J. Ahrendts · S. Kabelac

Das Ingenieurwissen
Technische Thermodynamik

Ingenieurwissen

Springer Vieweg

Das Ingenieurwissen: Technische Thermodynamik

Joachim Ahrendts · Stephan Kabelac

Das Ingenieurwissen: Technische Thermodynamik

Springer Vieweg

Joachim Ahrendts
Bad Oldesloe, Deutschland

Stephan Kabelac
Helmut-Schmidt-Universität
Hamburg, Deutschland

ISBN 978-3-642-41119-9
ISBN 978-3-642-41120-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-41120-5

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

Das vorliegende Buch ist Teil des ursprünglich erschienenen Werks „HÜTTE - Das Ingenieurwissen", 34. Auflage.
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

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.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer Vieweg ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media
www.springer-vieweg.de

Vorwort

Die HÜTTE Das Ingenieurwissen ist ein Kompendium und Nachschlagewerk für unterschiedliche Aufgabenstellungen und Verwendungen. Sie enthält in einem Band mit 17 Kapiteln alle Grundlagen des Ingenieurwissens:

- Mathematisch-naturwissenschaftliche Grundlagen
- Technologische Grundlagen
- Grundlagen für Produkte und Dienstleistungen
- Ökonomisch-rechtliche Grundlagen

Je nach ihrer Spezialisierung benötigen Ingenieure im Studium und für ihre beruflichen Aufgaben nicht alle Fachgebiete zur gleichen Zeit und in gleicher Tiefe. Beispielsweise werden Studierende der Eingangssemester, Wirtschaftsingenieure oder Mechatroniker in einer jeweils eigenen Auswahl von Kapiteln nachschlagen. Die elektronische Version der Hütte lässt das Herunterladen einzelner Kapitel bereits seit einiger Zeit zu und es wird davon in beträchtlichem Umfang Gebrauch gemacht.

Als Herausgeber begrüßen wir die Initiative des Verlages, nunmehr Einzelkapitel in Buchform anzubieten und so auf den Bedarf einzugehen. Das klassische Angebot der Gesamt-Hütte wird davon nicht betroffen sein und weiterhin bestehen bleiben. Wir wünschen uns, dass die Einzelbände als individuell wählbare Bestandteile des Ingenieurwissens ein eigenständiges, nützliches Angebot werden.

Unser herzlicher Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen für ihre Beiträge und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Springer-Verlages für die sachkundige redaktionelle Betreuung sowie dem Verlag für die vorzügliche Ausstattung der Bände.

Berlin, August 2013

H. Czichos, M. Hennecke

Das vorliegende Buch ist dem Standardwerk *HÜTTE Das Ingenieurwissen 34. Auflage* entnommen. Es will einen erweiterten Leserkreis von Ingenieuren und Naturwissenschaftlern ansprechen, der nur einen Teil des gesamten Werkes für seine tägliche Arbeit braucht. Das Gesamtwerk ist im sog. Wissenskreis dargestellt.

Inhaltsverzeichnis

Technische Thermodynamik
J. Ahrendts, S. Kabelac

1 Grundlagen 1

1.1 Energie und Energieformen 1
1.1.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik – 1.1.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

1.2 Fundamentalgleichungen 4
1.2.1 Innere Energie – 1.2.2 Spezifische, molare und partielle molare Größen – 1.2.3 Legendre-Transformierte der inneren Energie

1.3 Gleichgewichte 7
1.3.1 Extremalbedingungen – 1.3.2 Notwendige Gleichgewichtsbedingungen – 1.3.3 Stabilitätsbedingungen und Phasenzerfall

1.4 Messung der thermodynamischen Temperatur 11

1.5 Bilanzgleichungen der Thermodynamik 13
1.5.1 Stoffmengen- und Massenbilanzen – 1.5.2 Energiebilanzen – 1.5.3 Entropiebilanzen. Bernoulli'sche Gleichung

1.6 Energieumwandlung 18
1.6.1 Beispiele stationärer Energiewandler. Kreisprozesse – 1.6.2 Wertigkeit von Energieformen

2 Stoffmodelle 22

2.1 Reine Stoffe 23
2.1.1 Ideale Gase – 2.1.2 Inkompressible Fluide – 2.1.3 Reale Fluide – 2.1.4 Fundamentalgleichungen

2.2 Gemische 33
2.2.1 Ideale Gasgemische – 2.2.2 Gas-Dampf-Gemische. Feuchte Luft – 2.2.3 Reale Gemische

3 Phasen- und Reaktionsgleichgewichte 46

3.1 Phasengleichgewichte reiner Stoffe 46
3.1.1 p, v, T-Fläche – 3.1.2 Koexistenzkurven – 3.1.3 Sättigungsgrößen des Nassdampfgebietes – 3.1.4 Eigenschaften von nassem Dampf – 3.1.5 T,s- und h,s-Diagramm

3.2 Phasengleichgewichte fluider Mehrstoffsysteme 51
3.2.1 Phasendiagramme – 3.2.2 Differenzialgleichungen der Phasengrenzkurven – 3.2.3 Punktweise Berechnung von Phasengleichgewichten

3.3 Gleichgewichte reagierender Gemische 59
3.3.1 Thermochemische Daten – 3.3.2 Gleichgewichtsalgorithmus – 3.3.3 Empfindlichkeit gegenüber Parameteränderungen

4 Energie- und Stofftransport in Temperatur- und Konzentrationsfeldern 65

4.1 Konstitutive Gleichungen 65
4.1.1 Fourier'sches Gesetz – 4.1.2 Maxwell-Stefan'sche Gleichungen und Fick'sches Gesetz

4.2 Bilanzgleichungen der Thermofluiddynamik 74
4.2.1 Stoffbilanzen – 4.2.2 Impuls- und mechanische Energiebilanz – 4.2.3 Energiebilanz – 4.2.4 Entropiebilanz und konstitutive Gleichungen

4.3 Feldgleichungen der intensiven Zustandsgrößen 78
4.3.1 Kennzahlen bei erzwungener Konvektion – 4.3.2 Kennzahlen bei natürlicher Konvektion

4.4 Turbulente Strömungen 81
4.4.1 Reynolds'sche Gleichungen – 4.4.2 Wandgesetze – 4.4.3 Turbulenzmodelle

4.5 Grenzschichten 85
4.5.1 Grenzschichtgleichungen bei erzwungener Konvektion –
4.5.2 Grenzschichtgleichungen bei natürlicher Konvektion
4.6 Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten 89
Literatur 92

Technische Thermodynamik

J. Ahrendts
S. Kabelac

Die Thermodynamik ist eine Grundlagenwissenschaft, in welcher physikalische Objekte abstrahiert unter dem Gesichtspunkt der Energiewandlung betrachtet werden. Die Energie in ihren verschiedenen ineinander umwandelbaren Erscheinungsformen stellt ein verknüpfendes Band zwischen allen in der Natur wie auch in der Technik ablaufenden Vorgängen dar. Das Fundament der Thermodynamik sind die *Hauptsätze*, in denen die Existenz und Eigenschaften der Energie und der Entropie formuliert sind. Diese Größen werden auch bei der Physik im Kapitel B thematisiert. Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik begründen die Energie- und Entropiebilanzgleichungen, die eine zentrale Bedeutung in der Auslegung und Bewertung von technischen wie natürlichen Prozessen haben. Weder die Energie noch die Entropie sind einer direkten Messung zugänglich, sodass ein Geflecht aus Zustandsgleichungen die Verknüpfung zwischen den messbaren Zustandsgrößen wie Temperatur und Druck und den Zustandsgrößen in den Bilanzgleichungen herstellt. Aus den Hauptsätzen resultieren auch ordnende Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Materie in ihren Gleichgewichtszuständen sowie Aussagen über die Möglichkeiten und Grenzen von Energieumwandlungen. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Thermodynamik fluider Nichtelektrolyt-Phasen. Auch die statistische Thermodynamik bleibt ausgeklammert, Hinweise hierzu finden sich im Kapitel B 8.9.

Das vorliegende Kapitel zur *Technischen Thermodynamik* gliedert sich in die vier Teile

1 Grundlagen
2 Stoffmodelle und Zustandsgleichungen
3 Phasen- und Reaktionsgleichgewichte
4 Energie- und Stofftransport in Temperatur- und Konzentrationsfeldern

Der erste Teil führt die beiden Hauptsätze und, darauf aufbauend, die Energie- und die Entropiebilanzgleichung ein. Aus dem zweiten Hauptsatz werden Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen abgeleitet, zudem werden grundlegende Energiewandlungsprozesse vorgestellt. Der zweite Teil führt die zur Auswertung der Bilanzgleichungen notwendigen Zustandsgleichungen ein, verbunden mit den zugehörigen Stoffmodellen. Für vereinfachte Betrachtungen werden die beiden Modellstoffe *ideales Gas* sowie *inkompressibles Fluid* bereitgestellt. Im dritten Teil wird auf die in der Verfahrenstechnik und der Chemie wichtigen Berechnungsgleichungen für Phasengleichgewichte sowie Reaktionsgleichgewichte eingegangen. Die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Phasen ist u. a. für die thermische Trenntechnik grundlegend. Im vierten Teil wird in die kinetischen Transportansätze für den Wärme- und Stofftransport eingeführt. Zusammen mit den Bilanzgleichungen und den Stoffmodellen ergeben sich hieraus die Differenzialgleichungen zur Berechnung von Temperatur- und Konzentrationsfeldern.

1 Grundlagen

Ein physikalisches Objekt heißt in der Thermodynamik ein System und die Grenze, die es von seiner Umgebung trennt, Systemgrenze. Jedes System ist Träger physikalischer Eigenschaften, die als Variablen oder Zustandsgrößen bezeichnet werden. In einem bestimmten Zustand haben diese Variablen feste Werte.

1.1 Energie und Energieformen

1.1.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die Energie als zentrale Zustandsgröße der Thermodynamik wird im ersten Hauptsatz durch folgende Postulate eingeführt:

J. Ahrendts, S. Kabelac, *Das Ingenieurwissen: Technische Thermodynamik*,
DOI 10.1007/978-3-642-41120-5_1, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

1. Jedes System besitzt die Zustandsgröße Energie. Die Energie eines aus den Teilen $\alpha, \beta, \ldots, \omega$ mit den jeweiligen Energien $E^\alpha, E^\beta, \ldots, E^\omega$ zusammengesetzten Systems beträgt

$$E = E^\alpha + E^\beta + \ldots + E^\omega \,. \tag{1-1}$$

2. Für die Energie besteht ein Erhaltungssatz, d. h., die Erzeugung und Vernichtung von Energie ist unmöglich.

Gilt die Newton'sche Mechanik, so kann die Energie eines Systems in seine kinetische und potenzielle Energie E_k und E_p in einem konservativen Kraftfeld und die makroskopische innere Energie U zerlegt werden, welche sich aus seinen molekularen Freiheitsgraden ergibt:

$$E = E_\mathrm{k} + E_\mathrm{p} + U \,. \tag{1-2}$$

Die Energie eines Systems lässt sich nach dem ersten Hauptsatz nur durch Energietransport über die Systemgrenze ändern. Die Übergabe der Energie an der Systemgrenze kann erfolgen als

- *mechanische oder elektrische Arbeit W*. Ihr Kennzeichen sind äußere Kräfte oder Momente, die auf eine bewegte Systemgrenze wirken, oder – bei Beschränkung auf nicht magnetisierbare und nicht polarisierbare Phasen – das Fließen eines elektrischen Stroms über die Systemgrenze. Die Verrichtung von Arbeit an energetisch isolierten und materiedichten Systemen, sog. abgeschlossenen Systemen, ist definitionsgemäß nicht möglich.
- *Wärme Q*. Wärme wird aufgrund eines Temperaturgefälles zwischen dem System und seiner unmittelbaren Umgebung bzw. einem angrenzenden System übertragen. Adiabate, d. h. vollkommen wärmeisolierte Wände unterbinden den Wärmefluss.
- *materiegebundene Energie.* Wenn Substanzen die Grenzen des Systems überschreiten wird hierdurch auch materiegebundene Energie transportiert. Im Gegensatz zu diesen sog. offenen Systemen haben geschlossene Systeme materiedichte Grenzen, welche einen Stoffaustausch mit der Umgebung ausschließen.

Die Energiebilanzgleichung, welche auf dem ersten hier formulierten Hauptsatz fusst, wird in Abschnitt 1.5 erläutert. Wenn ein System Energie aufnimmt oder abgibt, wird dieses System einen Satz unabhängiger Zustandsgrößen verändern, die für seine innere Beschaffenheit charakteristisch sind. Im Folgenden soll ein solcher Variablensatz für fluide Nichtelektrolyt-Phasen zusammengestellt werden. Eine Phase ist ein homogener Bereich endlicher oder infinitesimaler Ausdehnung von Gasen und Flüssigkeiten aus ungeladenen Teilchen. Innerhalb einer Phase hängen die Zustandsgrößen nicht vom Ort ab. Schubspannungsfreie Festkörper, die weder magnetisierbar noch elektrisch polarisierbar sind, können wie fluide Phasen behandelt werden.
Wird eine Phase als Ganzes durch eine Kraft im Schwerefeld der Erde bewegt, so ist bei Ausschluss der Rotation die am System verrichtete äußere Arbeit

$$\mathrm{d}W^\mathrm{a} = c \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{I} + mg\,\mathrm{d}z \,. \tag{1-3}$$

Dabei bedeuten c die Geschwindigkeit, $\boldsymbol{I} = \boldsymbol{mc}$ den Impuls, m die Masse, z die Schwerpunkthöhe des Systems und g die Fallbeschleunigung. Das System nimmt die zugeführte Energie über die äußeren, mechanischen Variablen $\boldsymbol{I}$ und z auf. Ihnen zugeordnet sind die Energieformen $\boldsymbol{c} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{I}$ und $mg\,\mathrm{d}z$, die in das System fließen und seine Energie E vermehren. Die Integration von (1-3) zwischen den Anfangs- und Endzuständen 1 und 2 liefert bei $m = \mathrm{const}$

$$W_{12}^\mathrm{a} = \frac{m}{2}\left(c_2^2 - c_1^2\right) + mg\,(z_2 - z_1) \,, \tag{1-4}$$

d. h., die äußere Arbeit ist gleich der Zunahme der kinetischen und potenziellen Energie des Systems während der Bewegung.
Bild 1-1a zeigt, wie an einer ruhenden, geschlossenen Phase, die sich in einem Zylinder mit verschiebbarem Kolben befindet, Arbeit verrichtet werden kann. Die Kolbenkraft F sei im Gleichgewicht mit der von der Phase auf den Kolbenboden ausgeübten Druckkraft. Die von F am System verrichtete Arbeit bei der Verschiebung des Kolbens, die sog. Volumenänderungsarbeit, ist dann

$$\mathrm{d}W^\mathrm{v} = -p\,\mathrm{d}V \tag{1-5}$$

mit p als dem an allen Stellen gleich großen Druck und V als dem Volumen der Phase. Das Volumen mit der zugehörigen Energieform $-p\,\mathrm{d}V$ ist somit eine unabhängige Variable, über welche die Energie einer Phase, speziell die innere Energie, veränderbar ist.

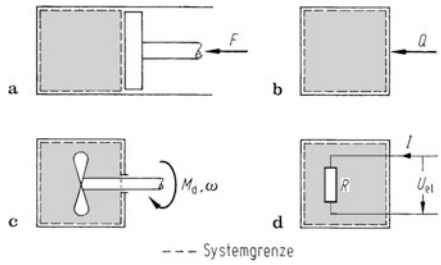

Bild 1-1. Mechanismen der Energiezufuhr an ruhende, geschlossene Phasen. **a** Volumenänderungsarbeit, **b** Wärme, **c** Wellenarbeit und **d** elektrische Arbeit

Die Bilder 1-1b bis 1-1d zeigen weitere Beispiele der Energiezufuhr an eine ruhende geschlossene Phase, jetzt bei konstantem Volumen. Im ersten Fall wird die Wärme $\mathrm{d}Q$ von einer heißen Umgebung auf das kältere System übertragen. Im zweiten Fall liefert eine Rührwerkswelle die Wellenarbeit

$$\mathrm{d}W^{\mathrm{w}} = M_{\mathrm{d}}\,\omega\,\mathrm{d}\tau \tag{1-6}$$

an das System, wobei M_{d} das Drehmoment, ω die Winkelgeschwindigkeit und τ die Zeit bedeuten. Im dritten Fall wird einem elektrischen Widerstand R im System die elektrische Arbeit

$$\mathrm{d}W^{\mathrm{el}} = I_{\mathrm{el}}\,U_{\mathrm{el}}\,\mathrm{d}\tau \tag{1-7}$$

(I_{el} ist die elektrische Stromstärke und U_{el} die elektrische Spannung) zugeleitet. Wie die Erfahrung zeigt, können einfache Systeme wie die in Bildern 1-1c und 1-1d dargestellten Phasen Wellen- und elektrische Arbeit nur aufnehmen, nicht aber abgeben.

Eine fluide Phase kann schließlich Energie durch Änderung ihres Stoffbestands aufnehmen oder abgeben. Dieser ist durch die Massen m_i der Teilchenarten i oder die entsprechenden, vorzugsweise in der SI-Einheit Mol gemessenen Stoffmengen n_i bestimmt. Beide Größen sind durch die stoffmengenbezogene (molare) Masse M_i der Teilchen verknüpft

$$m_i = M_i\,n_i\,. \tag{1-8}$$

Benutzt man für M_i der Einheit g/mol, so ist der Zahlenwert $\{M_i\}$ mit der relativen (Molekül)masse der Teilchenart i identisch. Nach (1-2) bewirkt die Änderung $\mathrm{d}n_i$ der Stoffmenge einer Substanz i in einer fluiden Phase die Energieänderung

$$\begin{aligned}\mu_{i,\mathrm{tot}}\,\mathrm{d}n_i = [&(\partial E_{\mathrm{k}}/\partial n_i)_{I,n_{j\neq i}} + (\partial E_{\mathrm{p}}/\partial n_i)_{z,n_{j\neq i}} \\ &+ (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j\neq i}}]\mathrm{d}n_i\,,\end{aligned} \tag{1-9}$$

womit das Gesamtpotenzial $\mu_{i,\mathrm{tot}}$ der Teilchenart i definiert ist. Wie in der Thermodynamik üblich, sind die Variablen, die beim Differenzieren konstant zu halten sind, als Indizes an den Ableitungen vermerkt. Die Zustandsgröße S, die im dritten Term als eine konstant zu haltende Zustandsgröße aufgeführt wurde, ist die Entropie. Sie wird im nachfolgenden Abschnitt eingeführt. Die beiden ersten Terme der eckigen Klammer lassen sich durch Ausdifferenzieren der Funktionen $E_{\mathrm{k}} = \boldsymbol{I}^2/(2m)$ und $E_{\mathrm{p}} = mgz$ bestimmen. Der letzte Term, für den die Abkürzung μ_i gebräuchlich ist, heißt das chemische Potenzial der Teilchenart i. Es ist von der Größenart einer auf die Stoffmenge bezogenen Energie. Damit wird

$$\mu_{i,\mathrm{tot}}\,\mathrm{d}n_i = \left[-\frac{1}{2}M_i c^2 + M_i g z + \mu_i\right]\mathrm{d}n_i\,. \tag{1-10}$$

Bei K unabhängig veränderlichen Stoffmengen gibt es K unabhängige Gesamtpotenziale gemäß (1-13). Entsprechend den bisherigen Betrachtungen können alle Energieformen einer Phase in der Gestalt $\zeta_j\,\mathrm{d}X_j$ geschrieben werden. Dabei repräsentiert die Größe X_j alle mengenartigen Zustandsgrößen, die Relationen wie (1-1) oder (1-11) erfüllen. Diese mengenartigen Größen heißen *extensive*, die konjugierten Größen ζ_j *intensive Variable*. Beispiele für extensive Zustandsgrößen sind die Stoffmenge n_i oder das Volumen V, intensive Zustandsgrößen sind z. B. das chemische Potenzial μ_i und der Druck p.

1.1.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Neben der vorgehend eingeführten Zustandsgröße Energie basiert die thermodynamische Analyse auf einer zweiten zentralen, der unmittelbaren Anschauung verborgenen und nicht messbaren Zustandsgröße, der Entropie S.

Der *zweite Hauptsatz* postuliert für die Eigenschaften der Entropie:

1. Jedes System besitzt die Zustandsgröße Entropie. Die Entropie eines aus den Teilen $\alpha, \beta, \ldots, \omega$ mit den Entropien $S^{\alpha}, S^{\beta}, \ldots, S^{\omega}$ zusammengesetzten Systems ist

$$S = S^{\alpha} + S^{\beta} + \ldots + S^{\omega}\,. \tag{1-11}$$