1{,}852\,\text{H}_2\text{O}$$

erhält. Der molare Heizwert wird dann

$$H_{\text{um}} = -\Delta^{\text{R}}H = 0{,}896\,H^{\text{f}\square}_{\text{CH}_4} + 0{,}012\,H^{\text{f}\square}_{\text{C}_2\text{H}_6} + 0{,}006\,H^{\text{f}\square}_{\text{C}_3\text{H}_8}$$
$$+ 1{,}864\,H^{\text{f}\square}_{\text{O}_2} - 0{,}938\,H^{\text{f}\square}_{\text{CO}_2} - 1{,}852\,H^{\text{f}\square}_{\text{H}_2\text{O}}\ .$$

Mit den Werten der Bildungsenthalpien im Standardzustand nach Tabelle 10.6 erhalten wir $H_{\mathrm{um}} = 748{,}3\,\mathrm{kJ/mol}$. Dabei haben wir die Bildungsenthalpie von gasförmigem H_2O eingesetzt, um den molaren Heizwert zu erhalten. Der molare Brennwert ergibt sich, wenn wir die Standard-Bildungsenthalpie von flüssigem Wasser einsetzen, zu $H_{\mathrm{om}} = 829{,}8\,\mathrm{kJ/mol}$.

7.2.3 Abgasverlust und Kesselwirkungsgrad

Eine Feuerung soll ein Verbrennungsgas hoher Temperatur liefern oder einen möglichst großen Wärmestrom abgeben. Im ersten Fall ist die Feuerung, z.B. die Brennkammer einer Gasturbinenanlage, nahezu adiabat; die bei der Verbrennung frei werdende Energie findet sich als Enthalpie des heißen Verbrennungsgases wieder. Auf die Berechnung seiner Temperatur, der sogenannten adiabaten Verbrennungstemperatur, gehen wir in Abschnitt 7.2.5 ein. Im Dampferzeuger eines Kraftwerks oder dem Kessel einer Heizungsanlage wird dagegen das Verbrennungsgas möglichst weit abgekühlt, um einen großen Wärmestrom zu gewinnen.

Da in einem Kessel Verluste auftreten ist es nicht möglich, den mit dem Brennstoff und der Luft eingebrachten Energiestrom vollständig als nutzbaren Wärmestrom zu erhalten. Verluste entstehen als Folge unvollständiger Verbrennung, wobei im Abgas geringe Mengen unverbrannter Gase (CO, H_2 und Kohlenwasserstoffe) auftreten. Bei festen Brennstoffen kann außerdem unverbrannter Kohlenstoff in der Asche zurückbleiben. Diese Verluste machen in der Regel zusammen nur etwa 1% des Heizwerts aus. Man kann sie global berücksichtigen, indem man für den Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{B}}$ des vollständig verbrannten Brennstoffs

$$\dot{m}_{\mathrm{B}} = \eta_{\mathrm{B}}\,\dot{m}_{\mathrm{B}}^{\mathrm{zu}}$$

setzt, wobei $\eta_{\mathrm{B}} \approx 0{,}98$ bis $0{,}99$ gilt und als Umsatzgrad oder Ausbrandgrad bezeichnet werden kann. Eine Berechnung des Verlustes durch Unverbranntes findet man bei R. Doležal [7.7]. Weitere geringe Verluste entstehen durch den Energieinhalt der abgeführten Asche und den Wärmeübergang an den Aufstellungsraum. Der bei weitem größte Verlust mit etwa 5 bis 15% des Heizwerts ist jedoch der Abgasverlust.

Der *Abgasverlust* entsteht dadurch, daß das (in diesem Zusammenhang meist als Abgas bezeichnete) Verbrennungsgas nicht bis zur Bezugstemperatur t_0, die nahe der Umgebungstemperatur liegt, abgekühlt werden kann. Es verläßt den Kessel mit einer erheblich höheren Temperatur t_{A}, die bei Ölheizungskesseln zwischen 150 und 250 °C, bei Großfeuerungen meist zwischen 120 und 160 °C liegt. Bei niedrigeren Temperaturen würde der Säuretaupunkt unterschritten werden. Das bei hohen Temperaturen in geringer Menge entstandene und im Abgas enthaltene SO_3 bildet nämlich bei niedrigen Temperaturen mit dem auskondensierten H_2O des Abgases Schwefelsäure, was zu Korrosion und Materialschäden an Schornstein und Kessel führt. Man muß daher einen gewissen Abgasverlust in Kauf nehmen. Nur bei

Heizkesseln, die mit Erdgas (oder einem anderen schwefelfreien Brennstoff) betrieben werden, ist es möglich, die Abgastemperatur sehr weit zu senken, ohne Schäden durch Korrosion befürchten zu müssen. Hierauf gehen wir im nächsten Abschnitt ein.

Wir erörtern die *Berechnung des Abgasverlustes* für eine Feuerung, der Brennstoff und Luft bei $t_\mathrm{B} = t_\mathrm{L} = t_0$ zugeführt werden; dies entspricht dem Zustand B im h,t-Diagramm von Abb. 7.8. Das Abgas soll die Feuerung mit einer Temperatur t_A verlassen, die so hoch liegt, daß keine Teilkondensation des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfs eintritt. Dies sei der Zustand A in Abb. 7.8. Die abgegebene Wärme ergibt sich aus der Energiebilanzgleichung (7.40) mit $t_\mathrm{V} = t_\mathrm{A}$ zu

$$-q = h'(t_0, \lambda) - h''(t_\mathrm{A}, \lambda) = H_\mathrm{u}(t_0) - h''(t_\mathrm{A}, \lambda)\ ;$$

sie ist als senkrechte Strecke im h,t-Diagramm eingezeichnet. Wir können nun $(-\,q\,)$ mit den drei in Abschnitt 7.2.2 eingeführten Größen vergleichen, die ein Maß für die aus dem Brennstoff gewinnbare Energie sind: mit dem Heizwert $H_\mathrm{u}(t_0)$, der größten abgegebenen Wärme $-\,q_\mathrm{max}(t_0, p, \lambda)$ nach Gl.(7.47) und dem Brennwert $H_\mathrm{o}(t_0)$. Der Abgasverlust ist als Differenz zwischen einer dieser Größen und der abgegebenen Wärme $(-\,q)$ zu definieren.

Leider hängt $(-\,q_\mathrm{max})$ nicht nur vom Brennstoff, sondern auch vom gewählten Luftverhältnis, also von den Betriebsbedingungen der Feuerung ab. Man vermeidet diese Abhängigkeit und die umständliche Berechnung der Kondensatmasse $\mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}$ nach Gl.(7.48), wenn man die maximal gewinnbare Wärme entweder durch den kleineren Heizwert $H_\mathrm{u}(t_0)$ oder den etwas größeren Brennwert $H_\mathrm{o}(t_0)$ ersetzt, die reine Brennstoffeigenschaften sind. In Deutschland verwendet man den Heizwert, während z.B. in den USA der Brennwert benutzt wird. Die Wahl des Heizwerts hat den „Vorteil“, daß der

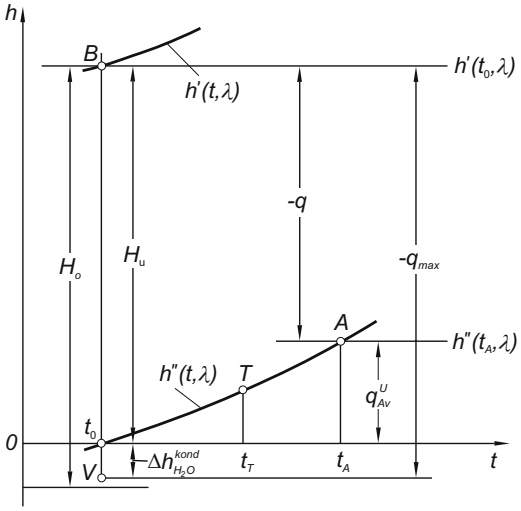


Abb. 7.8. h, t-Diagramm zur Erläuterung des Abgasverlustes. $\Delta h_{\mathrm{H_2O}}^\mathrm{kond} = \mu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\,\Delta h_\mathrm{W}(t_0, t_0)$ nach Gl.(7.41) und (7.47)

Abgasverlust kleiner berechnet wird als bei der Verwendung von $H_o(t_0)$. Solange keine Teilkondensation des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfs eintritt, ist gegen die Verwendung des Heizwerts, bei dessen Definition der Wasserdampf als gasförmig angesehen wird, nichts einzuwenden. Tritt jedoch bei der Abkühlung des Verbrennungsgases Teilkondensation des Wasserdampfs auf, so kann sich bei Verwendung des Heizwerts ein negativer Abgasverlust ergeben. Um dies widersinnige Ergebnis zu vermeiden, verwendet man nun besser den Brennwert als Maß für die aus dem Brennstoff gewinnbare Energie.

Da wir die Abgastemperatur t_A so hoch angenommen haben, daß eine Teilkondensation des Wasserdampfs ausgeschlossen ist, definieren wir den Abgasverlust als den nicht genutzten Teil des Heizwerts:

$$q_{Av}^{u} := H_u(t_0) - (-q) = h''(t_A, \lambda)\,. \tag{7.49}$$

Mit Gl.(7.39a) ergibt sich hieraus

$$\begin{aligned} q_{Av}^{u} = \mu_V^{+}\,[\,h_V(t_A) - h_V(t_0)\,] + (\lambda - 1)\,l_{min}\,[\,h_L(t_A) - h_L(t_0)\,] \\ + \lambda\, l_{min}\, X\,[\,h_W(t_A) - h_W(t_0)\,]\,. \end{aligned} \tag{7.50}$$

Der Abgasverlust wächst mit steigendem Luftverhältnis, weswegen man λ nicht unnötig groß wählen sollte. Als feuerungstechnischer Wirkungsgrad wird das Verhältnis

$$\eta_F^{u} := \frac{-q}{H_u(t_0)} = 1 - \frac{q_{Av}^{u}}{H_u(t_0)} = 1 - \frac{h''(t_A, \lambda)}{H_u(t_0)} \tag{7.51}$$

bezeichnet. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad erfaßt allein den Abgasverlust. Mit dem *Kesselwirkungsgrad* werden auch die Verluste durch Unverbranntes und die Abstrahlung an den Aufstellungsraum berücksichtigt. Mit $|\dot{Q}_n|$ als dem Nutzwärmestrom definiert man

$$\eta_K := \frac{|\dot{Q}_n|}{\dot{m}_B^{zu} H_u} = \eta_B \frac{|\dot{Q}| - |\dot{Q}_v|}{\dot{m}_B H_u}\,.$$

Hierin ist $|\dot{Q}| = \dot{m}_B(-q)$ der von Verbrennungsgas abgegebene Wärmestrom; $|\dot{Q}_v| = \dot{m}_B|q_v|$ bedeutet den vom Kessel an seine Umgebung fließenden Verlustwärmestrom. Damit ergibt sich

$$\eta_K = \eta_B \frac{|q| - |q_v|}{H_u} = \eta_B \left(1 - \frac{q_{Av}^{u}}{H_u} - \frac{|q_v|}{H_u}\right) = \eta_B \left(\eta_F^{u} - \frac{|q_v|}{H_u}\right)\,.$$

Beispiel 7.5. Einem Heizungskessel werden Heizöl EL (mit den Eigenschaften von Tabelle 7.5) und trockene Luft bei $t_B = t_L = t_0 = 20$ °C zugeführt. Das Luftverhältnis ist $\lambda = 1{,}15$. Das Abgas verläßt den Kessel mit $t_A = 200$ °C. Man berechne den Abgasverlust und den feuerungstechnischen Wirkungsgrad.

Bei der recht hohen Abgastemperatur ist eine Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfs nicht zu erwarten. Wir berechnen daher den Abgasverlust nach Gl.(7.50) und erhalten mit $X = 0$

$$q_{\mathrm{Av}}^{\mathrm{u}} = \mu_{\mathrm{V}}^{+}\,[\,\overline{c}_{\mathrm{pV}}^{+0}(t_{\mathrm{A}}) \cdot t_{\mathrm{A}} - \overline{c}_{\mathrm{pV}}^{+0}(t_0) \cdot t_0] + (\lambda - 1)\, l_{\min}\,[\,\overline{c}_{\mathrm{pL}}^{0}(t_{\mathrm{A}}) \cdot t_{\mathrm{A}} - \overline{c}_{\mathrm{pL}}^{0}(t_0) \cdot t_0]\,.$$

Nach Tabelle 7.5 ist $l_{\min} = 14{,}588$; die spezifische Masse des stöchiometrischen Verbrennungsgases ist $\mu_{\mathrm{V}}^{+} = 15{,}588$. Die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten der trockenen Luft entnehmen wir Tabelle 10.9, die des stöchiometrischen Verbrennungsgases Tabelle 10.10. Damit erhalten wir

$$q_{\mathrm{Av}}^{\mathrm{u}} = \ (3029{,}75 + 398{,}77)\ \mathrm{kJ/kg} = 3428{,}5\ \mathrm{kJ/kg} = 3{,}4285\ \mathrm{MJ/kg}\,.$$

Mit diesem Wert und dem Heizwert $H_{\mathrm{u}} = 42{,}97$ MJ/kg nach Tabelle 7.5 ergibt sich der feuerungstechnische Wirkungsgrad zu $\eta_{\mathrm{F}}^{\mathrm{u}} = 0{,}920$.

7.2.4 Die Nutzung der Wasserdampf-Teilkondensation in Brennwertkesseln

In Abschnitt 7.2.1 hatten wir auf die Möglichkeit hingewiesen, durch starke Abkühlung des Verbrennungsgases eine Teilkondensation des in ihm enthaltenen Wasserdampfs zu erreichen. Hierdurch sinkt die Enthalpie der Verbrennungsprodukte, und es vergrößert sich die von der Feuerung abgegebene Wärme. Um den Vorteil der Wasserdampfkondensation zu nutzen, setzt man sogenannte *Brennwertkessel* ein, die vorzugsweise mit Erdgas betrieben werden, Abb. 7.9; denn niedrige Abgastemperaturen lassen sich nur mit schwefelfreien Brennstoffen realisieren, weil anderenfalls Korrosionsschäden durch Schwefelsäurebildung auftreten.

Ein Heizungskessel ist ein Wärmeübertrager, vgl. Abschnitt 6.3, in dem sich das mit der Rücklauftemperatur t_{HR} zuströmende Heizungswasser auf die Vorlauftemperatur t_{HV} erwärmt, weil Wärme von dem sich abkühlenden Verbrennungsgas durch die Heizfläche an das Heizungswasser übergeht. Brennwertkessel betreibt man mit möglichst niedrigen Rücklauftemperaturen, da-

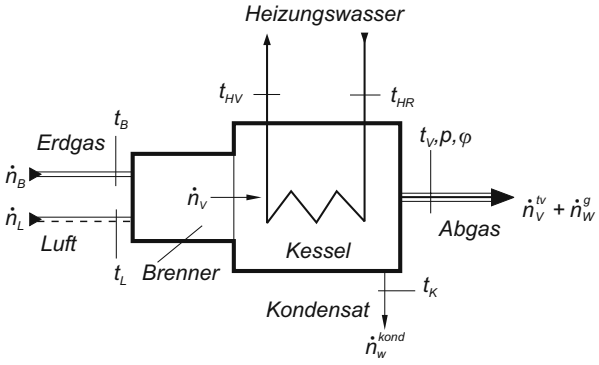


Abb. 7.9. Schema eines Brennwertkessels mit den Temperaturen und Stoffmengenströmen der Verbrennungsteilnehmer

mit an den kälteren Teilen der Heizfläche die Taupunkttemperatur des Gas-Dampf-Gemisches „Verbrennungsgas“ erreicht wird. Dort bildet sich Kondensat, das den Brennwertkessel mit der Temperatur t_K verläßt. Gegenüber „normalen“ Heizungskesseln haben Brennwertkessel vergrößerte Heizflächen, um niedrige Abgastemperaturen t_A zu erreichen.

Erdgase sind Brennstoffe mit bekannter chemischer Zusammensetzung. Bei der Verbrennungsrechnung verwendet man die Stoffmenge n_B als Bezugsgröße und damit die Größen und Gleichungen der Tabelle 7.3. Auch für die Anwendung des 1. Hauptsatzes empfiehlt es sich, Wärme und Enthalpien auf n_B zu beziehen, also mit molaren Größen zu rechnen. Die Energiebilanzgleichung (7.43), in der die Wasserdampfkondensation berücksichtigt ist, erhält dann mit $t_\mathrm{V} = t_\mathrm{A}$ als Abgastemperatur die Gestalt

$$\begin{aligned} -Q_\mathrm{m} &= H'_\mathrm{m}(t_\mathrm{L},\lambda) - H''_\mathrm{TK,m}(t_\mathrm{A},\lambda) \\ &= H'_\mathrm{m}(t_\mathrm{L},\lambda) - H''_\mathrm{m}(t_\mathrm{A},\lambda) + \nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\, M_\mathrm{W}\, \Delta h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A},t_\mathrm{K})\,. \end{aligned} \tag{7.52}$$

Dabei ist $Q_\mathrm{m} := Q/n_\mathrm{B} = \dot{Q}/\dot{n}_\mathrm{B}$, wobei $(-\dot{Q})$ den Wärmestrom bedeutet, der im Brennwertkessel von den Verbrennungsprodukten an das Heizungswasser übergeht. Die molaren Enthalpiefunktionen

$$H'_\mathrm{m}(t,\lambda) := H_\mathrm{um}(t_0) + \lambda\, L_\mathrm{min}\, M_\mathrm{L}\,[\,h^*(t,X) - h^*(t_0,X)\,]\,, \tag{7.53}$$

$$H''_\mathrm{TK,m}(t,\lambda) := H''_\mathrm{m}(t,\lambda) - \nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\, M_\mathrm{W}\, \Delta h_\mathrm{W}(t,t_\mathrm{K}) \tag{7.54}$$

mit

$$\begin{aligned} H''_\mathrm{m}(t,\lambda) &= \sum_\mathrm{K} \nu_\mathrm{K}(\lambda)\, M_\mathrm{K}\,[\,h_\mathrm{K}(t) - h_\mathrm{K}(t_0)\,], \\ &\qquad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2}\} \end{aligned} \tag{7.55}$$

entsprechen $h'(t,\lambda)$, $h''(t,\lambda)$ und $h''_\mathrm{TK}(t,\lambda)$ nach den Gl.(7.38), (7.39) und (7.42); in Gl.(7.55) entfällt jedoch die Komponente SO_2. Die Gl.(7.53) und (7.55) sind so formuliert, daß die in Abschnitt 7.2.1 erläuterte Berechnung der spezifischen Enthalpien ungeändert übernommen werden kann. Die Stoffmengenverhältnisse L_min und $\nu_\mathrm{K}(\lambda)$ sind Tabelle 7.3 zu entnehmen; die molaren Massen M_K findet man in Tabelle 10.6.

Der letzte Term in Gl.(7.52) bedeutet die Enthalpieänderung infolge der Kondensation der Wasserdampfmenge $n_\mathrm{W}^\mathrm{kond} = \nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}\, n_\mathrm{B}$. Die spezifische Enthalpiedifferenz $\Delta h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A},t_\mathrm{K})$ ist durch Gl.(7.41) gegeben. Um den Einfluß der Kondensattemperatur t_K zu klären, formen wir diese Beziehung um:

$$\begin{aligned} \Delta h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A},t_\mathrm{K}) &= h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A}) - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_\mathrm{K},p_\mathrm{A}) \\ &= h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A}) - h_\mathrm{W}^\mathrm{fl}(t_\mathrm{A},p_\mathrm{A}) + c_\mathrm{W}\,(t_\mathrm{A} - t_\mathrm{K})\,. \end{aligned} \tag{7.56}$$

Die erste Differenz überwiegt den zweiten Term mit $c_\mathrm{W} = 4{,}19$ (kJ/kg K), der spezifischen Wärmekapazität von (flüssigem) Wasser, bei weitem. Die genaue Kenntnis der Temperatur t_K ist daher von untergeordneter Bedeutung; wichtiger ist es, die Kondensatmenge $\nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}$ möglichst genau zu bestimmen.

Hierzu muß man den Abgaszustand A, also den Zustand des abströmenden feuchten Verbrennungsgases kennen. Wie Berechnungen des Wärme- und Stoffübergangs bei der Abkühlung und Teilkondensation von Gas-Dampf-Gemischen zeigen [7.8], ist das Abgas nicht mit Wasserdampf gesättigt, so daß neben t_A und p_A auch die relative Feuchte φ_A des Abgases bekannt sein muß. Sie gibt Aufschluß über den Wasserdampfgehalt des Abgases und sollte gemessen werden, was schon H.-H. Vogel [7.9] empfohlen hat. Aus der Verbrennungsrechnung kennt man die Wasserdampfmenge $\nu_\mathrm{W}(\lambda)$ vor dem Einsetzen der Kondensation, Gl.(7.31b) in Tabelle 7.3. Die kondensierte Wassermenge ist

$$\nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond} = \nu_\mathrm{W}(\lambda) - \nu_\mathrm{W}^\mathrm{g}(t,p,\varphi)\,,$$

wobei $\nu_\mathrm{W}^\mathrm{g}$ die im feuchten Verbrennungsgas gasförmig verbliebene Wasserdampfmenge ist. Sie läßt sich aus der Wasserdampfbeladung in Bezug auf das trockene Verbrennungsgas berechnen. Hierfür erhalten wir in Analogie zu Gl.(7.20), die für feuchte Luft gilt, nach dem Gesetz von Dalton

$$\tilde{X}^\diamond(t,p,\varphi) := \frac{n_\mathrm{W}^\mathrm{g}}{n_\mathrm{V}^\mathrm{tr}} = \frac{\nu_\mathrm{W}^\mathrm{g}(t,p,\varphi)}{\nu_\mathrm{V}^\mathrm{tr}(\lambda)} = \frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t)}{(p/\varphi) - p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t)}\,. \tag{7.57}$$

Für die molare Stoffmenge $\nu_\mathrm{V}^\mathrm{tr}$ des trockenen Verbrennungsgases ergibt sich nach Tabelle 7.3

$$\nu_\mathrm{V}^\mathrm{tr}(\lambda) = \nu_\mathrm{V} - \nu_\mathrm{W} = \nu_\mathrm{V}^+ - \nu_\mathrm{W}^+ + (\lambda - 1)\,L_\mathrm{min}\,. \tag{7.58}$$

Mit $t = t_\mathrm{A}$, $p = p_\mathrm{A}$ und $\varphi = \varphi_\mathrm{A}$ erhalten wir für die Kondensatmenge am Austritt aus dem Brennwertkessel

$$\nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond}(t_\mathrm{A}, p_\mathrm{A}, \varphi_\mathrm{A}, \lambda) = \nu_\mathrm{W}(\lambda) - \nu_\mathrm{V}^\mathrm{tr}(\lambda)\,\frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{A})}{(p_\mathrm{A}/\varphi_\mathrm{A}) - p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{A})}\,. \tag{7.59}$$

Sollte die Messung der relativen Feuchte φ_A nicht möglich sein, kann man wenigstens eine untere Grenze für die Kondensatmenge dadurch erhalten, daß man in Gl.(7.59) $\varphi_\mathrm{A} = 1$ setzt. Dies entspricht der unrealistischen Annahme, zwischen Verbrennungsgas und Kondensat bestehe Phasengleichgewicht, so daß $t_\mathrm{K} = t_\mathrm{A}$ gilt und das Verbrennungsgas mit Wasserdampf gesättigt ist. Daß die Annahme des Phasengleichgewichts nicht zutrifft, zeigt Abb. 7.10 mit dem Temperaturverlauf in einem Strömungsquerschnitt, in dem Wasserdampf an der vom Heizungswasser gekühlten Wand kondensiert und einen dünnen Wasserfilm gebildet hat. Das Verbrennungsgas hat *zwei* charakteristische Temperaturen: Die über den Querschnitt gemittelte Temperatur $\bar{t}_\mathrm{V}$, die nur wenig unter den Temperaturen in der Kernströmung liegt, und die zugehörige Taupunkttemperatur t_T, die merklich kleiner als $\bar{t}_\mathrm{V}$ ist. Die Temperaturdifferenz $\bar{t}_\mathrm{V} - t_\mathrm{T}$ hängt von den Wärmeübergangsverhältnissen ab und kann mit thermodynamischen Überlegungen allein nicht bestimmt werden.

Diese Temperaturdifferenz ist in jenem Querschnitt am größten, in dem die Wasserdampfkondensation einsetzt. Hier ist die *Wandtemperatur* erstmals auf die Taupunkttemperatur t_T^0 des Gas-Dampf-Gemisches vor dem Einsetzen der Kon-

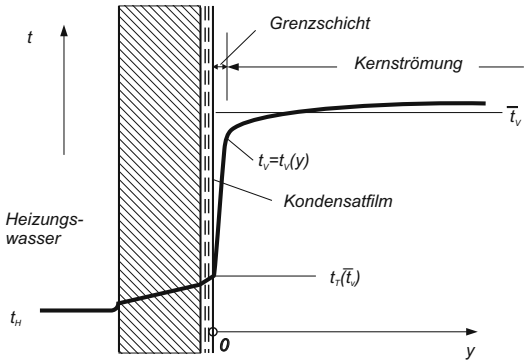


Abb. 7.10. Temperaturverlauf im Strömungsquerschnitt eines Brennwertkessels bei Wasserdampfkondensation. $\bar{t}_\mathrm{V}$ Querschnittsmittelwert der Temperatur $t_\mathrm{V}(y)$ des Verbrennungsgases, y Abstand von der Kondensatoberfläche, $t_\mathrm{T}(\bar{t}_\mathrm{V})$ Taupunkttemperatur

densation gesunken. Man erhält t_T^0 mit $t_\mathrm{A} = t_\mathrm{T}^0$, $p_\mathrm{A} = p^0$ und $\varphi_\mathrm{A} = 1$ aus Gl.(7.59) durch die Bedingung $\nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond} = 0$ zu

$$p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{T}^0) = \frac{\nu_\mathrm{W}}{\nu_\mathrm{V}^\mathrm{tr} + \nu_\mathrm{W}}\, p^0 \,, \tag{7.60}$$

wobei p^0 den Druck des Verbrennungsgases in dem hier betrachteten Querschnitt bezeichnet. Mit einer Dampftafel oder der Dampfdruckgleichung (5.61) läßt sich daraus t_T^0 berechnen. Damit in einem Brennwertkessel überhaupt Wasserdampfkondensation stattfindet, muß die Rücklauftemperatur t_HR des Heizungswassers unter der Taupunkttemperatur t_T^0 nach Gl.(7.60) liegen. Die zu t_T^0 gehörige mittlere Temperatur $\bar{t}_\mathrm{V}^0$ des Verbrennungsgases wird durch die Wärmeübergangsverhältnisse bestimmt; denn thermodynamisch können zur Taupunkttemperatur t_T^0 beliebig viele Temperaturen $\bar{t}_\mathrm{V}^0$ gehören. Da jedoch $\bar{t}_\mathrm{V}^0 \geq t_\mathrm{T}^0$ ist, kann man ein Kondensat auch bei Abgastemperaturen t_A erhalten, die über der Taupunkttemperatur t_T^0 des Verbrennungsgases liegen.

Im weiteren Verlauf der Abkühlung des Verbrennungsgases sinken seine mittlere Tempertur $\bar{t}_\mathrm{V}$ und die zugehörige Taupunkttemperatur. Dabei ist das Verbrennungsgas ungesättigt und steht nicht im Gleichgewicht mit dem Kondensat. Nur für den theoretischen Grenzfall einer unendlich großen Heizfläche trifft die Annahme des Phasengleichgewichts auf den Austrittsquerschnitt zu. Dann würden nämlich am „kalten Ende“ des Brennwertkessels alle Temperaturdifferenzen verschwinden: Das Kondensat und das mit Wasserdampf gesättigte Verbrennungsgas hätten dieselbe Temperatur wie das mit der Rücklauftemperatur t_HR einströmende Heizungswasser. Dies ergibt die größte theoretisch mögliche Kondensatmenge

$$(\nu_\mathrm{W}^\mathrm{kond})_\mathrm{max} = \nu_\mathrm{W}(\lambda) - \nu_\mathrm{V}^\mathrm{tr}(\lambda)\, \frac{p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{HR})}{p_\mathrm{A} - p_\mathrm{W}^\mathrm{s}(t_\mathrm{HR})} \,. \tag{7.61}$$

Zur Definition und Berechnung des *Abgasverlustes* betrachten wir einen Brennwertkessel, dem das Erdgas und die Verbrennungsluft bei der gleichen

Temperatur $t_\mathrm{B} = t_\mathrm{L} = t_0$ zugeführt werden. Sieht man wie in Abschnitt 7.2.3 den Heizwert als Maß für die maximal gewinnbare Wärme an, so ist der molare Abgasverlust als die Differenz

$$Q^\mathrm{u}_\mathrm{Av,m} := H_\mathrm{um}(t_0) - (-\,Q_\mathrm{m})$$

zu definieren. Mit Gl.(7.52) und (7.53) ergibt sich

$$Q^\mathrm{u}_\mathrm{Av,m} = H''_\mathrm{m}(t_\mathrm{A}, \lambda) - \nu^\mathrm{kond}_\mathrm{W}\, M_\mathrm{W}\, \Delta h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A}, t_\mathrm{K})\,. \tag{7.62}$$

Die Teilkondensation des Wasserdampfs verringert den Abgasverlust, der mit steigender Kondensatmenge $\nu^\mathrm{kond}_\mathrm{W}$ auch negativ werden kann. Dies zeigt, daß die Wahl des Heizwerts als Maß für die maximal gewinnbare Wärme beim Auftreten von Wasserdampfkondensation nicht sinnvoll ist. Ein negativer Abgasverlust läßt sich vermeiden, wenn man stattdessen den Brennwert verwendet. Wir definieren dann den Abgasverlust als den nicht genutzten Teil des Brennwerts und erhalten

$$\begin{aligned} Q^\mathrm{o}_\mathrm{Av,m} &:= H_\mathrm{om}(t_0) - (-\,Q_\mathrm{m}) \\ &= H_\mathrm{om}(t_0) - H_\mathrm{um}(t_0) + H''_\mathrm{m}(t_\mathrm{A}, \lambda) - \nu^\mathrm{kond}_\mathrm{W}\, M_\mathrm{W}\, \Delta h_\mathrm{W}(t_\mathrm{A}, t_\mathrm{K}) \\ &= H_\mathrm{om}(t_0) - H_\mathrm{um}(t_0) + Q^\mathrm{u}_\mathrm{Av,m}\,. \end{aligned} \tag{7.63}$$

Die durch die Gl.(7.62) und (7.63) erfaßten Zusammenhänge sind im H_m, t-*Diagramm der Verbrennung* veranschaulicht, Abb. 7.11. Es enthält die Funktion $H''_\mathrm{m}(t, \lambda)$ und die mit a bezeichnete Kurve; sie stellt die Enthalpiefunktion $H''_\mathrm{TK,m}(t, \lambda)$ dar unter der nicht zutreffenden Annahme, daß sich das Phasengleichgewicht zwischen dem *mit Wasserdampf gesättigten* Verbrennungsgas und dem Kondensat einstellt. Da das abströmende Verbrennungsgas nicht gesättigt ist ($\varphi_\mathrm{A} \leq 1$), wird bei Annahme des Phasengleichgewichts

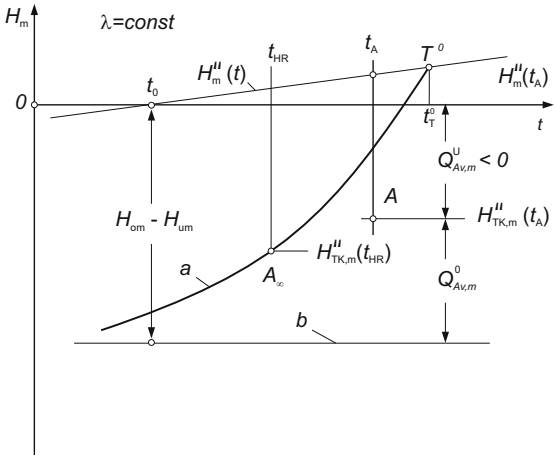


Abb. 7.11. H_m, t-Diagramm der Verbrennung bei niedrigen Temperaturen zur Erläuterung des Abgasverlustes bei Teilkondensation des Wasserdampfs

$\nu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}}$ nach Gl.(7.59) zu klein berechnet. Der tatsächlich erreichte Austrittszustand A des ungesättigten Abgases liegt daher in Abb. 7.11 bei $t = t_{\mathrm{A}}$ *unter* der Kurve a. Nur im Grenzfall der unendlich großen Heizfläche verhalten sich Abgas und Kondensat bei ihrem Abströmen wie Phasen im Gleichgewicht: Der Zustand A_∞, der die größte theoretisch mögliche Kondensatmenge nach Gl.(7.61) liefert, liegt bei $t = t_{\mathrm{HR}}$ auf der Kurve a.

Die Differenz zwischen molaren Brennwert und molarem Heizwert ist, vgl. Gl.(7.46), durch

$$H_{\mathrm{om}}(t_0) - H_{\mathrm{um}}(t_0) = \nu_{\mathrm{W}}^{+}\, M_{\mathrm{W}}\, \Delta h_{\mathrm{W}}(t_0, t_0) = \nu_{\mathrm{W}}^{+}\, M_{\mathrm{W}}\, [\, h_{\mathrm{W}}(t_0) - h_{\mathrm{W}}^{\mathrm{fl}}(t_0)\,]$$

gegeben. Da sich beweisen läßt, daß stets $\nu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}} \leq \nu_{\mathrm{W}}^{+}$ ist, kann der Abgaszustand A in Abb. 7.11 nicht unter der mit b bezeichneten horizontalen Linie liegen: $Q_{\mathrm{Av,m}}^{\mathrm{o}}$ ist (im Gegensatz zu $Q_{\mathrm{Av,m}}^{\mathrm{u}}$) stets positiv. Deshalb definieren wir den *feuerungstechnischen Wirkungsgrad* eines Brennwertkessels durch Bezug auf den Brennwert:

$$\eta_{\mathrm{F}}^{\mathrm{o}} := \frac{-\,Q_{\mathrm{m}}}{H_{\mathrm{om}}(t_0)} = 1 - \frac{Q_{\mathrm{Av,m}}^{\mathrm{o}}}{H_{\mathrm{om}}(t_0)}\,. \tag{7.64}$$

Er ist immer kleiner als eins, während der mit H_{um} definierte feuerungstechnische Wirkungsgrad meistens Werte über eins annimmt.

Beispiel 7.6. In einem Brennwertkessel wird das in den Beispielen 7.2 und 7.4 behandelte Erdgas mit trockener Luft ($\tilde{X} = 0$) beim Luftverhältnis $\lambda = 1{,}195$ verbrannt. Es gelte $t_{\mathrm{B}} = t_{\mathrm{L}} = t_0 = 20{,}0$ °C. Die Rücklauftemperatur des Heizungswassers ist $t_{\mathrm{HR}} = 35{,}0$ °C. Man berechne die Kondensatmenge $\nu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}}$, den Abgasverlust $Q_{\mathrm{Av,m}}^{\mathrm{o}}$ und den feuerungstechnischen Wirkungsgrad $\eta_{\mathrm{F}}^{\mathrm{o}}$ für die beiden folgenden Fälle:

- Die Heizfläche ist unendlich groß.
- Das abströmende Verbrennungsgas (Abgas) hat den durch $t_{\mathrm{A}} = 48{,}0$ °C, $p_{\mathrm{A}} = 100$ kPa und $\varphi_{\mathrm{A}} = 0{,}81$ gekennzeichneten Zustand A.

Wir berechnen zuerst die Zusammensetzung des Verbrennungsgases vor dem Einsetzen der Wasserdampfkondensation. Mit $L_{\min} = 8{,}899$ aus Beispiel 7.2 und den Daten von Tabelle 7.4 erhalten wir mit Gl.(7.31) von Tabelle 7.3

$$\nu_{\mathrm{CO_2}} = 0{,}966, \quad \nu_{\mathrm{H_2O}} = \nu_{\mathrm{W}} = 1{,}852, \quad \nu_{\mathrm{N_2^*}} = 8{,}465, \quad \nu_{\mathrm{O_2}} = 0{,}363\,.$$

Ihre Summe ergibt $\nu_{\mathrm{V}} = 11{,}646$ und $\nu_{\mathrm{V}}^{\mathrm{tr}} = \nu_{\mathrm{V}} - \nu_{\mathrm{W}} = 9{,}794$.

Die Annahme einer unendlich großen Heizfläche führt zu der größten theoretisch möglichen Kondensatmenge nach Gl.(7.61), dem kleinsten Abgasverlust und dem höchsten feuerungstechnischen Wirkungsgrad. Der in Gl.(7.61) auftretende Dampfdruck $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(t_{\mathrm{HR}})$ hat nach der Dampftafel [4.45] den Wert $p_{\mathrm{W}}^{\mathrm{s}}(35{,}0\ ^\circ\mathrm{C}) = 5{,}629$ kPa und ergibt die maximale Kondensatmenge $(\nu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{kond}})_{\max} = 1{,}268 = 0{,}685{\cdot}\nu_{\mathrm{W}}$. Somit sind 68,5 % des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfs kondensiert.

Um den Abgasverlust $Q_{\mathrm{Av,m}}^{\mathrm{o}}$ nach Gl.(7.63) zu erhalten, müssen wir neben den aus Beipiel 7.4 bekannten Größen $H_{\mathrm{um}} = 748{,}3$ kJ/mol und $H_{\mathrm{om}} = 829{,}8$ kJ/mol

die Enthalpiefunktion $H''_{\mathrm{m}}(t_{\mathrm{HR}}, \lambda)$ nach Gl.(7.55) bestimmen. Da sich die Temperaturen t_{HR} und t_{A} nur wenig von t_0 unterscheiden, ersetzen wir die in Gl.(7.55) auftretenden molaren Enthalpiedifferenzen durch

$$H''_{\mathrm{m}}(t, \lambda) = \sum_{\mathrm{K}} \nu_{\mathrm{K}}(\lambda)\, C^0_{\mathrm{pK}}\,(t - t_0), \quad \mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2}\}\,, \tag{7.65}$$

mit konstant angenommenen molaren Wärmekapazitäten, für die wir die folgenden Werte (bei 25,0 °C) verwenden:

K	CO_2	H_2O	N_2^*	O_2
$C^0_{\mathrm{pK}}/(\mathrm{kJ/kmol\,K})$	37,12	33,59	29,03	29,37

Für $t = t_{\mathrm{HR}} = 35{,}0$ °C erhalten wir $H''_{\mathrm{m}} = 5317$ kJ/kmol = 5,32 kJ/mol. Mit

$$\begin{aligned} \Delta h_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{HR}}, t_{\mathrm{HR}}) &= h_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{HR}}) - h^{\mathrm{fl}}_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{HR}}, p_{\mathrm{A}}) \\ &= (2566{,}6 - 146{,}7)\ \mathrm{kJ/kg} = 2419{,}9\ \mathrm{kJ/kg} \end{aligned}$$

nach [4.45] ergibt sich der molare Abgasverlust aus Gl.(7.63) zu

$$\begin{aligned} Q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Av,m}}(t_{\mathrm{HR}}) &= (829{,}8 - 748{,}3 + 5{,}32)\ \mathrm{kJ/mol} \\ &\quad - 1{,}268 \cdot 18{,}015\,(\mathrm{kg/kmol}) \cdot 2419{,}9\ \mathrm{kJ/kg} = 31{,}5_4\ \mathrm{kJ/mol}\ . \end{aligned}$$

Der feuerungstechnische Wirkungsgrad wird dann nach Gl.(7.64) $\eta^{\mathrm{o}}_{\mathrm{F}} = 0{,}962$. Dies ist der theoretisch mögliche Höchstwert für eine unendlich große Heizfläche.

Für den in der Aufgabenstellung genannten realen Abgaszustand A erhält man mit $p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{A}}) = p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(48{,}0\ ^\circ\mathrm{C}) = 11{,}176$ kPa aus Gl.(7.59) $\nu^{\mathrm{kond}}_{\mathrm{W}} = 0{,}877$. Es sind $0{,}877/1{,}852 = 47{,}4$ % der im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfmenge kondensiert. Zur Berechnung des Abgasverlustes setzen wir zunächst $t_{\mathrm{K}} = t_{\mathrm{A}}$. Dann wird nach Gl.(7.56) mit den Enthalpien aus [4.45]

$$\Delta h_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{A}}, t_{\mathrm{A}}) = h_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{A}}) - h^{\mathrm{fl}}_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{A}}, p_{\mathrm{A}}) = 2389{,}9\ \mathrm{kJ/kg}\,.$$

Für die molare Enthalpiefunktion $H''_{\mathrm{m}}(t_{\mathrm{A}}, \lambda)$ erhalten wir mit Gl.(7.65) $H''_{\mathrm{m}} = 9{,}926$ kJ/mol. Damit wird der Abgasverlust

$$\begin{aligned} Q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Av,m}}(t_{\mathrm{A}}) &= (829{,}8 - 748{,}3 + 9{,}93)\ \mathrm{kJ/mol} \\ &\quad - 0{,}877 \cdot 18{,}0153\,(\mathrm{kg/kmol}) \cdot 2389{,}9\ \mathrm{kJ/kg} = 53{,}6_7\ \mathrm{kJ/mol}\ . \end{aligned}$$

Der feuerungstechnische Wirkungsgrad ist nun $\eta^{\mathrm{o}}_{\mathrm{F}} = 0{,}935$.

Für die unbekannte Kondensattemperatur t_{K} lassen sich eine untere und eine obere Grenze angeben. Die untere Grenze ist die Taupunkttemperatur des Abgases im Zustand A. Sie ergibt sich aus der Bedingung

$$p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{T,A}}) = p_{\mathrm{W}} = \varphi_{\mathrm{A}}\, p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{W}}(t_{\mathrm{A}}) = 9{,}053\ \mathrm{kPa}$$

zu $t_{\mathrm{T,A}} = 43{,}9$ °C. Die obere Grenze ist die Taupunkttemperatur t^0_{T}, die in dem Strömungsquerschnitt auftritt, in dem die Wasserdampfkondensation einsetzt. Aus Gl.(7.60) erhalten wir hierfür 55,1 °C. Verwendet man das arithmetische Mittel der beiden Grenztemperaturen als Näherungswert, so ergibt sich $t_{\mathrm{K}} = 49{,}5$ °C. Dieser Wert unterscheidet sich so wenig von $t_{\mathrm{A}} = 48{,}0$ °C, daß die Ergebnisse für den Abgasverlust und den feuerungstechnischen Wirkungsgrad nicht beeinflußt werden.

Verwendet man den Heizwert anstelle des Brennwerts zur Definition des Abgasverlustes, so erhält man aus Gl.(7.62) den negativen Abgasverlust $Q^{\mathrm{u}}_{\mathrm{Av,m}} = -27{,}83$ kJ/mol. Damit ergibt sich

$$\eta^{\mathrm{u}}_{\mathrm{F}} := Q_{\mathrm{m}}/H_{\mathrm{um}}(t_0) = 1 - Q^{\mathrm{u}}_{\mathrm{Av,m}}/H_{\mathrm{um}}(t_0) = 1{,}037\,,$$

also ein feuerungstechnischer Wirkungsgrad, der größer als eins ist.

7.2.5 Die adiabate Verbrennungstemperatur

Wir betrachten nun eine adiabate Feuerung, beispielsweise die nahezu adiabate Brennkammer einer Gasturbinenanlage. Das Verbrennungsgas verläßt eine solche Feuerung mit einer hohen Temperatur $t_{\mathrm{V}} = t_{\mathrm{ad}}$, die wir *adiabate Verbrennungstemperatur* nennen. Mit $q = 0$ folgt aus der Bilanzgleichung des 1. Hauptsatzes, Gl.(7.40),

$$h''(t_{\mathrm{ad}}, \lambda) = h'(t_{\mathrm{L}}, \lambda)\,. \tag{7.66}$$

Danach findet man t_{ad}, indem man im h, t-Diagramm von $h'(t_{\mathrm{L}}, \lambda)$ aus waagerecht zur Enthalpiekurve $h''(t, \lambda)$ des Verbrennungsgases hinübergeht und an der Abszisse t_{ad} abliest, Abb. 7.12. Wie man aus dem h, t-Diagramm erkennt, nimmt t_{ad} mit steigender Lufttemperatur t_{L} zu; adiabate Verbrennung mit vorgewärmter Luft führt zu höheren Temperaturen des Verbrennungsgases. Ein zunehmendes Luftverhältnis λ läßt dagegen nach Abb. 7.13 die adiabate Verbrennungstemperatur sinken. Die bei der Verbrennung frei werdende Energie muß sich auf eine mit steigendem λ größer werdende Gasmenge „verteilen“.

Auch die Berechnung von t_{ad} geht von Gl.(7.66) aus; man setzt die in Abschnitt 7.2.1 hergeleiteten Ausdrücke für h' und h'' nach Gl.(7.38) bzw. (7.39) ein. Mit einem PC-Programm läßt sich t_{ad} numerisch berechnen. Verwendet man mittlere spezifische Wärmekapazitäten zur Berechnung von h'',

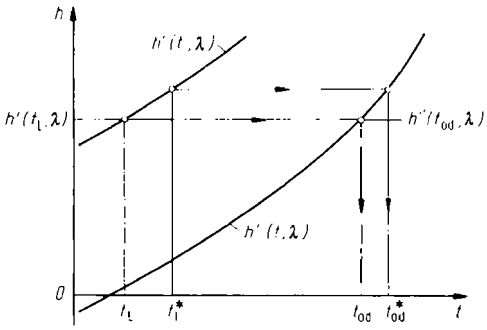


Abb. 7.12. Bestimmung der adiabaten Verbrennungstemperatur t_{ad} im h, t-Diagramm

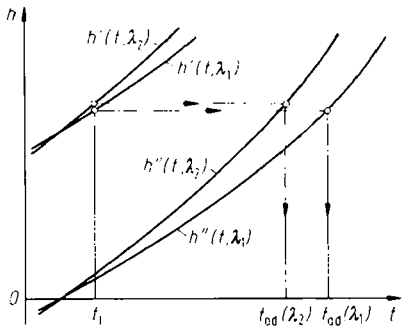


Abb. 7.13. Einfluß des Luftverhältnisses auf die adiabate Verbrennungstemperatur; $\lambda_2 > \lambda_1$

muß man Gl.(7.66) durch Probieren lösen, was bei Benutzung der Tabelle 10.9 keine besonderen Schwierigkeiten bereitet. Als Ergebnis einer solchen Rechnung zeigt Abb. 7.14 die adiabate Verbrennungstemperatur von Braun- und Steinkohle, von Heizöl und Erdgas als Funktion des Heizwerts und des Luftverhältnisses. Die so ermittelten Werte von $t_{\mathrm{ad}} > 1800\,^{\circ}\mathrm{C}$ werden jedoch nicht ganz erreicht, weil die in Abschnitt 7.2.1 erwähnten Gase CO, OH, H, O und NO, die Dissoziationsprodukte oder Zwischenprodukte der Hochtemperaturverbrennung sind, nicht berücksichtig wurden. Da die Enthalpie des ,,dissoziierten Verbrennungsgases" größer ist als die des hier angenommenen nichtdissoziierten, vgl. Abb. 7.6, ergeben sich zu hohe adiabate Verbrennungstemperaturen. Dieser Fehler ist jedoch erst ab $2000\,^{\circ}\mathrm{C}$ erheblich.

Beispiel 7.7. In der adiabaten Brennkammer einer Gasturbinenanlage wird Erdgas H mit den Eigenschaften von Tabelle 7.4 verbrannt. Die Luft wird mit $t_{\mathrm{L}} = 421{,}8\,^{\circ}\mathrm{C}$, der Brennstoff mit $t_{\mathrm{B}} = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$ zugeführt. Das Luftverhältnis ist so zu wählen, daß die adiabate Verbrennungstemperatur den Wert $t_{\mathrm{ad}} = 1300\,^{\circ}\mathrm{C}$ erreicht.

Wir wählen $t_0 = t_{\mathrm{B}} = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$ und erhalten aus den Gl.(7.66), (7.38) und (7.39a) mit $X = 0$ (trockene Luft) die in λ lineare Beziehung

$$\mu_{\mathrm{V}}^{+}\left[h_{\mathrm{V}}^{+}(t_{\mathrm{ad}}) - h_{\mathrm{V}}^{+}(t_0)\right] + (\lambda - 1)\, l_{\min}\left[h_{\mathrm{L}}(t_{\mathrm{ad}}) - h_{\mathrm{L}}(t_0)\right]$$
$$= H_{\mathrm{u}}(t_0) + \lambda\, l_{\min}\left[h_{\mathrm{L}}(t_{\mathrm{L}}) - h_{\mathrm{L}}(t_0)\right] \ .$$

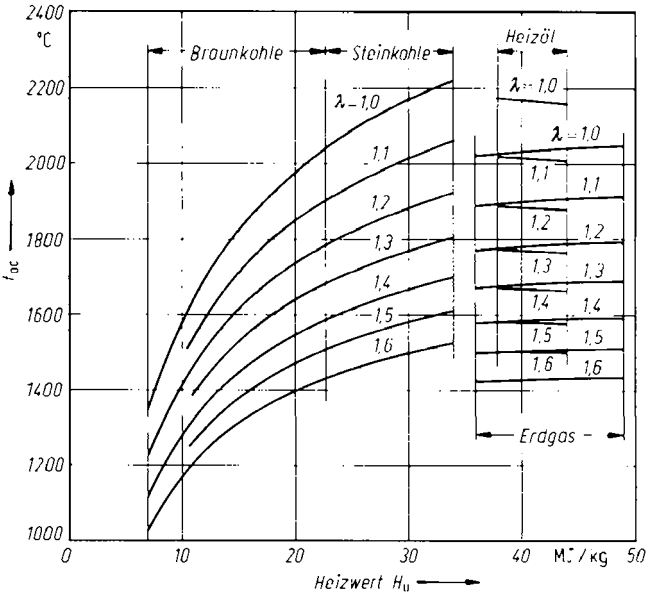


Abb. 7.14. Adiabate Verbrennungstemperatur t_{ad} von Braunkohle, Steinkohle, Heizöl und Erdgas in Abhängigkeit vom Heizwert H_{u} und vom Luftverhältnis λ für $t_{\mathrm{B}} = t_{\mathrm{L}} = 15\,^{\circ}\mathrm{C}$. Es wurden die von F. Brandt [7.1] angegebenen Beziehungen für die Abhängigkeit der Brennstoffzusammensetzung vom Heizwert benutzt

Sie läßt sich nach dem gesuchten Luftverhältnis auflösen, woraus

$$\lambda = \frac{H_\mathrm{u}(t_0) + l_\mathrm{min}\,[h_\mathrm{L}(t_\mathrm{ad}) - h_\mathrm{L}(t_0)] - \mu_\mathrm{V}^+\left[h_\mathrm{V}^+(t_\mathrm{ad}) - h_\mathrm{V}^+(t_0)\right]}{l_\mathrm{min}\,[h_\mathrm{L}(t_\mathrm{ad}) - h_\mathrm{L}(t_\mathrm{L})]}$$

folgt. Nach Tabelle 7.5 ist $H_\mathrm{u} = 46{,}33\,\mathrm{MJ/kg}$ und $l_\mathrm{min} = 15{,}900$. Tabelle 10.9 entnehmen wir die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten der Luft bei t_0 und t_ad. Der Wert für t_L wurde in Beispiel 6.2 zu $\bar{c}_\mathrm{pL}^0(421{,}8\,^\circ\mathrm{C}) = 1{,}0307\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ bestimmt. Damit erhalten wir

$$l_\mathrm{min}\,[\,h_\mathrm{L}(t_\mathrm{ad}) - h_\mathrm{L}(t_0)\,] = 22{,}765\,\mathrm{MJ/kg}$$

und

$$l_\mathrm{min}\,[\,h_\mathrm{L}(t_\mathrm{ad}) - h_\mathrm{L}(t_\mathrm{L})\,] = 16{,}172\,\mathrm{MJ/kg}\,.$$

Die Enthalpiedifferenz des stöchiometrischen Verbrennungsgases berechnen wir mit den in Tabelle 10.10 vertafelten Werten von $\bar{c}_\mathrm{pV}^{0+}$ und erhalten mit $\mu_\mathrm{V}^+ = 1 + l_\mathrm{min}$

$$\mu_\mathrm{V}^+\left[h_\mathrm{V}^+(t_\mathrm{ad}) - h_\mathrm{V}^+(t_0)\right] = 27{,}529\,\mathrm{MJ/kg}\,.$$

Damit ergibt sich schließlich $\lambda = 2{,}5702$. Der relativ große Luftüberschuß ist erforderlich, um die vorgegebene Temperatur $t_\mathrm{ad} = 1300\,^\circ\mathrm{C}$, die zugleich die Austrittstemperatur des Verbrennungsgases ist, nicht zu überschreiten.

7.2.6 Die Exergie der Brennstoffe

In jeder Feuerung wird die durch die Verbrennung freigesetzte chemische Bindungsenergie als Wärme oder als Enthalpie heißer Verbrennungsgase genutzt. Die Gewinnung von technischer Arbeit bei der Verbrennung haben wir noch nicht in Betracht gezogen. Durch Anwenden des 2. Hauptsatzes wollen wir im folgenden klären, welche Irreversibilitäten bei einem Verbrennungsprozeß auftreten und welche Nutzarbeit aus der chemischen Bindungsenergie günstigstenfalls gewonnen werden kann. Unser Ziel wird also die Berechnung der Exergie sein, die in einem Brennstoff enthalten ist und die durch den Verbrennungsprozeß in Exergie anderer Energieformen (Wärme, Enthalpie der Verbrennungsgase) umgewandelt wird. Die Irreversibilität des Verbrennungsprozesses werden wir durch seinen Exergieverlust quantitativ erfassen.

Ein Brennstoff steht bei $T = T_\mathrm{u}$ und $p = p_\mathrm{u}$ nur im thermischen und mechanischen Gleichgewicht mit der (thermodynamischen) Umgebung; seine physikalische Exergie ist null, er hat aber eine große chemische Exergie. Sie läßt sich als Nutzarbeit gewinnen, wenn man den Brennstoff durch reversible chemische Reaktionen in Umgebungskomponenten überführt und diese durch reversible Mischungsprozesse in den exergielosen Zustand bringt, den sie in der thermodynamischen Umgebung einnehmen, vgl. Abschnitt 5.5.6. Mit dem in jenem Abschnitt behandelten Umgebungsmodell können wir die Exergie chemisch definierter Brennstoffe, z.B. die Exergie von Methan, nach dem dort geschilderten Verfahren aus den molaren Standardexergien der Elemente berechnen, die in Tabelle 5.8 verzeichnet sind. Da der Brennstoff Kohlenstoff ein

Element ist, können wir seine Exergie dieser Tabelle sogar direkt entnehmen: $E_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) = 405{,}55\,\mathrm{kJ/mol}$. Das Gleiche gilt für H_2 und S. Dabei haben wir angenommen, daß $T_{\mathrm{u}} = T_0 = 298{,}15\,\mathrm{K}$ und $p_{\mathrm{u}} = p_0 = 100\,\mathrm{kPa}$ sind, der Umgebungszustand mit dem Standardzustand übereinstimmt. Dies wollen wir auch bei den folgenden Überlegungen voraussetzen, um die in Abschnitt 5.5.6 verwendete thermodynamische Umgebung und die damit berechneten chemischen Exergien für die Berechnung der Brennstoffexergie nutzbar zu machen.

Um uns die thermodynamische Bedeutung der Brennstoffexergie zu veranschaulichen und um Berechnungsverfahren für die Exergie chemisch nicht definierter Brennstoffe wie Heizöl oder Kohle zu entwickeln, wählen wir einen anderen Weg zur Bestimmung der Exergie chemisch definierter Brennstoffe. Wir betrachten die reversible isotherm-isobare Oxidation des Brennstoffs, der – wie der Sauerstoff – dem Reaktionsraum von Abb. 7.15 bei $p = p_{\mathrm{u}}$ mit $T = T_{\mathrm{u}}$ zugeführt wird. Die Reaktionsprodukte (Abgase) verlassen den Reaktionsraum unvermischt, und zwar wird jeder Stoff bei der Umgebungstemperatur T_{u} unter dem vollen Umgebungsdruck p_{u} abgeführt, Abb. 7.15. Ein Wärmeaustausch findet nur mit der Umgebung statt. Da bei der reversiblen Reaktion die Exergie erhalten bleibt, gilt die Exergiebilanz

$$E_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) + O_{\mathrm{min}} E_{\mathrm{O_2}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) + W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}} = \sum_i \nu_{\mathrm{i}}\, E_{\mathrm{i}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}})\ .$$

Die als Wärme $Q_{\mathrm{m}}^{\mathrm{rev}}$ mit der Umgebung ausgetauschte Energie ist reine Anergie; sie tritt in der Exergiebilanz nicht auf. In ihr bedeuten $E_{\mathrm{B}}, E_{\mathrm{O_2}}$ und E_{i} die molaren Exergien des Brennstoffs, des Sauerstoffs und der Reaktionsprodukte CO_2, H_2O, SO_2; die ν_{i} sind ihre stöchiometrischen Zahlen in der Reaktionsgleichung. Die auf die Stoffmenge des Brennstoffs bezogene Arbeit $W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}}$ ist die in Abschnitt 5.5.5 eingeführte *reversible Reaktionsarbeit*

$$\begin{aligned} W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}} &= \Delta^{\mathrm{R}} G(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) = \Delta^{\mathrm{R}} H(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) - T_{\mathrm{u}} \Delta^{\mathrm{R}} S(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) \\ &= -H_{\mathrm{om}}(T_{\mathrm{u}}) - T_{\mathrm{u}}\, \Delta^{\mathrm{R}} S(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) \end{aligned}$$

der isotherm-isobaren Oxidationsreaktion, die bei allen Oxidationsreaktionen

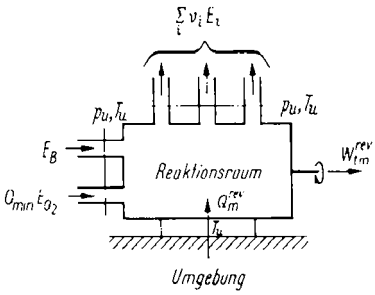


Abb. 7.15. Zur Bestimmung der Brennstoffexergie

negativ ist. Damit erhalten wir für die molare Brennstoffexergie

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) &= -W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) + \Delta E(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) \\ &= H_{\mathrm{om}}(T_{\mathrm{u}}) + T_{\mathrm{u}} \Delta^{\mathrm{R}} S(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) + \Delta E(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) \ , \end{aligned} \tag{7.67}$$

wobei wir zur Abkürzung

$$\Delta E(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) := \sum_i \nu_{\mathrm{i}} \, E_{\mathrm{i}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) - O_{\min} \, E_{\mathrm{O_2}}(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}}) \tag{7.68}$$

gesetzt haben. Dieser Term ist nicht gleich null, weil auch der Sauerstoff und die Reaktionsprodukte bei T_{u} und p_{u} eine chemische Exergie besitzen; er trägt jedoch nur wenige Prozent zur Brennstoffexergie bei.

Die Brennstoffexergie wird im wesentlichen durch den Betrag der reversiblen Reaktionsarbeit ihrer Oxidationsreaktion bestimmt. Diese unterscheidet sich nicht allzu viel vom Brennwert H_{om}, weil auch der Term mit der Reaktionsentropie $\Delta^{\mathrm{R}} S(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}})$ relativ klein ist. Dies zeigen die Beispiele Kohlenstoff C und Wasserstoff H_2. Nach Tabelle 10.6 erhält man für Kohlenstoff mit $H_{\mathrm{om}} = H_{\mathrm{um}} = 393{,}51\,\mathrm{kJ/mol}$

$$\begin{aligned} -W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}} &= H_{\mathrm{om}} + T_{\mathrm{u}} \left(S_{\mathrm{CO_2}}^{\square} - S_{\mathrm{O_2}}^{\square} - S_{\mathrm{C}}^{\square} \right) \\ &= 393{,}51\,\mathrm{kJ/mol} + 298{,}15\,\mathrm{K}\,(213{,}785 - 205{,}152 - 5{,}74)\,\mathrm{J/(mol\,K)} \\ &= (393{,}51 + 0{,}863)\,\mathrm{kJ/mol} = 394{,}37\,\mathrm{kJ/mol} \ . \end{aligned}$$

Hier könnte sogar noch etwas mehr Arbeit gewonnen werden, als der Heizwert angibt, weil die Reaktionsentropie positiv ist. Es wird nämlich Wärme aus der Umgebung aufgenommen, die zur reversiblen Reaktionsarbeit beiträgt. Bei der reversiblen Oxidation von Wasserstoff tritt der von allen Brennstoffen größte Unterschied zwischen Brennwert und reversibler Reaktionsarbeit auf; man erhält

$$\begin{aligned} -W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}} &= H_{\mathrm{om}} + T_{\mathrm{u}} \left(S_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{fl}\square} - S_{\mathrm{H_2}}^{\square} - (1/2) S_{\mathrm{O_2}}^{\square} \right) \\ &= 285{,}84\,\mathrm{kJ/mol} + 298{,}15\,\mathrm{K}\,(69{,}93 - 130{,}680 \\ &\quad - 0{,}5 \cdot 205{,}152)\,\mathrm{J/(mol\,K)} \\ &= (285{,}84 - 48{,}696)\,\mathrm{kJ/mol} = 237{,}14\ \mathrm{kJ/mol} = 0{,}8296\ H_{\mathrm{om}} \ . \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise lassen sich die reversiblen Reaktionsarbeiten anderer Verbrennungsreaktionen berechnen. Wie die in Tabelle 10.13 aufgeführten Werte zeigen, unterscheiden sich $W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}}$ und H_{om} nur wenig. Die im Brennwert erfaßte chemische Energie ist demnach weitgehend als umwandelbare Energie anzusehen. Alle technischen Verbrennungsprozesse, die chemische Energie in Wärme oder innere Energie umwandeln, sind irreversibel und mit großen Verlusten im Sinne des 2. Hauptsatzes, also mit einer Energieentwertung verbunden. Sie äußert sich quantitativ im Exergieverlust der Verbrennung, auf den wir im nächsten Abschnitt eingehen.

Die reversible Reaktionsarbeit $W_{\mathrm{tm}}^{\mathrm{rev}} = \Delta^{\mathrm{R}}G(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}})$ als Hauptbestandteil der molaren Exergie E_{B} ist eine Brennstoffeigenschaft und hängt daher nicht von den Eigenschaften der Umgebung ab. Die Wahl der thermodynamischen Umgebung wirkt sich nur in dem relativ kleinen Term $\Delta E(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}})$ nach Gl.(7.68) aus. Seiner Berechnung legen wir das in Abschnitt 5.5.6 verwendete Umgebungsmodell von Ch. Diederichsen [7.10] zugrunde. Es ist eine Gleichgewichtsumgebung mit großer Erdähnlichkeit, die sich aus Verbindungen der 17 häufigsten Elemente der Erde zusammensetzt. Die in Gl.(7.68) auftretenden molaren Exergien der Verbrennungsprodukte und des Sauerstoffs haben wir schon in Abschnitt 5.5.6 berechnet, vgl. Beispiel 5.17. Für den Standardzustand als Umgebungszustand erhielten wir die chemischen Exergien

$$E_{\mathrm{CO_2}} = 16{,}15\,\mathrm{kJ/mol}\,, \quad E_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{fl}} = 0{,}022\,\mathrm{kJ/mol}\,,$$
$$E_{\mathrm{SO_2}} = 236{,}4\,\mathrm{kJ/mol}\,, \quad E_{\mathrm{O_2}} = 4{,}967\,\mathrm{kJ/mol}\,.$$

Die damit berechneten Werte von $\Delta E(T_{\mathrm{u}}, p_{\mathrm{u}})$ sind für alle Kohlenwasserstoffe kleiner als $0{,}016\,H_{\mathrm{om}}$; Kohlenstoff hat den Wert $0{,}0284\,H_{\mathrm{om}}$, während Wasserstoff ein negatives $\Delta E = -0{,}00857\,H_{\mathrm{om}}$ hat. Wegen der großen Standardexergie von SO_2 sind die Werte für Schwefel und die Schwefelverbindungen erheblich größer.

Die damit nach Gl.(7.67) berechneten molaren Exergien chemisch einheitlicher Brennstoffe enthält Tabelle 10.13. Die Exergien gasförmiger Brennstoffe erreichen etwa 95% des Brennwerts mit der bemerkenswerten Ausnahme von Wasserstoff mit $E_{\mathrm{H_2}} = 0{,}8211\,H_{\mathrm{om}}$. Die Exergien der flüssigen Verbindungen liegen etwa 2% unter ihrem Brennwert. Dagegen haben die Schwefelverbindungen Exergien, die den Brennwert weit übertreffen.

Mit den Angaben von Tabelle 10.13 lassen sich auch die *Exergien von Erdgasen* berechnen, wenn die Zusammensetzung des Gasgemisches in Stoffmengenanteilen x_{i} bekannt ist. Es gilt die in Beispiel 5.17 hergeleitete Gl.(5.158) für die Exergie idealer Gasgemische. Wie Rechnungen für Erdgase unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen, besteht in sehr guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen E_{B} und dem molaren Heizwert bzw. dem molaren Brennwert. Wir schreiben diese Beziehungen in der Form

$$E_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{um}} = 1{,}0313 - 3{,}3968\,(\mathrm{kJ/mol})/H_{\mathrm{um}}\,,$$
$$600\,\mathrm{kJ/mol} < H_{\mathrm{um}} < 875\,\mathrm{kJ/mol}\,,$$

$$E_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{om}} = 0{,}9389 - 10{,}4465\,(\mathrm{kJ/mol})/H_{\mathrm{om}}\,,$$
$$660\,\mathrm{kJ/mol} < H_{\mathrm{om}} < 970\,\mathrm{kJ/mol}\,.$$

Im Mittel gilt in guter Näherung $E_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{um}} = 1{,}027$.

Die Exergie chemisch nicht definierter Brennstoffe, insbesondere die von Kohle und Heizöl, läßt sich nach Gl.(7.67) nicht ohne weiteres bestimmen, weil die zur Berechnung der Reaktionsentropie $\Delta^{\mathrm{R}}S$ benötigte konventionelle

Entropie des Brennstoffs nicht bekannt ist. Diese Größe hat H.D. Baehr [7.11] abgeschätzt und ein Verfahren angegeben, mit dem man die spezifische Exergie chemisch nicht definierter Brennstoffe aus ihrer Elementaranalyse mit einer Unsicherheit von etwa 1% berechnen kann. Dieses Verfahren läßt sich mit den linearen Gleichungen kombinieren, die F. Brandt [7.1] als empirisch ermittelten Zussammenhang zwischen den Massenanteilen γ_i der Elementaranalyse und dem Heizwert oder Brennwert von Kohle und Heizöl gefunden hat. Es ergeben sich lineare Beziehungen zwischen e_B und H_u bzw. e_B und H_o [7.12].

Mit dem hier benutzten Umgebungsmodell erhält man für die Verhältnisse e_B/H_u und e_B/H_o die folgenden Gleichungen.

Kohle:

$$e_B/H_u = 0{,}967 + 2{,}389\,(\mathrm{MJ/kg})/H_u\,, \quad H_u < 33\,\mathrm{MJ/kg}\,,$$
$$e_B/H_o = 1{,}007 + 0{,}155\,(\mathrm{MJ/kg})/H_o\,, \quad H_o < 34\,\mathrm{MJ/kg}\,.$$

Heizöl:

$$e_B/H_u = 1{,}075 - 1{,}150\,(\mathrm{MJ/kg})/H_u\,, \quad 38\,\mathrm{MJ/kg} < H_u < 44\,\mathrm{MJ/kg}\,,$$
$$e_B/H_o = 0{,}911 + 3{,}307\,(\mathrm{MJ/kg})/H_o\,, \quad 40\,\mathrm{MJ/kg} < H_o < 47\,\mathrm{MJ/kg}\,.$$

Das Verhältnis e_B/H_o weicht nur wenig von eins ab; in grober Näherung kann die Exergie gleich dem Brennwert gesetzt werden.

7.2.7 Der Exergieverlust der adiabaten Verbrennung

Der in einer Feuerung auftretende Exergieverlust setzt sich aus zwei Teilen zusammen: aus dem Exergieverlust eines als adiabat angenommenen Verbrennungsprozesses und aus dem Exergieverlust bei der Abkühlung des Verbrennungsgases. Der Exergieverlust bei der Wärmeübertragung läßt sich nach Abschnitt 6.3.3 bestimmen. Wir gehen daher nur auf die Berechnung des Exergieverlustes der adiabaten Verbrennung ein.

Für einen adiabaten Prozeß erhält man den Exergieverlust aus der Entropiezunahme aller am Prozeß beteiligten Stoffströme. Diese Entropiebilanz ist in Abb. 7.16 veranschaulicht. Beziehen wir alle Größen auf die Masse bzw. den Massenstrom des Brennstoffs, so erhalten wir für den spezifischen Exer-

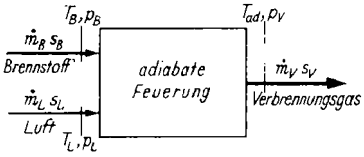


Abb. 7.16. Schema der Entropieströme bei einer adiabaten Feuerung

gieverlust

$$e_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\, s_\mathrm{irr} = T_\mathrm{u}\, [\mu_\mathrm{V}\, s_\mathrm{V}(T_\mathrm{ad}, p_\mathrm{V}) - s_\mathrm{B}(T_\mathrm{B}, p_\mathrm{B}) - \lambda\, l_\mathrm{min}\, s^*(T_\mathrm{L}, p_\mathrm{L})]\,. \tag{7.69}$$

In diese Gleichung sind nur konventionelle Entropien im Sinne des 3. Hauptsatzes einzusetzen, vgl. Abschnitt 5.5.4.

Für die auf m_B bezogene Entropie des Verbrennungsgases erhält man unter Berücksichtigung der Mischentropie

$$\mu_\mathrm{V}\, s_\mathrm{V}(T,p) = \sum_\mathrm{K} \mu_\mathrm{K} \{\, s^0_\mathrm{K}(T) - R_\mathrm{K}[\ln(p/p_0) + \ln(\mu_\mathrm{K}\, R_\mathrm{K}/\mu_\mathrm{V}\, R_\mathrm{V})\,]\,\},$$

$$\mathrm{K} = \{\mathrm{CO_2},\, \mathrm{H_2O},\, \mathrm{N_2^*},\, \mathrm{O_2}\},$$

mit $\mu_\mathrm{V}\, R_\mathrm{V} = \sum_\mathrm{K} \mu_\mathrm{K}\, R_\mathrm{K}$. Die Massenverhältnisse $\mu_\mathrm{K} = \mu_\mathrm{K}(\lambda)$ sind durch Gl.(7.16) gegeben. Die spezifischen Entropien $s^0_\mathrm{K}(T)$ bei Standarddruck p_0 lassen sich mit Gl.(6.10) und den Koeffizienten der Tabelle 10.7 – für $\mathrm{N_2^*}$ der Tabelle 10.8 – berechnen. Die spezifische Entropie $s^*(T,p,X)$ der feuchten Verbrennungsluft ergibt sich aus Gl.(5.78). Um auch hier Entropien unter Berücksichtigung des 3. Hauptsatzes zu erhalten, sind die spezifische Entropie

$$s_\mathrm{L}(T,p) = s^0_\mathrm{L}(T) - R_\mathrm{L}\, \ln(p/p_0)$$

der trockenen Luft mit $s^0_\mathrm{L}(T)$ nach Gl.(10.6) und den Koeffizienten der Tabelle 10.8 sowie die spezifische Entropie

$$s_\mathrm{W}(T,p) = s^0_\mathrm{W}(T) - R_\mathrm{W}\, \ln(p/p_0)$$

des Wasserdampfs mit $s^0_\mathrm{W}(T)$ nach Gl.(10.6) und den Koeffizienten der Tabelle 10.7 zu berechnen. Die in Gl.(5.78) auftretende Mischungsentropie $\Delta^\mathrm{M} s^*(X)$ der feuchten Luft ergibt sich aus der Beziehung, der in Abschnitt 5.3.7 unmittelbar vor der Gl.(5.81) steht.

Die spezifische Entropie s_B des Brennstoffs läßt sich nur für chemisch einheitliche Stoffe oder für Gemische aus bekannten Komponenten angeben, dagegen nicht für Brennstoffe wie Kohle oder Öl, bei denen man nur die Elementaranalyse kennt. Die hier benötigte Standardentropie hat H.D. Baehr [7.12] zu $s_\mathrm{B} = (3{,}5 \pm 1{,}0)\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ für Heizöl und andere flüssige Brennstoffe abgeschätzt. Sieht man einen festen Brennstoff als Gemenge aus der brennbaren Substanz, dem Wasser und der Asche an, so gilt

$$s_\mathrm{B} = (1 - \gamma_\mathrm{W} - \gamma_\mathrm{A}) s'_\mathrm{B} + \gamma_\mathrm{W}\, s_\mathrm{W} + \gamma_\mathrm{A}\, s_\mathrm{A}\,.$$

Eine Abschätzung der Standardentropie des brennbaren Anteils liefert $s'_\mathrm{B} = (1{,}7 \pm 1{,}0)\,\mathrm{kJ/kg\,K}$, während für Wasser $s_\mathrm{W} = 3{,}881\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ gilt. Den Ascheanteil wird man weglassen, weil auch bei der Berechnung von s_irr mit Gl.(7.69) die Asche unberücksichtigt blieb. Im allgemeinen liefert von den drei Termen in Gl.(7.69) s_B den kleinsten Beitrag, so daß die hier angegebenen Abschätzungen keinen allzu großen Fehler verursachen dürften.

Der Exergieverlust e_v der adiabaten Verbrennung wird durch zwei Parameter beeinflußt: durch das Luftverhältnis λ und die Temperatur t_L der Luft.

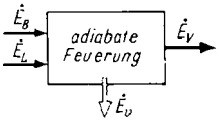


Abb. 7.17. Exergieströme in einer adiabaten Feuerung

Mit zunehmendem Luftverhältnis vergrößert sich der Exergieverlust, während er mit wachsendem t_L, also bei Verbrennung mit vorgewärmter Luft, kleiner wird. Wir definieren einen *exergetischen Wirkungsgrad der Verbrennung* durch

$$\zeta := \frac{\dot{E}_V - \dot{E}_L}{\dot{E}_B} = 1 - \frac{\dot{E}_v}{\dot{E}_B} = 1 - \frac{e_v}{e_B} ,$$

vgl. Abb. 7.17, wo die Exergieströme veranschaulicht sind. Abbildung 7.18 zeigt am Beispiel der adiabaten Verbrennung von Heizöl EL, vgl. Tabelle 7.5, wie sich der exergetische Wirkungsgrad ζ mit dem Luftverhältnis λ und der Temperatur t_L der vorgewärmten Luft ändert. Ohne Luftvorwärmung ($t_L = 25\,°C$) tritt bei $\lambda \approx 1$ ein Exergieverlust von etwa 30% der Brennstoffexergie auf, der sich mit zunehmendem Luftverhältnis auf 50 bis 60% vergrößert. Luftvorwärmung verbessert den exergetischen Wirkungsgrad besonders bei hohen Werten von λ. In Abb. 7.18 sind außerdem Kurven konstanter adiabater Verbrennungstemperatur eingezeichnet.

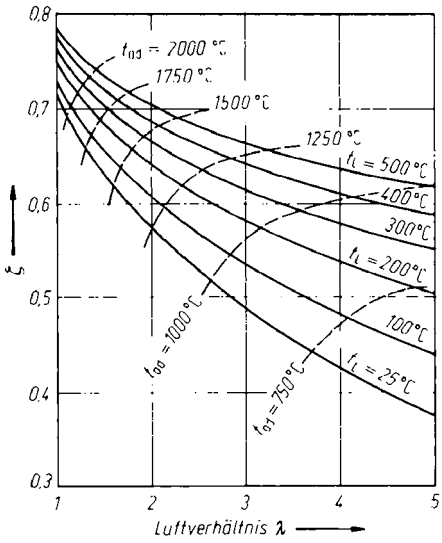


Abb. 7.18. Exergetischer Wirkungsgrad der adiabaten Verbrennung von Gasöl (Heizöl EL, Dieselkraftstoff) in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ und der Temperatur t_L der vorgewärmten Luft

7.3 Verbrennungskraftanlagen

Die Möglichkeit, aus Verbrennungsreaktionen Nutzarbeit zu gewinnen, wird in den Verbrennungskraftanlagen verwirklicht. Hierzu gehören die Gasturbinenanlagen, die Verbrennungsmotoren sowie die Brennstoffzellen. Bei den Brennstoffzellen nutzt man die Reaktionsarbeit, die sich aus der – im Grenzfall reversiblen – Oxidation des Brennstoffs auf elektrochemischem Wege gewinnen läßt, vgl. Abschnitt 5.5.5. Bei den Gasturbinenanlagen und den Verbrennungsmotoren, die wir zunächst behandeln, verzichtet man von vornherein auf die Reaktionsarbeit. Der Brennstoff wird vielmehr „normal", d.h. irreversibel verbrannt, und man wandelt die thermische Energie des Verbrennungsgases in Nutzarbeit um. Nach Abschnitt 6.1.1 und 6.2.4 ist dies nur bei einer Expansion des Verbrennungsgases auf einen niedrigeren Druck möglich. Somit muß der Brennstoff unter höherem Druck verbrannt werden. Die Gasturbinenanlage, Abb. 7.19, enthält daher einen Verdichter, der die Luft auf den hohen Druck in der Brennkammer verdichtet. Das Verbrennungsgas expandiert in der Turbine etwa auf den Umgebungsdruck und strömt nach der Arbeitsabgabe als Abgas ab. Auch in einem Verbrennungsmotor wird die Luft bzw. das Brennstoff-Luft-Gemisch zuerst verdichtet, bevor das durch Verbrennung bei hohem Druck entstandene Verbrennungsgas unter Arbeitsabgabe expandiert und an die Umgebung abströmt, vgl. Abschnitt 7.3.5.

7.3.1 Leistungsbilanz und Wirkungsgrad

Eine Verbrennungskraftanlage ist ein offenes System, dem Brennstoff und Luft zugeführt werden; das Verbrennungsgas verläßt das System als Abgas. Neben der gewünschten Nutzleistung P wird ein Wärmestrom $\dot{Q}$ abgegeben, sofern die Verbrennungskraftmaschine nicht adiabat ist. Die Leistungsbilanz

$$\dot{Q} + P = \dot{m}_\mathrm{B}\,[\,h''(t_\mathrm{A}, \lambda) - h'(t_\mathrm{L}, \lambda)\,]$$

ist in Abb. 7.20 veranschaulicht, wobei wir vollständige Verbrennung voraussetzen. In der Regel werden Luft und Brennstoff mit gleicher Temperatur zugeführt. Wir setzen $t_\mathrm{B} = t_\mathrm{L} = t_0$, wobei t_0 die willkürlich wählbare Bezugstemperatur ist. Die auf die Masse des Brennstoffs bezogene Enthalpie h' von

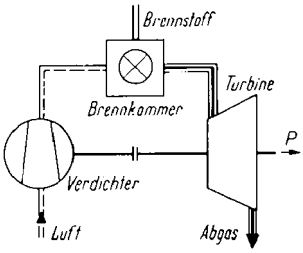


Abb. 7.19. Schaltbild einer offenen Gasturbinenanlage als Beispiel einer Verbrennungskraftanlage

Luft und Brennstoff ist durch Gl.(7.38), die Enthalpie h'' des Abgases durch Gl.(7.39) gegeben. Mit dem spezifischen Abgasverlust $q^{\mathrm{u}}_{\mathrm{Av}}$ nach Gl.(7.49) ergibt sich die abgegebene Nutzleistung zu

$$-P = \dot{m}_{\mathrm{B}}\,[H_{\mathrm{u}}(t_0) - q^{\mathrm{u}}_{\mathrm{Av}}(t_{\mathrm{A}})\,] - |\dot{Q}|\ ,$$

wobei wir $\dot{Q} < 0$ angenommen haben. $(-P)$ wird durch die Brennstoffleistung $\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}$ bestimmt. Leistungsmindernd wirken sich der Abgasverlust $\dot{m}_{\mathrm{B}}\, q^{\mathrm{u}}_{\mathrm{Av}}$ und der abgeführte Wärmestrom aus. Dieser läßt sich bei den Verbrennungsmotoren bisher nicht vermeiden, weil die Zylinderwände gekühlt werden müssen, um ihre thermische Überbeanspruchung und ein Verbrennen des Schmieröls zu verhindern.

Zur Bewertung der Energieumwandlung definiert man den (Gesamt-) Wirkungsgrad

$$\eta := \frac{-P}{\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}} = 1 - \frac{q^{\mathrm{u}}_{\mathrm{Av}}}{H_{\mathrm{u}}} - \frac{|\dot{Q}|}{\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}}\ .$$

Er ist aufgrund der Leistungsbilanz des 1. Hauptsatzes gebildet und berücksichtigt nicht die Aussagen des 2. Hauptsatzes. Dagegen gibt der exergetische (Gesamt-)Wirkungsgrad

$$\zeta := (-P)/\dot{m}_{\mathrm{B}}\, e_{\mathrm{B}}$$

der Verbrennungskraftanlage an, welcher Teil des mit dem Brennstoff zugeführten Exergiestroms in Nutzleistung umgewandelt wird. Im Nenner von ζ steht die spezifische Exergie e_{B} des Brennstoffs, nämlich der Teil der chemischen Bindungsenergie, dessen Umwandlung in Nutzarbeit nach dem 2. Hauptsatz möglich ist. Daher nimmt ζ im reversiblen Grenzfall den Wert eins an, was auf η nicht zutrifft. Es gilt vielmehr

$$\eta = (e_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{u}})\,\zeta \leqq e_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{u}}\ .$$

Das Verhältnis $e_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{u}}$ hat für flüssige Brennstoffe den Wert 1,05 und für Erdgas 1,027. Eine Verbrennungskraftanlage könnte danach Wirkungsgrade über eins erreichen. Das ist jedoch deswegen grundsätzlich nicht möglich,

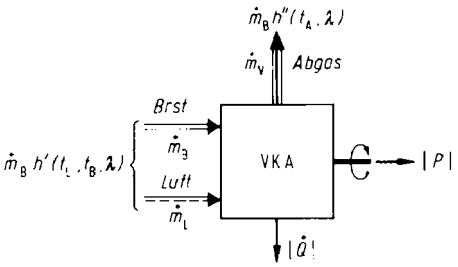


Abb. 7.20. Leistungsbilanz einer Verbrennungskraftanlage

weil man sich mit der Wahl einer Verbrennungskraftanlage entschieden hat, die irreversible Verbrennung mit ihrem hohen Exergieverlust hinzunehmen. Somit bildet der in Abschnitt 7.2.7 bestimmte exergetische Wirkungsgrad der adiabaten Verbrennung die Obergrenze für ζ. Praktisch werden erheblich niedrigere exergetische Wirkungsgrade erreicht, da weitere Exergieverluste auftreten. So bleiben die (Gesamt-)Wirkungsgrade η auch moderner Gasturbinenanlagen unter 42% . Dieselmotoren haben effektive Wirkungsgrade von etwa 43%; große aufgeladene, langsam laufende Motoren erreichen sogar Wirkungsgrade bis 52%. Die effektiven Wirkungsgrade von Ottomotoren liegen dagegen nur zwischen 25 und 36%.

In *Brennstoffzellen* wird Wasserstoff elektrochemisch oxidiert; vgl. Abschnitt 7.3.6. Der Exergieverlust der adiabaten Verbrennung entfällt; dafür treten die Exergieverluste der irreversiblen elektrochemischen Reaktion auf. Außerdem ist zu beachten: Wasserstoff ist kein Primärenergieträger. Er muß aus wasserstoffhaltigen Substanzen unter Einsatz von Primärenergie hergestellt werden, in der Regel durch Wasserdampf-Reformierung von Erdgas. Die Wasserstoffgewinnung führt zu weiteren Verlusten, so daß der auf den Heizwert des Primärenergieträgers bezogene Systemwirkungsgrad meistens nur bei etwa 40% liegt, vgl. Abschnitt 7.3.7.

7.3.2 Die einfache Gasturbinenanlage

Die einfache Gasturbinenanlage besteht aus nur drei Komponenten, dem Luftverdichter, der Brennkammer und der Gasturbine, vgl. Abb. 7.19. Sie bietet den Vorteil einer kompakten Bauweise. Kompliziertere Anlagen mit mehreren Verdichtern und Zwischenkühlung der Luft oder mit einem zusätzlichen Wärmeübertrager zur Luftvorwärmung durch das Turbinenabgas haben sich aus wirtschaftlichen Gründen bisher nur in Ausnahmefällen durchsetzen können. Zur Reduzierung der Stickoxid-Emission und auch zur Leistungssteigerung wird bei einigen Maschinen Wasserdampf in den Verdichter eingespritzt [7.14].

Gasturbinen dienen als schnell in Betrieb zu setzende Anlagen kleiner und mittlerer Leistung der Deckung von Spitzenlasten, als Stromerzeuger in Industriebetrieben und zur Notstromerzeugung. Gasturbinen großer Leistung werden in Kombination mit einer nachgeschalteten Dampfturbine in Gas-Dampf-Kraftwerken eingesetzt, worauf wir in Abschnitt 8.2.5 eingehen. Ein weiteres Einsatzgebiet der Gasturbine ist der Flugzeugantrieb, vgl. hierzu Abschnitt 7.3.4; sie dient auch zum Antrieb von Schiffen.

Die Berechnung des Gasturbinenprozesses unter Berücksichtigung der Verbrennung, der thermodynamischen Eigenschaften des Verbrennungsgases und der Schaufelkühlung ist relativ aufwendig. Um die wichtigsten Zusammenhänge einfacher und klarer darzustellen, verschieben wir diese thermodynamisch einwandfreie Behandlung auf den nächsten Abschnitt und legen der Berechnung zunächst ein stark vereinfachtes Modell zugrunde. Hierbei wird die in der Brennkammer stattfindende Verbrennung durch eine

äußere Wärmezufuhr ersetzt. Das Arbeitsgas ist in allen Teilen des Prozesses Luft. Die unter diesen Vereinfachungen ausgeführten Rechnungen ergeben noch keine quantitativ richtigen Resultate, sie zeigen aber die Zusammenhänge zwischen den charakteristischen Prozeßgrößen in durchaus zutreffender Weise.

Unter den genannten Vereinfachungen lassen sich die Zustandsänderungen der Luft in einem h, s-Diagramm, Abb. 7.21, darstellen. Die Verdichtung $0 \to 1$ ist ein irreversibler adiabater Prozeß, der durch den isentropen Wirkungsgrad η_{sV} oder den polytropen Wirkungsgrad $\eta_{\nu\mathrm{V}}$ des Verdichters gekennzeichnet wird, vgl. Abschnitt 6.2.4. Wir vernachlässigen den Druckabfall in der Brennkammer, setzen also $p_2 = p_1 = p$. Die irreversible Expansion in der adiabaten Turbine mit dem isentropen Turbinenwirkungsgrad η_{sT} bzw. dem polytropen Wirkungsgrad $\eta_{\nu\mathrm{T}}$ soll wieder auf den Ansaugdruck der Luft führen: $p_3 = p_0$. Der reversible Prozeß $01'23'$ wird auch als Joule-Prozeß bezeichnet. Die von der Turbine abgegebene Leistung $(-P_{23})$ dient zum Antrieb des Verdichters, der die Leistung P_{01} benötigt, und liefert die Nutzleistung $(-P)$. Bei der Leistungsabgabe der Turbine treten mechanische Reibungsverluste auf; wir berücksichtigen sie durch den mechanischen Wirkungsgrad

$$\eta_{\mathrm{m}} := (-P + P_{01})/(-P_{23}) \; . \tag{7.70}$$

Für die Nutzleistung gilt also

$$-P = \eta_{\mathrm{m}}(-P_{23}) - P_{01} = \dot{m}\,(-w_{\mathrm{t}}) = \dot{m}\,[\,\eta_{\mathrm{m}}(-w_{\mathrm{t}23}) - w_{\mathrm{t}01}] \; .$$

Da Verdichter und Turbine adiabat sind, folgt aus dem 1. Hauptsatz unter Vernachlässigung kinetischer und potentieller Energien für die spezifische Nutzarbeit

$$-w_{\mathrm{t}} = \eta_{\mathrm{m}}(h_2 - h_3) - (h_1 - h_0) \; .$$

Wir führen nun eine weitere Vereinfachung ein, indem wir die Luft als ideales Gas mit *konstantem* c_{p}^0 annehmen. Die Zustandsänderungen $1 \to 2$

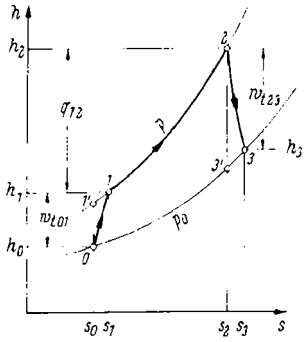


Abb. 7.21. Zustandsänderungen der Luft beim Modellprozeß der einfachen Gasturbinenanlage

und $2 \rightarrow 3$ werden durch Polytropen angenähert, für deren Polytropenverhältnisse $\nu_{\mathrm{V}} = 1/\eta_{\nu\mathrm{V}}$ und $\nu_{\mathrm{T}} = \eta_{\nu\mathrm{T}}$ gilt. Die zur Zeit erreichbaren polytropen Wirkungsgrade der beiden Strömungsmaschinen lassen sich durch die Annahme $\eta_{\nu\mathrm{V}} \approx \eta_{\nu\mathrm{T}} \approx 0{,}90$ gut erfassen. Nach Abschnitt 6.1.2 erhalten wir

$$-w_{\mathrm{t}} = c_{\mathrm{p}}^{0}\, T_0 \left[\eta_{\mathrm{m}} \frac{T_2}{T_0} \left(1 - \Lambda^{-\eta_{\nu\mathrm{T}}} \right) - \left(\Lambda^{1/\eta_{\nu\mathrm{V}}} - 1 \right) \right] ,$$

wobei

$$\Lambda := (p/p_0)^{R/c_{\mathrm{p}}^{0}} = (p/p_0)^{(\kappa-1)/\kappa}$$

gesetzt wurde. Da die Annahme konstanter, d.h. vom Druckverhältnis unabhängiger, polytroper Wirkungsgrade gut zutrifft, läßt sich mit dieser Gleichung die Abhängigkeit der Nutzarbeit vom Druckverhältnis verfolgen.

Mit wachsendem p/p_0 bzw. Λ werden die Turbinenarbeit und die davon abzuziehende Arbeit des Verdichters größer. Es wächst aber die Verdichterarbeit stärker als die Turbinenarbeit, so daß es ein optimales Druckverhältnis gibt, bei dem die Nutzarbeit ein Maximum erreicht. Optimales Druckverhältnis und maximale Nutzarbeit wachsen mit der höchstzulässigen Temperatur T_2 bzw. mit dem Temperaturverhältnis T_2/T_0. Um große spezifische Nutzleistungen und, wie wir gleich sehen werden, hohe Wirkungsgrade zu erreichen, muß man hohe Turbineneintrittstemperaturen T_2 anstreben.

Ein erheblicher Teil der Turbinenarbeit muß zum Antrieb des Verdichters aufgewendet werden. Die Nutzleistung ist daher nur ein recht kleiner Teil der insgesamt installierten Turbinen- und Verdichterleistung. In Abb. 7.22 sind die Leistungsverhältnisse $(P_{01}/|P_{23}|)$ und $|P_{\max}|/(P_{01}+|P_{23}|)$ als Funktionen von t_2 dargestellt für das jeweils optimale Druckverhältnis. Auch hier ergeben sich um so günstigere Werte, je höher die Temperatur am Turbineneintritt gewählt werden kann.

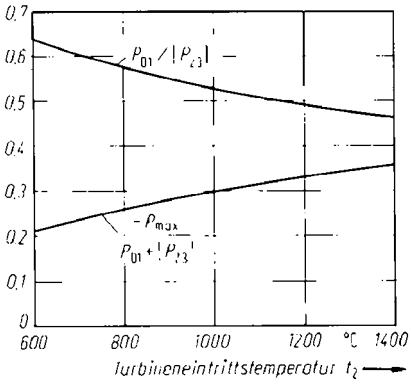


Abb. 7.22. Leistungsverhältnisse $P_{01}/|P_{23}|$ (Verdichter/Turbine) und $|P_{\max}|/(P_{01}+|P_{23}|)$ (Nutzleistung/installierte Maschinenleistung) für optimales Druckverhältnis

Ersetzt man im Rahmen unseres vereinfachten Modells die Verbrennung durch eine äußere Wärmezufuhr, gilt für den eingebrachten Wärmestrom

$$\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u} = \dot{Q}_{12} = \dot{m}\, q_{12} = \dot{m}\,(h_2 - h_1) = \dot{m}\, c_\mathrm{p}^0 (T_2 - T_1)\ . \tag{7.71}$$

Nach Abschnitt 6.1.2 erhält man für die Endtemperatur der polytropen Verdichtung

$$T_1 = T_0\,(p/p_0)^{\nu_\mathrm{V} R/c_\mathrm{p}^0} = T_0\, \Lambda^{1/\eta_{\nu\mathrm{V}}}\ .$$

Der Wirkungsgrad der einfachen Gasturbinenanlage wird dann

$$\eta := \frac{-w_\mathrm{t}}{q_{12}} = \frac{\eta_\mathrm{m}\,(T_2/T_0)(1 - \Lambda^{-\eta_{\nu\mathrm{T}}}) - (\Lambda^{1/\eta_{\nu\mathrm{V}}} - 1)}{(T_2/T_0) - \Lambda^{1/\eta_{\nu\mathrm{V}}}}\ .$$

Er hängt vom Druckverhältnis, vom Temperaturverhältnis T_2/T_0 und von den polytropen Wirkungsgraden ab.

Wie Abb. 7.23 zeigt, wächst η mit steigendem Druckverhältnis, erreicht ein Maximum und sinkt wieder ab. Das Druckverhältnis, bei dem η seinen Maximalwert erreicht, ist erheblich größer als das Druckverhältnis, bei dem die maximale spezifische Nutzleistung auftritt. Bei der Auslegung einer Gasturbinenanlage muß man einen Kompromiß eingehen; man wählt entweder das (kleinere) optimale Druckverhältnis für die größte Nutzarbeit oder einen etwas höheren Wert, um eine noch merkliche Wirkungsgradsteigerung zu er-

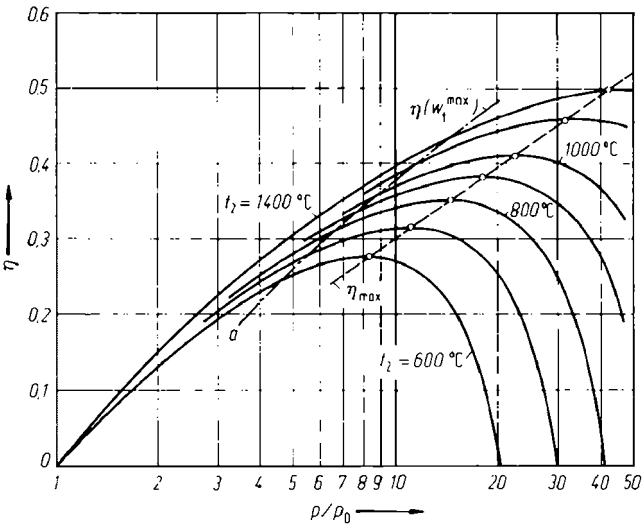


Abb. 7.23. Wirkungsgrad η der einfachen Gasturbinenanlage (Luftprozeß) als Funktion des Druckverhältnisses p/p_0 und der Turbineneintrittstemperatur t_2 für $t_0 = 15\,^\circ\mathrm{C}$. Kurve a: Wirkungsgrad bei maximaler Nutzarbeit

zielen. Hohe Wirkungsgrade lassen sich nur bei hohen Gastemperaturen t_2 am Turbineneintritt erreichen. Es war daher stets Ziel der Gasturbinenentwicklung, die höchste Prozeßtemperatur zu steigern. Man erreicht dies durch Verwendung warmfester Materialien sowie durch Beschichtung und vor allem durch Kühlung der Turbinenschaufeln. Die Gastemperaturen am Turbineneintritt moderner Anlagen liegen bei 1400 °C und darüber.

Wir bestimmen nun die *Exergieverluste*, die in den Komponenten der einfachen Gasturbinenanlage auftreten, und veranschaulichen sie in einem T, s-Diagramm. Der spezifische Exergieverlust des adiabaten Verdichters ist

$$e_{\mathrm{v}01} = T_{\mathrm{u}}\,(s_1 - s_0) = T_{\mathrm{u}}\,R\,\frac{1-\eta_{\nu\mathrm{V}}}{\eta_{\nu\mathrm{V}}}\,\ln(p/p_0)\ ,$$

wobei $s_0 = s_{\mathrm{u}}$ ist. Für die adiabate Brennkammer stellen wir die Exergiebilanz

$$\dot{m}_{\mathrm{B}}\,e_{\mathrm{B}} = \dot{m}\,(e_2 - e_1) + \dot{m}\,e_{\mathrm{v}12}$$

auf, aus der wir mit $\dot{m}_{\mathrm{B}}$ nach Gl.(7.71)

$$e_{\mathrm{v}12} = (h_2 - h_1)\,\frac{e_{\mathrm{B}}}{H_{\mathrm{u}}} - (e_2 - e_1) = (h_2 - h_1)\left(\frac{e_{\mathrm{B}}}{H_{\mathrm{u}}} - 1\right) + T_{\mathrm{u}}\,(s_2 - s_1)$$

erhalten. Da e_{B} nur um wenige Prozent größer als der Heizwert ist, überwiegt in dieser Gleichung der letzte Term. Für die adiabate Turbine ergibt sich schließlich

$$e_{\mathrm{v}23} = T_{\mathrm{u}}(s_3 - s_2) = R\,T_{\mathrm{u}}\,(1-\eta_{\nu\mathrm{T}})\ln(p/p_0)\ .$$

Die spezifischen Exergieverluste der drei Komponenten der Gasturbinenanlage lassen sich als Rechteckflächen im T, s-Diagramm veranschaulichen, wenn man bei $e_{\mathrm{v}12}$ nur den Anteil $T_{\mathrm{u}}(s_2 - s_1)$ berücksichtigt, vgl. Abb. 7.24. Infolge der guten strömungstechnischen Gestaltung von Verdichter und Turbine (hohe Werte von $\eta_{\nu\mathrm{V}}$

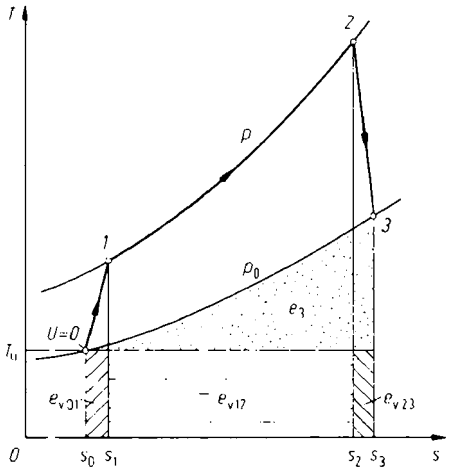


Abb. 7.24. Exergieverluste der einfachen Gasturbinenanlage (Luftprozeß) im T, s-Diagramm

und $\eta_{\nu T}$!) bleiben die Exergieverluste dieser Maschinen relativ klein gegenüber dem Exergieverlust e_{v12} bei der Verbrennung.

Neben den eben genannten Exergieverlusten muß aber auch die Exergie e_3 des Turbinenabgases als verloren gelten. Das aus der Turbine abströmende Gas hat eine noch hohe Temperatur T_3 und damit eine hohe spezifische Exergie

$$e_3 = h_3 - h_u - T_u(s_3 - s_u) \ ,$$

die nicht zur Gewinnung von Nutzarbeit herangezogen wird, Abb. 7.24. Die Abgasexergie kann in Form von Heizwärme oder Prozeßwärme bei der sogenannten Kraft-Wärme-Kopplung genutzt werden, worauf wir in Abschnitt 9.2.4 zurückkommen. Eine sehr vorteilhafte Nutzung des Gasturbinenabgases ist in den kombinierten Gas-Dampf-Wärmekraftwerken möglich, wo das Abgas als Wärmequelle des nachgeschalteten Dampfkraftprozesses dient, vgl. Abschnitt 8.2.5.

7.3.3 Die genauere Berechnung des Gasturbinenprozesses

Die thermodynamisch genauere Berechnung des Gasturbinenprozesses muß die Verbrennung, den Druckabfall in der Brennkammer, die Eigenschaften des Verbrennungsgases, die Kühlung der Turbinenschaufeln mit Sekundärluft, sowie, nach Festlegung der Strömungsquerschnitte, die kinetischen Energien berücksichtigen. Wie in Abschnitt 7.3.2 soll die spezifische Nutzarbeit und der Wirkungsgrad einer in Abb. 7.25 a dargestellten stationären Anlage bestimmt werden. In Abb. 7.25 a sind Sekundärluftströme eingezeichnet, wie sie in einer realen Anlage zur Kühlung der Brennkammerwandung und der Schaufeln der 1. und 2. Turbinenstufen notwendig sind. Die Kühlluft für die Laufschaufeln trägt erst in den nachfolgenden Turbinenstufen zur Wellenleistung der Turbine bei, wie auch die Leckageluft, die durch die Labyrinthdichtungen der Laufräder hindurch strömt. Die Kühlung der Brennkammerwandung ist thermodynamisch nicht von Bedeutung, sie ist aber ein wichtiges Regulativ für

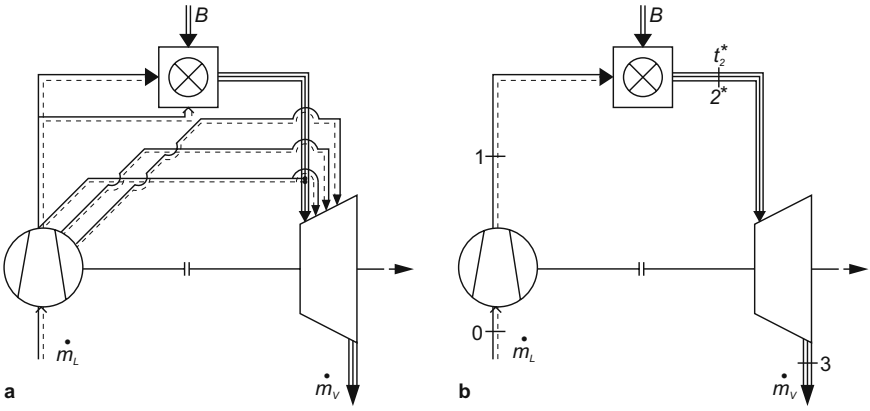


Abb. 7.25. a Schaltbild einer offenen Gasturbinenanlage **b** Schaltbild der Anlage für das Berechnungsmodell mit der fiktiven Tempertur t_2^*

die Emissionswerte der Anlage. Die Kühlluft wird dem Verdichter auf dem jeweils notwendigen Druckniveau entnommen, sie kann bis zu 20 % des angesaugten Luftmassenstroms ausmachen [7.15]. In Abb. 7.26 ist eine stationäre Gasturbine als Schnittbild dargestellt.

Die bei Schaufelkühlung erforderliche stufenweise Berechnung der Turbinenleistung mit jeweils unterschiedlichen Massenströmen und sich ändernder Zusammensetzung des expandierenden Gasgemisches ist sehr aufwendig; sie läßt sich erst dann ausführen, wenn Verteilung und Führung der Kühlluft und die konstruktive Gestaltung der Turbine bekannt sind. Deren Erörterung würde den Rahmen der thermodynamischen Untersuchung des Gasturbinenprozesses sprengen. Wir legen daher der Berechnung von Leistung und Wirkungsgrad einen erheblich vereinfachten Modellprozeß zugrunde, durch den der Einfluß der Schaufelkühlung in brauchbarer Näherung erfaßt wird, vgl. [7.15].

Diesem Modellprozeß, der auch in der ISO-Norm 2314 [7.16] verwendet wird, liegt die in Abb. 7.25 b dargestellte einfache Anlage zugrunde. Sie unterscheidet sich von der realen Anlage mit Schaufelkühlung durch die Annahme, daß die gesamte vom Verdichter angesaugte Luft mit dem Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{L}}$ ohne Entnahme verdichtet und in die Brennkammer gefördert wird. Dabei enthält der in die Brennkammer gelangende Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{L}}$ die Summe aller Kühlluft-Massenströme der realen Anlage; diese Summe ist die einzige

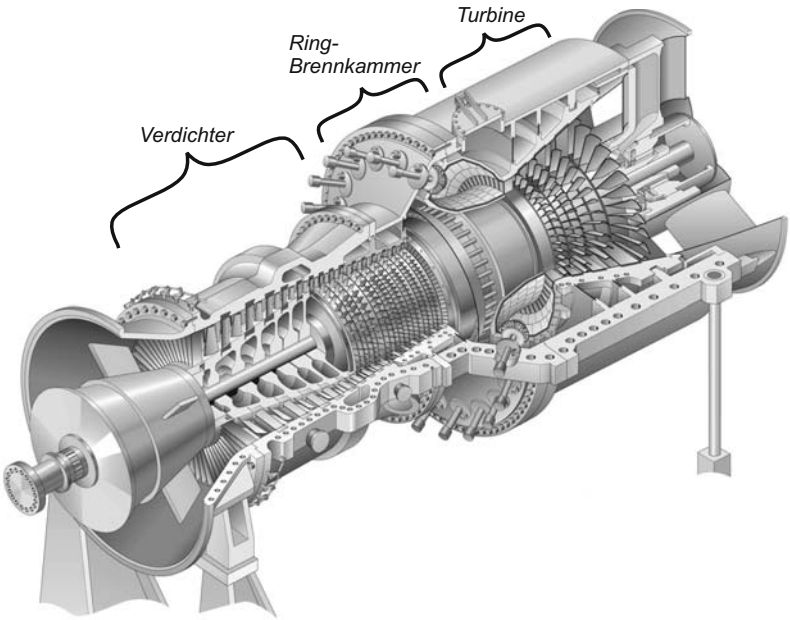


Abb. 7.26. Schnittbild einer stationären Gasturbine mit einer Wellenleistung von $|P| = 276\,\mathrm{MW}$ (SGT5-4000F der Fa. Siemens Power Generation)

Eigenschaft der Kühlluft, die im Modellprozeß berücksichtigt wird und für die Berechnung bekannt sein muß.

Im Vergleich zum realen Prozeß wird der Brennkammer beim Modellprozeß ein vergrößerter Luftmassenstrom $\dot{m}_\mathrm{L}$, aber der gleiche Brennstoffmassenstrom $\dot{m}_\mathrm{B}$ zugeführt. Deshalb vergrößert sich das Luftverhältnis

$$\lambda^* = \frac{\dot{m}_\mathrm{L}}{\dot{m}_\mathrm{B}\, l_\mathrm{min}} \tag{7.72}$$

gegenüber dem Luftverhältnis λ der realen Anlage, denn in $\dot{m}_\mathrm{L}$ ist ja der gesamte Massenstrom der Kühlluft enthalten. Daraus ergibt sich als charakteristische (und anschauliche) Größe des Modellprozesses eine Temperatur t_2^* des aus der Brennkammer abströmenden Verbrennungsgases, die niedriger ist als die Austrittstemperatur t_2 beim realen Prozeß.Wir bezeichnen im folgenden t_2^* als Referenztemperatur.

Man erhält die für den Modellprozeß charakteristische Temperatur t_2^* aus einer Leistungsbilanz der Brennkammer:

$$\dot{m}_\mathrm{L}\,[\,h_\mathrm{L}(t_1) - h_\mathrm{L}(t_0)\,] + \dot{m}_\mathrm{B}\,\eta_\mathrm{BK}\,H_\mathrm{u}(t_0) = \dot{m}_\mathrm{V}\,[\,h_\mathrm{V}(t_2^*) - h_\mathrm{V}(t_0)\,]\,. \tag{7.73}$$

Hierin ist $\eta_\mathrm{BK} \leqq 1$ der Brennkammerwirkungsgrad; mit ihm kann man den Wärmeverlust einer nicht adiabaten Brennkammer und den in Abschnitt 7.2.3 erwähnten Verlust durch unvollständige Verbrennung berücksichtigen. Wir teilen das Verbrennungsgas in das stöchiometrische Verbrennungsgas und die überschüssige Luft, vgl. Abschnitt 7.1.2 und Gl.(7.39a). Nach Division durch $\dot{m}_\mathrm{B}$ erhalten wir dann aus Gl.(7.73)

$$\begin{aligned}\lambda^*\, l_\mathrm{min}\,[\,h_\mathrm{L}(t_1) - h_\mathrm{L}(t_0)\,] + \eta_\mathrm{BK}\,H_\mathrm{u}(t_0) &= (1 + \lambda^*\, l_\mathrm{min})\,[\,h_\mathrm{V}(t_2^*) - h_\mathrm{V}(t_0)\,] \\ &= (1 + l_\mathrm{min})\,[\,h_\mathrm{V}^+(t_2^*) - h_\mathrm{V}^+(t_0)\,] + (\lambda^* - 1)\, l_\mathrm{min}\,[\,h_\mathrm{L}(t_2^*) - h_\mathrm{L}(t_0)\,]\,.\end{aligned} \tag{7.74}$$

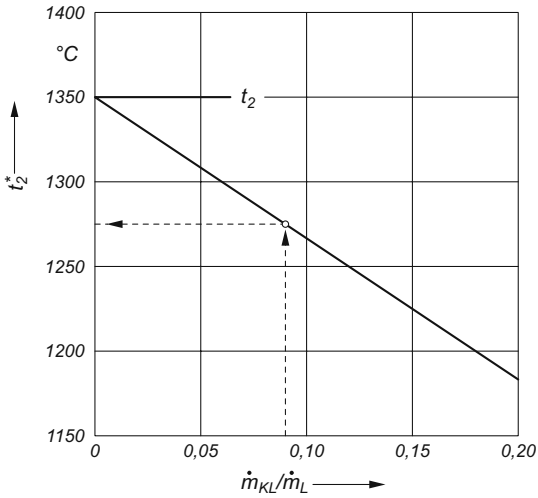


Abb. 7.27. Aus Gl.(7.74) berechnete Referenztemperatur t_2^* als Funktion des Anteils $(\dot{m}_\mathrm{KL}/\dot{m}_\mathrm{L})$ der Kühlluft am Luftmassenstrom $\dot{m}_\mathrm{L}$, der vom Verdichter angesaugt wird. Brennstoff: Erdgas H (Nordsee) nach Tabelle 7.5; $\eta_\mathrm{BK} = 1{,}0$; $t_0 = 15\,°\mathrm{C}$, $t_1 = 400\,°\mathrm{C}$.

Mit dieser Gleichung läßt sich t_2^* berechnen, denn es sind bekannt: λ^* nach Gl.(7.72) und alle Eigenschaften der Luft und des Brennstoffs, wozu auch die spezifische Enthalpie h_V^+ seines stöchiometrischen Verbrennungsgases gehört.

Abbildung 7.27 zeigt das Ergebnis einer Berechnung von t_2^* für den Brennstoff Erdgas H (Nordsee) mit $\eta_\mathrm{BK} = 1$. Ausgehend von der adiabaten Verbrennungstemperatur $t_\mathrm{ad} = t_2 = 1350\,^\circ\mathrm{C}$ eines Prozesses ohne Kühlluft, sinkt die nach Gl.(7.74) berechnete Austrittstemperatur t_2^* des Modellprozesses bei Erhöhung des Anteils $(\dot{m}_\mathrm{KL}/\dot{m}_\mathrm{L})$ des Kühlluft-Massenstroms $\dot{m}_\mathrm{KL}$ am Luftmassenstrom $\dot{m}_\mathrm{L}$, der vom Verdichter angesaugt wird. Nach Abb. 7.27 wird beispielsweise ein realer Prozeß mit der Temperatur $t_2 = 1350\,^\circ\mathrm{C}$ am Brennkammeraustritt, die durch den Kühlluft-Massenstrom $\dot{m}_\mathrm{KL} = 0,09 \cdot \dot{m}_\mathrm{L}$ ermöglicht wird, durch einen Modellprozeß mit der Referenztemperatur $t_2^* = 1275\,^\circ\mathrm{C}$ approximiert.

Für die adiabate Verdichtung $0 \to 1$ der Luft nehmen wir wie in Abschnitt 7.3.2 eine polytrope Zustandsänderung mit dem Exponenten $\nu_\mathrm{V} = 1/\eta_{\nu\mathrm{V}}$ an, vgl. Abschnitt 6.1.2 und 6.2.4. Damit erhält man die Verdichungsendtemperatur t_1 und die spezifische Verdichterarbeit

$$w_{\mathrm{t}01} = P_{01}/\dot{m}_\mathrm{L} = h_\mathrm{L}(t_1) - h_\mathrm{L}(t_0)\,.$$

Die adiabate Expansion $2^* \to 3$ des Verbrennungsgases wird durch eine Polytrope mit dem Exponenten $\nu_\mathrm{T} = \eta_{\nu\mathrm{T}}$ beschrieben; man erhält t_3 aus der Polytropengleichung und die spezifische Turbinenarbeit

$$-w_{\mathrm{t}2^*3} = -P_{2^*3}/\dot{m}_\mathrm{V} = h_\mathrm{V}(t_2^*) - h_\mathrm{V}(t_3)\,.$$

Dabei kann man die Strömungsbeeinflussung durch die Schaufelkühlung dadurch berücksichtigen, daß man für $\eta_{\nu\mathrm{T}}$ einen kleineren Wirkungsgrad wählt als bei vergleichbaren Turbinen ohne Kühlung. Mit dem mechanischen Wirkungsgrad η_m nach Gl.(7.70) ergeben sich die spezifische Nutzarbeit

$$-w_\mathrm{t} = -P/\dot{m}_\mathrm{L} = \eta_\mathrm{m}\,(1 + \dot{m}_\mathrm{B}/\dot{m}_\mathrm{L})\,(-w_{\mathrm{t}2^*3}) - w_{\mathrm{t}01}$$

und der Gesamtwirkungsgrad

$$\eta := \frac{-P}{\dot{m}_\mathrm{B}\,H_\mathrm{u}(t_0)} = \frac{1}{H_\mathrm{u}(t_0)}\;\left[\,\eta_\mathrm{m}\,(1 + \lambda^*\,l_\mathrm{min})\,(-w_{\mathrm{t}2^*3}) - \lambda^*\,l_\mathrm{min}\,w_{\mathrm{t}01}\,\right]$$

des Modellprozesses als Näherungen für die entsprechenden Größen des Prozesses mit Schaufelkühlung.

Um die mit der einfachen Gasturbinenanlage erreichbaren Wirkungsgrade und einen Vergleich mit dem Luftprozeß von Abschnitt 7.3.2 zu erhalten, haben wir die Berechnungsgleichungen des Modellprozesses ausgewertet. Hierbei haben wir jedoch die für den Modellprozeß charakteristische Temperatur t_2^* am Brennkammeraustritt vorgegeben und mit Gl.(7.74) das zu t_2^* gehörige Lufverhältnis λ^* des Modellprozesses berechnet. Im Beispiel 7.8 ist dieser Rechengang ausführlich dargestellt. Wie in Abschnitt 7.3.2 wurde dann das Verdichterdruckverhältnis $\pi = p_1/p_0$ variiert, um den Prozeß mit der größten Nutzarbeit $(-w_\mathrm{t}^\mathrm{max})$ und (bei einem höheren Druckverhältnis) den Prozeß mit dem maximalen Wirkungsgrad η_max zu finden.

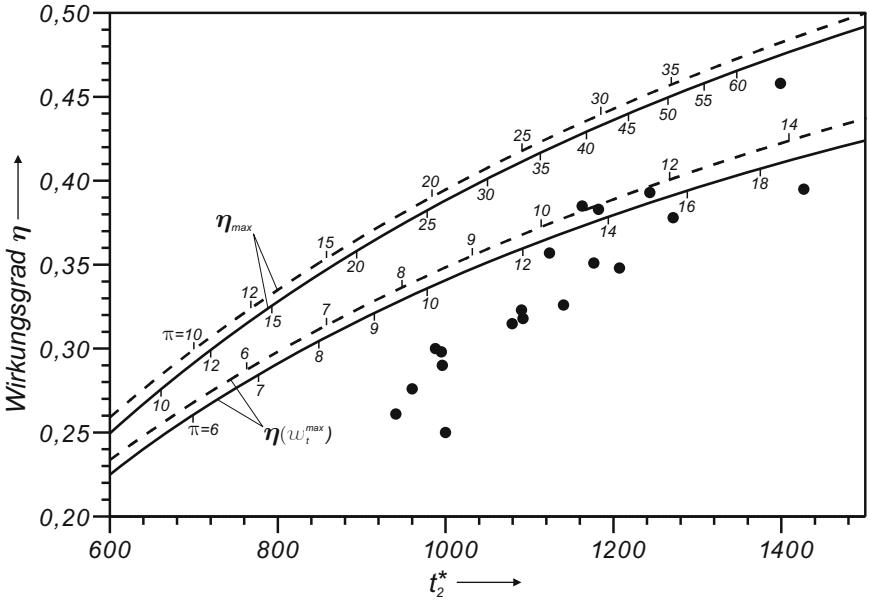


Abb. 7.28. Maximaler Wirkungsgrad $\eta_{\max}$ und Wirkungsgrad $\eta(w_{\mathrm{t}}^{\max})$ bei maximaler spezifischer Nutzarbeit als Funktion der Referenztemperatur t_2^*. $\pi = p_1/p_0$ Verdichterdruckverhältnis. Durchgezogene Linien: Prozeß mit Verbrennung von Erdgas H; gestrichelte Linien: Luftprozeß mit konstantem c_{p}^0. Weitere Daten im Text. Die schwarzen Punkte markieren den Wirkungsgrad realer stationärer Gasturbinenanlagen, die beispielhaft aus der in [7.15] veröffentlichten Übersicht entnommen wurden.

Als Ergebnis zeigt Abb. 7.28 den maximal erreichbaren Wirkungsgrad $\eta_{\max}$ und den Wirkungsgrad $\eta(w_{\mathrm{t}}^{\max})$, den die einfache Gasturbinenanlage beim Druckverhältnis mit der maximalen spezifischen Nutzarbeit erreicht, als Funktionen der Referenztemperatur t_2^*. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven des Luftprozesses gestrichelt eingetragen. Für beide Modellrechnungen gelten die Daten $t_0 = 15\,°\mathrm{C}$, $p_0 = 0,0996\,\mathrm{MPa}$, $p_2 = 0,98\,p_1$, $p_3 = 0,101\,\mathrm{MPa}$, $\eta_{\nu\mathrm{T}} = 0{,}89$; $\eta_{\nu\mathrm{V}} = 0{,}90$; $\eta_{\mathrm{m}} = 0{,}985$, $\eta_{\mathrm{BK}} = 1{,}00$. Als Brennstoff wurde Erdgas H nach Tabelle 7.5 gewählt. Wie Abb. 7.28 zeigt, liegen die Wirkungsgrade der genaueren Modellrechnung niedriger als die mit dem einfachen Luftprozeß berechneten Werte. Auch treten die Maxima von $(-w_{\mathrm{t}})$ und η bei höheren Druckverhältnissen auf als beim Luftprozeß.

Die einfache Gasturbinenanlage erreicht im Industrie- oder Kraftwerkseinsatz Wirkungsgrade zwischen 36% und fast 40% mit einem Verdichterdruckverhältnis von 15 bis 25 bei Referenztemperaturen t_2^* zwischen 1100 °C und 1400 °C. Die Nutzleistungen erreichen 150 bis 300 MW. Ein wichtiges Einsatzgebiet ist dabei das kombinierte Gas-Dampf-Kraftwerk, in dem die

große Exergie des zwischen 560 °C und 620 °C heißen Turbinenabgases im nachgeschalteten Dampfkraftprozeß genutzt wird, vgl. Abschnitt 8.2.5.

Beispiel 7.8. In einer Gasturbinenanlage wird Erdgas H mit den in Tabelle 7.5 aufgeführten Eigenschaften verbrannt. Der adiabate Verdichter saugt Luft mit $t_0 = 20{,}0\,°\mathrm{C}$ bei $p_0 = 0{,}0996\,\mathrm{MPa}$ an und verdichtete sie auf $p_1 = 1{,}605\,\mathrm{MPa}$. Der Brennstoff wird mit $t_\mathrm{B} = 20{,}0\,°\mathrm{C}$ zugeführt. Die Turbineneintrittstemperatur des Modellprozesses ist die Referenztemperatur $t_2^* = 1300\,°\mathrm{C}$, der Druck $p_2 = 1{,}573\,\mathrm{MPa}$. Die Expansion endet beim Druck $p_3 = 0{,}1010\,\mathrm{MPa}$. Die polytropen Wirkungsgrade sind $\eta_{\nu\mathrm{V}} = 0{,}90$ und, unter Berücksichtigung der Strömungsbeeinflussung der Schaufelkühlung in der Turbine, $\eta_{\nu\mathrm{T}} = 0{,}89$; der mechanische Wirkungsgrad nach Gl.(7.70) ist $\eta_\mathrm{m} = 0{,}985$. Man berechne die Austrittstemperatur t_3 des Abgases, den Wirkungsgrad η der Anlage und die Leistungen von Turbine und Verdichter für eine Nettoleistung $|P| = 250\,\mathrm{MW}$. Wie groß sind die Norm-Volumenströme der angesaugten Luft und des Erdgases?

Der Luftverdichter wurde bereits in Beispiel 6.2 berechnet; seine technische Arbeit ist $w_{\mathrm{t}01} = 414{,}7\,\mathrm{kJ/kg}$. Die Brennkammer hatten wir in Beispiel 7.7 behandelt und das zur Einhaltung der vorgegebenen Turbineneintrittstemperatur notwendige Luftverhältnis $\lambda = \lambda^* = 2{,}5702$ gefunden. Im folgenden berechnen wir die adiabate Expansion des Verbrennungsgases in der Turbine, wobei wir zunächst die Bestimmung seiner thermodynamischen Eigenschaften behandeln.

Das Verbrennungsgas ist ein ideales Gasgemisch aus den beiden Komponenten stöchiometrisches Verbrennungsgas und überschüssige Luft. Ihre Massenanteile ergeben sich mit $l_\mathrm{min} = 15{,}900$ nach Tabelle 7.5 zu

$$\xi_\mathrm{V}^+ = \frac{1 + l_\mathrm{min}}{1 + \lambda l_\mathrm{min}} = 0{,}4037 \quad \text{und} \quad \xi_\mathrm{L} = 1 - \xi_\mathrm{V}^+ = 0{,}5963\ .$$

Die Gaskonstante des Verbrennungsgases ist

$$R_\mathrm{V} = \xi_\mathrm{V}^+ R_\mathrm{V}^+ + \xi_\mathrm{L} R_\mathrm{L} = 0{,}29142\,\mathrm{kJ/kg\,K}\ .$$

Seine mittlere spezifische Wärmekapazität erhalten wir aus

$$\bar{c}_\mathrm{pV}^0(t) = \xi_\mathrm{V}^+ \bar{c}_\mathrm{pV}^{0+}(t) + \xi_\mathrm{L} \bar{c}_\mathrm{L}^0(t)\ ,$$

wobei die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten der beiden Komponenten Tabelle 10.9 bzw. 10.10 zu entnehmen sind. Die spezifische Entropie beim Standarddruck ergibt sich aus

$$s_\mathrm{V}^0(t) = \xi_\mathrm{V}^+ s_\mathrm{V}^{0+}(t) + \xi_\mathrm{L} s_\mathrm{L}^0(t) + \Delta^\mathrm{M} s_\mathrm{V}$$

unter Benutzung der Tabelle 10.11. Die Mischungsentropie lassen wir im folgenden fort, weil nur Entropiedifferenzen auftreten.

Die gesuchte Austrittstemperatur t_3 erhalten wir aus der Polytropengleichung

$$s_\mathrm{V}^0(t_3) = s_\mathrm{V}^0(t_2^*) + \eta_{\nu\mathrm{T}} R_\mathrm{V} \ln(p_3/p_2)\ ,$$

die mit $s_\mathrm{V}^0(t_2^*) = 8{,}8907\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ den Wert $s_\mathrm{V}^0(t_3) = 8{,}1786\,\mathrm{kJ/kg\,K}$ liefert. Durch Interpolation folgt daraus $t_3 = 613{,}4\,°\mathrm{C}$. Das aus der Turbine strömende Verbrennungsgas hat eine relativ hohe Temperatur und damit eine noch hohe Exergie. Man

nutzt es als Wärmequelle eines nachgeschalteten Dampfkraftprozesses, worauf wir in Abschnitt 8.2.5 zurückkommen werden.

Die technische Arbeit der adiabaten Gasturbine ist

$$w_{\mathrm{t}23} = h_{\mathrm{VG}}(t_3) - h_{\mathrm{VG}}(t_2^*) = \bar{c}_{\mathrm{pV}}^0(t_3) \cdot t_3 - \bar{c}_{\mathrm{pV}}^0(t_2^*) \cdot t_2^* = -856{,}5\,\mathrm{kJ/kg}\ ,$$

Für die Nutzarbeit w_{t} der Gasturbinenanlage erhalten wir dann mit Gl.(7.72) $(-w_{\mathrm{t}}) = -P/\dot{m}_{\mathrm{L}} = 449{,}6\,\mathrm{kJ/kg}$. Daraus ergibt sich der Wirkungsgrad

$$\eta = -P/(\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}) = \lambda\, l_{\mathrm{min}}(-w_{\mathrm{t}})/H_{\mathrm{u}} = 0{,}397\ .$$

Aus der Forderung $(-P) = 250\,\mathrm{MW}$ erhalten wir den Massenstrom der Luft zu $\dot{m}_{\mathrm{L}} = P/w_{\mathrm{t}} = 556{,}05\,\mathrm{kg/s}$. Daraus ergibt sich der Massenstrom des Erdgases zu $\dot{m}_{\mathrm{B}} = \dot{m}_{\mathrm{L}}/(\lambda l_{\mathrm{min}}) = 13{,}61\,\mathrm{kg/s}$. Die Leistungen des Luftverdichters und der Gasturbine sind dann

$$P_{01} = \dot{m}_{\mathrm{L}} w_{\mathrm{t}01} = 230{,}6\,\mathrm{MW} \quad \text{und} \quad -P_{23} = (\dot{m}_{\mathrm{L}} + \dot{m}_{\mathrm{B}})(-w_{\mathrm{t}23}) = 487{,}9\,\mathrm{MW}\ .$$

Die gesamte installierte Maschinenleistung ist damit das 2,87-fache der abgegebenen Nutzleistung, was für stationäre Gasturbinenanlagen typisch ist.

Aus den Massenströmen erhält man die gesuchten Volumenströme im Normzustand mit Hilfe der Beziehung $\dot{V}_{\mathrm{n}} = \dot{m} V_0/M$, wobei M die molare Masse und $V_0 = 22{,}414\,\mathrm{m^3/kmol}$ das molare Volumen eines idealen Gasgemisches im Normzustand bedeuten, vgl. Abschnitt 10.1.3. Mit $M_{\mathrm{L}} = 28{,}9653\,\mathrm{kg/kmol}$ nach Beispiel 5.4 ergibt sich für die Luft $\dot{V}_{\mathrm{L,n}} = 430{,}3\,\mathrm{m^3/s}$. Mit der in Tabelle 7.5 angegebenen Zusammensetzung des Erdgases berechnen wir seine molare Masse zu $M_{\mathrm{B}} = 19{,}357\,\mathrm{kg/kmol}$ und erhalten den Norm-Volumenstrom $\dot{V}_{\mathrm{B,n}} = 15{,}76\,\mathrm{m^3/s}$.

7.3.4 Die Gasturbine als Flugzeugantrieb

Der Flugzeugantrieb ist ein wichtiges Einsatzgebiet der Gasturbine, vgl. die einführende Darstellung [7.17] sowie die Bücher [7.18] bis [7.20]. Bei hohen Fluggeschwindigkeiten, etwa für Mach-Zahlen $Ma > 0{,}75$, nimmt der Wirkungsgrad des Propellerantriebs rasch ab, so daß er durch den Strahlantrieb ersetzt wurde. Im Turbinen-Luftstrahl-Triebwerk (TL-Triebwerk) wird die bei der Verbrennung frei werdende Energie nicht nur in Wellenarbeit der Gasturbine umgewandelt, sondern überwiegend in kinetische Energie des Verbrennungsgases. Es strömt als Strahl hoher Geschwindigkeit aus einer Düse, die hinter der Turbine angeordnet ist. Die Turbinenarbeit dient nur zum Antrieb des Verdichters. Der Vortrieb des Flugzeugs kommt dadurch zustande, daß der Impulsstrom $(\dot{m}_{\mathrm{L}} + \dot{m}_{\mathrm{B}})c_{\mathrm{a}}$ des austretenden Strahls größer ist als der Impulsstrom $\dot{m}_{\mathrm{L}} c_{\mathrm{e}}$ der eintretenden Luft; dabei sind c_{a} die Austrittsgeschwindigkeit des Strahls und c_{e} die Eintrittsgeschwindigkeit der Luft, jeweils relativ zum Triebwerk gerechnet.

Zur Berechnung der Vortriebsleistung legen wir um das Triebwerk den in Abb. 7.29 eingezeichneten Kontrollraum und nehmen den Standpunkt eines mit der Fluggeschwindigkeit c_0 auf dem Kontrollraum mitfliegenden Beobachters ein. Die obere Kontrollraumgrenze schneidet die Befestigung des

Triebwerks am Flugzeug. Hier wirkt der *Schub* F_S als äußere Kraft, die das weggeschnittene Flugzeug auf das Triebwerk (den Kontrollraum) ausübt. Wir nehmen nun an, daß die Resultierende der an den Ein- und Austrittsquerschnitten wirkenden Druckkräfte vernachlässigbar klein ist. Damit ist der Schub F_S die einzige äußere Kraft, die am Kontrollraum angreift. Nach dem Impulssatz erhalten wir den Schub als Differenz zwischen dem austretenden und dem eintretenden Impulsstrom,

$$F_S = (\dot{m}_L + \dot{m}_B)c_a - \dot{m}_L c_e = (\dot{m}_L + \dot{m}_B)c_a - \dot{m}_L c_0 \ ,$$

wobei die Eintrittsgeschwindigkeit c_e der Luft mit der Fluggeschwindigkeit c_0 im Betrag übereinstimmt.

Wir betrachten nun das Triebwerk von einem ruhenden Beobachter aus. Der in Abb. 7.30 dargestellte Kontrollraum bewegt sich mit der Fluggeschwindigkeit c_0 von rechts nach links. Da sich der Angriffspunkt der Schubkraft mit der Fluggeschwindigkeit bewegt, wird nach Abschnitt 2.2.1 die mechanische Leistung

$$P_V = -F_S\, c_0 = -\left[(\dot{m}_L + \dot{m}_B)\, c_a\, c_0 - \dot{m}_L\, c_0^2\right]$$

vom Triebwerk abgegeben. Dies ist die gesuchte *Vortriebsleistung* des Strahltriebwerks. Um sie zu erzeugen, wird dem Triebwerk Brennstoff mit dem Massenstrom $\dot{m}_B$ zugeführt und verbrannt. Die Brennstoffleistung $\dot{m}_B H_u$ ist die aufgewendete Leistung, mit der der *Gesamtwirkungsgrad*

$$\begin{aligned}\eta := \frac{-P_V}{\dot{m}_B H_u} &= \frac{c_0^2}{H_u}\left[\left(1 + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_B}\right)\frac{c_a}{c_0} - \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_B}\right] \\ &= \frac{c_0^2}{H_u}\left[(1 + \lambda\, l_{\min})\frac{c_a}{c_0} - \lambda\, l_{\min}\right]\end{aligned}$$

des Strahltriebwerks definiert wird. Er wächst mit zunehmender Fluggeschwindigkeit und hängt vom Geschwindigkeitsverhältnis $c_a/c_e = c_a/c_0$ ab.

Der austretende Strahl hat eine höhere Temperatur t_a und eine höhere Geschwindigkeit als die ruhende Luft. Somit treten ein Abgasverlust und ein Verlust an

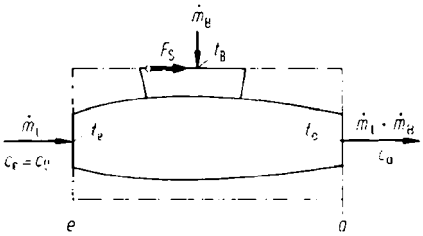


Abb. 7.29. Strahltriebwerk mit Kontrollraum, der relativ zum (mitfliegenden) Beobachter ruht

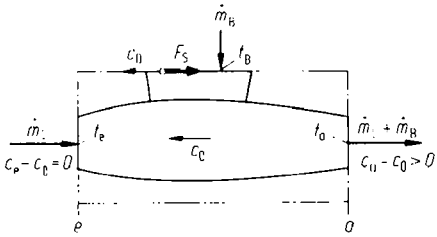


Abb. 7.30. Strahltriebwerk im Flug mit der Geschwindigkeit c_0. Die Luft ruht

kinetischer Energie auf. Die abgegebene Vortriebsleistung $|P_\mathrm{V}|$ ist erheblich kleiner als die zugeführte Brennstoffleistung $\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}$. Um die Verlustleistungen zu bestimmen, wenden wir den 1. Hauptsatz auf den bewegten Kontrollraum von Abb. 7.30 an:

$$\dot{Q} + P_\mathrm{V} = (\dot{m}_\mathrm{L} + \dot{m}_\mathrm{B}) \left[h_\mathrm{V}(t_\mathrm{a}) + \frac{1}{2}(c_\mathrm{a} - c_0)^2 \right] - \dot{m}_\mathrm{B}\, h_\mathrm{B}(t_\mathrm{B}) - \dot{m}_\mathrm{L}\, h_\mathrm{L}(t_\mathrm{e}) \ .$$

Nach der Definition des Heizwerts gilt

$$\dot{m}_\mathrm{B}\, H_\mathrm{u}(t_0) = \dot{m}_\mathrm{B}\, h_\mathrm{B}(t_0) + \dot{m}_\mathrm{L}\, h_\mathrm{L}(t_0) - (\dot{m}_\mathrm{L} + \dot{m}_\mathrm{B}) h_\mathrm{V}(t_0) \ .$$

Wir wählen wie bisher $t_\mathrm{B} = t_0$ und erhalten aus den beiden Gleichungen mit $\dot{Q} = 0$

$$\begin{aligned} \dot{m}_\mathrm{B}\, H_\mathrm{u}(t_0) = &- P_\mathrm{V} + \frac{1}{2}(\dot{m}_\mathrm{L} + \dot{m}_\mathrm{B})(c_\mathrm{a} - c_0)^2 \\ &+ (\dot{m}_\mathrm{L} + \dot{m}_\mathrm{B}) \left[h_\mathrm{V}(t_\mathrm{a}) - h_\mathrm{V}(t_0) \right] + \dot{m}_\mathrm{L} \left[h_\mathrm{L}(t_0) - h_\mathrm{L}(t_\mathrm{e}) \right] \ . \end{aligned}$$

Diese Leistungsbilanz sagt aus: Die zugeführte Brennstoffleistung liefert die gewünschte Vortriebsleistung $(-P_\mathrm{V})$, die *Strahlverlustleistung*

$$P_\mathrm{Stv} := \frac{1}{2}(\dot{m}_\mathrm{B} + \dot{m}_\mathrm{L})(c_\mathrm{a} - c_0)^2 \ ,$$

die hinter dem Triebwerk vollständig dissipiert wird, und die *Abgasverlustleistung*

$$\dot{m}_\mathrm{B}\, q^\mathrm{u}_\mathrm{Av}(t_\mathrm{a}, \lambda) = (\dot{m}_\mathrm{L} + \dot{m}_\mathrm{B}) \left[h_\mathrm{V}(t_\mathrm{a}) - h_\mathrm{V}(t_0) \right] \ .$$

Die Brennstoffleistung muß außerdem die relativ kleine Leistung zur Erwärmung des eintretenden Luftstroms von t_e auf t_0 erbringen, weil die Luft in größeren Höhen eine niedrige Temperatur $t_\mathrm{e} < t_0 = t_\mathrm{B}$ hat.

Die Summe aus der abgegebenen Vortriebsleistung $(-P_\mathrm{V})$ und der Strahlverlustleistung P_Stv ergibt die *innere kinetische Leistung*

$$P_\mathrm{i} := -P_\mathrm{V} + P_\mathrm{Stv} = (\dot{m}_\mathrm{L} + \dot{m}_\mathrm{B}) \left(c_\mathrm{a}^2/2 \right) - \dot{m}_\mathrm{L} \left(c_0^2/2 \right) \ .$$

Diese auf die Zeit bezogene Erhöhung der kinetischen Energie des austretenden Abgasstrahls gegenüber der einströmenden Luft wird durch die Prozesse innerhalb des Triebwerks bewirkt. Man teilt daher den Gesamtwirkungsgrad η in zwei Faktoren η_i und η_V. Der *innere Wirkungsgrad*

$$\eta_\mathrm{i} := \frac{P_\mathrm{i}}{\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} = \frac{c_0^2}{2\, H_\mathrm{u}} \left[(1 + \lambda\, l_\mathrm{min})(c_\mathrm{a}/c_0)^2 - \lambda\, l_\mathrm{min} \right]$$

bewertet die Umwandlung der Brennstoffenergie in kinetische Energie. Er erfaßt die Abgasverlustleistung $\dot{m}_\mathrm{B}\, q^\mathrm{u}_\mathrm{Av}$ und die Leistung zur Erwärmung der einströmenden Luft. Der *Vortriebswirkungsgrad*

$$\eta_\mathrm{V} := \frac{|P_\mathrm{V}|}{P_\mathrm{i}} = 1 - \frac{P_\mathrm{Stv}}{P_\mathrm{i}} = 2\, \frac{(1 + \dot{m}_\mathrm{B}/\dot{m}_\mathrm{L})(c_\mathrm{a}/c_0) - 1}{(1 + \dot{m}_\mathrm{B}/\dot{m}_\mathrm{L})(c_\mathrm{a}/c_0)^2 - 1}$$

erfaßt die Strahlverlustleistung P_Stv. Er hängt vom Geschwindigkeitsverhältnis c_a/c_0 ab und nimmt für $\dot{m}_\mathrm{B}/\dot{m}_\mathrm{L} \to 0$ die einfache Gestalt

$$\eta_\mathrm{V} = \frac{2}{1 + c_\mathrm{a}/c_0}$$

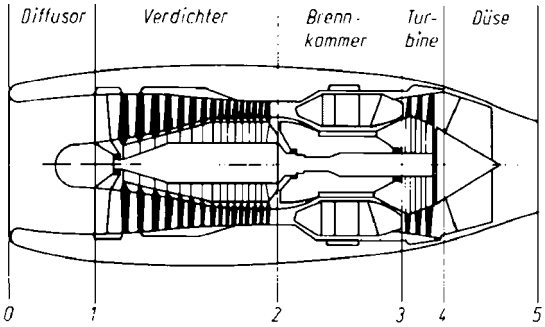


Abb. 7.31. Turbinen-Luftstrahl-Triebwerk (TL-Triebwerk), schematisch

an. Der Vortriebswirkungsgrad wird umso größer, je weniger sich c_a und c_0 unterscheiden. Dann sind jedoch Schub und Vortriebsleistung klein, die mit $c_a \to c_0$ (und mit $\dot{m}_B/\dot{m}_L \to 0$) zu null werden. In der Regel führt der kleine Vortriebswirkungsgrad dazu, daß sich trotz hoher innerer Wirkungsgrade, die größer als die Wirkungsgrade stationärer Gasturbinenanlagen sind, nur relativ bescheidene Gesamtwirkungsgrade ergeben.

Um den im Triebwerk ablaufenden Prozeß zu erläutern, betrachten wir das in Abb. 7.31 schematisch dargestellte TL-Triebwerk. Es besteht aus dem Einlaufdiffusor, in dem die Luft unter Druckanstieg verzögert wird, dem Verdichter, der Brennkammer, der Turbine und der Schubdüse zur Beschleunigung des austretenden Verbrennungsgases. Wie schon erwähnt, dient die Turbine nur zum Antrieb des Verdichters und weiterer Hilfsaggregate; sie liefert ein heißes Gas unter höherem Druck, weswegen die eigentliche Gasturbinenanlage (Verdichter, Brennkammer, Gasturbine) auch als Gaserzeuger bezeichnet wird. Für die Prozeßberechnung des Gaserzeugers können wir auf die in den Abschnitten 7.3.2 und 7.3.3 behandelten Methoden und Ergebnisse zurückgreifen. Die im Einlaufdiffusor und in der Schubdüse ablaufenden Strömungsprozesse lassen sich nach Abschnitt 6.2.2 berechnen. Obwohl in der Düse Überschallgeschwindigkeiten erreicht werden können, verzichtet man bei den Triebwerken der Verkehrsluftfahrt darauf, die Düse zu erweitern. Die dadurch verursachte Schubverringerung beträgt nur wenige Prozent, vgl. [7.19].

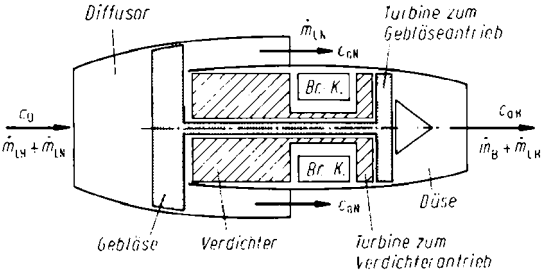


Abb. 7.32. Zweistromtriebwerk (ZTL-Triebwerk), schematisch

Mit wachsender Austrittsgeschwindigkeit c_a nehmen die Strahlverlustleistung P_{Stv} zu und der Vortriebswirkungsgrad η_V ab. Dieser Wirkungsgradverschlechterung begegnet man durch das Zweistromtriebwerk (ZTL-Triebwerk), das besonders für Fluggeschwindigkeiten wenig unterhalb der Schallgeschwindigkeit eingesetzt wird. Beim ZTL-Triebwerk treibt die Turbine zusätzlich einen zweiten, meist einstufigen Verdichter (Gebläse) an, der einen kalten Luftstrom mit einem kleinen Druckverhältnis verdichtet, Abb. 7.32. Dieser Nebenstrom expandiert in einer ringförmigen Schubdüse auf eine mäßige Geschwindigkeit. Da aber sein Massenstrom verhältnismäßig groß ist, vergrößert sich der Schub, und der Vortriebswirkungsgrad verbessert sich, [7.19]. Zweistromtriebwerke werden für große Verkehrsflugzeuge bevorzugt eingesetzt.

7.3.5 Verbrennungsmotoren

Die am weitesten verbreitete Verbrennungskraftmaschine ist der Verbrennungsmotor, eine Kolbenmaschine. Die Entstehungsgeschichte des Verbrennungsmotors hat F. Sass [7.21] eingehend und ausführlich geschildert. Man unterscheidet Ottomotoren[2] und Dieselmotoren[3] sowie Viertakt- und Zweitaktmotoren, vgl. [7.22]. *Ottomotoren* saugen ein (gasförmiges) Brennstoff-Luft-Gemisch an und verdichten es; die Verbrennung wird durch eine zeitlich gesteuerte Fremdzündung eingeleitet. Das Luftverhältnis liegt bei $\lambda \approx 1$. Die größte Leistung erhält man bei Luftmangel ($\lambda \approx 0{,}9$), der höchste Wirkungsgrad ergibt sich bei $\lambda \approx 1{,}1$. Der zur Emissionskontrolle eingesetzte Abgas-Katalysator erfordert jedoch einen Betrieb bei $\lambda = 1$, was durch die Lambda-Sonde im Abgasstrang gemessen und über die Kraftstoffeinspritzung geregelt wird. Im *Dieselmotor* entzündet sich der eingespritzte (flüssige) Brennstoff von selbst in der verdichteten Luft, die eine zur Einleitung der Zündung hinreichend hohe Temperatur erreicht hat. Dieselmotoren arbeiten stets mit Luftüberschuß; in der Regel liegt λ zwischen 1,2 und 1,8. Verbrennungsmotoren liefern typischerweise relativ kleine Leistungen zwischen 0,3 kW und

[2] Nicolaus August Otto (1832–1891) war zuerst Kaufmann. Seit 1861 experimentierte er mit den damals bekannten Zweitaktmotoren nach J. Lenoir. Er gab den Kaufmannsberuf auf und gründete 1864 mit Eugen Langen (1833–1895) in Deutz bei Köln eine Fabrik zum Bau atmosphärischer Gasmotoren. 1876 erfand N.A. Otto den Viertaktmotor, der seitdem in Deutz gebaut wurde. Ein unglücklicher Patentstreit überschattete die letzten Lebensjahre Ottos.

[3] Rudolf Diesel (1858–1913) studierte an der Technischen Hochschule München. Die Thermodynamikvorlesung von Carl Linde regt ihn an, den Carnot-Prozeß (vgl. hierzu Abschnitt 8.1.4) in einem Verbrennungsmotor zu verwirklichen. 1892 glaubt er, ein geeignetes Verfahren gefunden zu haben und erhielt darauf ein Patent. Weder Diesel noch das Patentamt erkannten, daß die isotherme Verbrennung nach dem Carnot-Prozeß in einem Motor nicht zu verwirklichen war. Nach erheblichen Schwierigkeiten wurde mit Hilfe der Maschinenfabrik Augsburg–Nürnberg (MAN) 1897 der erste Dieselmotor gebaut, der nach einem von dem ersten Patent völlig abweichenden Prozeß arbeitete.

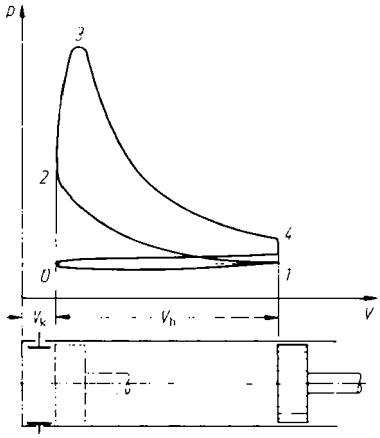


Abb. 7.33. Indikatordiagramm eines Viertaktmotors

einigen MW, wobei Dieselmotoren auch für größere Leistungen (bis 40 MW) gebaut werden.

Bei *Viertaktmotoren* besteht das sich periodisch wiederholende Arbeitsspiel aus vier aufeinanderfolgenden Hüben des Kolbens, entsprechend zwei Umdrehungen der Kurbelwelle. Das Arbeitsspiel des *Zweitaktmotors* umfaßt dagegen nur zwei Kolbenhübe, es läuft bei einer Umdrehung der Kurbelwelle ab. In Abb. 7.32 ist der Druckverlauf über dem Kolbenweg bzw. über dem dazu proportionalen Zylindervolumen für einen Viertaktmotor schematisch dargestellt. Dieses Indikatordiagramm erhält man durch Messung des Drucks an einer geeigneten Stelle des Verbrennungsraums. Man interpretiert es unter der Annahme, daß der Druck zu jedem Zeitpunkt im ganzen Volumen (nahezu) denselben Wert hat. Im 1. Takt ($0 \to 1$) wird das brennbare Gemisch (beim Dieselmotor nur Luft) angesaugt; im 2. Takt ($1 \to 2$) wird das Gemisch bzw. die Luft verdichtet. Die Verbrennung ($2 \to 3$) und die Expansion ($3 \to 4$) gehören zum 3. Takt, während beim 4. Takt das Verbrennungsgas bei geöffnetem Auslaßventil ausgeschoben wird ($4 \to 0$). Diese vier Takte wiederholen sich periodisch. Eine Abb. 7.33 entsprechende Darstellung für Zweitaktmotoren findet man in der Literatur, z.B. [7.23].

Vernachlässigt man die periodischen Schwankungen der Zustandsgrößen an den Grenzen eines um den ganzen Motor gelegten Kontrollraums, so gilt die in Abschnitt 7.3.1 hergeleitete Leistungsbilanzgleichung

$$-P_{\text{eff}} = \dot{m}_{\text{B}} H_{\text{u}} - \dot{m}_{\text{B}}\, q_{\text{Av}} - |\dot{Q}|$$

für die effektive, an der Kurbelwelle verfügbare Leistung des Motors. Sie ist um den Abgasverlust und den Abwärmestrom $\dot{Q}$, der mit Kühlwasser oder Luft abgeführt wird, kleiner als die zugeführte Brennstoffleistung. Das Verhältnis

$$\eta_{\text{eff}} := -P_{\text{eff}}/\dot{m}_{\text{B}} H_{\text{u}}$$

wird effektiver Wirkungsgrad genannt. Verbrennungsmotoren haben hohe Abgastemperaturen (Ottomotoren $t_A = 750$ bis $950\,°C$, Dieselmotoren $t_A = 600$ bis $800\,°C$, jeweils unmittelbar hinter dem Auslaßventil). Der Abgasverlust ist daher erheblich und liegt bei etwa einem Drittel der Brennstoffleistung.

Die effektive Leistung ergibt sich als Differenz aus der inneren oder indizierten Leistung P_i und der Reibungsleistung P_r:

$$|P_{eff}| = |P_i| - |P_r| \; .$$

Dabei ist P_i die Leistung, die von der Zylinderfüllung über den Gasdruck an den bewegten Kolben übertragen wird. Die Reibungsleistung wird bei der Überwindung der mechanischen Reibung, insbesondere zwischen Kolben und Zylinder, vollständig dissipiert. Der die Reibung erfassende mechanische Wirkungsgrad

$$\eta_m := \frac{|P_{eff}|}{|P_i|} = 1 - \frac{|P_r|}{|P_i|}$$

hat Werte zwischen 0,7 und 0,9. Der effektive Wirkungsgrad

$$\eta_{eff} = \eta_m \, \eta_i$$

erscheint als Produkt zweier Faktoren, des mechanischen Wirkungsgrades und des inneren oder indizierten Wirkungsgrades

$$\eta_i = |P_i| / \dot{m}_B H_u \; .$$

Dieser bewertet die im Zylinder stattfindende irreversible Umwandlung der Brennstoffleistung in die indizierte, an die Kolbenfläche übergehende Leistung P_i.

Die innere Leistung P_i ist der Volumenänderungsarbeit W_i^V eines Arbeitsspiels proportional. Mit n_d als Drehzahl gilt

$$P_i = (n_d / a_T) W_i^V \; ,$$

wobei a_T die Zahl der Arbeitstakte, bezogen auf die Zahl der Umdrehungen der Kurbelwelle bedeutet ($a_T = 1$ für Zweitakt- und $a_T = 2$ für Viertaktmotoren). Nach Abschnitt 2.2.2 erhält man

$$W_i^V = -\oint p \, dV = -p_i V_h \; ,$$

wenn sich die Zylinderfüllung stets wie eine Phase verhält. Die von den Linien des Indikatordiagramms eingeschlossene Fläche entspricht dann W_i^V. Der mittlere indizierte Kolbendruck p_i ist bei gegebenem Hubvolumen V_h ein anschauliches Maß für die bei einem Arbeitsspiel gewonnene Arbeit.

Analog zu p_i definiert man den effektiven mittleren Kolbendruck durch

$$p_{\mathrm{eff}} := \frac{-P_{\mathrm{eff}}}{V_{\mathrm{h}} n_{\mathrm{d}}}\, a_{\mathrm{T}} = \eta_{\mathrm{eff}}\, \frac{m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}}{V_{\mathrm{h}}} = \eta_{\mathrm{m}}\, p_{\mathrm{i}}\ .$$

Hierin ist

$$m_{\mathrm{B}} = \dot{m}_{\mathrm{B}}\, a_{\mathrm{T}} / n_{\mathrm{d}}$$

die je Arbeitsspiel verbrauchte Brennstoffmasse. Da außerdem nach Abschnitt 2.2.3

$$-P_{\mathrm{eff}} = 2\,\pi M_{\mathrm{d}}\, n_{\mathrm{d}}$$

gilt, erhält man für das Drehmoment

$$M_{\mathrm{d}} = \frac{p_{\mathrm{eff}} V_{\mathrm{h}}}{2\,\pi\, a_{\mathrm{T}}}\ .$$

Diese für Auslegung und Betrieb des Motors wichtige Größe läßt sich durch Vergrößern des Hubvolumens V_{h} und des effektiven mittleren Kolbendrucks p_{eff} steigern. Ein hoher mittlerer Kolbendruck ist auch für einen hohen Wirkungsgrad η_{eff} bzw. für einen niedrigen spezifischen Kraftstoffverbrauch

$$b_{\mathrm{eff}} := \frac{\dot{m}_{\mathrm{B}}}{(-P_{\mathrm{eff}})} = \frac{1}{\eta_{\mathrm{eff}} H_{\mathrm{u}}} = \frac{m_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{eff}} V_{\mathrm{h}}}$$

günstig. Große Dieselmotoren erreichen $\eta_{\mathrm{eff}} = 0{,}50$, entsprechend $b_{\mathrm{eff}} = 170\,\mathrm{g/kWh}$.

Die Volumenänderungsarbeit $W_{\mathrm{i}}^{\mathrm{V}}$ je Arbeitsspiel und der mittlere indizierte Kolbendruck p_{i} lassen sich durch Modellierung der im Motor ablaufenden Prozesse berechnen. Im Gegensatz zur Gasturbinenanlage ergeben nur

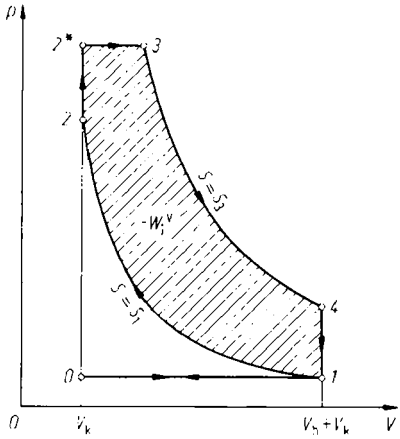


Abb. 7.34. Zustandsänderungen des Seiliger-Prozesses

aufwendige Modelle, siehe z.B. [7.24] und [7.25], realitätsnahe Ergebnisse. Sie führen auf ein System von Differentialgleichungen für die Abhängigkeit der Zustandsgrößen von der Zeit bzw. vom Kurbelwinkel, das nur numerisch gelöst werden kann. Einfache Modellprozesse mit Luft als Arbeitsmedium und Ersatz der Verbrennung durch eine äußere Wärmezufuhr, die bei Gasturbinen durchaus befriedigende Ergebnisse zeigen, vgl. Abschnitt 7.3.2, liefern bei Verbrennungsmotoren zu hohe Werte für p_i bzw. W_i^V.

Ein einfacher Modellprozeß ist der *Seiliger-Prozeß*, [7.26]. Bei ihm ersetzt man den Linienzug des Indikatordiagramms durch eine Isentrope $1 \to 2$, eine Isochore $2 \to 2^*$, eine Isobare $2^* \to 3$ und eine Isentrope $3 \to 4$, Abb. 7.34. Die Verbrennung wird durch eine äußere Wärmezufuhr ($2 \to 2^* \to 3$) ersetzt. Der Ladungswechsel wird dadurch idealisiert, daß das Ansaugen $0 \to 1$ bei konstantem Druck erfolgt und das Ausschieben beim gleichen Druck, nachdem der Druck des Abgases nach Öffnen des Auslaßventils schlagartig von p_4 auf p_1 gefallen ist. Unter diesen Annahmen ist beim Ladungswechsel insgesamt keine Arbeit aufzuwenden. Da die isentropen Zustandsänderungen $1 \to 2$ und $3 \to 4$ in einem reversiblen Prozeß durchlaufen werden sollen, findet bei diesen Teilprozessen keine Wärmeübertragung zwischen Gas und Zylinderwand statt. Es wird ein adiabater Motor modelliert, obwohl jeder Verbrennungsmotor gekühlt werden muß, damit die Materialbeanspruchung nicht zu groß wird. Der Seiliger-Prozeß enthält als Sonderfälle den sogenannten Otto-Prozeß mit allein isochorer Wärmeaufnahme und den Diesel-Prozeß mit nur isobarer Wärmezufuhr als Ersatz für die Verbrennung.

Wegen der wenig realistischen Modellbildung verzichten wir auf eine eingehende Behandlung des Seiliger-Prozesses, vgl. hierzu z.B. [7.24]. Er liefert jedoch ein qualitativ richtiges Ergebnis: Der mit ihm berechnete indizierte Wirkungsgrad η_i wächst mit zunehmendem Verdichtungsverhältnis

$$\varepsilon := (V_\mathrm{h} + V_\mathrm{k})/V_\mathrm{k} \ .$$

Man versucht daher, ein möglichst hohes ε zu realisieren. Ab etwa $\varepsilon = 10$ tritt jedoch bei Ottomotoren das „Klopfen“ auf, eine unkontrollierte Selbstzündung des Gemisches nach der Fremdzündung mit sich rasch ausbreitenden Druckwellen. Der daraus resultierende steile Druckanstieg und die hohen Spitzendrücke führen zur Überlastung von Triebwerk, Kolben und Zylinder. Dieselmotoren können mit höheren Verdichtungsverhältnissen zwischen $\varepsilon = 14$ und 21 betrieben werden.

7.3.6 Die Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist ein seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannter Energiewandler zur direkten Umwandlung chemischer Bindungsenergie in elektrische Energie. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Verbrennungskraftmaschinen wird dabei die Reaktionsarbeit der elektrochemisch ablaufenden Oxidation des Brennstoffs direkt als elektrische Arbeit abgegeben, vgl. Abschnitt 5.5.5. Diese ist jedoch wegen der im realen Betrieb auftretenden Irreversibilitäten kleiner als die in Abschnitt 7.2.6 berechnete reversible Reaktionsarbeit. Außerdem hat sich die Entwicklung praktisch brauchbarer

Brennstoffzellen als aufwendig, materialtechnisch schwierig und damit als kostenträchtig und zeitraubend erwiesen.

In fast allen bekannten Typen von Brennstoffzellen reagiert Wasserstoff mit Sauerstoff elektrochemisch zu Wasser[4]. Die elektrischen Gleichstrom liefernde Reaktion ist die Umkehrung der in Beispiel 5.16 behandelten Wasser-Elektrolyse, bei der elektrische Energie zugeführt werden muß.

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O\,. \tag{7.75}$$

Abbildung 7.35 zeigt als Beispiel das Schema einer Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolyten. Der an der Anode zugeführte Wasserstoff spaltet sich unter Mitwirkung eines Platin-Katalysators in Protonen (H^+) und Elektronen (e^-). Den Elektronen ist der Weg durch den Elektrolyten versperrt, die Protonen wandern durch den Elektrolyten zur Kathode . Dort reagieren sie – ebenfalls unter Katalysatoreinwirkung – mit dem zugeführten Sauerstoff und den über den äußeren Teil des Stromkreises fließenden Elektronen zu H_2O. Zwischen den beiden Elektroden besteht eine elektrische Spannung, die *Zellenspannung* U, und es fließt ein elektrischer Strom mit der Stromstärke[5]

$$I = e\,N_A\,\dot{n}_{El} = F\,\dot{n}_{El}\,. \tag{7.76}$$

Hierin bedeutet $\dot{n}_{El}$ den Stoffmengenstrom der Elektronen. Die Faraday-Konstante $F = 96\,485{,}3\,\mathrm{A\,s/mol}$ ist das Produkt aus der elektrischen Elementarladung e und der Avogadro-Konstante N_A, vgl. Tabelle 10.5.

Wasserstoff als elektrochemischer „Brennstoff“ hat einen großen Nachteil: Er ist kein Primärenergieträger. Wasserstoff muß vielmehr unter Aufwand von Primärenergie aus wasserstoffhaltigen Substanzen, etwa aus Wasser oder aus Erdgas, erzeugt werden, vgl. [7.27]. Der energetischen Bewertung der Brennstoffzelle muß daher stets ein Brennstoffzellen-*System* zugrunde gelegt werden, das die vorgelagerte Herstellung von Wasserstoff umfaßt, worauf wir im folgenden Abschnitt 7.3.7 eingehen. Die technische Anwendung von Brennstoffzellen-Systemen wird dadurch erleichtert, daß Brennstoffzellen nicht unbedingt reinen Wasserstoff und reinen Sauerstoff benötigen. Unter Inkaufnahme einer relativ geringen Wirkungsgradminderung kann an der Kathode Luft statt O_2 zugeführt werden und an der Anode ein wasserstoffreiches Gemisch, das z.B. durch Wasserdampf-Reformierung von Kohlenwasserstoffen (Erdgas) entsteht, vgl. die Beispiele 5.15, 5.16 und 5.21. Ein solches Gemisch wird auch als Reformat bezeichnet.

---

[4] Eine Ausnahme macht die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, in der CH_3OH elektrochemisch zu H_2O und CO_2 oxidiert wird. Sie hat nur in Ausnahmefällen technische Bedeutung erlangt, weil die bisher erreichte Leistungsdichte deutlich niedriger als bei den anderen Typen von Brennstoffzellen liegt.

[5] In diesem Abschnitt und in Abschnitt 7.3.7 lassen wir zur Vereinfachung der Schreibweise den Index „el“ am Formelzeichen I der elektrischen Stromstärke und am Formelzeichen U der elektrischen Spannung fort.

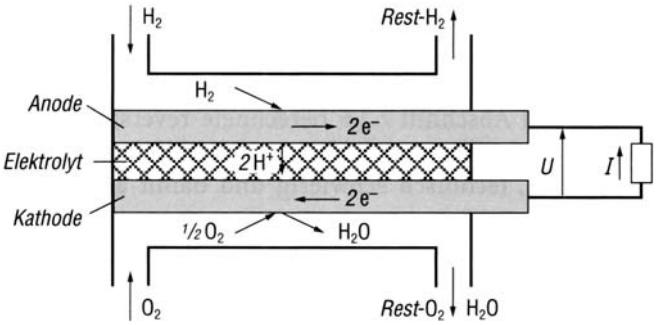


Abb. 7.35. Vereinfachtes Schema einer H_2-O_2-Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolyten

Es gibt mehrere Arten oder Typen von Brennstoffzellen; man unterscheidet und bezeichnet sie nach dem verwendeten Elektrolyten, vgl. Tabelle 7.7. Der Elektrolyt bestimmt auch die Reaktionen, die an den beiden Elektroden ablaufen, vgl. Tabelle 7.8. Die *alkalische Brennstoffzelle* (AFC) hat an Bedeutung verloren, weil sie im Gegensatz zu den anderen Brennstoffzellen von Tabelle 7.7 nur mit sehr reinem H_2 und O_2 betrieben werden kann. Die *protonenleitende Membran-Brennstoffzelle* (PEMFC) arbeitet mit einem Reformat, dessen CO-Gehalt unter 50 ppm liegen muß, um die Vergiftung des Platin-Katalysators der Anode zu verhindern. Wegen ihrer günstigen Strom-Spannungs-Kennlinie eignet sie sich zum Antrieb von Kraftfahrzeugen und Schiffen (U-Booten). Die *phosphorsaure Brennstoffzelle* (PAFC) ist robuster als die PEMFC und toleriert ein Reformat mit höherem CO-Gehalt (bis etwa 1,5%); ihre Leistungsdichte ist jedoch geringer, vgl. Abb. 7.36.

Tabelle 7.7. Fünf Typen von Brennstoffzellen

Bezeichnung	Abkürzung	Englische Bezeichnung	Elektrolyt	Betriebstemperatur
Alkalische Brennstoffzelle	AFC	**A**lkaline **F**uel **C**ell	KOH-Lösung	60–80 °C
Polymerelektrolyt-Membran-BZ	PEMFC	**P**olymer **E**lektrolyte **M**embrane **F**uel **C**ell	Spezielle Kunststoffmembran	70–85 °C
Phosphorsaure Brennstoffzelle	PAFC	**P**hosphoric **A**cid **F**uel **C**ell	Konzentrierte Phosphorsäure	160–220 °C
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	MCFC	**M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell	Kalium- und Lithium-Karbonat	600–650 °C
Festoxid-Brennstoffzelle	SOFC	**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell	Zirkondioxid	950–1000 °C

Tabelle 7.8. Reaktionsgleichungen der Elektrodenreaktionen in Brennstoffzellen. Die Ladungsträger im Elektrolyten sind durch Fettdruck hervorgehoben

Brennstoffzelle	Anoden-Reaktion	Kathoden-Reaktion
AFC	$H_2 + 2\mathbf{OH}^- \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\mathbf{OH}^-$
PAFC u. PEMFC	$H_2 \rightarrow 2\mathbf{H}^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2\mathbf{H}^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + \mathbf{CO}_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow \mathbf{CO}_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + \mathbf{O}^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow \mathbf{O}^{2-}$
	$CO + \mathbf{O}^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	

Die beiden Hochtemperatur-Brennstoffzellen von Tabelle 7.7, die *Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle* (MCFC) und die *Festoxid-Brennstoffzelle* (SOFC) sind für den Betrieb mit Erdgas gedacht. Bei den hohen Betriebstemperaturen findet die Wasserdampfreformierung des Erdgases zum großen Teil innerhalb der Brennstoffzelle statt, wobei das hierzu benötigte H_2O durch die an der Anode stattfindende Oxidation des Wasserstoffs entsteht. Die SOFC kann nicht nur H_2, sondern auch CO elektrochemisch oxidieren, vgl. Tabelle 7.8. Die SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle befindet sich noch im Versuchsstadium. Die MCFC läuft schon erfolgreich in mehreren Demonstrationsanlagen.

Im folgenden behandeln wir die Energetik der Brennstoffzellen. Über die konstruktiven Einzelheiten ihres Aufbaus, die verwendeten Werkstof-

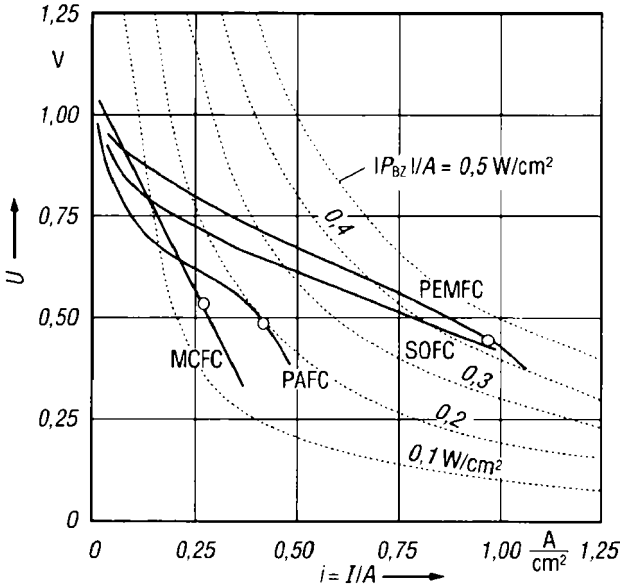


Abb. 7.36. Typische Strom - Spannungs-Kennlinien von Brennstoffzellen sowie Kurven konstanter Leistungsdichte $|P_{\mathrm{BZ}}|/A = U \cdot i$. Die Kreise kennzeichnen die Zustände maximaler Leistungsdichte

fe und Katalysatormaterialien, den Entwicklungsstand und die besonderen Probleme der einzelnen Typen unterrichten Bücher und Einzeldarstellungen, [7.28] bis [7.34]. Für unsere thermodynamische Untersuchung benötigen wir nur die Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle. Wie wir noch zeigen werden, bestimmt die Zellenspannung U den Wirkungsgrad und den Wasserstoffverbrauch der Zelle. Abbildung 7.36 zeigt die Zellenspannungen der vier aktuellen Typen von Brennstoffzellen als Funktionen der Stromdichte $i := I/A$. Dabei ist die Stromstärke I auf die Fläche A des Elektrolyten bezogen, die senkrecht zur Bewegung der Ladungsträger steht. Die Spannung U der Einzelzelle liegt unter 1 V, so daß zahlreiche Zellen zu einem Stapel (englisch: stack) zusammengeschaltet werden müssen, um technisch brauchbare Spannungen und Leistungen zu erhalten. Mit steigender Stromdichte sinkt die Zellenspannung, weil die Irreversibilitäten mit steigender Belastung zunehmen. Vorteilhaft sind flach verlaufende Kennlinien; sie führen bei gleicher Spannung zu höheren Leistungsdichten $|P_{\mathrm{BZ}}|/A = U \cdot i$.

Wir berechnen nun die elektrische Leistung $P_{\mathrm{el}} = P_{\mathrm{BZ}}$ und den Wärmestrom $\dot{Q}$, die von einer einzelnen Brennstoffzelle abgegeben werden. Dazu modellieren wir die Brennstoffzelle als ein thermodynamisches System, in dem die Wasserstoffoxidation nach Gl.(7.75) als isotherm-isobare Reaktion abläuft, so daß wir auf die in Abschnitt 5.5.5 hergeleiteten Beziehungen zurückgreifen können. Grundlage der Berechnung ist die Strom-Spannungs-Kennlinie $U = U(I)$. Unser Ziel ist die Bestimmung von P_{BZ} und $\dot{Q}$ in Abhängigkeit von der Stromstärke I. Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle ist aus dem Verlauf der Kennlinie unmittelbar zu berechnen; sie ergibt sich nach Abschnitt 2.2.4 zu

$$P_{\mathrm{BZ}} = -U \cdot I = -U(I) \cdot I \; .$$

Da U abnimmt, wenn I steigt, erreicht die abgegebene Leistung $-P_{\mathrm{BZ}} = |P_{\mathrm{BZ}}|$ ein Maximum bei einer bestimmten Stromstärke I_{P}. Die Zustände maximaler Leistung sind auf den Kennlinien von Abb. 7.36 markiert. Abbildung 7.37 zeigt das Verhältnis $|P_{\mathrm{BZ}}|/|P_{\mathrm{BZ}}^{\max}|$ als Funktion von I/I_{P}.

Zur Berechnung des Wärmestroms $\dot{Q}$ gehen wir von der in Abschnitt 5.5.5 hergeleiteten Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{Q} + P_{\mathrm{BZ}} = \dot{z}\, \Delta^{\mathrm{R}} H(T) = \dot{n}_{\mathrm{H_2}} \Delta^{\mathrm{R}} H(T) = -\dot{n}_{\mathrm{H_2}} H_{\mathrm{um}}(T) \tag{7.77}$$

aus, in der $\Delta^{\mathrm{R}} H$ die Reaktionsenthalpie der Wasserstoffoxidation bedeutet. Sind H_2, O_2 und das entstehende H_2O (ideale) Gase, hängt $\Delta^{\mathrm{R}} H$ nur von der Temperatur ab und ist gleich dem negativen molaren Heizwert H_{um} des H_2, der mit wachsender Temperatur etwas ansteigt. Die Umsatzrate $\dot{z}$ stimmt mit dem Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ des *umgesetzten* Wasserstoffs überein. Zwischen $\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ und der Stromstärke besteht nach Gl.(7.76) die Beziehung

$$I = F\, \dot{n}_{\mathrm{El}} = 2\, F \dot{n}_{\mathrm{H_2}} \; , \tag{7.78}$$

weil der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\mathrm{El}}$ der Elektronen nach den Anoden-Reaktionsgleichungen von Tabelle 7.8 doppelt so groß wie $\dot{n}_{\mathrm{H}_2}$ ist. Aus den Gl.(7.77) und (7.78) ergibt sich nun

$$\dot{Q} = -\frac{H_{\mathrm{um}}}{2\,F}\,I - P_{\mathrm{BZ}} = -[U_{\mathrm{H}} - U(I)]\,I\,. \tag{7.79}$$

Auch der von der Brennstoffzelle abgegebene Wärmestrom läßt sich aus dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie berechnen.

In Abb. 7.37 ist das Verhältnis $|\dot{Q}|/|P_{\mathrm{BZ}}^{\max}|$ dargestellt. Es steigt mit I stark an und erreicht bei der Stromstärke I_{P} des Leistungsmaximums Werte über 2. Eine Brennstoffzelle gibt also Strom und in nicht geringem Maße Wärme auf dem Niveau der Betriebstemperatur (Reaktionstemperatur) ab. Damit ist sie ein Beispiel für die sogenannte Kraft-Wärme-Kopplung, nämlich die gleichzeitige Erzeugung elektrischer Energie und von Wärme auf höherem Temperaturniveau, die zum Heizen oder zur Arbeitsleistung in einer nachgeschalteten Wärmekraftmaschine genutzt werden kann. Die Kraft-Wärme-Kopplung, auf die wir bereits in Abschnitt 3.3.7 hingewiesen haben, behandeln wir ausführlicher in Abschnitt 9.2.4.

Der Quotient $H_{\mathrm{um}}/2\,F$ ist eine für die Oxidationsreaktion charakteristische elektrische Spannung, die wir mit

$$U_{\mathrm{H}}(T) := \frac{H_{\mathrm{um}}(T)}{2\,F} = \frac{-\Delta^{\mathrm{R}}H(T)}{2\,F} \tag{7.80}$$

bezeichnen. Sie wächst wie der Heizwert mit steigender Temperatur. Tabelle 7.9 zeigt Werte von U_{H} für die Bereiche der Celsius-Temperatur t,

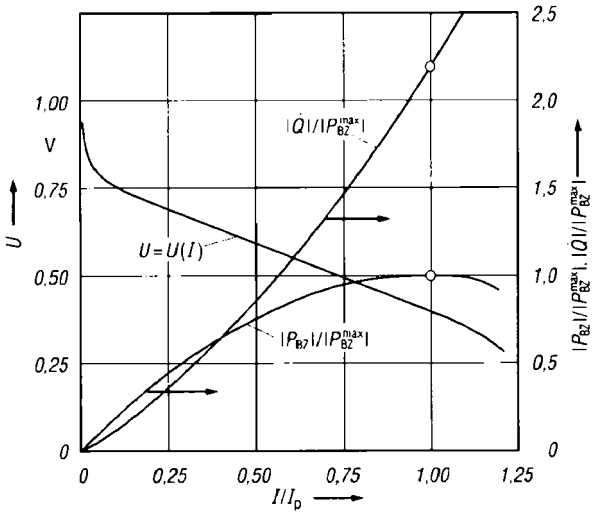


Abb. 7.37. Verhältnisse $|P_{\mathrm{BZ}}|/|P_{\mathrm{BZ}}^{\max}|$ und $|\dot{Q}|/|P_{\mathrm{BZ}}^{\max}|$ als Funktionen von I/I_{P}, berechnet aus der Kennlinie $U = U(I)$ einer Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)

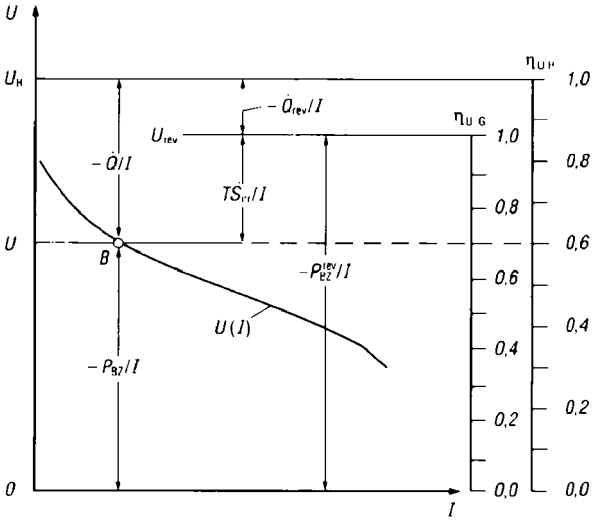


Abb. 7.38. U, I-Diagramm mit der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle; Veranschaulichung der beiden Hauptsätze, Gl.(7.81) und (7.82), sowie Spannungswirkungsgrade $\eta_{\mathrm{U,G}} = U/U_{\mathrm{rev}}$ und $\eta_{\mathrm{U,H}} = U/U_{\mathrm{H}}$

in denen die fünf Brennstoffzellentypen von Tabelle 7.7 betrieben werden. U_{H} liegt in der Größenordnung der Zellenspannung; sie wird jedoch in keiner H_2-O_2-Zelle erreicht. In einem U, I-Diagramm, Abb. 7.38, läßt sich die Bilanzgleichung des 1. Hauptsatzes veranschaulichen: Jeder Betriebspunkt B der Strom-Spannungs-Kennlinie $U = U(I)$ teilt die Spannung U_{H} in die Anteile $U(I) = -P_{\mathrm{BZ}}/I$ sowie $U_{\mathrm{H}} - U(I) = -\dot{Q}/I$; denn es gilt die durch I dividierte Leistungsbilanzgleichung (7.79)

$$\frac{-\dot{Q}}{I} + \frac{-P_{\mathrm{BZ}}}{I} = \frac{H_{\mathrm{um}}}{2F} = U_{\mathrm{H}} \,. \tag{7.81}$$

Wir wenden nun den 2. Hauptsatz auf die isotherm-isobare Oxidation des Wasserstoffs an. Um das Wesentliche zu zeigen, nehmen wir wie in Ab-

Tabelle 7.9. Charakteristische Spannungen U_{H} nach Gl.(7.80) und U_{rev} nach Gl.(7.83) beim Standarddruck $p_0 = 100\,\mathrm{kPa}$ als Funktionen der Celsius-Temperatur t, berechnet mit den molaren Enthalpien und Gibbs-Funktionen von [4.42]

$t/°\mathrm{C}$	25	100	200	300	600	700	900	1000
$U_{\mathrm{H}}/\mathrm{V}$	1,2533	1,2574	1,2621	1,2662	1,2771	1,2803	1,2863	1,2891
$U_{\mathrm{rev}}/\mathrm{V}$	1,1847	1,1668	1,1420	1,1162	1,0352	1,0073	0,9507	0,9219

schnitt 5.5.5 vereinfachend an, daß die Reaktionsteilnehmer getrennt unter dem vollen Druck p zu- bzw. abströmen. Nach dem 2. Hauptsatz existiert eine obere Grenze für die gewinnbare elektrische Leistung der Brennstoffzelle, die durch die reversible Reaktionsarbeit der isotherm-isobaren Oxidationsreaktion gegeben ist. Nach Gl.(5.152) gilt

$$-P_{\mathrm{BZ}} = |P_{\mathrm{BZ}}| = -P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{rev}} - T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \dot{n}_{\mathrm{H_2}}[-\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)] - T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}}\,. \tag{7.82}$$

Im Idealfall der reversiblen Reaktion (Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}} = 0$) würde die abgegebene elektrische Leistung ihren Höchstwert

$$-P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{rev}} = \dot{n}_{\mathrm{H_2}}[-\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)] = \frac{I}{2\,F}[-\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)] = I \cdot U_{\mathrm{rev}}$$

erreichen. Die sich hieraus ergebende reversible Zellenspannung

$$U_{\mathrm{rev}}(T,p) := -\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)/2\,F = -P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{rev}}/I \tag{7.83}$$

ist eine Eigenschaft der Reaktion und hängt wie die Reaktions-Gibbs-Funktion $\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)$ von Temperatur und Druck ab. Für den Standarddruck $p = 100\,\mathrm{kPa}$ enthält Tabelle 7.9 Werte von $U_{\mathrm{rev}}(t)$. Bei gleicher Temperatur sind sie kleiner als die Werte von $U_{\mathrm{H}}(t)$, weil die Reaktionsentropie $\Delta^{\mathrm{R}}S(T,p)$ negativ ist. U_{rev} setzt eine Obergrenze für die Zellenspannung U: Die Strom-Spannungs-Kennlinie kann nur unterhalb der Horizontalen $U = U_{\mathrm{rev}}$ verlaufen.

Im U,I-Diagramm, Abb. 7.38, teilt die Strom-Spannungs-Kennlinie die reversible Zellenspannung U_{rev} in den Leistungsteil $U(I) = -P_{\mathrm{BZ}}/I$ und den dissipierten Teil $U_{\mathrm{rev}} - U(I) = T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}}/I$, der als Teil des Wärmestroms $\dot{Q}$ abgegeben wird. Aus Gl.(5.151) erhält man mit den Gl.(7.78), (7.80) und (7.83)

$$\dot{Q} = \dot{n}_{\mathrm{H_2}}T\,\Delta^{\mathrm{R}}S(T,p) - T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}} = -(U_{\mathrm{H}} - U_{\mathrm{rev}})\,I - T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \dot{Q}_{\mathrm{rev}} - T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}}\,.$$

Auch im Idealfall der reversiblen Reaktion muß ein Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{rev}} = -(U_{\mathrm{H}} - U_{\mathrm{rev}})I < 0$ abgegeben werden.

Die Irreversibilitäten der Reaktion erfaßt man durch den Spannungswirkungsgrad

$$\eta_{\mathrm{U,G}} := \frac{-P_{\mathrm{BZ}}}{-P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{rev}}} = \frac{U(I)\cdot I}{\dot{n}_{\mathrm{H_2}}[-\Delta^{\mathrm{R}}G(T,p)]} = \frac{U(I)}{-\Delta^{\mathrm{R}}G/2F} = \frac{U(I)}{U_{\mathrm{rev}}} = 1 - \frac{T\,\dot{S}_{\mathrm{irr}}}{-P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{rev}}}\,, \tag{7.84}$$

dessen Verlauf durch die Strom-Spannungs-Kennlinie unmittelbar bestimmt wird, vgl. Abb. 7.39. Im Teillastbereich ($|P_{\mathrm{BZ}}| < |P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{max}}|$ und $I < I_{\mathrm{P}}$) ist der Spannungswirkungsgrad größer als bei der maximalen Leistung. Man legt daher Brennstoffzellen nicht für die maximale Leistung $P_{\mathrm{BZ}}^{\mathrm{max}}$, sondern für eine kleinere Leistung aus.

Der Berechnung der reversiblen Zellenspannung U_{rev} nach Gl.(7.83) liegt die Annahme zugrunde, daß die drei Reaktionsteilnehmer H_2, O_2 und H_2O getrennt und unter dem vollen Druck p zu- bzw. abströmen. Diese Annahme trifft auf Brennstoffzellen, die mit einem Reformat und mit Luft betrieben werden, nicht zu. Durch

die Berücksichtigung des Mischungseffekts bei der Entropieberechnung ergibt sich eine etwas kleinere Reaktions-Gibbs-Funktion und damit ein um einige mV geringerer Wert von U_{rev}. Um diese Komplikation der Wirkungsgradberechnung zu vermeiden, verwenden wir zur Definition des Wirkungsgrads den Heizwert von Wasserstoff, der nur von der Reaktionstemperatur, jedoch nicht vom Druck und nicht von der Zusammensetzung des Reformats abhängt.

In Analogie zu den anderen Verbrennungskraftanlagen definieren wir den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle mit dem *Heizwert* H_{um} von H_2:

$$\eta_{\mathrm{BZ}} := \frac{-P_{\mathrm{BZ}}}{\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}} H_{\mathrm{um}}(T)} \,. \tag{7.85}$$

Dabei bedeutet $\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}}$ den Stoffmengenstrom des Wasserstoffs, welcher der Brennstoffzelle *zugeführt* wird. Mit den Gl.(7.78) und (7.80) ergibt sich

$$\eta_{\mathrm{BZ}} := \frac{I/2F}{\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}}} \frac{U(I)}{H_{\mathrm{um}}(T)/2F} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{H_2}}}{\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}}} \frac{U(I)}{U_{\mathrm{H}}(T)} = \eta_{\mathrm{I}} \cdot \eta_{\mathrm{U,H}} \,. \tag{7.86}$$

Der erste Faktor η_{I} gibt an, welcher Teil des zugeführten Wasserstoffs in der Brennstoffzelle umgesetzt wird. Man nennt ihn Umsatzwirkungsgrad, häufig auch Stromstärke-Wirkungsgrad; er hat Werte $\eta_{\mathrm{I}} = 0{,}8 \ldots 0{,}9$. Der mit U_{H} gebildete Spannungswirkungsgrad $\eta_{\mathrm{U,H}}$, vgl. auch Abb. 7.38, ist (im Gegensatz zu $\eta_{\mathrm{U,G}}$) in der Praxis einfach und eindeutig zu bestimmen. Er wächst mit der Zellenspannung $U(I)$ und kann wegen des Bezugs auf H_{um} den Wert 1 selbst im reversiblen Grenzfall nicht erreichen. Um günstige Wirkungsgrade zu erzielen, betreibt man Brennstoffzellen im Spannungsbereich zwischen 0,6 und 0,8 V. Hier ist jedoch die Leistung $|P_{\mathrm{BZ}}|$ merklich kleiner als die maximal erreichbare Leistung $|P^{\mathrm{max}}_{\mathrm{BZ}}|$, die bei der größeren Stromstärke I_{P}, aber einer erheblich kleineren Zellenspannung $U(I_{\mathrm{P}})$ und damit einem kleineren Wirkungsgrad auftritt.

Beispiel 7.9. Ein Brennstoffzellen-Stapel besteht aus $z = 64$ in Reihe geschalteten Einzelzellen; er liefert bei $t = 80\,^\circ\mathrm{C}$ und $U_{\mathrm{St}} = 48{,}0\,\mathrm{V}$ Gleichstrom mit $I_{\mathrm{St}} = 116{,}7\,\mathrm{A}$. Der Umsatzwirkungsgrad sei $\eta_{\mathrm{I}} = 0{,}86$. Man bestimme den Wasserstoffverbrauch, bezogen auf die erzeugte elektrische Energie in $\mathrm{m^3_n/kWh}$, die abgegebene elektrische Leistung und den abzuführenden Wärmestrom des Zellenstapels sowie den Wirkungsgrad η_{BZ} nach Gl.(7.86). Zur Leistungssteigerung wird die Stromstärke verdoppelt; dabei sinkt die Spannung auf $U_{\mathrm{St}} = 37{,}1\,\mathrm{V}$. Welche Werte nehmen nun die vorher berechneten Größen an?

Bei der Reihenschaltung der $z = 64$ Einzelzellen fließt durch jede Zelle der Strom $I = I_{\mathrm{St}}$, während sich die Zellenspannungen U zur Spannung $U_{\mathrm{St}} = 48{,}0\,\mathrm{V}$ des Stapels addieren. Somit gilt für jede der Einzelzellen $U = U_{\mathrm{St}}/z = 0{,}750\,\mathrm{V}$ und $I = I_{\mathrm{St}} = 116{,}7\,\mathrm{A}$. Wir erhalten den energiebezogenen Wasserstoffverbrauch, indem wir für die Einzelzelle den Normvolumenstrom $\dot{V}_{\mathrm{n}}(\mathrm{H_2})$ des umgesetzten Wasserstoffs auf die abgegebene elektrische Leistung $(-P_{\mathrm{BZ}})$ beziehen. Mit $V_0 = 22{,}414\,\mathrm{m^3/kmol}$ als dem molaren Volumen idealer Gase im Normzustand, vgl. Abschnitt 10.1.3, erhalten wir

$$\frac{\dot{V}_{\mathrm{n}}(\mathrm{H}_2)}{-P_{\mathrm{BZ}}} = \frac{V_0\,\dot{n}_{\mathrm{H}_2}}{U\cdot I} = \frac{V_0}{2\,F}\,\frac{1}{U(I)} = \frac{0{,}41815\,\mathrm{m}_{\mathrm{n}}^3/\mathrm{kWh}}{U(I)/\mathrm{Volt}} = 0{,}558\,\frac{\mathrm{m}_{\mathrm{n}}^3}{\mathrm{kWh}}\ .$$

Die vom Brennstoffzellen-Stapel abgegebene elektrische Leistung ist

$$-(P_{\mathrm{BZ}})_{\mathrm{St}} = U_{\mathrm{St}} I_{\mathrm{St}} = z\,U\,I = 48{,}0\,\mathrm{V}\cdot 116{,}7\,\mathrm{A} = 5{,}60\,\mathrm{kW}\ .$$

Der abzuführende Wärmestrom wird nach Gl.(7.79)

$$-\dot{Q}_{\mathrm{St}} = z\,[U_{\mathrm{H}}(t) - U]\cdot I = 64\,(1{,}2563 - 0{,}750)\,\mathrm{V}\cdot 116{,}7\,\mathrm{A} = 3{,}78\,\mathrm{kW}\ .$$

Dabei wurde $U_{\mathrm{H}}(t = 80\,^\circ\mathrm{C})$ durch Interpolation aus Tabelle 7.9 bestimmt. Der Wirkungsgrad ergibt sich nach Gl.(7.86) zu

$$\eta_{\mathrm{BZ}} = \eta_{\mathrm{I}}\cdot\eta_{\mathrm{U,H}} = \eta_{\mathrm{I}}\,\frac{U}{U_{\mathrm{H}}} = 0{,}86\,\frac{0{,}750\,\mathrm{V}}{1{,}2563\,\mathrm{V}} = 0{,}86\cdot 0{,}597 = 0{,}513\ .$$

Für die doppelte Stromstärke $I_{\mathrm{St}} = I = 233{,}4\,\mathrm{A}$ ergibt sich die kleinere Zellenspannung $U = U_{\mathrm{St}}/z = 37{,}1\,\mathrm{V}/64 = 0{,}580\,\mathrm{V}$. Damit erhalten wir für den Wasserstoffverbrauch $\dot{V}_{\mathrm{n}}(\mathrm{H}_2)/(-P_{\mathrm{BZ}}) = 0{,}721\,\mathrm{m}_{\mathrm{n}}^3/\mathrm{kWh}$, für die Leistung des Zellenstapels $-(P_{\mathrm{BZ}})_{\mathrm{St}} = 8{,}66\,\mathrm{kW}$, für den Wärmestrom $-\dot{Q}_{\mathrm{St}} = 10{,}11\,\mathrm{kW}$ und für den Wirkungsgrad $\eta_{\mathrm{BZ}} = 0{,}397$. Durch die höhere Strombelastung des Zellenstapels vergrößert sich zwar die abgegebene elektrische Leistung um 54,6 %, der Wirkungsgrad fällt jedoch um 22,6 %, und dementsprechend steigt der Wasserstoffverbrauch je kWh um 22,9 %. Diese Verschlechterung ist auf die Zunahme der Irreversibilitäten im Zellenstapel zurückzuführen. Hierauf weist auch die überaus starke Vergrößerung des abgegebenen Wärmestroms hin, mit dem der gestiegene Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$ abgeführt wird.

7.3.7 Brennstoffzellen-Systeme

Der in den fünf Brennstoffzellen-Typen von Tabelle 7.7 umgesetzte Wasserstoff ist kein Primärenergieträger, sondern muß aus wasserstoffhaltigen Substanzen unter Einsatz von Primärenergie erzeugt werden, [7.27]. Der thermodynamischen Bewertung von Brennstoffzellen wird daher ein Brennstoffzellen-System zugrundegelegt, das auch die Wasserstofferzeugung umfaßt. Das wichtigste und am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Wasserstoffgewinnung ist die Wasserdampfreformierung von Erdgas. Fast die Hälfte des industriell verbrauchten Wasserstoffs wird auf diese Weise erzeugt, wobei das Erdgas als Primärenergieträger und neben dem zugeführten H_2O als Wasserstofflieferant dient. Auch die seit etwa 1985 projektierten und zum Teil ausgeführten Brennstoffzellen-Systeme basieren auf dem Brennstoff Erdgas. Aus ihm wird in besonderen Anlagenteilen – einer kleinen chemischen Fabrik – durch Wasserdampfreformierung das für die Niedertemperatur-Brennstoffzellen PEMFC und PAFC benötigte wasserstoffreiche Gasgemisch, das Reformat, erzeugt. Den Hochtemperatur-Brennstoffzellen MCFC und SOFC wird Erdgas direkt zugeführt, weil dessen Wasserdampfreformierung

bei den hohen Betriebstemperaturen weitgehend in den Brennstoffzellen selbst stattfindet.

Wir behandeln im folgenden Brennstoffzellen-Systeme, die auf dem Primärenergieträger Erdgas basieren, und vergleichen sie energetisch mit anderen Verbrennungskraftanlagen, indem wir ihre Wirkungsgrade der Stromerzeugung bestimmen. Da Brennstoffzellen Strom sowie Wärme auf dem Niveau ihrer Betriebstemperatur abgeben, werden sie als stationäre Anlagen für die Kraft-Wärme-Kopplung im Bereich kleinerer elektrischer Leistungen, etwa zwischen 1 kW und 1 MW, projektiert. Sie konkurrieren dabei mit Blockheizkraftwerken und kleinen industriellen Anlagen der Kraft-Wärme-Kopplung, vgl. Abschnitt 9.2.4. Sogar in Einfamilienhäusern sollen Brennstoffzellen kleiner Leistung (ca. 1 bis 3 kW) nicht nur Heizwärme, sondern auch Strom aus Erdgas erzeugen. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Antrieb von Kraftfahrzeugen [7.33].

Um das Reformat für die Niedertemperatur-Brennstoffzellen PEMFC und PAFC zu gewinnen, wird entschwefeltes Erdgas mit Wasserdampf gemischt und bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C zur Reaktion gebracht. Diese Wasserdampfreformierung läßt sich idealisierend und mit Methan anstelle von Erdgas durch die endotherme Reaktion

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3\,H_2 + CO$$

mit der Reaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{R}}H(1000\,\mathrm{K}) = 225{,}8\,\mathrm{kJ/mol}$ beschreiben. Durch anschließende CO-Konvertierung nach der Wassergasreaktion

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$

erhält man ein wasserstoffreiches Reformat, dessen CO-Gehalt kleiner als 0,5% ist und das in PAFC-Zellen eingesetzt werden kann, ohne den Anoden-Katalysator zu vergiften. Bei der PEMFC muß der CO-Gehalt durch eine zusätzliche selektive katalytische Oxidation auf 20 bis 30 ppm gesenkt werden, um die Katalysatorvergiftung zu vermeiden. Zur Verdampfung und Überhitzung des H_2O auf mehr als 700 °C und bei der endothermen Reformierungsreaktion selbst ist Wärme zuzuführen. Man erhält sie durch Verbrennen des Anoden-Abgases. Es enthält nämlich den Wasserstoff, der in der Brennstoffzelle nicht umgesetzt wurde, und das bei der Reformierung des Erdgases nicht abreagierte Methan. Das für die Reformierung und CO-Konvertierung benötigte Wasser wird aus dem Kathodenabgas gewonnen oder muß gegebenenfalls von außen zugeführt werden. Es besteht damit eine stoffliche und energetische Rückkopplung zwischen dem Brennstoffzellenstapel und dem System der Wasserstofferzeugung, vgl. Abb. 7.39.

Um Brennstoffzellen-Systeme mit anderen Verbrennungskraftanlagen energetisch zu vergleichen, definieren wir ihren Wirkungsgrad wie in Abschnitt 7.3.1 durch

$$\eta := \frac{-P}{\dot{n}_{\mathrm{B}}\, H^{\mathrm{B}}_{\mathrm{um}}(T_{\mathrm{B}})} = \frac{-P_{\mathrm{BZ}}}{\dot{n}_{\mathrm{B}}\, H^{\mathrm{B}}_{\mathrm{um}}(T_{\mathrm{B}})}\,\frac{P}{P_{\mathrm{BZ}}}\ . \tag{7.87}$$

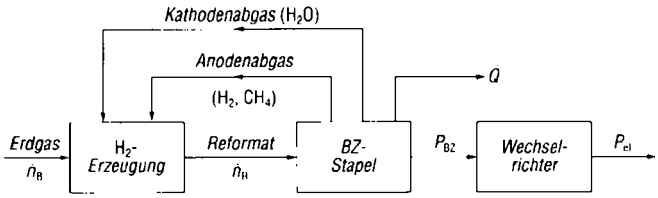


Abb. 7.39. Schema eines stationären Niedertemperatur-Brennstoffzellen-Systems zur gekoppelten Erzeugung der elektrischen Wechselstromleistung P_{el} und des Heizwärmestroms $\dot{Q}$ aus Erdgas

Dabei ist der zugeführte Brennstoff (Index B) Erdgas. Für die abgegebene Nutzleistung $(-P)$ gilt bei stationären Anlagen $P = P_{\mathrm{el}}$ mit P_{el} als der ins Netz eingespeisten elektrischen Wechselstromleistung. Bei Fahrzeugantrieben bedeutet $P = P_{\mathrm{W}}$ die Wellenleistung, die ein Gleichstrommotor abgibt. Mit P_{BZ} bezeichnen wir wie in Abschnitt 7.3.6 die elektrische Gleichstromleistung, die der Brennstoffzellenstapel abgibt. Der zweite Quotient in Gl.(7.87) entspricht somit entweder dem Wirkungsgrad des elektrischen Wechselrichters (einschließlich eines Transformators) oder dem Wirkungsgrad eines Gleichstrommotors. Diese Wirkungsgrade haben typischerweise Werte zwischen 0,90 und 0,95.

Der erste Quotient in Gl.(7.87) bewertet die Energieumwandlung des „eigentlichen“ Brennstoffzellen-Systems, nämlich vom zugeführten Brennstoff Erdgas zur Ausgangsleistung P_{BZ} des Brennstoffzellenstapels:

$$\eta' := \frac{-P_{\mathrm{BZ}}}{\dot{n}_{\mathrm{B}}\, H^{\mathrm{B}}_{\mathrm{um}}(T_{\mathrm{B}})} \,. \tag{7.88}$$

Zu seiner Berechnung unterscheiden wir wieder zwischen den beiden Niedertemperatur-Brennstoffzellen PEMFC und PAFC und den beiden Hochtemperatur-Brennstoffzellen MCFC und SOFC mit interner Reformierung, bei denen eine sinnvolle Trennung in die Untersysteme Wasserstofferzeugung und Brennstoffzellenstapel nicht möglich ist.

Zur Berechnung von η' für die Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit den Untersystemen nach Abb. 7.39 erweitern wir Gl.(7.88) mit $\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}} H_{\mathrm{um}}(T) = x^{\mathrm{R}}_{\mathrm{H_2}} \dot{n}_{\mathrm{R}} H_{\mathrm{um}}(T)$. Dies ist der Energiestrom, der mit dem im Reformat enthaltenen Wasserstoff zum Brennstoffzellenstapel fließt. Wir erhalten dann

$$\eta' = \frac{\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}} H_{\mathrm{um}}(T)}{\dot{n}_{\mathrm{B}}\, H^{\mathrm{B}}_{\mathrm{um}}(T_{\mathrm{B}})} \, \frac{-P_{\mathrm{BZ}}}{\dot{n}^*_{\mathrm{H_2}} H_{\mathrm{um}}(T)} = \eta_{\mathrm{HE}} \cdot \eta_{\mathrm{BZ}} \,,$$

wobei η_{BZ} der in Abschnitt 7.3.6 mit Gl.(7.85) eingeführte Brennstoffzellen-Wirkungsgrad ist. Der Wirkungsgrad η_{HE} der Wasserstofferzeugung vergleicht den Heizwert der Wasserstoffmenge, die im Reformat zum Brennstoffzellenstapel strömt, mit dem Heizwert der zugeführten Erdgasmenge.

Der Wirkungsgrad der Wasserstofferzeugung erreicht Werte um $\eta_{\mathrm{HE}} = 0{,}82$. Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle besteht nach Gl.(7.86) aus den Faktoren η_{I} und $\eta_{\mathrm{U,H}}$. Der Umsatzwirkungsgrad liegt bei $\eta_{\mathrm{I}} = 0{,}85$; der Spannungswirkungsgrad $\eta_{\mathrm{U,H}} = U(I)/U_{\mathrm{H}}(T)$ hat bei der Betriebstemperatur $t = 80\,^{\circ}\mathrm{C}$ der PEMFC Werte von

$$\eta_{\mathrm{U,H}} = \frac{(0{,}65\ldots 0{,}80)\,\mathrm{V}}{1{,}2563\,\mathrm{V}} = 0{,}517\ldots 0{,}637\,.$$

Damit erhält man den Bereich $\eta' = 0{,}36\ldots 0{,}44$ für ein Brennstoffzellen-System mit Zellen des Typs PEMFC. Nimmt man den Wirkungsgrad des Wechselrichters zu $P_{\mathrm{el}}/P_{\mathrm{BZ}} = 0{,}93$ an, so erhält man $\eta = 0{,}34\ldots 0{,}41$ für den Systemwirkungsgrad. Diese Werte sind größer als die Wirkungsgrade von Erdgasmotoren, die in kleinen Blockheizkraftwerken eingesetzt werden; sie liegen im Bereich der mittleren Kraftwerkswirkungsgrade der öffentlichen Stromversorgung. Es bleibt daher abzuwarten, ob dieser bescheidene Wirkungsgradvorteil ausreicht, um dem aufwendigen Brennstoffzellen-System gegenüber einem Blockheizkraftwerk mit Verbrennungsmotoren und (bei der Einzelhausheizung) gegenüber einem Erdgas-Heizungskessel und dem Strombezug aus dem Netz zu einem Markterfolg zu verhelfen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Betrieb von Brennstoffzellen-Systemen mit dem fossilen Energieträger Erdgas nur als eine Zwischenlösung zur Markteinführung betrachtet wird. Langfristig wird eine Versorgung mit regenerativ bereitgestelltem Wasserstoff angestrebt.

Bei den beiden *Hochtemperatur-Brennstoffzellen* mit innerer Reformierung ist die Trennung in die Teilsysteme Wasserstofferzeugung und Brennstoffzellenstapel nicht möglich. Außerdem kann in der SOFC auch CO elektrochemisch oxidiert werden, vgl. Tabelle 7.8, so daß für die Stromstärke

$$I = 2\,F(\dot{n}_{\mathrm{H_2}} + \dot{n}_{\mathrm{CO}})$$

gilt, wobei $\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ und $\dot{n}_{\mathrm{CO}}$ die *umgesetzten* Stoffmengenströme bedeuten. Für die Bewertung des Brennstoffzellen-Systems kommt es nun darauf an, welcher Teil der durch interne Reformierung erzeugten H_2- und CO-Menge tatsächlich umgesetzt wird und wieviel H_2 und CO aus dem Erdgas überhaupt erzeugt werden kann. Diese durch Wasserdampfreformierung *maximal* erzeugbare H_2- und CO-Menge ist stöchiometrisch bedingt und eine Eigenschaft des Erdgases, die sich aus seiner Zusammensetzung berechnen läßt.

Die brennbaren Bestandteile des Erdgases sind in der Regel aliphatische Kohlenwasserstoffe $\mathrm{C_iH_{2i+2}}$ mit $i = 1$ (Methan), 2 (Ethan), 3 (Propan), ... Für die Wasserdampfreformierung gelten die „idealen“ Reaktionsgleichungen

$$\mathrm{C_iH_{2i+2}} + i\,\mathrm{H_2O} \rightarrow (2i+1)\,\mathrm{H_2} + i\,\mathrm{CO}$$

oder unter Einschluß einer vollständigen CO-Konvertierung

$$\mathrm{C_iH_{2i+2}} + 2\,i\,\mathrm{H_2O} \rightarrow (3i+1)\,\mathrm{H_2} + i\,\mathrm{CO_2}\,.$$

Da wir hierbei Nebenreaktionen ausgeschlossen haben, liefern sie die gesuchten maximal erreichbaren Stoffmengen von H_2 und CO: Aus 1 mol C_iH_{2i+2} ergeben sich unabhängig von der erreichten Oxidationstufe des Kohlenstoffs $(3\,i+1)$ mol H_2 und CO. Wir definieren nun den Stöchiometriefaktor

$$\gamma := (\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO})_{max}/\dot{n}_B \ ,$$

indem wir den durch Wasserdampfreformierung maximal erzeugbaren Stoffmengenstrom von H_2 und CO auf den Stoffmengenstrom des Erdgases beziehen. Für den Stöchiometriefaktor der aliphatischen Kohlenwasserstoffe erhalten wir das einfache Ergebnis $\gamma_i = 3\,i + 1$. Ein Erdgas mit den Stoffmengenanteilen x_i^B an Kohlenwasserstoffen mit der chemischen Formel C_iH_{2i+2} hat damit den Stöchiometriefaktor

$$\gamma = \sum_{i=1}^{N} (3\,i+1)\,x_i^B = 4\,x_1^B + 7\,x_2^B + 10\,x_3^B \ldots$$

Wir formen nun die Definitionsgleichung (7.88) des Wirkungsgrades η' so um, daß sie sinnvolle Quotienten enthält, die aus meß- bzw. berechenbaren Größen gebildet werden:

$$\eta' = \frac{U(I)\cdot I}{\dot{n}_B H^B_{um}(T_B)} = \frac{I/(2\,F)}{\gamma\,\dot{n}_B}\,\frac{U(I)}{H^B_{um}(T_B)/(2\,F\,\gamma)} \ . \tag{7.89}$$

Den ersten Quotienten bezeichnen wir als Ausbeutegrad

$$\eta_A = \frac{I/(2\,F)}{\gamma\,\dot{n}_B} = \frac{\dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{CO}}{\left(\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO}\right)_{max}} \ ;$$

denn er gibt an, welcher Teil der maximal durch Reformierung aus dem Erdgas erzeugbaren H_2- und CO-Menge in der Brennstoffzelle elektrochemisch umgesetzt wird. Der Ausbeutegrad kann noch weiter aufgeteilt werden, indem man den Stoffmengenstrom $\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO}$ des tatsächlich erzeugten H_2 und CO einführt. Man erhält dann

$$\eta_A = \frac{\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO}}{\left(\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO}\right)_{max}}\,\frac{\dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{CO}}{\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO}} = \eta_{Ref}\cdot\eta_I \ .$$

Der Reformierungsgrad η_{Ref} gibt an, welcher Teil der maximal möglichen H_2- und CO-Menge tatsächlich durch Wasserdampf-Reformierung erzeugt wird, während der Umsatzwirkungsgrad η_I anzeigt, wieviel von dieser Stoffmenge in der Brennstoffzelle zu H_2O bzw. CO_2 abreagiert.

Der zweite Quotient in Gl.(7.89) kann als Spannungsverhältnis geschrieben werden, wenn man die für den Brennstoff charakteristische Spannung

$$U_B(T_B) := \frac{H^B_{um}(T_B)}{2\,F\,\gamma} = \frac{H^B_{um}(T_B)}{2\,F}\,\frac{\dot{n}_B}{\left(\dot{n}^*_{H_2} + \dot{n}^*_{CO}\right)_{max}}$$

einführt. Für Erdgas L mit der Zusammensetzung nach Tabelle 7.4 und $H^B_{um}(25\,^\circ C) = 710{,}8\,kJ/mol$ erhält man $\gamma = 3{,}5406$ und $U_B(25\,^\circ C) = 1{,}0403\,V$; für Erdgas H ergeben sich $\gamma = 4{,}4516$ und mit $H^B_{um}(25\,^\circ C) = 896{,}8\,kJ/mol$ die Spannung $U_B(25\,^\circ C) = 1{,}0440\,V$. Damit erhält man für den Wirkungsgrad

$$\eta' = \eta_{\mathrm{A}} \cdot U(I)/U_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{B}}) = \eta_{\mathrm{Ref}} \cdot \eta_{\mathrm{I}} \cdot U(I)/U_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{B}}) \ .$$

Da die praktisch erreichbaren Zellenspannungen $U(I)$ in der Regel unter 1 V liegen, bleibt das Verhältnis $U(I)/U_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{B}})$ unter 1 und könnte daher als Spannungswirkungsgrad bezeichnet werden.

Mit den beiden Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Systemen hofft man, Wirkungsgrade $\eta' > 0{,}5$ zu erzielen. Bei einer Zellenspannung $U = 0{,}8\,\mathrm{V}$ müßte dann der Ausbeutegrad mindestens den Wert $\eta_{\mathrm{A}} = 0{,}65$ erreichen. Da der Umsatzgrad bei $\eta_{\mathrm{I}} \approx 0{,}85$ liegt, ist hierzu ein Reformierungsgrad $\eta_{\mathrm{Ref}} > 0{,}76$ erforderlich.

8 Thermodynamik der Wärmekraftanlagen

Überhaupt hat der Fortschritt das an sich,
daß er viel größer ausschaut, als er wirklich ist.
Johann Nepomuk Nestroy (1801–1862)

Zur Stromerzeugung in großem Maßstab – 2008 wurden in Deutschland $639 \cdot 10^9$ kWh elektrische Energie bei einer installierten Kraftwerksleistung von 137 GW erzeugt [8.1] – setzt man überwiegend Wärmekraftwerke ein. Sie verwandeln die mit fossilen oder nuklearen Brennstoffen zugeführte Primärenergie zunächst in thermische Energie, die als Wärme einer Wärmekraftmaschine zugeführt wird. Die hieraus resultierende Wellenarbeit wird dann durch den Generator in elektrische Energie umgewandelt.

Im folgenden behandeln wir die verschiedenen Möglichkeiten, Nutzenergie, insbesondere elektrische Energie, aus Primärenergie zu gewinnen und ordnen die Wärmekraftanlagen in das System der Umwandlungsverfahren ein. Von der einfachen Dampfkraftanlage ausgehend untersuchen wir die Verbesserungen, die zum modernen Dampfkraftwerk führen und behandeln die Wirkungsgradsteigerung durch die Kombination einer Gasturbinenanlage mit einem nachgeschalteten Dampfkraftwerk. Wir gehen kurz auf die thermodynamischen Besonderheiten von Kernkraftwerken ein und vergleichen die CO_2-Emissionen der verschiedenen Verfahren zur Stromerzeugung. Abschließend wird auf die Entwicklungen zum CO_2-reduzierten Kohlekraftwerk verwiesen.

8.1 Die Umwandlung von Primärenergie in Nutzenergie

Gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik kann Energie weder erzeugt noch vernichtet werden, sie kann lediglich ihre Erscheinungsform ändern, vgl. Abschnitt 2.1.2. Da die in der Natur vorhandenen Energieformen, die Primärenergien, sich nur zu einem geringen Teil direkt für den technischen Bedarf nutzen lassen, müssen die Primärenergieformen in Nutzenergieformen umgewandelt werden, vgl. Abschnitt 3.3.3. Primärenergieformen sind die chemische innere Energie von fossilen Brennstoffen wie Kohle, Erdöl, Erdgas und Biomasse, die nukleare innere Energie von nuklearen Brennstoffen wie Uran sowie die elektromagnetische Strahlungsenergie der Sonne in ihrer direkten

Form (Solarstrahlung am Erdboden) und indirekten Form (kinetische Energie des Windes, potentielle Energie des Wassers). Weitere Primärenergieformen sind die geothermische Energie und die durch Ebbe und Flut bedingte kinetische und potentielle Energie der Meere. Die geothermische Energie setzt sich aus einem Wärmestrom vom heißen Erdinneren zur kälteren Erdoberfläche von ca. 70 kW/km^2 sowie aus dem radioaktiven Zerfall der in der Erdkruste vorhandenen Spurenelemente wie Uran und Thorium (ca. 1 kW/km^3) zusammen [8.2].

Der Primärenergiebedarf der Bundesrepublik Deutschland belief sich im Jahr 2008 auf 14.005 PJ, die wichtigsten Primärenergieträger im Jahr 2008 und, zum Vergleich, 1990 sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt[1]. Während der Primärenergiebedarf im Zeitraum 1990 bis 2008 näherungsweise konstant geblieben ist, hat der Primärenergiebedarf, bezogen auf das Bruttoinlandsprodukt, im selben Zeitraum von 8,7 auf 5,7 GJ/1000 € abgenommen [8.3].

Tabelle 8.1. Anteile der Primärenergieträger in Deutschland 1990 und 2008, berechnet nach der Wirkungsgradmethode [8.4]

	Primärenergie in PJ		Anteile in %	
Energieträger	1990	2008	1990	2008
Erdöl	5.217	4.868	35,0	34,8
Erdgas	2.293	3.091	15,4	22,1
Steinkohle	2.306	1.832	15,5	13,1
Braunkohle	3.201	1.554	21,4	11,1
Uran	1.668	1.623	11,2	11,6
Wasser	59	75	0,4	0,5
Wind	–	145	0,0	1,0
Sonstige EE*	160	817	1,1	5,8
Summe	14.905	14.005	100,0	100,0

*) Sonstige Erneuerbare Energieträger sind Brennholz, Biomasse, Müll, Klärschlamm, Gruben- und Deponiegase

[1] Beim Vergleich der aktuellen Daten mit Primärenergiedaten aus der Vergangenheit ist ein neuer Bewertungsansatz ab 1995 zu beachten. Bei Primärenergieträgern, denen kein Heizwert beigemessen werden kann (z.B. Uran, Wind, Wasser), wurde früher die Substitutionsmethode angewandt. Die entsprechenden Versorgungsbeiträge zur elektrischen Energie wurden so bewertet, als ob diese Endenergie durch ein konventionelles Wärmekraftwerk mit vorgegebenem Wirkungsgrad bereitgestellt worden wäre. Bei der ab 1995 gültigen Wirkungsgradmethode, die auch in internationalen statistischen Gremien üblich ist, werden der Bewertung repräsentative Wirkungsgrade unterstellt. Hierzu werden beim Uran 33%, bei Wind und Wasser 100% angenommen.

Die wichtigsten Nutzenergieformen sind die mechanische Energie, die elektrische Energie, sowie die thermische innere Energie unterschiedlicher Wärmeträger (Raumwärme, Warmwasser und sonstige Prozeßwärmeträger). Die Verteilung dieser Nutzenergieformen auf die Sektoren Industrie, Verkehr, Haushalte sowie Gewerbe und Handel ist in Tabelle 8.2 zusammengestellt. Da die elektrische Energie großenteils zur Bereitstellung von mechanischer Energie, Prozeßwärme, Warmwasser und auch Raumwärme weiter umgewandelt wird, ist in Tabelle 8.2 nur die Beleuchtung als Nutzform der elektrischen Energie ausgewiesen. Die deutliche Differenz zwischen dem Gesamtbedarf an Primärenergie und Nutzenergie ist im Wesentlichen auf die Abwärmeströme der Wärmekraftanlagen zum Erzeugen der elektrischen Energie zurückzuführen. Dieses wird in Abb. 8.1 deutlich, in welcher ein Energieflußbild für die Bundesrepublik Deutschland dargestellt ist [8.5]. Die Umwandlungsverluste vom jeweiligen Endenergieträger zur Nutzenergie sind in Abb. 8.1 nicht enthalten. Dieses betrifft z.B. die Verluste in den Verbrennungsmotoren zur Bereitstellung der mechanischen Energie sowie in den Heizkesselanlagen zur Bereitstellung der Raumwärme und des Warmwassers. Dem Verkehr werden ca. 29% des Nutzenergiebedarfs zugeordnet, der Energieversorgung privater Haushalte gut 26%.

Tabelle 8.2. Aufteilung der Nutzenergieformen auf die Verbrauchssektoren 2007 in PJ [8.4]. Da die elektrische Energie größtenteils weiter in die anderen Nutzenergien fließt ist hier nur die Beleuchtung einschließlich Fernseher/Radio/PC als Nutzform der elektrischen Energie aufgeführt.

Nutzenergie	Verkehr	Haushalt	Industrie	Gewerbe	Gesamt
Raumwärme	12	1.653	199	539	2403
Warmwasser	–	278	23	123	424
Prozeßwärme	–	123	1.609	252	1.984
mech. Energie	2.573	223	569	358	3.723
Beleuchtung	12	41	41	114	208
Gesamt	2.597	2.318	2.441	1.386	8.742

Eine wichtige Aufgabe der Energietechnik ist es, den leicht steigenden Bedarf an elektrischer Energie zu decken. Die im Jahr 2008 insgesamt in Deutschland erzeugte elektrische Energie von $639 \cdot 10^9$ kWh = 2300 PJ wurde mit einem Primärenergieaufwand von insgesamt 5473 PJ erzeugt, woraus sich ein mittlerer energetischer Umwandlungswirkungsgrad der Stromerzeugung von $\eta^{\mathrm{el}} = \mathrm{W}^{\mathrm{el}}/\mathrm{E}^{\mathrm{el}}_{\mathrm{Prim}}$ = 2300 PJ / 5490 PJ = 0,419 ergibt. 1990 betrug dieser mittlere Wirkungsgrad η^{el} = 1980 PJ / 5329 PJ = 0,372, wobei jeweils die Wirkungsgradmethode angewandt wurde. An der Bereitstellung der elektrischen Energie in Deutschland waren im Jahr 2007 die Primärenergieträger

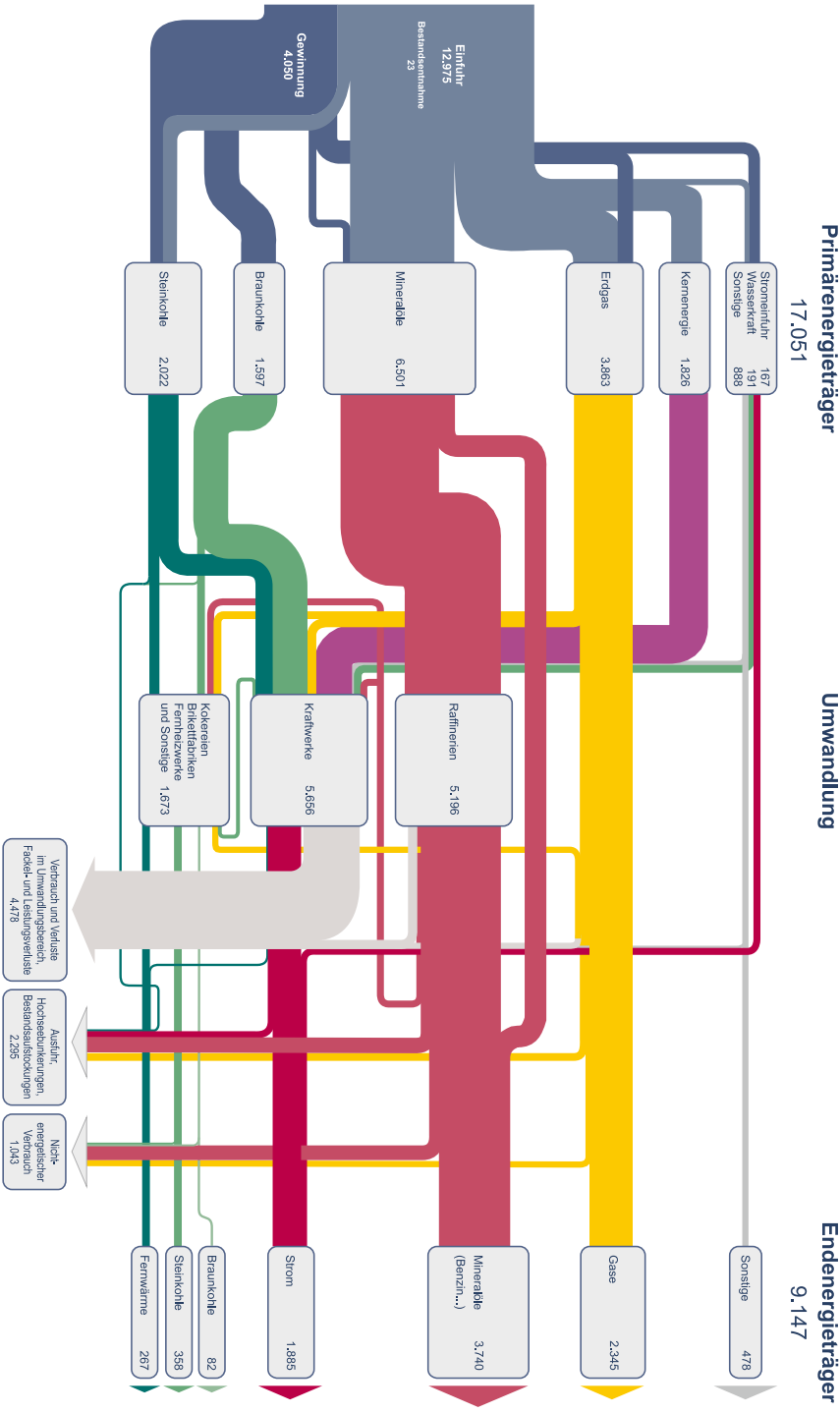


Abb. 8.1. Energieflussbild der Bundesrepublik Deutschland 2006 [8.5]. Die Zahlen geben die Energie in PJ = 10^{15} J an.

Braunkohle mit 27,0%, Steinkohle mit 24,5%, Uran mit 27,9%, Erdgas mit 12,6%, Windenergie mit 2,8% und Wasser mit 1,4% beteiligt [8.4].

8.1.1 Übersicht über die Umwandlungsverfahren

Abbildung 8.2 gibt einen Überblick über heute bekannte und genutzte Verfahren zur Umwandlung chemischer, nuklearer und solarer Energie (Primärenergien) in elektrische Energie. Nach Abschnitt 7.2.6 besteht die chemische Energie der Brennstoffe weitgehend aus Exergie. Nach R. Pruschek [8.6] trifft dies auch auf die bei der Kernspaltung frei werdende nukleare Energie zu. Auch die solare Strahlungsenergie hat nach einer Untersuchung von S. Kabelac [8.7] einen hohen Exergiegehalt, der je nach Atmosphärenzustand zwischen 50 und 90% liegt. Daraus ergibt sich die Forderung, die Umwandlungsprozesse, die von diesen Primärenergien zur elektrischen Energie führen, möglichst reversibel zu gestalten, um den hohen Exergiegehalt der Primärenergien zu bewahren.

Die chemische Bindungsenergie der fossilen Primärenergieträger Kohle, Öl und Erdgas sowie der Biomasse wird durch die Verbrennung in die innere Energie heißer Verbrennungsgase umgewandelt. Wie in Abschnitt 7.2 gezeigt wurde, gehen dabei etwa 30% der Brennstoffexergie verloren. Soweit die Biomasse – überwiegend Holz – nicht direkt verbrannt wird, muß sie durch eine thermochemische Pyrolyse oder durch einen Vergärungsprozeß in ein methanhaltiges Brenngas überführt werden [8.8].

Die thermische innere Energie der Verbrennungsgase läßt sich auf zwei Wegen in Wellenarbeit umwandeln: Mit den in Abschnitt 7.3 behandelten Verbrennungskraftmaschinen und mit den Wärmekraftanlagen. Die Verbrennungskraftmaschinen stellen überwiegend die Wellenarbeit als Endenergie für mobile Anwendungen bereit, während die nachfolgend behandelten Wärmekraftanlagen nahezu ausschließlich zur Bereitstellung elektrischer Energie verwendet werden.

Die Brennstoffzelle wandelt chemische Energie von *Wasserstoff* direkt in elektrische Energie um. Wasserstoff ist aber kein Primärenergieträger, so daß ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist, nämlich die Herstellung von Wasserstoff oder eines wasserstoffreichen Gasgemisches aus einem der oben genannten Primärenergieträger. Dieser Nachteil, das Problem der Wasserstoffspeicherung und die hohen Anlagenkosten haben dazu geführt, daß sich die thermodynamisch eleganten Brennstoffzellen gegenüber anderen Stromerzeugern noch nicht haben durchsetzen können.

Die Gewinnung elektrischer Energie aus nuklearer Energie geht den Weg über die thermische innere Energie eines „Wärmeträgers“; dieser ist das Fluid, welches im Primärkreislauf die durch die Kernspaltung erhitzten Spaltstoffelemente eines Kernreaktors kühlt und Wärme an eine Wärmekraftmaschine abgibt. In ähnlicher Weise wird solare Strahlungsenergie in thermischen Solarkraftwerken genutzt. Über Spiegelfelder konzentrierte Solarstrahlung heizt durch Absorption ein umlaufendes Fluid auf, das Wärme an eine

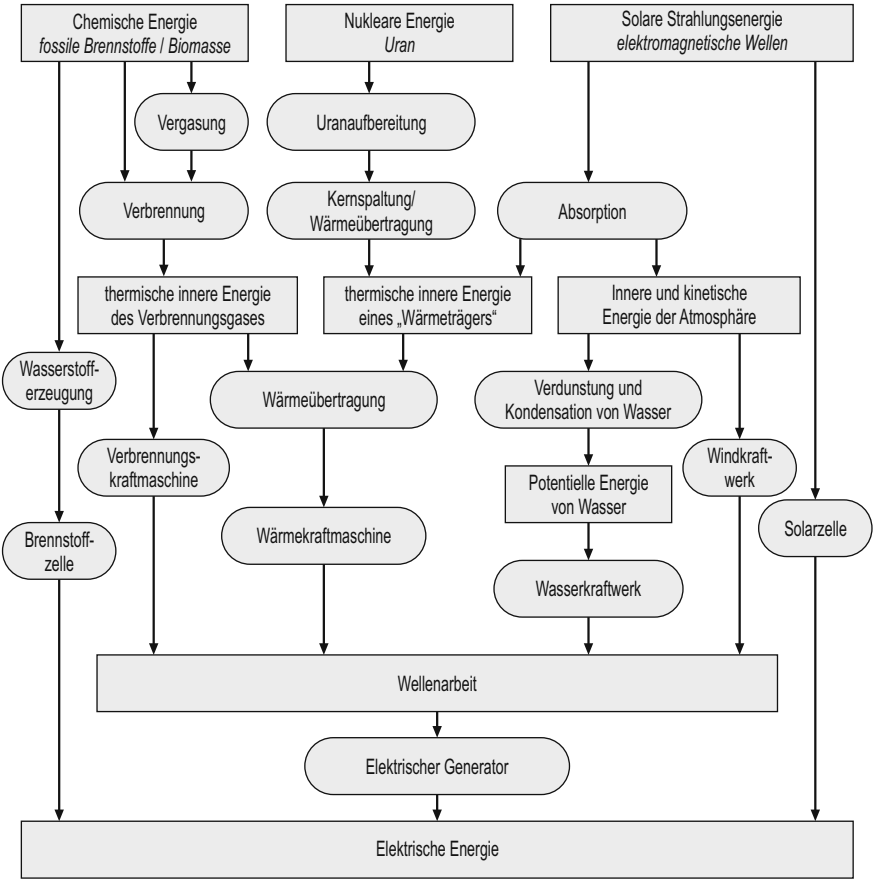


Abb. 8.2. Verfahren zur Umwandlung von Primärenergie in elektrische Energie

Wärmekraftmaschine überträgt. Um die hierbei auftretenden Exergieverluste zu begrenzen, muß der „Wärmeträger" ein möglichst hohes Temperaturniveau erreichen, damit der Exergiegehalt der von der Wärmekraftmaschine aufgenommenen Wärme möglichst groß wird.

Solare Strahlungsenergie wird auch in den Wind- und Wasserkraftwerken genutzt, nachdem die Natur selbst einige Umwandlungsschritte besorgt hat. Die solare Energie findet sich in der inneren und kinetischen Energie der Atmosphäre wieder. Durch die Verdunstung von Wasser, den Transport des Wasserdampfs in größere Höhen und die dort stattfindende Kondensation wird die potentielle Energie des Wassers so erhöht, daß sie in Wasserkraftwerken in Wellenarbeit umgewandelt werden kann. Druck- und Temperaturunterschiede in der Atmosphäre rufen Strömungen (Wind) hervor, deren kinetische Energie in Windkraftwerken genutzt werden kann.

Die direkte Umwandlung solarer Strahlungsenergie in elektrische Energie ist mit Solarzellen möglich, die auf dem von A.C. Bequerel 1839 entdeckten photovoltaischen Effekt beruhen, [8.9]. Ihr energetischer Wirkungsgrad von derzeit 10 bis 15 % ist vergleichsweise gering, und ihre Herstellung ist nicht nur mit hohen Kosten, sondern auch mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Sie müssen mehrere Jahre in Betrieb sein, um so viel elektrische Energie zu erzeugen, wie zu ihrer Herstellung verbraucht wurde. Laufende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten lassen höhere Wirkungsgrade von 20% und mehr sowie die Senkung der Herstellungskosten erwarten.

Die in Abb. 8.2 schematisch dargestellte Umwandlung der drei Primärenergien in elektrische Energie ist leider nicht unproblematisch und ohne Risiko. Dabei zeigt jede der drei Primärenergien spezifische Vor- und Nachteile. Die Verbrennung gehört zu den technisch leicht beherrschbaren Prozessen; fossile Brennstoffe (Stein- und Braunkohle, Öl und Erdgas) sind daher bevorzugte, einfach zu handhabende Primärenergieträger mit hoher Energiedichte, die noch über 80% des Primärenergiebedarfs von Deutschland abdecken. Ihre Vorkommen sind begrenzt und in der Welt ungleichmäßig verteilt, gerade die europäischen Industrienationen verfügen (abgesehen von Braunkohle und z.T. schwer abbaubarer Steinkohle) über nur geringe Lagerstätten. Die auf molekularer Ebene unkontrollierte Verbrennungsreaktion führt, wie in Kap. 7 dargelegt, zu einer hohen Entropieproduktion und zur entropiereichen thermischen inneren Energie eines Verbrennungsgases als Zwischenenergieform. Die hier enthaltene Entropie muß im nachfolgenden Umwandlungsschritt, z.B. in einer Wärmekraftmaschine, unter hohen Verlusten wieder 'abgetrennt' werden. Dieser thermodynamisch unglückliche Zwischenschritt über die thermische Energieform wird in einer Brennstoffzelle vermieden. Ein weiterer Nachteil ist die erhebliche Umweltbelastung durch die Verbrennungsprodukte Schwefeldioxid, Stickstoffoxide und Staub. Nur durch aufwendige Maßnahmen (Rauchgasentschwefelung und Entstickung, Filter) kann die Emission dieser umweltschädigenden Stoffe in noch erträglichen Grenzen gehalten werden. Das bei der Verbrennung entstehende CO_2 führt zu einem stetig steigenden CO_2-Gehalt der Atmosphäre. Hierdurch wird die Wärmeabstrahlung der Erde in den Weltraum behindert, worauf die Erde mit einer höheren Temperatur reagiert, um die Stahlungsbilanz im Gleichgewicht zu halten, der sog. Treibhauseffekt. Hieraus können globale Klimaänderungen eintreten, deren nachteilige Folgen noch nicht abzusehen sind, vgl. [8.10] und [8.11]. Die Verminderung der CO_2-Emission ist daher eine wichtige Zukunftsaufgabe der Energietechnik, sie wird in Abschnitt 8.3 behandelt.

Der Vorteil der nuklearen Energie besteht in der hohen Energiedichte des Kern-,,brennstoffs“, welche die der fossilen Brennstoffe um mehrere Zehnerpotenzen übertrifft. Man rechnet bei den Leichtwasserreaktoren, vgl. Abschnitt 8.2.6, mit einer auf die Masse des angereicherten Urans bezogenen Energieabgabe von etwa $35\,\mathrm{MW\,d/kg} = 3{,}0 \cdot 10^6\,\mathrm{MJ/kg}$. Im Vergleich zur spezifischen Energieabgabe von Steinkohle, nämlich ihrem Heizwert von etwa 30 MJ/kg, liegt dieser Wert um den Faktor 10^5 höher. Somit enthalten schon vergleichsweise geringe Mengen Kernbrennstoff große Energien. Der wesentliche Nachteil der Nutzung nuklearer Energie ist die Gefährdung durch radioaktive Strahlung. Sie muß durch aufwendige Sicherheitsmaßnahmen soweit reduziert werden, daß auch bei einem Unfall keine radioaktiven Substanzen in gefährlicher Menge aus der Reaktorumhüllung

(containment) in die Umgebung gelangen können. Im Normalbetrieb gibt dagegen ein Kernkraftwerk weitaus weniger Radioaktivität ab als ein Kohlekraftwerk, denn Kohle enthält natürliche radioaktive Stoffe, die bei der Verbrennung vornehmlich mit der Flugasche in die Umgebung gelangen [8.12]. Außerdem emittiert ein Kernkraftwerk weder CO_2 noch SO_2 oder Stickstoffoxide. Die Weiterverarbeitung abgebrannter Spaltstoffelemente und die Endlagerung hoch radioaktiven Materials mit großer Halbwertzeit stellen dagegen ein Gefahrenpotential dar, das eine aufwendige Sicherheitstechnik erfordert. Die Kernfusion zur Umwandlung nuklearer Energie in thermische Energie wurde in Abb. 8.2 nicht berücksichtigt, da das Ziel einer technischen Nutzung in den nächsten Jahrzehnten nicht erreicht werden wird.

Die Solarenergie ist eine von unmittelbaren Umweltrisiken freie Primärenergie, die in unerschöpflicher Menge zur Verfügung steht. Die Leistungsdichte der Solarstrahlung erreicht jedoch (bei Tage) höchstens $1\,\mathrm{kW/m^2}$; sie liegt im Jahresmittel in Deutschland bei ca. $130\,\mathrm{W/m^2}$. Solare Strahlungsenergie muß daher auf großen Flächen gesammelt werden; sie eignet sich z.B. zur dezentralen Versorgung bei kleiner Leistung. Der Nachteil der geringen Leistungsdichte wird noch dadurch verstärkt, daß die Solarstrahlung maximal nur etwa 8 h je Tag genutzt werden kann. Deswegen müssen zusätzliche konventionelle Kraftwerke zur Sicherung einer kontinuierlichen Stromerzeugung vorgehalten werden, und es sind erhebliche Aufwendungen für die Energiespeicherung erforderlich [8.13].

8.1.2 Thermische Kraftwerke

Ein Kraftwerk hat die Aufgabe, Primärenergie in Wellenarbeit oder elektrische Energie umzuwandeln. Dabei sprechen wir von einem thermischen Kraftwerk, Wärmekraftwerk oder von einer Wärmekraftanlage, wenn die zugeführte Primärenergie zunächst in thermische (innere) Energie eines Energieträgers verwandelt und dann als Wärme an eine Wärmekraftmaschine übertragen wird, vgl. auch [8.14] und [8.15]. Somit unterscheidet es sich von einer Verbrennungskraftmaschine wie z.B. dem Gasmotor oder einer offenen Gasturbinenanlage, vgl. Abschnitt 7.3, wo diese Energiewandlungsschritte integriert stattfinden. Jedes thermische Kraftwerk besteht aus zwei Teilsystemen, dem Wärmeerzeuger und der Wärmekraftmaschine. Im Wärmeerzeuger wird die Primärenergie in die Wärme umgewandelt, die an die Wärmekraftmaschine übergeht. Diese wandelt die Wärme nur zum Teil in Nutzarbeit um; der Rest muß nach dem 2. Hauptsatz als Abwärme an die Umgebung abgeführt werden, vgl. Abschnitt 3.1.5.

Wir unterscheiden drei Typen von Wärmekraftwerken, die den drei Primärenergieformen von Abb. 8.2 entsprechen: Wärmekraftwerke, welche die chemische Bindungsenergie der fossilen Brennstoffe oder von aufbereiteter Biomasse nutzen, Kernkraftwerke und thermische Solarkraftwerke. Bei den mit Kohle, Öl oder Erdgas beschickten Kraftwerken wird die Primärenergie (Brennstoffenergie) in einer Feuerung in die thermische Energie des Verbrennungsgases verwandelt. Dieses gibt im Dampferzeuger Wärme an die Wärmekraftmaschine ab, Abb. 8.3 a. Im Kernreaktor eines Kernkraftwerks wandelt sich nukleare Energie durch Kernspaltung und Abbau der kinetischen Energie

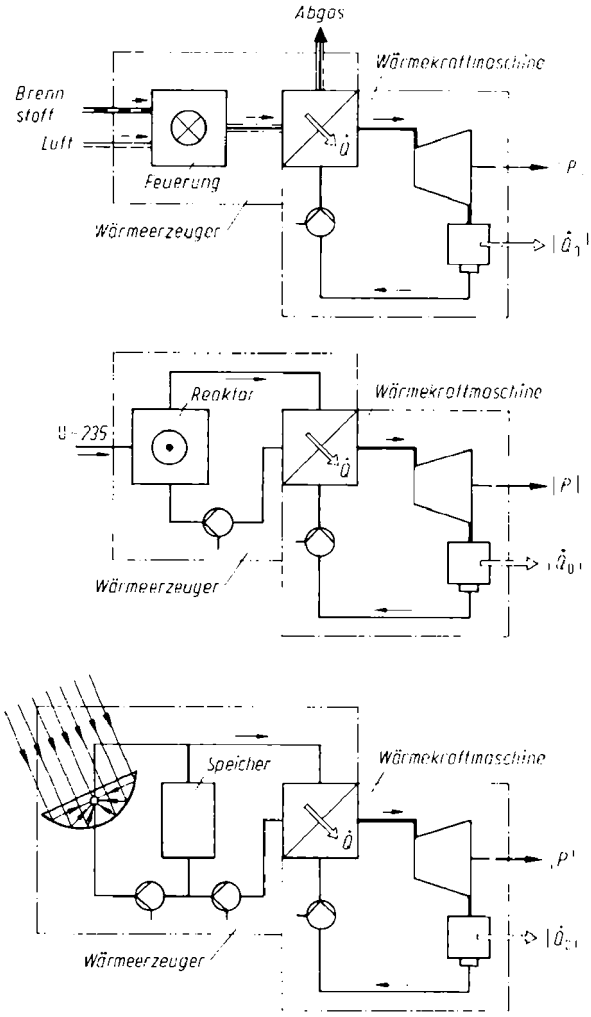


Abb. 8.3. Thermisches Kraftwerk als Kombination der Teilsysteme Wärmeerzeuger und Wärmekraftmaschine, die durch den Dampferzeuger gekoppelt sind. **a** Wärmekraftwerk mit fossilem Brennstoff; **b** Kernkraftwerk; **c** Solar-thermisches Kraftwerk

der Spaltprodukte in thermische Energie der Spaltstoffstäbe (Brennelemente) um. Das Fluid des sogenannten Primärkreislaufs kühlt die Brennelemente und transportiert die thermische Energie aus dem Reaktor zum Dampferzeuger, wo der Wärmeübergang an die Wärmekraftmaschine stattfindet, Abb. 8.3 b. In einem solar-thermischen Kraftwerk wird die Strahlungsenergie der Sonne in einem Kollektor oder, nach der Bündelung durch ein Spiegelsystem, in einem Receiver (Strahlungsempfänger) absorbiert und von einem Fluid als Wärme an die Wärmekraftmaschine übertragen, Abb. 8.3 c, [8.13].

Da der Wärmestrom $\dot{Q}$ nach dem 2. Hauptsatz nicht vollständig in die gewünschte Nutzleistung P umgewandelt werden kann, gibt jede Wärme-

kraftmaschine und damit jedes thermische Kraftwerk einen großen Abwärmestrom $\dot{Q}_0$ an die Umgebung ab. Ein geringer Teil der Nutzleistung wird an den Wärmeerzeuger zurückgegeben; diese Leistung dient dem Antrieb von Gebläsen, Umwälzpumpen oder zur Aufbereitung des Brennstoffs. Sie gehört zum „Eigenbedarf" des Kraftwerks. Wir werden sie bei unseren grundsätzlichen Betrachtungen nicht ausdrücklich berücksichtigen und sehen nur den Wärmestrom $\dot{Q}$ als kennzeichnend für die energetische Kopplung zwischen den beiden Teilsystemen des thermischen Kraftwerks an.

In der Wärmekraftmaschine durchläuft ein Arbeitsfluid einen Kreisprozeß, den wir in Abschnitt 8.1.4 behandeln. Als Arbeitsfluid wird fast immer Wasser bzw. Wasserdampf eingesetzt. In Abb. 8.3 ist eine besonders einfache Wärmekraftmaschine, die sogenannte einfache Dampfkraftanlage, dargestellt, die wir in Abschnitt 8.2.1 behandeln. In dem geschlossenen System innerhalb der strichpunktierten Linie wird Wasser im Kreisprozeß durch Speisepumpe, Dampferzeuger (Wärmeaufnahme), Turbine (Arbeitsabgabe) und Kondensator (Abwärmeabgabe) geführt.

In nur wenigen Anlagen wurde als Arbeitsfluid ein Gas benutzt; dies sind die Gasturbinenanlagen mit geschlossenem Kreislauf, die bisher keine größere technische Bedeutung erlangt haben, vgl. [8.16]. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 7.3 behandelten offenen Gasturbinenanlagen, die zu den Verbrennungskraftmaschinen gehören, sind die Gasturbinenanlagen mit geschlossenem Kreislauf Wärmekraftmaschinen. Neben Wasser bzw. Wasserdampf und Gas wurden auch andere Arbeitsfluide für Wärmekraftmaschinen erwogen. Ist das Temperaturniveau, bei dem der Wärmestrom $\dot{Q}$ zur Verfügung steht, relativ niedrig (100 bis 300 °C), so lassen Fluorkohlenwasserstoffe oder Gemische aus Wasser und Trifluorethanol höhere thermische Wirkungsgrade als Wasser erwarten, vgl. z.B. [8.17]. Ein solcher Prozeß wird auch als Organic Rankine Cycle (ORC) bezeichnet.

8.1.3 Kraftwerkswirkungsgrade

Wir beschränken uns bei den folgenden Überlegungen auf Wärmekraftwerke, die mit fossilen oder nuklearen Brennstoffen als Primärenergieträgern beschickt werden. Man bewertet die in ihnen stattfindende Energieumwandlung durch den Gesamtwirkungsgrad

$$\eta := \frac{-P}{\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} \ ,$$

der die Nutzleistung P des Kraftwerks mit der zugeführten Brennstoffleistung $\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}$ vergleicht. Bei Kernkraftwerken ist $\dot{m}_\mathrm{B}$, der Massenstrom des gespaltenen Materials, nicht direkt meßbar. Daher tritt an die Stelle der Brennstoffleistung die Reaktorwärmeleistung $\dot{Q}_\mathrm{R}$, nämlich der von den Spaltstoffelementen an das Fluid des Primärkreislaufs abgegebene Wärmestrom. Versteht man unter $(-P)$ die *elektrische* Leistung P_el des Kraftwerks, abzüglich aller als Eigenverbrauch bezeichneter Leistungen (z.B. für den Antrieb von Pumpen, Gebläsen etc.), so wird η als Netto-Wirkungsgrad bezeichnet. Sein

Kehrwert $\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}/(-P)$ wird Netto-Wärmeverbrauch genannt und häufig in der Einheit kJ/kW h angegeben, obwohl Wärmeverbrauch und Wirkungsgrad dimensionslose Verhältnisgrößen sind. Einem Wirkungsgrad $\eta = 0{,}40$ entspricht der Wärmeverbrauch von 9000 kJ/kWh.

Der Gesamtwirkungsgrad η einer Wärmekraftanlage läßt sich durch Erweitern mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$, den das Arbeitsfluid der Wärmekraftmaschine empfängt, in zwei bekannte Faktoren zerlegen:

$$\eta = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} \, \frac{-P}{\dot{Q}} = \eta_\mathrm{K} \, \eta_\mathrm{th} \; .$$

Der Dampferzeuger- oder Kesselwirkungsgrad η_K wurde schon in Abschnitt 7.2.3 behandelt; er liegt bei großen Kohlekraftwerken über 0,92. Bei Kernkraftwerken ist

$$\eta_\mathrm{K} = \dot{Q}/\dot{Q}_\mathrm{R} \approx 1 \; ,$$

weil sich $\dot{Q}$ von der Reaktorwärmeleistung $\dot{Q}_\mathrm{R}$ nur um die geringen Wärmeverluste des Primärkreislaufs unterscheidet. Der thermische Wirkungsgrad η_th der Wärmekraftmaschine wird durch den 2. Hauptsatz begrenzt; nach Abschnitt 3.1.5 gilt

$$\eta_\mathrm{th} = \eta_\mathrm{C}(T_0/T_\mathrm{m}) - T_0 \, \dot{S}_\mathrm{irr}/\dot{Q} \; .$$

Selbst die reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine, deren Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_\mathrm{irr} = 0$ ist, kann höchstens den Carnot-Faktor

$$\eta_\mathrm{C}(T_0/T_\mathrm{m}) = 1 - T_0/T_\mathrm{m}$$

als thermischen Wirkungsgrad erreichen. Er hängt von der thermodynamischen Mitteltemperatur T_m der Wärmeaufnahme durch das Arbeitsfluid der Wärmekraftmaschine ab und von der Temperatur T_0, bei der es die Abwärme abgibt.

Im Carnot-Faktor $\eta_\mathrm{C} < 1$ kommt zum Ausdruck, daß der von der Wärmekraftmaschine aufgenommene Wärmestrom nur zum Teil aus Exergie besteht und daher niemals, auch nicht von einer reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine, vollständig in Nutzleistung umwandelbar ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Verbrennung und Kernspaltung stark irreversible Prozesse sind, bei denen ein großer Teil der in der Primärenergie enthaltenen Exergie in Anergie verwandelt wird. Diese Anergie ist im Wärmestrom $\dot{Q}$ enthalten und steht für die Gewinnung von Nutzleistung nicht mehr zur Verfügung.

Da bei der Definition von η_K und η_th der 2. Hauptsatz nicht berücksichtigt wurde, erscheinen die thermodynamischen Verluste der irreversiblen Umwandlung von Primärenergie in thermische Energie irreführenderweise im thermischen Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine, obwohl sie im Wärmeerzeuger entstehen. Eine klarere Verlustbewertung ermöglichen exergetische Wirkungsgrade. Wir definieren den *exergetischen Gesamtwirkungsgrad*

$$\zeta := (-P)/(\dot{m}_\mathrm{B}\, e_\mathrm{B}) = \eta \cdot (H_\mathrm{u}/e_\mathrm{B})$$

mit der spezifischen Exergie e_B des Brennstoffs, vgl. Abschnitt 7.2.6. Da das Verhältnis $e_\mathrm{B}/H_\mathrm{u}$ nur wenig größer als eins ist, unterscheiden sich ζ und η numerisch nur wenig. Ihre unterschiedliche Bedeutung wird klarer, wenn wir ζ durch Einführen des Exergiestroms

$$\dot{E}_\mathrm{Q} = \eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m})\,\dot{Q} = (1 - T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m})\,\dot{Q}\ ,$$

den die Wärmekraftmaschine mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ bei der thermodynamischen Mitteltemperatur T_m aufnimmt, in zwei Faktoren aufteilen:

$$\zeta = \frac{\dot{E}_\mathrm{Q}}{\dot{m}_\mathrm{B}\, e_\mathrm{B}}\,\frac{-P}{\dot{E}_\mathrm{Q}} = \zeta_\mathrm{WE} \cdot \zeta_\mathrm{WKM}\ .$$

Dabei berücksichtigt der *exergetische Wirkungsgrad des Wärmeerzeugers*,

$$\zeta_\mathrm{WE} := \frac{\dot{E}_\mathrm{Q}}{\dot{m}_\mathrm{B}\, e_\mathrm{B}} = \frac{\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m})\,\dot{Q}}{\dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}}\,\frac{H_\mathrm{u}}{e_\mathrm{B}} = \eta_\mathrm{K}\,\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m})\,\frac{H_\mathrm{u}}{e_\mathrm{B}}\ ,$$

die Exergieverluste bei der Verbrennung und beim Wärmeübergang vom Verbrennungsgas an das Arbeitsfluid der Wärmekraftmaschine sowie die nichtgenutzte Exergie des abströmenden Abgases. Bei einem Kernkraftwerk sind in ζ_WE die Exergieverluste der Kernspaltung und des Wärmeübergangs von den heißen Spaltstoffelementen an das Fluid des Primärkreislaufs sowie des Wärmeübergangs vom Primärkreislauf an die Wärmekraftmaschine enthalten. Da der Carnot-Faktor $\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{m}) < 1$ ist, fällt ζ_WE sehr viel kleiner

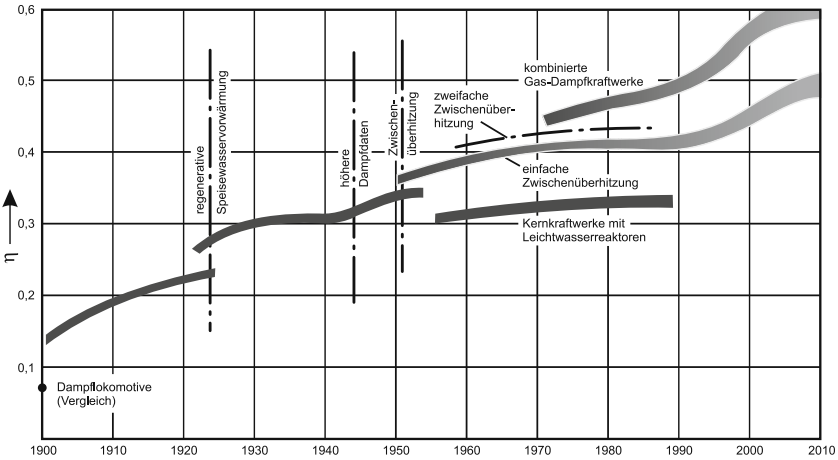


Abb. 8.4. Anstieg des Wirkungsgrads η von Dampfkraftwerken im 20. Jahrhundert

als η_K aus, was auf die genannten recht großen Exergieverluste bei der Erzeugung des Wärmestroms $\dot{Q}$ aus Primärenergie hinweist. Der *exergetische Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine*,

$$\zeta_{\mathrm{WKM}} := \frac{-P}{\dot{E}_{\mathrm{Q}}} = \frac{-P}{\eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{m}})\,\dot{Q}} = \frac{\eta_{\mathrm{th}}}{\eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{m}})}\,,$$

wurde bereits in Abschnitt 3.3.7 eingeführt und diskutiert. Er berücksichtigt die Exergieverluste, die innerhalb der Wärmekraftmaschine entstehen, sowie die Exergie der bei $T_0 > T_{\mathrm{u}}$ abgegebenen Abwärme, die nicht genutzt werden kann und daher als Exergieverlust zu betrachten ist.

Ein Ziel der technischen Entwicklung thermischer Kraftwerke war und ist die Steigerung des Gesamtwirkungsgrades $\eta = \zeta\, e_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{u}}$ durch das Verringern von Exergieverlusten. Ein höherer Wirkungsgrad η vermindert außerdem die CO_2-Emission der mit Kohle, Gas und Heizöl als Brennstoff betriebenen Kraftwerke. Dies hat seit 1990 die Anstrengungen zur Wirkungsgradsteigerung vor allem von Kohlekraftwerken verstärkt, vgl. Abschnitte 8.2.4 und 8.3.2. Abbildung 8.4 zeigt, welche Wirkungsgraderhöhungen seit 1900 durch verschiedene Prozeßverbesserungen erreicht werden konnten, auf die wir in Abschnitt 8.2 eingehen werden.

8.1.4 Kreisprozesse für Wärmekraftmaschinen

Um den stationären Betrieb der Wärmekraftmaschine zu ermöglichen, muß ihr Arbeitsfluid einen Kreisprozeß ausführen. Dabei durchläuft das Fluid eine stetige Folge von Zuständen und gelangt wieder in den Anfangszustand zurück. *Ein Prozeß, der ein System wieder in seinen Anfangszustand zurückbringt, heißt Kreisprozeß.* Nach Durchlaufen des Kreisprozesses nehmen alle Zustandsgrößen des Systems die Werte an, die sie im Anfangszustand hatten.

Bei den Kreisprozessen der Wärmekraftmaschinen läuft in der Regel ein stationär strömendes Fluid um, so daß sich seine Zustandsgrößen an jedem Ort mit der Zeit nicht ändern. Das stationär umlaufende Fluid strömt durch hintereinander geschaltete offene Systeme; bei der einfachen Dampfkraftanlage nach Abb. 8.5 sind dies der Dampferzeuger, die Turbine, der Kondensator und die Speisepumpe. Die offenen Systeme bilden insgesamt ein geschlossenes System, über dessen Grenzen keine Materie, sondern nur Energie als Arbeit oder Wärme transportiert wird. Nach Abschnitt 2.3.1 gilt für den Kreisprozeß die Leistungsbilanz

$$\sum \dot{Q}_{\mathrm{ik}} + \sum P_{\mathrm{ik}} = 0\,.$$

Dabei bedeuten $\dot{Q}_{\mathrm{ik}}$ den Wärmestrom und P_{ik} die Leistung des Teilprozesses, der das Fluid vom Zustand i in den Zustand k führt.

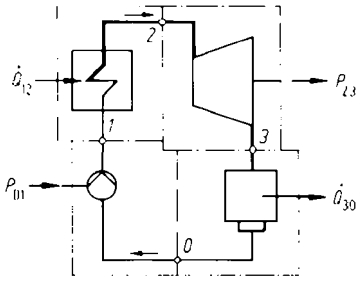


Abb. 8.5. Einfache Dampfkraftanlage, aufgeteilt in vier hintereinander geschaltete Kontrollräume: Speisepumpe $0 \to 1$, Dampferzeuger $1 \to 2$, Dampfturbine $2 \to 3$, Kondensator $3 \to 0$

Wärmekraftmaschinen, deren Arbeitsfluid keine stationären Fließprozesse, sondern instationäre Teilprozesse durchläuft, sind die Kolben-Wärmekraftmaschinen. Der Kreisprozeß dieser Kolbenmaschinen besteht aus einer Folge zeitlich hintereinander ablaufender Teilprozesse. Anders als bei den Verbrennungsmotoren wird dem Arbeitsgas, welches stets ein geschlossenes System bildet, Wärme von außen über die Zylinderwandung zugeführt, und es gibt Abwärme an Kühlwasser oder Kühlluft ab. Zu den Kolben-Wärmekraftmaschinen gehört insbesondere der Stirling-Motor[2]. Wir verzichten auf eine Darstellung des Stirling-Prozesses und anderer Kreisprozesse für Kolbenmaschinen; es sei auf [8.18] hingewiesen.

Wir definieren die Nutzleistung eines Kreisprozesses (bzw. einer Wärmekraftmaschine) durch

$$P := \sum P_{\mathrm{ik}}$$

und erhalten aus dem 1. Hauptsatz

$$-P = \sum \dot{Q}_{\mathrm{ik}} = \dot{Q}_{\mathrm{zu}} - |\dot{Q}_{\mathrm{ab}}| \; .$$

Die abgegebene Nutzleistung $(-P)$ eines Kreisprozesses ist gleich dem Überschuß der zugeführten Wärmeströme über den Betrag der abgeführten Wärmeströme.

Bezieht man die Nutzleistung auf den Massenstrom $\dot{m}$ des Fluids, das den Kreisprozeß ausführt, so erhält man die spezifische (technische) Nutzarbeit

$$-w_{\mathrm{t}} := (-P)/\dot{m} = -\sum w_{\mathrm{tik}} = \sum q_{\mathrm{ik}}$$

des Kreisprozesses. Nach Abschnitt 6.1.1 gilt

[2] Robert Stirling (1790–1878), schottischer Geistlicher, erfand den nach ihm benannten Motor 1816. Mit seinem Bruder James arbeitete er viele Jahre an der Entwicklung und dem Bau von Stirling-Motoren, die sich durch einen Regenerator, einem thermischen Feststoffspeicher, auszeichnen, durch den eine zeitlich versetzte Wärmeübertragung zwischen heißem und kaltem Arbeitsgas innerhalb der Maschine möglich wurde.

$$w_{\mathrm{tik}} = y_{\mathrm{ik}} + \frac{1}{2}\left(c_{\mathrm{k}}^2 - c_{\mathrm{i}}^2\right) + g(z_{\mathrm{k}} - z_{\mathrm{i}}) + j_{\mathrm{ik}} \ .$$

Hierin sind

$$y_{\mathrm{ik}} = \int_i^k v \, \mathrm{d}p$$

die spezifische Strömungsarbeit und j_{ik} die beim Teilprozeß $i \to k$ dissipierte Energie. Für die Nutzarbeit erhält man

$$w_{\mathrm{t}} = \sum w_{\mathrm{tik}} = \sum y_{\mathrm{ik}} + \sum j_{\mathrm{ik}} \ ,$$

weil sich die Differenzen von kinetischer und potentieller Energie aufheben. Die Summe aller spezifischen Strömungsarbeiten,

$$\sum y_{\mathrm{ik}} = \int_0^1 v \, \mathrm{d}p + \int_1^2 v \, \mathrm{d}p + \ldots + \int_n^0 v \, \mathrm{d}p = \oint v \, \mathrm{d}p \ ,$$

wird im p, v-Diagramm durch die Fläche dargestellt, welche die Zustandslinien des Kreisprozesses einschließen. Diese Fläche bedeutet die Differenz aus der spezifischen Nutzarbeit w_{t} und der beim Kreisprozeß im Fluid insgesamt dissipierten Energie

$$j = \sum j_{\mathrm{ik}} \ .$$

Wie man aus Abb. 8.6 erkennt, muß der Kreisprozeß rechtsherum durchlaufen werden, damit das Rundintegral und w_{t} negativ sind. Der Betrag des Flächeninhalts,

$$-\oint v \, \mathrm{d}p = (-w_{\mathrm{t}}) + j \ ,$$

ist stets größer als die gewonnene Nutzarbeit, weil er auch die dissipierte Energie enthält. Nur für den reversiblen Kreisprozeß ($j = 0$) bedeutet die umschlossene Fläche die Nutzarbeit allein.

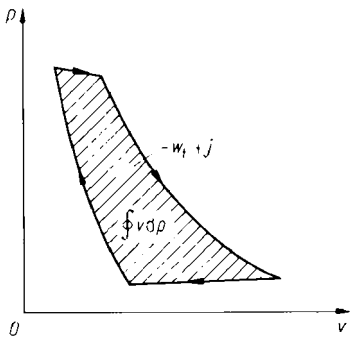


Abb. 8.6. Rechtsläufiger Kreisprozeß im p, v-Diagramm

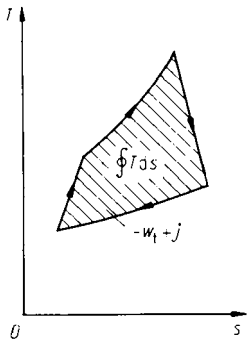


Abb. 8.7. Rechtsläufiger Kreisprozeß im T, s-Diagramm

Eine ähnliche Darstellung von Nutzarbeit und dissipierter Energie eines Kreisprozesses erhält man im T, s-Diagramm des Arbeitsfluids. Nach Abschnitt 6.1.1 gilt für jeden Teilprozeß des stationär umlaufenden Fluids

$$\int_i^k T\,\mathrm{d}s = q_{\mathrm{ik}} + j_{\mathrm{ik}}\ .$$

Daraus folgt

$$\oint T\,\mathrm{d}s = \sum q_{\mathrm{ik}} + \sum j_{\mathrm{ik}} = (-w_{\mathrm{t}}) + j\ .$$

Bei einem rechtsläufigen Kreisprozeß, vgl. Abb. 8.7, sind das Rundintegral und die von den Zustandslinien umschlossene Fläche positiv. Sie bedeutet wie im p, v-Diagramm die Summe aus der gewonnenen Nutzarbeit und der dissipierten Energie, ist also mit Ausnahme des reversiblen Kreisprozesses stets größer als $(-w_{\mathrm{t}})$.

N.L.S. Carnot hat 1824 einen Kreisprozeß für eine Wärmekraftmaschine vorgeschlagen, der seitdem als Carnot-Prozeß bezeichnet wird. Dieser reversible Kreisprozeß besteht aus zwei isothermen und zwei isentropen Zustandsänderungen des Arbeitsfluids und läßt sich im T, s-Diagramm einfach als Rechteck darstellen, Abb. 8.8. Bei der oberen Temperatur T nimmt das Arbeitsfluid Wärme auf, bei der unteren Temperatur T_0 gibt es die Abwärme ab. In der historischen Entwicklung und in älteren Darstellungen der Thermodynamik hat der Carnot-Prozeß eine bedeutende Rolle gespielt, weil sein thermischer Wirkungsgrad

$$\eta_{\mathrm{th}}^{\mathrm{rev}} = \frac{-w_{\mathrm{t}}^{\mathrm{rev}}}{q_{\mathrm{zu}}} = \frac{q_{\mathrm{zu}} - |q_{\mathrm{ab}}^{\mathrm{rev}}|}{q_{\mathrm{zu}}} = \frac{T - T_0}{T} = \eta_{\mathrm{C}}(T_0/T)$$

bei reversibler Prozeßführung unabhängig von der Art des Arbeitsfluids mit dem in Abschnitt 3.1.5 hergeleiteten Carnot-Faktor $\eta_{\mathrm{C}}(T_0/T)$ übereinstimmt.

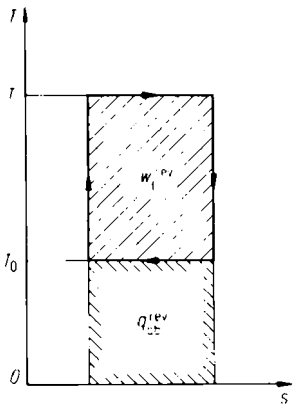


Abb. 8.8. Reversibler Carnot-Prozeß im T, s-Diagramm

Dies gilt nicht für jeden reversiblen Kreisprozeß einer Wärmekraftmaschine, doch gibt es eine Reihe anderer Kreisprozesse – unter ihnen der schon erwähnte Stirling-Prozeß –, deren Wirkungsgrad mit dem Carnot-Faktor übereinstimmt.

Der Carnot-Prozeß wäre, abgesehen von den Schwierigkeiten seiner technischen Realisierung und seiner Empfindlichkeit gegenüber schon geringen Irreversibilitäten, nur dann ein günstiger Kreisprozeß, wenn der Wärmekraftmaschine Wärme bei *konstanter* Temperatur angeboten würde. Die bei der Abkühlung eines Verbrennungsgases frei werdende Wärme $\dot{Q}_{Vb}$ fällt jedoch bei gleitender Temperatur an, nämlich in dem großen Intervall zwischen etwa 1600 und 120 °C. Abbildung 8.9 a zeigt den Temperaturverlauf des Verbrennungsgases im $\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm; die Fläche unter dieser Kurve stellt den Exergiestrom $\dot{E}_Q$ dar, welcher der Wärmekraftmaschine angeboten wird. Würde diese nach dem Carnot-Prozeß betrieben, so entstünden große Exergieverluste, weil beim Wärmeübergang große Temperaturdifferenzen auftreten und ein erheblicher Teil des angebotenen Wärme- und Exergiestroms wegen zu niedriger Temperaturen von der Wärmekraftmaschine nicht aufgenommen werden kann. Will man den Exergieverlust bei der Wärmeübertragung durch Erhöhen der oberen Temperatur des Carnot-Prozesses verkleinern, so wächst der Anteil der nicht genutzten Exergie. Vergrößert man dagegen die aufgenommene Exergie durch Senken der oberen Temperatur, so vermehrt man den Exergieverlust bei der Wärmeübertragung.

Günstiger sind die Verhältnisse bei einem Kernkraftwerk mit Druckwasserreaktor. Das Wasser des Primärkreislaufs kühlt sich bei der Wärme-

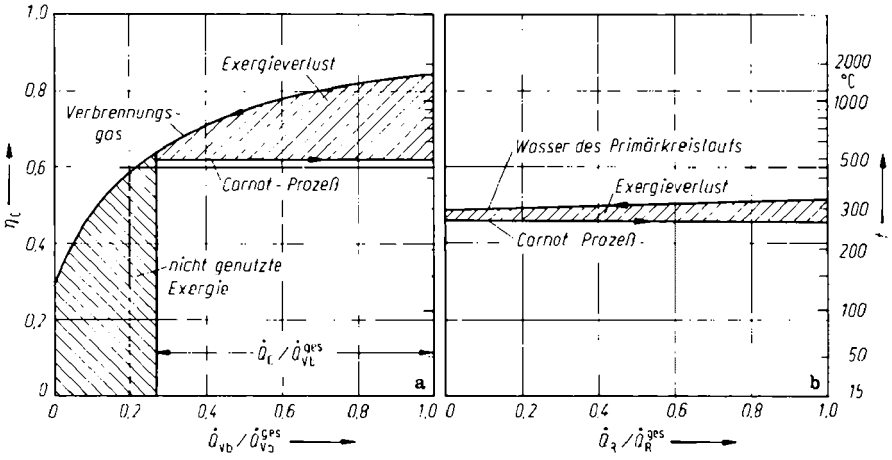


Abb. 8.9. Exergieaufnahme und Exergieverlust bei einem Carnot-Prozeß für die Wärmekraftmaschine, dargestellt im $\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm. **a** Exergieangebot durch das Verbrennungsgas z. B. eines Kohlekraftwerks; **b** Exergieangebot durch das Wasser des Primärkreislaufs eines Kernkraftwerks

abgabe im Dampferzeuger nur um ca. 35 K ab, vgl. Abb. 8.9 b. Somit könnte ein Carnot-Prozeß den ganzen angebotenen Wärmestrom $\dot{Q}_R$ bei konstanter Temperatur aufnehmen, ohne dabei übermäßig große Exergieverluste hervorzurufen.

Für eine Wärmekraftmaschine geeigneter als der Carnot-Prozeß ist ein Kreisprozeß, der sich bei der Wärmeaufnahme dem Temperaturverlauf des Verbrennungsgases besser anpaßt, jedoch die beim Carnot-Prozeß gegebene Wärmeabfuhr bei konstanter Temperatur T_0, möglichst nahe T_u, beibehält. Die Wärmeaufnahme bei gleitender Temperatur, z.B. die leicht zu verwirklichende isobare Erwärmung des Arbeitsfluids, und die isotherme Abwärmeabgabe sollten bei einem günstigen Kreisprozeß kombiniert werden. Diese beiden Zustandsänderungen können wie beim Carnot-Prozeß durch zwei Isentropen verbunden werden. Eine isotherme Wärmeabfuhr läßt sich nur im Naßdampfgebiet einfach verwirklichen, wo die Isotherme mit der Isobare zusammenfällt. Die Wärmeaufnahme sollte auf einer überkritischen Isobare bei stets ansteigender Temperatur erfolgen. Für Wasser als Arbeitsfluid erhält man damit den in Abb. 8.10 dargestellten reversiblen Kreisprozeß, bestehend aus vier Zustandsänderungen: isentrope Verdichtung $0 \to 1$ von siedendem Wasser auf einen überkritischen Druck, isobare Wärmeaufnahme $1 \to 2$ bis zu einer möglichst hohen Temperatur T_2 (Werkstoffgrenze), isentrope Expansion $2 \to 3$, die in das Naßdampfgebiet führt, und isotherm-isobare Wärmeabgabe (Kondensation) $3 \to 0$ bei einer möglichst niedrigen Temperatur T_0 nahe T_u.

Dieser reversible Prozeß ist der *Clausius-Rankine-Prozeß*, der in der einfachen Dampfkraftanlage realisiert wird. Auch er zeigt Mängel und setzt

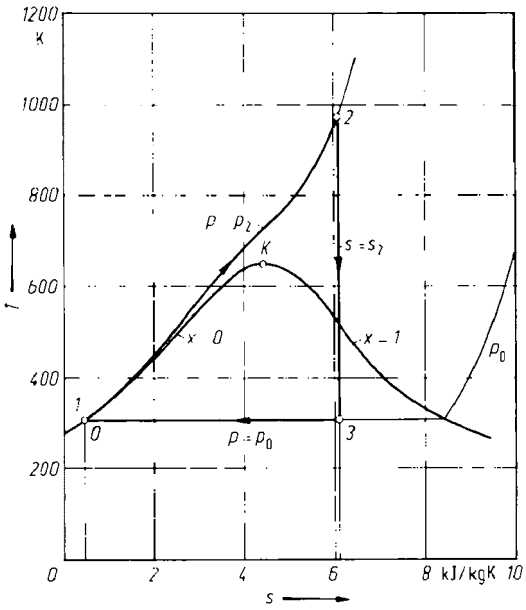


Abb. 8.10. Reversibler Clausius-Rankine-Prozeß mit Wärmeaufnahme $1 \to 2$ beim überkritischen Druck $p_1 = p_2 = 60\,\mathrm{MPa}$ von Wasser. Die Endpunkte der Isentrope 01 sind in diesem T, s-Diagramm nicht zu unterscheiden ($T_1 - T_0 = 1{,}6\,\mathrm{K}$)

seiner Verwirklichung bei den hier angestrebten sehr hohen Drücken und Temperaturen erhebliche Hindernisse entgegen, weswegen in der Kraftwerkstechnik verschiedene Änderungen und Verbesserungen des Clausius-Rankine-Prozesses vorgenommen werden, auf die wir in den Abschnitten 8.2.2 bis 8.2.4 eingehen.

8.2 Dampfkraftwerke

In der Regel ist Wasserdampf das Arbeitsfluid der Wärmekraftmaschine eines Wärmekraftwerks, das dann als Dampfkraftwerk bezeichnet wird, vgl. hierzu [8.15], [8.19], [8.20]. Um die thermodynamische Untersuchung übersichtlich zu gestalten, betrachten wir noch nicht ein modernes, aus vielen Anlagenteilen zusammengesetztes Dampfkraftwerk, sondern beginnen mit der „einfachen“ Dampfkraftanlage. Wir behandeln dann die wesentlichen Verbesserungen (Zwischenüberhitzung, regenerative Speisewasservorwärmung), die zum modernen Dampfkraftwerk führen. Besondere Bedingungen gelten für Kernkraftwerke, deren Wirkungsgrad durch das niedrige Temperaturniveau wassergekühlter Kernreaktoren begrenzt ist. Dagegen lassen sich mit einer Kombination aus Gasturbinenanlage und Dampfkraftwerk die bisher höchsten Wirkungsgrade von Wärmekraftanlagen erreichen.

8.2.1 Die einfache Dampfkraftanlage

Die einfache Dampfkraftanlage nach Abb. 8.11 besteht aus dem Dampferzeuger, der Dampfturbine, dem Kondensator und der Speisepumpe. In den Dampferzeuger ist die Feuerung integriert, und es findet hier der Wärmeübergang vom Verbrennungsgas an den Wasserdampf statt. Der Dampferzeuger entspricht damit dem in Abschnitt 8.1.2 eingeführten Teilsystem „Wärmeerzeuger“; er wird energetisch durch den Kesselwirkungsgrad

$$\eta_{\mathrm{K}} := \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}} = \frac{\dot{m}\,(h_2 - h_1)}{\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}}$$

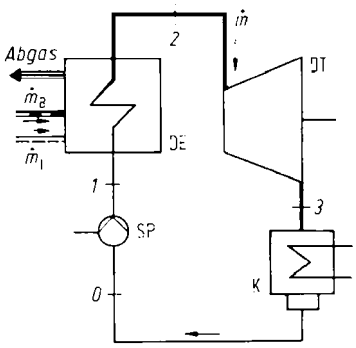


Abb. 8.11. Einfache Dampfkraftanlage (schematisch). DE Dampferzeuger mit Feuerung, DT Dampfturbine, K Kondensator, SP Speisepumpe

nach Abschnitt 7.2.4 gekennzeichnet, den wir im folgenden als *Dampferzeugerwirkungsgrad* bezeichnen, vgl. auch [8.21]. Der Dampferzeugerwirkungsgrad erfaßt im wesentlichen den Abgasverlust und erreicht Werte von etwa 0,90 (Braunkohle), 0,94 (Steinkohle) und 0,97 (Erdgas).

Der hohe Dampferzeugerwirkungsgrad darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß im Dampferzeuger die großen Exergieverluste der Verbrennung und des Wärmeübergangs vom Verbrennungsgas zum Wasserdampf auftreten. Diese Verluste erscheinen nach Abschnitt 8.1.3 im exergetischen Wirkungsgrad

$$\zeta_{\mathrm{WE}} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{m}}) \cdot \eta_{\mathrm{K}} \cdot (H_{\mathrm{u}}/e_{\mathrm{B}})$$

des Wärmeerzeugers. Um den hier auftretenden Carnot-Faktor der Wärmeaufnahme durch das Wasser zu berechnen, vernachlässigen wir seinen Druckabfall beim Durchströmen des Dampferzeugers; wir setzen also $p_1 = p_2 = p$ und bezeichnen p als Dampferzeuger- oder Frischdampfdruck. Die Zustandsänderung des Wassers ist dann die in Abb. 8.12 eingezeichnete Isobare. Das mit $T = T_1$ eintretende Wasser wird bis zur Siedetemperatur $T = T(p)$ erwärmt, dann verdampft und auf die Frischdampftemperatur T_2 überhitzt. Die Fläche unterhalb der Isobare des Frischdampfdrucks stellt die Enthalpiezunahme

$$\int_1^2 T(s, p = \mathrm{const})\,\mathrm{d}s = h_2 - h_1 = q_{12}$$

des Wassers dar; sie ist gleich der Wärme q_{12}, die das Wasser im Dampferzeuger aufnimmt. Die Fläche zwischen der Isobare p und der Isotherme $T = T_{\mathrm{u}}$ der Umgebungstemperatur bedeutet die Exergiezunahme $e_2 - e_1$ des

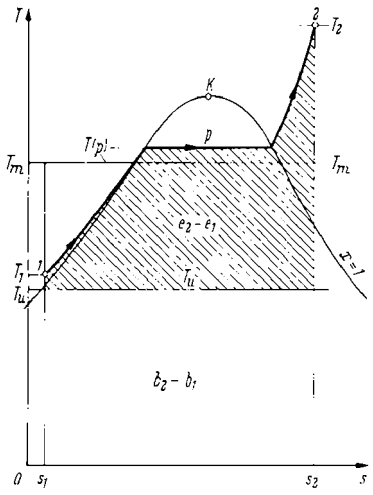


Abb. 8.12. Isobare Zustandsänderung des Wassers im Dampferzeuger. Exergiezunahme $e_2 - e_1$ und Anergiezunahme $b_2 - b_1$

Wassers. Nach Beispiel 3.6 in Abschnitt 3.1.7 erhalten wir für die thermodynamische Mitteltemperatur

$$T_\mathrm{m} = \frac{q_{12}}{s_2 - s_1} = \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1} \; .$$

Somit wird

$$\zeta_\mathrm{WE} = \left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{m}}\right) \eta_\mathrm{K} \, \frac{H_\mathrm{u}}{e_\mathrm{B}} = \frac{e_2 - e_1}{h_2 - h_1} \, \eta_\mathrm{K} \, \frac{H_\mathrm{u}}{e_\mathrm{B}} \; .$$

Um hohe exergetische Wirkungsgrade zu erzielen, muß T_m möglichst groß werden. Da die Speisewassertemperatur T_1 festliegt – sie ist nur wenig größer als die Kondensationstemperatur $T_0 \approx T_\mathrm{u}$ –, gibt es zwei Maßnahmen, um T_m zu vergrößern: Steigerung der Frischdampftemperatur T_2 und Anheben des Temperaturniveaus durch Erhöhen des Frischdampfdrucks p.

Die Frischdampftemperatur T_2 wird durch die im Dampferzeuger verwendeten Werkstoffe begrenzt. Man trifft heute Frischdampftemperaturen zwischen 550 und 600 °C an. Bei festen Werten von T_1 und T_2 läßt sich T_m durch Erhöhen des Dampferzeugerdrucks p steigern, Abb. 8.13. Für jede Frischdampftemperatur T_2 findet man einen Maximalwert von T_m bei einem optimalen Dampferzeugerdruck p_opt, der mit größer werdendem T_2 rasch ansteigt.

Selbst bei diesen hohen Frischdampfdrücken nehmen der Carnot-Faktor und damit ζ_WE überraschend niedrige Werte an. Bei $t_2 = 600\,°\mathrm{C}$ erreicht man das maximale $T_\mathrm{m} = 572\,\mathrm{K}$ bei $p_\mathrm{opt} = 451\,\mathrm{bar}$. Mit $\eta_\mathrm{K} = 0{,}95$ und $H_\mathrm{u}/e_\mathrm{B} = 0{,}95$ ergibt sich daraus für $t_\mathrm{u} = 15\,°\mathrm{C}$

$$\zeta_\mathrm{WE} = \eta_\mathrm{K} \, (H_\mathrm{u}/e_\mathrm{B}) \, \eta_\mathrm{C} = 0{,}95 \cdot 0{,}95 \cdot 0{,}496 = 0{,}45 \; .$$

In diesem niedrigen exergetischen Wirkungsgrad kommen die hohen *Exergieverluste des Dampferzeugers und der Feuerung* zum Ausdruck:

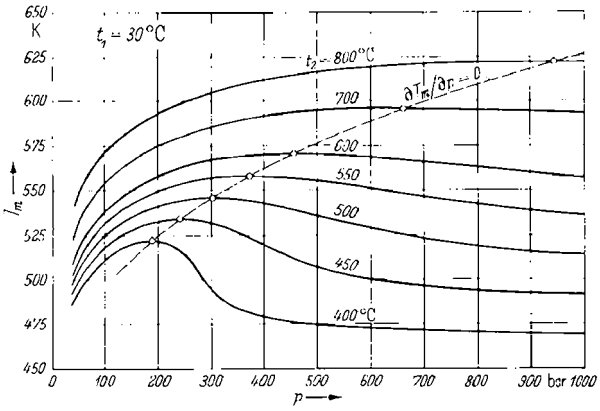


Abb. 8.13. Thermodynamische Mitteltemperatur T_m der Wärmeaufnahme für $t_1 = 30\,°\mathrm{C}$ und verschiedene Frischdampftemperaturen t_2 als Funktion des Frischdampfdrucks p

1. der Exergieverlust der Verbrennung (etwa 30%),
2. der Exergieverlust der Wärmeübertragung (etwa 21%),
3. der Exergieverlust durch das Abgas und die Abstrahlung (etwa 4%).

Der Dampferzeuger erweist sich somit als Quelle großer Exergieverluste. Nicht die in η_K erfaßten „fehlgeleiteten" Energien machen den wesentlichen Verlust aus, sondern die irreversiblen Prozesse der Verbrennung und der Wärmeübertragung verwandeln etwa die Hälfte der eingebrachten Brennstoffexergie in Anergie, die zur Gewinnung von technischer Arbeit in der Wärmekraftmaschine nicht mehr herangezogen werden kann.

In der Wärmekraftmaschine, dem anderen Teilsystem der Dampfkraftanlage, durchläuft das Wasser bzw. der Wasserdampf einen Kreisprozeß, dessen Zustandsänderungen im h, s-Diagramm von Abb. 8.14 dargestellt sind. Der Frischdampf tritt im Zustand 2 in die als adiabat angenommene Dampfturbine ein, expandiert auf den Kondensatordruck p_0 (Zustand 3) und wird dann isobar verflüssigt bis zum Erreichen der Siedelinie (Zustand 0). Die adiabate Speisepumpe bringt das Kondensat auf den Dampferzeugerdruck p (Zustand 1). Wir vernachlässigen den Druckabfall im Dampferzeuger ($p_2 = p_1 = p$) und im Kondensator ($p_3 = p_0$), berücksichtigen jedoch die Irreversibilitäten der Turbine und der Speisepumpe durch den isentropen Turbinenwirkungsgrad η_{sT} und den isentropen Wirkungsgrad η_{sV} der Speisepumpe. Der reversible Kreisprozeß $01'23'0$, dessen Zustandlinien zwei Isobaren und zwei Isentropen sind, ist der schon in Abschnitt 8.1.4 behandelte Clausius-Rankine-Prozeß.

Auf den Kreisprozeß des stationär umlaufenden Wassers wenden wir den 1. Hauptsatz an. Für die abgegebene Nutzarbeit gilt

$$-w_t = |w_{t23}| - w_{t01} = q_{12} - |q_{30}| \; ;$$

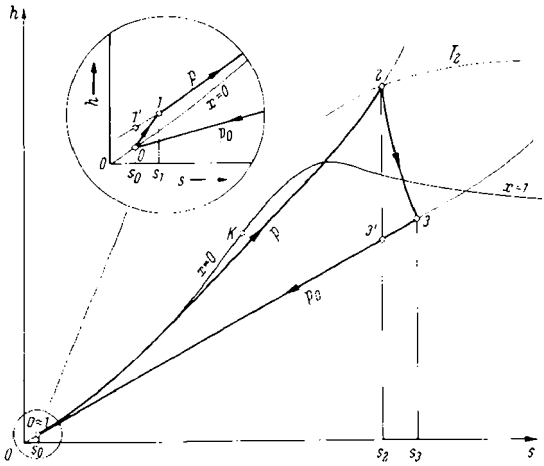


Abb. 8.14. Zustandsänderungen des Wasserdampfes beim Kreisprozeß der einfachen Dampfkraftanlage

sie ergibt sich als Differenz aus der Turbinenarbeit und der (zuzuführenden) Arbeit der Speisepumpe bzw. als Überschuß der im Dampferzeuger zugeführten Wärme q_{12} über die im Kondensator abgeführte Wärme q_{30}. Mit den isentropen Wirkungsgraden erhalten wir für die gewonnene *Nutzarbeit* des Kreisprozesses

$$-w_{\mathrm{t}} = \eta_{\mathrm{sT}}\,(h_2 - h_{3'}) - (h_{1'} - h_0)/\eta_{\mathrm{sV}}\ .$$

Sie ist nur wenig kleiner als die Turbinenarbeit. Der *thermische Wirkungsgrad* des Kreisprozesses wird dann

$$\eta_{\mathrm{th}} = \frac{-w_{\mathrm{t}}}{q_{12}} = \frac{-w_{\mathrm{t}}}{h_2 - h_1}\ .$$

Für den *exergetischen Wirkungsgrad* der Wärmekraftmaschine gilt nach Abschnitt 8.1.3

$$\zeta_{\mathrm{WKM}} = \frac{-P}{\dot{E}_{\mathrm{Q}}} = \frac{-P}{\dot{m}\,(e_2 - e_1)} = \frac{-w_{\mathrm{t}}}{e_2 - e_1}\ .$$

Um die Exergieverluste aufzuschlüsseln, berechnen wir die Nutzarbeit aus der *Exergiebilanz der Wärmekraftmaschine*: Die gewonnene Nutzarbeit ist die im Dampferzeuger aufgenommene Exergie $(e_2 - e_1)$, vermindert um die im Kondensator abgegebene Exergie $(e_3 - e_0)$ und vermindert um die Exergieverluste der Turbine und der Speisepumpe, vgl. Abb. 8.15. Somit gilt

$$-w_{\mathrm{t}} = (e_2 - e_1) - (e_3 - e_0) - e_{\mathrm{v}23} - e_{\mathrm{v}01}\ ,$$

und wir erhalten für den exergetischen Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine

$$\zeta_{\mathrm{WKM}} = 1 - \frac{e_3 - e_0}{e_2 - e_1} - \frac{e_{\mathrm{v}01} + e_{\mathrm{v}23}}{e_2 - e_1}\ .$$

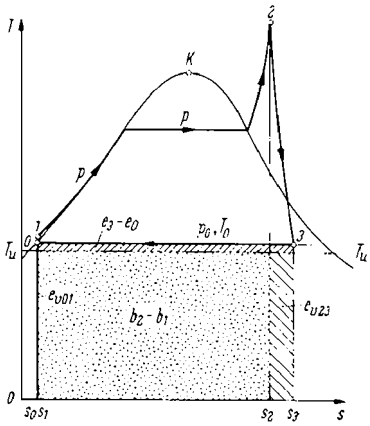


Abb. 8.15. Exergieverluste der einfachen Dampfkraftanlage

Wie Abb. 8.15 zeigt, ist der Exergieverlust $e_{\mathrm{v}01} = T_{\mathrm{u}}\,(s_1 - s_0)$ der Speisepumpe bedeutungslos gegenüber dem Exergieverlust $e_{\mathrm{v}23} = T_{\mathrm{u}}\,(s_3 - s_2)$ der Dampfturbine. Die im Kondensator vom kondensierenden Naßdampf abgegebene Exergie

$$e_3 - e_0 = (T_0 - T_{\mathrm{u}})(s_3 - s_0) = \frac{T_0 - T_{\mathrm{u}}}{T_0}\,|q_{30}| \tag{8.1}$$

wird zum Teil an das Kühlwasser übertragen, zum Teil verwandelt sie sich bei dieser irreversiblen Wärmeübertragung in Anergie. Da nun das wenig erwärmte Kühlwasser in die Umgebung fließt, ohne daß seine (sehr kleine) Exergie ausgenutzt wird, müssen wir die ganze im Kondensator abgegebene Exergie $(e_3 - e_0)$ als Exergieverlust ansehen. Nach Gl.(8.1) läßt sich dieser Exergieverlust dadurch verringern, daß man die Kondensationstemperatur T_0 der Umgebungstemperatur T_{u} so weit wie möglich annähert.

Um den großen Exergieverlust bei der Wärmeübertragung im Dampferzeuger zu vermindern, muß man die thermodynamische Mitteltemperatur T_{m} des Wasserdampfes steigern. Bei gegebenem T_2 läßt sich T_{m} nur durch Erhöhen des Frischdampfdrucks p steigern, vgl. Abb. 8.13. Wie das T, s-Diagramm in Abb. 8.16 zeigt, rückt dabei der Frischdampfzustand 2 zu kleineren Entropien, und dementsprechend wandert auch der Abdampfzustand 3 nach links zu kleineren Dampfgehalten x_3. Hier gibt es nun eine Grenze, die aus technischen Gründen nicht unterschritten werden darf: Die Dampfnässe am Ende der Expansion, die sogenannte *Endnässe* $(1 - x_3)$, darf Werte von $(1 - x_3) = 0{,}10$ bis $0{,}12$ nicht überschreiten. Bei zu hoher Endnässe tritt in den Endstufen der Turbine Tropfenschlag auf, der zu einem strömungstechnisch ungünstigen Verhalten des Dampfes (dadurch kleineres η_{sT}) und vor allem zu Erosionen der Turbinenbeschaufelung führt.

Der Frischdampfdruck p ist also keine frei wählbare Variable, er wird vielmehr durch die Endnässe derart begrenzt, daß er weit unterhalb der aus Abb. 8.13 zu entnehmenden Optimalwerte für maximales T_{m} liegt. Mit der

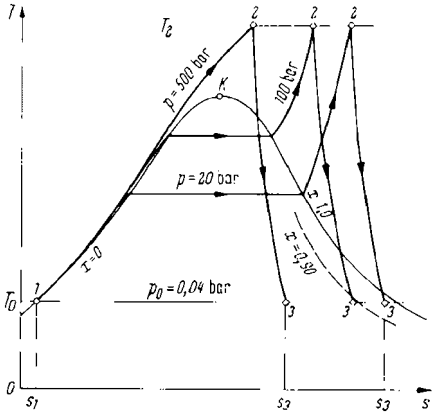


Abb. 8.16. Verschiebung des Abdampfzustands 3 durch Erhöhen des Frischdampfdrucks p

einfachen Dampfkraftanlage lassen sich daher nur Gesamtwirkungsgrade erreichen, die zwischen 30 und 35% liegen. Nur eine Modifikation des Clausius-Rankine-Prozesses kann zu besseren Resultaten führen.

Beispiel 8.1. Im Dampferzeuger einer einfachen Dampfkraftanlage wird Steinkohle mit $H_u = 28{,}8\,\mathrm{MJ/kg}$ verbrannt; der Dampferzeugerwirkungsgrad ist $\eta_K = 0{,}93$. Für den Kreisprozeß des Wassers sind gegeben: $p = 7{,}00\,\mathrm{MPa}$, $p_0 = 0{,}0055\,\mathrm{MPa}$, $t_2 = 540{,}0\,^\circ\mathrm{C}$. Die isentropen Wirkungsgrade haben die Werte $\eta_{sT} = 0{,}90$ und $\eta_{sV} = 0{,}84$. Man berechne die Prozeßgrößen, insbesondere die Wirkungsgrade η_{th} und η sowie die exergetischen Wirkungsgrade ζ_{WE}, ζ_{WKM} und ζ für die Umgebungstemperatur $t_u = 20{,}0\,^\circ\mathrm{C}$.

Wir beginnen mit der Bestimmung der Zustandsgrößen des Wassers in den Endpunkten der vier Teilprozesse. Diese Werte enthält Tabelle 8.3. Dabei konnten alle steil gedruckten Zahlen der Dampftafel [4.45] entnommen werden bzw. mit dem ihr zugrundeliegenden Satz von Zustandsgleichungen aus den gegebenen Daten (fett gedruckt) berechnet werden. Die kursiv gedruckten Zahlenwerte wurden mit den in Tabelle 8.4 zusammengestellten Beziehungen berechnet.

Mit den spezifischen Enthalpien von Tabelle 8.3 erhält man die folgenden massebezogenen Prozeßgrößen:

Turbinenarbeit $\quad -w_{t23} = h_2 - h_3 = 1247{,}9\,\mathrm{kJ/kg}$,

Speisepumpenarbeit $\quad w_{t01} = h_1 - h_0 = 8{,}4\,\mathrm{kJ/kg}$,

Nutzarbeit $\quad -w_t = -w_{t23} - w_{t01} = 1239{,}5\,\mathrm{kJ/kg}$,

Aufgenommene Wärme $\quad q_{12} = h_2 - h_1 = 3354{,}3\,\mathrm{kJ/kg}$,

Abwärme $\quad -q_{30} = h_3 - h_0 = 2114{,}8\,\mathrm{kJ/kg}$.

Daraus erhält man den thermischen Wirkungsgrad des Kreisprozesses,

$$\eta_{th} = -w_t/q_{12} = 0{,}370 \ ,$$

und den Gesamtwirkungsgrad der einfachen Dampfkraftanlage

$$\eta = \eta_K \cdot \eta_{th} = 0{,}344 \ .$$

Der Dampfgehalt am Austritt der Turbine ist $x_3 = 0{,}8743$. Die Endnässe $1 - x_3 = 12{,}6\%$ hat einen gerade noch zulässigen Wert, obwohl der Frischdampfdruck $p = 7{,}00\,\mathrm{MPa} = 70{,}0\,\mathrm{bar}$ weit unter dem Druck liegt, der das maximale T_m ergibt.

Zur Bestimmung der exergetischen Wirkungsgrade berechnen wir die thermodynamische Mitteltemperatur der Wärmeaufnahme:

$$T_m = (h_2 - h_1)/(s_2 - s_1) = 522{,}70\,\mathrm{K} \ .$$

Tabelle 8.3. Zustandsgrößen des Kreisprozesses einer einfachen Dampfkraftanlage

	t °C	p MPa	h kJ/kg	s kJ/kg K		t °C	p MPa	h kJ/kg	s kJ/kg K
0	34,58	**0,0055**	144,90	0,4995	2	**540,00**	**7,00**	3507,61	6,9212
1′	*34,77*	**7,00**	*151,94*	0,4995	3′	34,58	**0,0055**	*2121,05*	6,9212
1	*35,09*	**7,00**	*153,28*	*0,5039*	3	34,58	**0,0055**	*2259,71*	*7,3717*

Tabelle 8.4. Beziehungen zur Berechnung der Zustandsgrößen des Kreisprozesses einer einfachen Dampfkraftanlage

Beziehung	Bemerkungen	Beziehung	Bemerkungen
$h_{1'} = h(p, s_0)$	Isentrope $0 \to 1'$	$h_{3'} = h'_0 + T_0(s_2 - s'_0)$	Isentrope $2 \to 3'$
$t_{1'} = t(p, h_{1'})$			$h'_0 = h_0, s'_0 = s_0$
$h_1 = h_0 + (h_{1'} - h_0)/\eta_{\mathrm{sV}}$	Definition von η_{sV}	$h_3 = h_2 - \eta_{\mathrm{sT}}(h_2 - h'_3)$	Definition von η_{sT}
		$x_3 = (h_3 - h'_0)/\Delta h_{\mathrm{v}}(t_0)$	$h'_0 = h_0$
$s_1 = s(p, h_1)$		$s_3 = s'_0 + x_3(s''_0 - s'_0)$	$s'_0 = s_0, s''_0$ aus der Dampftafel
$t_1 = t(p, h_1)$			

Daraus ergeben sich der Carnot-Faktor

$$\eta_{\mathrm{C}} = 1 - T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{m}} = 0{,}4392 \ ,$$

die exergetischen Teilwirkungsgrade

$$\zeta_{\mathrm{WE}} = \eta_{\mathrm{K}} \cdot \eta_{\mathrm{C}} \cdot (H_{\mathrm{u}}/e_{\mathrm{B}}) = 0{,}389 \quad \text{und} \quad \zeta_{\mathrm{WKM}} = \eta_{\mathrm{th}}/\eta_{\mathrm{C}} = 0{,}842$$

sowie der exergetische Gesamtwirkungsgrad $\zeta = 0{,}327$. Das hier benötigte Verhältnis $e_{\mathrm{B}}/H_{\mathrm{u}} = 1{,}051$ wurde aus der in Abschnitt 7.2.6 angegebenen Beziehung berechnet.

8.2.2 Zwischenüberhitzung

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, begrenzt der am Ende der Expansion einzuhaltende Mindest-Dampfgehalt x_3 den Frischdampfdruck p so, daß er erheblich unter dem optimalen Frischdampfdruck liegt, der zu einem Maximum von T_{m} führt. Von dieser Begrenzung kann man sich durch Anwenden der Zwischenüberhitzung befreien. Hierbei expandiert der aus dem Dampferzeuger kommende Dampf in einer Hochdruckturbine bis auf einen Zwischendruck $p_3 = p_{\mathrm{Z}}$; er wird dann erneut in den Dampferzeuger geleitet und auf die Temperatur T_4 überhitzt, die meistens mit der Temperatur T_2 übereinstimmt oder geringfügig darüber liegt. Nun erst expandiert der

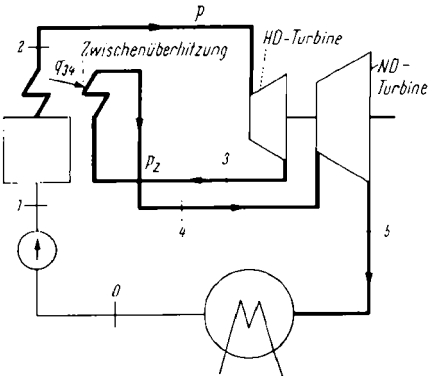


Abb. 8.17. Schaltbild einer Dampfkraftanlage mit Zwischenüberhitzung

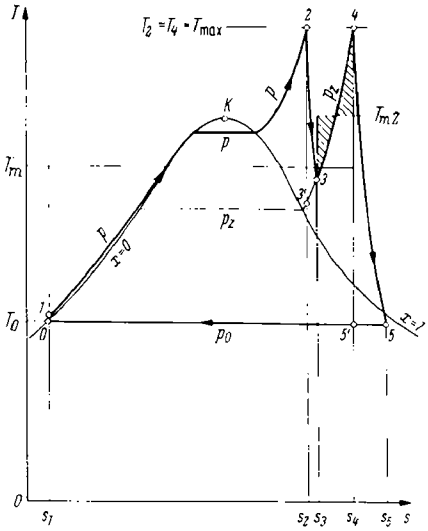


Abb. 8.18. Zustandsänderungen des Wasserdampfes beim Prozeß mit Zwischenüberhitzung. T_m thermodynamische Mitteltemperatur der gesamten Wärmeaufnahme, T_mZ thermodynamische Mitteltemperatur der Wärmeaufnahme im Zwischenüberhitzer

Dampf in einer zweiten (Niederdruck)-Turbine auf den Kondensatordruck p_0, vgl. Abb. 8.17 und 8.18. Im Zustand 5 am Ende der Expansion hat jetzt der Dampf eine größere Entropie s_5 und dementsprechend einen hohen Dampfgehalt x_5, so daß die Gefahr eines Tropfenschlags und einer Schaufelerosion in den Endstufen der Niederdruckturbine deutlich geringer ist.

Bei Anwendung der Zwischenüberhitzung kann der Dampferzeugerdruck p ohne Rücksicht auf die Endnässe erhöht werden. Dadurch wird das Temperaturniveau des Dampfes im Dampferzeuger angehoben, und es verringert sich der Exergieverlust bei der Wärmeübertragung vom Verbrennungsgas auf den Dampf. Diese Verbesserung äußert sich in einem höheren Wert der thermodynamischen Mitteltemperatur T_m.

Bei Dampfkraftanlagen mit Zwischenüberhitzung läßt man häufig nur noch Endnässen $(1 - x_5)$ von etwa 5% zu, um jede Gefahr von Schaufelerosionen in den Endstufen der Niederdruckturbine auszuschließen. Bei einer genaueren Rechnung muß man den Druckabfall des Dampfes berücksichtigen; zur Vereinfachung unserer grundsätzlichen Überlegungen haben wir dies vernachlässigt und die Zustandsänderungen $1 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$ als isobar angenommen. Die Zwischenüberhitzung vergrößert den Gesamtwirkungsgrad um etwa 10% des Wirkungsgrades der einfachen Dampfkraftanlage; statt z.B. $\eta = 0{,}34$ erreicht man $\eta \approx 0{,}37$.

8.2.3 Regenerative Speisewasser- und Luftvorwärmung

Eine weitere Erhöhung der thermodynamischen Mitteltemperatur T_m über den durch Zwischenüberhitzung erreichten Wert hinaus läßt sich nur noch durch Anheben der Speisewassertemperatur T_1 erreichen. Das Speisewasser

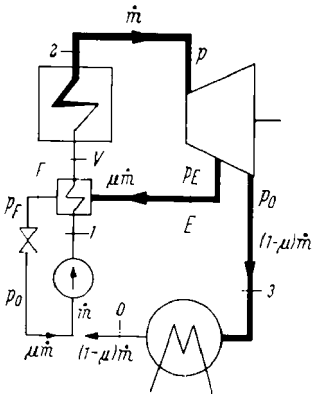


Abb. 8.19. Modell einer Dampfkraftanlage mit einem Speisewasservorwärmer

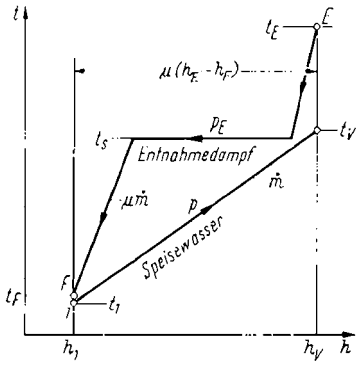


Abb. 8.20. Temperaturverlauf des Entnahmedampfes und des Speisewassers im Vorwärmer

muß vor dem Eintritt in den Dampferzeuger vorgewärmt werden. Die hierzu erforderliche Wärme gibt ein Dampfstrom ab, der der Turbine entnommen wird. Um diese *regenerative Speisewasservorwärmung* durch Entnahmedampf zu erläutern, betrachten wir das Modell einer Dampfkraftanlage nach Abb. 8.19. In die Turbine tritt der Frischdampf mit dem Massenstrom $\dot{m}$ ein, der vom Frischdampfdruck p auf einen Zwischendruck, den sogenannten Entnahmedruck p_{E}, expandiert. Nun wird ein Teil des Dampfstroms, nämlich der Massenstrom $\mu\,\dot{m}$, der Turbine entnommen und dem Speisewasservorwärmer zugeführt, während der verbleibende Dampfstrom $(1-\mu)\,\dot{m}$ auf den Kondensatordruck p_0 expandiert. Der Entnahmedampf tritt mit dem Zustand E in den Speisewasservorwärmer ein und gibt dort einen Teil seines Energieinhalts als Wärme an das Speisewasser ab, das dadurch von der Temperatur t_1 auf die Vorwärmtemperatur t_{V} erwärmt wird. Der Entnahmedampf kondensiert im Vorwärmer und kühlt sich bis auf die Temperatur t_{F} ab, die nur wenig über t_1 liegt. Das Kondensat wird gedrosselt und dem Speisewasserstrom zugemischt, der aus dem Kondensator kommt. Abbildung 8.20 zeigt den Temperaturverlauf des Entnahmedampfes und des Speisewassers im Vorwärmer, aufgetragen über der spezifischen Enthalpie des Speisewassers, vgl. auch Beispiel 6.6 und 6.7.

Durch die Speisewasservorwärmung erhöht sich das Temperaturniveau des Arbeitsfluids im Dampferzeuger, der Exergieverlust bei der Wärmeübertragung wird kleiner. Die vom Wasserdampf als Wärme aufgenommene Energie $(h_2 - h_{\mathrm{V}})$ hat einen hohen Exergiegehalt, während die Energie $(h_{\mathrm{V}} - h_1)$ mit dem geringen Exergiegehalt $(e_{\mathrm{V}} - e_1)$ und dem großen Anergiegehalt $(b_{\mathrm{V}} - b_1)$ vom Entnahmedampf geliefert wird, vgl. Abb. 8.21. Mit steigender Vorwärmtemperatur t_{V} (und entsprechend wachsender Enthalpie h_{V}) erhöht sich der exergetische Wirkungsgrad des Wärmeerzeugers, und es wird

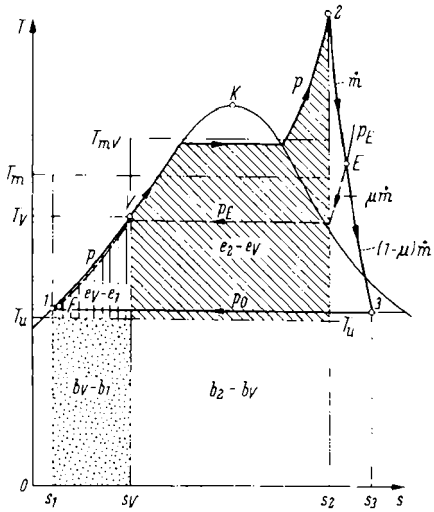


Abb. 8.21. Zustandsänderungen des Wassers und des Entnahmedampfes (gestrichelt) sowie Exergieerhöhung ($e_\mathrm{V} - e_1$) des Speisewassers im Vorwärmer und Exergieaufnahme ($e_2 - e_\mathrm{V}$) im Dampferzeuger

$$\zeta_\mathrm{WE} = \eta_\mathrm{K} \frac{H_\mathrm{u}}{e_\mathrm{B}} \frac{e_2 - e_\mathrm{V}}{h_2 - h_\mathrm{V}} = \eta_\mathrm{K} \frac{H_\mathrm{u}}{e_\mathrm{B}} \left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T_\mathrm{mV}}\right)$$

mit

$$T_\mathrm{mV} = \frac{h_2 - h_\mathrm{V}}{s_2 - s_\mathrm{V}} > \frac{h_2 - h_1}{s_2 - s_1} = T_\mathrm{m} \,.$$

Diese Erhöhung von ζ_WE tritt aber nur dann ein, wenn sich der Dampferzeugerwirkungsgrad η_K durch die regenerative Speisewasservorwärmung nicht verschlechtert. Dies geschieht jedoch, denn das Abgas kann nicht mehr bis in die Nähe von t_1 abgekühlt werden; seine Austrittstemperatur t_A muß ja über der Vorwärmtemperatur t_V liegen, die bei einem modernen Dampfkraftwerk etwa 300 °C beträgt. Um diesen erhöhten Abgasverlust zu vermeiden, kombiniert man die regenerative Speisewasservorwärmung mit der Vorwärmung der Verbrennungsluft durch das Abgas, vgl. Abb. 8.22. Im Luftvorwärmer kühlt sich das Abgas auch bei Anwenden der Speisewasservorwärmung auf eine niedrige Temperatur t_A ab, die durch den Säuretaupunkt und nicht durch die Vorwärmtemperatur t_V des Speisewassers bestimmt wird. Durch die kombinierte Luft- und Speisewasservorwärmung werden also η_K konstant gehalten und ζ_WE gesteigert; denn die Luftvorwärmung verringert nach Abschnitt 7.2.7 den Exergieverlust der Verbrennung, und die Erhöhung von T_m vermindert den Exergieverlust des Wärmeübergangs vom Verbrennungsgas an das Wasser.

Da im Speisewasservorwärmer Wärme bei endlichen Temperaturdifferenzen übertragen wird, vgl. Abb. 8.20, tritt hier ein neuer Exergieverlust auf, der mit steigender Vorwärmtemperatur t_V größer wird. Dadurch nimmt der exergetische Wirkungsgrad ζ_WKM der Wärmekraftmaschine mit steigendem t_V ab. Somit erreicht der Gesamtwirkungsgrad $\zeta = \zeta_\mathrm{WE} \cdot \zeta_\mathrm{WKM}$

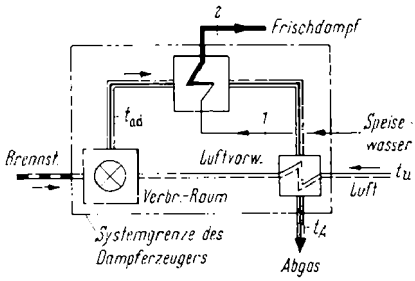


Abb. 8.22. Schema der regenerativen Luftvorwärmung durch das Abgas

bei einer bestimmten Vorwärmtemperatur ein Maximum, vgl. Abb. 8.23. Ein Überschreiten dieser *optimalen Vorwärmtemperatur* ist sinnlos, denn die Verringerung des Exergieverlustes im Dampferzeuger wird dann durch die Zunahme des Exergieverlustes bei der Wärmeübertragung im Vorwärmer aufgezehrt.

Der Exergieverlust der Wärmeübertragung im Vorwärmer läßt sich dadurch verringern, daß man nicht einen Vorwärmer, sondern mehrere Vorwärmer mit entsprechend vielen Entnahmen in der Turbine vorsieht. Dadurch läßt sich der Temperaturverlauf der verschiedenen Entnahme-Dampfströme dem Temperaturverlauf des vorzuwärmenden Speisewassers besser anpassen. Mit wachsender Zahl der Vorwärmstufen steigen die optimale Vorwärmtemperatur und auch der exergetische Gesamtwirkungsgrad; dieses geschieht jedoch immer langsamer, je größer die Zahl der bereits vorhandenen Vorwärmer ist. Es gibt eine Höchstzahl von Vorwärmern und Entnahmen, deren Überschreitung aus wirtschaftlichen Gründen nicht gerechtfertigt ist. Die Wahl der einzelnen Entnahmedrücke und die optimale Abstufung der

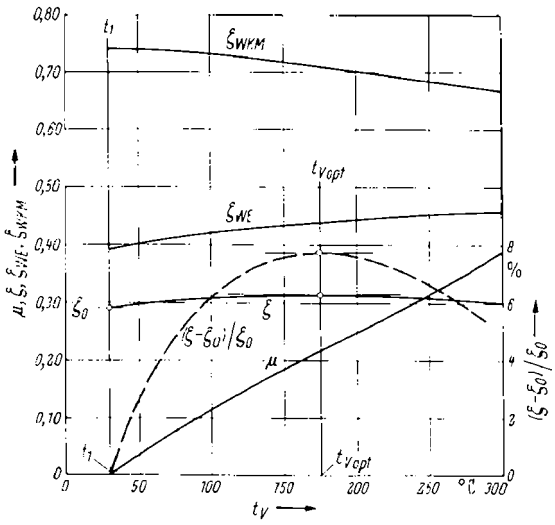


Abb. 8.23. Exergetische Wirkungsgrade ζ, ζ_{WE} und ζ_{WKM} sowie Anteil μ des Entnahmedampfes in Abhängigkeit von der Vorwärmtemperatur bei einem Speisewasservorwärmer. Gestrichelt: relative Vergrößerung $(\zeta - \zeta_0)/\zeta_0$ des exergetischen Gesamtwirkungsgrades durch die Speisewasservorwärmung

Vorwärmer ist ein Problem, auf das wir hier nicht eingehen können, vgl. [8.19] und [8.20].

8.2.4 Das moderne Dampfkraftwerk

In modernen Dampfkraftwerken werden die in den beiden letzten Abschnitten erörterten Maßnahmen zur Verbesserung des einfachen Dampfkreisprozesses gleichzeitig angewendet. Bei kohlebefeuerten Kraftwerken gibt es neben den bisher genannten Anlagenkomponenten noch eine aufwendige Abgasreinigung zur weitgehenden Reduzierung des Staubes, der Stickoxide sowie des Schwefeldioxids entsprechend den Vorgaben der Bundes-Immissionsschutzverordnung. Die aus einem elektrostatischen Staubfilter, einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) und einer Entstickungsanlage zusammengesetzte Abgasreinigung trägt zusammen mit den Pumpen, Kohlemühlen, Ventilatoren etc. zum Eigenbedarf eines Kraftwerkes bei, der ca. 3 Prozentpunkte der Generatorleistung ausmacht. Die in Zukunft angestrebte zusätzliche Abscheidung von CO_2 aus dem Verbrennungsgas wird in Abschnitt 8.3 diskutiert, sie würde den Gesamtwirkungsgrad weiter reduzieren.

Abbildung 8.24 zeigt das Wärmeschaltbild eines im Bau befindlichen Braunkohlekraftwerksblock mit 1100 MW elektrischer Leisung. Das Konzept dieses Kraftwerkblocks entspricht der BoA-Technik (Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik) und ist auf einen Netto-Gesamtwirkungsgrad $\eta > 43\%$ ausgelegt. Die Dampfturbine besteht aus der Hochdruckturbine HDT, nach deren Durchströmen der Dampf bei 55 bar im Dampferhitzer DE zwischenüberhitzt wird, der zweiflutigen Mitteldruckturbine MDT und einer doppelt ausgeführten Niederdruckturbine NDT. Diese erlaubt ein vierflutiges Abströmen des Abdampfes in den Kondensator K. Bei niedrigen Kondensatordrücken und großen Turbinenleistungen ist der Volumenstrom des Abdampfes sehr groß. Andererseits steht dem Abdampf nur ein begrenzter Turbinenaustrittsquerschnitt zur Verfügung, weil die noch ausführbare Länge der Endschaufeln (Fliehkräfte!) den Querschnitt begrenzt. Um hohe Dampfgeschwindigkeiten zu vermeiden – die kinetische Energie des ausströmenden Dampfes vermindert die Turbinenleistung, vgl. Abschnitt 6.2.4 –, muß der Abdampfstrom auf mehrere „Fluten“ verteilt werden. Wegen der Endnässe von 10% und der dadurch möglichen Tropfenerosion sowie zur Gewährleistung der notwendigen mechanischen Stabilität bestehen die Schaufeln der NDT-Endstufe aus Titan.

Das aus dem Kondensator K kommende Speisewasser erwärmt sich zunächst in fünf Niederdruckvorwärmern V1 bis V5. Dabei wird der kondensierte Entnahmedampf entweder durch Kondensatpumpen (Vorwärmer 2 und 4) auf den Druck des Speisewassers gebracht und dem Hauptspeisewasserstrom zugemischt oder gedrosselt und dem Kondensator zugeführt (Vorwärmer 1, 3 und 5). Der Speisewasserbehälter V 6 oder Entgaser ist ein Mischvorwärmer, in dem das Speisewasser durch direktes Einleiten von Entnahmedampf erhitzt und zugleich von gelösten Gasen befreit wird; deren Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Außerdem dient der Speisewasserbehälter zur Speicherung für den Fall einer Störung. Die nach dem Entgaser vorgesehene Speisewasserpumpe SP wird von einer besonderen Turbine direkt angetrieben, was bei der großen Leistung der Speisepumpe von ca.

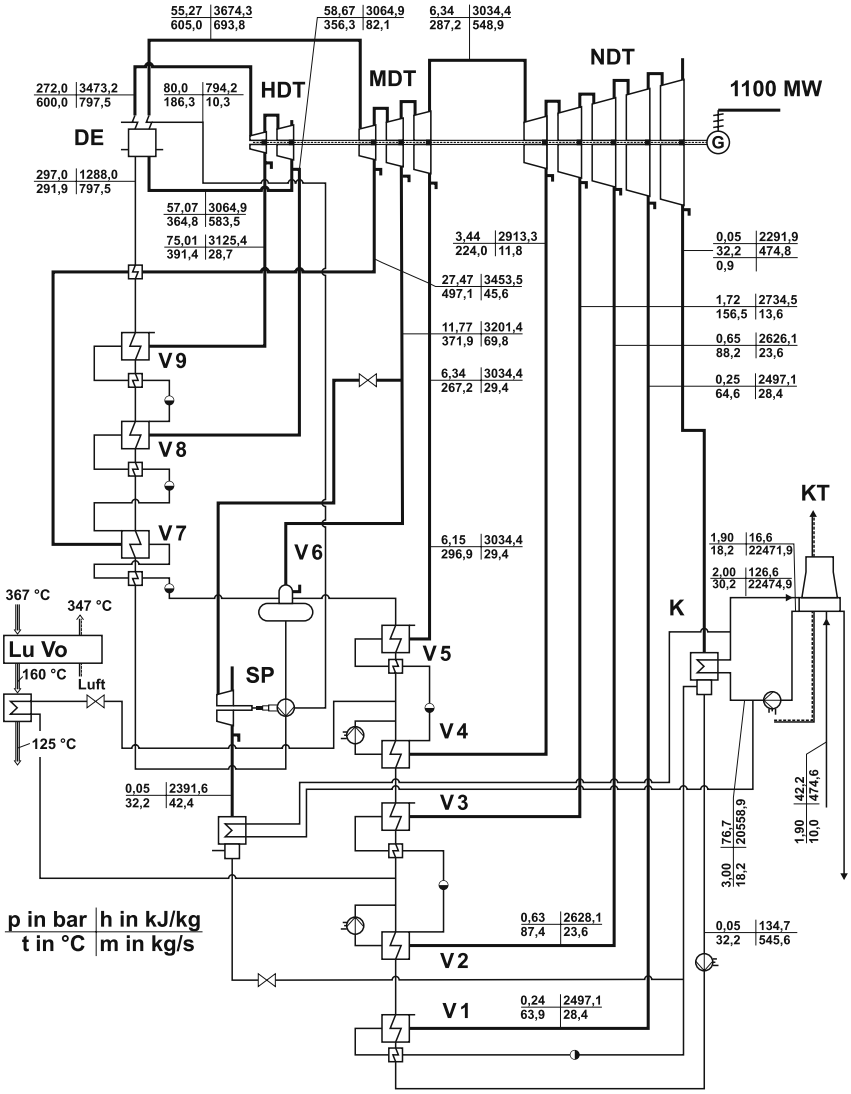


Abb. 8.24. Wärmeschaltbild des 1100 MW-Braunkohlekraftwerkblocks Neurath (vereinfacht). Bezeichnungen siehe Text. [RWE Power AG]

35 MW in Bezug auf den Regelaufwand vorteilhafter als ein Antrieb durch Elektromotoren ist. Die drei Hochdruckvorwärmer V7 bis V9 werden mit Entnahmedampf aus der Hochdruckturbine (V9), bzw. der Mitteldruckturbine (V7) bzw. mit einem Teilstrom des Dampfes beheizt, der aus der Hochdruckturbine zur Zwischenüberhitzung strömt. Insgesamt fließt nur 60% des vom Dampferzeuger kommenden Massenstroms von 797 kg/s durch alle Turbinenstufen. Der Rest wird an verschiedenen Stellen des Expansionsverlaufs entnommen und den Vorwärmern sowie der

Turbine zugeführt, welche die Hauptspeisepumpe antreibt. Das Verbrennungsgas verlässt den Kessel mit einer Temperatur von 367°C. In den Wärmeübertragern zur Vorwärmung der Verbrennungsluft (LuVo) wird das Verbrennungsgas auf 160°C sowie durch einen weiteren Wärmeübertrager zur Vorwärmung des Speisewassers auf 125°C abgekühlt.

Mit Zwischenüberhitzung und mehrstufiger Speisewasservorwärmung erreicht die thermodynamische Mitteltemperatur T_m der Wärmeaufnahme im Dampferzeuger Werte um 720 K. Der zugehörige Carnot-Faktor liegt dann bei $\eta_\mathrm{C} = 0{,}60$. Für ein Braunkohlekraftwerk mit $\eta_\mathrm{K} = 0{,}90$ und $e_\mathrm{B}/H_\mathrm{u} = 1{,}20$ erhält man $\zeta_\mathrm{WE} = 0{,}45$ als Wirkungsgrad des Wärmeerzeugers. Nicht einmal die Hälfte der mit dem Brennstoff eingebrachten Exergie erreicht den Wasserdampfkreislauf. Rechnet man mit $\zeta_\mathrm{WKM} = 0{,}85$ für den exergetischen Wirkungsgrad dieses Kraftwerkteils, so erhält man $\zeta = \zeta_\mathrm{WE} \cdot \zeta_\mathrm{WKM} = 0{,}39$ als exergetischen Wirkungsgrad eines modernen Braunkohlekraftwerks. Dies entspricht dem energetischen Gesamtwirkungsgrad $\eta = \zeta \cdot (e_\mathrm{B}/H_\mathrm{u}) = 0{,}46$. Von diesem Wert müssen noch etwa 3 Prozentpunkte abgezogen werden, weil wir den energetischen Aufwand für den Eigenbedarf nicht berücksichtigt haben. Durch eine energetisch günstigere Vortrocknung der Braunkohle mit einer Wirbelschichttrocknung und weiteren Prozeßverbesserungen hofft man mittelfristig bis zu 47 Prozentpunkte zu erreichen.

Moderne Steinkohlekraftwerke erreichen zur Zeit höhere Netto-Gesamtwirkungsgrade, die jetzt schon bei etwa 46% liegen, unter anderem weil die bei Braunkohlekraftwerken erforderliche Trocknung des Brennstoffes entfällt.

8.2.5 Kombinierte Gas-Dampf-Kraftwerke

Das Verbrennungsgas eines Dampfkraftwerks stellt einen Wärmestrom bei hohen Temperaturen zur Verfügung, dessen Exergiegehalt nur unvollkommen genutzt wird, weil der Wasserdampf trotz Zwischenüberhitzung und regenerativer Speisewasservorwärmung ein sehr viel niedrigeres Temperaturniveau hat. Um Wasserdampf von 600 °C zu erzeugen, braucht man nicht Verbrennungsgas mit höchsten Temperaturen über 1500 °C. Will man den großen Exergieverlust bei der Wärmeübertragung im Dampferzeuger verringern, muß man die vom Verbrennungsgas bei hohen Temperaturen angebotene Exergie anders nutzen, denn eine merkliche Erhöhung der Dampfparameter ist aus Gründen der Werkstoffwahl wirtschaftlich nicht möglich.

Es liegt nun nahe, die Verbrennung in einer Gasturbinenanlage auszuführen, das Verbrennungsgas in der Gasturbine unter Arbeitsgewinn zu entspannen und Dampf durch Abkühlen des Turbinenabgases zu erzeugen. Die hohe Abgasexergie der Gasturbinenanlage wird dem Dampfkraftwerk zugeführt und dort in Nutzarbeit verwandelt. Diese Kombination einer Verbrennungskraftanlage (Gasturbinenanlage) mit einer Wärmekraftmaschine (Dampfkreislauf) kann in zwei Varianten realisiert werden. Man geht einmal von der Gasturbinenanlage aus und betrachtet die Wärmekraftmaschine als nachgeschalteten Prozeß zur Abgas- oder Abwärmeverwertung (bottoming-cycle).

Man kann aber auch ein Dampfkraftwerk als Kernstück der kombinierten Anlage betrachten und die Gasturbine als Lieferanten des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs ansehen, der dem Dampferzeuger mit dem Gasturbinenabgas zugeführt wird. Man spricht dann von einem Gas-Dampf-Kraftwerk mit Zusatzfeuerung. Derartige Anlagen wurden bisher selten gebaut; meistens trifft man eine Gasturbinenanlage an, deren Abgasenergie in einem Dampferzeuger als Wärme an einen Dampfkraftprozeß übertragen wird.

Abbildung 8.25 zeigt das Schema eines Gas-Dampf-Kraftwerks mit Zusatzfeuerung. Charakteristisch ist das Verhältnis

$$\beta := \dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u} / \dot{m}_\mathrm{B}^\mathrm{G} H_\mathrm{u}^\mathrm{G}$$

der Brennstoffleistungen im Dampferzeuger (Zusatzfeuerung) und in der Gasturbinenanlage. Für $\beta = 0$ erhält man die Gasturbinenanlage mit Abwärmeverwertung durch den nachgeschalteten Dampfkraftprozeß. Der Dampferzeuger wird in diesem Fall als *Abhitzekessel* bezeichnet. Der Grenzfall $\beta \to \infty$ entspricht der reinen Dampfkraftanlage [8.22].

Wir bestimmen nun den Gesamtwirkungsgrad des Gas-Dampf-Kraftwerks, den wir durch

$$\eta := \frac{|P_\mathrm{GT}| + |P|}{\dot{m}_\mathrm{B}^\mathrm{G} H_\mathrm{u}^\mathrm{G} + \dot{m}_\mathrm{B} H_\mathrm{u}}$$

definieren. Er hängt vom Wirkungsgrad

$$\eta_\mathrm{GT} := |P_\mathrm{GT}| / \dot{m}_\mathrm{B}^\mathrm{G} H_\mathrm{u}^\mathrm{G}$$

der Gasturbinenanlage, vom thermischen Wirkungsgrad

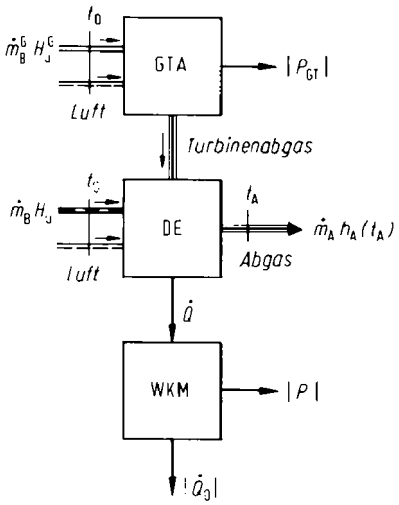


Abb. 8.25. Schema des Energieflusses in einem Gas-Dampf-Kraftwerk mit Zusatzfeuerung. GTA Gasturbinenanlage, DE Dampferzeuger, WKM Wärmekraftmaschine (Dampfkraftprozeß)

$$\eta_{\mathrm{th}} := |P|/\dot{Q}$$

der Wärmekraftmaschine (Dampfprozeß) sowie vom Verhältnis

$$\eta_{\mathrm{A}} := \frac{\dot{Q}}{\dot{Q} + \dot{m}_{\mathrm{A}}[h_{\mathrm{A}}(t_{\mathrm{A}}) - h_{\mathrm{A}}(t_0)]}$$

ab, das als *Ausnutzungsgrad* des Abhitzekessels bzw. Dampferzeugers bezeichnet wird. Zur Vermeidung von Korrosionen liegt die Abgastemperatur t_{A} über der Bezugstemperatur t_0, bei der Brennstoff und Luft zugeführt werden. Eine Leistungsbilanz für das aus Gasturbinenanlage und Dampferzeuger bestehende System liefert die Beziehung

$$\dot{m}_{\mathrm{B}}^{\mathrm{G}} H_{\mathrm{u}}^{\mathrm{G}} + \dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}} = |P_{\mathrm{GT}}| + \dot{Q} + \dot{m}_{\mathrm{A}}[h_{\mathrm{A}}(t_{\mathrm{A}}) - h_{\mathrm{A}}(t_0)] \ ,$$

woraus für den Wirkungsgrad des Gas-Dampf-Kraftwerks

$$\eta = \eta_{\mathrm{A}}\, \eta_{\mathrm{th}} + \frac{\eta_{\mathrm{GT}}}{1+\beta}\,(1 - \eta_{\mathrm{A}}\, \eta_{\mathrm{th}}) \tag{8.2}$$

folgt. Im Grenzfall $\beta \to \infty$ erhält man $\eta = \eta_{\mathrm{A}}\, \eta_{\mathrm{th}}$, also den Wirkungsgrad eines Dampfkraftwerks, wenn man beachtet, daß dann η_{A} mit dem Dampferzeugerwirkungsgrad η_{K} übereinstimmt.

Wir betrachten im folgenden das Gas-Dampf-Kraftwerk ohne Zusatzfeuerung, $\beta = 0$. Abbildung 8.26 zeigt als einfaches Beispiel eine Anlage, in deren Abhitzekessel Wasser auf nur einem Druckniveau erwärmt, verdampft und überhitzt wird. Diese einfache Schaltung läßt sich durch Verdampfen auf zwei oder drei Druckstufen und durch Zwischenüberhitzung verbessern. Wie man aus Gl.(8.2) erkennt, erhöht sich der Wirkungsgrad η des Gas-Dampf-

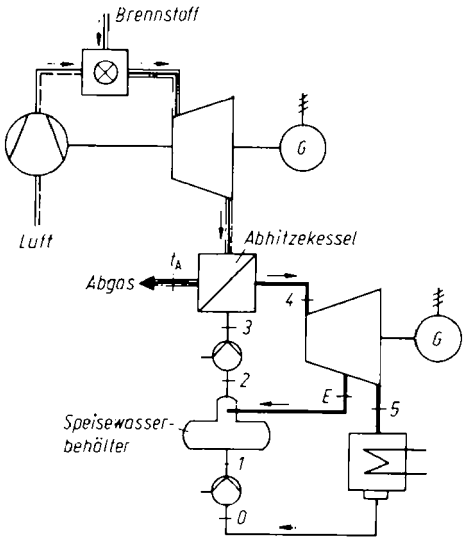


Abb. 8.26. Gasturbinenanlage mit Abhitzekessel und nachgeschalteter Dampfkraftanlage

Kraftwerks gegenüber η_{GT} in jedem Fall, auch bei einem einfachen nachgeschalteten Dampfkreislauf mit niedrigem η_{th}. Da die Temperatur des aus der Gasturbine strömenden Abgases in modernen Anlagen bei etwa 600 °C liegt, lassen sich Dampfprozesse mit günstigen Parametern (Frischdampfdruck zwischen 15 und 17 MPa, höchste Dampftemperatur bei 560 °C) verwirklichen. Ihre thermischen Wirkungsgrade liegen bei $\eta_{\mathrm{th}} = 0{,}36$ bis 0,38. So erreicht man mit $\eta_{\mathrm{GT}} = 0{,}38$, $\eta_{\mathrm{A}} = 0{,}85$ und $\eta_{\mathrm{th}} = 0{,}37$ nach Gl.(8.2) den Wirkungsgrad $\eta = 0{,}575$ für das Gas-Dampf-Kraftwerk. Wegen

$$\eta = (|P_{\mathrm{GT}}| + |P|)/(\dot{m}_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}) = \eta_{\mathrm{GT}}(1 + |P|/|P_{\mathrm{GT}}|)$$

bedeutet dies, daß der nachgeschaltete Dampfkraft-Prozeß eine zusätzliche Leistung $|P|$ liefert, die etwas größer als die Hälfte der Leistung $|P_{\mathrm{GT}}|$ der Gasturbinenanlage ist.

8.2.6 Kernkraftwerke

Von den verschiedenen Kernreaktortypen haben bisher die mit (leichtem) Wasser (H_2O) moderierten und gekühlten Reaktoren wirtschaftliche Bedeutung erlangt, vgl. [8.23]. Leichtwasserreaktoren werden als Siedewasser- und als Druckwasserreaktoren gebaut.

Bei den *Siedewasserreaktoren* dient das Wasser gleichzeitig als Moderator, als Kühlmittel des Reaktorkerns und als Arbeitsfluid der Wärmekraftmaschine. Die in Abb. 8.3 b vorgenommene Unterscheidung zwischen dem Primärkreislauf, der den Reaktor mit dem separaten Dampferzeuger verbindet, und dem Sekundärkreislauf der Wärmekraftmaschine trifft hier nicht zu. Der Siedewasserreaktor selbst ist der Dampferzeuger; der Wärmeübergang vom Wärmeerzeuger zur Wärmekraftmaschine, vgl. Abschnitt 8.1.2, findet direkt an den Spaltstoffelementen im Reaktor statt.

Ein Kernkraftwerk mit *Druckwasserreaktor* entspricht dagegen der in Abb. 8.3 b dargestellten Situation. Das durch den Reaktor strömende, dort wegen des hohen Drucks von etwa 155 bar an keiner Stelle verdampfende Wasser dient neutronenphysikalisch als Moderator und transportiert die durch Kernspaltung freigesetzte Energie zum Dampferzeuger (Primärkreislauf). Im Dampferzeuger kühlt sich das Wasser des Primärkreislaufs um etwa 30 bis 35 K ab und überträgt den Wärmestrom $\dot{Q}$ an den Sekundärkreislauf, nämlich an das Arbeitsfluid Wasser der Wärmekraftmaschine. Beide Kreisläufe sind jedoch stets getrennt.

Wir beschränken die folgende Darstellung auf Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren. Im Primärkreislauf erreicht man nur relativ niedrige Temperaturen. Der Druck im Reaktor kann nämlich mit Rücksicht auf die zulässige Wandstärke des Druckgefäßes nicht beliebig hoch gewählt werden; andererseits muß er so groß sein, daß ein aus neutronenphysikalischen Gründen unzulässiges Sieden des Wassers im Reaktor mit Sicherheit verhindert wird. Die Temperatur im Primärkreislauf liegt somit unterhalb der zum Reaktordruck gehörenden Siedetemperatur. Zu dem beherrschbaren Reaktordruck von 155 bar gehört die Siedetemperatur $t_{\mathrm{s}} = 345$ °C. Das Wasser wird jedoch im Reaktor nur von 290 °C auf etwa 325 °C erwärmt.

Der Kreisprozeß der Wärmekraftmaschine muß diesem niedrigen Temperaturniveau der Wärmedarbietung angepaßt werden. Hohe Frischdampfdrücke und hohe Dampftemperaturen sind nicht möglich. Während es bei einem Kohlekraftwerk mit seinen hohen Verbrennungsgastemperaturen vor allem darauf ankommt, die Exergieverluste bei der Wärmeübertragung im Dampferzeuger durch Steigern von T_{m} zu verringern, müssen beim Kernkraftwerk die Nachteile der niedrigen Frischdampfdaten durch geeignete Prozeßführung begrenzt werden. Da eine Überhitzung des Dampfes nicht oder nur in unbedeutendem Maße möglich ist, verläuft die Turbinenexpansion fast vollständig im Naßdampfgebiet. Durch besondere Maßnahmen muß eine zu große Endnässe vermieden werden.

Abbildung 8.27 zeigt das vereinfachte Wärmeschaltbild eines Kernkraftwerks mit Druckwasserreaktor, des Kraftwerks Biblis B, mit einer elektrischen Nettoleistung von 1240 MW, vgl. [8.24]. In den vier parallel geschalteten Dampferzeugern – in Abb. 8.27 ist nur einer dargestellt – wird beinahe gesättigter Dampf ($x = 0{,}9975$) bei 53,0 bar erzeugt, der zum größten Teil in der zweiflutigen Hochdruckturbine auf 11,3 bar expandiert. Danach strömt der nasse Dampf durch einen mechanischen Flüssigkeitsabscheider und gelangt fast gesättigt in einen Zwischenüberhitzer. Hier nimmt er Wärme von dem Teilstrom des Frischdampfes auf, der nicht durch die Hochdruckturbine geströmt ist, und wird dadurch um 43 K über die Sättigungstemperatur überhitzt. Die Zwischenüberhitzung dient hier nicht der Steigerung von T_{m}, sondern soll eine zu große Dampfnässe bei der sich anschließenden Expansion in der Niederdruckturbine verhindern. Dem gleichen Zweck dienen mehrere mechanische Entwässerungen in der Turbine. Die Niederdruckturbine besteht aus drei parallel geschalteten, jeweils zweiflutigen Teilen mit zugehörigen Kondensatoren, um den großen Dampfvolumenstrom zu bewältigen. In Abb. 8.27 ist nur eine Turbine mit ihrem Kondensator wiedergegeben.

Mit $T_{\mathrm{m}} = 536\,\mathrm{K}$ als thermodynamischer Mitteltemperatur der Wärmeaufnahme im Dampferzeuger erhält man für den exergetischen Wirkungsgrad des Wärmeerzeugers $\zeta_{\mathrm{WE}} = 0{,}46$, während ein Kohlekraftwerk den etwas größeren Wert $\zeta_{\mathrm{WE}} \approx 0{,}50$ erreicht. Im Dampfkreislauf eines Kernkraftwerks treten größere Exergieverluste auf, weil die Turbinenexpansion im Naßdampfgebiet verläuft und besondere Maßnahmen erforderlich sind, um wenigstens am Eintritt der Niederdruckturbine (schwach) überhitzten Dampf zu erhalten. Dies führt zu einem exergetischen Wirkungsgrad $\zeta_{\mathrm{WKM}} = 0{,}71$ im Vergleich zu $\zeta_{\mathrm{WKM}} \approx 0{,}80$ bei einem Kohlekraftwerk. Somit liegt der Gesamtwirkungsgrad $\zeta = \eta = 0{,}33$ des Kernkraftwerks mit Druckwasserreaktor erheblich niedriger als die entsprechenden Werte $\zeta = 0{,}42$ und $\eta = 0{,}47$ eines Kohlekraftwerks.

Wegen der niedrigen Kosten des Kernbrennstoffs, bezogen auf die freigesetzte Energie, fällt der Nachteil des kleineren Wirkungsgrades wirtschaftlich nicht stark ins Gewicht. Wegen ihrer hohen Investitionskosten, die auch durch die aufwendigen kerntechnischen Sicherheitseinrichtungen erforderlich sind, vgl. [8.25], eignen sich Kernkraftwerke nur zur Deckung der Grundlast. Sie sind hier aber den Steinkohlekraftwerken mit ihren hohen Brennstoffkosten wirtschaftlich eindeutig überlegen.

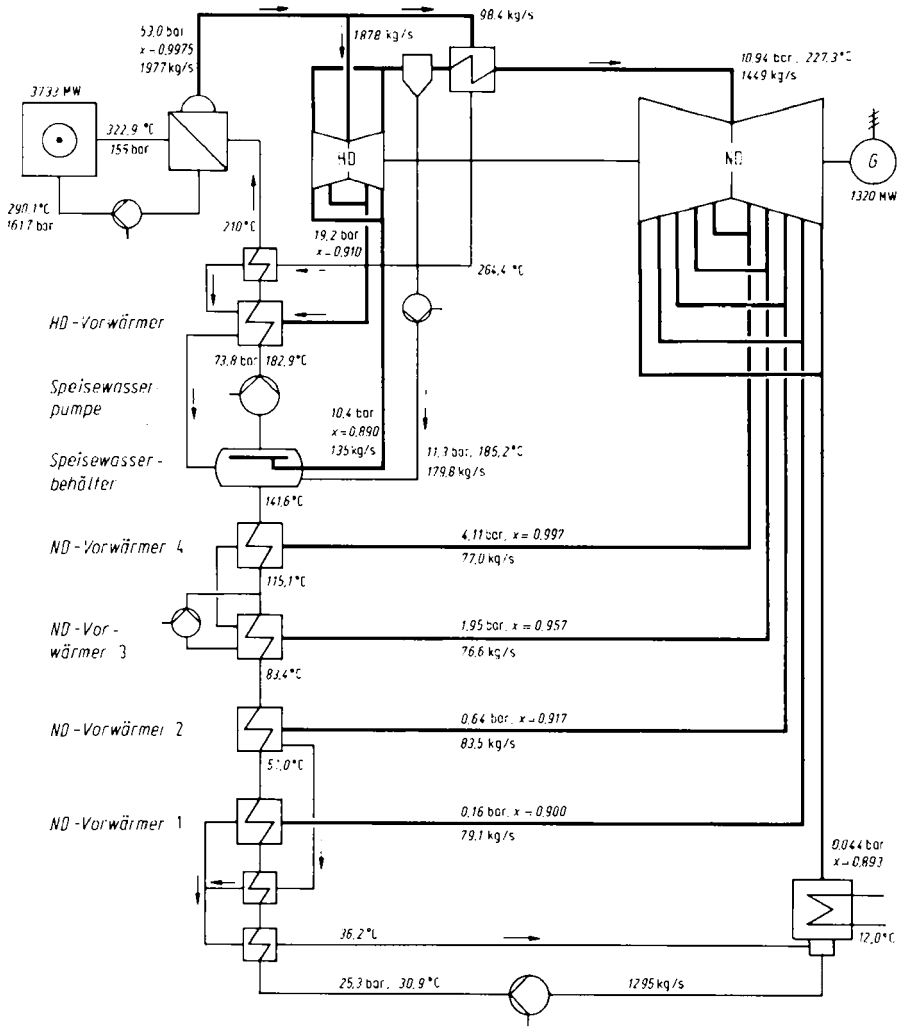


Abb. 8.27. Wärmeschaltbild eines Kernkraftwerkes mit Druckwasserreaktor (vereinfacht)

8.3 Die CO_2-Emissionen der Stromerzeugung

Durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe entsteht CO_2, das zu einer globalen Erwärmung beiträgt, dem atmosphärischen Treibhauseffekt [8.10], [8.11]. Minderung der CO_2-Emission ist daher eine wichtige Aufgabe der Energietechnik. In Deutschland wird mehr als 35% der insgesamt emittierten CO_2-Menge durch die Erzeugung elektrischer Energie verursacht. Im folgenden zeigen wir, wie die bei der Stromerzeugung auftretenden CO_2-

Emissionen zu berechnen sind. Wir vergleichen die Emissionen der verschiedenen Kraftwerksarten und diskutieren Möglichkeiten zur Minderung des CO_2-Ausstoßes.

8.3.1 Die Berechnung der CO_2-Emission

Ziel der folgenden Untersuchung ist die Berechnung der CO_2-Masse m_{CO_2}, die bei der Erzeugung der elektrischen Energie W_{el} direkt entsteht oder ihr zuzurechnen ist. Die charakteristische Größe ist die *CO_2-Belastung der elektrischen Energie*,

$$\Gamma_{el} := m_{CO_2}/W_{el} \; ;$$

sie ist für jedes Kraftwerk typisch und hängt vor allem von der Art des verwendeten Brennstoffs ab. Durch Vergleich der Γ_{el}-Werte verschiedener Kraftwerkstypen kann man diese hinsichtlich ihrer CO_2-Emission beurteilen und Wege zur CO_2-Minderung durch eine Strukturänderung der Stromerzeugung finden.

CO_2 wird nicht nur beim Betrieb eines Kraftwerks emittiert, sondern fällt bereits bei seiner Herstellung an, weil auch hierzu Energie eingesetzt wird, die mit einer CO_2-Emission verbunden ist. Wir setzen daher

$$\Gamma_{el} = \Gamma_{el}^{B} + \Gamma_{el}^{H} = \frac{m_{CO_2}^{B}}{W_{el}} + \frac{m_{CO_2}^{H}}{W_{el}} \; ,$$

wobei $m_{CO_2}^{B}$ die Masse des während des gesamten Betriebes emittierten CO_2 bedeutet und $m_{CO_2}^{H}$ die CO_2-Masse, die vor Betriebsbeginn infolge der Herstellung der Anlage entsteht. Mit W_{el} wird die gesamte vom Kraftwerk erzeugte elektrische Energie bezeichnet.

Die Masse $m_{CO_2}^{B}$ ist der Masse m_B des verbrauchten Brennstoffs und damit der Brennstoffenergie $m_B H_u$ proportional. Der Quotient

$$\Gamma_{BE} := m_{CO_2}^{B}/(m_B H_u)$$

ist die *CO_2-Belastung der Brennstoffenergie* (oder verkürzt: des Brennstoffs). Bei ihrer Berechnung berücksichtigen wir, daß CO_2 nicht nur durch die Verbrennung entsteht. Auch bei der Aufbereitung des Brennstoffs und seinem Transport zur Verwendungsstelle wird Energie eingesetzt und zusätzliches CO_2 emittiert. Außerdem kann dabei das klimawirksame Gas Methan freigesetzt werden, z.B. beim Abbau von Steinkohle und beim Transport von Erdgas. Wir gehen daher von der Beziehung

$$\Gamma_{BE} = \frac{m_{CO_2}^{B}}{m_B H_u} = \frac{m_{CO_2}^{Ver} + m_{CO_2}^{Ber} + m_{CO_2}^{Meth}}{m_B H_u} = \Gamma_{BE}^{Ver} + \Gamma_{BE}^{Ber} + \Gamma_{BE}^{Meth}$$

aus. Die hochgestellten Indizes „Ver“ und „Ber“ weisen auf die Verbrennung bzw. auf die Bereitstellung des Brennstoffs hin. Der klimawirksame Einfluß des Methans wird durch die äquivalente CO_2-Masse $m_{CO_2}^{Meth}$ erfaßt, [8.26].

Kennzeichnend für die CO_2-Emission der Verbrennung ist der Quotient $\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}} := m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{Ver}}/(m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}})$, eine Brennstoffeigenschaft, die nach Abschnitt 7.1.3 und 7.1.4 aus seiner chemischen Zusammensetzung oder seiner Elementaranalyse berechnet werden kann. Wie in [8.27] ausführlich dargestellt wurde, ergibt sich aus Gl.(7.13a)

$$\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}} = 3{,}6642\ \gamma_{\mathrm{C}}/H_{\mathrm{u}}$$

mit dem Kohlenstoffgehalt γ_{C} aus der Elementaranalyse. Aus Gl.(7.27a) folgt für ein Brennstoffgemisch aus bekannten chemischen Verbindungen mit den Stoffmengenanteilen $x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}$, z.B. für Erdgas,

$$\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}} = M_{\mathrm{CO_2}} \sum_i x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}} a_{\mathrm{Ci}}/H_{\mathrm{um}}\ .$$

Dabei bedeuten a_{Ci} die Zahl der Kohlenstoffatome in der chemischen Verbindung i, $M_{\mathrm{CO_2}} = 44{,}010\,\mathrm{kg/kmol}$ die molare Masse des CO_2 und H_{um} den molaren Heizwert des Brennstoffgemisches. Tabelle 8.5 enthält $\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}}$-Werte für Brennstoffe, die zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Ausführlichere Tabellen findet man in [8.26], [8.27] und [8.28].

Die mit der Brennstoffbereitstellung verbundene CO_2-Emission berücksichtigen wir näherungsweise, indem wir

$$\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}} + \Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ber}} = \frac{m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{Ver}} + m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{Ber}}}{m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}} = \frac{\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}}}{\pi_{\mathrm{B}}} \quad \text{bzw.} \quad \Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ber}} = \Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}} \left(\frac{1}{\pi_{\mathrm{B}}} - 1\right)$$

setzen. Hierbei ist $\pi_{\mathrm{B}} < 1$ der Bereitstellungsfaktor, der den Verbrauch von Primärenergie für die Brennstoffbereitstellung erfaßt und der von W. Jensch [8.32] abgeschätzt wurde. Außerdem soll diese Energie durch die Verbrennung des gleichen Brennstoffs gedeckt werden, was häufig in guter Näherung zutrifft.

Die Methanemissionen bei der Bereitstellung von Brennstoffen hat H. Selzer [8.29] untersucht. Aus seinen Angaben kann man die Masse m_{Meth} des frei werdenden Methans berechnen und sie in eine äquivalente klimawirksame CO_2-Masse umrechnen, vgl. [8.30]. Auf diese Weise ergeben sich die in Tabelle 8.5 verzeichneten Werte von $\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Meth}} := m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{Meth}}/(m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}})$, die allerdings mit größeren Unsicherheiten behaftet sind.

Faßt man die drei Teilbeträge zusammen, so erhält man für die CO_2-Belastung der Brennstoffenergie

$$\Gamma_{\mathrm{BE}} = \Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}}/\pi_{\mathrm{B}} + \Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Meth}}\ . \tag{8.3}$$

Tabelle 8.5 enthält Werte von Γ_{BE}, die wegen der Abschätzungen und vereinfachenden Annahmen eine Unsicherheit von etwa 5% aufweisen. Dies zeigt auch der Vergleich mit den Werten von U. Fritsche u.a. [8.28], die in der letzten Spalte aufgeführt sind. Das für die Nutzung der Kernenergie eingesetzte angereicherte Uran läßt sich nicht durch Gl.(8.3) erfassen. Bei der Kernspaltung entsteht kein CO_2, $\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}} = 0$; es muß nur die bei der Gewinnung und Anreicherung des Natururans anfallende CO_2-Masse $m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{Ber}}$ berücksichtigt werden. Sie wurde in [8.31] zu 197 kg CO_2 je kg eingesetzten Natururans abgeschätzt. Daraus erhält man für das in Leichtwasserreaktoren verwendete,

Tabelle 8.5. CO_2-Belastung Γ_{BE} der Brennstoffenergie einiger Brennstoffe, berechnet nach Gl.(8.3) mit π_{B} nach [8.32] und $\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Meth}}$ nach [8.30]

Brennstoff	H_{u} MJ/kg	π_{B}	$\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ver}}$ kg/GJ	$\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ber}}$ kg/GJ	$\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Meth}}$ kg/GJ	Γ_{BE} kg/GJ	Γ_{BE} nach[8.28]
Steinkohle (Ruhr)	29,2	0,966	93,3	3,3	11,1	107,7	112,7
Braunkohle, roh	8,2	0,961	111,3	4,5	0,0	115,8	114,6
Heizöl S	41,0	0,85	78,6	13,9	2,3	94,8	88,7
Heizöl EL	42,7	0,88	73,7	10,1	2,3	86,1	83,9
Erdgas	41,9	0,90	55,4	6,2	3,2	64,8	65,7
Uran, angereichert	$3{,}0 \cdot 10^6$	–	0,0	0,42	0,0	0,42	2,1

Für den „Heizwert“ von angereichertem Uran wurde die in Leichtwasserreaktoren erreichbare Energieausbeute („Abbrand“) von 35 MW d/kg = $3{,}0 \cdot 10^6$ MJ/kg eingesetzt.

auf 3,2% des Isotops ^{235}U angereicherte Uran 1260 kg CO_2 je kg angereichertes Uran und damit $\Gamma_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{Ber}} = 0{,}42$ kg/GJ.

Aus der CO_2-Belastung Γ_{BE} der Brennstoffenergie erhält man den Teil der CO_2-Belastung der elektrischen Energie, der durch den Betrieb des Kraftwerks, nämlich durch den Verbrauch des Brennstoffs verursacht wird:

$$\Gamma_{\mathrm{el}}^{\mathrm{B}} := \frac{m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{B}}}{W_{\mathrm{el}}} = \frac{m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}} \frac{m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}}{W_{\mathrm{el}}} = \frac{\Gamma_{\mathrm{BE}}}{\bar{\eta}} \ . \tag{8.4}$$

Hierzu muß der mittlere Wirkungsgrad $\bar{\eta} := W_{\mathrm{el}}/(m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}})$ bekannt sein, der etwas kleiner als der Wirkungsgrad η_{N} bei Nennlast ist, weil der Wirkungsgrad im Teillastbereich absinkt.

Um den von der Herstellung des Kraftwerks herrührenden Teil der CO_2-Belastung der elektrischen Energie, $\Gamma_{\mathrm{el}}^{\mathrm{H}} := m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{H}}/W_{\mathrm{el}}$, zu berechnen, setzen wir für die vom Kraftwerk insgesamt abgegebene elektrische Energie

$$W_{\mathrm{el}} = P_{\mathrm{el,N}}\, \tau_{\mathrm{V}} = P_{\mathrm{el,N}} (\tau_{\mathrm{V}}/\tau^*)\, \tau^* \approx P_{\mathrm{el,N}}\, b_{\mathrm{V}}\, \tau^* \ .$$

Hierin bedeuten $P_{\mathrm{el,N}}$ die Nennleistung des Kraftwerks und τ_{V} seine Vollastbetriebsdauer, nämlich jene gedachte Zeitspanne, die erforderlich ist, um die gesamte elektrische Energie W_{el} bei einem Betrieb mit der Nennleistung zu erzeugen. Die Vollastbetriebsdauer τ_{V} ist kleiner als die wirkliche Betriebsdauer (Laufzeit) τ^* des Kraftwerks; das Verhältnis $(\tau_{\mathrm{V}}/\tau^*)$ kann gleich der jährlichen Vollastbetriebsdauer b_{V} gesetzt werden. Diese Verhältnisgröße hängt vom Einsatzplan des Kraftwerks ab und beträgt etwa 6500 h/a bis 7200 h/a bei Grundlastkraftwerken und etwa 4000 h/a bei Mittellastkraftwerken. Damit ergibt sich

$$\Gamma_{\mathrm{el}}^{\mathrm{H}} = \frac{m_{\mathrm{CO_2}}^{\mathrm{H}}/P_{\mathrm{el,N}}}{b_{\mathrm{V}}\, \tau^*} \ .$$

F. Drake [8.26] hat den schwierig zu bestimmenden Quotienten $m^{\mathrm{H}}_{\mathrm{CO_2}}/P_{\mathrm{el,N}}$ für die einzelnen Kraftwerksarten abgeschätzt. Diese Werte sind mit größeren Unsicherheiten behaftet, was sich jedoch nur wenig auf die CO_2-Belastung Γ_{el} der elektrischen Energie auswirkt. Bei allen konventionellen Kraftwerken ist nämlich $\Gamma^{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}} \ll \Gamma^{\mathrm{B}}_{\mathrm{el}}$. Der verwendete Brennstoff und der Kraftwerkswirkungsgrad bestimmen maßgeblich die CO_2-Belastung der elektrischen Energie.

8.3.2 Ergebnisse

Mit den im letzten Abschnitt hergeleiteten Beziehungen läßt sich die CO_2-Belastung Γ_{el} der in verschiedenen Kraftwerken erzeugten elektrischen Energie berechnen; Tabelle 8.6 enthält die Ergebnisse. Für die mit den Brennstoffen Braunkohle, Steinkohle und Erdgas betriebenen Kraftwerke ist der vom Betrieb, also der vom Brennstoff herrührende Anteil $\Gamma^{\mathrm{B}}_{\mathrm{el}}$ nach Gl.(8.4) maßgebend. Er wurde mit den CO_2-Belastungen Γ_{BE} der Brennstoffenergie nach Tabelle 8.5 und den in Tabelle 8.6 aufgeführten mittleren Kraftwerkswirkungsgraden $\bar{\eta}$ berechnet. Die von der Errichtung dieser konventionellen Kraftwerke stammende CO_2-Belastung $\Gamma^{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}}$ ist gegenüber $\Gamma^{\mathrm{B}}_{\mathrm{el}}$ sehr klein, so daß die relativ großen Unsicherheiten der von F.-D. Drake [8.26] ermittelten Werte von $m^{\mathrm{H}}_{\mathrm{CO_2}}/P_{\mathrm{el,N}}$ das Gesamtergebnis kaum beeinflussen.

Hinsichtlich der CO_2-Belastung schneiden die Wasser- und Kern-Kraftwerke am besten ab. Leider läßt sich der geringe Anteil der Wasserkraftwerke von 4 bis 5% der deutschen Stromerzeugung kaum steigern, weil nennenswerte Zubauten kaum noch möglich sind. Die geringe CO_2-Belastung der in Kernkraftwerken erzeugten elektrischen Energie würde sich auf $\Gamma_{\mathrm{el}} = 0{,}031\,\mathrm{kg/kW\,h}$ erhöhen, wenn man den größeren Wert $\Gamma_{\mathrm{BE}} = 2{,}1\,\mathrm{kg/kWh}$ nach [8.28] für die CO_2-Belastung durch die Gewinnung und Anreicherung des Urans verwendet. Doch selbst dann bleibt die CO_2-Belastung des in Kernkraftwerken erzeugten Stroms weit unter den Werten, die für Kohlekraftwerke gelten.

Tabelle 8.6. CO_2-Belastung Γ_{el} der in verschiedenen Kraftwerken erzeugten elektrischen Energie. Werte von $m^{\mathrm{H}}_{\mathrm{CO_2}}/P_{\mathrm{el,N}}$ nach [8.26]

Anlage	$\bar{\eta}$	b_{V} h/a	τ^* a	$m^{\mathrm{H}}_{\mathrm{CO_2}}/P_{\mathrm{el,N}}$ kg/kW	Γ_{el} kg/kWh	$\Gamma^{\mathrm{B}}_{\mathrm{el}}$ kg/kWh	$\Gamma^{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}}$ kg/kWh
Braunkohle-KW	0,36	6000	30	970	1,163	1,158	0,005
Steinkohle-KW	0,39	4200	30	825	1,001	0,994	0,007
Gas-Dampf-KW	0,52	5700	30	500	0,454	0,451	0,003
Kern-KW	0,33	7000	30	1600	0,013	0,005	0,008
Wasser-KW		6000	60	3800	0,011	0	0,011
Wind-KW		1600	20	1060	0,033	0	0,033
Photovoltaik-KW		900	20	5530	0,307	0	0,307

Will man die CO_2-Belastung der in Deutschland erzeugten elektrischen Energie verringern, so gibt es neben dem kaum noch möglichen Zubau von Wasserkraftwerken nur die folgenden Möglichkeiten:

– vermehrte Erzeugung des Grundlaststroms durch Kernkraftwerke,
– Wechsel von Kohlekraftwerken zu gasgefeuerten Gas-Dampf-Kraftwerken,
– Steigerung des Wirkungsgrads $\bar{\eta}$ insbesondere der Kohlekraftwerke,
– Übergang zur Stromerzeugung in Wind- und Solar-Kraftwerken.
– Kraft-Wärme Kopplung
– Abtrennen und Speicherung des CO_2

Alle genannten Wege sind mit spezifischen Schwierigkeiten verbunden. Die Nutzung der Kernenergie stößt auf ideologisch begründete politische Widerstände. Die Versorgung großer Gaskraftwerke wirft Probleme der Beschaffung, des Transports und der Versorgungssicherheit riesiger Mengen von Erdgas auf. Schon *ein* Gas-Dampf-Kraftwerk mit den Daten von Tabelle 8.6 und einer elektrischen Leistung von 750 MW verbraucht im Jahr etwa $0{,}8 \cdot 10^9\,\mathrm{m}^3$ Erdgas im Normzustand. Wirkungsgradsteigerungen von Kohlekraftwerken sind technisch noch möglich; ihre Auswirkung auf die CO_2-Belastung Γ_{el} ist in Abb. 8.28 dargestellt. Die sehr aufwendige Steigerung von $\bar{\eta}$ um 0,05 würde die CO_2-Emission um etwa 12% verringern.

Da *Windkraftanlagen* nicht nur bei zu geringen, sondern auch bei zu hohen Windgeschwindigkeiten (Sturm) ausfallen, müssen zusätzliche konventionelle Kraftwerke in Bereitschaft gehalten werden, um die Stabilität des Stromnetzes zu gewährleisten. Die in Windkraftwerken installierte Leistung führt daher nicht zu einer gleich großen Verringerung der Leistung konventioneller Kraftwerke, und die theoretisch mögliche Minderung des CO_2-Ausstoßes wird nur zum Teil erreicht, weil die im energetisch ungünstigen Teillastbetrieb in Bereitschaft gehaltenen, brennstoffbefeuerten Kraftwerke relativ viel CO_2 produzieren.

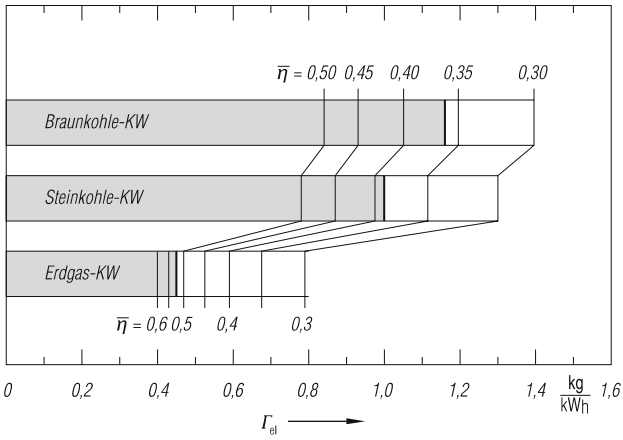


Abb. 8.28. Beeinflussung der CO_2-Belastung Γ_{el} der elektrischen Energie durch Änderung des mittleren Kraftwerkswirkungsgrads $\bar{\eta}$. Die getönten Balkenlängen entsprechen den Γ_{el}-Werten von Tabelle 8.6

Photovoltaik-Kraftwerke sind keineswegs CO_2-emissionsfrei. Sie sind vielmehr die einzigen Stromerzeuger, deren CO_2-Belastung Γ_{el}^{H} durch die Herstellung der Anlage nennenswert ins Gewicht fällt. Dies liegt an dem hohen Energieverbrauch bei der Herstellung der Solarzellen und der geringen Stromausbeute beim Betrieb. Während andere Kraftwerke die zu ihrer Herstellung aufgewendete Energie in wenigen Monaten erzeugen, beträgt diese Zeit bei Photovoltaik-Kraftwerken mehr als 5 Jahre. Wie F.-D. Drake [8.26] in einer aufwendigen Studie gezeigt hat, lassen sich die CO_2-Reduktionsziele der deutschen Bundesregierung durch den forcierten Bau von Photovoltaik-Kraftwerken nicht erreichen. Thermische Solarkraftwerke sind wegen der geringen solaren Einstrahlung in Deutschland nicht wettbewerbsfähig.

Die gekoppelte Erzeugung von elektrischer Energie und Heizwärme in Heizkraftwerken, die sogenannte *Kraft-Wärme-Kopplung*, führt zu einer Minderung der CO_2-Emission von 20 bis 30% gegenüber der getrennten Erzeugung von Strom in Kraftwerken und von Wärme in Heizungskesseln [8.30]. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß in Heizkraftwerken Erdgas eingesetzt und damit Kohle als Primärenergieträger der Stromerzeugung verdrängt wird. Welcher Anteil der CO_2-Emissionsminderung der Stromerzeugung und welcher Anteil der Heizwärmeerzeugung zuzurechnen ist, läßt sich ohne willkürliche Annahmen nicht entscheiden, vgl. Abschnitt 9.2.4. Deshalb können wir hier keine Γ_{el}-Werte für die in Heizkraftwerken erzeugte elektrische Energie angeben.

Die Abtrennung und Speicherung des CO_2 aus einem Kraftwerksprozeß wird in letzter Zeit intensiv untersucht [8.33] bis [8.35]. Dieser Vorgang, der neben Kraftwerken auch andere industrielle Anwendungen wie Zementwerke, Stahlwerke und petrochemische Anlagen betreffen kann, wird als CCS (carbon capture and storange) Technologie bezeichnet. Da insgesamt der weltweite Bedarf an elektrischer Energie voraussichtlich auch weiterhin schneller steigt als daß Erzeugungskapazität aus erneuerbaren Energien aufgebaut werden kann, ist ein steigender Bedarf an fossilen Primärenergieträgern, insbesondere Kohle, zu erwarten. Somit stehen bei der Reduktion von CO_2 Emissionen durch CCS Techniken vor allem Kohlekraftwerke im Mittelpunkt des Interesses, wobei hierbei drei Optionen diskutiert werden, siehe Abb. 8.29.

Aus der chemischen Industrie ist, im kleineren Maßstab, die Abtrennung von CO_2 nach der Verbrennung mittels einer chemischen Rauchgaswäsche bekannt (post-combustion decarbonisation). Das entstaubte, entschwefelte und entstickte Rauchgas wird auf ca. 45 °C heruntergekühlt und zur Gaswäsche in einen Absorber geleitet. Das mit CO_2 beladene Lösungsmittel wird anschließend in einen Desorber geführt, wo das CO_2 bei ca. 100 °C durch Entnahmedampf aus der Turbine ausgetrieben wird. Ein für diese Gaswäsche geeignetes Lösungsmittel muss bei den Prozeßbedingungen im Absorber einen hohen Dampfdruck haben, um bei der Gaswäsche nicht selber zu verdampfen. Es darf zudem nicht mit den im Rauchgas enthaltenen Spurenelementen reagieren, es muss biologisch abbaubar sein und es muss mit möglichst we-

nig Energieaufwand regeneriert werden können. Als Lösungsmittel kommen derzeit Mono-, Di- oder Triethanolamine (MEA, DEA oder TEA) zum Einsatz, neben dem notwendigen Hochskalieren der Anlagen zur Bewältigung der sehr großen Rauchgasvolumenströme ist die Suche nach weiteren geeigneten Waschsubstanzen ein zentrales Forschungsthema [8.35]. Dieses energieintensive CCS-Verfahren würde den Gesamtwirkungsgrad eines Kohlekraftwerks um ca. 15% verringern, das Verfahren kann bei bereits vorhandenen Kraftwerken nachgerüstet werden.

Eine zweite Option besteht in der Dekarbonisierung des Brennstoffes (precombustion decarbonisation). Hierbei wird die Kohle analog zur Reformierung von Erdgas unter Zugabe von Wasserdampf und Sauerstoff bei hohem Druck vergast. Der CO-Anteil des entstehenden wasserstoffreichen Kohlegases wird nach einer Gasreinigung durch eine CO_2 - Shiftreaktion mit Wasserdampf in CO_2 und H_2 überführt. Das CO_2 wird vom Wasserstoff durch eine Gaswäsche oder durch ein Membranverfahren getrennt, verdichtet und gespeichert, der Wasserstoff wird als Brennstoff in einem kombinierten Gas- und Dampfkraftwerk verbrannt. Diese Verfahrensvariante ist als IGCC (Integrated gasification combined cycle) -Kraftwerk bekannt und bereits in einigen Versuchsanlagen in Erprobung, so in Puertollano, Spanien und in Buggenum, Niederlanden [8.36]. Die ursprüngliche Intention hinter den IGCC-Kraftwerken war zunächst nicht die Kohlendioxid-Abscheidung, sondern die Nutzung von Kohle als Brennstoff in den hocheffizienten kombinierten Gas- und Dampfkraftwerken. Neben Kohle können im IGCC Kraftwerksprozeß bei der Vergasung auch Biomasse und Sonderbrennstoffe zur Anwendung kommen. Da auch bei dieser Option der Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks durch die Vergasung, die Hochtemperatur-Gasreinigung und die zusätzliche CO_2 - Abscheidung deutlich absinkt, muss bei allen CCS-Verfahren zwischen der abgeschiedenen Menge CO_2 und der vermiedenen Menge CO_2 unterschieden werden. Bei einem IGCC-Kohlekraftwerk mit 90% CO_2-Abscheidung und 41% Gesamtwirkungsgrad wird $0{,}75\,\mathrm{kg\,CO_2/\ kWh_{el}}$ abgeschieden, aber wegen des reduzierten Wirkungsgrades nur $0{,}62\,\mathrm{kg\,CO_2/\,kWh_{el}}$ tatsächlich vermieden.

Die derzeit untersuchte dritte Option besteht in der Verbrennung der Kohle mit reinem Sauerstoff, so daß das entstehende CO_2 - H_2O Verbrennungsgas durch „einfaches“ Auskondensieren von H_2O vom CO_2 getrennt werden kann. Für dieses auch „Oxyfuel“ genannte Verfahren ist eine Luftzerlegungsanlage sowie eine erhebliche Rauchgaszirkulation zur Beherrschung der Verbrennung mit reinem Sauerstoff erforderlich [8.37].

Das im Kraftwerk abgetrennte CO_2 muss langfristig gespeichert werden, da für die industriemäßige Verwertung nur ein Bruchteil des dann verfügbaren CO_2 benötigt wird. Die Speicherung in geologischen Formationen wie z. B. in leeren Öl- und Gasfeldern, in salinen Aquiferen oder auch in tiefliegenden Kohleflözen wird gegenüber der Bindung von CO_2 an Silikaten (Mineralisierung) oder der Bindung im marinen Umfeld (Einlagerung in der Tiefsee) aus

ökologischen und ökonomischen Gründen bevorzugt diskutiert [8.33]. Für eine CCS-Technologie in großtechnischem, klimawirksamen Maßstab müssen auch die Transportinfrastruktur sowie eventuelle Zwischenspeicher für das CO_2 entwickelt und etabliert werden.

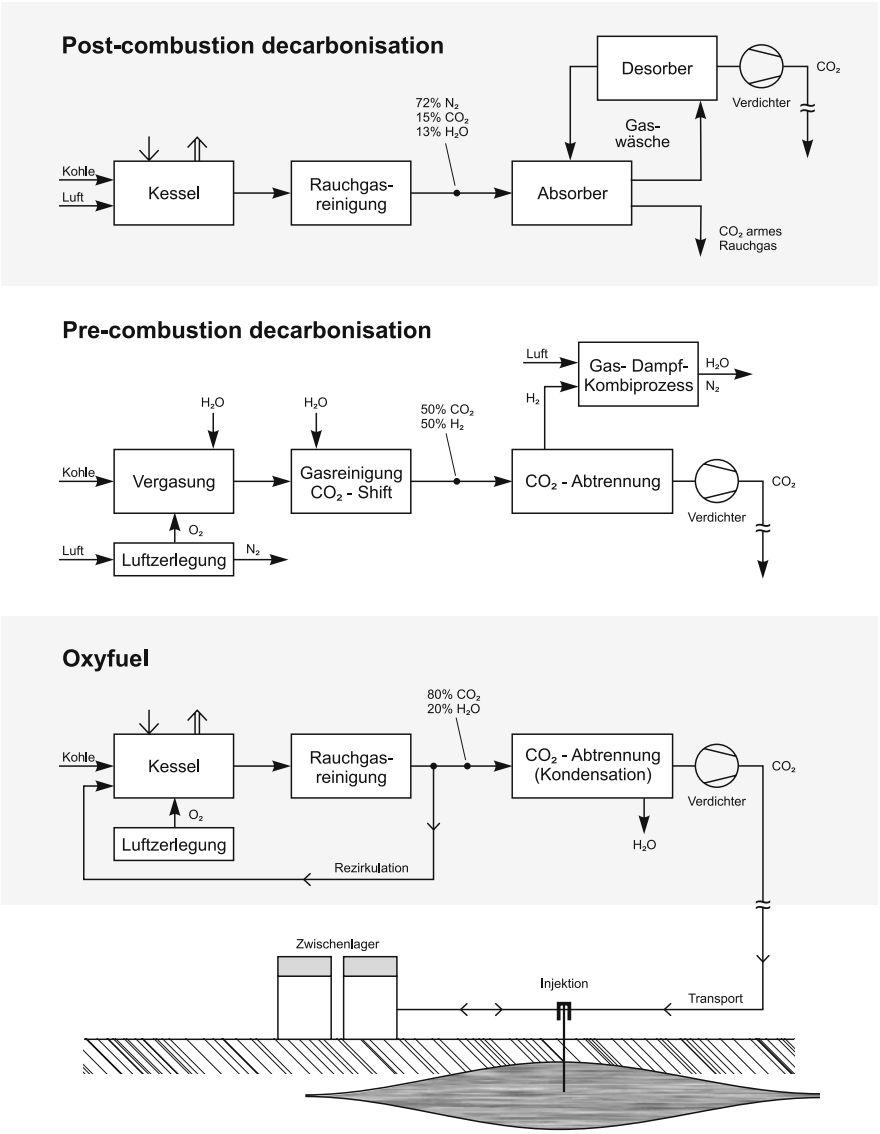


Abb. 8.29. Drei mögliche Verfahren zur Abtrennung von CO_2 aus dem Kohlekraftwerksprozeß [8.38]. Die angegebenen Zusammensetzungen sind grobe Richtwerte.

9 Thermodynamik des Heizens und Kühlens

Es ist gar nicht schwer in der größten Kälte Hitze hervor zu bringen, allein es erfordert viele Kunst, in großer Hitze Kälte hervorzubringen.
Georg Christoph Lichtenberg (1742–1799)

Heizen und Kühlen sind Prozesse, die einem System Energie als Wärme zuführen oder entziehen, um seine von der Umgebungstemperatur abweichende Temperatur zu erhöhen, zu erniedrigen oder auf einem konstanten Wert zu halten. Wir behandeln zuerst die thermodynamischen Grundlagen des Heizens und Kühlens; wir gehen dann auf die Heizsysteme und einige Verfahren zur Kälteerzeugung ein.

9.1 Heizen und Kühlen als thermodynamische Grundaufgaben

Zur thermodynamischen Untersuchung des Heizens und Kühlens wenden wir den 2. Hauptsatz an, dessen Aussagen sich besonders klar formulieren lassen, wenn wir die in Abschnitt 3.3 eingeführten Größen Exergie und Anergie verwenden, vgl. hierzu [9.1] bis [9.4].

9.1.1 Die Grundaufgabe der Heiztechnik und der Kältetechnik

Um das Wesentliche zu zeigen, beschränken wir uns auf einen Sonderfall: Ein System soll auf einer *konstanten* Temperatur gehalten werden, die sich von der Umgebungstemperatur T_u unterscheidet. Das betrachtete System, nämlich der geheizte oder gekühlte Raum, hat diatherme Wände, so daß Energie als Wärme zwischen dem System und der Umgebung „von selbst“ übergeht. Durch das Heizen bzw. Kühlen sollen die Folgen dieses irreversiblen Wärmeübergangs für das System verhindert werden: seine Temperatur soll durch Wärmezufuhr (Heizen) oder Wärmeentzug (Kühlen) konstant gehalten werden.

Beim *Heizen* ist die Systemtemperatur $T > T_\mathrm{u}$. Ein Wärmestrom verläßt das System als „Wärmeverlust“ durch die Wand und muß als Heizleistung $\dot{Q}$

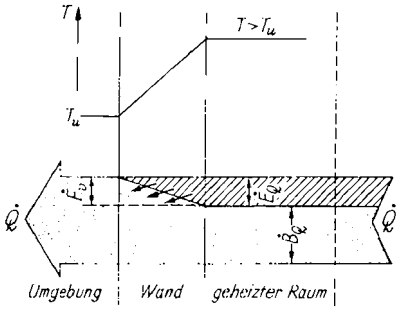


Abb. 9.1. Der Heizwärmestrom $\dot{Q}$, bestehend aus dem Exergiestrom $\dot{E}_\mathrm{Q}$ und dem Anergiestrom $\dot{B}_\mathrm{Q}$, muß dem geheizten Raum zugeführt werden, um den Wärmeverlust an die Umgebung, verbunden mit dem Exergieverluststrom $\dot{E}_\mathrm{v}$, zu kompensieren

kontinuierlich ersetzt werden, Abb. 9.1. Beim irreversiblen Wärmeübergang in der Wand verwandelt sich Exergie in Anergie. Der dabei auftretende Exergieverluststrom

$$\dot{E}_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\,\dot{S}_\mathrm{irr} = T_\mathrm{u}\,\frac{T - T_\mathrm{u}}{T \cdot T_\mathrm{u}}\,\dot{Q} = \left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\right)\dot{Q}$$

muß durch den mit der Heizleistung $\dot{Q}$ zuzuführenden Exergiestrom

$$\dot{E}_\mathrm{Q} = \eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T)\,\dot{Q} = \left(1 - \frac{T_\mathrm{u}}{T}\right)\dot{Q}$$

ersetzt werden. Beim Heizen wird also Exergie benötigt, weil sich als Folge des irreversiblen Wärmeübergangs Exergie in Anergie verwandelt. Da außerdem Anergie an die Umgebung abfließt, wird zur Heizung neben dem Exergiestrom auch der Anergiestrom

$$\dot{B}_\mathrm{Q} = \frac{T_\mathrm{u}}{T}\,\dot{Q}$$

verlangt. Die dem geheizten Raum zuzuführende Heizleistung $\dot{Q}$ muß sich also in bestimmter Weise aus Exergie und Anergie zusammensetzen. Dieses „Mischungsverhältnis“ ist durch das Verhältnis von Umgebungstemperatur und Raumtemperatur eindeutig festgelegt.

Beim *Kühlen* ist die Temperatur T_0 des gekühlten Raumes kleiner als die Umgebungstemperatur T_u. Durch die nicht adiabate Wand dringt auf Grund des Temperaturgefälles $T_\mathrm{u} - T_0$ ein Wärmestrom $\dot{Q}_0$ in den Kühlraum ein; er muß kontinuierlich entfernt werden, damit die Temperatur T_0 konstant bleibt, Abb. 9.2. Man bezeichnet diesen abzuführenden Wärmestrom $\dot{Q}_0$ als *Kälteleistung* in Analogie zur zuzuführenden Heizleistung $\dot{Q}$. Für den gekühlten Raum als System ist $\dot{Q}_0$ als abgeführter Wärmestrom negativ zu rechnen. Der aus der Umgebung in die Wand des Kühlraums eindringende Wärmestrom besteht bei $T = T_\mathrm{u}$ nur aus Anergie. Dieser Anergiestrom wird durch den Exergieverluststrom

$$\dot{E}_\mathrm{v} = T_\mathrm{u}\,\dot{S}_\mathrm{irr} = T_\mathrm{u}\,\frac{T_\mathrm{u} - T_0}{T_\mathrm{u} \cdot T_0}\,|\dot{Q}_0| = \left(\frac{T_\mathrm{u}}{T_0} - 1\right)|\dot{Q}_0|$$

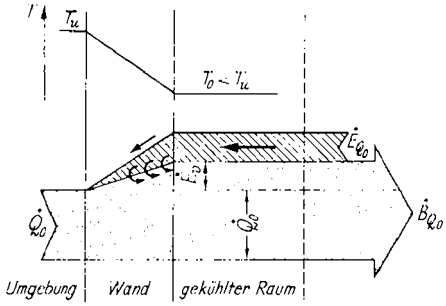


Abb. 9.2. Die Kälteleistung $\dot{Q}_0$, bestehend aus dem abzuführenden Anergiestrom $\dot{B}_{Q_0}$ und dem *zuzuführenden* Exergiestrom $\dot{E}_{Q_0}$, muß dem gekühlten Raum entzogen werden. Beim Wärmeübergang in der Wand tritt der Exergieverluststrom $\dot{E}_v$ auf

vergrößert, der in der Wand als Folge des irreversiblen Wärmeübergangs entsteht. In den Kühlraum dringt also der Anergiestrom

$$|\dot{Q}_0| + \dot{E}_v = \frac{T_u}{T_0}\,|\dot{Q}_0|$$

ein, der kontinuierlich entfernt werden muß. Obwohl der Kühlraum bei der Temperatur T_0 den Wärmestrom $\dot{Q}_0$ empfängt, *verliert* er den Exergiestrom

$$\dot{E}_v = -\left(\frac{T_u}{T_0} - 1\right)\dot{Q}_0 = \eta_C(T_u/T_0)\,\dot{Q}_0 = \dot{E}_{Q_0}\ .$$

Bei Temperaturen unter der Umgebungstemperatur wird der Carnot-Faktor negativ: Wärmestrom und Exergiestrom fließen in entgegengesetzter Richtung. *Wärmezufuhr bei Temperaturen unter T_u bedeutet Exergieentzug.* Der aus dem Kühlraum in die Wand abfließende Exergiestrom verwandelt sich dort in Anergie; er ist gleich dem Exergieverluststrom $\dot{E}_v$, der durch den irreversiblen Wärmeübergang von T_u auf T_0 entsteht. Dieser Exergiestrom muß dem Kühlraum mit einer Kälteanlage zugeführt werden, um seine Temperatur T_0 aufrechtzuerhalten.

Die bei der Kühlung *ab*zuführende Kälteleistung $\dot{Q}_0 < 0$ besteht also aus einem *zu*zuführenden Exergiestrom

$$\dot{E}_{Q_0} = \left(\frac{T_u}{T_0} - 1\right)|\dot{Q}_0| = \left(1 - \frac{T_u}{T_0}\right)\dot{Q}_0$$

und aus einem *ab*zuführenden Anergiestrom

$$\dot{B}_{Q_0} = \frac{T_u}{T_0}\,\dot{Q}_0\ .$$

Obwohl dem Kühlraum Energie entzogen wird, muß ihm Exergie zugeführt werden, vgl. Abschnitt 3.3.5. Der bei der Kälteerzeugung zuzuführende Exergiestrom dient genauso wie der Exergiestrom beim Heizen dazu, den Exergieverlust der Wärmeübertragung durch die Wand zu decken.

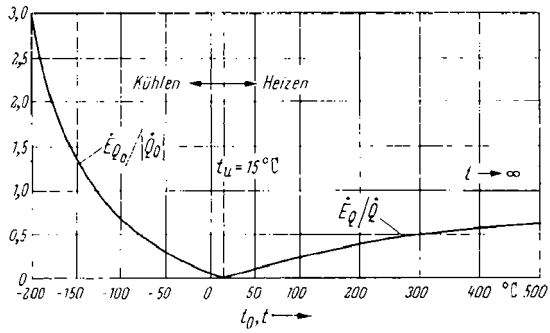


Abb. 9.3. Der beim Heizen und Kühlen zuzuführende Exergiestrom in Abhängigkeit von der Temperatur t des geheizten Raumes bzw. von der Temperatur t_0 des Kühlraums

Dieser Exergiebedarf hängt von der Temperatur des geheizten bzw. gekühlten Systems ab und ist um so größer, je mehr sich diese Temperatur von der Umgebungstemperatur unterscheidet. Der zuzuführende Exergiestrom ist in Abb. 9.3 dargestellt. Der zum Heizen benötigte Exergiestrom $\dot{E}_\mathrm{Q}$ ist stets kleiner als der Heizwärmestrom. Der Exergiebedarf der Kälteerzeugung wächst sehr rasch mit sinkender Temperatur t_0 des Kühlraums; er wird bei tiefen Temperaturen größer als der Betrag der Kälteleistung $\dot{Q}_0$.

Zur Heizung wird aber auch ein bestimmter Anergiestrom verlangt. Diese Anergie ist für die Ausführung von Heizprozessen ebenso notwendig wie die zuzuführende Heizexergie. Beim Kühlen muß ein durch die Temperatur des Kühlraums vorgeschriebener Anergiestrom aus dem Kühlraum entfernt und an die Umgebung abgeführt werden. Hierzu benötigt man Apparate und Maschinen.

9.1.2 Wärmepumpe und Kältemaschine

Zur Lösung der im letzten Abschnitt behandelten Heizaufgabe gibt es verschiedene Möglichkeiten, auf die wir in Abschnitt 9.2 eingehen. Zu ihnen gehört der Einsatz der Wärmepumpe. Auch zur Lösung der Kühlaufgabe setzt man die Wärmepumpe ein; sie wird dabei als Kältemaschine bezeichnet, weil sie eine andere Aufgabe hat, der sie angepaßt werden muß. Da die Kältemaschine wie eine Wärmepumpe arbeitet, ist deren gemeinsame Behandlung sinnvoll.

Um das zum *Heizen* benötigte „Gemisch“ aus Exergie und Anergie bereitzustellen, kann man den Heizwärmestrom durch „Mischen“ der vorgeschriebenen Anteile herstellen: Man fügt zur Anergie, die der Umgebung als Wärme entnommen wird, die zugehörige Exergie als mechanische oder elektrische Energie hinzu. Diese Möglichkeit der prinzipiell sogar reversiblen Heizung läßt sich durch die Wärmepumpe verwirklichen, deren Konzept schon

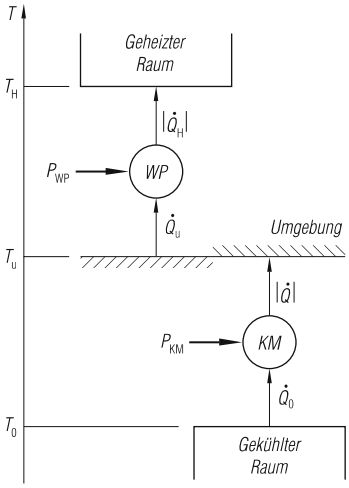


Abb. 9.4. Schema der Energieflüsse einer Wärmepumpe und einer Kältemaschine

auf W. Thomson (Lord Kelvin) [9.5] zurückgeht. Der Wärmepumpe wird Exergie mit der Antriebsleistung P_{WP} zugeführt, Abb. 9.4. Sie nimmt aus der Umgebung den Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{u}}$ (Anergie) auf und vereinigt die beiden Energieströme zur Heizleistung $\dot{Q}_{\mathrm{H}}$. Die Wärmepumpe „pumpt" also einen Wärmestrom von der Umgebungstemperatur auf das höhere Temperaturniveau $T = T_{\mathrm{H}}$.

Aus dem 1. Hauptsatz folgt die Leistungsbilanzgleichung

$$|\dot{Q}_{\mathrm{H}}| = P_{\mathrm{WP}} + \dot{Q}_{\mathrm{u}} \ .$$

Der 2. Hauptsatz liefert die Exergiebilanzgleichung

$$P_{\mathrm{WP}} = |\dot{E}_{\mathrm{H}}| + \dot{E}_{\mathrm{v}} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{H}})\,|\dot{Q}_{\mathrm{H}}| + \dot{E}_{\mathrm{v}} \ ,$$

denn die mit der Antriebsleistung zugeführte Exergie muß auch den in der Wärmepumpe auftretenden Exergieverluststrom $\dot{E}_{\mathrm{v}} \geqq 0$ decken. Der aus der Umgebung aufgenommene Wärmestrom

$$\dot{Q}_{\mathrm{u}} = [1 - \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{H}})]\,|\dot{Q}_{\mathrm{H}}| - \dot{E}_{\mathrm{v}} = \frac{T_{\mathrm{u}}}{T_{\mathrm{H}}}\,|\dot{Q}_{\mathrm{H}}| - \dot{E}_{\mathrm{v}}$$

ist am größten für die reversibel arbeitende Wärmepumpe ($\dot{E}_{\mathrm{v}} = 0$). In diesem Idealfall kommt die ganze zum Heizen benötigte Anergie aus der Umgebung, und die Antriebsleistung liefert gerade die zum Heizen benötigte Exergie $\dot{E}_{\mathrm{H}}$. Durch den Exergieverlust vergrößert sich P_{WP}, und in gleichem Maße wird $\dot{Q}_{\mathrm{u}}$ kleiner, Abb. 9.5.

Man bewertet die Wärmepumpe durch zwei Kenngrößen, die Leistungszahl $\varepsilon_{\mathrm{WP}}$ und den exergetischen Wirkungsgrad ζ_{WP}. Die *Leistungszahl* ist durch

$$\varepsilon_{\mathrm{WP}} := |\dot{Q}_{\mathrm{H}}|/P_{\mathrm{WP}} = 1 + \dot{Q}_{\mathrm{u}}/P_{\mathrm{WP}}$$

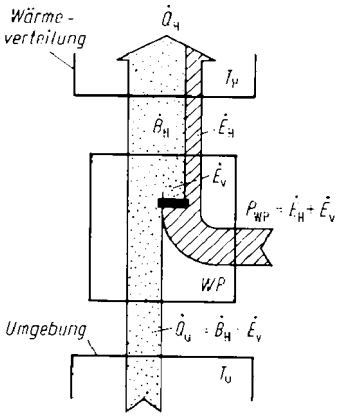


Abb. 9.5. Exergie- und Anergie-Fluß einer Wärmepumpe

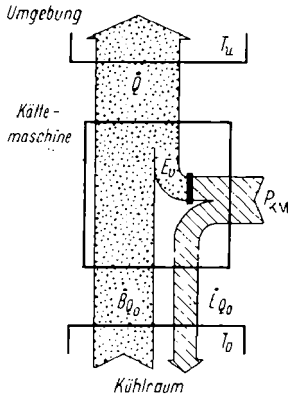


Abb. 9.6. Exergie- und Anergie-Fluß einer Kältemaschine

definiert; sie ist stets größer als eins. Ihr Höchstwert wird durch den 2. Hauptsatz bestimmt. Mit dem exergetischen Wirkungsgrad

$$\zeta_{\mathrm{WP}} := |\dot{E}_{\mathrm{H}}|/P_{\mathrm{WP}} = 1 - \dot{E}_{\mathrm{v}}/P_{\mathrm{WP}}$$

erhält man

$$\varepsilon_{\mathrm{WP}} = \frac{|\dot{Q}_{\mathrm{H}}|}{|\dot{E}_{\mathrm{H}}|}\,\zeta_{\mathrm{WP}} = \frac{T_{\mathrm{H}}}{T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{u}}}\,\zeta_{\mathrm{WP}} \tag{9.1}$$

und für die reversible Wärmepumpe ($\zeta_{\mathrm{WP}} = 1$) die nur von den Temperaturen der Heizaufgabe abhängige Leistungszahl

$$\varepsilon_{\mathrm{WP}}^{\mathrm{rev}} = \frac{T_{\mathrm{H}}}{T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{u}}}\,.$$

Praktisch ausgeführte Wärmepumpen erreichen etwa $\zeta_{\mathrm{WP}} \approx 0{,}45$, so daß die Leistungszahl $\varepsilon_{\mathrm{WP}}$ erheblich kleiner als $\varepsilon_{\mathrm{WP}}^{\mathrm{rev}}$ ausfällt. Die Leistungszahl $\varepsilon_{\mathrm{WP}}$ wächst nach Gl.(9.1) mit kleiner werdendem „Temperaturhub“ $T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{u}}$. Eine Wärmepumpe arbeitet also energetisch umso günstiger, je kleiner die Temperaturdifferenz zwischen Wärmeabgabe und Wärmequelle – hier die Umgebung – ist.

Auch die Grundaufgabe der *Kältetechnik* wird durch die Wärmepumpe gelöst. Sie arbeitet nun zwischen der Temperatur T_0 des Kühlraums und der Temperatur T_{u} der Umgebung. Eine derart eingesetzte Kühlungs-Wärmepumpe wird Kältemaschine genannt, Abb. 9.4. Sie unterscheidet sich von der Heizungs-Wärmepumpe durch das niedrigere Temperaturniveau sowie dadurch, daß die bei der tiefen Temperatur T_0 aufgenommene *Kälteleistung* $\dot{Q}_0 > 0$ den gewünschten Effekt darstellt und nicht der bei der höheren Tem-

peratur abgegebene Wärmestrom. Für diesen Wärmestrom erhält man durch Anwenden des 1. Hauptsatzes auf die Kältemaschine

$$|\dot{Q}| = \dot{Q}_0 + P_{\mathrm{KM}} \; .$$

Abbildung 9.6 zeigt den Exergie- und Anergiefluß einer Kältemaschine. Der in den Kühlraum zu liefernde Exergiestrom $\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}$ und der aus dem Kühlraum abzuführende Anergiestrom $\dot{B}_{\mathrm{Q}_0}$ ergeben die Kälteleistung

$$\dot{Q}_0 = \dot{E}_{\mathrm{Q}_0} + \dot{B}_{\mathrm{Q}_0} = \dot{B}_{\mathrm{Q}_0} - |\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}| \; .$$

Der reversibel arbeitenden Kältemaschine wird die Antriebsleistung

$$P_{\mathrm{KM}}^{\mathrm{rev}} = |\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}| = \left(\frac{T_{\mathrm{u}}}{T_0} - 1\right) \dot{Q}_0$$

zugeführt, die gerade den Exergiebedarf des Kühlraums deckt. Der irreversibel arbeitenden Kältemaschine muß jedoch die größere Antriebsleistung

$$P_{\mathrm{KM}} = \dot{E}_{\mathrm{Q}_0} + \dot{E}_{\mathrm{v}} = P_{\mathrm{KM}}^{\mathrm{rev}} + \dot{E}_{\mathrm{v}}$$

zugeführt werden, um auch den Leistungsverlust $\dot{E}_{\mathrm{v}}$ infolge der Irreversibilitäten zu bestreiten. Die zusätzlich zugeführte Leistung $P_{\mathrm{KM}} - P_{\mathrm{KM}}^{\mathrm{rev}}$ verwandelt sich in Anergie und vergrößert den an die Umgebung als Wärme abzuführenden Anergiestrom

$$|\dot{Q}| = \dot{B}_{\mathrm{Q}_0} + \dot{E}_{\mathrm{v}} = |\dot{Q}_{\mathrm{rev}}| + \dot{E}_{\mathrm{v}} \; .$$

Die Irreversibilitäten der Kältemaschine wirken sich in zweifacher Hinsicht ungünstig aus: Der Leistungsbedarf gegenüber dem reversiblen Idealfall wird erhöht, und außerdem vergrößert sich der abzuführende Anergiestrom, was höhere Anlagekosten verursacht, weil z.B. die Wärmeübertrager größer bemessen werden müssen.

Zur Bewertung der Kältemaschine benutzt man die Leistungszahl

$$\varepsilon_{\mathrm{KM}} := \dot{Q}_0 / P_{\mathrm{KM}} \; .$$

Sie kann Werte annehmen, die größer und kleiner als eins sind. Der exergetische Wirkungsgrad

$$\zeta_{\mathrm{KM}} := |\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}| / P_{\mathrm{KM}} = 1 - \dot{E}_{\mathrm{v}} / P_{\mathrm{KM}}$$

erreicht im reversiblen Grenzfall seinen Höchstwert eins. Zwischen $\varepsilon_{\mathrm{KM}}$ und ζ_{KM} besteht der Zusammenhang

$$\varepsilon_{\mathrm{KM}} = \frac{\dot{Q}_0}{|\dot{E}_0|} \, \zeta_{\mathrm{KM}} = \frac{T_0}{T_{\mathrm{u}} - T_0} \, \zeta_{\mathrm{KM}} = \varepsilon_{\mathrm{KM}}^{\mathrm{rev}} \, \zeta_{\mathrm{KM}} \; .$$

Die Leistungszahl $\varepsilon_{\mathrm{KM}}$ sinkt umso mehr, je tiefer die Temperatur T_0 der Kälteerzeugung unter der Umgebungstemperatur T_{u} liegt: Sie hängt von der Schwierigkeit der Kühlaufgabe ab. So erreicht die Leistungszahl der reversibel arbeitenden Kältemaschine für $t_{\mathrm{u}} = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$ den Wert $\varepsilon_{\mathrm{KM}}^{\mathrm{rev}} = 6{,}33$, wenn Kälte bei $t_0 = -20\,^{\circ}\mathrm{C}$ erzeugt werden soll, jedoch nur 0,0146 für $t_0 = -268{,}94\,^{\circ}\mathrm{C}$, die Temperatur des unter dem Druck von 100 kPa siedenden Heliums.

9.1.3 Wärmetransformation

Bei der Einführung von Wärmepumpe und Kältemaschine hatten wir angenommen, sie erhielten die zu ihrem Antrieb erforderliche Exergie in „reiner" Form, nämlich als mechanische oder elektrische Leistung. Es ist aber auch möglich, Wärmepumpen und Kältemaschinen durch einen Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{A}}$ anzutreiben, der bei einer Temperatur $T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{u}}$ zur Verfügung steht und somit den Exergiestrom

$$\dot{E}_{\mathrm{A}} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{A}})\,\dot{Q}_{\mathrm{A}} = (1 - T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{A}})\,\dot{Q}_{\mathrm{A}}$$

enthält. Ein solcher Antriebswärmestrom, der auch als Abwärme eines industriellen Prozesses anfallen kann, läßt sich durch Wärmetransformation in den zum Heizen benötigten Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{H}}$ umwandeln oder zum Antrieb einer Kältemaschine heranziehen. Dabei sind drei Fälle möglich, die wir als thermisch angetriebene Wärmepumpe, als Wärmetransformator im engeren Sinne und als thermisch angetriebene Kältemaschine bezeichnen. Um das Wesentliche klar herauszustellen, nehmen wir für das Folgende *reversible* Prozesse an, ohne darauf stets durch entsprechende Indizes hinzuweisen.

Der Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{A}}$ stehe bei der Temperatur $T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{u}}$ zur Verfügung und werde einem System zur Wärmetransformation nach Abb. 9.7 zugeführt. Dieses gibt den Heizwärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{H}}$ bei T_{H} ab; außerdem kann ein Wärmestrom $\dot{Q}_{\mathrm{u}}$ mit der Umgebung ausgetauscht werden. Die Leistungsbilanzgleichung ergibt für den abgegebenen Heizwärmestrom

$$-\dot{Q}_{\mathrm{H}} = \dot{Q}_{\mathrm{A}} + \dot{Q}_{\mathrm{u}}\,.$$

Da der Prozeß reversibel sein soll, bleibt die Exergie nach dem 2. Hauptsatz erhalten, und es gilt

$$-\dot{E}_{\mathrm{H}} = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{H}})\,(-\dot{Q}_{\mathrm{H}}) = \eta_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{u}}/T_{\mathrm{A}})\,\dot{Q}_{\mathrm{A}} = \dot{E}_{\mathrm{A}}\,. \tag{9.2}$$

Diese beiden Bilanzen sind in Abb. 9.8 veranschaulicht, wobei wir drei Fälle unterscheiden:

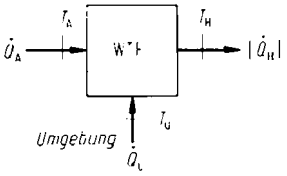


Abb. 9.7. System zur Wärmetransformation (schematisch)

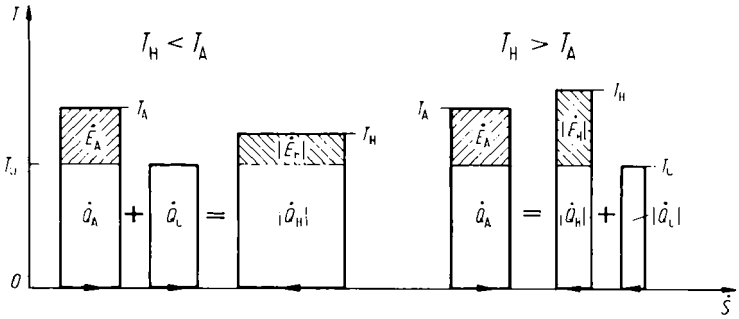


Abb. 9.8. Veranschaulichung der Wärme- und Exergiebilanzen bei der reversiblen Wärmetransformation im $T, \dot{S}$-Diagramm. Die stark umrandeten Rechteckflächen entsprechen den angegebenen Wärmeströmen

1. $T_H < T_A$. Es wird Wärme aus der Umgebung aufgenommen ($\dot{Q}_u > 0$); der abgegebene Wärmestrom ($-\dot{Q}_H$) ist größer als $\dot{Q}_A$: Die Anlage arbeitet als *thermisch angetriebene Wärmepumpe*. Die Exergie des Antriebswärmestroms erlaubt es, Wärme (Anergie) aus der Umgebung auf die zum Heizen benötigte Temperatur T_H anzuheben.
2. $T_H = T_A$. In diesem trivialen Fall findet keine Wärmetransformation statt, und es ist $\dot{Q}_u = 0$.
3. $T_H > T_A$. Obwohl Wärme bei einer höheren Temperatur verlangt wird als sie zur Verfügung steht, läßt sich *ein Teil* des Antriebswärmestroms $\dot{Q}_A$ in einen Wärmestrom $\dot{Q}_H$ höherer Temperatur transformieren. Dabei muß die überschüssige Anergie als Abwärmestrom an die Umgebung abgeführt werden, $\dot{Q}_u < 0$. Diese Anlage bezeichnet man als *Wärmetransformator* im engeren Sinne.

Zur Bewertung der Wärmetransformation benutzt man das *Wärmeverhältnis*

$$\beta := -\dot{Q}_H/\dot{Q}_A \ .$$

Für thermisch angetriebene Wärmepumpen wird $\beta \geqq 1$, für Wärmetransformatoren gilt $\beta \leqq 1$. Das Wärmeverhältnis erreicht seinen Höchstwert bei den hier behandelten reversiblen Prozessen. Aus Gl.(9.2) folgt

$$\beta_{\text{rev}} = \frac{\eta_C(T_u/T_A)}{\eta_C(T_u/T_H)} = \frac{1/T_u - 1/T_A}{1/T_u - 1/T_H} \ .$$

Die *thermisch angetriebene Kältemaschine* nach Abb. 9.9 nimmt die Kälteleistung $\dot{Q}_0$ aus dem Kühlraum mit der Temperatur $T_0 < T_u$ auf und gibt einen Wärmestrom $\dot{Q}_u$ an die Umgebung ab:

$$\dot{Q}_0 + \dot{Q}_A = |\dot{Q}_u| \ .$$

Der zur Kühlung benötigte Exergiestrom $\dot{E}_0$ fließt (entgegen der Richtung von $\dot{Q}_0$) in den Kühlraum; er ist ebenso groß wie der mit $\dot{Q}_A$ aufgenommene

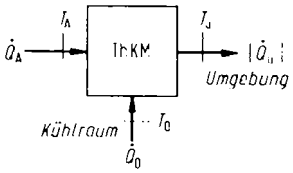


Abb. 9.9. Schema einer thermisch angetriebenen Kältemaschine

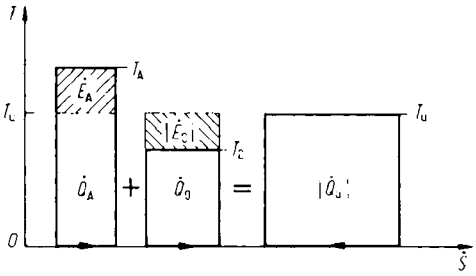


Abb. 9.10. Wärme- und Exergiebilanzen für eine thermisch angetriebene Kältemaschine im $T, \dot{S}$-Diagramm

Exergiestrom $\dot{E}_\mathrm{A}$, Abb. 9.10. Aus der Exergiebilanz

$$-\dot{E}_0 = -\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_0)\,\dot{Q}_0 = \eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{A})\,\dot{Q}_\mathrm{A} = \dot{E}_\mathrm{A}$$

erhält man für das Wärmeverhältnis der reversibel arbeitenden, thermisch angetriebenen Kältemaschine

$$\beta_\mathrm{K}^\mathrm{rev} := \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_\mathrm{A}} = \frac{\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{A})}{|\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_0)|} = \frac{1/T_\mathrm{u} - 1/T_\mathrm{A}}{1/T_0 - 1/T_\mathrm{u}}\,,$$

worauf wir bei der Behandlung der Absorptionskältemaschine in Abschnitt 9.3.3 zurückkommen.

Die Prozesse der Wärmetransformation lassen sich technisch in Absorptionsanlagen verwirklichen. Sie werden mit einem Zweistoffgemisch betrieben. Dabei spielt die Absorption der leichter siedenden gasförmigen Komponente durch das flüssige Gemisch eine wichtige Rolle, woraus sich die Bezeichnung dieser Anlagen herleitet. *Absorptionskältemaschinen* werden seit langem zur Kälteerzeugung besonders dann eingesetzt, wenn ein Abwärmestrom geeigneter Temperatur ($t_\mathrm{A} \approx 100$ bis $150\,^\circ$C) zur Verfügung steht, vgl. [9.6] und Abschnitt 9.3.3. Die *Absorptionswärmepumpe* wurde zur Gebäudeheizung noch nicht in größerem Umfang eingesetzt, vgl. [9.7]. Sie wäre ein auch wirtschaftlich günstiger Heizwärmeerzeuger, wenn $\dot{Q}_\mathrm{A}$ als Abwärmestrom bei etwa 100 bis $150\,^\circ$C zur Verfügung stünde. Da dies bei der Gebäudeheizung in der Regel nicht der Fall ist, muß $\dot{Q}_\mathrm{A}$ durch Verbrennen von Gas oder Heizöl erzeugt werden. Der gesamte Anergieanteil von $\dot{Q}_\mathrm{A}$ entsteht somit durch irreversible Prozesse aus Brennstoffexergie. Dieser schwerwiegende thermodynamische Nachteil mindert die mögliche Primärenergieeinsparung und steht einem wirtschaftlichen Betrieb von Absorptionswärmepumpen im Wege. *Wärmetransformatoren* wurden in geringen Stückzahlen zur industriellen Abwärmeverwertung gebaut. Sie können z.B. einen bei $t_\mathrm{A} = 60$ bis $70\,^\circ$C zur Verfügung stehenden Abwärmestrom in Nutzwärme (Heizwärme) bei $t_\mathrm{H} = 110$ bis $125\,^\circ$C transformiere, die meist der Erzeugung von Niederdruckdampf dient [9.8]. In allen ausgeführten Anlagen zur Wärmetransformation treten Exergieverluste auf, die die oben angegebenen Wärmeverhältnisse der reversiblen Anlagen merklich vermindern.

9.2 Heizsysteme

Es gibt mehrere, recht unterschiedliche Heizsysteme, um die in Abschnitt 9.1.1 behandelte Heizaufgabe zu lösen. Eine umfassende Darstellung der Heiztechnik und ihrer praktischen Aspekte findet man in [9.9]. Wir behandeln im folgenden nur die Beheizung von Gebäuden und führen die Heizzahl zur energetischen Bewertung der verschiedenen Heizsysteme ein. In Abschnitt 9.2.2 erörtern wir die konventionellen Heizsysteme, nämlich die öl- oder gasgefeuerte Zentralheizung und die elektrische Widerstandsheizung. Danach gehen wir auf die Wärmepumpenheizung ein und schließlich auf die Heizung durch Heizkraftwerke, die sogenannte Kraft-Wärme-Kopplung.

9.2.1 Heizzahl und exergetischer Wirkungsgrad

Die zum Heizen benötigte Exergie wird durch Zufuhr von Primärenergie bereitgestellt. Als *Heizsystem* bezeichnen wir die Gesamtheit aller Einrichtungen, die zur Umwandlung der Primärenergie in die Nutzwärme dienen, die in die geheizten Räume gelangt. Ein Heizsystem arbeitet energetisch umso günstiger, je weniger Primärenergie es zur Lösung der Heizaufgabe verbraucht. Um dies zu beurteilen, betrachten wir die Heizperiode eines Jahres und stellen für diesen Zeitraum die Energie- und Exergiebilanz des Heizsystems auf, Abb. 9.11. Das Heizsystem liefert die Wärme Q in die geheizten Räume; hierzu muß ihm Primärenergie zugeführt werden, die wir durch die Masse m_B des verbrauchten Brennstoffs und seinen Heizwert H_u kennzeichnen[1]. Außerdem kann das Heizsystem zusätzlich die Wärme Q_Z aufnehmen, z.B. bei einer Wärmepumpenanlage die Wärme aus der Umgebung oder einer anderen Wärmequelle. Mit $Q_\mathrm{v} < 0$ als der Verlustwärme gilt die Bilanzgleichung

$$|Q| = m_\mathrm{B} H_\mathrm{u} + Q_\mathrm{Z} - |Q_\mathrm{v}| \; . \tag{9.3}$$

Die Nutzung der eingesetzten Primärenergie bewertet die *Heizzahl*

$$\xi := \frac{|Q|}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} = 1 + \frac{Q_\mathrm{Z}}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} - \frac{|Q_\mathrm{v}|}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} \; , \tag{9.4}$$

vgl. [9.2]. Sie wird oft als *Jahresheizzahl* bezeichnet, weil sie die Wärme und die Primärenergie vergleicht, die während der Heizperiode eines Jahres abgegeben bzw. aufgenommen wird. Ein energetisch günstiges Heizsystem hat

[1] Mit dieser Festlegung wird der Primärenergieaufwand für die Bereitstellung (Gewinnung, Aufbereitung und Transport) des Brennstoffs vernachlässigt. Wie in Abschnitt 8.3.1 kann man diesen Primärenergieaufwand durch den Bereitstellungsfaktor π_B berücksichtigen. Wir sehen hiervon ab, weil es beim Vergleich von Heizsystem und ihrer Bewertung mit der Heizzahl allgemein üblich ist, den Brennstoff-Bereitstellungsaufwand zu vernachlässigen

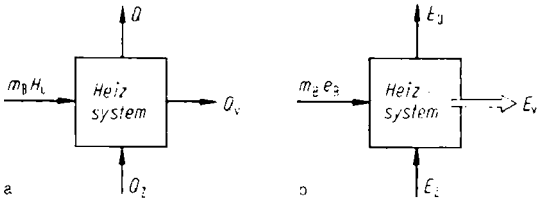


Abb. 9.11. a Energiebilanz und **b** Exergiebilanz eines Heizsystems

eine hohe Heizzahl. Sofern $Q_Z > |Q_v|$ ist, lassen sich Heizzahlen $\xi > 1$ erreichen. Die Heizzahl hat also nicht den Charakter eines Wirkungsgrades, dessen Höchstwert in der Regel eins ist. Der Höchstwert von ξ wird durch den 2. Hauptsatz bestimmt.

Um den Höchstwert der Heizzahl zu finden, gehen wir von der Exergiebilanz nach Abb. 9.11 b aus:

$$m_B\, e_B + E_Z = |E_Q| + E_v\ .$$

Die mit der Primärenergie zugeführte Exergie $m_B\, e_B$ und die mit der Wärme Q_Z aufgenommene Exergie E_Z decken den Exergiebedarf $|E_Q|$ der geheizten Räume und die Exergieverluste $E_v \geq 0$ des Heizsystems. Wir definieren den *exergetischen Wirkungsgrad des Heizsystems* durch

$$\zeta := \frac{|E_Q| - E_Z}{m_B\, e_B} = 1 - \frac{E_v}{m_B\, e_B}\ ,$$

indem wir die mit der Primärenergie zugeführte Exergie $m_B\, e_B$ als Exergieaufwand ansehen, durch den die Exergie E_Z so erhöht wird, daß der Exergiebedarf $|E_Q|$ der geheizten Räume gedeckt wird. Wird die Wärme Q_Z der Umgebung entnommen, so ist ihre Exergie $E_Z = 0$, und der exergetische Wirkungsgrad gibt an, welcher Teil des Exergieaufwands $m_B\, e_B$ in die geheizten Räume gelangt.

Wir formen nun die Definitionsgleichung (9.4) der Heizzahl um,

$$\xi = \frac{|Q|}{m_B H_u} = \frac{e_B}{H_u}\,\frac{|Q|}{|E_Q|}\,\frac{|E_Q|}{|E_Q| - E_Z}\,\frac{|E_Q| - E_Z}{m_B\, e_B}\ ,$$

und erhalten für den Zusammenhang zwischen ξ und ζ

$$\xi = \frac{e_B}{H_u}\,\frac{|Q|}{|E_Q|}\,\frac{|E_Q|}{|E_Q| - E_Z}\,\zeta = \frac{e_B}{H_u}\,\frac{1}{\bar{\eta}_C}\,\gamma\,\zeta\ . \tag{9.5}$$

Das Verhältnis von Exergiebedarf $|E_Q|$ und Wärmebedarf $|Q|$ bezeichnen wir nach [9.2] als den (mittleren) *Carnot-Faktor der Heizaufgabe*:

$$\bar{\eta}_C := \frac{|E_Q|}{|Q|} = \frac{T_R - T_u^C}{T_R}\ . \tag{9.6}$$

Dabei ist T_R die Temperatur der geheizten Räume, die für die ganze Heizperiode konstant gesetzt werden kann; T_u^C ist ein Mittelwert der Umgebungstemperatur. Dieser Mittelwert ist durch Gl.(9.6) definiert; er hängt von den

klimatischen Verhältnissen am Ort der geheizten Räume ab und wird durch den gewünschten Heizkomfort bestimmt, nämlich durch die verlangte Raumtemperatur T_R und die Heizgrenztemperatur T_G. Dies ist jene Umgebungstemperatur (= Außenlufttemperatur), bei deren Überschreiten nach oben die Heizung außer Betrieb genommen wird. H.D. Baehr [9.2] hat für drei Orte aus meteorologischen Durchschnittswerten für die Häufigkeit der Außenlufttemperaturen t_u den Wärmebedarf, den Exergiebedarf und daraus $\bar{\eta}_C$ und t_u^C berechnet. Das Ergebnis zeigt Tabelle 9.1. Wie die niedrigen Werte von $\bar{\eta}_C$ zeigen, ist der Exergiebedarf geheizter Räume sehr klein. Heizen ist, thermodynamisch gesehen, eine leichte Aufgabe: Zum Heizen wird viel Anergie und wenig Exergie benötigt.

Die Heizzahl ξ wird, abgesehen von der Brennstoffeigenschaft e_B/H_u, von drei Faktoren bestimmt: durch $\bar{\eta}_C$ von der Heizaufgabe, durch den exergetischen Wirkungsgrad ζ von der energetischen Güte des Heizsystems und durch

$$\gamma := |E_Q|/(|E_Q| - E_Z) \geq 1$$

von der Möglichkeit, eine auch Exergie liefernde externe Wärmequelle zum Heizen zu nutzen.

Die nach den Naturgesetzen höchstens erreichbare Heizzahl ξ_{max} ergibt sich für das reversibel arbeitende Heizsystem ohne Exergieverluste: $E_v = 0$, also $\zeta = 1$. Wir beschränken uns auf den Fall $E_Z = 0$ und erhalten mit $\gamma = 1$ aus Gl.(9.5) für Erdgas ($e_B/H_u = 1{,}027$) die in Tabelle 9.1 aufgeführten Werte von ξ_{max}. Für Heizöl EL ergeben sich mit $e_B/H_u = 1{,}048$ geringfügig höhere Werte. Jedes wirkliche, irreversibel arbeitende Heizsystem hat einen viel höheren Exergie- und Primärenergieverbrauch als das ideale Heizsystem, weil die großen Exergieverluste bei der Umwandlung der Primärenergie in Heizwärme gedeckt werden müssen. Sein exergetischer Wirkungsgrad ζ liegt weit unter dem Höchstwert eins, so daß seine Heizzahl viel kleiner als ξ_{max} ist. In den nächsten Abschnitten bestimmen wir ξ und ζ für einige Heizsysteme.

Tabelle 9.1. Carnot-Faktor $\bar{\eta}_C$ der Heizaufgabe und Temperatur t_u^C für $t_R = 20\,°C$ und $t_G = 15\,°C$ sowie maximale Heizzahl ξ_{max}

Ort	Münster	Hamburg	München
$\bar{\eta}_C$	0,0529	0,0559	0,0604
t_u^C	4,49 °C	3,61 °C	2,28 °C
ξ_{max}	19,4	18,4	17,0

9.2.2 Konventionelle Heizsysteme

Konventionelle Heizsysteme, nämlich die „Feuerheizung“ mit Öl- oder Gasheizkesseln und die elektrische Widerstandsheizung, gewinnen die gesamte Heizwärme aus der zugeführten Primärenergie. Dabei wird die zum Heizen benötigte Anergie durch irreversible Prozesse aus der Primärenergie erzeugt. In der Energiebilanzgleichung (9.3) ist $Q_\mathrm{Z} = 0$ zu setzen, und die Heizzahl kann systembedingt nicht größer als eins werden:

$$\xi := |Q|/(m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}) = 1 - |Q_\mathrm{v}|/(m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}) \leq 1 \; .$$

Eine Ausnahme machen die Brennwertkessel, vgl. Abschnitt 7.2.4. Wegen der Teilkondensation des im Verbrennungsgas enthaltenen Wasserdampfes läßt sich ein Teil des Enthalpieunterschieds $H_\mathrm{o} - H_\mathrm{u}$ zur Wärmeabgabe nutzen, so daß der Heizwert H_u den Primärenergieverbrauch nicht korrekt erfaßt. Wir behalten trotzdem die mit dem Heizwert gebildete Definitionsgleichung (9.4) der Heizzahl als allgemein akzeptierte gemeinsame Vergleichsbasis für alle Heizsysteme bei.

Das Heizsystem der *Feuerheizung* besteht aus einem öl- oder gasgefeuerten Heizungskessel als Wärmeerzeuger und der Wärmeverteilung. Sie wird von den Heizkörpern in den geheizten Räumen und den Rohrleitungen gebildet, die den Heizungskessel mit den Heizkörpern als Vorlauf- und Rücklauf-Leitungen verbinden. Die vom Heizungskessel abgegebene Wärme Q_H ist wegen der Verluste der Wärmeverteilung etwas größer als die Wärme $|Q|$, die in die geheizten Räume gelangt. Man berücksichtigt dies durch den Verteilungswirkungsgrad $\eta_\mathrm{VW} := |Q|/Q_\mathrm{H}$ der Wärmeverteilung, für den wir im folgenden $\eta_\mathrm{VW} = 0{,}98$ ansetzen.

Die Heizzahl ergibt sich dann zu

$$\xi = \frac{|Q|}{Q_\mathrm{H}} \frac{Q_\mathrm{H}}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} = \eta_\mathrm{VW} \cdot \eta_\mathrm{N} \; .$$

Hierin ist η_N der in DIN 4702, Teil 8, [9.10], eingeführte Norm-Nutzungsgrad für den Heizbetrieb. Zur Bestimmung von η_N wurde ein in [9.10] beschriebenes Meßverfahren entwickelt; es simuliert das Teillast-Verhalten des Heizungskessels und berücksichtigt dabei auch seine Betriebsbereitschafts- und Abstrahlungsverluste. Moderne Öl-Heizkessel erreichen Norm-Nutzungsgrade $\eta_\mathrm{N} = 0{,}93 \ldots 0{,}96$; Gas-Heizkessel haben etwas kleinere Nutzungsgrade zwischen $\eta_\mathrm{N} = 0{,}91$ und 0,94. Mit Brennwertkesseln lassen sich Norm-Nutzungsgrade $\eta_\mathrm{N} = 1{,}02 \ldots 1{,}05$ erreichen. Damit ergeben sich Heizzahlen, die zwischen 0,90 und 0,95 liegen und bei Anwendung der Brennwerttechnik auch $\xi = 1{,}0$ überschreiten.

Bei der *elektrischen Widerstandsheizung* wird elektrische Energie über Widerstände, die in den geheizten Räumen installiert sind, vollständig dissipiert und als Wärme an den Raum abgegeben. Für die Heizzahl dieses

Heizsystems, das auch das Energie liefernde Kraftwerk umfaßt, gilt

$$\xi = \frac{|Q|}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} = \frac{|Q|}{W_\mathrm{el}^*} \frac{W_\mathrm{el}^*}{W_\mathrm{el}} \frac{W_\mathrm{el}}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} ,$$

wobei W_el die von den Kraftwerken abgegebene elektrische Energie und W_el^* die in den geheizten Räumen ankommende elektrische Energie bedeuten. Da keine Wärmeverteilung vorhanden ist, kann $|Q| = W_\mathrm{el}^*$ gesetzt werden. Das Verhältnis

$$\eta_\mathrm{V,el} := W_\mathrm{el}^*/W_\mathrm{el} \approx 0{,}95 \tag{9.7}$$

ist der Wirkungsgrad der Stromverteilung, durch den die Leitungsverluste berücksichtigt werden, die in Deutschland bei etwa 5% liegen. Der mittlere (jährliche) Wirkungsgrad der Stromerzeugung,

$$\bar{\eta}_\mathrm{KW} := W_\mathrm{el}/(m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}) , \tag{9.8}$$

setzt sich aus den mittleren Wirkungsgraden $\bar{\eta}_\mathrm{KW,i}$ der einzelnen Kraftwerke zusammen, die mit den Anteilen $\delta_\mathrm{i} := W_\mathrm{el,i}/W_\mathrm{el}$ an der Erzeugung der elektrischen Energie beteiligt sind:

$$\bar{\eta}_\mathrm{KW} = \left[\sum_i (\delta_\mathrm{i}/\bar{\eta}_\mathrm{KW,i}) \right]^{-1} .$$

Die genaue Berechnung von $\bar{\eta}_\mathrm{KW}$ erfordert detaillierte Kenntnisse der mittleren Wirkungsgrade $\bar{\eta}_\mathrm{KW,i}$ und damit des jährlichen Lastverhaltens der einzelnen Kraftwerke. Für eine vereinfachte Berechnung kann man alle Kraftwerke mit dem gleichen Brennstoff zusammenfassen und für diese Gruppen einen mittleren Wirkungsgrad bestimmen oder notfalls schätzen. Als Ergebnis ist für den deutschen Kraftwerkspark ein Wert von $\bar{\eta}_\mathrm{KW}$ zwischen 0,36 und 0,40 zu erwarten. Damit erhält man für die Heizzahl der elektrischen Widerstandsheizung

$$\xi = \eta_\mathrm{V,el} \cdot \bar{\eta}_\mathrm{KW} = 0{,}34 \ldots 0{,}38 .$$

Wie dieser niedrige Wert zeigt, arbeitet dieses Heizsystem energetisch äußerst ungünstig.

Obwohl die Heizsysteme mit modernen öl- oder gasgefeuerten Heizkesseln Norm-Nutzungsgrade nahe der technisch überhaupt realisierbaren Obergrenze haben, zeigen ihre systembedingt niedrigen exergetischen Wirkungsgrade, daß auch sie – wie die elektrische Widerstandsheizung – keine thermodynamisch akzeptable Lösung der Heizaufgabe bieten. Für ihren exergetischen Wirkungsgrad erhalten wir aus Gl.(9.5) mit $\gamma = 1$

$$\zeta = (H_\mathrm{u}/e_\mathrm{B})\, \bar{\eta}_\mathrm{C}\, \xi .$$

Für den Standort München ($\bar{\eta}_C \approx 0{,}060$) ergibt sich mit $\xi = 0{,}93$ für Öl-Heizkessel und mit $\xi = 0{,}90$ für Gas-Heizkessel der exergetische Wirkungsgrad $\zeta = 0{,}053$, während mit einem Gas-Brennwertkessel ($\xi = 1{,}02$) $\zeta = 0{,}060$ erreicht wird. Diese niedrigen Wirkungsgrade werden nur noch von der elektrischen Widerstandsheizung unterboten, die mit $\xi = 0{,}36$ und $e_B/H_u = 1{,}05$ zu $\zeta = 0{,}021$ führt. Obwohl diese Heizsysteme die Primärenergie schlecht ausnutzen, sind sie wegen ihrer Zuverlässigkeit und ihren im Vergleich zu Wärmepumpen- und Fernwärme-Heizsystemen niedrigen Investitionskosten weit verbreitet und in fast allen Fällen wirtschaftlich am günstigsten.

9.2.3 Wärmepumpen-Heizsysteme

Das Prinzip der Wärmepumpenheizung wurde bereits in Abschnitt 9.1.2 erläutert. Eine ausführlichere Darstellung der Wärmepumpentechnik findet man z.B. bei F. Bukau [9.11]. Angesichts der Möglichkeit, den großen Anergiebedarf des Heizens durch Umgebungswärme zu decken, erscheint diese Art zu heizen sehr attraktiv im Vergleich zu den konventionellen Heizsystemen mit $\xi < 1$ und ihren niedrigen exergetischen Wirkungsgraden.

Das Schaltbild einer Wärmepumpe zeigt Abb. 9.12. Sie enthält einen Kompressor, weswegen sie auch als *Kompressionswärmepumpe* im Gegensatz zu den in Abschnitt 9.1.3 erwähnten Absorptionswärmepumpen bezeichnet wird. Im Verdampfer nimmt die Wärmepumpe einen Wärmestrom aus der Umgebung auf, indem hier Luft von der Umgebungstemperatur t_u auf $t_u - \Delta t_u$ abgekühlt wird. Die Verdampfungstemperatur t_V und der zugehörige Verdampferdruck p_V müssen so niedrig liegen, daß der Wärmeübergang von der Luft an das verdampfende Arbeitsfluid der Wärmepumpe möglich ist. Der Druck im Kondensator ist so hoch zu wählen, daß die Kondensationstemperatur des umlaufenden Fluids über dem Temperaturniveau des Heizungswassers der Wärmeverteilung liegt, das sich im Kondensator von der Rücklauftemperatur t_{HR} auf die Vorlauftemperatur t_{HV} erwärmt. Der Kreisprozeß des in der Wärmepumpe umlaufenden Fluids stimmt mit dem Kreisprozeß des Kältemittels einer Kompressionskältemaschine überein. Diesen Prozeß behandeln wir in Abschnitt 9.3.2.

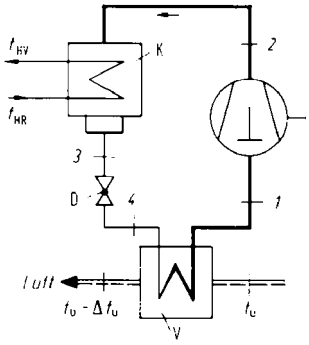


Abb. 9.12. Schaltbild einer Kompressionswärmepumpe. K Kondensator, V Verdampfer, D Drosselventil

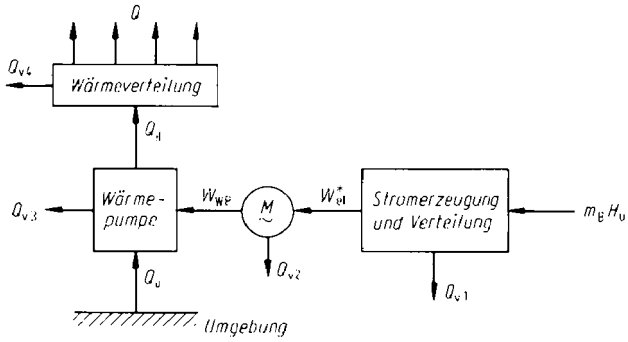


Abb. 9.13. Heizsystem mit elektrisch angetriebener Wärmepumpe. Q_{v1} bis Q_{v4} Wärmeverluste der Systemkomponenten

Der Kompressor der Kompressionswärmepumpe wird in der Regel von einem Elektromotor angetrieben. Dieses Heizsystem mit elektrisch angetriebener Wärmepumpe ist in Abb. 9.13 schematisch dargestellt. Seine Heizzahl läßt sich in der Form

$$\xi = \frac{|Q|}{m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}} = \frac{|Q|}{Q_{\mathrm{H}}} \frac{Q_{\mathrm{H}}}{W_{\mathrm{WP}}} \frac{W_{\mathrm{WP}}}{W_{\mathrm{el}}^{*}} \frac{W_{\mathrm{el}}^{*}}{W_{\mathrm{el}}} \frac{W_{\mathrm{el}}}{m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}}} = \eta_{\mathrm{VW}}\, \bar{\varepsilon}_{\mathrm{WP}}\, \eta_{\mathrm{EM}}\, \eta_{\mathrm{V,el}}\, \bar{\eta}_{\mathrm{KW}}$$

schreiben und auf bereits bekannte Kenngrößen der Komponenten zurückführen: den Verteilungswirkungsgrad η_{VW} der Wärmeverteilung nach Abschnitt 9.2.2, die mittlere Leistungszahl oder Jahres-Arbeitszahl

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{WP}} := \frac{Q_{\mathrm{H}}}{W_{\mathrm{WP}}} = \frac{\int_{\mathrm{a}} \dot{Q}_{\mathrm{H}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau}{\int_{\mathrm{a}} P_{\mathrm{WP}}(\tau)\,\mathrm{d}\tau}$$

der Wärmepumpe, den Wirkungsgrad η_{EM} des Elektromotors, den Wirkungsgrad $\eta_{\mathrm{V,el}}$ der Stromverteilung nach Gl.(9.7) und den mittleren Wirkungsgrad $\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}$ der Stromerzeugung nach Gl.(9.8). Für $\eta_{\mathrm{VW}} = 0{,}98$, $\eta_{\mathrm{EM}} = 0{,}92$ und $\eta_{\mathrm{V,el}} = 0{,}95$ erhält man

$$\xi = 0{,}86 \cdot \bar{\varepsilon}_{\mathrm{WP}} \cdot \bar{\eta}_{\mathrm{KW}}\ ; \tag{9.9}$$

dieser Zusammenhang ist in Abb. 9.14 dargestellt.

Soll das Heizsystem Heizzahlen $\xi > 1$ erreichen, muß die Jahresarbeitszahl $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{WP}}$ der Wärmepumpe größer als 3,0 werden. Eine merkliche Primärenergieeinsparung von z.B. 40% gegenüber einer Feuerheizung mit $\xi_{\mathrm{FH}} = 0{,}90$, womit sich die hohen Investitionskosten des Wärmepumpen-Heizsystems rechfertigen ließen, erfordert eine Heizzahl von mindestens $\xi = 1{,}5$. Hierzu müßte nach Abb. 9.14 eine Jahresarbeitszahl $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{WP}} \approx 4{,}5$ erreicht werden. Dieser Wert wird aber selbst unter günstigen Bedingungen – Grundwasser oder Erdreich statt Außenluft als Wärmequelle, also $\gamma > 1$ in Gl. (9.5), sowie sehr niedrige Vorlauftemperaturen des Heizungswassers unter 45 °C – kaum verwirklicht werden

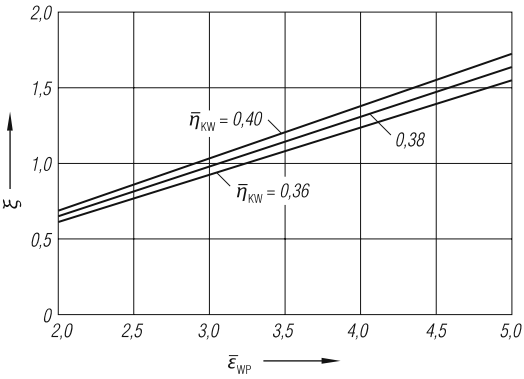


Abb. 9.14. Heizzahl ξ nach Gl.(9.9) eines Heizsystems mit elektrisch angetriebener Wärmepumpe

können. Es ist daher verständlich, daß sich die elektrisch angetriebene Wärmepumpe, auch in ihrer Kombination mit einem konventionellen Heizungskessel als sogenanntes *bivalentes* System, sich nur schwer am Markt durchsetzt. Wie weit hieran neuere Wärmepumpenentwicklungen [9.12] etwas ändern werden, muß der Zukunft überlassen bleiben.

9.2.4 Kraft-Wärme-Kopplung. Heizkraftwerke

Bei der Erzeugung elektrischer Energie in thermischen Kraftwerken fällt ein großer Abwärmestrom an, der weitgehend aus Anergie besteht. Es liegt nahe, diese Anergie zum Heizen zu nutzen. Dabei ist es jedoch nicht möglich, einfach die im Kondensator des Kraftwerks anfallende Abwärme als Heizwärme zu verwenden; denn ihre Temperatur (ca. 30 °C) ist zu niedrig, sie enthält zu wenig Exergie. Man muß die Heizwärme bei höherer Temperatur aus dem Kraftwerk „auskoppeln“. Dies geschieht in einem Heizkondensator; hier kondensiert Dampf, welcher der Turbine entnommen wird, wodurch sich das Heizungswasser erwärmt, Abb. 9.15. Der Heizkondensator ähnelt einem Speisewasservorwärmer, der ja ebenfalls durch Entnahmedampf beheizt wird. Die im Speisewasservorwärmer übertragene Wärme kommt dem Dampfkraftprozeß zugute, während die im Heizkondensator abgegebene Wärme mit der in ihr enthaltenen Exergie dem Dampfkraftprozeß entzogen wird. Die Heizwärmeabgabe mindert somit die elektrische Leistung und den Wirkungsgrad des Kraftwerks.

Ein Kraftwerk, das gleichzeitig elektrische Energie und Heizwärme erzeugt, nennt man *Heizkraftwerk*. Die gleichzeitige Erzeugung von elektrischer Energie und Heizwärme wird *Kraft-Wärme-Kopplung* genannt, vgl. hierzu [9.13]. Heizkraftwerke geben einen großen Wärmestrom ab, der für die Beheizung zahlreicher Gebäude ausreicht. Man benötigt daher ein weit verzweigtes Leitungsnetz (Fernwärmenetz), um die Heizwärme auf die einzelnen Gebäude zu verteilen. Da im Fernwärmenetz beträchtliche Wärmeverluste

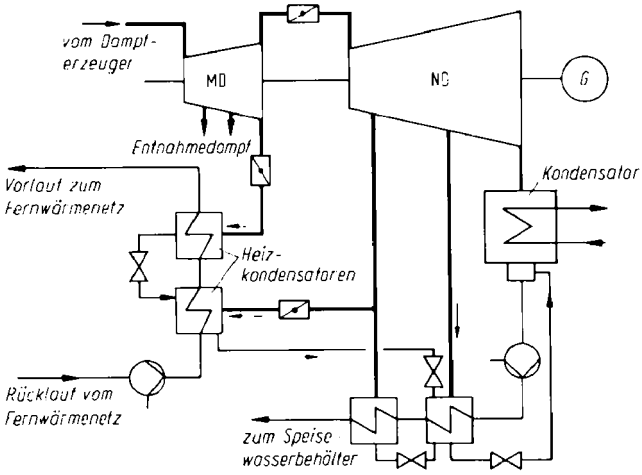


Abb. 9.15. Schema der Heizwärmeauskopplung aus einem Dampfkraftwerk mittels zweier Heizkondensatoren

auftreten, erreicht der Verteilungswirkungsgrad $\eta_{\mathrm{VW}} = Q/Q_{\mathrm{H}}$ nur Werte zwischen 0,85 und 0,95.

Neben dem Entnahmedampf eines Dampfkraftwerks bietet sich das Abgas von Verbrennungskraftanlagen als Wärmequelle an. Es gibt daher auch Gasturbinen-Heizkraftwerke und Verbrennungsmotoren-Heizkraftwerke. Letztere bezeichnet man als *Blockheizkraftwerke*, vgl. [9.14]. Sie enthalten eine Motorenanlage mit einem oder mehreren Erdgas- oder Dieselmotoren, deren Abgas und Kühlwasser die Heizwärme liefert. Blockheizkraftwerke sind kleinere Anlagen mit Wärmeleistungen zwischen 100 kW und 15 MW. Auch der Einsatz von *Brennstoffzellen* zur gekoppelten Erzeugung von Strom und Wärme wird erwogen, vgl. Abschnitt 7.3.7.

Im Vergleich zur getrennten Erzeugung von elektrischer Energie und Heizwärme wird durch die Kraft-Wärme-Kopplung Primärenergie gespart. Die Primärenergieersparnis beträgt etwa 20 bis 25% der zur getrennten Erzeugung eingesetzten Primärenergie. Die Kraft-Wärme-Kopplung ist angesichts der hohen Investitionskosten für das Fernwärmenetz nur bei genügend großer Versorgungsdichte auch eine wirtschaftliche Lösung der Heizaufgabe. Außerdem kann ein Heizkraftwerk nur dann betrieben werden, wenn eine Nachfrage nach Heizwärme besteht. Die dabei als Koppelprodukt erzeugte elektrische Energie läßt sich nur bei Vorhandensein eines großen Verbundnetzes verwerten; im „Inselbetrieb“ stimmt das Verhältnis der beiden von einem Heizkraftwerk erzeugten Koppelprodukte nur in Ausnahmefällen mit dem vom Verbraucher geforderten Verhältnis von elektrischer und thermischer Energie überein. Man findet daher Heizkraftwerke in Industriebetrieben, wo sie auf den Wärme- und Strombedarf der Produktion abgestimmt sind, häufiger als in der öffentlichen Strom- und Wärmeversorgung.

Im folgenden gehen wir auf die Berechnung der Primärenergieersparnis ein, die durch die Kraft-Wärme-Kopplung erzielt werden kann. Die Berechnung der Heizzahl behandeln wir nicht; denn hierzu ist eine Aufteilung der in einem Heizkraftwerk verbrauchten Primärenergie auf die beiden Koppelprodukte erforderlich. Hierfür gibt es keine thermodynamisch begründete Methode, aber verschiedene, zum Teil durchaus plausible Vorschläge, weswegen wir nur einige Literaturhinweise für den interessierten Leser geben: [9.15] bis [9.18].

Um die Methodik für die Berechnung der Einsparung von Primärenergie zu erläutern, betrachten wir das Heizkraftwerk von Abb. 9.16. Es soll keinen zusätzlichen Kessel zur Abdeckung der Heizwärme-Spitzenlast haben; wir berücksichtigen jedoch den Strombedarf für den Antrieb der Umwälzpumpen des Fernwärmenetzes und für weitere Hilfsaggregate. In einer bestimmten Zeitspanne, meistens ein Jahr, wird dem Heizkraftwerk die Primärenergie $m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}$ zugeführt; es gibt die Heizwärme Q_H an die Wärmeverteilung ab, die die Wärme $Q = \eta_\mathrm{VW} Q_\mathrm{H}$ in die beheizten Räume liefert. Die erzeugte elektrische Energie W_el wird in das Verbundnetz (W_el^n) gegeben und zum Antrieb der Umwälzpumpen ($W_\mathrm{el}^\mathrm{UP}$) eingesetzt.

Die Wirkungsweise des Heizkraftwerks wird durch drei Kennzahlen beschrieben: den *Nutzungsfaktor*

$$\omega := \frac{|W_\mathrm{el}| + |Q_\mathrm{H}|}{m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}} \leq 1 \ ,$$

die *Stromkennzahl*

$$\sigma := W_\mathrm{el}/Q_\mathrm{H}$$

und die *Stromausbeute*

$$\beta := |W_\mathrm{el}|/(m_\mathrm{B} H_\mathrm{u}) \ .$$

Die drei Größen sind nicht unabhängig voneinander, es besteht der Zusammenhang

$$\omega = \beta\,(1+\sigma)/\sigma \ . \tag{9.10}$$

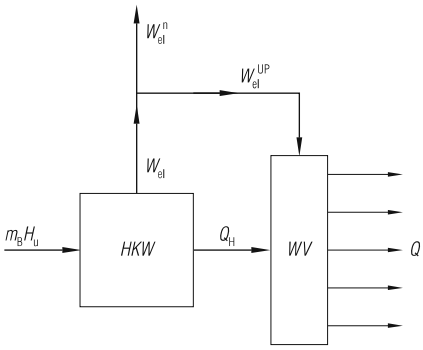


Abb. 9.16. Schema der Energieflüsse eines Heizkraftwerks mit seiner Wärmeverteilung

Wir definieren die durch die Kraft-Wärme-Kopplung bewirkte Primärenergieersparnis ΔE_{pr} als den Unterschied zwischen der Primärenergie, die zur getrennten Erzeugung der elektrischen Energie $W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{n}}$ und der Wärme Q eingesetzt werden muß, gegenüber dem Primärenergieverbrauch des Heizkraftwerks, das die gleich große elektrische Energie in das Stromnetz und die gleich große Wärme über das Fernwärmenetz in die geheizten Räume liefert. Es gilt dann mit dem hochgestellten Index 0 für die Größen der getrennten Erzeugung

$$\Delta E_{\mathrm{pr}} = (m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}})^0 - m_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{u}} = \frac{|W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{n}}|}{\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0} + \frac{|Q|}{\xi^0} - \frac{|W_{\mathrm{el}}| + |Q_{\mathrm{H}}|}{\omega} \; .$$

Dabei ist $\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0$ der (mittlere) Kraftwerkswirkungsgrad der Stromerzeugung und ξ^0 die Heizzahl des Heizsystems, das die Wärme Q (getrennt von $W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{n}}$) erzeugt. Mit

$$|W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{n}}| = |W_{\mathrm{el}}| - |W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{UP}}| = (\sigma - \alpha)\, |Q_{\mathrm{H}}| \quad \text{und} \quad Q = \eta_{\mathrm{VW}}\, Q_{\mathrm{H}}$$

erhält man

$$\Delta E_{\mathrm{pr}} = \left(\frac{\sigma - \alpha}{\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0} + \frac{\eta_{\mathrm{VW}}}{\xi^0} - \frac{1 + \sigma}{\omega} \right) |Q_{\mathrm{H}}| \; .$$

Dabei ist η_{VW} der Verteilungswirkungsgrad des Fernwärmenetzes (einschließlich der gebäudeinternen Verteilungsleitungen).

Wir beziehen ΔE_{pr} auf die Primärenergie E_{pr}^0, die bei getrennter Erzeugung von $W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{n}}$ und Q eingesetzt werden muß, und erhalten

$$\frac{\Delta E_{\mathrm{pr}}}{E_{\mathrm{pr}}^0} = 1 - \frac{1 + \sigma}{\omega} \, \frac{\xi^0}{\eta_{\mathrm{VW}} + (\xi^0 / \bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0)(\sigma - \alpha)} \tag{9.11}$$

als relative Primärenergieersparnis. Dieses Verhältnis hängt von den Kenngrößen ω, σ, α und η_{VW} der Kraft-Wärme-Kopplung sowie von der Heizzahl ξ^0 des Referenzheizsystems und dem Wirkungsgrad $\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0$ des Referenzkraftwerks ab. Die Wahl von ξ^0 und $\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0$ richtet sich nach der Fragestellung bei der Bewertung der Kraft-Wärme-Kopplung. Wir geben hierfür zwei Beispiele, denen jeweils das gleiche Blockheizkraftwerk mit $\omega = 0{,}86$, $\sigma = 0{,}58$, $\alpha := W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{UP}}/Q_{\mathrm{H}} = 0{,}02$ und $\eta_{\mathrm{VW}} = 0{,}90$ zugrunde liegt.

Wir berechnen die Primärenergieersparnis gegenüber der Stromerzeugung des deutschen Verbundnetzes, für das wir $\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0 = 0{,}38$ annehmen, und einem Heizsystem aus vielen Einzelheizungen mit modernen, aber auch überwiegend älteren Heizungskesseln. Hierfür schätzen wir $\xi^0 = 0{,}82$. Aus Gl.(9.11) folgt mit diesen Daten $\Delta E_{\mathrm{pr}}/E_{\mathrm{pr}}^0 = 0{,}285$. Die Strom- und Heizwärmelieferung des Blockheizkraftwerks erfordert also 28,5% weniger Primärenergie als zur Erzeugung von $W_{\mathrm{el}}^{\mathrm{n}}$ in den Kraftwerken des bestehenden Verbundnetzes und von Q in den Einzelheizungen verbraucht wird. Geht man jedoch davon aus, daß das geplante oder neu zu errichtende Blockheizkraftwerk Strom aus einem modernen Steinkohlekraftwerk mit $\bar{\eta}_{\mathrm{KW}}^0 = 0{,}42$ verdrängt und mit der Wärmeerzeugung durch moderne Gas- oder Ölheizungskessel mit $\xi^0 = 0{,}92$ konkurriert, so erhält man aus Gl.(9.11) den merklich kleineren Wert $\Delta E_{\mathrm{pr}}/E_{\mathrm{pr}}^0 = 0{,}205$.

Ohne die klare Festlegung und Nennung des Vergleichssystems läßt sich keine sinnvolle Aussage über die Primärenergieersparnis durch Kraft-Wärme-Kopplung machen. Um die durch Gl.(9.11) erfaßten Zusammenhänge zu verdeutlichen, ist die

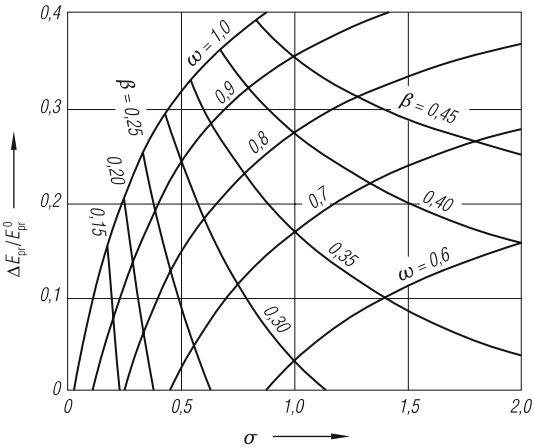


Abb. 9.17. Relative Primärenergieersparnis $\Delta E_{\mathrm{pr}}/E^0_{\mathrm{pr}}$ nach Gl.(9.11) für $\eta_{\mathrm{VW}} = 0{,}90$, $\xi^0 = 0{,}90$ und $\bar{\eta}^0_{\mathrm{KW}} = 0{,}40$ als Funktion der Stromkennzahl σ mit ω oder β als Parametern

relative Primärenergieersparnis in Abb. 9.17 für $\bar{\eta}^0_{\mathrm{KW}} = 0{,}40$, $\xi^0 = 0{,}90$, $\eta_{\mathrm{VW}} = 0{,}90$ und $\alpha = 0{,}02$ dargestellt. Neben den Linien $\omega = \mathrm{const}$ enthält das Diagramm auch Kurven $\beta = \mathrm{const}$, vgl. Gl.(9.10). Das Feld möglicher Betriebszustände von Heizkraftwerken ist durch die Linien $\omega = 1$ und einen Höchstwert der Stromausbeute β begrenzt, der bei etwa $\beta = 0{,}4$ liegen dürfte.

9.3 Einige Verfahren zur Kälteerzeugung

Unter den Verfahren zur Kälteerzeugung, vgl. die Übersicht in [9.19], hat die Kälteerzeugung mit Kompressionskältemaschinen die größte Bedeutung. Wir behandeln sie in Abschnitt 9.3.2. Eine manchmal günstigere Alternative bieten die dann besprochenen Absorptionskältemaschinen, die häufig in Klimaanlagen eingesetzt werden. Als Beispiel für die Kälteerzeugung bei sehr tiefen Temperaturen behandeln wir in Abschnitt 9.3.4 das klassische Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung. Über weitere Verfahren der Tieftemperatur- oder Kryotechnik berichten H. Hausen und H. Linde [9.20] sowie G.G. Haselden [9.21]. Zuerst gehen wir auf die Arbeitsfluide der Kältemaschinen, die sogenannten Kältemittel ein.

9.3.1 Kältemittel

Kältemaschinen und Wärmepumpen enthalten als Energieträger umlaufende Fluide, die *Kältemittel* genannt werden. Die thermodynamischen Eigenschaften des eingesetzten Kältemittels beeinflussen Konstruktion, Funktion und

Energieverbrauch einer Kältemaschine oder Wärmepumpe. Der Wahl des geeigneten Kältemittels kommt daher große Bedeutung zu.

Ein Kältemittel soll eine Reihe sehr unterschiedlicher Forderungen erfüllen, weswegen es kein ideales Kältemittel gibt, das allen Anforderungen genügt. Kompressions- und Absorptionskältemaschinen nehmen nach Abschnitt 9.1.2 bzw. 9.1.3 bei tiefen Temperaturen Wärme aus dem Kühlraum auf; dies geschieht durch Verdampfen des Kältemittels. Sie geben Wärme bei Temperaturen über der Umgebungstemperatur ab, was durch Kondensieren des Kältemittels bewirkt wird. Die wichtigste thermodynamische Forderung richtet sich daher an die Dampfdruckkurve des Kältemittels: Bei der Verdampfungstemperatur muß der Dampfdruck genügend hoch sein und sollte auch über dem atmosphärischen Luftdruck liegen, um bei einer Undichtigkeit das Eindringen von Luft in den Kältemittelkreislauf zu verhindern. Die kritische Temperatur des Kältemittels soll möglichst weit über der Umgebungstemperatur liegen, damit der Druck bei der Kondensation nicht zu hoch liegt; im allgemeinen wird 2 MPa als obere Druckgrenze angesehen. Das Kältemittel soll einen Prozeß mit einer möglichst hohen Leistungszahl $\varepsilon_{\mathrm{KM}}$ ermöglichen, also eine hohe Energieeffizienz aufweisen. Zu den thermodynamischen Forderungen kommen weitere: das Kältemittel soll ungiftig, nicht brennbar, thermisch und chemisch stabil sowie umweltverträglich sein.

Von den am Ende des 19. Jahrhunderts eingesetzten Kältemitteln wird heute nur noch Ammoniak verwendet, besonders in Anlagen mit großen Kälteleistungen. Aus der großen Palette der seit 1930 eingeführten Halogenderivate des Methans und Ethans, bei denen Wasserstoffatome durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome ersetzt sind, hat man seit einigen Jahren alle Chlor und Brom enthaltenden Verbindungen weitgehend verboten. Sie zerstören nämlich die stratosphärische Ozonschicht, welche die energiereiche UVB-Strahlung der Sonne absorbiert. Von den für die Ozonschicht unschädlichen Fluorderivaten des Ethans wird nur das 1,1,1,2-Tetrafluorethan (CH_2FCF_3) mit der Kurzbezeichnung R 134 a als reines Kältemittel für Verdampfungstemperaturen zwischen $-25\,°C$ und etwa $0\,°C$ eingesetzt. Tafeln und Zustandsgleichungen seiner thermodynamischen Eigenschaften und der von Ammoniak findet man in [9.22]. Für tiefere Temperaturen werden binäre und ternäre Gemische aus R 134 a, R 125 (Pentafluorethan CHF_2CF_3), R 143 a (1,1,1-Trifluorethan CH_3CF_3) und R 32 (Difluormethan CH_2F_2) verwendet, für die die Bezeichnungen R 404 A, R 407 C, R 410 A und R 507 eingeführt wurden, vgl. [9.23]. R. Tillner-Roth u.a. haben für diese Kältemittel und Kältemittelgemische Fundamentalgleichungen aufgestellt und umfangreiche Tafeln berechnet, [5.27].

Die genannten Kältemittel sind chemisch stabile Verbindungen und tragen neben dem bei der Verbrennung entstehenden CO_2 zum atmosphärischen Treibhauseffekt bei, vgl. Abschnitt 8.3, wenn sie, etwa bei der Reparatur oder nach der Stillegung der Kälteanlage, in die Atmosphäre gelangen. Das Kraftwerk, das die elektrische Energie zum Antrieb der Kälteanlage erzeugt, emit-

tiert aber während der Lebensdauer der Kälteanlage als Folge der Verbrennung CO_2 in so großer Menge, daß dies oft mehr zum Treibhauseffekt beiträgt als die gesamte Kältemittelfüllung, die in die Atmosphäre entweicht. Man erfaßt dies durch den Begriff des total equivalent warming impact (TEWI), vgl. [9.24], [9.25]. Es kommt also mindestens so sehr auf die Energieeffizienz eines Kältemittels an wie auf den unmittelbaren Beitrag zum Treibhauseffekt bei seinem Entweichen aus der Anlage.

Anstelle der neu entwickelten Kältemittel werden seit einiger Zeit auch sogenannte natürliche Kältemittel verwendet, [9.26]. Hierzu gehören das bewährte Ammoniak und CO_2, das trotz seines hohen Dampfdrucks und der Wärmeabgabe auf einer überkritischen Isobare in Fahrzeug-Klimaanlagen eingesetzt wird. Auch Wasser findet in begrenztem Maße Beachtung, obwohl es bei 0 °C erstarrt und Wasserdampf wegen seines großen spezifischen Volumens zu großen Volumenströmen am Verdichtereintritt führt. Trotz ihrer Brennbarkeit werden auch einfache Kohlenwasserstoffe eingesetzt, vor allem Propan und i-Butan im Bereich der Haushaltskältegeräte.

Absorptionskältemaschinen werden mit Zweistoffgemischen betrieben. Das wichtigste Kältemittel ist hier Ammoniak, das von einem Gemisch aus Ammoniak und Wasser absorbiert wird. Für dieses Gemisch existieren h, ξ-Diagramme [9.6], [9.27] und eine genaue Fundamentalgleichung [5.28]. In Klimaanlagen, in denen in der Regel keine Temperaturen unter 0 °C auftreten, wird Wasser als Kältemittel verwendet, das von einer wässerigen Lithiumbromid-Lösung absorbiert wird. Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Stoffpaares hat L.A. McNeely [9.28] zusammengefaßt; ein h, ξ-Diagramm findet man in [9.27]. Um für Absorptions*wärmepumpen* geeignete Arbeitsfluide zu finden, wurden verschiedene andere Gemische vorgeschlagen und untersucht, vgl. die in [9.29] enthaltenen Übersichtsartikel.

9.3.2 Kompressionskältemaschinen

Das Schaltbild einer Kompressionskältemaschine zeigt Abb. 9.18. Es ist in der Kältetechnik üblich, die Zustandsänderungen des Kältemittels in einem $\ln p, h$-Diagramm darzustellen, Abb. 9.19, vgl. auch Abschnitt 4.4.5. Der Kreisprozeß des Kältemittels verläuft zwischen zwei Drücken, dem niedrigen Verdampferdruck p_V und dem höheren Kondensatordruck p_K. Diese Drücke sind so zu wählen, daß die zu p_V gehörende Siedetemperatur $T_V = T_s(p_V)$ niedriger als die Kühlraumtemperatur T_0 ist und die zu p_K gehörende Kondensationstemperatur $T_K = T_s(p_K)$ über der Umgebungstemperatur liegt. Für den Wärmeübergang im Verdampfer und im Kondensator müssen nämlich genügend große Temperaturdifferenzen zwischen dem Kältemittel und dem Kühlraum bzw. der Umgebung vorhanden sein. Bei der in Abb. 9.18 angenommenen Wärmeabfuhr durch Kühlwasser kann ein merklich niedrigerer Kondensatordruck p_K gewählt werden als bei der Luftkühlung des Kondensators, wie sie in Haushaltskühlgeräten üblich ist.

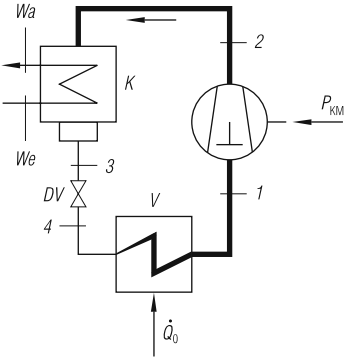


Abb. 9.18. Schaltbild einer Kompressionskältemaschine. V Verdampfer, K Kondensator, DV Drosselventil

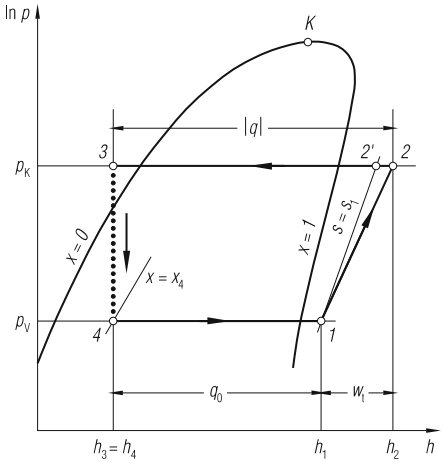


Abb. 9.19. Zustandsänderung des Kältemittels einer Kompressionskältemaschine im $\ln p, h$-Diagramm. Der Druck ist logarithmisch aufgetragen

Der Verdichter – ein Hubkolben- oder Drehkolbenverdichter und nur bei großen Kälteleistungen ein Turboverdichter – saugt aus dem Verdampfer Kältemitteldampf an, der meistens etwas überhitzt ist, Zustand 1. Der Endzustand 2 der als adiabat angenommenen Verdichtung auf den Druck p_K liegt bei einer höheren Enthalpie h_2 als der Endzustand $2'$ der isentropen Verdichtung. Im Kondensator kühlt sich der überhitzte Dampf ab, bis er auf der Taulinie $x = 1$ die Kondensationstemperatur T_K erreicht. Nach der vollständigen Kondensation kühlt man das Kondensat um etwa 5 bis 10 K ab, Zustand 3. Im Drosselventil wird das flüssige Kältemittel auf den Verdampferdruck p_V gedrosselt, wobei es den Zustand 4 im Naßdampfgebiet erreicht. Das Drosselventil ist meistens thermostatisch geregelt; es läßt nur so viel Kältemittel in den Verdampfer gelangen, daß der Dampf am Verdampferaustritt (Zustand 1) um etwa 3 bis 8 K überhitzt ist. Zur Vereinfachung vernachlässigen wir die Druckabfälle im Kondensator und Verdampfer. Es gelte $p_2 = p_3 = p_K$ und $p_4 = p_1 = p_V$.

Für den aus dem Kühlraum aufgenommenen Wärmestrom, die *Kälteleistung* $\dot{Q}_0$, erhalten wir mit $\dot{m}$ als dem Massenstrom des umlaufenden Kältemittels

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}\, q_0 = \dot{m}\,(h_1 - h_4) = \dot{m}\,(h_1 - h_3)\ ,$$

weil für die adiabate Drosselung $h_4 = h_3$ gilt. Die Antriebsleistung des adiabaten Verdichters wird

$$P_{KM} = \dot{m}\, w_t = \dot{m}\,(h_2 - h_1) = \frac{\dot{m}}{\eta_{sV}}\,(h_{2'} - h_1)\ ,$$

wobei η_{sV} sein isentroper Wirkungsgrad ist. Damit ergibt sich die *Leistungszahl* zu

$$\varepsilon_{\mathrm{KM}} := \frac{\dot{Q}_0}{P_{\mathrm{KM}}} = \eta_{\mathrm{sV}} \frac{h_1 - h_3}{h_{2'} - h_1} \,.$$

Man erhält sie aus den spezifischen Enthalpien des Kältemittels, die man mit dessen Zustandsgleichung berechnen oder Tafeln entnehmen kann. Um eine große Kälteleistung und eine große Leistungszahl $\varepsilon_{\mathrm{KM}}$ zu erhalten, sollte die Enthalpiedifferenz $h_1 - h_3$ möglichst groß sein. Dabei läßt sich h_3 durch stärkeres Unterkühlen des Kältemittels unter seine Kondensationstemperatur verringern. Es kann bei den gegebenen Kühlwasserverhältnissen aber auch günstiger sein, den Kondensatordruck p_{K} zu senken, um die Verdichterarbeit zu verringern. Eine größere Überhitzung des Kältemittels am Verdichtereintritt führt zwar zu größerem h_1, doch steigt dadurch auch das Volumen im Ansaugzustand 1, was eine größere Verdichterarbeit zur Folge hat.

Mit sinkender Temperatur T_0 der Kälteerzeugung vergrößert sich das Druckverhältnis $p_{\mathrm{K}}/p_{\mathrm{V}}$, wodurch die Verdichterarbeit und die Exergieverluste bei der Verdichtung, der Wärmeabfuhr und der Drosselung steigen. Hier empfiehlt es sich, die Verdichtung in zwei oder drei Stufen auszuführen, wofür es besondere Schaltungen des Kältemittelkreislaufs gibt. Manchmal geht man zur Kaskadenschaltung über, bei der zwei Kreisläufe mit unterschiedlichen Kältemitteln energetisch gekoppelt sind. Zur Kälteerzeugung bei sehr tiefen Temperaturen werden Kaltgasmaschinen mit Luft oder einem anderen Gas als Kältemittel eingesetzt, worauf wir hier nicht eingehen.

Beispiel 9.1. Um die Temperatur eines Kühlraums auf $t_0 = -15{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ zu halten, sei die Kälteleistung $\dot{Q}_0 = 35{,}0\,\mathrm{kW}$ erforderlich. Im Kondensator der Kältemaschine soll die Temperaturdifferenz zwischen dem Kältemittel R 134 a und dem Kühlwasser, das mit der Umgebungstemperatur $t_{\mathrm{u}} = t_{\mathrm{We}} = 18{,}0\,^\circ\mathrm{C}$ zur Verfügung steht, den Wert $\Delta t_{\mathrm{min}} = 6{,}0\,\mathrm{K}$ nicht unterschreiten. Der isentrope Verdichterwirkungsgrad sei $\eta_{\mathrm{sV}} = 0{,}78$. Man berechne die Antriebsleistung P_{KM} des Verdichters, den Massenstrom $\dot{m}_{\mathrm{W}}$ und die Austrittstemperatur t_{Wa} des Kühlwassers. Man bestimme die Exergieverluste der Anlagenteile und den exergetischen Wirkungsgrad ζ_{KM}.

Tabelle 9.2. Zustandsgrößen von R 134 a beim Kreisprozeß einer Kompressionskältemaschine

	p kPa	t °C	h kJ/kg	s kJ/kg K	e kJ/kg
1	**115**	**– 20,00**	387,15	1,7547	*5,48*
2′	**750**	*40,99*	*426,68*	1,7547	*45,01*
2	**750**	*52,06*	*437,82*	*1,7896*	*45,99*
3	**750**	**24,00**	233,13	1,1149	*37,74*
4	**115**	– 23,37	233,13	*1,1385*	*30,87*

Wir wählen den Verdampferdruck $p_V = 115\,\text{kPa}$ (Verdampfungstemperatur $t_V = -23{,}27\,°\text{C}$) und nehmen $t_1 = -20{,}0\,°\text{C}$ als Temperatur des überhitzten R 134 a am Verdichtereintritt an. Als Kondensatordruck wählen wir $p_K = 750\,\text{kPa}$ (Kondensationstemperatur $t_K = 29{,}08\,°\text{C}$). Das flüssige R 134 a kann dann auf $t_3 = t_{We} + \Delta t_{min} = 24{,}0\,°\text{C}$ am Kondensatoraustritt abgekühlt werden. Wir bestimmen zuerst die in Tabelle 9.2 zusammengestellten Zustandsgrößen in den Eckpunkten der vier Teilprozesse. Die steil gedruckten Zahlen können der Dampftafel [9.22] entnommen bzw. mit der ihr zugrundeliegenden Fundamentalgleichung aus den gegebenen Daten (fett gedruckt) berechnet werden. Die kursiv gedruckten Werte sind mit den im folgenden genannten Beziehungen zu berechnen bzw. durch Interpolation aus der Dampftafel zu erhalten.

Für die Isentrope 12′ ist $h_{2'} = h(p_K, s_1)$; daraus ergibt sich $h_2 = h_1 + (h_{2'} - h_1)/h_{sV}$. Die spezifische Entropie s_4 im Naßdampfgebiet erhält man aus $s_4 = s'(p_V) + [h_4 - h'(p_V)]/T_4$. Alle (spezifischen) physikalischen Exergien $e = h - h_u - T_u(s - s_u)$ werden mit $T_u = 291{,}15\,\text{K}$ und $p_u = 100\,\text{kPa}$ berechnet, wobei $h_u = 418{,}63\,\text{kJ/kg}$ und $s_u = 1{,}8816\,\text{kJ/kg K}$ nach [9.22] sind.

Um die Antriebsleistung des Verdichters zu erhalten, berechnen wir zunächst den Massenstrom des umlaufenden Kältemittels zu

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_0}{q_0} = \frac{\dot{Q}_0}{h_1 - h_4} = 0{,}22724\,\text{kg/s}\,.$$

Damit wird

$$P_{KM} = \dot{m}\,w_t = \dot{m}\,(h_2 - h_1) = 11{,}514\,\text{kW}\,.$$

Die Leistungszahl ergibt sich daraus zu $\varepsilon_{KM} = 3{,}040$.

Den Massenstrom $\dot{m}_W$ des Kühlwassers findet man aus der Bedingung, daß Δt_{min} nicht nur am kalten Ende des Kondensators, sondern auch im Querschnitt des Kondensationsbeginns erreicht wird, vgl. Abb. 9.20, oberer Teil. Hier hat das Kühlwasser die Temperatur $t_{Wx} = t_K - \Delta t_{min} = 23{,}08\,°\text{C}$, die wir über die Leistungsbilanzgleichung

$$\dot{m}_W\,c_W\,(t_{Wx} - t_{We}) = \dot{m}\,[h''(p_K) - h_3]$$

mit dem Massenstrom $\dot{m}_W$ verknüpfen. Mit $c_W = 4{,}185\,\text{kJ/kg K}$ und $h''(p_K) = 414{,}37\,\text{kJ/kg}$ erhalten wir $\dot{m}_W = 1{,}937\,\text{kg/s}$. Die Austrittstemperatur t_{Wa} des Kühlwassers ergibt sich aus dem Abwärmestrom

$$|\dot{Q}| = \dot{m}\,|q| = \dot{m}\,(h_2 - h_3) = \dot{m}_W\,c_W\,(t_{Wa} - t_{We}) = 46{,}51\,\text{kW}$$

zu $t_{Wa} = 23{,}74\,°\text{C}$.

Die Exergiebilanzgleichung für die Kältemaschine liefert den gesamten Exergieverluststrom oder Leistungsverlust

$$\dot{E}_v = P_{KM} - \dot{E}_{Q_0} - \dot{E}_{Wa}$$

als Überschuß des einzigen zugeführten Exergiestroms P_{KM} über den in den Kühlraum gelieferten Exergiestrom

$$\dot{E}_{Q_0} = \frac{T_u - T_0}{T_0}\,\dot{Q}_0 = 0{,}1278\,\dot{Q}_0 = 4{,}474\,\text{kW}$$

und den mit dem erwärmten Kühlwasser nutzlos abfließenden Exergiestrom

$$\dot{E}_{\mathrm{Wa}} = \dot{m}_{\mathrm{W}}\, c_{\mathrm{W}}\, [T_{\mathrm{Wa}} - T_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{u}} \ln(T_{\mathrm{Wa}}/T_{\mathrm{u}})] = 0{,}453\,\mathrm{kW}\ .$$

Dieser nicht genutzte Exergiestrom ist als weiterer Exergieverluststrom zu werten, so daß wir

$$\dot{E}_{\mathrm{v}}^{*} = \dot{E}_{\mathrm{v}} + \dot{E}_{\mathrm{Wa}} = P_{\mathrm{KM}} - \dot{E}_{\mathrm{Q}_0} = 7{,}040\,\mathrm{kW}$$

als Leistungsverlust ansehen. Für den exergetischen Wirkungsgrad ergibt sich dann

$$\zeta_{\mathrm{KM}} := \frac{\dot{E}_{\mathrm{Q}_0}}{P_{\mathrm{KM}}} = 1 - \frac{\dot{E}_{\mathrm{v}}^{*}}{P_{\mathrm{KM}}} = 0{,}389\ .$$

Wir untersuchen nun noch, wie sich der gesamte spezifische Exergieverlust $e_{\mathrm{v}}^{*} = \dot{E}_{\mathrm{v}}^{*}/\dot{m} = 30{,}99\,\mathrm{kJ/kg}$ auf die vier Anlagenteile verteilt. Für die adiabate Verdichtung erhalten wir

$$e_{\mathrm{v}12} = T_{\mathrm{u}}(s_2 - s_1) = 10{,}16\,\mathrm{kJ/kg} = 0{,}328\, e_{\mathrm{v}}^{*}$$

und ähnlich für die adiabate Drosselung

$$e_{\mathrm{v}34} = T_{\mathrm{u}}(s_4 - s_3) = 6{,}87\,\mathrm{kJ/kg} = 0{,}222\, e_{\mathrm{v}}^{*}\ .$$

Da wir die Exergiezunahme des Kühlwassers als nicht nutzbar ansehen, gilt für den Kondensator

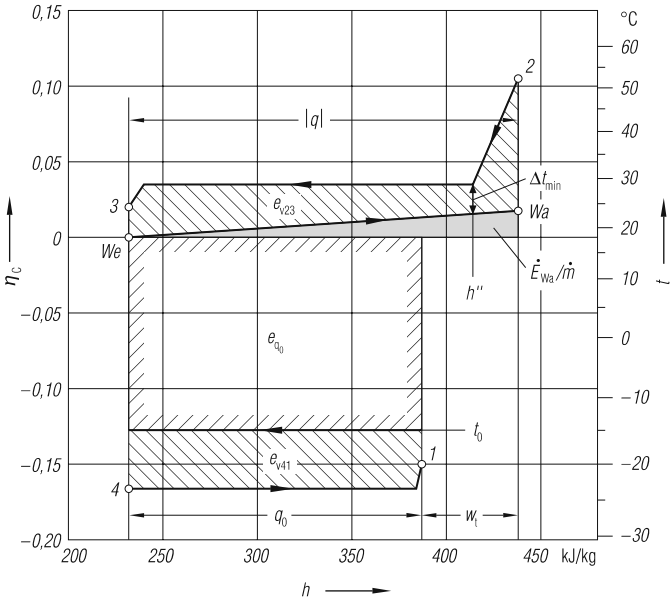


Abb. 9.20. η_{C}, h-Diagramm mit den Temperaturverläufen des Kältemittels und des Kühlwassers im Verdampfer und Kondensator

$$e^*_{\mathrm{v}23} = e_2 - e_3 = 8{,}25\,\mathrm{kJ/kg} = 0{,}266\,e^*_{\mathrm{v}}\,.$$

Schließlich ergibt sich für den Verdampfer

$$e_{\mathrm{v}41} = e_4 - e_1 - e_{\mathrm{q}0} = 5{,}71\,\mathrm{kJ/kg} = 0{,}184\,e^*_{\mathrm{v}}\,.$$

Der größte Exergieverlust tritt im Verdichter auf; er steigt mit dem Druckverhältnis $p_{\mathrm{K}}/p_{\mathrm{V}}$ und mit sinkenden η_{sV}.

Die spezifischen Exergieverluste des Verdampfers und des Kondensators sind im η_{C}, h-Diagramm, Abb. 9.20, als Flächen veranschaulicht. Über der spezifischen Enthalpie h des Kältemittels ist in diesem, in Abschnitt 6.3.3 eingeführten Diagramm der Carnot-Faktor $\eta_{\mathrm{C}} = 1 - T_{\mathrm{u}}/T$ aufgetragen. Zur besseren Veranschaulichung wurde die rechte Skala der zugehörigen Celsius-Temperaturen t zugefügt.

Zwischen der Isotherme $t = t_0$ der Kühlraumtemperatur und der Linie $\eta_{\mathrm{C}} = 0$, entsprechend $T = T_{\mathrm{u}}$, erscheint die Exergie $e_{\mathrm{q}0}$ der Kälte als Rechteckfläche. Der Exergieverlust $e_{\mathrm{v}41}$ ist die schraffierte Fläche zwischen $t = t_0$ und der Zustandslinie $4 \to 1$ des verdampfenden Kältemittels. Der im Kondensator bei der Übertragung der Abwärme q entstehende Exergieverlust $e_{\mathrm{v}23}$ entspricht der Fläche zwischen der Zustandslinie $2 \to 3$ des sich abkühlenden und kondensierenden Kältemittels und der Kurve We $\to$ Wa, die die Kühlwassererwärmung darstellt. Die getönte Fläche stellt die Exergie $\dot{E}_{\mathrm{Wa}}/\dot{m}$ des abströmenden Kühlwassers dar. Da sie nicht genutzt wird, ergibt sie zusammen mit $e_{\mathrm{v}23}$ den Exergieverlust $e^*_{\mathrm{v}23}$ des Kondensators.

9.3.3 Absorptionskältemaschinen

Absorptionskältemaschinen erhalten als thermisch angetriebene Kältemaschinen die zu ihrem Antrieb erforderliche Exergie mit einem Wärmestrom, der ihnen bei höherer Temperatur zugeführt wird, vgl. Abschnitt 9.1.3. Wie wir noch sehen werden, lassen sie sich nur dann thermodynamisch und ökonomisch günstig einsetzten, wenn zum Antrieb Wärme zwischen etwa 100 °C und 150 °C, also vorzugsweise Abwärme, zur Verfügung steht.

Im Schaltbild der einstufigen Absorptionskältemaschine von Abb. 9.21 a unterscheiden wir zwei Teile, die durch die strichpunktierte Linie getrennt sind: den Kälteteil und den Lösungskreislauf, der auch als Antriebsteil bezeichnet wird. Wie die Kompressionskältemaschine arbeitet auch die Absorptionskältemaschine auf zwei Druckebenen: Beim Kondensatordruck p_{K} befinden sich der Kondensator K und der (Dampf-)Generator G, der auch Austreiber oder Kocher genannt wird. Unter dem niedrigen Verdampferdruck p_{V} stehen der Verdampfer V und der Absorber A. Im Generator wird die einströmende reiche Lösung durch die Zufuhr des Antriebswärmestroms $\dot{Q}_{\mathrm{G}}$ verdampft. Dabei verringert sich ihr Kältemittel-Massenanteil ξ von ξ_{r} auf den Wert ξ_{a} der abströmenden armen Lösung. Der Dampf soll nur aus dem reinen Kältemittel bestehen, $\xi_{\mathrm{d}} = 1$. Dies ist bei der Verdampfung einer Salzlösung „von selbst“ der Fall, trifft also auf das Stoffpaar Wasser-Lithiumbromid zu, vgl. Abschnitt 5.4.5. Beim Gemisch aus Ammoniak und Wasser erreicht man die Erzeugung von (fast) reinem Ammoniakdampf erst durch Rektifikation. Der Generator G in Abb. 9.21 a wird durch ei-

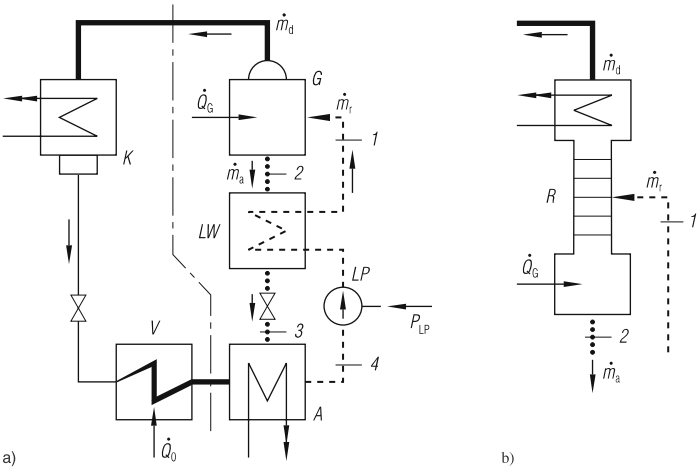


Abb. 9.21. a Schaltbild der einstufigen Absorptionskältemaschine mit Kälteteil (links von der strichpunktierten Linie) und Antriebsteil (rechts von dieser Linie). K Kondensator, V Verdampfer, A Absorber, G Generator (Austreiber), LW Lösungswärmeübertrager, LP Lösungspumpe, ▬ Kältemitteldampf, —— flüssiges Kältemittel, – – – – – reiche Lösung, · · · · · · arme Lösung, ⟶▶ Kühlwasser. **b** Ersatz des Generators durch eine Rektifiziereinrichtung R

ne Rektifiziereinrichtung R nach Abb. 9.21 b ersetzt, die aus dem beheizten Sumpf, der Rektifiziersäule und dem Rücklaufkondensator besteht, vgl. Abschnitt 6.4.3.

Zur Veranschaulichung der in einer Absorptionskältemaschine auftretenden Temperaturen und Drücke benutzt man ein Dampfdruckdiagramm, in dem für konstante Werte des Massenanteils ξ' der siedenden Lösung ihr Dampfdruck logarithmisch über $(-1/T)$ aufgetragen ist. Dabei steigt $1/T$ von rechts nach links, so daß die Temperatur wie gewohnt nach rechts hin zunimmt, Abb. 9.22. Da sich der Zusammenhang $p = p(T, \xi')$ bei nicht zu hohen Drücken durch

$$\ln(p/p_0) = A(\xi') - B(\xi')/T$$

in guter Näherung wiedergeben läßt, erscheinen die Dampfdruckkurven $\xi' =$ const wie eine Schar fast gerader Linien, die das *Lösungsfeld* des Gemisches bilden. In Abb. 9.22 stellt K den Zustand des bei p_K kondensierenden reinen Kältemittels ($\xi = 1$) dar; das bei p_V verdampfende Kältemittel ist durch den Punkt V gekennzeichnet. Die Zustandsänderung $1 \to 2$ entspricht der Verarmung der siedenden Lösung im Generator, wo der Kältemitteldampf ausgetrieben wird, dessen Zustandsänderung durch die gestrichelte Linie angedeutet wird.

Im Kälteteil durchläuft das reine Kältemittel die gleichen Prozesse und Zustandsänderungen wie bei einer Kompressionskältemaschine. Nach Ab-

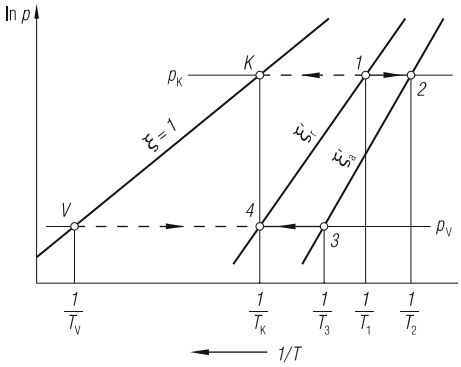


Abb. 9.22. Dampfdruckdiagramm mit Lösungsfeld. Der Druck ist logarithmisch aufgetragen

kühlung und Kondensation im Kondensator K wird das meist etwas unterkühlte Kondensat auf den Verdampferdruck p_V gedrosselt. Im Verdampfer V nimmt das verdampfende Kältemittel die Kälteleistung $\dot{Q}_0$ bei der Temperatur T_V auf. In einigen Anlagen strömt der aus dem Verdampfer kommende kalte Kältemitteldampf durch einen in Abb. 9.21 a nicht eingezeichneten Nachkühler, in dem sich das Kondensat vor der Drosselung weiter abkühlt, wodurch sich die Kälteleistung etwas vergrößert.

Bei einer Kompressionskältemaschine wird der aus dem Verdampfer V strömende Dampf durch einen Verdichter auf den Kondensatordruck p_K gebracht. Bei der Absorptionskältemaschine besorgt dies der Lösungskreislauf. Die heiße arme Lösung kommt im Zustand 2 aus dem Generator und kühlt sich im Lösungswärmeübertrager LW ab, bevor sie auf den Absorberdruck p_V gedrosselt wird. Im Absorber A trifft der kalte Kältemitteldampf auf die arme Lösung vom Zustand 3, und es stellt sich ein neues Phasengleichgewicht ein. Dabei absorbiert die arme Lösung den Kältemitteldampf, und ihr Kältemittel-Massenanteil wächst von ξ_a auf ξ_r. Der dabei abgegebene Wärmestrom geht an Kühlwasser über, das den Absorber durchströmt. Die Lösungspumpe LP fördert die reiche Lösung vom Zustand 4 auf den Druck p_K. Da hierbei eine Flüssigkeit verdichtet wird ist die Verdichterleistung (Pumpe) sehr viel geringer als bei der Kompression des gasförmigen Kältemittels bei der Kompressionskältemaschine. Die reiche Lösung erwärmt sich im Lösungswärmeübertrager LW, der auch als Temperaturwechsler bezeichnet wird, und gelangt in den Generator G bzw. in die Rektifiziersäule. Einzelheiten der Zustandsänderungen des Kältemittels, der armen und der reichen Lösung lassen sich im Dampfdruckdiagramm, Abb. 9.22, nicht darstellen. Es dient nur der Veranschaulichung der Temperaturen, Drücke und der Zusammensetzung in wichtigen Zuständen der Lösung und des Kältemittels.

Auf die Berechnung der Zustandsänderungen und der dabei umgesetzten Energien gehen wir nicht ein, sondern verweisen auf die umfassende Darstellung von W. Niebergall [9.6]. Die Modellierung von Absorptionskältemaschinen unter Benutzung eines Computers und mit Hilfe einer Funda-

mentalgleichung hat erstmals S. Schulz [9.30] beschrieben. Zur theoretischen Untersuchung von Absorptions*wärmepumpen* wurden Modelle entwickelt, in denen die Irreversibilitäten (Druckabfälle, Temperaturdifferenzen, unvollkommene Absorption und Rektifikation) und Besonderheiten der Prozeßführung berücksichtigt sowie eine Optimierung des Prozesses vorgenommen wurden, vgl. z.B. [9.31], [9.32]. Diese Ansätze lassen sich ohne größere Änderungen auf die Auslegung von Absorptionskältemaschinen übertragen.

Zur energetischen Bewertung der Absorptionskältemaschine hatten wir in Abschnitt 9.1.3 das Wärmeverhältnis $\beta_\mathrm{K} = \dot{Q}_0/\dot{Q}_\mathrm{A}$ eingeführt, wobei der Antriebswärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{A}$ mit dem Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{G}$ übereinstimmt, der im Generator (Austreiber) der Absorptionskältemaschine aufgenommen wird. Dies ist nicht der einzige aufgewendete Energiestrom; es wird noch die kleine Leistung P_LP zum Antrieb der Lösungspumpe benötigt[2]. Daher hat man das Wärmeverhältnis häufig durch

$$\beta'_\mathrm{K} := \dot{Q}_0/(\dot{Q}_\mathrm{A} + P_\mathrm{LP}) < \beta_\mathrm{K}$$

definiert. Zum Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{A}$, der nur zum Teil aus Exergie besteht, wird mit P_LP ein Strom reiner Exergie addiert. Nach F. Bošnjaković [9.34] ist es thermodynamisch sinnvoller, P_LP durch den nach dem 2. Hauptsatz äquivalenten Wärmestrom

$$\dot{Q}_\mathrm{LP} = \frac{P_\mathrm{LP}}{\eta_\mathrm{C}(T_\mathrm{u}/T_\mathrm{A})} = \frac{T_\mathrm{A}}{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{u}}\, P_\mathrm{LP}$$

zu ersetzen und das *Wärmeverhältnis der Absorptionskältemaschine* durch

$$\beta_\mathrm{AK} := \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_\mathrm{A} + \dot{Q}_\mathrm{LP}}$$

zu definieren. Damit wird zum Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{A}$, der bei T_A zur Verfügung steht, ein Wärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{LP}$ addiert, der bei T_A gleich viel Exergie enthält wie die zugeführte Leistung P_LP.

Um den nach dem 2. Hauptsatz zulässigen Höchstwert von β_AK zu bestimmen, stellen wir die Exergiebilanz der Absorptionskälteanlage auf. Abbildung 9.23 zeigt das Bilanzgebiet mit den Energieströmen. Es umfaßt nicht nur die eigentliche Kältemaschine, sondern erstreckt sich bis zur Temperatur $T_0 > T_\mathrm{V}$ des Kühlraums und zur thermodynamischen Mitteltemperatur T_A des Mediums, z.B. des Heizdampfs, das den Antriebswärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{A}$ abgibt. Der gesamte Abwärmestrom $\dot{Q}_\mathrm{u}$ soll bei der Umgebungstemperatur T_u anfallen, also exergielos sein. Die Exergie des ablaufenden Kühlwassers wird wie in Beispiel 9.1 als nicht nutzbar angesehen und ist im Exergieverluststrom $\dot{E}_\mathrm{v}$ enthalten. Die Bilanz der Exergieströme lautet dann

$$\dot{E}_{\mathrm{Q_A}} + P_\mathrm{LP} = |\dot{E}_{\mathrm{Q_0}}| + \dot{E}_\mathrm{v}\ .$$

[2] Durch Zufügen eines druckausgleichenden inerten Gases läßt sich die Lösungspumpe vermeiden, wie es in dem von B. von Platen und C.G. Munters 1922 entwickelten Ammoniak-Wasser System mit Wasserstoff als Hilfsgas verwirklicht wurde, vgl. [9.6], S. 105–114 u. S. 285–312. Da sich dabei das Wärmeverhältnis verringert, eignet sich dieses System nur für kleine Kühlschränke, bei denen es auf lautloses Arbeiten und weniger auf geringen Energieverbrauch ankommt, vgl. auch [9.33]

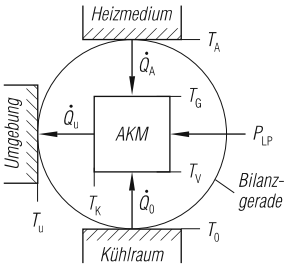


Abb. 9.23. Bilanzgebiet einer Absorptionskälteanlage

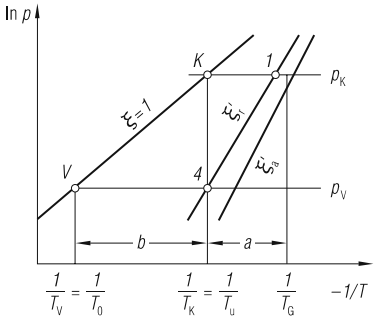


Abb. 9.24. $\ln p, 1/T$-Diagramm mit dem Prozeß der reversibel arbeitenden einstufigen Absorptionskältemaschine

Die zugeführten Exergieströme liefern den Nutz-Exergiestrom $\dot{E}_{Q_0}$, den der Kühlraum empfängt, und decken die Exergieverluste. Wir definieren den exergetischen Wirkungsgrad der Absorptionskälteanlage durch

$$\zeta_{AK} := \frac{|\dot{E}_{Q_0}|}{\dot{E}_{Q_A} + P_{LP}} = 1 - \frac{\dot{E}_v}{\dot{E}_{Q_A} + P_{LP}} \; .$$

Daraus erhält man

$$\zeta_{AK} = \frac{(T_u/T_0 - 1)\dot{Q}_0}{(1 - T_u/T_A)\,\dot{Q}_A + P_{LP}} = \frac{T_u/T_0 - 1}{1 - T_u/T_A}\,\frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_A + \dot{Q}_{LP}} = \frac{T_u/T_0 - 1}{1 - T_u/T_A}\,\beta_{AK}$$

und für den Zusammenhang zwischen Wärmeverhältnis und dem exergetischen Wirkungsgrad

$$\beta_{AK} = \frac{1/T_u - 1/T_A}{1/T_0 - 1/T_u}\,\zeta_{AK} = \beta_{AK}^{rev}\,\zeta_{AK} \; .$$

Mit $\zeta_{AK} = 1$ ergibt sich der nur von den drei Temperaturen T_0, T_A und T_u abhängige Höchstwert β_{AK}^{rev}, den wir schon in Abschnitt 9.1.3 bestimmt hatten.

Soll die einstufige Absorptionskältemaschine reversibel arbeiten, müssen die Wärmeströme $\dot{Q}_0$, $\dot{Q}_A = \dot{Q}_G$ und der an die Umgebung (Kühlwasser) abgeführte Abwärmestrom bei verschwindend kleinen Temperaturdifferenzen übertragen werden. Damit gilt für die Verdampfertemperatur $T_V = T_0$, für die Generatortemperatur $T_G = T_A$ und für die Kondensationstemperatur $T_K = T_u$. Auch die Endtemperatur T_4 der Absorption muß mit T_u übereinstimmen, so daß sich der in Abb. 9.24 dargestellte Prozeß ergibt. Der Verlauf der Dampfdruckkurve des Kältemittels ($\xi = 1$) legt für gegebene Temperaturen T_0 und T_u die Drücke p_V und p_K fest. Die Bedingung $\xi_r' = \xi(T_u, p_V)$ bestimmt die Zusammensetzung der reichen Lösung und damit auch die Temperatur $T_1 = T(\xi_r', p_K)$. Somit ergibt sich aus dem Lösungsfeld auch die Temperatur $T_G \geq T_1$, bei der der Kältemitteldampf ausgetrieben wird.

W. Niebergall [9.6] hat für das Gemisch NH_3–H_2O die Celsius-Temperatur t_1 in Abhängigkeit von $t_V = t_0$ und $t_K = t_u$ berechnet. Diese Werte liegen zwischen $t_1 = 60\,°C$ und $130\,°C$, wenn sich t_V von $-15\,°C$ bis $-40\,°C$ ändert und t_K zwischen $20\,°C$ und $35\,°C$ variiert. Berücksichtigt man im realen (irreversiblen) Betrieb den

Temperaturanstieg während der Austreibung und den Wärmeübergang zum Heizmedium auf die siedende Lösung durch einen Zuschlag von 20 bis 30 °C, so wird die am Beginn des Abschnitts stehende Aussage bestätigt, daß für den Antrieb der Absorptionskältemaschine Abwärme ausreicht, die bei Temperaturen t_A zwischen etwa 100 °C und 150 °C zur Verfügung steht. Das größere Exergieangebot von Wärme mit höheren Temperaturen t_A läßt sich in einstufigen Anlagen nicht nutzen; es führt nur zu einem größeren Exergieverlust beim Wärmeübergang von t_A auf t_G.

Für das Wärmeverhältnis der einstufigen Absorptionskältemaschine erhalten wir

$$\beta_{AK} \leq \beta_{AK}^{rev} = \frac{1/T_K - 1/T_G}{1/T_V - 1/T_K} = \frac{a}{b} < 1 \; .$$

Die Differenzen der reziproken Temperaturen erscheinen im $\ln p, 1/T$-Diagramm von Abb. 9.24 als die Strecken a und b. Da die Dampfdruckkurven aller geeigneten Arbeitsstoffpaare wie in Abb. 9.24 mit steigendem Druck zusammenlaufen, ist stets $a < b$, und β_{AK}^{rev} nimmt einen Wert an, der unter eins liegt. Diese Begrenzung des Wärmeverhältnisses ist eine Eigenart des einstufigen Prozesses. Will man sie umgehen und eine Aufnahme des Antriebswärmestroms bei höheren Generatortemperaturen T_G ermöglichen, muß man zu zwei- oder mehrstufigen Absorptionskältemaschinen übergehen, vgl. [9.36]. Hierfür gibt es mehrere anlagentechnisch aufwendige Schaltungen, die W. Niebergall [9.6] zusammenfassend beschrieben hat.

9.3.4 Das Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung

Alle *realen* Gase kühlen sich in der Nähe ihres Zweiphasengebietes bei der Drosselung ab, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur bei Beginn der Drosselung liegt (Joule-Thomson-Effekt). Geht man zu höheren Drücken über, so erhält man eine merkliche Abkühlung bei der Drosselung auf den Atmosphärendruck. Diese Eigenschaft realer Gase hat zuerst C. Linde[3] bei seinem Verfahren zur Luftverflüssigung ausgenutzt. Das Schaltbild einer solchen Luftverflüssigungsanlage zeigt Abb. 9.25. Es handelt sich dabei um ein offenes System: Aus der Umgebung wird Luft angesaugt, ein Teil wird als flüssige Luft entnommen, der nicht verflüssigte Anteil wird wieder in die Umgebung entlassen. Die Zustandsänderungen der Luft zeigt das h, T-Diagramm, Abb. 9.26.

Der Verdichter saugt aus der Umgebung Luft an und verdichtet sie auf einen hohen Druck p_2. Dies geschieht in mehreren Stufen mit Zwischenkühlung, vgl. Abschnitt 6.2.5, so daß wir eine *isotherme* Verdichtung

[3] Carl Linde (1842–1934) studierte von 1861–1864 am Eidgenössischen Polytechnikum Zürich, der heutigen ETH. Er besuchte die Vorlesungen von R. Clausius und A. Zeuner. Nach einer Industrietätigkeit wurde er 1868 Professor für theoretische Maschinenlehre an der neu errichteten Technischen Hochschule München. 1879 schied er aus dem Staatsdienst aus und übernahm die Leitung der von ihm gegründeten Gesellschaft für Lindes Eismaschinen. Durch seine theoretischen und praktischen Untersuchungen förderte er den Bau von Kältemaschinen. Berühmt wurde er durch sein Verfahren zur Luftverflüssigung, mit dem um 1895 erstmals größere Mengen flüssiger Luft gewonnen wurden.

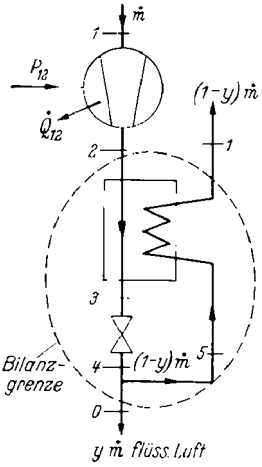


Abb. 9.25. Schaltbild der Linde-Anlage zur Erzeugung flüssiger Luft

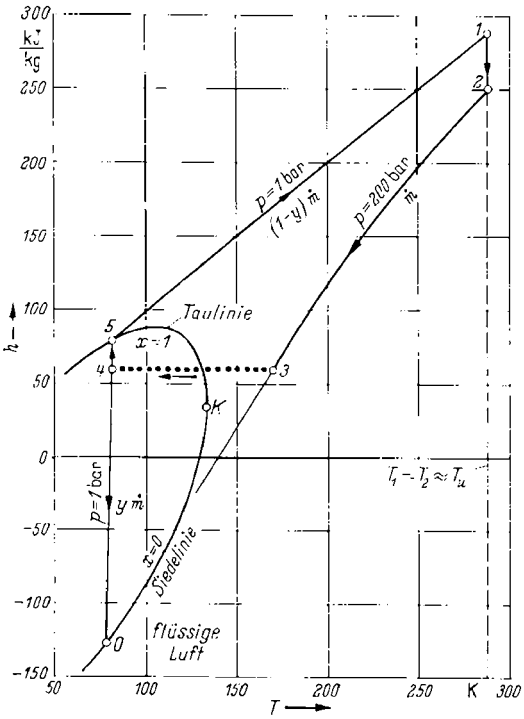


Abb. 9.26. Linde-Prozeß zur Luftverflüssigung

als Idealfall annehmen. Die verdichtete Luft kühlt sich im Gegenströmer ab und wird dann gedrosselt. Bei der Abkühlung im Gegenströmer muß die Hochdruckluft eine Endtemperatur T_3 erreichen, die so tief liegt, daß die Drosselung $3 \rightarrow 4$ im Naßdampfgebiet endet. Nach der Drosselung wird der verflüssigte Anteil der Anlage entnommen, während sich die nicht verflüssigte Luft im Gegenströmer erwärmt. Eine Energiebilanz für den Gegenströmer und den Verflüssiger ergibt, vgl. den in Abb. 9.25 gezeichneten Bilanzkreis,

$$\dot{m}\, h_2 = (1-y)\, \dot{m}\, h_1 + y\, \dot{m}\, h_0 \; .$$

Hierbei ist $\dot{m}$ der Massenstrom der vom Verdichter geförderten Luft und y der Anteil, der verflüssigt wird. Aus der Bilanzgleichung erhält man

$$y = (h_1 - h_2)/(h_1 - h_0) \; .$$

Zur isothermen Verdichtung der Luft ist im reversiblen Idealfall die spezifische technische Arbeit

$$w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}} = h_2 - h_1 - q_{12}^{\mathrm{rev}} = h_2 - h_1 - T_1(s_2 - s_1)$$

aufzuwenden. Da der Zustand 1 mit dem Umgebungszustand übereinstimmt, wird

$$w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}} = h_2 - h_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{u}}(s_2 - s_{\mathrm{u}}) = e_2 \ ,$$

also gleich der physikalischen Exergie der verdichteten Luft. Für die wirkliche Verdichtung erhalten wir

$$w_{\mathrm{t}12} = w_{\mathrm{t}12}^{\mathrm{rev}}/\eta_{\mathrm{tV}} = e_2/\eta_{\mathrm{tV}}$$

mit η_{tV} als dem isothermen Verdichterwirkungsgrad, vgl. Abschnitt 6.2.5. Beziehen wir die Verdichterarbeit auf die Masse der verflüssigten Luft, so wird

$$w_{\mathrm{t}}' = \frac{w_{\mathrm{t}12}}{y} = \frac{e_2}{\eta_{\mathrm{tV}}} \frac{h_1 - h_0}{h_1 - h_2} \ .$$

Diesen Wert des Arbeitsaufwands zur Erzeugung flüssiger Luft vergleichen wir nun mit dem nach dem 2. Hauptsatz mindestens erforderlichen Arbeitsaufwand. Dieser ist durch die Exergie e_0 der verflüssigten Luft gegeben:

$$(w_{\mathrm{t}}')_{\min} = e_0 = h_0 - h_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{u}}(s_0 - s_{\mathrm{u}}) \ .$$

Damit erhalten wir für den exergetischen Wirkungsgrad des Linde-Prozesses

$$\zeta = \frac{(w_{\mathrm{t}}')_{\min}}{w_{\mathrm{t}}'} = \eta_{\mathrm{tV}} \frac{e_0}{e_2} \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0} \ .$$

Er hängt von η_{tV}, von $T_{\mathrm{u}} = T_1$ und den beiden Drücken $p_1 = p_0 = p_{\mathrm{u}}$ und $p_2 = p$ ab. Da große Exergieverluste im Verdichter, Gegenströmer und vor allem bei der Drosselung auftreten, erreicht der exergetische Wirkungsgrad nur bescheidene Werte, die meistens kleiner als 10% sind. Linde hat zwei wirksame Mittel gefunden, um den Arbeitsaufwand des Verfahrens zu verringern: den zusätzlichen Hochdruckkreislauf und die Vorkühlung der Luft. Hierauf und auf andere Verfahren zur Luft- und Gasverflüssigung gehen wir nicht ein; es sei auf die ausführlichen Darstellungen [9.20], [9.21] verwiesen.

Beispiel 9.2. Für einen Linde-Prozeß zur Luftverflüssigung sind die folgenden Daten gegeben. Umgebungszustand der Luft: $t_{\mathrm{u}} = t_1 = 15\,^{\circ}\mathrm{C}$, $p_{\mathrm{u}} = p_1 = 0{,}1\,\mathrm{MPa}$, Verdichterenddruck $p_2 = 20{,}0\,\mathrm{MPa}$, isothermer Verdichterwirkungsgrad $\eta_{\mathrm{tV}} = 0{,}625$. Man bestimme den Arbeitsaufwand w_{t}' und den exergetischen Wirkungsgrad ζ des Prozesses.

Die für die folgenden Rechnungen benötigten Zustandsgrößen der Luft entnehmen wir den Tafeln von Baehr und Schwier [2.7]; hier findet man auch Werte der spezifischen Exergie e für den in unserem Beispiel gewählten Umgebungszustand. – Der Anteil der verflüssigten Luft ergibt sich zu

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0} = \frac{288{,}5 - 250{,}6}{288{,}5 + 127{,}0} = 0{,}0912 \ .$$

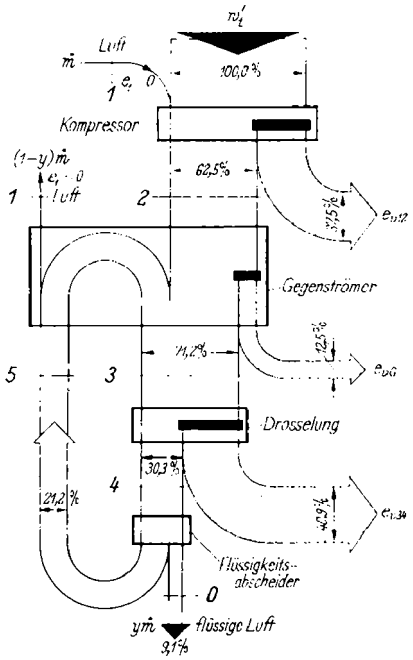


Abb. 9.27. Exergieflußbild eines einfachen Linde-Prozesses zur Luftverflüssigung mit den Daten von Beispiel 9.2. Die im Zustand 1 aus der Umgebung angesaugte Luft ist exergielos

Damit erhalten wir für die Verdichterarbeit, bezogen auf die Masse der *verflüssigten* Luft,

$$w_\mathrm{t}' = \frac{e_2}{\eta_\mathrm{tV} y} = \frac{435{,}9\,\mathrm{kJ/kg}}{0{,}625 \cdot 0{,}0912} = 7647\,\mathrm{kJ/kg}\,.$$

Die Exergie der flüssigen Luft hat den Wert $e_0 = 693{,}3\,\mathrm{kJ/kg}$, so daß sich für den exergetischen Wirkungsgrad der niedrige Wert

$$\zeta = e_0/w_\mathrm{t}' = 693{,}3/7647 = 0{,}0907$$

ergibt.

Abbildung 9.27 zeigt ein Exergieflußbild des Prozesses. Hier sind alle Exergien auf die technische Arbeit w_t' bezogen. Neben dem großen Exergieverlust des Verdichters ist besonders der Exergieverlust bei der Drosselung bemerkenswert. Dieser Exergieverlust ist deswegen so groß, weil ein Gas mit relativ großem spezifischem Volumen bei tiefen Temperaturen gedrosselt wird, vgl. Abschnitt 6.2.1. Der Exergieverlust im Gegenströmer ist in Wirklichkeit noch größer als in Abb. 9.27, denn auch am „warmen Ende“ bei $t = t_\mathrm{u}$ muß eine Temperaturdifferenz zur Wärmeübertragung vorhanden sein, die hier zu null angenommen wurde. Außerdem haben wir alle „Kälteverluste“ vernachlässigt, da wir den Gegenströmer, das Drosselventil und den Flüssigkeitsabscheider als adiabate Systeme angenommen haben.

10 Mengenmaße, Einheiten, Stoffdaten

Der Gedanke –
anderthalb Meter reicht er,
eine Dose Daten erschleicht er,
aber sonst – ?
Gottfried Benn (1886–1956)

Im folgenden behandeln wir die Größen zur quantitativen Erfassung von Materiemengen. Wir gehen dann auf die in der Thermodynamik gebräuchlichen Einheiten ein und stellen schließlich Gleichungen und Tabellen für die thermodynamischen Eigenschaften wichtiger Stoffe zusammen.

10.1 Mengenmaße

Eine bestimmte Materiemenge, z.B. eine bestimmte Brennstoffmenge, ist ein System oder Objekt, dessen Eigenschaften durch physikalische Größen beschrieben werden. Im folgenden behandeln wir die Eigenschaften, welche die Größe der Materiemenge quantitativ erfassen; wir nennen sie Mengenmaße.

10.1.1 Masse und Gewicht

Im täglichen Leben, in Handel und Wirtschaft werden Materiemengen durch ihr Gewicht quantitativ gekennzeichnet. Man bezeichnet mit diesem Wort das Ergebnis einer Wägung. Durch sie wird mit der Waage, einem der am häufigsten benutzten Meßinstrumente, eine Eigenschaft der gewogenen Materiemenge bestimmt, nämlich ihre Masse m. *Gewicht als Ergebnis der Wägung ist die Masse der gewogenen Materiemenge.* Die Waage, genauer die Hebelwaage[1], mißt die Masse durch Vergleich mit den bekannten (geeichten) Massen der Gewichtsstücke, vgl. z.B. [10.1].

Die Masse m ist eine als Mengenmaß besonders geeignete Größe. Sie ist von Zeit und Ort der Messung sowie vom intensiven Zustand der Materiemenge unabhängig. Außerdem läßt sich die Masse mit der (Hebel-)Waage

[1] Federwaagen sind zum Abmessen von Materiemengen gesetzlich nicht zugelassen. Sie werden gelegentlich von hausierenden Lumpenhändlern benutzt, dienen als Badezimmer-„Waagen“ und existieren sonst nur in Physikbüchern.

einfach und sehr genau messen. Daher ist sie in Handel und Wirtschaft das bevorzugte Mengenmaß, nur wird die Masse im täglichen Leben als Gewicht bezeichnet, vgl. auch [10.2]. Die Masse dient auch in der Thermodynamik als bevorzugtes Mengenmaß. Wir verwenden sie besonders häufig als Bezugsgröße zur Bildung der spezifischen Größen, vgl. Abschnitt 1.2.3.

10.1.2 Teilchenzahl und Stoffmenge

Das begrifflich einfachste Mengenmaß ist die Zahl der Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen usw.), aus denen die Materiemenge besteht. Die Teilchenzahl N tritt immer dann auf, wenn man den Aufbau der Materie aus diskreten Teilchen berücksichtigt; sie ist daher in der statistischen Thermodynamik eine bevorzugte Variable. Materiemengen makroskopischer Abmessungen haben stets sehr große Teilchenzahlen ($N \approx 10^{23}$), so daß sich N direkt, nämlich durch Abzählen nicht messen läßt.

Man hat daher eine neue Größenart eingeführt, die der Zahl der Teilchen proportional ist, sich aber aus makroskopischen Messungen bestimmen läßt, die *Stoffmenge* n. Mit dieser Basisgröße wird die Menge (Quantität) einer bestimmten Materiemenge auf der Grundlage der Anzahl der in ihr enthaltenen Teilchen bestimmter Art angegeben, vgl. hierzu [10.1] und die ausführliche Darstellung von U. Stille [10.3]. Bei der Angabe von Stoffmengen soll stets die Art der Teilchen genannt werden, z.B. Moleküle, Atome, Ionen oder Atomgruppen, die der Stoffmengenangabe zugrunde liegt. Die Norm DIN 32625 [10.4] empfiehlt sogar, die chemischen Symbole der Teilchen in Klammern hinter das Formelzeichen n zu setzen. Somit bedeutet z.B. $n(\mathrm{O_2})$ die Stoffmenge von Sauerstoffmolekülen.

Die englische Bezeichnung der Größe n lautet „amount of substance“. Bedauerlicherweise hat ihre genaue deutsche Übersetzung „Substanzmenge“, die in früheren Auflagen dieses Buches verwendet wurde, keinen Eingang in die Normung [10.4] und die Einheitengesetze [10.5] gefunden. Da das Wort „Substanzmenge“ im Gegensatz zum Wort „Stoffmenge“ in der Alltagssprache ungebräuchlich ist, hätte es sich sehr gut zur Bezeichnung der physikalischen Größe n geeignet. Das Wort „Stoffmenge“ hätte dann in Anlehnung an den allgemeinen Sprachgebrauch zur Bezeichnung einer Materiemenge im Sinne eines Objekts oder Systems dienen können. In der Normung mußte das unglückliche Wort „Stoffportion“ erfunden werden, um das Objekt Stoffmenge zu bezeichnen. Wir sprechen lieber von Materiemenge als von Stoffportion zur allgemeinen Bezeichnung eines Systems oder Objekts im Sinne eines abgegrenzten Materiebereichs, zu dessen Eigenschaften die Größe Stoffmenge n gehört.

Die Stoffmenge n wird der Teilchenzahl N streng proportional gesetzt; gleich große Stoffmengen enthalten gleich viele Teilchen. Es gilt daher

$$n = N/N_\mathrm{A}$$

mit N_A als einer *universellen* Konstante, der Avogadro-Konstante. Einheit und Zahlenwert der Avogadro-Konstante werden durch die Einheit der Stoffmenge bestimmt. Diese kann man als Basiseinheit (= Einheit einer Basisgröße) willkürlich festlegen. Die Einheit der Stoffmenge ist das Mol mit dem Einheitenzeichen mol; sie wurde von der 14. Generalkonferenz für Maß und Gewicht 1971 definiert, vgl. Tabelle 10.1. Bezeichnet man mit N^* die Zahl der Teilchen, die sich in einem System mit der Stoffmenge $n = [n] = 1\,\mathrm{mol}$ befinden, so gilt

$$N_A = N/n = N^*/[n] = N^*/\mathrm{mol}\,.$$

Bei der experimentellen Bestimmung der Avogadro-Konstante will man also feststellen, aus wieviel Teilchen ein System von der Größe der Stoffmengeneinheit Mol besteht (vgl. hierzu [10.7], S. 177–181). Der neueste Bestwert von N_A ist $N_A = 6{,}022142 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$, vgl. Tabelle 10.5.

Zwischen den Mengenmaßen Stoffmenge n und Masse m eines reinen Stoffes besteht Proportionalität. Ist nämlich m_T die Masse eines Teilchens dieses Stoffes, so gilt

$$m = m_T\,N = m_T\,N_A\,n\,.$$

Man bezeichnet nun

$$M := m/n = m_T\,N_A$$

als *molare Masse* oder *Molmasse* des Stoffes. Sie ist eine stoffspezifische Eigenschaft, denn die Teilchen verschiedener Stoffe haben auch unterschiedlich große Massen. Werte der molaren Massen wichtiger Stoffe findet man in Tabelle 10.6. Die molare Masse wurde früher als Molekulargewicht bezeichnet. Für die molare Masse eines chemischen Elements war die Bezeichnung Atomgewicht üblich; sie wird auch heute noch vielfach verwendet. Die molare Masse dient dazu, die Stoffmenge n in die Masse m oder umgekehrt m in n umzurechnen. DIN 32625 [10.4] empfiehlt, auch bei der Angabe von molaren Massen die Teilchenart zu nennen, also beispielsweise $M(O_2) = 31{,}9988\,\mathrm{kg/kmol}$ für die molare Masse von Sauerstoffmolekülen zu schreiben.

Beispiel 10.1. Wie groß sind Stoffmenge n und Teilchenzahl N einer Stickstoffmenge (N_2) mit der Masse $m = 1{,}000\,\mathrm{g}$? Wie groß ist die Masse eines Stickstoffmoleküls?

Mit der molaren Masse $M(N_2)$ nach Tabelle 10.6 ergibt sich für die Stoffmenge

$$n = m/M(N_2) = 1{,}000\,\mathrm{g}/28{,}0134\,(\mathrm{g/mol}) = 0{,}035\,697\,\mathrm{mol}\,.$$

Die Zahl der Teilchen wird

$$N = n \cdot N_A = 0{,}035\,697\,\mathrm{mol} \cdot 6{,}022\,142 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1} = 2{,}1497 \cdot 10^{22}\,.$$

Damit erhält man für die Masse eines Stickstoffmoleküls

$$m_T = m/N = 4{,}6517 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{g}\,.$$

10.1.3 Das Normvolumen

Neben den schon behandelten Mengenmaßen Masse (Gewicht), Teilchenzahl und Stoffmenge gibt es eine weitere Größe, die besonders bei Gasen als Mengenmaß verwendet wird: das Normvolumen. Das Volumen einer fluiden Phase hängt von Druck und Temperatur ab und ist als extensive Größe der Masse und der Stoffmenge des Systems proportional. Es gilt

$$V = m \cdot v(T, p) = n \cdot V_\mathrm{m}(T, p)$$

mit v als dem spezifischen Volumen und V_m als dem molaren Volumen der Phase. In einem Standardzustand mit vereinbarten Werten von T und p haben v und V_m feste Werte, die nur von Stoff zu Stoff verschieden sind. Das Volumen der Phase im Standardzustand ist damit für jeden Stoff durch einen *festen*, stoffspezifischen Faktor mit seiner Masse und seiner Stoffmenge verknüpft und kann als Mengenmaß dienen.

Ein solches als Mengenmaß brauchbares Standardvolumen ist das *Normvolumen* V_n nach DIN 1343, [10.8]. Es ist das Volumen

$$V_\mathrm{n} = m \cdot v(T_\mathrm{n}, p_\mathrm{n}) = n \cdot V_\mathrm{m}(T_\mathrm{n}, p_\mathrm{n})$$

im Normzustand mit der Normtemperatur $T_\mathrm{n} = 273{,}15\,\mathrm{K}$ ($t_\mathrm{n} = 0\,^\circ\mathrm{C}$) und dem Normdruck $p_\mathrm{n} = 101{,}325\,\mathrm{kPa} = 1\,\mathrm{atm}$. Das Normvolumen dient als anschauliches Mengenmaß für die Angabe von Gasmengen, denn man kann sich unter 1 kg oder unter 1 mol Gas nur schwer etwas vorstellen. Die Einheit des Normvolumens ist der Kubikmeter (m^3); denn V_n gehört zur Größenart Volumen. In der technischen Praxis wird die Einheit des Normvolumens häufig als Normkubikmeter mit dem Kurzzeichen m^3_n bezeichnet, um schon durch die Einheit die besondere Größe V_n zu kennzeichnen. Statt von einem Normvolumen von $3{,}5\,\mathrm{m}^3$ spricht man nicht korrekt, aber kürzer von $3{,}5\ \mathrm{m}^3_\mathrm{n}$, also von 3,5 Normkubikmeter.

Besonders einfache Beziehungen zwischen den Mengenmaßen V_n, m und n bestehen für *ideale Gase*. Nach Abschnitt 4.3.1 hat das molare Normvolumen

$$V_\mathrm{mn} = V_\mathrm{n}/n = V_\mathrm{m}(T_\mathrm{n}, p_\mathrm{n})$$

aller idealen Gase und idealen Gasgemische denselben Wert

$$V_\mathrm{mn} = V_0 = R_\mathrm{m} T_\mathrm{n}/p_\mathrm{n} = (22{,}41399 \pm 0{,}00004)\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}\ .$$

Unabhängig von der Gasart enthält ein bestimmtes Normvolumen V_n dieselbe Stoffmenge $n = V_\mathrm{n}/V_0$. Das spezifische Volumen idealer Gase im Normzustand ist

$$v_\mathrm{n} = v(T_\mathrm{n}, p_\mathrm{n}) = R\,T_\mathrm{n}/p_\mathrm{n} = 2{,}695\,781\,(\mathrm{m}^3\mathrm{K/kJ})\,R\ ;$$

es hängt von der Gaskonstante R bzw. von der molaren Masse M des idealen Gases ab. Ein bestimmtes Normvolumen V_n enthält die Masse $m = V_\mathrm{n}/v_\mathrm{n}$, die über R oder M von der Art des idealen Gases abhängt.

Um das *Normvolumen realer Gase* (und Flüssigkeiten) mit ihrer Masse und ihrer Stoffmenge zu verknüpfen, muß man das molare Volumen V_{mn} oder das spezifische Volumen v_{n} dieser Stoffe im Normzustand kennen. Beschränkt man sich auf Fluide, die im Normzustand gasförmig sind, so kann man in erster Näherung den für ideale Gase gültigen Wert von V_{mn} benutzen. Da der Normdruck $p_{\mathrm{n}} = 1\,\mathrm{atm}$ relativ niedrig ist, verhalten sich nämlich reale Gase im Normzustand noch annähernd wie ideale Gase.

Beispiel 10.2. Wie groß ist das Normvolumen einer Sauerstoffmenge, deren Masse $m = 1{,}0000\,\mathrm{kg}$ ist?

Wir nehmen zunächst an, Sauerstoff verhielte sich im Normzustand wie ein ideales Gas. Dann gilt für das Normvolumen

$$V_{\mathrm{n}} = m \cdot V_0/M = 1{,}0000\,\mathrm{kg}\,\frac{22{,}414\,\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}}{31{,}9988\,\mathrm{kg/kmol}} = 0{,}7005\,\mathrm{m}^3$$

mit M als der molaren Masse von O_2 nach Tabelle 10.6. Das reale Gas Sauerstoff hat nach Präzisionsmessungen im Normzustand die Dichte $\varrho_{\mathrm{n}} = 1{,}4290\,\mathrm{kg/m}^3$. Damit ergibt sich der richtige Wert des Normvolumens zu

$$V_{\mathrm{n}} = m \cdot v_{\mathrm{n}} = \frac{m}{\varrho_{\mathrm{n}}} = \frac{1{,}0000\,\mathrm{kg}}{1{,}4290\,\mathrm{kg/m}^3} = 0{,}6998\,\mathrm{m}^3\ .$$

10.2 Einheiten

Zur numerischen Auswertung von Größengleichungen und zur Angabe von Größenwerten haben wir in diesem Buch die Einheiten des Internationalen Einheitensystems (SI-Einheiten, SI-units) und ihre dezimalen Vielfache benutzt. Diese Einheiten sind in der Bundesrepublik Deutschland außerdem die gesetzlich vorgeschriebenen Einheiten „im geschäftlichen und amtlichen Verkehr“, vgl. [10.5, 10.6, 10.7]. In den folgenden Abschnitten stellen wir die Definitionen dieser Einheiten zusammen und geben eine Übersicht über die Umrechnungsfaktoren zwischen älteren, aber noch häufig benutzten Einheiten und den Einheiten des Internationalen Einheitensystems.

10.2.1 Die Einheiten des Internationalen Einheitensystems

Das Internationale Einheitensystem umfaßt sieben *Basiseinheiten* für sieben Basisgrößenarten, auf deren Grundlage sich alle Gebiete der Naturwissenschaften und der Technik durch Größen und Größengleichungen beschreiben lassen. Eine Einführung in die Größenlehre und das Rechnen mit Größengleichungen findet man in [10.1, 10.3, 10.7] und DIN 1313 [10.9]. Tabelle 10.1 enthält die Basisgrößenarten, die Basiseinheiten mit ihren Kurzzeichen (Einheitenzeichen) und ihren Definitionen, die auf Beschlüsse des hierfür zuständigen höchsten internationalen Gremiums, der Generalkonfe-

Tabelle 10.1. Die Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems

Größenart	Einheit	Definition nach [10.5], vgl. auch [10.6, 10.7]
Länge	Meter m	1 m ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von (1/299 792 458) Sekunden durchläuft. (17. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1983.)
Masse	Kilogramm kg	1 kg ist die Masse des Internationalen Kilogrammprototyps. (l. und 3. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1889 und 1901.)
Zeit	Sekunde s	1 s ist das 9 192 631 770fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustands von Atomen des Nuklids ^{133}Cs entsprechenden Strahlung. (13. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1967.)
Stoffmenge	Mol mol	1 mol ist die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in (12/1000) kg des Nuklids ^{12}C enthalten sind. (14. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1971.)
Temperatur	Kelvin K	1 K ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers. (13. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1967.)
elektrische Stromstärke	Ampere A	1 A ist die Stärke eines zeitlich unveränderlichen elektrischen Stromes, der, durch zwei im Vakuum parallel im Abstand 1 m voneinander angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern je 1 m Leiterlänge elektrodynamisch die Kraft $2 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{kg\,m\,s^{-2}}$ hervorrufen würde. (9. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1948.)
Lichtstärke	Candela cd	1 cd ist die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung einer Strahlungsquelle, welche monochromatische Strahlung der Frequenz $540 \cdot 10^{12}$ Hertz aussendet und deren Strahlstärke in dieser Richtung (1/683) Watt durch Steradiant beträgt. (16. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1979.)

renz für Maß und Gewicht zurückgehen. In der Thermodynamik ist die Basisgrößenart elektrische Stromstärke nur von untergeordneter Bedeutung; die Basisgrößenart der Lichttechnik, die Lichtstärke, kommt in der Thermodynamik praktisch nicht vor.

Tabelle 10.2. Einige abgeleitete Einheiten des Internationalen Einheitensystems mit besonderer Benennung

Größenart	Einheit		Definitionsgleichung
Kraft	Newton	N	$1\,\mathrm{N} = 1\,\mathrm{kg\,m\,s^{-2}}$
Druck	Pascal	Pa	$1\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{N\,m^{-2}} = 1\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-2}}$
Energie	Joule	J	$1\,\mathrm{J} = 1\,\mathrm{N\,m} = 1\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-2}}$
Leistung	Watt	W	$1\,\mathrm{W} = 1\,\mathrm{J\,s^{-1}} = 1\,\mathrm{kg\,m^2\,s^{-3}}$
el. Spannung	Volt	V	$1\,\mathrm{V} = 1\,\mathrm{W\,A^{-1}} = 1\,\mathrm{J\,A^{-1}\,s^{-1}}$
el. Widerstand	Ohm	Ω	$1\,\Omega = 1\,\mathrm{V\,A^{-1}}$
el. Ladung	Coulomb	C	$1\,\mathrm{C} = 1\,\mathrm{A\,s}$

Aus den Basiseinheiten lassen sich durch Produkt- oder Quotientenbildung weitere Einheiten, die *abgeleiteten Einheiten* bilden. Kommt bei der Bildung abgeleiteter Einheiten nur der Zahlenfaktor eins vor, z.B.

$$1\,\mathrm{Newton} = 1\,\mathrm{N} = \frac{1\,\mathrm{kg}\cdot 1\,\mathrm{m}}{1\,\mathrm{s}^2} = 1\frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}^2}\ ,$$

so hat man ein *kohärentes* Einheitensystem. Die abgeleiteten Einheiten des Internationalen Einheitensystems bilden mit den sieben Basiseinheiten ein durchgehend kohärentes Einheitensystem, in dem es also keine (von eins verschiedenen) Umrechnungsfaktoren gibt. Zahlreiche abgeleitete Einheiten haben einen eigenen Namen und ein eigenes Einheitenzeichen. Tabelle 10.2 gibt eine Übersicht über derartige Einheiten, soweit sie für die Thermodynamik von Bedeutung sind.

Ein kohärentes Einheitensystem hat meistens den Nachteil, daß abgeleitete Einheiten sich bei ihrer Anwendung als unpraktisch groß oder klein erweisen. Als typisches Beispiel sei die Druckeinheit Pascal (Pa) genannt; 1 Pa ist etwa das 10^{-5}fache des atmosphärischen Luftdrucks, also eine für die Vakuumtechnik sehr geeignete Einheit, die jedoch für die meisten Anwendungen unpraktisch klein ist. Es ist dann zweckmäßig, *dezimale* Vielfache der ursprünglichen kohärenten Einheiten zu benutzen. Man bezeichnet dezimale Teile und Vielfache von Einheiten durch Vorsetzen von Vorsilben vor den Namen der Einheit und entsprechend durch Vorsetzen von Kurzzeichen vor die Einheitenzeichen. So bezeichnet man 10^{-3} Meter als Millimeter, und entsprechend gilt

$$10^{-3}\,\mathrm{m} = 1\,\mathrm{mm}\ .$$

Die international vereinbarten und gesetzlich vorgeschriebenen Vorsilben mit ihren Kurzzeichen enthält Tabelle 10.3. Bei der Anwendung der Vorsilben und Kurzzeichen ist zu beachten, daß Einheit und Vorsilbe ein Ganzes bilden. Es ist also

$$1\,\mathrm{cm}^2 = (1\,\mathrm{cm})(1\,\mathrm{cm}) = 10^{-4}\,\mathrm{m}^2$$

und *nicht* $10^{-2}\,\mathrm{m}^2$.

Tabelle 10.3. Vorsilben und Kurzzeichen für dezimale Vielfache und Teile von Einheiten

Vorsilbe	Kurzzeichen	Zehnerpotenz	Vorsilbe	Kurzzeichen	Zehnerpotenz
Exa-	E	10^{18}	Dezi-	d	10^{-1}
Peta-	P	10^{15}	Zenti-	c	10^{-2}
Tera-	T	10^{12}	Milli-	m	10^{-3}
Giga-	G	10^{9}	Mikro-	µ	10^{-6}
Mega-	M	10^{6}	Nano-	n	10^{-9}
Kilo-	k	10^{3}	Piko	p	10^{-12}
Hekto-	h	10^{2}	Femto-	f	10^{-15}
Deka-	da	10^{1}	Atto-	a	10^{-18}

Einige häufig verwendete dezimale Vielfache von SI-Einheiten führen besondere Namen mit besonderen Einheitenzeichen. Es sind dies die Volumeneinheit Liter mit dem Einheitenzeichen l, für die

$$1\,\mathrm{l} = 10^{-3}\,\mathrm{m}^3 = 1\,\mathrm{dm}^3$$

gilt, die Masseneinheit Tonne (t), für die

$$1\,\mathrm{t} = 10^{3}\,\mathrm{kg} = 1\,\mathrm{Mg}$$

gilt, sowie schließlich die Druckeinheit Bar (bar), für die

$$1\,\mathrm{bar} = 10^{5}\,\mathrm{Pa} = 10^{5}\,\mathrm{N/m}^2$$

gilt. Da 1 bar etwa die Größe des atmosphärischen Luftdrucks hat, ist diese Einheit sehr anschaulich. Sie wird deswegen in Deutschland als Druckeinheit gegenüber dem Pascal bevorzugt, was im Ausland jedoch nicht der Fall ist. Wahrscheinlich wird das Bar keine internationale Anerkennung finden. Zur Veranschaulichung des Pascal merke man sich, daß der atmosphärische Luftdruck etwa 100 kPa beträgt.

Beispiel 10.3. Das in der Thermodynamik häufig vorkommende Produkt aus einem Volumen und einem Druck ergibt eine Energie. Als Energieeinheit tritt daher bei zahlreichen Rechnungen das Produkt aus einer Volumen- und einer Druckeinheit auf. Für die gern benutzten Einheiten Liter und Bar ergeben sich daher die folgenden Zusammenhänge:

$$1\,\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{m}^3\,\mathrm{Pa} = 10^5\,\mathrm{J} = 100\,\mathrm{kJ}\ ,$$

$$1\,\mathrm{dm}^3 \cdot \mathrm{bar} = 1\,\mathrm{l} \cdot \mathrm{bar} = 10^{-3}\,\mathrm{m}^3 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa} = 100\,\mathrm{J} = 0{,}1\,\mathrm{kJ}\ .$$

10.2.2 Einheiten anderer Einheitensysteme. Umrechnungsfaktoren

Das kohärente System der SI-Einheiten hat sich erst im Verlauf der letzten Jahrzehnte in größerem Umfang durchgesetzt, obwohl einige seiner Einheiten

in Deutschland schon seit 100 Jahren gesetzlich vorgeschrieben sind. Es werden daher noch zahlreiche Einheiten benutzt, die zu den Einheiten des Internationalen Einheitensystems nicht kohärent sind. Um die Benutzung älteren Schrifttums zu erleichtern, geben wir im folgenden eine Zusammenstellung solcher Einheiten mit ihren Umrechnungsfaktoren an, soweit die Einheiten für die Thermodynamik von Bedeutung sind.

Zeiteinheiten:

$$1\,\text{Minute} = 1\,\text{min} = 60\,\text{s}$$

$$1\,\text{Stunde} = 1\,\text{h} = 60\,\text{min} = 3600\,\text{s}$$

Krafteinheiten:

$$1\,\text{Dyn} = 1\,\text{dyn} = 10^{-5}\,\text{N} = 1\,\text{g}\,\text{cm/s}^2$$

$$1\,\text{Kilopond} = 1\,\text{kp} = 10^3\,\text{p} = 9{,}80665\,\text{N}$$

Druckeinheiten:

$$1\,\text{techn. Atmosphäre} = 1\,\text{at} = 1\,\text{kp/cm}^2 = 98066{,}5\,\text{Pa} = 0{,}98665\,\text{bar}$$

$$1\,\text{phys. Atmosphäre} = 1\,\text{atm} = 101325\,\text{Pa} = 1{,}01325\,\text{bar}$$

$$1\,\text{Torr} = \frac{1}{760}\,\text{atm} \approx 133{,}3224\,\text{Pa} = 1{,}333\,224\,\text{mbar}$$

$$1\,\text{(konventionelle) Meter-Wassersäule} = 1\,\text{m WS} = 0{,}1\,\text{at} = 9806{,}65\,\text{Pa}$$

$$1\,\text{(konventionelle) Millimeter-Quecksilbersäule} = 1\,\text{mm Hg} = 133{,}322\,\text{Pa}$$

Energieeinheiten:

$$1\,\text{Erg} = 1\,\text{erg} = 10^{-7}\,\text{J}$$

$$1\,\text{m kp} = 9{,}80665\,\text{J}$$

$$1\,\text{kWh} = 3{,}6 \cdot 10^6\,\text{J} = 3{,}6\,\text{MJ}$$

$$1\,\text{Kalorie}^2 = 1\,\text{cal} = 4{,}1855\,\text{J}$$

Leistungseinheiten:

$$1\,\text{Pferdestärke} = 1\,\text{PS} = 75\,\text{m kp/s} = 735{,}498\,75\,\text{W}$$

$$1\,\text{kcal/h} = 1{,}16264\,\text{W}\ .$$

Angelsächsische Einheiten. Tabelle 10.4 enthält die Beziehungen, die zwischen den wichtigsten in England und in den USA gebrauchten Einheiten und den Einheiten des Internationalen Einheitensystems bestehen. Genauere und ausführliche Angaben über diese Zusammenhänge findet man

[2] Für die Energieeinheit Kalorie (cal) wurden im Laufe der Zeit mehrere unterschiedliche Definitionen gegeben, die sich numerisch nur wenig unterscheiden, (vgl. hierzu U. Stille [10.3], S. 107–115 u. 357–358). Bei der Benutzung älterer, sehr genauer Zahlenwerte vergewissere man sich, um welche Definition der Kalorie es sich jeweils handelt.

Tabelle 10.4. Umrechnung wichtiger angelsächsischer Einheiten

Größenart	Angelsächsische Einheit	Umrechnung		
Länge	inch	1 inch	=	25,400 mm
	foot	1 ft	=	0,30480 m
	yard	1 yd	=	0,91440 m
Fläche	square inch	1 sq. in.	=	6,4516 cm^2
	square foot	1 sq. ft.	=	0,09290 m^2
Volumen	cubic foot	1 cu. ft.	=	28,317 dm^3
Masse	ounce	1 ounce	=	28,35 g
	pound (mass)	1 lb	=	0,45359 kg
	short ton	1 sh ton	=	907,18 kg
	long ton	1 lg ton	=	1016,05 kg
Kraft	pound (force)	1 Lb	=	4,4482 N
spez. Volumen	cubic foot/pound	1 cft./lb	=	0,062429 m^3/kg
Druck	pound/square inch	1 Lb/sq. in.	=	6,8948 kPa
Energie	British thermal unit	1 B. th. u.	=	1,05506 kJ
Leistung	horse-power	1 h. p.	=	0,74567 kW

in [10.3]. Die Temperatureinheiten Rankine und Grad Fahrenheit wurden in Abschnitt 1.4.4 behandelt.

10.3 Stoffdaten

10.3.1 Allgemeine Daten

Tabelle 10.5. Werte fundamentaler Naturkonstanten

Avogadro-Konstante	N_A	$= (6{,}022\,141\,99 \pm 0{,}000\,000\,47) \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$
Universelle (molare) Gaskonstante	R_m	$= (8{,}314\,472 \pm 0{,}000\,015)\ \mathrm{J/(mol\,K)}$
Boltzmann-Konstante R_m/N_A	k	$= (1{,}380\,650\,3 \pm 0{,}000\,002\,4) \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$
elektrische Elementarladung	e	$= (1{,}602\,176\,462 \pm 0{,}000\,000\,063) \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Faraday-Konstante eN_A	F	$= (96\,485{,}3415 \pm 0{,}0039)\ \mathrm{C/mol}$
Planck-Konstante	h	$= (6{,}626\,068\,76 \pm 0{,}000\,000\,52) \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$
Lichtgeschwindigkeit	c	$= 299\,792\,458\ \mathrm{m/s}$ (exakt)

Die hier mitgeteilten, 1998 von CODATA [10.10] empfohlenen Werte sind das Ergebnis einer umfangreichen Ausgleichsrechnung. Die Unsicherheitsgrenzen entsprechen der einfachen Standardabweichung. Für die universelle Gaskonstante wird in diesem Buch seit der 10. Auflage der Wert $R_m = (8{,}314\,471 \pm 0{,}000\,014)\ \mathrm{J/(mol\,K)}$ nach [1.30] verwendet, der sich von der CODATA-Empfehlung kaum unterscheidet.

Tabelle 10.6. Molare Masse M, Gaskonstante R, spezifische isobare Wärmekapazität c_p^0 bzw. c_p, molare Bildungsenthalpie $H^{f\,\square}$, molare Standard-Entropie $S^\square$ und molare Gibbs-Funktion $G^\square$ im thermochemischen Standardzustand ($T_0 = 298{,}15\,\mathrm{K}$, $p_0 = 100\,\mathrm{kPa}$). Molare Massen nach [10.11], andere Werte nach [10.12] und [4.42]

Stoff	Form-art	M g/mol	R kJ/kg K	c_p^0 bzw. c_p kJ/kg K	$H^{f\,\square}$ kJ/mol	$S^\square$ J/mol K	$G^\square$ kJ/mol
O	g	15,9994	0,51967	1,3696	249,18	161,059	201,16
O_2	g	31,9988	0,25984	0,9181	0	205,152	– 61,166
H	g	1,00794	8,24897	20,622	217,998	114,717	183,795
H_2	g	2,01588	4,12449	14,304	0	130,680	– 38,962
OH	g	17,0073	0,48888	1,7576	47,52	189,395	– 8,95
H_2O	fl	18,0153	0,46152	4,1819	– 285,84	69,93	– 306,69
H_2O	g	18,0153	0,46152	1,8646	– 241,83	188,835	– 298,13
He	g	4,002602	2,07727	5,1932	0	126,153	– 37,613
Ne	g	20,1797	0,41202	1,0300	0	146,328	– 43,628
Ar	g	39,948	0,20813	0,5203	0	154,846	– 46,167
Kr	g	83,80	0,09922	0,2480	0	164,085	– 48,922
Xe	g	131,293	0,06333	0,1583	0	169,685	– 50,592
F_2	g	37,99680	0,21882	0,8239	0	202,791	– 60,462
HF	g	20,00634	0,41559	1,4564	– 273,3	173,779	– 325,1
Cl_2	g	70,906	0,11726	0,4788	0	223,081	– 66,512
HCl	g	36,461	0,22804	0,7991	– 92,31	186,902	– 148,03
S	fe	32,065	0,25930	0,7095	0	32,054	– 9,557
S	g	32,065	0,25930	0,7383	277,17	167,829	227,13
S_2	g	64,130	0,12965	0,5068	128,6	228,17	60,57
SO_2	g	64,064	0,12978	0,6219	– 296,8	248,22	– 370,8
H_2S	g	34,081	0,24396	1,0049	– 20,6	205,81	– 81,96
N	g	14,0067	0,59361	1,4840	472,7	153,301	427,0
N_2	g	28,0134	0,29681	1,0396	0	191,609	– 57,128
NO	g	30,0061	0,27709	0,9965	90,25	210,76	27,41
NO_2	g	46,0055	0,18073	0,7938	33,10	240,04	– 38,47
N_2O	g	44,0128	0,18891	0,8700	82,05	219,96	16,47
NH_3	g	17,0305	0,48821	2,0921	– 45,94	192,77	– 103,41
C	fe	12,0107	0,69226	0,7091	0	5,74	– 1,711
C	g	12,0107	0,69226	1,7350	716,7	158,10	669,5
CO	g	28,0101	0,29684	1,0404	– 110,53	197,660	– 169,46
CO_2	g	44,010	0,18892	0,8438	– 393,51	213,785	– 457,25
CH_4	g	16,042	0,51829	2,185	– 74,87	186,25	– 130,40
C_2H_6	g	30,069	0,27651	1,730	– 84,73	229,60	– 153,18
C_3H_8	g	44,096	0,18855	1,667	– 103,85	270,02	– 184,36
C_4H_{10}	g	58,122	0,14305	1,690	– 124,73	310,14	– 217,20
C_5H_{12}	fl	72,149	0,11524	2,297	– 173,83	259,86	– 251,31
C_6H_{14}	fl	86,175	0,09648	2,263	– 198,8	292,5	– 286,0
C_7H_{16}	fl	100,20	0,08298	2,242	– 224,4	328,0	– 322,2
C_8H_{18}	fl	114,23	0,07279	2,224	– 250,0	361,2	– 357,7

Tabelle 10.6. (Fortsetzung)

Stoff	Form-art	M g/mol	R kJ/kg K	c_p^0 bzw. c_p kJ/kg K	$H^{f\,\square}$ kJ/mol	$S^\square$ J/mol K	$G^\square$ kJ/mol
C_2H_2	g	26,037	0,31933	1,693	226,77	200,94	166,86
C_2H_4	g	28,053	0,29638	1,488	52,47	219,33	– 12,92
C_6H_6	fl	78,112	0,10644	1,7425	49,04	171,54	– 2,10
CH_3OH	fl	32,042	0,25949	2,546	– 239,45	126,61	– 277,20
C_2H_5OH	fl	46,068	0,18048	2,434	– 276,98	161,00	– 324,98
HCOOH	fl	46,025	0,18065	2,154	– 424,7	129,0	– 463,2
CH_2O	g	30,026	0,27691	1,167	– 115,90	218,95	– 181,18
COS	g	60,076	0,13840	0,672	– 138,40	231,58	– 207,52
HCN	g	27,025	0,30765	1,293	135,14	201,83	74,96
Ca	fe	40,078	0,20746	0,647	0	41,59	– 12,40
CaO	fe	56,077	0,14827	0,751	– 634,9	38,1	– 646,3
$Ca(OH)_2$	fe	74,093	0,11222	1,183	– 986,1	83,4	– 1011,0
$CaSO_4$	fe	136,14	0,06107	0,732	– 1434,1	106,7	– 1465,9
CaC_2	fe	64,099	0,12971	0,974	– 59,4	70,3	– 80,4
$CaCO_3$	fe	100,09	0,08307	0,818	– 1208,4	93,1	– 1236,2
Luft, trocken		28,9654	0,28705	1,0047	– 0,142	198,827	– 59,42

10.3.2 Berechnungsgleichungen für Enthalpie und Entropie von Luft und Verbrennungsgasen

Zur Auswertung der Energie-, Entropie- und Exergiebilanzen von Verbrennungsprozessen benötigt man spezifische Enthalpien und Entropien von Luft und Verbrennungsgasen. Diese in der Regel als ideal angenommenen Gasgemische bestehen aus den Komponenten N_2, O_2, Ar, Ne, CO_2, H_2O und SO_2. Für die genannten Gase muß man die Temperaturabhängigkeit ihrer spezifischen Wärmekapazität $c_p^0(T)$ kennen, um durch Integration die spezifische Enthalpie $h(T)$ und die spezifische Entropie $s^0(T)$ beim Standarddruck $p_0 = 100\,\text{kPa}$ zu erhalten, vgl. die Abschnitte 4.3.2 und 4.3.3. Im folgenden stellen wir genaue Berechnungsgleichungen für $c_p^0(T)$, $\bar{c}_p^0(T)$, $h(T)$ und $s^0(T)$ mit ihren Koeffizienten zusammen. Damit können Werte dieser Temperaturfunktionen im Bereich $200\,\text{K} \le T \le 2500\,\text{K}$ mit einem PC berechnet werden, und zwar nicht nur für die sieben genannten Gase, sondern in einfacher Weise auch für alle idealen Gasgemische, die aus diesen Stoffen bestehen.

S. Kabelac u.a. [10.16] haben $c_p^0(T)$ in dimensionsloser Form durch die Gleichung

$$c_p^0(T)/R = C_{p0}^0(T)/R_m = \sum_{k=1}^{12} C_k\, x^{k-8} \quad \text{mit} \quad x = T/T^* \tag{10.1}$$

dargestellt, wobei $T^* = 1000\,\text{K}$ gesetzt wurde. Für die fünf schon genannten zwei- und dreiatomigen Gase und vier weitere Gase (H_2, CO, CH_4 und

H_2S) haben sie optimale Werte der Koeffizienten C_k bestimmt. Multipliziert man die Koeffizienten eines bestimmten Gases mit seiner Gaskonstante R, so erhält man mit

$$c_k := R\,C_k \tag{10.2}$$

die Berechnungsgleichung für die spezifische Wärmekapazität des Gases zu

$$c_p^0(T) = \sum_{k=1}^{12} c_k\, x^{k-8} = \sum_{k=1}^{12} c_k\,(T/T^*)^{k-8}\ . \tag{10.3}$$

Tabelle 10.7 zeigt die Werte der in Gl.(10.2) verwendeten Gaskonstante R und die Koeffizienten c_k der zwei- und dreiatomigen Gase. Für die Edelgase ist $c_8 = (5/2)R$; die anderen 11 Koeffizienten sind gleich null. Tabelle 10.7 a enthält die Werte von R und c_8 für Argon und Neon.

Durch Integration von $c_p^0(T)$, vgl. Tabelle 4.4 in Abschnitt 4.3.1, erhält man mit Gl.(10.3) die spezifische Enthalpie

$$h(T) = T^* \left(c_0 + c_7 \ln x + \sum_{k=1, k\neq 7}^{12} \frac{c_k}{k-7}\, x^{k-7} \right)\ . \tag{10.4}$$

Die Integrationskonstante c_0 wird so bestimmt, daß die spezifische Enthalpie $h(T)$ für $T = 273{,}15\,\mathrm{K}$ ($t = 0\,^\circ\mathrm{C}$) gleich null wird. Werte von c_0 findet man in Tabelle 10.7 und 10.7 a.

Tabelle 10.7. Gaskonstante R, spezifische konventionelle (absolute) Entropie $s^\square$ im Standardzustand, Koeffizienten c_0 bis c_{12} der Gl.(10.2) bis (10.6) sowie d_0 in Gl.(10.6) für fünf ideale Gase. Alle Angaben in kJ/kg K

	N_2	O_2	CO_2	H_2O	SO_2
R	0,296803	0,259837	0,188922	0,461523	0,129784
$s^\square$	6,83991	6,41124	4,9258	10,48192	3,8746
c_0	− 1,376336638	− 1,097473175	− 1,120840650	3,759590061	− 0,405923627
c_1	− 0,0000797270	0,0000152385	− 0,0000481280	0,0000685451	0,0000175647
c_2	0,0023227098	− 0,0003952036	0,0013119490	− 0,0024292033	− 0,0005402488
c_3	− 0,029183817	0,004000136	− 0,015483339	0,035937090	0,007034166
c_4	0,20640159	− 0,01804445	0,10362701	− 0,29186010	− 0,04999412
c_5	− 0,89792462	0,01378745	− 0,43314776	1,43739067	0,20696568
c_6	2,4588600	0,2108220	1,1831570	− 4,4771600	− 0,4831549
c_7	− 4,149474	− 0,908682	− 2,186309	8,965501	0,520733
c_8	5,082928	2,389091	3,292046	− 9,730609	0,456699
c_9	− 2,102458	− 0,909577	− 0,963963	9,294361	0,264787
c_{10}	0,722736	0,375736	0,300080	− 3,621326	− 0,092136
c_{11}	− 0,1381195	− 0,0721146	− 0,0506986	0,7448079	0,0185465
c_{12}	0,01126722	0,00535447	0,00361903	− 0,06278425	− 0,00156171
d_0	6,756153	7,554335	5,301110	12,342754	4,883438

Tabelle 10.7 a. Gaskonstante R, spezifische konventionelle (absolute) Entropie $s^{\square}$ im Standardzustand, Koeffizienten c_0, c_8 und d_0 der Edelgase Argon und Neon. Alle Angaben in kJ/kg K

	R	$s^{\square}$	c_0	c_8	d_0
Ar	0,208132	3,876189	− 0,142128140	0,520330	4,505871
Ne	0,412022	7,251248	− 0,281359523	1,030055	8,497777

Durch die Festlegung $h(273{,}15\,\mathrm{K}) = h(0\,^\circ\mathrm{C}) = 0$ läßt sich die mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c}_\mathrm{p}^0(T)$ nach ihrer Definitionsgleichung (4.24) in Abschnitt 4.3.2 aus der einfachen Beziehung

$$\bar{c}_\mathrm{p}^0(T) = \frac{h(T) - h(273{,}15\,\mathrm{K})}{T - 273{,}15\,\mathrm{K}} = \frac{h(T)}{t} \tag{10.5}$$

berechnen, die mit Gl.(10.4) unmittelbar auszuwerten ist. Tabelle 10.9 in Abschnitt 10.3.3 zeigt diese Werte.

Für die durch Gl.(4.26) definierte Funktion $s^0(T)$ erhält man durch Integration von Gl.(10.3)

$$s^0(T) = d_0 + c_8 \ln x + \sum_{k=1, k\neq 8}^{12} \frac{c_\mathrm{k}}{k-8}\, x^{k-8}\,. \tag{10.6}$$

Die Integrationskonstante d_0 wird so bestimmt, daß $s^0(T)$ bei der thermochemischen Standardtemperatur $T_0 = 298{,}15\,\mathrm{K}$ den Wert der spezifischen Standardentropie $s^{\square} = S^{\square}/M$ annimmt. Für die einzelnen Gase wurde $s^{\square}$ aus der in Tabelle 10.6 vertafelten molaren Standardentropie $S^{\square}$ berechnet und in Tabelle 10.7 bzw. 10.7 a aufgenommen.

Durch die Festlegung der Entropiekonstante d_0 mittels der Standardentropie $s^{\square}$ erhält man mit Gl.(10.6) spezifische Entropien, die dem 3. Hauptsatz genügen. Sie können daher als konventionelle (absolute) Entropien direkt in die Entropiebilanzen von Verbrennungsprozessen oder anderen chemischen Reaktionen eingesetzt werden.

Die kalorischen Zustandsgrößen c_p^0, h und s^0 eines *idealen Gasgemisches* erhält man nach Abschnitt 5.2.2 aus den entsprechenden Zustandsgrößen der Komponenten, wenn man die Gemischzusammensetzung in Massenanteilen ξ_i kennt. Wie die Beziehungen von Abschnitt 5.2.2 zeigen, gelten die Gl.(10.3) bis (10.6) auch für Gemische; man hat nur die Koeffizienten c_k nach

$$c_\mathrm{k} = \sum_{i=1}^{N} \xi_\mathrm{i}\,(c_\mathrm{k})_\mathrm{i}\,, \quad k = 0, 1, \ldots 12 \tag{10.7}$$

aus den in Tabelle 10.7 bzw. 10.7 a verzeichneten Koeffizienten $(c_\mathrm{k})_\mathrm{i}$ der Komponenten i zu berechnen. Zu der so nach Gl.(10.6) berechneten spezifischen

Entropie s^0 ist noch die spezifische Mischungsentropie $\Delta^{\mathrm{M}}s$ zu addieren. Durch Umformen der Gl.(5.41) ergibt sich

$$\Delta^{\mathrm{M}}s = -\sum_{i=1}^{N} \xi_{\mathrm{i}}\, R_{\mathrm{i}} \ln(\xi_{\mathrm{i}} R_{\mathrm{i}}/R)\ , \tag{10.8}$$

worin

$$R = \sum_{i=1}^{N} \xi_{\mathrm{i}}\, R_{\mathrm{i}} \tag{10.9}$$

die spezifische Gaskonstante des Gemisches bedeutet. Damit erhält man für den Koeffizienten d_0 in Gl.(10.6)

$$d_0 = \sum_{i=1}^{N} \xi_{\mathrm{i}}\, (d_0)_{\mathrm{i}} + \Delta^{\mathrm{M}}s\ . \tag{10.10}$$

Für einige der für Verbrennungsprozesse wichtigen Gasgemische sind in Tabelle 10.8 die nach Gl.(10.7) berechneten Koeffizienten c_0 bis c_{12} und d_0

Tabelle 10.8. Gaskonstante R, spezifische Mischungsentropie $\Delta^{\mathrm{M}}s$, Koeffizienten c_0 bis c_{12} nach Gl.(10.7) sowie d_0 nach Gl.(10.10) für die idealen Gasgemische trockene Luft nach Tabelle 5.2, Luftstickstoff (N_2^*) nach Tabelle 7.1 sowie stöchiometrische Verbrennungsgase aus Gasöl (Heizöl EL, Dieselkraftstoff) und aus Erdgas (H-Gas Nordsee) nach Tabelle 7.4. Alle Angaben in kJ/kg K

	Luft	N_2^*	Stöchiometr. Verbrennungsgas aus Gasöl	Stöchiometr. Verbrennungsgas aus H-Gas Nordsee
R	0,287049	0,295242	0,286791	0,297877
$\Delta^{\mathrm{M}}s$	0,162857	0,020204	0,216036	0,232164
c_0	− 1,295752422	− 1,355449337	− 0,906095704	− 0,717824385
c_1	− 0,0000567059	− 0,0000783668	− 0,0000606976	− 0,0000563217
c_2	0,0016632587	0,0022830197	0,0017161091	0,0015757358
c_3	− 0,021120966	− 0,028684415	− 0,020934194	− 0,019003398
c_4	0,15174522	0,20286540	0,14390570	0,129039923
c_5	− 0,67511420	− 0,88252829	− 0,60929968	− 0,53887524
c_6	1,90624126	2,4166969	1,62542307	1,4116697
c_7	− 3,3449475	− 4,078456	− 2,670726	− 2,246990
c_8	4,3997455	5,005111	3,500683	3,0035116
c_9	− 1,798682	− 2,066372	− 0,950896	− 0,5578713
c_{10}	0,632887	0,710309	0,287060	0,1367496
c_{11}	− 0,1210166	− 0,1357399	− 0,0493700	− 0,0188832
c_{12}	0,00974949	0,01107273	0,00376367	0,00122030
d_0	7,073958	6,737638	7,102084	7,399598

nach Gl.(10.10) sowie die Gaskonstante R des Gemisches und seine spezifische Mischungsentropie $\Delta^{\mathrm{M}}s$ angegeben. Die Werte gelten für trockene Luft mit der Zusammensetzung nach Tabelle 5.2, für Luftstickstoff nach Tabelle 7.1 und für zwei stöchiometrische Verbrennungsgase mit den in Tabelle 7.4 angegebenen Zusammensetzungen.

10.3.3 Tabellen der mittleren spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Entropie beim Standarddruck

Tabelle 10.9. Mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c}_{\mathrm{p}}^{0}$ idealer Gase in kJ/kg K als Funktion der Celsius-Temperatur, berechnet nach Gl.(10.5). Zusammensetzung der (trockenen) Luft nach Tabelle 5.2 und des Luftstickstoffs (N_2^*) nach Tabelle 7.1

t in °C	Luft	N_2^*	N_2	O_2	CO_2	H_2O	SO_2
– 75	1,0029	1,0303	1,0392	0,9119	0,7754	1,8536	0,5873
– 50	1,0031	1,0303	1,0392	0,9126	0,7895	1,8548	0,5941
– 25	1,0034	1,0304	1,0393	0,9135	0,8035	1,8567	0,6010
0	1,0037	1,0305	1,0394	0,9147	0,8173	1,8589	0,6079
25	1,0042	1,0306	1,0395	0,9163	0,8307	1,8615	0,6149
50	1,0048	1,0309	1,0397	0,9182	0,8437	1,8646	0,6219
75	1,0055	1,0312	1,0400	0,9204	0,8563	1,8682	0,6289
100	1,0064	1,0316	1,0404	0,9229	0,8684	1,8724	0,6359
125	1,0075	1,0321	1,0410	0,9257	0,8801	1,8770	0,6427
150	1,0087	1,0328	1,0416	0,9288	0,8914	1,8820	0,6495
175	1,0101	1,0336	1,0425	0,9320	0,9023	1,8874	0,6561
200	1,0116	1,0346	1,0435	0,9354	0,9128	1,8931	0,6626
225	1,0133	1,0357	1,0446	0,9389	0,9230	1,8991	0,6689
250	1,0152	1,0370	1,0459	0,9425	0,9328	1,9054	0,6751
275	1,0171	1,0385	1,0474	0,9462	0,9423	1,9119	0,6810
300	1,0192	1,0400	1,0490	0,9500	0,9515	1,9185	0,6867
350	1,0237	1,0436	1,0526	0,9574	0,9691	1,9323	0,6977
400	1,0285	1,0477	1,0567	0,9649	0,9856	1,9466	0,7078
450	1,0336	1,0522	1,0613	0,9721	1,0011	1,9615	0,7173
500	1,0389	1,0569	1,0661	0,9792	1,0157	1,9767	0,7261
550	1,0443	1,0619	1,0711	0,9860	1,0296	1,9923	0,7342
600	1,0498	1,0670	1,0763	0,9925	1,0427	2,0083	0,7418
650	1,0552	1,0722	1,0816	0,9987	1,0551	2,0245	0,7488
700	1,0606	1,0775	1,0870	1,0047	1,0668	2,0409	0,7554
750	1,0660	1,0827	1,0923	1,0104	1,0779	2,0576	0,7615
800	1,0712	1,0879	1,0976	1,0158	1,0885	2,0744	0,7672
900	1,0814	1,0981	1,1079	1,0258	1,1080	2,1082	0,7776
1000	1,0910	1,1079	1,1179	1,0350	1,1257	2,1421	0,7867
1100	1,1001	1,1172	1,1274	1,0434	1,1417	2,1757	0,7949
1200	1,1087	1,1261	1,1364	1,0511	1,1563	2,2089	0,8021

Tabelle 10.9. (Fortsetzung)

t in °C	Luft	N_2^*	N_2	O_2	CO_2	H_2O	SO_2
1300	1,1168	1,1344	1,1448	1,0583	1,1697	2,2414	0,8087
1400	1,1243	1,1422	1,1528	1,0650	1,1819	2,2731	0,8146
1500	1,1315	1,1495	1,1602	1,0714	1,1931	2,3039	0,8199
1600	1,1381	1,1564	1,1673	1,0774	1,2035	2,3337	0,8249
1700	1,1445	1,1629	1,1738	1,0832	1,2130	2,3624	0,8294
1800	1,1504	1,1690	1,1800	1,0887	1,2219	2,3901	0,8335
1900	1,1561	1,1747	1,1859	1,0940	1,2302	2,4168	0,8374
2000	1,1614	1,1801	1,1914	1,0991	1,2378	2,4425	0,8410
2100	1,1665	1,1852	1,1965	1,1041	1,2450	2,4672	0,8443
2200	1,1713	1,1901	1,2014	1,1090	1,2518	2,4910	0,8474

Tabelle 10.10. Mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c}_p^0$ in kJ/kg K als Funktion der Celsiustemperatur für die stöchiometrischen Verbrennungsgase der Brennstoffe Flammkohle, Gasöl (Heizöl EL, Dieselkraftstoff) und Erdgas (H-Gas, Nordsee) mit den Eigenschaften von Tabelle 7.4

	Stöchiom. Verbrennungsgas aus				Stöchiom. Verbrennungsgas aus		
t °C	Flamm-kohle	Gasöl Heizöl	Erdgas H	t °C	Flamm-kohle	Gasöl Heizöl	Erdgas H
−75	1,0005	1,0434	1,0864	550	1,0930	1,1284	1,1660
−50	1,0042	1,0463	1,0889	600	1,1006	1,1359	1,1736
−25	1,0078	1,0494	1,0914	650	1,1081	1,1435	1,1813
0	1,0115	1,0524	1,0939	700	1,1155	1,1509	1,1889
25	1,0151	1,0554	1,0964	750	1,1227	1,1582	1,1964
50	1,0187	1,0584	1,0990	800	1,1298	1,1654	1,2038
75	1,0222	1,0615	1,1017	900	1,1433	1,1793	1,2182
100	1,0258	1,0646	1,1044	1000	1,1562	1,1926	1,2321
125	1,0293	1,0677	1,1072	1100	1,1682	1,2052	1,2454
150	1,0329	1,0708	1,1100	1200	1,1796	1,2171	1,2580
175	1,0364	1,0741	1,1130	1300	1,1902	1,2284	1,2699
200	1,0400	1,0773	1,1160	1400	1,2001	1,2389	1,2812
225	1,0437	1,0807	1,1192	1500	1,2095	1,2489	1,2919
250	1,0473	1,0841	1,1224	1600	1,2182	1,2583	1,3021
275	1,0510	1,0875	1,1257	1700	1,2264	1,2672	1,3117
300	1,0548	1,0911	1,1291	1800	1,2341	1,2755	1,3207
350	1,0623	1,0983	1,1361	1900	1,2414	1,2834	1,3293
400	1,0700	1,1057	1,1433	2000	1,2483	1,2909	1,3375
450	1,0777	1,1132	1,1508	2100	1,2547	1,2979	1,3452
500	1,0854	1,1208	1,1583	2200	1,2608	1,3046	1,3526

Tabelle 10.11. Spezifische konventionelle Entropie $s^0(t)$ in kJ/kg K beim Standarddruck $p_0 = 100\,\text{kPa}$ als Funktion der Celsiustemperatur, berechnet nach Gl.(10.6) für trockene Luft mit der Zusammensetzung nach Tabelle 5.2 und das stöchiometrische Verbrennungsgas aus Erdgas (H-Gas, Nordsee) nach Tabelle 7.4. Die Mischungsentropie ist berücksichtigt

t °C	Luft	Erdgas H	t °C	Luft	Erdgas H	t °C	Luft	Erdgas H
– 50	6,5736	6,8572	300	7,5299	7,9107	900	8,3213	8,8076
– 40	6,6176	6,9047	310	7,5480	7,9309	920	8,3411	8,8304
– 30	6,6597	6,9504	320	7,5659	7,9509	940	8,3607	8,8529
– 20	6,7001	6,9943	330	7,5834	7,9706	960	8,3799	8,8751
– 10	6,7390	7,0365	340	7,6007	7,9900	980	8,3989	8,8970
0	6,7764	7,0773	350	7,6178	8,0092	1000	8,4177	8,9186
10	6,8125	7,1167	360	7,6346	8,0281	1020	8,4361	8,9400
20	6,8474	7,1547	370	7,6513	8,0468	1040	8,4544	8,9610
30	6,8811	7,1916	380	7,6677	8,0652	1060	8,4724	8,9819
40	6,9137	7,2273	390	7,6838	8,0834	1080	8,4902	9,0025
50	6,9453	7,2620	400	7,6998	8,1014	1100	8,5077	9,0228
60	6,9760	7,2957	420	7,7312	8,1366	1120	8,5251	9,0429
70	7,0058	7,3284	440	7,7618	8,1711	1140	8,5422	9,0627
80	7,0347	7,3603	460	7,7916	8,2048	1160	8,5591	9,0824
90	7,0629	7,3914	480	7,8209	8,2378	1180	8,5758	9,1018
100	7,0903	7,4216	500	7,8494	8,2700	1200	8,5923	9,1209
110	7,1171	7,4512	520	7,8774	8,3016	1250	8,6327	9,1680
120	7,1431	7,4800	540	7,9048	8,3326	1300	8,6720	9,2138
130	7,1686	7,5082	560	7,9316	8,3630	1350	8,7102	9,2583
140	7,1934	7,5357	580	7,9579	8,3928	1400	8,7473	9,3018
150	7,2177	7,5626	600	7,9837	8,4221	1450	8,7835	9,3442
160	7,2415	7,5890	620	8,0090	8,4508	1500	8,8188	9,3855
170	7,2647	7,6148	640	8,0338	8,4790	1550	8,8532	9,4258
180	7,2875	7,6401	660	8,0582	8,5067	1600	8,8867	9,4653
190	7,3098	7,6649	680	8,0822	8,5340	1650	8,9195	9,5038
200	7,3317	7,6893	700	8,1057	8,5608	1700	8,9515	9,5415
210	7,3531	7,7132	720	8,1289	8,5872	1750	8,9828	9,5783
220	7,3742	7,7366	740	8,1516	8,6132	1800	9,0134	9,6144
230	7,3948	7,7597	760	8,1740	8,6388	1850	9,0433	9,6497
240	7,4151	7,7823	780	8,1960	8,6640	1900	9,0726	9,6843
250	7,4351	7,8046	800	8,2177	8,6888	1950	9,1013	9,7182
260	7,4547	7,8265	820	8,2391	8,7132	2000	9,1295	9,7514
270	7,4739	7,8480	840	8,2601	8,7373	2050	9,1570	9,7840
280	7,4929	7,8692	860	8,2808	8,7611	2100	9,1840	9,8160
290	7,5116	7,8901	880	8,3012	8,7845	2150	9,2106	9,8474

10.3.4 Aus der Dampftafel für Wasser

Tabelle 10.12. Dampftafel für das Naßdampfgebiet von H_2O, berechnet mit der Fundamentalgleichung von A. Pruß und W. Wagner [4.49]; $t_k = 373{,}946\,°C$

t °C	p kPa	v' dm^3/kg	v'' m^3/kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	Δh_v kJ/kg	s' kJ/kg K	s'' kJ/kg K
0,01	0,6117	1,0002	205,99	0,00	2500,9	2500,9	0,0000	9,1555
5	0,8726	1,0001	147,01	21,02	2510,1	2489,1	0,0763	9,0249
10	1,2282	1,0003	106,30	42,02	2519,2	2477,2	0,1511	8,8999
15	1,7058	1,0009	77,875	62,98	2528,4	2465,4	0,2245	8,7804
20	2,3393	1,0018	57,757	83,92	2537,5	2453,6	0,2965	8,6661
25	3,1700	1,0030	43,337	104,84	2546,5	2441,7	0,3672	8,5568
30	4,2470	1,0044	32,878	125,74	2555,6	2429,8	0,4368	8,4521
35	5,6291	1,0060	25,205	146,64	2564,6	2417,9	0,5051	8,3518
40	7,3850	1,0079	19,515	167,54	2573,5	2406,0	0,5724	8,2557
45	9,5951	1,0099	15,252	188,44	2582,5	2394,0	0,6386	8,1634
50	12,352	1,0121	12,027	209,34	2591,3	2382,0	0,7038	8,0749
55	15,762	1,0146	9,564	230,26	2600,1	2369,9	0,7680	7,9899
60	19,947	1,0171	7,667	251,18	2608,9	2357,7	0,8313	7,9082
65	25,042	1,0199	6,194	272,12	2617,5	2345,4	0,8937	7,8297
70	31,201	1,0228	5,040	293,07	2626,1	2333,1	0,9551	7,7541
80	47,415	1,0291	3,4052	335,0	2643,0	2308,0	1,0756	7,6112
90	70,183	1,0360	2,3591	377,0	2659,6	2282,6	1,1929	7,4782
100	101,419	1,0435	1,6718	419,2	2675,6	2256,4	1,3072	7,3542
110	143,38	1,0516	1,2093	461,4	2691,1	2229,7	1,4188	7,2382
120	198,68	1,0603	0,8912	503,8	2706,0	2202,1	1,5279	7,1292
130	270,28	1,0697	0,6680	546,4	2720,1	2173,7	1,6347	7,0265
140	361,54	1,0798	0,5085	589,2	2733,5	2144,3	1,7392	6,9294
150	476,17	1,0905	0,3925	632,2	2746,0	2113,8	1,8418	6,8372
160	618,24	1,1020	0,3068	675,5	2757,5	2082,0	1,9426	6,7492
170	792,20	1,1143	0,2426	719,1	2767,9	2048,8	2,0417	6,6650
180	1002,8	1,1274	0,19384	763,1	2777,3	2014,2	2,1393	6,5841
190	1255,3	1,1415	0,15636	807,4	2785,3	1977,9	2,2355	6,5060
200	1554,9	1,1565	0,12721	852,3	2792,0	1939,8	2,3306	6,4302
210	1907,7	1,1727	0,10429	897,6	2797,3	1899,7	2,4246	6,3564
220	2319,6	1,1902	0,08609	943,6	2801,0	1857,4	2,5177	6,2841
230	2797,1	1,2090	0,07150	990,2	2802,9	1812,7	2,6101	6,2129
240	3347,0	1,2295	0,05970	1037,6	2803,0	1765,4	2,7020	6,1424
250	3976,2	1,2517	0,05008	1085,8	2801,0	1715,2	2,7936	6,0721
260	4692,3	1,2761	0,04217	1135,0	2796,6	1661,7	2,8850	6,0017
270	5503,1	1,3030	0,03562	1185,3	2789,7	1604,4	2,9765	5,9305
280	6416,7	1,3328	0,03015	1236,9	2779,9	1543,0	3,0685	5,8580
290	7441,9	1,3663	0,02555	1290,0	2766,7	1476,7	3,1612	5,7834
300	8588,0	1,4042	0,02166	1345,0	2749,7	1404,6	3,2552	5,7060

Tabelle 10.12. (Fortsetzung)

t °C	p kPa	v' dm^3/kg	v'' m^3/kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	Δh_v kJ/kg	s' kJ/kg K	s'' kJ/kg K
310	9865,2	1,4479	0,01833	1402,2	2728,0	1325,7	3,3510	5,6244
320	11284,4	1,4990	0,01547	1462,2	2700,6	1238,4	3,4495	5,5373
330	12858	1,561	0,012979	1525,9	2666,1	1140,2	3,5518	5,4422
340	14601	1,638	0,010781	1594,5	2621,9	1027,3	3,6602	5,3357
350	16530	1,740	0,008802	1670,9	2563,7	892,8	3,7784	5,2111
360	18666	1,895	0,006949	1761,7	2481,5	719,8	3,9167	5,0536
370	21044	2,215	0,004954	1890,7	2334,5	443,8	4,1112	4,8013
t_k	22064	3,106	0,003106	2084,3	2084,3	0,0	4,407	4,407

10.3.5 Heizwerte, Brennwerte und Brennstoff-Exergien

Tabelle 10.13. Molarer Heizwert H_{um}, molarer Brennwert H_{om}, reversible Reaktionsarbeit W_{tm}^{rev} und molare chemische Exergie E_B chemisch einheitlicher Brennstoffe in kJ/mol für $t = 25\,°C$, $p = 100\,kPa$. E_B wurde nach dem Umgebungsmodell von Abschnitt 5.5.6 berechnet

Brennstoff	H_{um}	H_{om}	$-W_{tm}^{rev}$	E_B	E_B/H_{om}	$E_B/(-W_{tm}^{rev})$
Feste und gasförmige Brennstoffe						
C	393,51	393,51	394,37	405,55	1,0306	1,0283
S	296,8	296,8	300,1	531,5	1,791	1,772
H_2	241,83	285,84	237,15	234,68	0,8210	0,9896
H_2S	518,0	562,0	503,8	732,8	1,304	1,455
COS	551,9	551,9	620,6	865,6	1,568	1,395
CO	282,98	282,98	257,21	270,88	0,9572	1,0535
CH_4	802,30	890,32	817,90	824,16	0,9257	1,0077
C_2H_6	1427,8	1559,8	1467,3	1482,3	0,9503	1,0102
C_3H_8	2044,0	2220,0	2108,3	2132,0	0,9604	1,0112
C_4H_{10}	2658,5	2878,5	2747,7	2780,1	0,9658	1,0118
C_2H_2	1255,6	1299,6	1235,1	1255,0	0,9657	1,0161
C_2H_4	1323,2	1411,2	1331,5	1348,9	0,9559	1,0131
Flüssige Brennstoffe						
C_5H_{12}	3245	3509	3386	3427	0,9766	1,0121
C_6H_{14}	3855	4163	4023	4073	0,9784	1,0124
C_7H_{16}	4465	4817	4659	4718	0,9794	1,0127
C_8H_{18}	5075	5471	5296	5363	0,9803	1,0127
C_6H_6	3135,6	3267,6	3202,7	3262,4	0,9984	1,0186
CH_3OH	637,7	725,7	701,7	710,4	0,9789	1,0124
C_2H_5OH	1235,5	1367,6	1326,6	1343,6	0,9825	1,0132

Tabelle 10.14. Zusammensetzung, Brennwert H_o und Heizwert H_u fester Brennstoffe[a]

Brennstoff	Zusammensetzung der wasser- und aschefreien Substanz in Massenanteilen[b]					Heizwert der wasser- und aschefreien Substanz[c]		Wasser- und Aschegehalt im Verwendungszustand		Mittlerer Heizwert im Verwendungszustand	
	C	H_2	O_2	N_2	S	H_o^* MJ/kg	H_u^* MJ/kg	γ_W	γ_A	H_o MJ/kg	H_u MJ/kg
Holz (lufttrocken)	0,50	0,06	0,44	< 0,01	0	20,2	18,8	0,12–0,25	0,002–0,008	16,9	15,3
Torf (lufttrocken)	0,56	0,06	0,34	0,04	< 0,01	23,2	22,0	0,25–0,50	0,01–0,04	13	10
Braunkohle (Rheinland)	0,688	0,050	0,247	0,010	0,005	26,8	25,6	0,52–0,62	0,02–0,22	9,9	8,1
Braunkohlenbrikett								0,12–0,18	0,04–0,10	20,6	19,3
Steinkohle (Ruhr)											
Gasflammkohle	0,831	0,054	0,090	0,017	0,009	34,4	33,2				
Fettkohle	0,887	0,049	0,041	0,016	0,007	36,1	35,1				
Eßkohle	0,909	0,044	0,025	0,016	0,006	36,4	35,4				
Magerkohle	0,912	0,041	0,024	0,016	0,008	36,2	35,3	0,00–0,05	0,02–0,10	30–34	28–32
Anthrazit	0,918	0,036	0,026	0,014	0,007	35,9	35,1				
Steinkohle (Saar)											
Flammkohle	0,824	0,053	0,098	0,011	0,014	33,5	32,4				
Fettkohle A	0,863	0,055	0,058	0,014	0,010	35,6	34,4				
Steinkohlenkoks	0,975	0,003	0,003	0,010	0,009	33,4	33,2	0,02–0,16	0,08–0,10	30	29

[a] Weitere Angaben in [10.13], [10.14] und [7.1].
[b] Umrechnung auf die Zusammensetzung im Verwendungszustand durch Multiplikation der Bestandteile mit $(1 - \gamma_W - \gamma_A)$.
[c] Umrechnung auf den Heizwert im Verwendungszustand: $H_o = H_o^*(1 - \gamma_W - \gamma_A)$ und $H_u = H_u^*(1 - \gamma_W - \gamma_A) - 2{,}5\,(\mathrm{MJ/kg})\,\gamma_W$.

Tabelle 10.15. Zusammensetzung, Brennwert H_o und Heizwert H_u flüssiger Brennstoffe[a]

Brennstoff	Dichte bei 15 °C kg/dm³	Zusammensetzung in Massenanteilen				Heizwert	
		γ_C	γ_{H_2}	$\gamma_{O_2} + \gamma_{N_2}$	γ_S	H_o MJ/kg	H_u MJ/kg
Benzin	0,726	0,855	0,1445	–	0,0005	46,5	43,5
Dieselkraftstoff	0,840	0,860	0,132	0,002	0,006	45,4	42,7
Motorenbenzol	0,875	0,918	0,082	–	< 0,0003	42,3	40,4
Heizöl EL	0,850	0,857	0,131	0,002	0,010	45,4	42,7
Heizöl M	0,920	0,853	0,116	0,006	0,025	43,3	40,8
Heizöl S	0,980	0,849	0,106	0,010	0,035	42,3	40,0
Steinkohlenteer-Heizöl	1,10	0,898	0,065	0,029	0,008	38,9	37,7

[a] Nach W. Gumz, [10.13], – Umfassende Übersichten über die Eigenschaften von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen findet man in Landolt-Börnstein [10.14] sowie bei F. Brandt [7.1].

Literatur

Auch das Zitieren ist eine Form der Dankbarkeit.
Thomas Mann (1875–1955)

Ausgewählte Lehrbücher der Thermodynamik

0.1 Bošnjaković, F.: Technische Thermodynamik, 1. Teil, 6. Aufl., 2. Teil, 5. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1972 und 1971
0.2 Bošnjaković, F.; Knoche, K.F.: Technische Thermodynamik, Teil 1. 8. Aufl. Darmstadt: D. Steinkopff 1998. Teil 2, 6. Aufl. Darmstadt: D. Steinkopff 1997
0.3 Elsner, N.; Dittmann, A.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik, Bd. 1: Energielehre und Stoffverhalten. 8. Aufl. Berlin: Akademie-Verlag 1993
0.4 Falk, G.; Ruppel, W.: Energie und Entropie. Eine Einführung in die Thermodynamik. Berlin: Springer 1976
0.5 Lucas, K.: Thermodynamik. 7. Aufl. Berlin: Springer 2008
0.6 Müller, I.: Grundzüge der Thermodynamik mit historischen Anmerkungen. 3. Aufl. Berlin: Springer 2001
0.7 Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F.: Thermodynamik, Bd.1: Einstoffsysteme. 16. Aufl. Berlin: Springer 2005
0.8 Stephan, K.; Mayinger, F.: Thermodynamik. Bd. 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. 14. Aufl. Berlin: Springer 1999
0.9 van Wylen, G.J.; Sonntag, R.E.; Borgnakke, K.: Fundamentals of classical thermodynamics. 4. ed. New York: Wiley & Sons 1994
0.10 Zemansky, M.W.; Dittmann, R.H.: Heat and thermodynamics. 7. ed. New York: McGraw-Hill 1996
0.11 Zemansky, M.W.; Abbott, M.M.; van Ness, H.C.: Basic engineering thermodynamics. 2nd ed. New York: McGraw-Hill 1975

Literatur zu Kapitel 1

1.1 Truesdell, C.: The tragicomical history of thermodynamics 1822–1854. New York: Springer 1980
1.2 Cardwell, D.S.L.: From Watt to Clausius. The rise of thermodynamics in the early industrial age. Ithaca, New York: Cornell University Press 1971
1.3 Plank, R.: Geschichte der Kälteerzeugung und Kälteanwendung. In: Plank, R. (Hrsg.): Handbuch der Kältetechnik, Bd. 1. Berlin: Springer 1954, S. 5–42

1.4 Gillispie, C.C. (Editor): Dictionary of scientific biography. Vol. I–XIX. New York: C. Scriber's Sons 1970 ... 1990
1.5 Carnot, S.: Réflexions sur la puissance motrice de feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris: Bachelier 1824. – Deutsche Übersetzung von W. Ostwald: Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen. Ostwalds Klassiker d. exakten Wissensch. Nr. 37. Leipzig: Engelmann 1892
1.6 Baehr, H.D.: Der Begriff der Wärme im historischen Wandel und im axiomatischen Aufbau der Thermodynamik. Brennst.-Wärme-Kraft 15 (1963) 1–7
1.7 Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. 1. Aufl. Leipzig 1897; 11. Aufl. Berlin: W. de Gruyter 1964
1.8 Bryan, H.G.: Thermodynamics, an introductory treatise dealing mainly with first principles and their direct applications. Leipzig: Teubner 1907
1.9 Carathéodory, C.: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Math. Ann. 67 (1909) 355–386
1.10 Tisza, L.: Generalized thermodynamics. Cambridge, Mass.: The M.I.T. Press 1966
1.11 Callen, H.B.: Thermodynamics. New York: J. Wiley 1985
1.12 Owen, D.R.: A first course in the mathematical foundations of thermodynamics. New York: Springer 1984
1.13 Giles, R.: Mathematical foundations of thermodynamics. Oxford: Pergamon Press 1964
1.14 Lieb, E.H., Yngvason J.: The physics and mathematics of the second law of thermodynamics
1.15 Clausius, R.: Über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine. Ann. Phys. Chem. 173 (1854) 441–476, 513–558
1.16 Zeuner, G.A.: Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Freiberg: Engelhardt 1860; 5. Aufl. unter dem Titel: Technische Thermodynamik. 2 Bde. Leipzig: Felix 1905
1.17 Keenan, J.H.: Thermodynamics. 1st ed. New York: Wiley 1941, 13. Neudruck 1957
1.18 Gibbs, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Connecticut Acad. 3 (1875/76) 108–248. Sowie in: The scientific papers of J.W. Gibbs. Vol. I, Thermodynamics, S. 96, New York: Dover Publ. 1961
1.19 Muschik, W.: Why so many „schools“ of thermodynamics? Forsch. Ingenieurwesen 71 (2007) S.149-161
1.20 Planck, M.: Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Sitz.-Ber. Preussische Akad. Wiss. 1926, Phys.-Math. Klasse. S. 453–463
1.21 Clausius, R.: Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. 93 (1854) 481–506
1.22 Traupel, W.: Thermische Turbomaschinen. Bd. 1, 4. Aufl. Berlin: Springer 2000
1.23 Bernhard, F. (Hrsg.): Technische Temperaturmessung. Physikalische und meßtechnische Grundlagen, Sensoren und Meßverfahren, Meßfehler und Kalibrierung. Berlin: Springer 2004
1.24 Michalski, L.: Temperature measurement. 2nd ed. Chichester: Wiley 2001
1.25 Blanke, W.: Temperatur. In F. Kohlrausch: Praktische Physik. Bd. 1, 24. Aufl. S. 305–362. Stuttgart: Teubner 1996

1.26 Thomson, W.: On an absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of the motive power of heat, and calculated from Regnault's observations. Philos. Magazine 33 (1848) 313–317
1.27 Joule, J.P.; Thomson, W.: On the thermal effects of fluids in motion, Part II. Philos. Transact. Royal Soc. London 144 (1854) 321–364
1.28 Guildner, L.A.; Edsinger, R.E.: Deviations of international practical temperatures from thermodynamic temperatures in the temperature range from 273.16 K to 730 K. J. Res. Nat. Bur. Stand. 80 A (1976) 703–758
1.29 Quinn, T.J.; Martin, J.E.: A radiometric determination of the Stefan–Boltzmann constant and thermodynamic temperatures between −40 °C and +100 °C. Philos. Transact. Royal Soc. London Ser. A 316 (1985) 85–189
1.30 Moldover, M.R.; Trusler, J.P.M.; Edwards, T.J.; Mehl, J.B.; Davies, R.S.: Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator. J. Res. Nat. Bur. Stand. 93 (1988) 85–144
1.31 Blanke, W.: Eine neue Temperaturskala – Die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90). PTB-Mitt. 99 (1989) 409–418
1.32 Preston-Thomas, H.: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). Metrologia 27 (1990) 3–10

Literatur zu Kapitel 2

2.1 Reines, F.; Cowan, C.L.: Neutrino physics. Physics today 10 (1957) 12–18
2.2 Joule, J.P.: On the changes of temperature produced by the rarefication and condensation of air. Phil. Magazine 26 (1845) 369–383
2.3 Baehr, H.D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung. 4. Aufl. Berlin: Springer 2004, insbes. S. 34–37
2.4 Baehr, H.D.; Schomäcker, H.; Schulz, S.: Die experimentelle Bestimmung der inneren Energie von Wasser in der Umgebung seines kritischen Zustands. Forsch. Ingenieurwes. 40 (1974) 15–24
2.5 Baehr, H.D.: Kalorimetrie und Thermodynamik. In F. Kohlrausch: Praktische Physik, Bd. I, 23. Aufl. S. 406–409, Stuttgart: Teubner 1985
2.6 Baehr, H.D.; Tillner-Roth, R.: Thermodynamische Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel, insbes. S. 108, 116 u. 122. Berlin: Springer 1995
2.7 Baehr, H.D.; Schwier, K.: Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft im Temperaturbereich zwischen −210 °C und +1250 °C bis zu Drücken von 4500 bar, insbes. S. 98. Berlin: Springer 1961
2.8 Dalton, J.P.: Researches on the Joule–Kelvin effect, especially at low temperatures. I. Calculations for hydrogen. Comm. Phys. Lab. Leiden, Nr. 109a (1909), Fußnote 2 auf S. 3

Literatur zu Kapitel 3

3.1 Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. 1. Aufl. Leipzig 1897, S. 80
3.2 Thomson, W.: On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam. Part I–III. Trans. Roy. Soc. Edinburgh 20 (1850/53) 261–268, 289–298, sowie Philos. Mag. 4 (1852) 8–21, 105–117, 168–176

3.3 Clausius, R.: Über verschiedene für die Anwendungen bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. Phys. Chem. 125 (1865) 353–400
3.4 Baehr, H.D.: Thermodynamik. 5. Aufl. S. 91–103, Berlin: Springer 1981
3.5 Gibbs, J.W.: Graphical methods in the thermodynamics of fluids. Trans. Connecticut Acad. 2 (1873) 309–342. Sowie: The scientific papers of J.W. Gibbs, Vol. I, Thermodynamics, S. 3. New York: Dover Publ. 1961
3.6 Baehr, H.D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung, 4. Aufl. Berlin: Springer 2004
3.7 Rankine, W.J.: On the economy of heat in expansive machines. Trans. Roy. Soc. Edinburgh 20 (1850/53) 205–210
3.8 Planck, M.: Über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase. Sitzungsber. Preussische Akad. Wissensch. Berlin 1908, S. 633–647
3.9 In der vierten Fußnote von [3.5]: „ ... or more generally any finite equation between u, s and v for a definite quantity of any fluid, may be considered as the fundamental thermodynamic equation of that fluid.“ – Sowie allgemeiner in J.W. Gibbs: On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Connecticut Acad. 3 (1876) 108–248 sowie: The scientific papers of J.W. Gibbs, Vol. I, Thermodynamics, S. 85–92. New York: Dover Publ. 1961
3.10 Hutter, K.: Thermo- und Fluiddynamik. Berlin: Springer 1995
3.11 De Groot, S.R.: Thermodynamik irreversibler Prozesse. B.I. Hochschultaschenbücher 18/18a. Mannheim: Bibliogr. Inst. 1960
3.12 De Groot, S.R.; Mazur, P.: Non-equilibrium thermodynamics. Amsterdam: North-Holland 1962
3.13 Haase, R.: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Steinkopff 1963, sowie: Thermodynamics of irreversible processes. New York: Dover Publ. 1969
3.14 Blanke, W.: Die thermodynamische Temperatur. In F. Kohlrausch: Praktische Physik, 24. Aufl. Bd. 1, S. 305–308. Stuttgart: B.G. Teubner 1996
3.15 Henning, F.: Temperaturmessung. 3. Aufl. Hrsg. H. Moser, S. 123–266. Berlin: Springer 1977
3.16 Jung, H.J.: Strahlungsthermometrie. In F. Kohlrausch: Praktische Physik, 24. Aufl. Bd. 1, S. 330–349. Stuttgart: B.G. Teubner 1996
3.17 Baehr, H.D.: Thermodynamische Fundamentalgleichungen und charakteristische Funktionen. Forschung Ingenieurwes. 64 (1998) 35–43
3.18 Callen, H.B.: Thermodynamics. 2nd ed. S. 137–145. New York: Wiley & Sons 1985
3.19 Helmholtz, H.: Die Thermodynamik chemischer Vorgänge. Sitzungsber. Preussische Akad. Wissensch. Berlin 1882, S. 22–39
3.20 Massieu, F.: Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides. C.R. Acad. Sci. Paris 69 (1869) 858–862, 1057–1061
3.21 Maxwell, J.C.: Theory of heat. 1st ed. London: Longmans, Green and Co. 1871; 10th ed. with corrections and additions by Lord Rayleigh, London: 1891
3.22 Falk, G.: Theoretische Physik, Bd. II: Allgemeine Dynamik. Thermodynamik. Berlin: Springer 1968
3.23 Guildner, L.A.: Johnson, D.P.; Jones, F.E.: Vapor pressure of water at its triple point. J. Res. Natl. Bur. Standards 80A (1975) 505–521

3.24 Wagner, W.; Saul, A.; Pruß, A.: International equations for the pressure along the melting and along the sublimation curve of ordinary water substance. J. Phys. Chem. Ref. Data 23 (1994) 515–527
3.25 Fratzscher, W.; Brodjanskij, V.M.; Michalek, K.: Exergie. Theorie und Anwendung. Leipzig: Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie 1986
3.26 Szargut, J.; Morris, D.R.; Steward, F.R.: Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes. New York: Hemisphere Publ. Corp. 1988
3.27 Kotas, T.J.: The exergy method of thermal plant analysis. Malabar, Fl.: Krieger Publ. Comp. 1995
3.28 Rant, Z.: Exergie, ein neues Wort für technische Arbeitsfähigkeit. Forsch. Ingenieurwes. 22 (1956) 36–37
3.29 Rant, Z.: Die Thermodynamik von Heizprozessen (slowenisch). Strojniski vestnik 8 (1962) 1–2. Sowie: Die Heiztechnik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Gas Wärme 12 (1963) 297–304
3.30 Ahrendts, J.: Die Exergie chemisch reaktionsfähiger Systeme. VDI-Forschungsheft 579. Düsseldorf: VDI-Verlag 1977. Sowie: Reference states. Energy 5 (1980) 667–677
3.31 Diederichsen, Ch.: Referenzumgebungen zur Berechnung der chemischen Exergie. Fortschritt-Ber. VDI. Reihe 19, Nr. 50. Düsseldorf: VDI-Verlag 1991
3.32 Rant, Z.: Bewertung und praktische Verrechnung von Energien. Allg. Wärmetechnik 8 (1957) 25–32
3.33 Szargut, J.: Grenzen für die Anwendungsmöglichkeiten des Exergiebegriffs. Brennst.-Wärme-Kraft 19 (1967) 309–313
3.34 Kiefer, P.J.; Stuart, M.C.: Principles of engineering thermodynamics. New York: J. Wiley & Sons 1930
3.35 Grassmann, P.: Die Exergie und das Flußbild der technisch nutzbaren Leistung. Allg. Wärmetechnik 9 (1959) 79–86
3.36 Rant, Z.: Thermodynamische Bewertung der Verluste bei technischen Energieumwandlungen. Brennst.-Wärme-Kraft 16 (1964) 453–457
3.37 Baehr, H.D.: Zur Definition exergetischer Wirkungsgrade. Brennst.-Wärme-Kraft 20 (1968) 197–200
3.38 Baehr, H.D.: Probleme mit der Exergie? Zur Definition von Wirkungsgraden unter Berücksichtigung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Brennst.-Wärme-Kraft 40 (1988) 450–457

Literatur zu Kapitel 4

4.1 Lucas, K.: Angewandte Statistische Thermodynamik. Berlin: Springer 1986
4.2 VDI-Wärmeatlas, 10. Aufl. Tabelle Dca. Berlin: Springer 2006
4.3 Clapeyron, E.: Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, J. École polytechnique 14 (1834) 153–190. Deutsche Übersetzung in: Poggend. Ann. Phys. Chem. 59 (1843) 446–451, 566–586
4.4 Clausius, R.: Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, die sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. Poggend. Ann. Phys. Chem. 79 (1850) 368–397, 500–524
4.5 Kamerlingh Onnes, H.: Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series. Comm. phys. Lab. Leiden, Nr. 71, (1901). Sowie: Über die Reihenentwicklung für die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten. Comm. phys. Lab. Leiden, Nr. 74 (1901)

4.6 Mason, E.A.; Spurling, T.H.: The virial equation of state. Oxford: Pergamon Press 1969
4.7 Münster, A.: Statistical Thermodynamics. Vol. I, insbes. S. 537–569. Berlin: Springer 1969
4.8 Dymond, J.H.; Smith, E.B.: The virial coefficients of pure gases and mixtures – a critical compilation. Oxford: Pergamon Press 1980
4.9 Benedict, M.; Webb, G.B.; Rubin, L.C.: An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. J. Chem. Phys. 8 (1940) 334–345
4.10 Wagner, W.: Eine mathematisch-statistische Methode zum Aufstellen thermodynamischer Gleichungen – gezeigt am Beispiel der Dampfdruckkurve reiner fluider Stoffe. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 39. Düsseldorf: VDI-Verlag 1974. Sowie: U. Setzmann u. W. Wagner: A new method for optimizing the structure of correlation equations. Int. J. Thermophys. 10 (1989) 1103–1126
4.11 Maxwell, J.C.: On the dynamical evidence of the molecular constitution of bodies. J. Chem. Soc. 13 (1875) 493–505. Sowie: Nature 11 (1875) 357–359
4.12 Bender, E.: Equations of state exactly representing the phase behavior of pure substances. In: Proc. fifth Sympos. Thermophys. Properties, S. 227–235. New York: Amer. Soc. Mech. Eng. 1970. Sowie: Zur Aufstellung von Zustandsgleichungen, aus denen sich die Sättigungsgrößen exakt berechnen lassen, gezeigt am Beispiel des Methans. Kältetechnik – Klimatisierung 23 (1971) 258–264
4.13 Wagner, W.: A method to establish equations of state representing all saturated state variables – applied to nitrogen. Cryogenics 12 (1972) 214–221. Sowie: Eine thermische Zustandsgleichung zur Berechnung der Phasengleichgewichte flüssig-gasförmig für Stickstoff. Dissertation TU Braunschweig 1970
4.14 Ahrendts, J.; Baehr, H.D.: Die direkte Verwendung von Meßwerten beliebiger thermodynamischer Zustandsgrößen zur Bestimmung kanonischer Zustandsgleichungen. Forsch. Ing.-Wes. 45 (1979) 1–11
4.15 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl. Bd. IV, Tab. 2112. Berlin: Springer 1971
4.16 van der Waals, J.D.: On the continuity of the gaseous and liquid states. Edited by J.S. Rowlinson. Amsterdam: Elsevier Science Publ. 1988
4.17 Pitzer, K.S.: The volumetric and thermodynamic properties of fluids I. J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2427–2433. Sowie: Pitzer, K.S.; Lippmann, D.Z.; Curl, R.F.; Huggins, C.M.; Peterson, D.E.: The volumetric and thermodynamic properties of fluids II. J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2433–2440
4.18 Baehr, H.D.: Der kritische Zustand und seine Darstellung durch die Zustandsgleichung. Abh. Akad. Wissensch. Literatur Mainz, Mathem.-Naturwiss. Klasse 1953, S. 235–333
4.19 Redlich, O.; Kwong, J.S.N.: On the thermodynamics of solutions V. Chem. Rev. 44 (1949) 233–244
4.20 Peng, D.-Y.; Robinson, D.B.: A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59–64
4.21 Schmidt, G.; Wenzel, H.: A modified van der Waals type equation of state. Chem. Engng. Sci. 35 (1980) 1503–1512
4.22 Iwai, Y.; Margerum, M.R.; Lu, B.C.-Y.: A new three-parameter cubic equation of state for polar fluids and fluid mixtures. Fluid Phase Equilibria 42 (1988) 21–41

4.23 Guo, T.-M.; Du, L.: A three-parameter cubic equation of state for reservoir fluids. Fluid Phase Equilibria 52 (1989) 47–57
4.24 Adachi, Y.; Lu, B.C.-Y.; Sugie, H.: A four parameter equation of state. Fluid Phase Equilibria 11 (1983) 29–48
4.25 Schreiner, K.: Beschreibung des thermischen Verhaltens reiner Fluide mit druckexpliziten kubischen Zustandsgleichungen. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 125. Düsseldorf: VDI-Verlag 1986
4.26 Trebble, M.A.; Bishnoi, P.R.: Development of a new four-parameter cubic equation of state. Fluid Phase Equilibria 35 (1987) 1–18
4.27 Soave, G.: Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197–1203
4.28 Köbe, A.: Neue kubische Zustandsgleichungen für reine Fluide. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 462. Düsseldorf: VDI-Verlag 1997
4.29 Mathias, P.M.: A versatile phase equilibrium equation of state. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22 (1983) 385–391
4.30 Setzmann, U.; Wagner, W.: A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data 20 (1991) 1061–1155
4.31 Antoine, Ch.: Thermodynamique – Tensions des vapeurs: Nouvelle relation entre les tensions et les tempèratures. C.R. Acad. Sci. Paris 107 (1888) 681–684
4.32 Boublik, T.; Fried, V.; Hála, E.: The vapor pressure of pure substances. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier 1984
4.33 Wagner, W.: New vapour pressure measurements of Argon and Nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. Cryogenics 13 (1973) 470–482
4.34 Tillner-Roth, R.; Baehr, H.D.: An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K and pressures up to 70 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data 23 (1994) 657–729
4.35 Wagner, W.; Pruß, A.: International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the international temperature scale of 1990. J. Phys. Chem. Ref. Data 22 (1993) 783–787
4.36 Mc Garry, J.: Correlation and prediction of the vapor pressure of pure liquids over large pressure ranges. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 22 (1983) 313–322
4.37 Baehr, H.D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung. 4. Aufl. insbes. S. 310, Berlin: Springer 2004
4.38 DIN 1343: Referenzzustand. Normzustand. Normvolumen. Ausg. Jan. 1990. Berlin: Beuth-Verlag
4.39 Avogadro, A.: Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. J. de physique 73 (1811) 58–76
4.40 Chase, M.W.; Davies, J.R.; Downey, J.R.; Frurip, D.J.; McDonald, R.A.; Syverud, A.N.: JANAF thermochemical tables. 3rd ed. J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (1985) Suppl. 1
4.41 Cox, J.D.; Wagman, D.D.; Medvedev, V.A. (Eds.): CODATA Key values for thermodynamics. New York: Hemisphere Publ. Corp. 1989

4.42 Knacke, O.; Kubaschewski, O.; Hesselmann, K.: Thermochemical properties of inorganic substances. 2nd ed. Berlin: Springer und Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1991
4.43 Gurvich, L.V.; Veyts, I.V.; Alcock, C.B.: Thermodynamic properties of individual substances, 4th Ed. Vol. 1 and 2, Washington: Hemisphere Publ. 1989 and 1991
4.44 Poisson, S.-D.: Sur la chaleur des gaz et des vapeurs. Ann. chimie phys. (2) 23 (1823) 337–352
4.45 Wagner, W.; Kruse, A.: Properties of water and steam – Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf. Der Industrie-Standard IAPWS-IF 97 für die thermodynamischen Zustandsgrößen und ergänzende Gleichungen für andere Eigenschaften. Tafeln auf der Grundlage dieser Gleichungen. Berlin: Springer 1998. – Wagner, W.; Span, R.; Bonsen, C.: Wasser und Wasserdampf. Interaktive Software zur Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen auf der Basis des Industriestandards IAPWS-IF-97. Berlin: Springer 1999
4.46 Pollak, R.: Eine neue Fundamentalgleichung zur konsistenten Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften von Wasser. Brennst.-Wärme-Kraft 27 (1975) 210–215. Sowie: Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser. Dissertation Ruhr-Univ. Bochum 1974
4.47 Tillner-Roth, R.: Fundamental equations of state. Aachen: Shaker Verlag 1998 und Habilitationsschrift Univ. Hannover 1998
4.48 Span, R.: Multiparameter equations of state. An accurate source of thermodynamic property data. Berlin: Springer 2000
4.49 Pruß, A.; Wagner, W.: Eine neue Fundamentalgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Wasser für Temperaturen von der Schmelzlinie bis zu 1273 K bei Drücken bis zu 1000 MPa. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 320. Düsseldorf: VDI-Verlag 1995. Sowie: The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J. Phys. Chem. Ref. Data 31 (2002) 387–535
4.50 Wagner, W.; Rukes, B.: IAPWS-IF 97: Die neue Industrie-Formulation. Brennst.- Wärme-Kraft 50 (1998) 42–47. Sowie ausführlich: Wagner, W.; Cooper, J.R.; u.a.: The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam. J. Engg. Gas Turb. Power – Transact. ASME 122 (2000) 150–182
4.51 Baehr, H.D.: Thermodynamische Fundamentalgleichungen und charakteristische Funktionen. Forschung Ingenieurwes. 64 (1998) 35–43
4.52 Kabelac, S.: Die Schallgeschwindigkeit als thermodynamische Zustandsgröße. Forsch. Ingenieurwes. 64 (1998) 47–54
4.53 Baehr, H.D.; Tillner-Roth, R.: Thermodynamische Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel. Zustandsgleichungen und Tafeln für Ammoniak, R 22, R 134a, R 152a and R 123. Berlin. Springer 1995
4.54 Haar, L.; Gallagher, J.S.; Kell, G.S.: NBS/NRC Wasserdampftafeln. Berlin: Springer 1988
4.55 Mollier, R.: Neue Diagramme zur technischen Wärmelehre. VDI – Z. 48 (1904) 271–274
4.56 Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series, Group IV: Physical Chemistry, Vol. 21A: Virial coefficients of pure gases. Berlin: Springer 2002

4.57 Bücker, D.; Span, R.; Wagner, W.: Thermodynamic properties models for moist air and combustion gases. J. Engg. Gas Turb. Power, Transact. ASME 125 (2003) 374–384. Siehe auch: VDI-Richtlinie 4670, Bl.1, Febr. 2003: Thermodynamische Stoffwerte von feuchter Luft und Verbrennungsgasen

Literatur zu Kapitel 5

5.1 Krumbeck, M.: Experimentelle Bestimmung sowie Überprüfung und Entwicklung geeigneter Modellansätze von Exzeßenthalpien binärer polarer Gemische. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 199, Düsseldorf: VDI-Verlag 1990
5.2 Sievers, U.; Schulz, S.: Mischungsenthalpien. In: F. Kohlrausch: Praktische Physik, Bd. 1, 23. Aufl. S. 422–424. Stuttgart: B.G. Teubner 1985
5.3 Lewis, G.N.: Outlines of a new system of thermodynamic chemistry. Proc. Amer. Acad. Arts Sciences 43 (1907) 259–293. Deutsche Übersetzung: Umriß eines neuen Systems der chemischen Thermodynamik. Z. Phys. Chemie 61 (1907) 129–165
5.4 Stephan, K.; Mayinger, F.: Thermodynamik, Bd. 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. S. 113–114, 13. Aufl. Berlin: Springer 1992
5.5 Harms-Watzenberg, F.: Messung und Korrelation der thermodynamischen Eigenschaften von Wasser-Ammoniak-Gemischen. Fortschr.-Ber. VDI. Reihe 3, Nr. 380, Düsseldorf: VDI-Verlag 1995
5.6 Gibbs, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Connecticut Acad. 3 (1875/76) 108–248 u. 343–524. Sowie: The scientific papers of J. Willard Gibbs, Vol. I: Thermodynamics, 55–349. New York: Dover Publ. 1961
5.7 Rautenbach, R.; Albrecht, R.: Membrantrennverfahren: Ultrafiltration und Umkehrosmose. Frankfurt/M.: Salle 1981
5.8 Staude, E.: Membranen und Membranprozesse. Weinheim: VCH Verlagsges. 1992
5.9 Spiegler, K.S.: Salt-water purification. 2nd ed. New York: Plenum Press 1977
5.10 Dresner, L.; Johnson, J.S.: Hyperfiltration (reverse osmosis). In: Spiegler, K.S.; Laird, A.D.K. (eds.): Principles of desalination. 2nd ed. New York: Academic Press 1980
5.11 Siehe [5.4], S. 68–75
5.12 Francis, W.: Liquid–liquid equilibrium. New York: J. Wiley & Sons 1963
5.13 Sørensen, J.M.; Arlt, W.: Liquid–liquid equilibrium data collection. DECHEMA Chemistry data series, Vol. V, 3. Bd. Frankfurt/M.: DECHEMA 1979, 1980
5.14 Lüdecke, C.; Lüdecke, D.: Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen der Verfahrenstechnik. Berlin: Springer 2000
5.15 Raoult, F.-M.: Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. C. R. Acad. Sci. Paris 103 (1886) 1125–1127. Sowie: Loi générale des tensions de vapeurs des dissolvents. C. R. Acad. Sci. Paris 104 (1887) 1430–1433
5.16 Humphrey, J.L.; van Winkle, M.: Vapor-liquid equilibria at 60 °C for n-hexane – alkyl amines and 1-hexene – alkyl amines. J. Chem. Eng. Data 12 (1967) 526–530
5.17 Smith, J.M.; van Ness, H.C.: Introduction to chemical engineering thermodynamics. 5. ed., S. 304–316. New York: McGraw-Hill 1996

5.18 Wagner, W.; Pruss, A.: International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990. J. Phys. Chem. Ref. Data 22 (1993) 783–787
5.19 DIN 1310: Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle). Ausg. Feb. 1984. Berlin: Beuth-Verlag
5.20 Scheibe, W.: Feuchtemessung. In F. Kohlrausch: Praktische Physik, Bd. 1, 23. Aufl. S. 397–401. Stuttgart: B.G. Teubner 1985
5.21 Berliner, P.: Kühltürme. Berlin: Springer 1975
5.22 Mollier, R.: Ein neues Diagramm für Dampf-Luft-Gemische, VDI Z. 67 (1923) 869–872. Sowie: Das i,x-Diagramm für Dampfluftgemische. VDI Z. 73 (1929) 1009–1013
5.23 Carrier, W.H.: Rational psychrometric formulae. Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 1911, S. 1005–1053
5.24 Lewis, G.N.: Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge. Z. Phys. Chemie 38 (1901) 205–226. Sowie: The law of physico-chemical change. Proc. Amer. Acad. 37 (1901) 49
5.25 Lewis, G.N.; Randall, M.: Thermodynamics and the free energy of chemical substances. New York: McGraw Hill 1923. Deutsche Übersetzung durch O. Redlich: Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. Wien: J. Springer 1927. – Von K.S. Pitzer u. L. Brewer bearbeitete Neuauflage New York: McGraw Hill 1961
5.26 Mason, E.A.; Spurling, T.H.: The virial equation of state. Oxford: Pergamon Press 1969
5.27 Tillner-Roth, R.; Li, J.; Yokozeki, A.; Sato, H.; Watanabe, K.: Thermodynamic properties of pure and blended hydrofluorocarbon (HFC) refrigerants. Tokio: Japan Soc. Refrig. Air Cond. Eng. 1998
5.28 Tillner-Roth, R.; Friend, D.G.: A Helmholtz free energy formulation of the thermodynamic properties of the mixture (water + ammonia). J. Phys. Chem. Ref. Data 27 (1998) 63–96
5.29 Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; Grenzheuser, P. u.a.: DECHEMA Chemistry Data Series Vol. 1: Vapor-liquid equilibrium data collection. Mehrere Teilbände Frankfurt: Dechema 1977–1984
5.30 Knapp, H.; Döring, L.; Oellrich, L.R.; Plöcker, U.J.; Prausnitz, J.M. u.a.: Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances. DECHEMA Chemistry Data Series Vol. 6. Frankfurt: Dechema 1979–1980
5.31 Redlich, O.; Kister, A.T.: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345–348
5.32 Porter, A.W.: On the vapour-pressure of mixtures. Trans. Faraday Soc. 16 (1920) 336–345
5.33 Margules, M.: Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Klasse, 104 Abt. IIa (1895) 1243–1278
5.34 Gmehling, J.: Phasengleichgewichtsmodelle zur Synthese und Auslegung von Trennprozessen. Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994) 792–808
5.35 Gmehling, J.; Tiegs, D.; Medina, A. u.a.: DECHEMA Chemistry Data Series Vol. 9: Activity coefficients at infinite dilution. Frankfurt: Dechema 1986
5.36 Wilson, G.M.: Vapor-liquid equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing. J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 127–130

5.37 Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M.: Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE J. 21 (1975) 116–128
5.38 Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M.: Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE J. 21 (1975) 1086–1099
5.39 Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.: Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group contribution method. Amsterdam: Elsevier 1977
5.40 Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomes de Azevedo, G.: Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 2nd ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc. 1986
5.41 Siehe [5.4], S. 154–169
5.42 Bender, E.; Steiner, D.: Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte. S. Dfa 1–Dfa 35, in: VDI-Wärmeatlas, 9. Aufl. Berlin: Springer 2002
5.43 Sprow, F.B.; Prausnitz, J.M.: Vapor-liquid equilibria for five cryogenic mixtures. AIChE J. 12 (1966) 780–784
5.44 Henry, W.: Experiments on the quantity of gases absorbed by water at different temperatures under different pressures. Phil. Trans. Roy. Soc. London 93 (1803) 29–42 u. 274–276. Sowie: Versuche über die Gasmengen, welche das Wasser nach Verschiedenheit der Temperatur und nach Verschiedenheit des Drucks absorbiert. Ann. Phys. 20 (1805) 147–167
5.45 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl. IV. Band: Technik, Teilband 4c: Gleichgewicht der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Berlin: Springer 1976
5.46 siehe [5.4], S. 182–187
5.47 Tokunaga, J.: Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions. J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 41–46
5.48 Brinkley, S.R.: Note on the conditions of equilibrium for systems of many constituents. J. Chem. Phys. 14 (1946) 563–564 u. 686
5.49 Smith, W.R.; Missen, R.W.: Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and algorithmus. New York: J. Wiley & Sons 1982
5.50 Klinge, H.: Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie. In F. Kohlrausch: Praktische Physik, 23. Aufl. Bd. 1, S. 425–429. Stuttgart: B.G. Teubner 1985
5.51 Wagman, D.D.; Evans, W.H.; Parker, V.B.; Schumm, R.H.; Halow, I.; Bailey, S.M.; Churney, K.L.; Nuttal, R.L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982), Suppl. 2
5.52 Nernst, W.: Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Nachr. Kgl. Ges. Wissensch. Göttingen. Math.-phys. Klasse (1906) 1–40. Vgl. auch: W. Nernst: Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle: W. Knapp 1918
5.53 Simon, F.: Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz. Erg. d. exakten Naturwiss. 9 (1930) 222–274
5.54 Simon, F.: The third law of thermodynamics. An historical survey. Yearbook of the Physical Society London 1956, S. 1–22
5.55 Beatttie, J.A.; Oppenheim, I.: Principles of thermodynamics. Insbes. S. 232–274. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp. 1979
5.56 Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. 3. Aufl. S. 269. Leipzig: Veith & Co. 1911; vgl. auch 11. Aufl. S. 281. Berlin: W. de Gruyter 1964
5.57 Debeye, P.: Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Ann. Physik 39 (1912) 789–839

5.58 Nernst, W.: Thermodynamik und spezifische Wärme. Sitzungsber. Preussische Akad. Wiss. Berlin 1912, S. 134–140
5.59 Chandler, D.; Oppenheim, I.: Some comments on the third law of thermodynamics. J. Chem. Education 43 (1966) 525–527
5.60 de Donder, Th.: L'Affinitè. Paris 1920; Neuauflage, bearbeitet von P. van Rysselberghe, Paris: Gauthier-Villars 1936
5.61 Garvin, D.; Parker, V.B.; White, H.J. (Eds.): CODATA thermodynamic tables. Selection for some compounds of calcium and related mixtures. Washington: Hemisphere Publ. Corp. 1987
5.62 van Zeggeren, F.; Storey, S.H.: The computation of chemical equilibria. Cambridge: University Press 1970
5.63 Brinkley, S.R.: Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents. J. Chem. Phys. 15 (1947) 107–110
5.64 Krieger, F.J.; White, W.B.: A simplified method for computing the equilibrium composition of gaseous systems. J. Chem. Phys. 16 (1948) 358–360
5.65 Neumann, K.K.: Berechnung simultaner Gleichgewichte mit einer Iterationsmethode in Matrix-Schreibweise. Brennstoff-Chemie 47 (1966) 146–149
5.66 Boudouard, O.: Recherches sur les équilibres chimiques. Ann. chim. phys. 24 (1901) 1–85
5.67 Franck, H.-G.; Knop, A.: Kohleveredlung. Chemie und Technologie. Berlin: Springer 1979
5.68 Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series, Group IV, Vol. 21B: Virial coefficients of mixtures. Berlin: Springer 2003

Literatur zu Kapitel 6

6.1 Dzung, L.S.: Konsistente Mittelwerte in der Theorie der Turbomaschinen für kompressible Medien. Brown Boveri Mitt. 58 (1971) 485–492
6.2 Traupel, W.: Thermische Turbomaschinen. Bd. 1. 4. Aufl. Berlin: Springer 2000, S. 178–185
6.3 Fister, W.: Fluidenergiemaschinen. Bd. 1. Berlin: Springer 1984, S. 346–356
6.4 Dibelius, G.; Stoff, H.: Strömungsmaschinen. Gemeinsame Grundlagen. In: Beitz, W.; Grote, H.-H. (Hrsg.): Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau. 20. Aufl. Berlin: 2000, S. R4
6.5 Fister, W.: Fluidenergiemaschinen. Bd. 1. Berlin: Springer 1984, S. 61
6.6 Stodola, A.: Dampf- und Gasturbinen. 5. Aufl. Berlin: Springer 1922 und Reprint Düsseldorf: VDI-Verlag 1986, S. 41
6.7 Zeuner, G.: Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. 2. Aufl. Freiberg: Engelhardt 1866
6.8 Oswatitsch, K.: Grundlagen der Gasdynamik. Wien: Springer 1976
6.9 Rist, D.: Dynamik realer Gase. Berlin: Springer 1996
6.10 Zierep, J.: Theoretische Gasdynamik. 4. Aufl. Karlsruhe: Braun 1991
6.11 Stephan, K.; Mayinger, F.: Technische Thermodynamik. Bd. 1, 12. Aufl. Berlin: Springer 1986, S. 346–354
6.12 Traupel, W.: Thermische Turbomaschinen. Bd. 1, 4. Aufl. Berlin: Springer 2000, S. 185–188

6.13 Küttner, K.-H.: Kolbenverdichter, Berlin: Springer 1992
6.14 Hausen, H.: Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom. 2. Aufl. Berlin: Springer 1976
6.15 Baehr, H.D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung. 4. Aufl. Berlin: Springer 2004, S. 45–72
6.16 Roetzel, W.; Spang, B.: Berechnung von Wärmeübertragern. In: VDI-Wärmeatlas, 9. Aufl. Berlin: Springer 2002, S. Ca1–Cc4
6.17 Grassmann, P.; Widmer, F.; Sinn, H.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, 3. Aufl. Berlin: W. de Gruyter 1997
6.18 Sattler, K.: Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate. 2. Aufl. Weinheim: VCH Verlagsges. 1995
6.19 Ruthven, D.M. (ed.): Encyclopedia of Separation Technology, Vol. 1 and 2. New York: J. Wiley & Sons 1997
6.20 Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.: Thermische Verfahrenstechnik. Leipzig: Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie 1993
6.21 Krischer, O.; Kast, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. 3. Aufl. Berlin: Springer 1978, Nachdruck 1997
6.22 Kröll, K.: Trockner und Trocknungsverfahren. 2. Aufl. Berlin: Springer 1978, Nachdruck 1997
6.23 Kneule, F.: Das Trocknen. 3. Aufl. Aarau: Sauerländer 1975
6.24 Siehe [6.15], S. 97–101
6.25 Bošnjaković, F.: Technische Thermodynamik, II. Teil. 3. Aufl. S. 20–24. Dresden: Th. Steinkopff 1960
6.26 Rant, Z.: Verdampfen in Theorie und Praxis. 2. Aufl. Aarau: Sauerländer 1977 u. Dresden: Th. Steinkopff 1977
6.27 Bošnjaković, F.: Diagramm-Mappe der Zweistoff-Gemische. 3. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1965
6.28 McCabe, W.L.; Thiele, E.W.: Graphical design of fractionating columns. Ind. Eng. Chem. 17 (1925) 605–611
6.29 Siehe [6.25], S. 131–181

Literatur zu Kapitel 7

7.1 Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. 3. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag 1999
7.2 DIN 51700: Prüfung fester Brennstoffe. Ausg. Juni 1996. Berlin: Beuth. – Auf weitere DIN-Normen, DIN 51718 bis DIN 51721, DIN 51724 und DIN 51727 sei hingewiesen.
7.3 Gordon, S.: Thermodynamic and transport combustion properties of hydrocarbon with air. Vol. I. NASA Techn. Paper 1902 (1982)
7.4 DIN 5499: Brennwert und Heizwert. Begriffe. Ausg. Jan. 1972. Berlin: Beuth
7.5 DIN 51900: Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Ausg. Nov. 1989. Berlin: Beuth
7.6 Siehe [5.50]
7.7 Doleẑal, R.: Dampferzeugung, Verbrennung, Feuerung, Dampferzeuger. S. 169–172. Berlin: Springer 1985, Nachdruck 1990

7.8 Hofmann, E.: Wärmeübergang und Kondensation bei der Kühlung von Gas-Dampf-Gemischen. In Plank, R.(Hrsg.): Handbuch der Kältetechnik, Bd. 3, S. 334-344, Berlin: Springer 1959
7.9 Vogel, H.-H.: Feuerungstechnischer Wirkungsgrad und Abgasverlust von Gasbrennwertkesseln. Brennst.-Wärme-Kraft 48 (1996) 70–78
7.10 Diederichsen, Ch.: Referenzumgebungen zur Berechnung der chemischen Exergie. Fortschritt-Ber. VDI, Reihe 19, Nr. 50. Düsseldorf: VDI-Verlag 1991
7.11 Baehr, H.D.: Die Exergie der Brennstoffe. Brennst.-Wärme-Kraft 31 (1979) 292–297
7.12 Baehr, H.D.: Die Exergie von Kohle und Heizöl. Brennst.-Wärme-Kraft 39 (1987) 42–45
7.13 Baehr, H.D.; Schmidt, E.F.: Die Berechnung der Exergie von Verbrennungsgasen unter Berücksichtigung der Dissoziation. Brennst.-Wärme-Kraft 16 (1964) 62–66
7.14 Joos, F.; Ladwig, M.; Therkorn, D.; Waltke, U.; Beeck, A.; Pross, J.: Fortschrittliche Gasturbinentechnologien. Brennst.-Wärme-Kraft 51 (1999) Nr. 5/6, S. 56–59
7.15 Gas Turbine World - 2005 Performance Specs - (R. Farmer, ed.) 34(2005)6
7.16 ISO 2314: Gasturbines - Acceptance tests. Ausgabe 1989. Berlin: Beuth Verlag
7.17 Lechner, Ch,; Seume, J. (Hrsg.): Stationäre Gasturbinen. Berlin: Springer 2003
7.18 Traupel, W.: Thermische Turbomaschinen, Bd. 1. 3. Aufl. Berlin: Springer 1977; S. 66–78
7.19 Grieb, H.: Projektierung von Turboflugtriebwerken. Basel: Birkhäuser 2004
7.20 Müller, R.: Luftstrahltriebwerke. Wiesbaden: F. Vieweg 1996
7.21 Sass, F.: Geschichte des deutschen Verbrennungsmotorenbaus von 1860 bis 1918. Berlin: Springer 1962
7.22 DIN 1940: Hubkolbenmotoren. Begriffe, Formelzeichen, Einheiten. Ausg. Dez. 1976. Berlin: Beuth
7.23 Küttner, K.-H.: Kolbenmaschinen. 6. Aufl. Stuttgart: Teubner 1993
7.24 Urlaub, A.: Verbrennungsmotoren. Berlin: Springer 1994
7.25 Pischinger, R.; Klell, M.; Sams, T.: Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine. Berlin: Springer 2002
7.26 Seiliger, M.: Thermodynamische Untersuchungen schnellaufender Dieselmotoren. Z.-VDI 55 (1911) 587–592 u. 625–628
7.27 Sandstede, G.: Möglichkeiten zur Wasserstofferzeugung mit verminderter Kohlendioxid-Emission für zukünftige Energiesysteme. Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) 575–592
7.28 Winkler, W.: Brennstoffzellenanlagen. Berlin: Springer 2003
7.29 Wendt, H.; Kreysa, G.: Electrochemical engineering. Kap. 12: Fuel cells, S. 371–394. Berlin: Springer 1999
7.30 Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. Wiesbaden: Vieweg 2003
7.31 U.S. Department of Energy, Natl. Energy Technology Laboratory: Fuel cell handbook. 6. ed. Morgantown, WVa.: DOE/NETL 2002
7.32 Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. (eds.): Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications. Chichester: Wiley 2003
7.33 Naunin, D.: Hybrid-, Batterie- und Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuge. 3. Aufl. Renningen-Malmsheim: expert-Verlag 2004

7.34 Singhal, S.C.; Kendall, K.: High-temperature solid oxide fuel cells. Amsterdam: Elsevier 2003

Literatur zu Kapitel 8

8.1 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Hrsg.): Energiedaten - Zahlen und Fakten - Jan. 2009
8.2 Zhao, Ch.: Convective and advective heat transfer in geological systems. Berlin: Springer 2008
8.3 Statistisches Bundesamt Deutschland: www.destatis.de; Konjunkturindikatoren, Stand Nov. 2008
8.4 Energiestatistik des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie: www.bmwi.de/BMWI/Navigation/Energie/energiestatistiken.html, Tabelle 4 (Stand 13.02.2009) und Tabelle 7 (Stand 11.12.2008)
8.5 Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen: www.ag-energiebilanzen.de/Energieflussbilder
8.6 Pruschek, R.: Die Exergie der Kernbrennstoffe. Brennst.-Wärme-Kraft 22 (1970) 429–434
8.7 Kabelac, S.: Thermodynamik der Strahlung. Braunschweig, Wiesbaden: F. Vieweg & Sohn 1994
8.8 Kaltschmitt, M.; Hartmann, M. (Hrsg.): Energie aus Biomasse. Berlin: Springer, 2001
8.9 Goetzberger, A.; Hoffmann, V.: Photovoltaic Solar Energy Generation. Berlin: Springer 2005
8.10 Schönwiese, Ch.-D.: Klima im Wandel, 3. Aufl. Hamburg: Rowohlt 1994
8.11 Solomon, S. (Hrsg.): Climate Change 2007: The physical science basis. Working Group I Contribution to the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC. Cambridge University Press, 2007
8.12 Kiefer, J.; Kiefer, I.: Allgemeine Radiologie. Berlin: Parey-Verl. 2003
8.13 DeVos, A.: Thermodynamics of solar energy conversion. Weinheim: Wiley-VCH, 2008
8.14 Thomas, H.-J.: Thermische Kraftanlagen. Grundlagen, Technik, Probleme. 2. Aufl. Berlin: Springer 1985
8.15 Strauß, K.: Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, regenerativer und nuklearer Energiequellen. 5. Aufl. Berlin: Springer 2006
8.16 Frutschi, H.-U.: Closed-cycle gas turbines. New York: ASME Press, 2005.
8.17 Drescher, U.: Optimierungspotenzial des ORC-Prozess für biomassebefeuerte und geothermische Wärmequellen. Berlin: Logos-Verlag, 2008.
8.18 Organ, A.J.: Thermodynamics and gas dynamics of the Stirling maschine. Cambridge: Cambridge University Press 1992
8.19 Schüller, K.H.: Auslegungsdaten fossil beheizter Kraftwerke. In: Bohn, Th. (Hrsg.): Konzeption und Aufbau von Dampfkraftwerken. Handbuchreihe Energie, Bd. 5. Gräfelfing: Resch Verlag; Köln: Verlag TÜV Rheinland 1985, S. 375–450
8.20 Traupel, W.: Thermische Turbomaschinen Bd. 1, 4. Aufl. Berlin: Springer 2000, S. 51–66
8.21 DIN 1942: Abnahmeversuche an Dampferzeugern. Ausgabe Feb. 1994. Berlin: Beuth Verlag

8.22 Dolezal, R.: Kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke. Aufbau und Betrieb. Berlin: Springer 2001
8.23 Ziegler, A.: Lehrbuch der Reaktortechnik. Bd. 1: Reaktortheorie 1983, Bd. 2: Reaktortechnik 1984, Bd. 3: Kernkraftwerkstechnik 1985. Berlin: Springer
8.24 Huttach, A.; Putschögl, F.; Ritter, M.: Die Nuklearanlage des Kernkraftwerks Biblis. Atomwirtschaft 19 (1974) 431–438
8.25 Smidt, D.: Reaktor-Sicherheitstechnik. Berlin: Springer 1979
8.26 Drake, F.-D.: Kumulierte Treibhausgasemissionen zukünftiger Energiesysteme. Berlin: Springer 1996
8.27 Baehr, H.D.: Die energiebezogene CO_2-Erzeugung der Brennstoffe. Brennst.-Wärme-Kraft 44 (1992) 337–339
8.28 Fritsche, U.; Leuchtner, J.; Mathes, F.C.; Rausch, L.; Simon,K.B.: Gesamt-Emissions-Modell Integrierter Systeme (GEMIS) Version 2.0. Endbericht im Auftr. d. Hessischen Ministeriums f. Umwelt, Energie u. Bundesangel. Darmstadt/Kassel 1992. Siehe auch: http://www.gemis.de
8.29 Selzer, H.: Die Rolle des Methans in einer Strategie zur Begrenzung der Klimaveränderung. In: VDI-Ber. 1016: Klimabeeinflussung durch den Menschen. S. 125–144. Düsseldorf: VDI-Verlag 1992
8.30 Baehr, H.D.; Drake, F.-D.: Die Berechnung der CO_2-Emissionsminderung durch Kraft-Wärme-Kopplung. Brennst.-Wärme-Kraft 47 (1995) 465–469
8.31 Weis, M.; Kienle, F.; Hortmann, W.: Kernenergie und CO_2: Energieaufwand und CO_2-Emissionen bei der Brennstoffgewinnung. Elektrizitätswirtschaft 89 (1990) 28–31
8.32 Jensch, W.: Vergleich von Energieversorgungssystemen unterschiedlicher Zentralisierung. München: Resch KG 1988
8.33 Fischedick, M.; Esken, A.; Luhmann, H.-J.; Schüwer, D. und Supersberger, N.: Geologische CO_2-Speicherung als klimapolitische Handlungsoption. Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH. Bericht Spezial 35, 2008
8.34 Datenbank der internationalen Energieagentur IEA zu weltweiten CCS-Projekten: http://www.co2captureandstorage.info/
8.35 Ewers, J.: Bestandsaufnahme und Einordnung der verschiedenen Technologien zur CO_2-Minderung. RWE Power, VGB Kongress „Kraftwerke 2004“, 2004
8.36 Ogriseck, K.: Untersuchung von IGCC-Kraftwerkskonzepten mit Polygeneration und CO_2-Abtrennung. Fortschritts-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 544. Düsseldorf, VDI-Verlag 2006
8.37 Kather, A.; Hermsdorf, C.; Klostermann, M.: The Oxyfuel Process - Boiler Design Considerations and Possibilities for the Minimisation of CO_2-Impurities. VGB Power Tech 87 (2007) 84-91
8.38 Radgen, P.; Cremer, C.; Warkentin, S.; Gerling, P.; May, F. und Knopf, S.: Bewertung von Verfahren zur CO_2-Abscheidung und -Deponierung. Frauenhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI), Karlsruhe und Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Februar 2005.

Literatur zu Kapitel 9

9.1 Rant, Z.: Die Heiztechnik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Gas Wärme 12 (1963) 297–304

9.2 Baehr, H.D.: Zur Thermodynamik des Heizens I. Der zweite Hauptsatz und die konventionellen Heizsysteme. Brennst.-Wärme-Kraft 32 (1980) 9–15
9.3 Baehr, H.D.: Zur Thermodynamik des Heizens II. Primärenergieeinsparung durch Anergienutzung. Brennst.-Wärme-Kraft 32 (1980) 47–57
9.4 Baehr, H.D.: Exergie und Anergie und ihre Anwendung in der Kältetechnik. Kältetechnik 17 (1965) 14–22
9.5 Thomson, W.: On the economy of the heating and cooling of buildings by means of currents of air. Proc. Phil. Soc. (Glasgow) 3 (1852) 268–272
9.6 Niebergall, W.: Sorptionskältemaschinen. In Plank, R. (Hrsg.): Handbuch der Kältetechnik. Bd. 7, Berlin: Springer 1959, Reprint 1981
9.7 Loewer, H. (Hrsg.): Absorptionswärmepumpen. Karlsruhe: C.F. Müller 1987
9.8 Stephan, K.; Seher, D.: Wärmetransformatoren. In [9.7], S. 133–149
9.9 Recknagel; Sprenger; Hönmann: Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik. 69. Ausg. München: Oldenbourg 1999
9.10 DIN 4702, Teil 8. Heizkessel, Ermittlung des Norm-Nutzungsgrades und des Norm-Emissionsfaktors. Ausg. März 1990. Berlin: Beuth
9.11 Bukau, F.: Wärmepumpen-Technik. München: Oldenbourg 1983
9.12 Heinrich, G.: Wärmepumpen – Vergangenheit und Zukunft. KI Luft- und Kältetechnik 2/1999, 125–128
9.13 Schüller, K.-H.: Heizkraftwerke. In: Bohn, Th. (Hrsg.): Handbuchreihe Energie, Bd. 7. Gräfelfing: Resch; Köln: Verlag TÜV Rheinland 1984
9.14 Suttor, W.: Blockheizkraftwerke. 6. Aufl. Berlin: Solarpraxis, 2006
9.15 Baehr, H.D.: Wirkungsgrad und Heizzahl zur energetischen Bewertung der Kraft-Wärme-Kopplung. VGB-Kongreß „Kraftwerke 1985“, S. 332–337. Essen: VGB-Kraftwerkstechnik 1986
9.16 Reichl, A.: Energetische und ökologische Bewertung der Fernwärme aus Kraft-Wärme-Kopplung. Brennst.-Wärme-Kraft 42 (1990) 325–336
9.17 Rudolph, M.: Kostenzuordnung und Wirtschaftlichkeit bei Kraft-Wärme-Kopplung. VDI Ber. 923: Möglichkeiten und Grenzen der Kraft-Wärme-Kopplung. S. 107–121. Düsseldorf: VDI Verlag 1991
9.18 Drake, F.-D.: Kumulierte Treibhausgasemissionen zukünftiger Energiesysteme. S. 121–130. Berlin: Springer 1996
9.19 Plank, R.: Die Verfahren der Kälteerzeugung. In: Plank, R. (Hrsg.): Handbuch der Kältetechnik Bd. 3, S. 1–97. Berlin: Springer 1959
9.20 Hausen, H.; Linde, H.: Tieftemperaturtechnik. Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen. 2. Aufl. Berlin: Springer 1985
9.21 Haselden, G.G. (Ed.): Cryogenics fundamentals. London, New York: Academic Press 1971
9.22 Baehr, H.D.; Tillner-Roth, R.: Thermodynamische Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel. Zustandsgleichungen und Tafeln. Berlin: Springer 1995
9.23 Scholten, W.: Kältemittel für Kompressionskälteanlagen. KI Luft- und Kältetechnik 2/1999, 88–92
9.24 Fischer, K.S.: Total equivalent warming impact: a measure of the global warming impact of CFC alternatives in refrigerating equipment. Int. J. Refr. 16 (1993) 423–428
9.25 Lotz, H.: TEWI – Total equivalent warming impact. Die klimarelevante Umweltbelastung der deutschen Kältetechnik 1989/2005. Die Kälte und Klimatechnik 10/1993, 608–619

9.26 Lorentzen, G.: Application of ,,natural“ refrigerants. A solution of a pressing problem. In: Energy efficiency in refrigeration and global warming impact, S. 55–64. Paris: Intern. Inst. of Refrigeration 1993
9.27 Lorentzen, G.: Revival of carbon dioxide as a refrigerant. Int. J. Refrig. 17 (1994) 292–301
9.28 Bošnjaković, F.: Diagramm-Mappe der Zweistoff-Gemische. 3. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1965
9.29 McNeely, L.A.: Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium bromide. ASHRAE Transact. 85 (1979) 34–38
9.30 Raldow, W. (Ed.): New working pairs for absorption processes. Stockholm: Swedish Council for Building Research 1982
9.31 Schulz, S.: Die Berechnung und Optimierung von Absorptionskältemaschinen-Prozessen mit Hilfe von EDV-Anlagen. Kältetechnik-Klimatisierung 24 (1972) 181–188. Sowie: Eine Fundamentalgleichung für das Gemisch aus Ammoniak und Wasser und die Berechnung von Absorptionskältemaschinen-Prozessen. Habilitationsschrift Ruhr-Univ. Bochum 1971
9.32 Molt, K.: Thermodynamische Modellierung von Prozessen ein- und zweistufiger Sorptionswärmepumpen. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 157, Düsseldorf: VDI-Verlag 1984
9.33 Zimmermann, J.: Auslegung von Absorptionswärmepumpen. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 19, Nr. 9, Düsseldorf: VDI-Verlag 1986
9.34 Stierlin, H.: Große Reduktion des Energieverbrauchs bei den lautlosen Kühlschränken. Eine neue Generation von Absorptionskühlschränken. Klima-Kälte-Heizung 9/1980, 363–368
9.35 Bošnjaković, F.: Technische Thermodynamik. II. Teil, 3. Aufl. S. 235. Dresden: Th. Steinkopff 1960
9.36 Nesselmann, K.: Der Einfluß thermischer Eigenschaften binärer Systeme auf das Verhalten von Absorptionsmaschinen. Z. ges. Kälte-Industrie 41 (1934) 73–79

Literatur zu Kapitel 10

10.1 Baehr, H.D.: Physikalische Größen und ihre Einheiten. Düsseldorf: Bertelsmann Universitätsverlag 1974
10.2 DIN 1305: Masse, Wägewert, Kraft, Gewichtskraft, Gewicht, Last. Ausg. Jan. 1988. Berlin: Beuth Verlag
10.3 Stille, U.: Messen und Rechnen in der Physik. 2. Aufl. S. 364–373. Braunschweig: Vieweg 1961
10.4 DIN 32625: Stoffmenge und davon abgeleitete Größen. Ausg. Dez. 1989. Berlin: Beuth
10.5 Gesetz über Einheiten im Meßwesen vom 2. Juli 1969 (BGBl. I, S. 709) und Gesetz zur Änderung des Gesetzes über Einheiten im Meßwesen vom 6. Juli 1973 (BGBl. I, S. 720); vgl. auch [10.7]
10.6 DIN 1301: Einheiten. Teil 1, Ausg. März 1993, Teil 2, Ausg. Feb. 1978, Teil 3, Ausg. Okt. 1979. Berlin: Beuth
10.7 German, S.; Draht, P.: Handbuch SI-Einheiten. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg 1979
10.8 DIN 1343: Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen. Ausg. Jan. 1990. Berlin: Beuth

10.9 DIN 1313: Physikalische Größen und Größengleichungen. Ausg. Dez. 1998. Berlin: Beuth
10.10 Mohr, P.J.; Taylor, B.N.: CODATA recommended values of the fundamental physical constants 1998. J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999) 1713–1852
10.11 Coplen, T.B.: Atomic weights of the elements 1999. J. Phys. Chem. Ref. Data 30 (2001) 701–712
10.12 Cox, J.D.; Wagman, D.D.; Medvedev, V.A.: CODATA key values for thermodynamics. New York: Hemisphere Publ. Corp. 1989
10.13 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl. Bd. II/4, Tab. 2413. Berlin: Springer 1961
10.14 Gumz, W.: Brennstoffe und Verbrennung. In: Sass, F.; Bouché, Ch.; Leitner, A. (Hrsg.): Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau. 12. Aufl. S. 458–490. Berlin: Springer 1961
10.15 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. IV. Band, Technik, Teil 4b. Tab. 4911, S. 225–332. Berlin: Springer 1972
10.16 Kabelac, S.; Siemer, M.; Ahrendts, J.: Thermodynamische Stoffdaten für Biogase. Forschung Ingenieurwes. 70 (2005) 46-55

Sachverzeichnis

Abgas, 445
Abgasanalyse, 446
Abgastemperatur, 471
– von Gasturbinen, 501
Abgasverlust, 470, 544
– eines Brennwertkessels, 476
– , negativer, 477
Abgasverlustleistung, 504
Abhitzekessel, 558
Absorber, 600
Absorption, 322
– , chemische, 438
– , physikalische, 438
Absorptionsgleichgewicht, 322, 324, 326, 438, 440
– für mehrere Gase, 325
– , isothermes, 325
– Meßwerte des ∼, 324
Absorptionskältemaschine, 168, 580, 599
– , mehrstufige, 604
Absorptionskolonne, 438, 439
Absorptionsmittel, 439
Absorptionswärmepumpe, 580
Absorptiv, 439
Absorptiv-Beladung, 440
Abstimmung von Enthalpien, 342
– Entropien, 345
Abtriebssäule, 435
Abwärme, 599
Abwärmestrom, 113
Abwärmeverwertung, 580
AFC, 512
Affinität, 358, 361
Aktivität, 5, 304
Aktivitätskoeffizient, 311, 312
– ∼en aus Messung des Verdampfungsgleichgewichts, 317
– , Druckabhängigkeit des, 313
– , rationeller, 323
Ammoniak als Kältemittel, 594
Ammoniak-Wasser-Gemisch, 594
Ammoniaksynthese, 329, 332, 360
Ampere, 614
Analyse, exergetische, 158, 171
– einer Wärmekraftmaschine, 171
Anergie, 9, 150, 152, 153
– beim Heizen, 572
– beim Kühlen, 574
– der Enthalpie, 169
– der Wärme, 164
– eines Stoffstroms, 169
– , technische Bedeutung der, 158
Anode, 511
Anoden-Reaktion, 513
Ansatz von Margules, 314, 318
Ansatz von Porter, 314
Ansatz von Redlich-Kister, 314
Antriebswärmestrom, 578
Anzahl der Böden, 437, 441
Äquivalenz von Wärme und Arbeit, 3
Arbeit, 44, 56, 71, 100
– , effektive, 61
– , elektrische, 64, 65, 70, 87
– , maximale, 153
– , mechanische, 56, 57
– , technische, 87, 153
–, – , und Dissipationsenergie, 380
Arbeitsfluide für Absorptionswärmepumpen, 594
Arbeitsgleichungen der Verbrennungsrechnung, 451, 456
Arbeitskoeffizient, 67
Arbeitskoordinate, 67
Arbeitsprozeß, 382, 388
Arbeitsverlust, 409

Atmosphäre
– physikalische, 617
– technische, 617
Atomgewicht, 611
Ausbrandgrad, 470
Ausdehnungskoeffizient, 189
Ausgangsstoffe, 328, 329
Ausgleichsprozeß, 22, 23
Austauschprozeß, 143
Austreiber, 599
Avogadro-Konstante, 210, **611**, 618
Azeotrop, 263

Bar, 616
Basiseinheiten, 613
– des Internationalen Einheitensystems, 614
Basisgrößenarten, 613
Basisverbindung, 337, 369, 371
Berechnung von Entropiedifferenzen, 127
Berechnungsgleichungen für die spezifische
– Enthalpie, 621
– Entropie, 622
– mittlere Wärmekapazität, 622
– Wärmekapazität, 621
Bernoullische Gleichung, 383
Bildungsenthalpie, 341, 342, 619
Bildungsreaktion, 341
Blockheizkraftwerk, 589
Boden, theoretischer, 437, 441
Bodenkolonne, 435
Boltzmann-Konstante, 618
Boudouard-Reaktion, 372, 374
Braunkohlekraftwerk, 555
Brennkammer, 491
Brennstoff, 445, 463
Brennstoffexergie, 483, 484
Brennstoffzelle, 511, 529
– , alkalische, 512
– , phosphorsaure, 512
– , protonenleitende, 512
Brennstoffzellen-System, 511, 519
Brennwert
– fester Brennstoffe, 629
– flüssiger Brennstoffe, 630
– , molarer, 468, 628
– , spezifischer, 466
Brennwertkessel, 473, 584
Brüdendampf, 429
Brüdenverdichter, 432
BWR-Gleichung, 186

Candela, 614
Carnot-Faktor, **114**, 115, 161, 164, 535, 540, 573
– der Heizaufgabe, 582
– , negativer, 166
Carnot-Faktor, Enthalpie-Diagramm, 421
Carnot-Prozeß, 540
CCS Technologie, 568
Celsius-Temperatur, 39
Clausius-Rankine-Prozeß, 542
CO_2-Belastung
– der Brennstoffenergie, 563, 565
– der elektrischen Energie, 563, 566
CO_2-Emission, 525, 531, 563
CO-Konvertierung, 375
Coulomb, 615

Dampf
– , gesättigter, 179, 199, 200
– , nasser, 179, 199
– , überhitzter, 178, 200
Dampfdruck, 183, 200
– ∼-Maximum, 264
– ∼-Minimum, 264
Dampfdruck von Wasser, 285
Dampfdruckdiagramm, 262
– einer idealen Lösung, 280
Dampfdruckerniedrigung, 318
Dampfdruckgleichung, 201
– für Methan, 202
– für R 134a, 202
– für Wasser, 202
– von Antoine, 202, 280
– von Wagner, 202
Dampfdruckkurve, 148, 181, 183, 200
Dampferzeuger, 543
Dampferzeugerwirkungsgrad, 535, 544, 553
Dampfgehalt, 203
Dampfkraftanlage
– , einfache, **538**, 543
–, – mit Zwischenüberhitzung, 550
Dampfkraftwerk, 543

Dampftafel, 228
– für Kältemittel, 229
– für Wasser, 229
– für das Naßdampfgebiet, 229
– für das Naßdampfgebiet von H_2O, 627
Dampfturbine, 546
Daten, kritische, 180
Datensammlung für Grenzaktivitätskoeffizienten, 315
– für VLE-Messungen, 313
Dephlegmator, 433
Desorber, 439
Destillat, 432, 434
Destillation, 432
– , fraktionierte, 433
– , stationäre, 433
Desublimation, 179
Desublimationslinie, 180
Dichte, 14, 15, **18**
– feuchter Luft, 288
Dieselmotor, 506
Diesel-Prozeß, 510
Diffusor, 382, 396
Diffusorströmung, 401
Diffusorwirkungsgrad, 398
Dissipation
– elektrischer Leistung, 101
– von elektrischer Arbeit, 94
– von Wellenarbeit, 63, 94
Dissipation elektrischer Arbeit, 94
– kinetischer Energie, 123
Dissipationsenergie, 378, 380, 381, 409
– im T, s-Diagramm, 379
Dissoziation
– des Verbrennungsgases, 462, 464
Doppelrohr-Wärmeübertrager, 413
Drehmoment, 62
– eines Motors, 509
Drosselstelle, 395
Drosselung, adiabate, 90, 128
Drosselventil, 595
Druck, 14, 15
– , kritischer, 180
– , osmotischer, 257
Druckänderungsarbeit, 380
Druckaufbau bei verzögerter Strömung, 381, 390
Druckerhöhung durch Abbau kinetischer Energie, 381
Druckmessung, 16
Druckwasserreaktor, 560
Durchlauferhitzer, 163
Durchsatz, 77
Düse, 396
– adiabate, 396
– erweiterte, 400
– konvergente, 400
Düsenströmung
– isentrope, 400
Düsenwirkungsgrad, 398
Dyn, 617

Effekt
– , dissipativer, 25
– , photvoltaischer, 531
Eindampfen, 429
Einheit der Stoffmenge, 611
Einheit der Temperatur, 4, 38
– der Celsius-Temperatur, 39
– der Energie, 48
– der Entropie, 98
– der Leistung, 56
– der spezifischen Energie, 48
– der thermodynamischen Temperatur, 38
Einheiten, 613
– abgeleitete, 615
– angelsächsische, 617
Einheitensystem
– , Internationales, 613
– , kohärentes, 615
Eisnebel, 282
Eispunkttemperatur, 38, 39
Elektrodenreaktionen in Brennstoffzellen, 513
Elektrolyse-Zelle, 349
Elektromotor, 105
Elementaranalyse, 446, 451
Elementarladung, elektrische, 618
Elementbilanzgleichung, 328, **334**, 335
Endnässe, 548, 551
Energie, 48
– , innere
–, – realer Gase, 223
– , begrenzt umwandelbare, 151
– , chemische, der Brennstoffe, 529

– , chemische innere, 50
– dissipierte, 379
–, – eines Kreisprozesses, 540
– , entropiefreie, 151
– , freie, 139
– , innere, 3, 71
–, – , der Umgebung, 158
– , kinetische, 44
–, – , eines Massenpunkts, 45
– , nukleare, 529
– , nukleare innere, 50
– , potentielle, 49
– , solare, 529
– , spezifische, 48
–, – , idealer Gase, 53
– , thermische innere, 50
– , unbeschränkt umwandelbare, 151
– und Wirtschaftlichkeit, 159
Energie-Flußbild, 172
Energiebilanzgleichung, 54, 55
– eines Heizsystems, 582
– eines Trockners, 426
– für ein geschlossenes System, 70
– für einen Kontrollraum, 78, 377
– für stationäre Fließprozesse, 377
Energieeinheit, 48
Energieerhaltungssatz, 47
Energieflußbild, 528
Energieumwandlung, 150
– , reversible, 159
Enthalpie
– des Verbrennungsgases, 461
– , freie, 139
– , konventionelle, 343
– einer Mischphase, 251
– , molare, 213
– , spezifische, 80, 87
–, – , eines idealen Gasgemisches, 270
–, – , feuchter Luft, 291, 292, 294
–, – , idealer Gase, 88
–, – , nasser Dämpfe, 204
– von Luft und Verbrennungsgasen, 620
Enthalpie,Wasserbeladungs-Diagramm, 296
Enthalpiedifferenz, isentrope, 214, 216, 228, 405
Entmischung, isotherm-isobare, 243
Entmischungsarbeit, 243
– , reversible, 243
–, – , trockener Luft, 272
Entnahmedampf, 416, 552
Entropie, 3, 93, 96, 97
– , absolute, 346
– des Verbrennungsgases, 487
– einer Mischphase, 251
– , erzeugte, 97, 102
– , konventionelle, 346
– realer Gase, 222, 223
– , spezifische, 97
–, – , feuchter Luft, 299
–, – , idealer Gase, 214
–, – , inkompressibler Fluide, 219
–, – , nasser Dämpfe, 204
– , spezifische konventionelle, 626
– von Luft und Verbrennungsgasen, 620
Entropie-Zustandsgleichung, 126
– des idealen Gasgemisches, 270
– idealer Gase, 131, **132**, 209
Entropieänderung auf einer Polytrope, 386
Entropiebilanzgleichung, 98
– eines geschlossenen Systems, 101
– für adiabate Systeme, 102
– für einen Kontrollraum, 117, **118**, 123
– für stationäre Fließprozesse, 120
– für stationäre Prozesse, 103
Entropiedifferential einer Phase, 126
Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen, 127
Entropieeinheit, 98
Entropieerzeugung
– durch Reibung, 122
– durch Wärmeübergang, 122
Entropieerzeugungsrate, 100
Entropieproduktionsstrom, 98, 100, 161
– bei stationären Prozessen, 103
– beim Wärmeübergang, 108
– des Wärmedurchgangs, 110
– eines adiabaten Kontrollraums, 121
Entropiestrom, 97
Entropietransportstrom, 98, 99, 101
– einer Phase, 101
Entsalzung von Meerwasser, 253

Erdgas, **463**, 469, 513
Erhitzungsfaktor, 407, 408
Erstarrungsenthalpie von Eis, 293
Erstarrungslinie, 178
$\eta_C, \dot{Q}$-Diagramm, 165–167, 421
Exergie, 9, 150, 152, 153
– chemisch definierter Brennstoffe, 483, 628
– chemisch nicht definierter Brennstoffe, 485
– chemische
–, – eines Stoffstroms, 161, 351
–, – gesättigter, feuchter Luft, 355
–, – trockener Luft, 355
– , chemische, 155, 351
–, – , der Elemente, 353
–, – , feuchter Luft, 356
– der Abwärme, 537
– der Brennstoffe, 482
– der Enthalpie, 169
– der Wärme, 164
– einer idealen Lösung, 356
– eines Gemisches, 355
– eines geschlossenen Systems, 155
– eines idealen Gasgemisches, 356
– eines Wärmestroms bei $T < T_u$, 166
– , physikalische, 155
–, – , der inneren Energie, 156
–, – , eines Stoffstroms, 161, 169
– , technische Bedeutung der, 158
– und Wirtschaftlichkeit, 159
– von Erdgas, 485
– von Heizöl, 486
– von Kohle, 486
Exergie-Anergie-Flußbild, 172
– einer Kältemaschine, 576
– einer Wärmekraftmaschine, 173
– einer Wärmepumpe, 576
Exergie-Flußbild, 171
Exergiebedarf geheizter Räume, 582
Exergiebilanz, 171
– der Absorptionskälteanlage, 603
– der reversiblen Wärmetransformation, 579
– der thermisch angetriebenen Kältemaschine, 580
– der Wärmekraftmaschine, 547
– eines Kontrollraums, 157
Exergiebilanzgleichung, 157, 173
– eines Heizsystems, 582
Exergieflußbild des einfachen Linde-Prozesses, 607
Exergiegehalt
– der nuklearen Energie, 529
– der solaren Strahlungsenergie, 529
Exergiequelle, 158
Exergieströme
– beim Heizen, 572, 574
– beim Kühlen, 573, 574
Exergiestrom des Wärmestroms, 161
Exergieverlust, 157, 171
– der adiabaten Verbrennung, 486
– der einfachen Dampfkraftanlage, 547
– der einfachen Gasturbinenanlage, 495
– der Feuerung, 545
– der Wärmeübertragung, 421
– des Dampferzeugers, 545
– durch Reibung, 391
– einer Kompressionskältemaschine, 598
– eines Strömungsprozesses, 391
– eines Wärmeübertragers, 420
– , spezifischer, 162
Exergieverluststrom, 161
– bei der Wärmeübertragung, 162
– eines adiabaten Kontrollraums, 162
Exzeß-Enthalpie, 313
Exzeß-Entropie, 313
Exzeß-Gibbs-Funktion, 313
Exzeß-Volumen, 313
Exzeßpotential, 311, 312

Fahrenheit-Temperatur, 40
Faktor, azentrischer, 192, 196
Fanno-Kurve, 394
Faraday-Konstante, 618
Fernwärmenetz, 588
Festkörper, 178
Festoxid-Brennstoffzelle, 513
Feuchte
– , absolute, 287
– , relative, 287, 289
– , relative, des Abgases, 475
Feuerheizung, 584
Feuerung, technische, 446, 459
Feuerungskontrolle, 446
Fixpunkte der Temperaturskala, 40

flash-Rechnung, 316
Fließprozeß, stationärer, 29, 30, 85, 377
Flugzeugantrieb, 502
Fluid, 14
– , inkompressibles, 208, **217**, 382
Flüssigkeitsthermometer, 34
Flüssigkeit, 178
– , siedende, 199
Formelmatrix, 334, 336
Formelvektor, 330, 334
Freiheitsgrade, 259
Frischdampfdruck, 544, 548
Frischdampftemperatur, 545
Frischlufttrocknung, 424
Fugazität, 304, 306
– der Komponente einer idealen Lösung, 305
– eines reinen Stoffes, 275
– und Phasengleichgewicht, 305
– von flüssigem Wasser, 276
Fugazitätskoeffizient, 304, 306, 312
– der Komponente einer idealen Lösung, 305
– eines reinen Stoffes, 274, 276
Fugazitätsregel von Lewis, 305
Füllen einer Glasflasche, 84
Füllen von Behältern, 82
Fundamentalgleichung, 126, 177, 220, 223, 224
– , Aufstellung einer, 226
– , dimensionslose, 225
– einer Phase, 138
– für Gemische, 310
Fundamentalgleichungen für Gemische
– für Kältemittel, 593
Funktion, charakteristische, 139, 145
– , einer Mischphase, 250

Gas, ideales, 41, **208**
Gas-Dampf-Gemisch, ideales, 281
Gas-Dampf-Kraftwerk, 557
Gasdynamik, 389
Gaserzeuger, 505
Gas-Feststoff-Reaktion, 372
Gasgemisch, ideales, 266, 274
Gasgenerator zur Kohlevergasung, 374
Gasgleichgewicht, 368
Gaskonstante, 619
– , individuelle, 42
– , molare, 38
– , spezifische, 42, 209
–, – , eines idealen Gasgemisches, 269
–, – , trockener Luft, 271
– , universelle, 38, 209, 618
– von stöchiometrischen Verbrennungsgasen, 463
Gaslösung, ideale, 275
Gastheorie, kinetische, 49
Gasthermometer, 35, **36**, 130
Gasturbine, 491
– als Flugzeugantrieb, 502
– , stationäre, 497
Gasturbinen-Heizkraftwerk, 589
Gasturbinenanlage, 489
– , einfache, 491
– mit geschlossenem Kreislauf, 534
Gasturbinenprozeß, 491
Gaswäsche, 322, 438, 439
– mit Methanol, 442
G^{E}-Modelle, 313–315
Gebiet, kritisches, 263
Gegendruck-Heizkraftwerk, 175
Gegenstrom-Wärmeübertrager, 414
Gegenströmer, 413
Gegenstromführung, 413
Gemische, 235
– binäre, 236
Generator, 599
Gesamtdruck, 239, 383
Gesamtwirkungsgrad des Gas-Dampf-Kraftwerks, 558
– der einfachen Dampfkraftanlage, 549
– der Flugzeug-Gasturbine, 503
– eines Kraftwerks, 557
– , exergetischer, 535
Geschwindigkeitsprofil, 77
Gesetz
– von Avogadro, 210
– von Boyle, 185
– von Dalton, 269, 282
– von Henry, 323, 324, 438
– von Raoult, 279
Gewicht, 609
Gibbs-Duhem-Gleichung, 246
Gibbs-Funktion, 139, 140, 146, 223
– einer idealen Lösung, 273
– einer Mischphase, 250

– eines idealen Gases, 267
– eines idealen Gasgemisches, 268
– spezifische, 148
Gibbssche Hauptgleichung, 251, 252
Gibbssche Phasenregel, 259, 260
Gleichgewicht
– , chemisches, 357
– fest-flüssig, 266
– , mechanisches, 147
– , stoffliches, 147
– , thermisches, 30, 31, 141, 147
–, – , als Äquivalenzrelation, 32
– zwischen einer Lösung und reinem Gas, 317
Gleichgewichtsbedingung, 142
Gleichgewichtsbedingungen für binäre Gemische, 310
Gleichgewichtsdiagramm, 264
Gleichgewichtskonstante, 364, 365, 368
Gleichgewichtskriterium, 142, 143, 145, 146
Gleichgewichtskurve, 148, 182
Gleichgewichtsspannung, 351
Gleichgewichtsumgebung, 153, 351–353, 485
Gleichgewichtszusammensetzung, 357, 359, 364
– , Berechnung der, 365
Gleichgewichtszustand, 22, 142
– eines abgeschlossenen Systems, 142
– eines geschlossenen Systems, 146
Gleichstrom-Wärmeübertrager, 414
Gleichstromführung, 414
Gleichung
– von Clausius-Clapeyron, 183, 184
– von Gibbs-Duhem, 255
–, – , verallgemeinerte, 245
– von Gibbs-Helmholtz, 251
– von Margules, 314, 318
Glockenboden, 437
Grädigkeit, 420
Grad Celsius, 39
Grad Fahrenheit, 40
Grad Kelvin, 38
Grenz-Aktivitätskoeffizient, 315
Größen, partielle molare, 244, 247
Größengleichungen, 613
Gutsfeuchte, 426
H-Gas, 463
Hauptsatz
– , dritter, 6, 99, 345, 346
– , erster, 43, 48
–, – , für ruhende geschlossene Systeme, 71
–, – , für stationäre Fließprozesse, 85
– , nullter, 31
– , zweiter, 26, 93, 97
–, – , mit Exergie und Anergie, 156
Hebelgesetz der Phasenmengen, 204
Hebelwaage, 609
Heizdampf, 429
Heizen, 571
Heizgrenztemperatur, 583
Heizkondensator, 588, 589
Heizkraftwerk, 175, 588–590
Heizperiode, 581
Heizsystem, 581
– , konventionelles, 584
– mit elektrisch angetriebener Wärmepumpe, 587
Heizung
– , reversible, 574
Heizungskessel, 584
Heizwert, 459
– , auf das Normvolumen bezogener, 468
– fester Brennstoffe, 629
– flüssiger Brennstoffe, 630
– , molarer, 468, 628
– , spezifischer, 460, 468
Heizzahl, **581**, 582–584
– der elektrisch angetriebenen Wärmepumpe, 587, 588
– der elektrischen Widerstandsheizung, 584, 585
– der Kraft-Wärme-Kopplung, 590
Helmholtz-Funktion, 139, 140, 146, 187, 223, 253
Henry-Gerade, 307, 325
Henry-Koeffizient, 323, 325, 327, 438
Hochdruckturbine, 408
Hochtemperatur-Brennstoffzelle, 513, 522
Hohlraumstrahlung, 133
Homogenitätsrelation, 244, 246
h, s-Diagramm, 231, 233

– für adiabate Strömungsprozesse, 393
h, t-Diagramm der Verbrennung, 462, 471
Hubvolumen, 508
h^*, X-Diagramm, 296, 298, 423
h,ξ-Diagramm, 431

Impuls, 43
Impulssatz, 503
Indikatordiagramm, 507
IPTS-68, 40, 134
Irreversibilität
– , äußere, 25
– des Wärmeübergangs, **106**, 110
– , innere, 25
Irreversibilitätsmaß, 157
Isentrope, 103
– eines idealen Gases, 215
Isentropenexponent, 215, 226
Isobare, kritische, 180
Isotherme, 33
– , kritische, 180, 194
– , unterkritische, 187
ITS-90, 40

Jahresarbeitszahl der Wärmepumpe, 587
Jahresheizzahl, 581
Joule, 49, 615
Joule-Prozeß, 492
Joule-Thomson-Effekt, 90, 604

Kälteanlage, 168
Kälteerzeugung, 592
Kälteleistung, 168, 572, 576, 595, 596
Kältemaschine, 574, 575, 577
– thermisch angetriebene, 579
Kältemittel, 592
– , natürliche, 594
Kältemittelgemische, 593
Kältetechnik, 167
Kälteteil einer Absorptionskältemaschine, 601
Kalorie, 617
Kalorimeter, 242
Kathode, 511
Kathoden-Reaktion, 513
Kelvin, 4, **38**, 39, 614
Kernkraftwerk, 532, 560
Kesselwirkungsgrad, 472, 535
Kilogramm, 614
Kilopond, 617
Klemmenspannung, 67
Klemmspannung
– reversible einer Brennstoffzelle, 514
Koeffizient, stöchiometrischer, 329
Kohlevergasung, 373
Kolbendruck
– , mittlerer, 508
Kolbenverdichter, 411
– , mehrstufiger, 412
Kombinationsregeln für den 2. Virialkoeffizienten, 307
Komponente
– , inerte, 328
– , leichter siedende, 261
Kompressibilitätskoeffizient, 189
Kompressionskältemaschine, 594
Kompressionswärmepumpe, 586, 587
Kompressor, 381
Kondensation, retrograde, 263
Kondensatmenge beim Brennwertkessel, 475, 476
Kondensator, 543, 546
Kondensator, elektrischer, 66
Kontinuitätsgleichung, 85, 399
Kontinuumsthermodynamik, 128
Kontrollraum, 12, 75, 117
– , adiabater, 121
Konvektionstrocknung, 422
Konzentration, 18, 239
Kopfprodukt, 434
Korrespondenzprinzip, 191
– , erweitertes, 191, 196
Kovolumen, 193
Kraft-Wärme-Kopplung, 171, 175, 515, 520, 568, **588**
Kraftstoffverbrauch
– , spezifischer, 509
Kraftwerk
– , IGCC-, 569
– , solar-thermisches, 533
– , thermisches, 533
Kraftwerkswirkungsgrade, 534
Kreisprozeß, 536
– der einfachen Dampfkraftanlage, 546

– der Kompressionskältemaschine, **595**, 596
– der Kompressionswärmepumpe, 586
– im p, v-Diagramm, 539
– im T, s-Diagramm, 539
Kreuz-Virialkoeffizient, 307
– , Kombinationsregeln, 307
Kühlgrenztemperatur, 423
Kühlschrank
– lautloser, 602
Kühlturm, 294
Kühlen, 572
Kühlraum, 572
Kühlung der Turbinenschaufeln, 491
Kurve, kritische, 263
Kurzzeichen für dezimale Vielfache von Einheiten, 616

L-Gas, 463
Laval-Düse, 400
Laval-Druck, 402
Legendre-Transformation, 139
Leistung, 55
– effektive eines Motors, 508
– , elektrische, einer Brennstoffzelle, 514
– , elektrische, 55, 64, 65
– indizierte, 508
– innere kinetische, 504
– , mechanische, 55, **56**
Leistungsbilanz eines Wärmeübertragers, 415
Leistungsbilanzgleichung, 55, 72
– der Wärmekraftmaschine, 113
– einer chemischen Reaktion, 339, 343
– einer Verbrennungskraftanlage, 490
– eines Kreisprozesses, 537
– für einen Fluidstrom, 86
– für einen Kontrollraum, 81
– für geschlossene Systeme, 72
– für stationäre Fließprozesse, 85, 86
Leistungseinheit, 56
Leistungsverlust, 162
Leistungszahl
– einer Kältemaschine, 575–578
– einer Wärmepumpe, 575, 576
Lewis-Zahl, 423
$\lg p, h$-Diagramm, 234
Lichtgeschwindigkeit, 618
Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung, 604–606
Liter, 616
Lithiumbromid-Lösung
– wässerige, 594
Löslichkeit von Gasen, 321
Löslichkeitsgrenze, 265
Löslichkeitskoeffizient, 324
– , technischer, 326
Lösung, 235
– arme, 599
– , feste, 235
– , ideal verdünnte, 323
– , ideale, 272, 274, 275
– reiche, 599
Lösungsfeld, 600, 601
Lösungskreislauf, 599, 601
Lösungsmittel, 438
Lösungspumpe, 602
Lösungswärmeübertrager, 601
Luft
– , feuchte, 282
–, – , gesättigte, 282, 285, 293
–, – , ungesättigte, 282, 285, 293
– , trockene, 271
Luftüberschuß, 449, 450
– , molarer, 456
– , spezifischer, 452
Luftfeuchte, 450
– , molare, 456
– , spezifische, 452
Luftstickstoff, 448
Luftverdichter, 491
Luftverflüssigung, 604
Luftverhältnis, 449, 450, 458
Luftvorwärmer, 553
Luftvorwärmung, 488
– regenerative, 554
Luftzustandsänderung, bei der Verdunstung, 424

Mach-Zahl, 226
Margules-Ansatzes, 318
Masse, 14, 609
– , molare, 17, 18, 611, **619**
–, – , eines Gemisches, 238
–, – , trockener Luft, 271
Massenanteil, 237
Massenbilanzgleichung, 76, 77

Massendichte, 18, 19, 239
Massenkonzentration, 239
– des Wasserdampfes, 287
Massenstrom, 30, 77
Massenstromdichte, 399
Massieu-Funktion, 139, 224
Maxwell-Kriterium, 188, 189
Maxwell-Relationen, 141
$\dot{m}_{\mathrm{B}}$, 560
MCFC, 512
Membran, semipermeable, 253, 255
Membran-Brennstoffzelle, 512
Membrangleichgewicht, 253, 254
– mit idealem Gasgemisch, 266
– zwischen Mischphase und reinem Stoff, 255, 266
Mengenmaße, 609
Messung der inneren Energie, 72
Meßverfahren für die relative Feuchte, 288
Meßverfahren für den Brennwert, 467
Meter, 614
Meter-Wassersäule, 617
Methanreformierung, 337, 343
Millimeter-Quecksilbersäule, 617
Mindestluftmasse
– , spezifische, 451, 452
Mindestluftmenge, 450, 451
– , molare, 456
Minimum der charakteristischen Funktionen, 146
Minute, 617
Mischkristall, 235
Mischphase, 235
– , Zustand einer, 237
Mischungs-Gibbs-Funktion, 242
Mischungsenthalpie, 241, 242
Mischungsentropie
– , molare, 271
–,– feuchter Luft, 300
– , spezifische, 623
Mischungsgröße, 241
– , molare, 241
Mischungslücke, 265
Mischungstemperatur, kritische, 265
Mischungsvolumen, 241, 242
– von Ammoniak-Wasser, 247
Mitteltemperatur, thermodynamische, 115, 123, 124, 166, 545
Mol, 611, 614
Molanteil, 236
Molekulargewicht, 611
Molmasse, 611

Naßdampfgebiet, 178, 181, **199**
Naturkonstanten
– fundamentale, 618
Nebelgebiet, 296
Nebelisotherme, 296
Nernstscher Wärmesatz, 345
Netto-Wirkungsgrad, 534
Newton, 615
Norm-Nutzungsgrad eines Heizkessels, 584
Normdruck, 612
Normkubikmeter, 612
Normtemperatur, 612
Normvolumen, 612
– , molares, idealer Gase, 612
– , realer Gase, 613
Normzustand, 209, **612**
Nullpunkt, absoluter
– der Celsius-Temperatur, 39
– der Fahrenheit-Temperatur, 41
– der thermodynamischen Temperatur, 6, 99
Nutzarbeit
– , maximale, 153, 155
Nutzenergieformen, 527
Nutzleistung, 73
– eines Kreisprozesses, 538
Nutzungsfaktor des Heizkraftwerks, 590

Oberflächenspannung, 67
Ohm, 615
Ottomotor, 506
Otto-Prozeß, 510
Ozon, 239
Ozonschicht, 593

PAFC, 512
Partialdichte, 239
– des Wasserdampfes, 287
Partialdruck, 239
Pascal, 615, 616

p, c-Diagramm für Strömungsprozesse, 390
PEMFC, 512
perpetuum mobile, 94
– 1. Art, 94, 104
– 2. Art, 94, 95, 104
Pferdestärke, 617
p,h-Diagramm, 234
Phase, 15, 20
– , fluide, 20
Phasengleichgewicht, 147
– , Bedingungen für das, 148
– in Zweistoffsystemen, 260
– zwischen Flüssigkeit und Gas, 187
– zwischen Mischphasen, 259
Phasengrenze, 147
Phasenregel von Gibbs, 259, 260
Photonengas, 133
Photovoltaik-Kraftwerk, 568
Planck-Funktion, 140
Planck-Kelvin-Formulierung des 2. Hauptsatzes, 95
Planck-Konstante, 618
Polytrope, 384
– nach A. Stodola, 384
– nach G. Zeuner, **387**, 409
– realer Fluide, 388
Polytropenexponent, 388
Polytropengleichung
– idealer Gase, 386, 387
Polytropenverhältnis, 384, 386, 388
Potential, chemisches, 5, **250**, 252, 253
– einer Komponenten eines idealen Gasgemisches, 268
– , in einer idealen Lösung, 275
– von Komponenten eines Zweistoffgemisches, 256
Poynting-Korrektur, 276, **279**, 283
Primärenergie, 158, 525
– , Verbrauch von, 158
Primärenergieersparnis durch Kraft-Wärme-Kopplung, 590, 591
Primärenergieträger, 158, 526
Prinzip der Irreversibilität, 26, 93, 94
Prinzip der korrespondierenden Zustände, 191
Produkte, 328, 329
Prozeß, 21
– , adiabater, 68
– einer Phase, 25
– , innerlich reversibler, 25, 27
– , instationärer, 81, 82
– , irreversibler, 23, 26
– , natürlicher, 26, 94
– , reversibler, 23, 24, 26, 95
– , stationärer, 29
Prozeßgröße, 54
p, T-Diagramm, 181, **182**
p, T-Diagramm für Wasser, 149
Punkt
– , azeotroper, 263
– , kritischer, 180, 182, 193
–, – , eines Gemisches, 263
p, v-Diagramm, 20, 21, 27, 33, **181**
p, v, T-Fläche, 178
– von CO_2, 179

Querschnitt, engster, 399, 402
Querschnittsfläche, 399
Querschnittsmittelwert, 378
– der Geschwindigkeit, 77
– einer Zustandsgrößen, 28

Rang der Formelmatrix, 336
Rankine, 40
Raoultsche Gerade, 280, **316**, 325
Raumanteil, 269
Reaktion
– , chemische, 328
– , elektrochemische, 349
– , endotherme, 341, 360
– , exotherme, 341, 360
– , unabhängige, 361
Reaktionprodukt, 328
Reaktions-Gibbs-Funktion, 345, 348
– , idealer Gase, 364
– , partielle molare, 358
Reaktionsarbeit, 348, 489
– chemisch einheitlicher Brennstoffe, 628
– einer Brennstoffzelle, 512
– , reversible, 483
– von Kohlenstoff, 484
– von Wasserstoff, 484
Reaktionsenthalpie, 340–342, 460
– molare, 468
– spezifische, 496

Reaktionsentropie, 345, 348
Reaktionsgleichgewicht, 357, 358, 361, 364
– , heterogenes , 372
– , homogenes, 372
– , Verschiebung des, 359
Reaktionsgleichung, 328, 329, 336
Reaktionsrichtung, 329, 348, 358
Reaktionsteilnehmer, 328
Reaktionsumsatz, 331
Reaktionsvolumen, 360
Reaktorwärmeleistung, 534, 535
Realanteil der Gibbs-Funktion, 274, 276
Realgasfaktor, 185
– , kritischer, 180, 196
Realpotential, 303, 306
Redlich-Kister-Ansatze, 314
Reformat, 511, 519, 520
Reibung, 24, 26, 60
Reibungsarbeit, 378
Reibungsleistung, 508
Reibungswärme, 378
Rektifiziereinrichtung, 435
– einer Absorptionskältemaschine, 600
Rektifizieren, 434
Rektifiziersäule, 434
residual potential, 303
Rückgewinn der adiabaten Expansion, 410
Rücklauf, 433, 435
Rücklaufkondensator, 433, 434
Rücklaufverhältnis, 434, 436
Rücklauftemperatur, 473
Ruheenthalpie, 394
Ruhezustand, 393

Sättigungskurve, 148
Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes, 283, 284
Säuretaupunkt, 470
Salinität, 257
Sankey-Diagramm, 172
Sauerstoffbedarf, 455
– , molarer, 456
– , spezifischer, 452, 453
Schalldruck, 395
Schallgeschwindigkeit, 226, 395
– idealer Gase, 227
– realer Fluide, 227
Schaufelkühlung, 497
Schaufelradprozeß, 63
Schmelzdruckkurve, 148, 181, 184
Schmelzenthalpie, 184
Schmelzgebiet, 178, 181
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, 512
Schmelzlinie, 178
Schub, 503
Seiliger-Prozeß, 510
Sekunde, 614
Siedediagramm, 261
Siedelinie, 178, 261, 316
Siedepunkt von Wasser, 38
Siedepunkterhöhung, 318
Siedetemperatur, 200
– , normale, 197
Siedeverzug, 189
Siedewasserreaktoren, 560
SI-Einheiten, 613
SOFC, 512
Solar-Kraftwerk, 567
Solarenergie, 158, 532
Solarzelle, 531
Spannung, elektrische, 65
Spannungswirkungsgrad, 517, 522
Speisepumpe, 543, 546
Speisewasservorwärmer, 416, 419, 553
Speisewasservorwärmung
– , mehrstufige, 557
– , regenerative, 552
Stabilitätsbedingungen, 143, 144, **145**, 187
Stabilitätsgrenze, 145, 189
Stagnationsdruck, 394, 399
Stagnationsenthalpie, 394
Stagnationstemperatur, 394, 399
Stagnationszustand, 394
Standard-Bildungsenthalpie, 342, 343, 619
Standard-Entropie, 619
Standard-Exergie, 354
– chemischer Verbindungen, 353, 354
–, – von flüssigem Wasser, 356
– der Elemente, 353, 354
Standard-Gibbs-Funktionen
– der Elemente, 354
Standarddruck, 267
Standardentropie, 346

Standardtemperatur, 267
– , thermochemische, 460
Standardzustand, thermochemischer, 267, 342
Stefan-Boltzmann-Konstante, 134
Steinkohlekraftwerk, 557
Stirling-Motor, 538
Stöchiometrie, 333
Stoffdaten, 618
Stoffmenge, 14, 610, 611
– absorbierte, 438
– einer Mischphase, 236
– eines reagierenden Gemisches, 331
– Einheit der ∼, 611
Stoffmengenanteil, 236
– , unabhängiger, 237
Stoffmengendichte, 18, 19, 239
Stoffmengenkonzentration, 239
Stofftransport zwischen Phasen, 253
Stofftrennprozesse, 422
Strahlung, schwarze, 133
Strahlungsdruck, 133
Strahlungsenergie, 529
Strahlungsenergie, solare, 158, 530, 532
Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann, 134
Strahlverlustleistung, 504
Strom-Spannungs-Kennlinie, 513, 516
Stromausbeute, 590
Stromkennzahl, 590
Stromstärke-Wirkungsgrad, 518
Stromstärke, elektrische, 65
Strömung, beschleunigte, 390
– in einem adiabaten Rohr, 394
– mit Druckaufbau, 393
– reibungsfreie, 391
– verzögerte mit Druckabfall, 390
Strömung, verzögerte
– mit Druckabfall, 393
Strömungsarbeit, 380, 381, 386
Strömungsprozeß, 382, 388
– , adiabater, 392
Strömungswirkungsgrad, 398
Strukturoptimierung, 186
Stufenwirkungsgrad, 406
Stunde, 617
Sublimation, 179
Sublimationsdruck von Wasser, 285
Sublimationsdruckkurve, 148, 181, 184
Sublimationsenthalpie, 184
Sublimationsgebiet, 178, 181
Sublimationslinie, 179
Sublimationstemperatur von Wasser, 285
Substanzmenge, 610
Sumpfprodukt, 434
Symbol, chemisches, 328, 329
System
– , abgeschlossenes, 12
– , adiabates, 68
– , chemisches, 334
– , geschlossenes, 12, 13
– , heterogenes, 15
– , homogenes, 15
– , offenes, 12, 13
Systemgrenze, 12

Tafeln der Zustandsgrößen, 220, 228
– für Kältemittel, 593
Taulinie, 178, 261, 316
Taupunkt, 464
Taupunkt feuchter Luft, 284
Taupunktspiegel, 288
Taupunkttemperatur, 284, 286
Tds-Gleichungen, 126
Teilchenzahl, 14, 610, 611
Teilkondensation des Wasserdampfs, 464, 473
Temperatur, 32, 33
– , absolute, 35
– des Eispunkts, 39
– des idealen Gasthermometers, 37, 129, 130
– , empirische, 34, 129
– , exergetische, 164
– , kritische, 180
– , thermodynamische, 35, 37, 97, 98, 108, 129–131
Temperatur-Enthalpie-Diagramm, 418
Temperaturabhängigkeit des Heizwerts, 469
Temperaturdifferenz
– kleinste, 419
Temperaturmessung, 35, 130, 134
Temperaturskala, absolute, 4
– , Internationale, 40, 131, 134
Temperaturverlauf

– im Wärmeübertrager, 417
TEWI, 594
Thermodynamik, 9
– als Energielehre, 9
– als Materialtheorie, 10
– der irreversiblen Prozesse, 11, 128
– kontinuierlicher Systeme, 127
– , phänomenologische, 10, 11
– , statistische, 10
Thermodynamik irreversibler Prozesse
– statistische, 346
Thermoelement, 35
Thermokompression, 432
Thermometer, 33
Thermospannung, 35
Tonne, 616
Torr, 617
Totalenthalpie, 392, 394
Totalzustand, 393
Trägergas, 439
Treibhauseffekt, 531, 562, 593, 594
Tripelpunkt, 36, 149, 182
– von Wasser, 36, 149
Trocknen, 422
Trocknungsabschnitt, erster, 422
Trocknungsanlage, 424
T, s-Diagramm, 135
– eines idealen Gases, 136
– für Kältemitteln, 231
– für Wasser, 232
Turbine, 403
Turbinen-Luftstrahl-Triebwerk, 502, **505**
Turbinenleistung, 404
Turbinenwirkungsgrad
– , isentroper, 406
– , polytroper, 406
Typen von Brennstoffzellen, 512

Umgebung, 153
– , Einfluß der ∼ auf Energieumwandlungen, 158
– , erdähnliche, 155
– , irdische, 152
– , thermodynamische, 154
Umgebungsdruck, 154
Umgebungsmodell, 485
Umgebungstemperatur, 152, 154, 161
Umgebungszustand, 154, 171
Umkehrosmose, 253, 256
Umlufttrocknung, 424, 427
Umsatzgrad, 332, 470
Umsatzrate einer Reaktion, 340, 347
Umsatzwirkungsgrad, 518, 522
Umwandelbarkeit von Energien, 150, 157, 159
Umwandlung
– innerer Energie in Arbeit, 151
– von Wärme in Nutzarbeit, 112
Umwandlung von Primärenergie in elektrische Energie, 530
Umwelt, irdische, 155
Umweltbelastung durch Verbrennungsprodukte, 531
Unerreichbarkeit des Nullpunkts der thermodynamischen Temperatur, 347
UNIFAC-Gleichung, 315
UNIQAC-Gleichung, 315
Unsymmetrie der Energieumwandlung, 151

Ventilator, 383
Verbindung, abgeleitete, 337, 369, 371
Verbrennung
– , unvollständige, 446
– , vollständige, 446
Verbrennungsgas, 445, 450, 454
– , dissoziiertes, 464
– , stöchiometrisches, 451
– , trockenes, 454
Verbrennungsgas, feuchtes, 282
Verbrennungsgleichungen, 447
Verbrennungskraftanlage, 489
Verbrennungsluft, 445
– , feuchte, 448
Verbrennungsluftmenge, 448
Verbrennungsmotor, 489, 506
Verbrennungsmotoren-Heizkraftwerk, 589
Verbrennungstemperatur
– , adiabate, 480, 481
Verdampfen, 429
Verdampfers, einstufiger, 430
Verdampfung eines binären Gemisches, 262
– , mehrstufige, 431
Verdampfungsenthalpie, 184, 205, 206

Verdampfungsentropie, 206
Verdampfungsgleichgewicht
– von Gemischen, 260, 310
– zwischen idealer Lösung und idealem Gasgemisch, 277
Verdampfungsvorgange, 200
Verdichter, adiabater, 388, 404
Verdichterleistung, 404
Verdichterwirkungsgrad
– , isentroper, 406
– , isothermer, 411
– , polytroper, 407
Verdichtungsstoß, 396
Verdichtungsverhältnis, 510
Verdunstung, 423
Verfahren zur Kälteerzeugung, 592
Verfahrenstechnik
– thermische, 422
Verlust durch Unverbranntes, 470
Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts, 359
Verstärkungssäule, 434, 436
Verstärkungsverhältnis, 437
Verteilungswirkungsgrad, 584
Viertaktmotor, 507
Virialkoeffizient, 37, 185
– , zweiter, 185, 186, 307
Virialzustandsgleichung, 185, 186
– für Gemische, 307
VLE-Messungen, 312
Volt, 615
Volumen, 14
– einer Mischphase, 240
– idealer Gase im Normzustand, 612
– , molares, 17, 19
– , spezifisches, 15, 16, 19
–, – der siedenden Flüssigkeit, 203
–, – des gesättigten Dampfes, 203
–, – des nassen Dampfes, 203
–, – feuchter Luft, 291
Volumenänderungsarbeit, 58, 70
– bei einem innerlich reversiblen Prozeß, 59
– , spezifische, 59
Volumenanteil, 269
Volumenstrom, 78
Vorlauftemperatur, 473
Vorsilben für dezimale Vielfache von Einheiten, 616
Vortrieb eines Flugzeugs, 502
Vortriebsleistung, 503
Vortriebswirkungsgrad, 504
Vorwärmtemperatur
– , optimale, 554
Vorwärmung der Verbrennungsluft, 553
Vorzeichen von Arbeit und Wärme, 55

Waage, 609, 610
Wand
– , adiabate, 68
– , diatherme, 31
– , semipermeable, 253
Wärme, 26, 54, 68, 71, 100
– größte abgegebene einer Feuerung, 469
– molare einer Brennstoffzelle, 514
Wärmeäquivalent, mechanisches, 3
Wärmebilanz
– der reversiblen Wärmetransformation, 579
Wärmedurchgangskoeffizient, 69, 108, 110
Wärmeerzeuger
– eines Heizsystems, 532, 533, 584
– eines Wärmekraftwerks, 532–534, 543
Wärmekapazität
– , mittlere spezifische, 624, 625
– , mittlere spezifische isobare, 619
– , mittlere spezifische, 212
– , molare, 213
– , spezifische, 141
–, – idealer Gase, 89, 211
–, – inkompressibler Fluide, 218
–, – , isobare, 88, 141
–, – , isochore, 53, 141
Wärmekraftanlage, 525, 532
Wärmekraftmaschine, 112, 150, 171, 532, 533, 535, 546
Wärmekraftwerk, 175, 525, 532
Wärmepumpe, 574, 575, 586
– , thermisch angetriebene, 578
– Leistungszahl der ∼, 578
Wärmepumpenheizung, 586
Wärmepumpensystem
– , bivalentes, 588
Wärmesatz, 345

– , Nernstscher, 345
– , neuer, 345
Wärmeschaltbild
– eines Braunkohlekraftwerks, 556
– eines Kernkraftwerks, 561
Wärmestrom, 55, 68
Wärmestromdichte, 81, 119
Wärmetransformation, 578
Wärmetransformator, 579, 580
Wärmebilanz
– der thermidch angetriebenen Kältemaschine, 580
Wärmeübergang, 31
– , Irreversibilität des, 106
– , reversibler, 109
Wärmeübertrager, 109, 413
Wärmeverbrauch
– eines Kraftwerks, 535
– eines Trockners, 426, 429
– eines Verdampfers, 430
Wärmeverhältnis
– der Absorptionskältemaschine, 602, 604
– der thermisch angetriebenen Kältemaschine, 579
Wärmeverteilung, 584
Waschflüssigkeit, 438
Wasser, 627
Wasserbeladung, 289
Wasserbilanz
– eines Trockners, 425
Wasserdampf-Reformierung, 334, 370, 513, 519
Wasserdampfbeladung, 289
– , molare, 456
– , Sättigungswert der, 290
Wasserelektrolyse, 349
Wassergasreaktion
– , heterogene, 374
– , homogene, 329
Wasserkraftwerk, 530, 567
Wasserstoff, 491, 514, 529
Watt, 615
Wechselwirkung, thermische, 31
Wechselwirkungs-Virialkoeffizient, 307
Wellenarbeit, 62, 64, 70, 87
Wellenleistung, 63
Widerstand, elektrischer, 66
Widerstandsthermometer, 35
Widertandsheizung, elektrische, 584
Windenergie, 158
Windkraftanlage, 567
Windkraftwerk, 530
Winkelgeschwindigkeit, 63
Wirkungsgrad
– der Brennstoffzelle, 517
– der einfachen Gasturbinenanlage, 494, 500
– der Elektrolysezelle, 351
– der Stromverteilung, 585
– der Wasserstofferzeugung, 521
– des Elektromotors, 106
– des Kreisprozesses, 547, 549
– des Wärmeerzeugers, 536, 557
– , effektiver, 508
– , exergetischer, 169, 171, 173, 549
–, – der Verbrennung, 488
–, – der Verbrennungskraftanlage, 490
–, – der Wärmekraftmaschine, 537, 547
–, – des Linde-Prozesses, 606
–, – des Wärmeerzeugers, 544, 552
–, – einer Kältemaschine, 577, 598
–, – einer Verbrennungskraftanlage, 490
–, – einer Wärmepumpe, 576
–, – eines Gegendruck-Heizkraftwerks, 176
–, – eines Heizsystems, 582
–, – eines modernen Steinkohlekraftwerks, 557
– , feuerungstechnischer, 472
–, – eines Brennwertkessels, 478
– , hydraulischer, 382
– , innerer, 504, 508
– , isothermer, 411
– , mechanischer, 61, 492, 508
– , polytroper, 385
– , statischer, 382, 385
– , thermischer, 113, 114, 174, 535
– von Dampfkraftwerken, 536
– von Dieselmotoren, 491
– von Gasturbinenanlagen, 491
– von konventionellen Heizsystemen, 586
– von Ottomotoren, 491
Wirkungsgradmethode, 526

Zahl der theoretischen Böden, 437, 442
Zahl, stöchiometrische, 329
Zellenspannung, 511
– , reversible, 517
Zerlegung eines Gemisches, 243
Zersetzung, elektrolytische
– von Kalziumkarbonat, 362
– von Wasser, 349
Z-Größe, partielle molare, 244
Zusammensetzung der Gleichgewichtsumgebung, 351
– einer Mischphase, 236
– fester Brennstoffe, 629
– flüssiger Brennstoffe, 628
– von Brennstoffen, 463
Zusatzpotential, 311
Zustände, korrespondierende, 190
Zustand, 13
– , innerer, 14
– , intensiver, 20
– einer fluiden Phase, 20
– einer Mischphase, 237
– metastabiler, 189
Zustandsänderung, 21
– isentrope
–, – idealer Gase, 214
– , isentrope, 103, 121, 135, 215
– polytrope, 385
– , quasistatische, 24, 27, 28
– strömender Fluide, 28
Zustandsbereich, metastabiler, 189
Zustandsdiagramm, 220, 230
Zustandsgleichung, 20
– , allgemein kubische, 193
– für Flüssigkeiten, 189
– für Gemische, 307
– , generalisierte, 192
– , individuelle, 192
– , kalorische, 49, 88, 221
–, – einer Phase, 51
–, – eines idealen Gasgemisches, 270
–, – idealer Gase, 209
–, – von CO_2, 52
–, – von H_2O, 89
– , kubische, 192, 194
–, – für Gemische, 308
– , thermische, 33, 35, 36, 177, 185
–, – eines idealen Gasgemisches, 268
–, – idealer Gase, 41, 185, 209
– von Redlich-Kwong, 195
–, – für Gemische, 309
– von van der Waals, 192, 194
Zustandsgleichungen einer idealen Lösung, 275
Zustandsgrößen, 13
– , äußere, 13
– , extensive, 16
– , innere, 14
– , intensive, 16
– , kalorische, eines idealen Gasgemisches, 622
– , molare, 17
– , reduzierte, 190
– , spezifische, 16
– , stoffmengenbezogene, 17
– , thermische, 32, 177
– , thermodynamische, 14
Zweiphasengebiet, 178
– von Gemischen, 261
Zweistromtriebwerk, 506
Zweitaktmotor, 507
Zwischenüberhitzung, 550