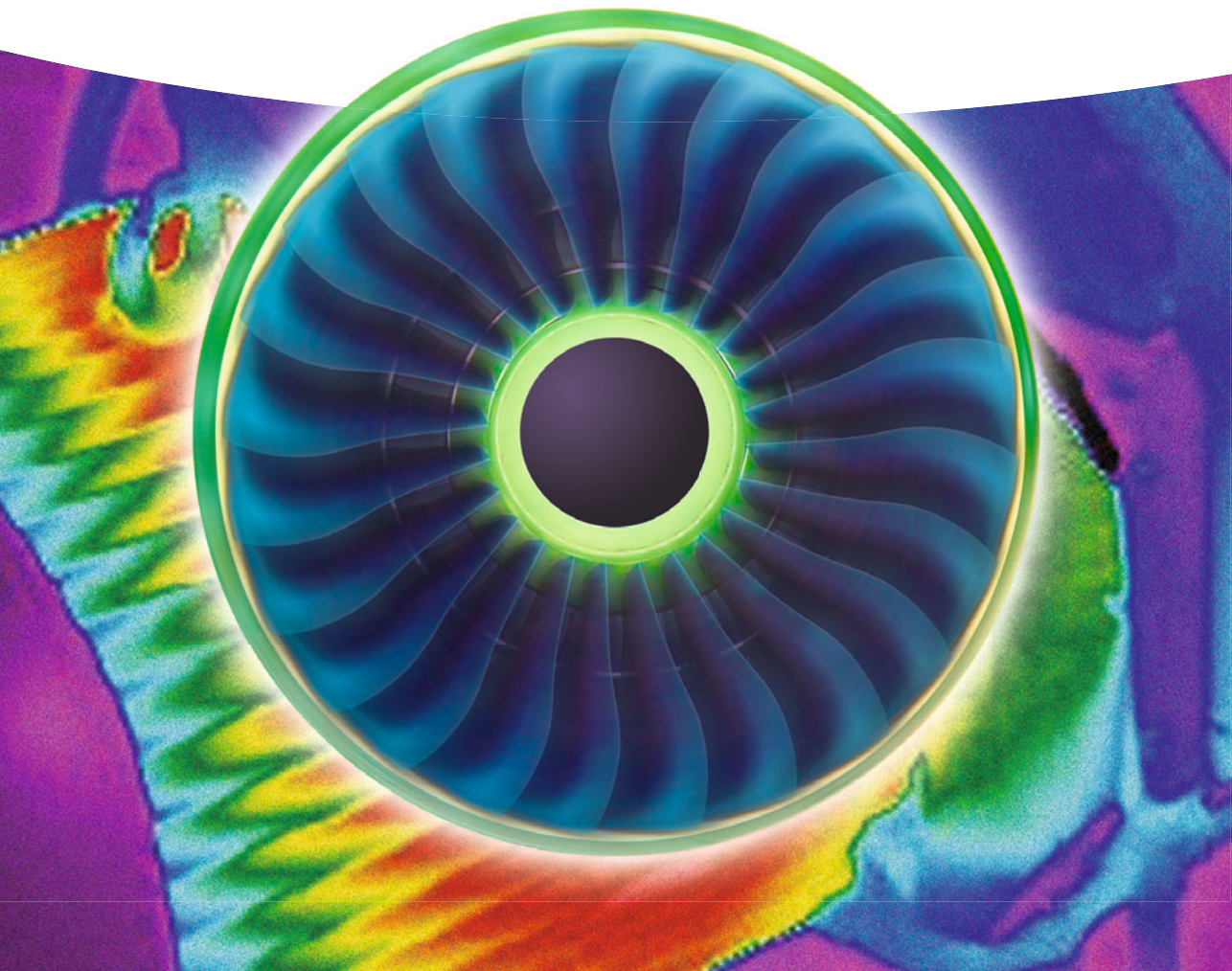


Wolfgang Heidemann

Technische Thermodynamik

Kompaktkurs für das Bachelorstudium



Wolfgang Heidemann

**Technische
Thermodynamik**

Wolfgang Heidemann

Technische Thermodynamik

Kompaktkurs für das Bachelorstudium

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Wolfgang Heidemann

Institut für Thermodynamik und
Wärmetechnik der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 6
70550 Stuttgart
Deutschland

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

**Bibliografische Information der
Deutschen Nationalbibliothek**

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

© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Umschlaggestaltung Grafik-Design Schulz,
Fußgönheim, Deutschland

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig,
Deutschland

Print ISBN 978-3-527-33885-6

ePDF ISBN 978-3-527-69283-5

ePub ISBN 978-3-527-69282-8

Mobi ISBN 978-3-527-69284-2

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Für Monika und Philipp

Everything seems impossible until it's done
Nelson Mandela

Inhaltsverzeichnis

Vorwort *XI*

Nomenklatur *XIII*

1	Einleitung	<i>1</i>
1.1	Technische Thermodynamik	<i>1</i>
1.2	Zur Handhabung des Arbeitsbuches	<i>2</i>
2	Grundlagen	<i>5</i>
2.1	Das thermodynamische System	<i>5</i>
2.2	Thermodynamische Größen	<i>8</i>
2.2.1	Zustandsgrößen	<i>9</i>
2.2.2	Zustandsänderungen	<i>11</i>
2.2.3	Energie	<i>15</i>
2.2.4	Prozessgrößen	<i>15</i>
2.3	Temperatur	<i>17</i>
2.3.1	Thermisches Gleichgewicht	<i>18</i>
2.3.2	Nullter Hauptsatz der Thermodynamik und Temperaturmessung	<i>18</i>
	Zusammenfassung	<i>20</i>
	Aufgaben und Lösungen	<i>23</i>
3	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	<i>33</i>
3.1	Allgemeine Formulierung	<i>34</i>
3.1.1	Geschlossenes System	<i>35</i>
3.1.2	Offenes System	<i>35</i>
3.2	Arbeitsformen	<i>36</i>
3.2.1	Mechanische Arbeit	<i>36</i>
3.2.2	Volumenarbeit	<i>37</i>
3.2.3	Dissipationsarbeit (Reibungsarbeit)	<i>37</i>
3.2.4	Nutzarbeit	<i>38</i>
3.2.5	Verschiebearbeit	<i>39</i>
3.2.6	Die technische Arbeit	<i>40</i>
3.2.7	Andere Arbeitsformen	<i>42</i>

3.3	Wärme	43
3.4	Innere Energie	43
3.5	Enthalpie	44
3.6	Mechanische Energie	46
3.7	Spezielle Formulierungen	46
3.7.1	Geschlossenes System	47
3.7.2	Das stationäre offene System	48
3.7.3	Beispiele	48
	Zusammenfassung	51
	Aufgaben und Lösungen	57
4	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	87
4.1	Die Richtung von Prozessen	87
4.2	Entropie und deren Bilanzierung	89
4.2.1	Geschlossene Systeme und Kreisprozesse	89
4.2.2	Entropiebilanz am offenen System	90
4.2.3	Schlussfolgerungen	92
4.3	Die Gibbssche Fundamentalgleichung	96
4.3.1	Entropieberechnung	97
4.3.2	Beziehungen zwischen Zustandsgrößen	98
4.4	Beispiele, Tipps und Tricks	100
	Zusammenfassung	105
	Aufgaben und Lösungen	109
5	Stoffthermodynamik – Eigenschaften der Materie	125
5.1	Das p, v, T -Verhalten reiner realer Stoffe	125
5.2	Die Bestimmung thermischer und kalorischer Zustandsgrößen	130
5.2.1	Festkörper, Flüssigkeit, Schmelzen/Erstarren, Sublimieren/Desublimieren	131
5.2.2	Nassdampfgebiet, Verdampfen/Verflüssigen	133
5.2.3	Gase und Dämpfe	134
	Zusammenfassung	148
	Aufgaben und Lösungen	152
6	Einfache Zustandsänderungen	177
6.1	Ideales Gas	177
6.1.1	Isochore Zustandsänderung	178
6.1.2	Isobare Zustandsänderung	179
6.1.3	Isotherme Zustandsänderung	180
6.1.4	Adiabate Zustandsänderung	182
6.1.5	Polytrope Zustandsänderung	183
6.1.6	Irreversibel adiabate Explosion	185
6.2	Nassdampf	186
6.2.1	Isobare, isotherme Zustandsänderung	186
6.2.2	Isochore Zustandsänderung	187

6.2.3	Adiabate Zustandsänderung	188
6.2.4	Isenthalpe Zustandsänderung	188
6.3	Kreisprozesse, Carnot-Prozess	189
6.3.1	Der rechtsgängige Kreisprozess	190
6.3.2	Der linksgängige Kreisprozess	193
6.3.3	Der Carnot-Prozess	195
	Zusammenfassung	198
	Aufgaben und Lösungen	203
7	Exergie	243
7.1	Exergie einer Wärme	244
7.2	Exergie der Arbeit	246
7.3	Exergie eines geschlossenen Systems	248
7.4	Exergie eines offenen Systems	250
7.5	Exergieverlust	251
7.6	Der exergetische Wirkungsgrad	253
7.7	Beispiele, Tipps und Tricks	255
	Zusammenfassung	259
	Aufgaben und Lösungen	262
8	Thermodynamische Prozesse	277
8.1	Wärme-Kraft-Prozesse	278
8.1.1	Vergleichsprozesse für Verbrennungsmotoren	278
8.1.2	Stirling-Prozess	287
8.1.3	Ericson-Prozess	288
8.1.4	Joule-Prozess	290
8.1.5	Dampfkraftprozesse	293
8.2	Linksgängige Prozesse	299
8.2.1	Kaltgasprozess	300
8.2.2	Kaltdampfprozess	302
8.2.3	Das Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung	304
8.2.4	Verdichter	305
	Zusammenfassung	307
	Aufgaben und Lösungen	314
9	Gasgemische und feuchte Luft	361
9.1	Gemisch idealer Gase	361
9.1.1	Konzentrationen	361
9.1.2	Eigenschaften idealer Gasmischungen	362
9.2	Feuchte Luft	365
9.2.1	Konzentrationsmaße	367
9.2.2	Thermische und kalorische Zustandsgrößen	369
9.2.3	Das Mollier $h_{G/L}$, x -Diagramm	371
9.2.4	Zustandsänderungen feuchter Luft	372
	Zusammenfassung	380
	Aufgaben und Lösungen	385

10 Chemische Reaktionen 425

10.1 Reaktionsenthalpie 425

10.1.1 Standardreaktionsenthalpie 427

10.1.2 Reaktionsenthalpie bei beliebiger Temperatur 428

10.2 Verbrennungsprozesse 429

10.2.1 Verbrennung mit Luft 431

10.2.2 Verbrennungsreaktionen der Praxis 432

Zusammenfassung 436

Aufgaben und Lösungen 438

Anhang A Tabellen und Stoffwerte 451

Anhang B Herleitungen 465

B.1 Das vollständige oder totale Differenzial 465

B.2 Betrachtung der Differenzialausdrücke $(\partial u / \partial v)_T$ und $(\partial h / \partial p)_v$ 465

B.3 Kinetische Gastheorie 467

Anhang C Diagramme 469

Weiterführende Literatur 471

Sachverzeichnis 473

Vorwort

Für das vorliegende Buch wurden die langjährigen Lehrerfahrungen des Autors an unterschiedlichen Hochschulen des Landes Baden Württemberg (Universität Stuttgart, FH Esslingen, DHBW Stuttgart) eingebracht, um ein Arbeitsbuch für Studierende der Ingenieur- und Naturwissenschaften entstehen zu lassen.

„Warum noch ein Thermodynamikbuch, wo doch bereits eine Vielzahl hervorragender Werke verfügbar sind?“ Diese Frage stellt man sich berechtigterweise zu Beginn eines derartigen Buchprojektes. Es wurde der Versuch unternommen diese Frage aus Sicht des Studierenden zu beantworten.

Entstanden ist ein Arbeitsbuch mit kompakter Darstellung der für technische Belange wichtigen Sachverhalte der technischen Thermodynamik mit Zusammenfassungen nebst Formelübersicht auf wenigen Seiten sowie einer Aufgabensammlung nach jedem Kapitel. Die Aufgabensammlung enthält 120 Verständnisfragen im Multiple-Choice-Stil sowie 89 Rechenaufgaben, gestaffelt nach Schwierigkeitsgrad (Einstiegswissen, Routinewissen, Prüfungswissen). Dem Leser wird eine aktive Unterstützung bei der Bearbeitung der Rechenaufgaben durch Lösungshinweise in unterschiedlicher Qualität gegeben: (I) beginnend bei vertiefenden Fragen, die auf den Lösungsgang und die Chronologie sinnvoller Lösungsschritte hinweisen, und – falls diese moderaten Hinweise zum Lösungsgang nicht ausreichend sind – (II) konkrete Formelansätze, mit denen sich die Zahlenwertlösungen erzeugen lassen. Da ausschließlich die Anwendung der theoretischen Grundlagen auf konkrete Aufgabenstellungen erkennen lässt, ob der Lernstoff verstanden wurde, sind begleitende Übungen zur Thermodynamik aus Sicht des Autors von herausragender Wichtigkeit.

Das Buch ist zum Selbststudium geeignet und behandelt die Themengebiete thermodynamische Grundlagen, Hauptsätze der Thermodynamik, reale und ideale Gase, Gasgemische und feuchte Luft, thermodynamische (Kreis-)Prozesse mit und ohne Phasenänderung sowie einfache chemische Reaktionen (Verbrennung).

Danken möchte ich allen Personen, die an der Entstehung dieses Buches unterstützend mitgewirkt haben. Zahlreiche Hinweise zu den Verständnis- und Übungsaufgaben stammen von den Studierenden Kevin Granz, Stefan Winkelmann und Christoph Kirsch, wofür ich sehr dankbar bin. Für die Durchsicht der verschiedenen Kapitel und die hilfreichen Anmerkungen und Verbesserungsvor-

schläge bedanke ich mich bei den folgenden Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart: Frau Ursina Ebert, Herr Bernd Bierling, Herr Stephan Fischer, Herr Markus Gerschitzka, Herr Henner Kerskes, Herr Roman Marx und Herr Fabian Schmid. Für die wertvollen Hinweise zum Inhalt und dessen Darstellung sei Herrn Prof. Dr. Andreas Griesinger von der Dualen Hochschule Baden-Württemberg, Stuttgart gedankt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus Spindler, der meine Arbeit zu diesem Buch uneingeschränkt unterstützt hat. Abschließend sei Herrn Martin Preuss und seinem Team vom Wiley-VCH Verlag für die Unterstützung bei der Manuskripterstellung und die stets sehr gute Zusammenarbeit gedankt.

Stuttgart, Juni 2015

Wolfgang Heidemann

Nomenklatur

A	Fläche [m^2]
c	Geschwindigkeit [m/s]
c	spezifische Wärmekapazität [$\text{J}/(\text{kg K})$]
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen [$\text{J}/(\text{kg K})$]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [$\text{J}/(\text{kg K})$]
E	Energie [J]
e	spezifische Energie [J/kg]
F	Kraft [N]
F	freie Energie ($F = U + TS$) [J]
G	freie Enthalpie ($G = H + TS$) [J]
g	Erdbeschleunigung [m/s^2]
H	Enthalpie [J]
H_m	molare Enthalpie [J/mol]
h	spezifische Enthalpie [J/kg]
h_o	Brennwert [J/kg]
h_u	Heizwert [J/kg]
$\Delta H_{m,F}^0$	molare Bildungsenthalpie bei Standardbedingungen [J/mol]
$\Delta H_{m,R}$	molare Reaktionsenthalpie [J/mol]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie [J]
Δh_S	Schmelzenthalpie [J/kg]
Δh_{Sub}	Sublimationsenthalpie [J/kg]
Δh_V	Verdampfungsenthalpie [J/kg]
M	Molmasse [kg/kmol]
m	Masse [kg]
$\dot{m}$	Massenstrom [kg/s]
N_A	Avogadro-Zahl [Teilchen/mol]
n	Stoffmenge [mol]
n	Polytropenexponent [–]
P	Leistung [W]
P_{ex}	Exergieleistung [W]
ΔP_{ex}	Exergieleistungsänderung [W]
$\Delta P_{\text{ex,V}}$	Exergieverlustleistung [W]

p	Druck [Pa]
Q	Wärme [J]
$\dot{Q}$	Wärmestrom [W]
q	spezifische Wärme [J/kg]
R_i	individuelle Gaskonstante [J/(kg K)]
R_m	universelle Gaskonstante [J/(mol K)]
S	Entropie [J/K]
$\dot{S}$	Entropiestrom [W/K]
s	spezifische Entropie [J/(kg K)]
S_m	molare Entropie [J/(mol K)]
T	thermodynamische Temperatur [K]
t	Zeit [s]
U	innere Energie [J]
u	spezifische innere Energie [J/kg]
U_m	molare innere Energie [J/mol]
V	Volumen [m ³]
v	spezifisches Volumen [m ³ /kg]
V_m	molares Volumen [m ³ /mol]
W	Arbeit [J]
w	spezifische Arbeit [J/kg]
W_{elast}	elastische Verformungsarbeit [J]
W_{elekt}	elektrische Arbeit [J]
W_{ex}	Exergie [J]
ΔW_{ex}	Exergieänderung [J]
$\Delta W_{\text{ex,V}}$	Exergieverlust [J]
W_{diss}	Dissipationsarbeit [J]
W_{mech}	mechanische Arbeit [J]
W_{nutz}	Nutzarbeit [J]
W_{Oberfl}	Oberflächenarbeit [J]
W_p	Druckänderungsarbeit [J]
W_t	technische Arbeit [J]
W_V	Volumenarbeit [J]
x	Dampfgehalt ($x = m''/(m' + m'')$) [–]
x	Wassergehalt ($x = m_W/m_L$) [–]
x_i	Massenkonzentration (-anteil) ($x_i = m_i/m_G$) [–]
y_i	Stoffkonzentration (-anteil) [–]
Z	Realgasfaktor [–]

Griechische Zeichen

β	isobarer thermischer Volumenausdehnungskoeffizient [1/K]
γ	isochorer Spannungskoeffizient [1/K]
δ_h	Joule-Thomson-Koeffizient [K/bar]

ε	Verdichtungsverhältnis [–]
ε_{KM}	Leistungszahl einer Kältemaschine [–]
ε_{WP}	Leistungszahl einer Wärmepumpe [–]
ε_{sR}	Schadraumanteil [–]
η_{ex}	exergetischer Wirkungsgrad [–]
η_G	Gütegrad [–]
η_{th}	thermischer Wirkungsgrad [–]
ϑ	Celsius-Temperatur [°C]
ϑ_F	Fahrenheit-Temperatur [°F]
ϑ_R	Rankine-Temperatur [°Ra]
κ	Isentropenexponent [–]
λ	Füllungsgrad [–]
λ	Luftverhältnis [–]
π	Druckverhältnis [–]
ρ	Dichte [kg/m ³]
φ	Einspritzverhältnis [–]
φ	relative Feuchte [–]
χ	isothermer Kompressibilitätskoeffizient [m ² /N]
ψ	Feuchtegrad [–]

Indizes

a	außen, äußere
am	Umgebung
BS	Brennstoff
CP	Carnot-Prozess
D	Dampf
E	Eis
elekt	elektrisch
F	Flüssigkeit
G	Gemisch
G/L	Gemischgröße bezogen auf die Masse trockener Luft
i	innen, innere
kin	kinetisch
KP	Kreisprozess
kP	kritischer Punkt
L	(trockene) Luft
n	norm
oT	oberer Totpunkt
pot	potenziell
Pr	Produkte
Re	Reaktanden
rev	reversibel

sR	schädlicher Raum
T	Turbine
TP	Tripelpunkt
uT	unterer Totpunkt
V	Verdichter
W	Wasser
ZÜ	Zwischenüberhitzung
' , "	Sättigungsgrößen
⁰	Standardbedingungen (1,013 25 bar, 25 °C)

1

Einleitung

Die Thermodynamik ist eine allgemeine Energielehre. Als Teilgebiet der Physik befasst sie sich mit den Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung von Energieumwandlungsvorgängen. Dabei sind solche Umwandlungsvorgänge von Interesse, die unter Wärmeerscheinungen ablaufen.

Die Thermodynamik als *axiomische* Wissenschaft ist vergleichsweise jung und gegenüber den klassischen Wissenschaften, wie der Mathematik oder der Mechanik, erst seit ca. zweieinhalb Jahrhunderten bekannt. Anlass dafür, sich im 18. Jahrhundert Gedanken über die Umwandlung von thermischer Energie zu machen, war das Bestreben, die Alltagsarbeit durch den Einsatz von Maschinen zu erleichtern. Dabei stieß man auf die bahnbrechende Entdeckung, dass Wärme in mechanische Arbeit umwandelbar ist. Allerdings konnte diese Umwandlung, wie man feststellen musste, lediglich unvollständig durchgeführt werden. Die Verbesserung des Wirkungsgrades, mit dem die Umwandlung von Wärme in Arbeit erfolgt, wir sagen heute *Verbesserung der Energieeffizienz* dazu, bietet die Grundlage für wissenschaftliches Arbeiten und Forschen seit mehr als zwei Jahrhunderten hinweg.

Neben der Beschreibung von energietechnischen Prozessen ermöglicht die Thermodynamik grundlegende Aussagen für die Stoffumwandlung bei chemischen Reaktionen. Demgemäß unterscheidet man die Gebiete der „Technischen Thermodynamik“ sowie der „Chemischen Thermodynamik“. Eine weitere übergreifende Unterscheidung der Thermodynamik bezieht sich darauf, ob die Betrachtungsweise aus makroskopischer oder mikroskopischer (atomarer) Sicht erfolgt. Im ersten Fall spricht man von der *klassischen oder phänomenologischen Thermodynamik*, im zweiten Fall von der *statistischen Thermodynamik*.

1.1

Technische Thermodynamik

Wir wollen uns im Folgenden mit der für das Ingenieurwesen wichtigen „Technischen Thermodynamik“ befassen, die sich nahezu ausschließlich der phänomenologischen Darstellungsweise bedient. Nach Schmidt *et al.* (1975) ist es das Ziel der technischen Thermodynamik

- die Energieumwandlungsgesetze einzuführen und deren Anwendung auf technische Prozesse zu zeigen sowie
- die Untersuchungen der Materie zu gestatten und damit die Bestimmung von Stoffeigenschaften zu ermöglichen.

Ganz allgemein lässt sich die „Technische Thermodynamik“ in eine sogenannte **Prozessthermodynamik** und in eine **Stoffthermodynamik** unterteilen:

Die **Prozessthermodynamik** befasst sich mit der Analyse von Energieumwandlungsvorgängen, die bei thermodynamischen Prozessen ablaufen. Dabei ist es zunächst völlig uninteressant, welcher Stoff – auch Arbeitsmittel genannt – bei der Energieumwandlung verwendet wird. Wenige makroskopisch messbare Größen, wie Druck, Temperatur oder Volumen reichen dabei aus, um den Zustand eines thermodynamischen Systems eindeutig zu charakterisieren, ohne etwas über die Natur der im betrachteten System befindlichen Materie aussagen zu müssen. Ein Vorteil der „Technischen Thermodynamik“ liegt darin, dass die quantitative Erfassung allgemeiner Energieumwandlungsvorgänge mithilfe weniger Erfahrungssätze (Hauptsätze) erfolgt. Diese Erfahrungssätze (**Axiome**) wurden formuliert, bevor Kenntnis über die Struktur der Materie vorlag. Die Hauptsätze der Thermodynamik sind mathematisch nicht beweisbar. Ihre Richtigkeit zeigt sich jedoch in der täglichen Praxis.

Die **Stoffthermodynamik** befasst sich mit den thermodynamischen Eigenschaften der Arbeitsmittel. Dieser Zweig der „Technischen Thermodynamik“ entwickelt auf Basis der Hauptsätze allgemeingültige Beziehungen zwischen Größen, die geeignet sind, den physikalischen Zustand des verwendeten Arbeitsmittels zu beschreiben. Die allgemeingültigen Beziehungen, auch Fundamentalgleichungen genannt, werden dann an die jeweiligen Stoffe, z. B. durch Experimente, angepasst.

1.2

Zur Handhabung des Arbeitsbuches

Das vorliegende Buch soll die Grundlagen der anwendungsorientierten „Technischen Thermodynamik“ vermitteln, die im Bereich der ingenieurwissenschaftlichen Hochschulausbildung benötigt werden. Dies erfolgt in einer möglichst kompakten Darstellung, die durch kurze Zusammenfassungen nach jedem Kapitel unterstützt wird.

Nach der Beschreibung von Aufgabe und Einteilung der Thermodynamik (Kapitel 1) werden thermodynamische Grundlagen wie die zu verwendende Nomenklatur, der Systembegriff, thermodynamische Größen und auch bereits der nullte Hauptsatz in Kapitel 2 eingeführt. Eine Übersicht über die verschiedenen, für die Bilanzierung thermodynamischer Systeme relevanten Energien sowie deren Verwendung im ersten Hauptsatz, ist in Kapitel 3 zu finden. Um bereits nach den Kapiteln 2 und 3 den Lernstoff anhand nichttrivialer Rechenaufgaben vertiefen zu können, wozu in der Regel kalorische Zusammenhänge zwischen Zustands-

größen benötigt werden, erfolgt eine Herleitung dieser Ansätze exemplarisch für Festkörper, Flüssigkeiten und ideale Gase, basierend auf den bis dahin eingeführten Grundlagen. Kapitel 4 widmet sich der Entropie sowie deren Verwendung im zweiten Hauptsatz. Die thermodynamischen Eigenschaften von Arbeitsstoffen, einschließlich des Spezialfalls „ideales Gas“, sind Gegenstand des Kapitels 5. In Kapitel 6 wird die Anwendung der Hauptsätze im Rahmen einfacher Zustandsänderungen idealer Gase und realer Stoffe verdeutlicht. Kapitel 7 behandelt die maximal gewinnbare Arbeit von Prozessen. Technische Anwendungen, z. B. Kreisprozesse ohne (Otto-, Diesel-, Joule-, Ericson-, Stirling-Prozess) und mit Phasenwechsel (Dampfkraftprozesse, Kaltdampfprozesse) des Arbeitsmittels, werden in Kapitel 8 betrachtet. Kapitel 9 ist den Gasgemischen und der feuchten Luft als Gas-Dampf-Gemisch vorbehalten, bevor im 10. Kapitel die Berechnung der Reaktionsenthalpie einfacher chemischer Reaktionen gezeigt wird.

Als Kontrolle, ob die thermodynamischen Grundlagen verstanden wurden, wird deren Anwendung auf technische Fragestellungen durch das Bearbeiten von Verständnis- und Übungsaufgaben in unterschiedlichen Schwierigkeitsgraden nach jedem Kapitel ermöglicht. Der Schwierigkeitsgrad dieser Aufgaben wird durch Kennzeichnung mit „*“ (Einstiegswissen), „**“ (Routinewissen) und „***“ (Prüfungswissen) transparent gemacht.

Es wird empfohlen, die **Verständnisfragen** zuerst ohne Hilfsmittel zu beantworten. Die korrekten Antworten zu den Fragen sind separat angegeben. Falls keine Beantwortung möglich ist oder falsche Antworten gegeben wurden, sollten die Grundlagen im Lehrtext nochmals nachgelesen werden. Diese Stoffwiederholung dient der Verinnerlichung der Inhalte.

Zur Bearbeitung der **Übungsaufgaben** werden die Kapitelzusammenfassungen als ein Hilfsmittel empfohlen. Für jede Übungsaufgabe können Lösungshinweise in zwei Stufen (I, II) im Arbeitsbuch gefunden werden. Beim Lösungshinweis (I) erfolgt durch gezielte Fragestellungen bzw. Tipps ein Aufzeigen des möglichen Lösungsganges. Es werden dabei keine Formeln angegeben. Sollten diese textlichen Hinweise nicht zur Lösungsfindung ausreichen, so können im Lösungshinweis (II) – als Ergänzung zum Lösungshinweis (I) – passende Formelansätze gefunden werden. Die Zahlenwertlösungen der Übungsaufgaben sind separat angegeben und ermöglichen eine Kontrolle, ob alle relevanten Größen korrekt in SI-Einheiten in den Berechnungsgleichungen verwendet wurden.

Die Beschreibung thermodynamischer Aufgabenstellungen kann umfangreich und kompliziert sein, sodass die Gefahr besteht, wichtige Angaben zu überlesen bzw. nicht zu erkennen. Wie die Erfahrung des Autors zeigt, kann durch **fünf grundlegende Lösungsschritte** eine systematische Erfassung aller zur Problemlösung erforderlichen Informationen erfolgen (vgl. Abb. 1.1). Besonders hingewiesen sei dabei auf das Anlegen einer Zustandstabelle (tabellarische Zuordnung von Zustandsgrößen zu Zustandspunkten) und deren konsequente Vervollständigung im Verlauf der Aufgabenbearbeitung. Eine ausgefüllte Zustandstabelle erlaubt eine meist einfache Berechnung abhängiger Größen, wie z. B. Arbeiten und Wärmen. Die Anwendung des in Abb. 1.1 gezeigten Lösungsschemas bietet keine Garantie für eine fehlerfreie Aufgabenbearbeitung und ein Erzielen des korrek-

5 Schritte beim Lösen thermodynamischer Probleme

1. Um welches Arbeitsmittel handelt es sich?

- Je nach Arbeitsmittel resultieren spezielle Formeln und Ansätze für die thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen

2. Anfertigen einer Apparateskizze

- Stationärer Fließprozess (offenes System): 1 Bild
- Geschlossenes System: 3 Bilder

Wichtig ist dabei die Abgrenzung des interessierenden Systems von der angrenzenden Umgebung durch die Systemgrenze!

3. Erfassen der gegebenen Zustands- und Prozessgrößen (Zustandstabelle)

- Anfertigen und Verwenden einer Zustandstabelle, die im Laufe der Aufgabenbearbeitung durch neu berechnete Größen zu komplettieren ist

4. Erkennen von Vereinfachungen (z. B. konstant bleibende Zustandsgrößen, reversibel, adiabat usw.)

- Hilfreich: Skizzierung von Zustandsänderungen in Diagrammen (p,v -, T,s -, h,s -Diagramme)

5. Mathematische Beschreibung

- Aufstellen von Bilanzen für Energie (1. H.S.),
Masse,
Entropie (2. H.S.)
- Einbringen von kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen, Vereinfachungen

Abb. 1.1 Lösungsschema für thermodynamische Probleme.

ten Ergebnisses. Vielmehr wird die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Aufgabenbearbeitung erhöht und man eignet sich, durch Verinnerlichen der einzelnen Lösungsschritte, eine Arbeitsmethodik an. Die Lösungsschritte 1–5 des Lösungsschemas werden für die Übungsaufgaben ab Kapitel 3 im Arbeitsbuch verwendet.

2

Grundlagen

Die Thermodynamik bedient sich einer eigenen Fachsprache, die oftmals als schwierig empfunden wird, da sie ungewohnt ist. Diese Fachausdrücke sind als die Grundbausteine thermodynamischer Modellvorstellungen vorauszusetzen und werden in diesem Kapitel eingeführt.

2.1

Das thermodynamische System

In der Thermodynamik verwendet man den Begriff „System“, um ein materielles Gebilde als Untersuchungsobjekt zu identifizieren, dessen thermodynamischen Eigenschaften untersucht werden sollen.

Ein thermodynamisches System stellt eine zweckmäßige Abgrenzung einer Stoffmenge oder eines bestimmten räumlichen Bereiches von seiner Umgebung dar. Die Abgrenzung des Systems von der Umgebung erfolgt durch eine Systemgrenze.

Durch die Systemgrenze wird das thermodynamische System charakterisiert. Systemgrenzen können materiell vorhandene Wände (z. B. Behälterwände) oder aber gedachte (fiktive) Hüllen sein, die sich während Zustandsänderungen verschieben können. Es besteht eine Analogie zur Mechanik, bei der mit „Systemgrenze“ das Freimachen eines mechanischen Systems (Körpers) bezüglich seiner Verbindung zur Umgebung verstanden wird und letztere durch Kräfte und Momente ersetzt wird.

Die geschickte Wahl der Systemgrenzen erleichtert oftmals die Lösung von thermodynamischen Problemen. Je nach Beschaffenheit der Systemgrenze, die im Folgenden in Skizzen und Abbildungen gestrichelt gezeichnet wird, werden a) **geschlossene**, b) **adiabate**, c) **offene** und d) **abgeschlossene Systeme** unterschieden:

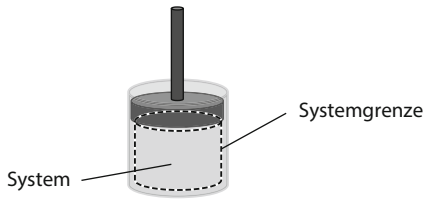


Abb. 2.1 Geschlossenes System.

- a) Als Beispiel eines geschlossenen Systems sei eine Gasmenge genannt, welche in einem Zylinder mit frei beweglichem Kolben eingeschlossen ist (Abb. 2.1). Dichtet der Kolben zur Zylinderwand hin ideal ab, so bleibt die Gasmenge unter dem Kolben konstant, unabhängig davon, ob von außen Wärme und/oder Arbeit (durch Verschieben der Kolbenstange) zu- oder abgeführt wird.

Geschlossene Systeme sind dadurch gekennzeichnet, dass keine Masse, wohl aber Energie (z. B. in Form von Arbeit und Wärme) über die Systemgrenze gelangen kann.

- b) Bei technischen Vorgängen, die sehr schnell ablaufen, wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Beispiele dafür sind das Ausströmen eines Gases aus einer Flasche oder aber die Strömung eines Fluides durch eine Verengung bzw. Drosselstelle (Abb. 2.2). Ebenfalls wird keine Wärme an die Umgebung übertragen, wenn das betrachtete System mit einer sehr guten Wärmedämmung versehen ist.

Bei adiabaten Systemen ist die Systemgrenze so beschaffen, dass keine Wärme mit der angrenzenden Umgebung ausgetauscht werden kann.

- c) Offene Systeme, die in der Technik eine bedeutsame Rolle spielen, werden von einem Stoffstrom durchsetzt. Über die Systemgrenze kann neben Materie zusätzlich Energie (Wärme, Arbeit) transportiert werden. Abbildung 2.3 zeigt Beispiele für offene Systeme wie Verdichter (Gebläse, Turbokompressoren),

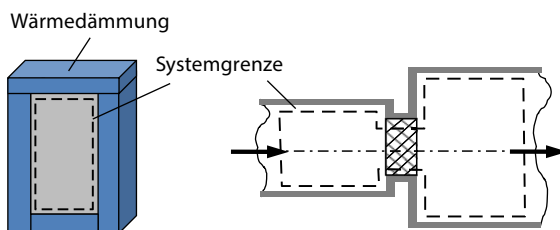


Abb. 2.2 Adiabate Systeme.

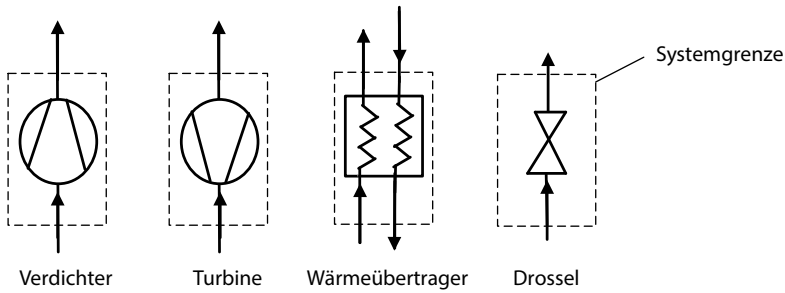


Abb. 2.3 Offene Systeme.

Entspannungsmaschinen (Turbinen), Wärmeübertrager oder Drosselventile (Wasserhahn, Reduzierventil an Gasflaschen).

Offene Systeme sind für Masse und Energie durchlässig.

- d) Abgeschlossene Systeme spielen in der Technik nur eine untergeordnete Rolle, da sie nicht in Wechselwirkung mit ihrer unmittelbaren Umgebung treten können.

Die Systemgrenze für abgeschlossene Systeme ist sowohl für Masse als auch für Energie undurchlässig.

Weitere Möglichkeiten der Unterscheidung von thermodynamischen Systemen erhält man durch die Wahl der Lage von Systemgrenzen. Betrachtet sei dazu eine siedende Flüssigkeit in einem geschlossenen Behälter (Abb. 2.4). Das Arbeitsmittel im Behälter weist sowohl eine flüssige als auch eine dampfförmige Phase auf. Wird zur thermodynamischen Abgrenzung des Arbeitsmittels von der angrenzenden Umgebung lediglich eine Systemgrenze gewählt, so erhält man ein

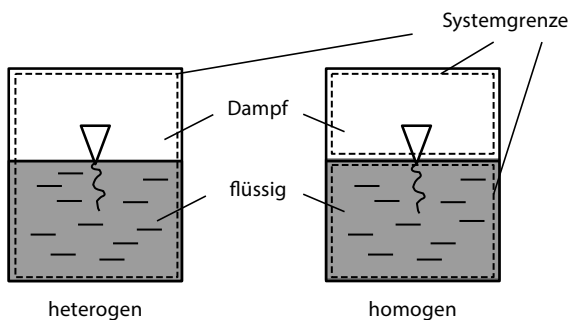


Abb. 2.4 Heterogenes und homogenes System.

heterogenes System. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die physikalischen Eigenschaften des Arbeitsmittels innerhalb des Systems stark ändern. So verringert sich beispielsweise die Dichte an der Phasengrenze beim Übergang von flüssig zu dampfförmig sprunghaft. Grenzt man dagegen jede Phase des Arbeitsmittels durch eine eigene Systemgrenze von der Umgebung ab, so erhält man zwei **homogene Teilsysteme.** Die physikalischen Eigenschaften sind dann innerhalb der Teilsysteme konstant und richtungsunabhängig (isotrop).

2.2

Thermodynamische Größen

Physikalische Größen, die in der Thermodynamik verwendet werden, beinhalten zwei Aussagen: Größe = Zahlenwert $\times$ Einheit. Mit der Einheit wird die Art der Größe charakterisiert, der Zahlenwert legt die Quantität der Größe fest.

Alle physikalischen Größen, die bei thermodynamischen Berechnungen in mathematischen Gleichungen verwendet werden, müssen in SI-Einheiten eingesetzt werden, sofern nichts Anderslautendes vereinbart wurde.

Das internationale Einheitensystem SI (Système International d'Unités, vgl. Tab. 2.1) arbeitet mit den Grundgrößen Meter [m], Kilogramm [kg], Sekunde [s], Kelvin [K], Mol [mol], Ampere [A] und Candela [cd]. Eine SI-Einheit besteht aus Kombinationen dieser Grundgrößen. So wird beispielsweise als SI-Einheit der Kraft das Newton [N] = $[1 \text{ (kg m)}/\text{s}^2]$ verwendet und als diejenige Kraft bezeichnet, die der Masseneinheit 1 kg die Beschleunigung von $1 \text{ m}/\text{s}^2$ erteilt.

In der Praxis werden häufig technische Einheiten verwendet, wie z. B. [bar] als Druckeinheit oder $^{\circ}\text{C}$ für die Temperatur. Technische Einheiten sind *inkohärente* Einheiten, da bei ihrer Umrechnung in SI-Einheiten ein Zahlenfaktor ungleich eins auftritt, wie beispielsweise bei der technischen Druckeinheit $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N}/\text{m}^2 = 10^5 \text{ kg}/(\text{m s}^2)$.

Die Umrechnung verschiedener technischer Einheiten in SI-Einheiten ist im Anhang A, Tab. A.1 wiedergegeben. Tabelle A.2 im Anhang A zeigt oftmals verwendete Vorsätze zur Bezeichnung von Vielfachen und Teilen der Einheiten.

Tab. 2.1 Das Internationale (SI) Einheitensystem.

Länge	Zeit	Masse	Kraft	Energie	Leistung	Druck	Temperatur	Menge
m	s	kg	$\text{N} = \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$	$\text{J} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$	$\text{W} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^3}$	$\text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	K	mol

2.2.1

Zustandsgrößen

Der Zustand eines Systems ist charakterisiert durch feste Werte physikalischer Eigenschaften des Systems, den sogenannten **Zustandsgrößen**. Leicht messbare Zustandsgrößen zur Beschreibung des thermodynamischen Zustands sind das Volumen V , der Druck p und die Temperatur T . Die Liste möglicher Zustandsgrößen wird ergänzt durch die nur indirekt und dadurch schwer messbaren Zustandsgrößen innere Energie U , Enthalpie H und Entropie S . Die drei letztgenannten Größen sollen zu einem späteren Zeitpunkt vertieft behandelt werden.

V , p , T , U , H und S sind geeignet, den sogenannten **inneren Systemzustand** zu charakterisieren. Soll ein bewegtes System, welches sich in einer bestimmten Höhe über Nullniveau befindet, vollständig beschrieben werden, so kann mit der Geschwindigkeit c bzw. der daraus resultierenden kinetischen Energie E_{kin} sowie der Höhe z bzw. der potenziellen Energie E_{pot} der **äußere Systemzustand** charakterisiert werden.

Die Beschreibung des Systemzustandes mithilfe einiger weniger Zustandsgrößen ist nur dann eindeutig, wenn sich die Eigenschaften des Systems zeitlich nicht ändern. Das System befindet sich dann im thermodynamischen Gleichgewicht.

Ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich gleichzeitig im thermischen Gleichgewicht (einheitliche Temperatur), im mechanischen Gleichgewicht sowie im chemischen Gleichgewicht.

Zustandsgrößen lassen sich wie folgt klassifizieren:

- Wird ein homogenes System im thermodynamischen Gleichgewicht in mehrere Teilsysteme unterteilt, so behalten die **intensiven Zustandsgrößen**, z. B. der Druck p und die Temperatur T , ihren ursprünglichen Wert trotz Unterteilung bei. Intensive Zustandsgrößen sind somit unabhängig von der Größe, respektive von der Stoffmenge des Systems. **Extensive Zustandsgrößen** sind demgegenüber proportional zur Stoffmenge und damit zur Größe des Systems und ändern sich bei der Systemunterteilung. Beispiele hierfür sind das Volumen V , die Enthalpie H , die innere Energie U , die Entropie S sowie die kinetische Energie E_{kin} und die potenzielle Energie E_{pot} .
- Bezieht man eine extensive Zustandsgröße auf die Systemmasse m , so resultiert eine **spezifische Zustandsgröße**. Die Bezeichnung spezifischer Zustandsgrößen erfolgt mit dem Kleinbuchstaben der entsprechenden extensiven Zustandsgröße. Ein Beispiel hierfür ist das spezifische Volumen, welches dem Kehrwert der Dichte ρ entspricht

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

Rein rechnerisch verhalten sich spezifische und intensive Zustandsgrößen identisch. Ihr jeweiliger Zahlenwert verändert sich bei einer Teilung des Systems in Teilsysteme nicht. Gleichwohl sei auf einen bedeutsamen Unterschied hingewiesen: Während intensive Zustandsgrößen die treibenden Kräfte für den Übergang von einem thermodynamischen Zustand in einen anderen darstellen, kann dies durch spezifische Zustandsgrößen nicht erreicht werden. Beispielsweise lässt sich durch die Änderung der Temperatur ein thermodynamischer Ausgleichsprozess hervorrufen, in dessen Verlauf Wärme übertragen wird. Demgegenüber wird keine Zustandsänderung ausgelöst, wenn der Wert der spezifischen inneren Energie eines Systems $u_1 = U_1/m$ im thermodynamischen Zustand 1 durch eine Unterteilung z. B. in zwei gleich große Teilsysteme halbiert wird: $u_2 = U_1/(2m) = u_1/2$.

- **Molare Zustandsgrößen** lassen sich durch Beziehen der extensiven Zustandsgrößen auf die Stoffmenge in [mol¹⁾] berechnen. Zwischen der Masse m , der Stoffmenge n und der Molmasse M gilt der Zusammenhang $m = n M$ und es folgt beispielsweise

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n} = vM && \text{molares Volumen} \\ U_m &= \frac{U}{n} = uM && \text{molare innere Energie} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Für die Bezeichnung werden Großbuchstaben der extensiven Zustandsgröße verwendet, die mit „ m “ indiziert sind.

- **Kalorisch** oder auch energetisch²⁾ werden solche Zustandsgrößen genannt, welche die Dimension einer Energie besitzen oder beinhalten. Im internationalen Einheitensystem (Tab. 2.1) wird das Joule [J] für die Energie verwendet. Beispiele sind die spezifische Enthalpie h [J/kg] oder die innere Energie U [J]. **Thermische Zustandsgrößen** sind der Druck p , die Temperatur T und das Volumen V , die im Gegensatz zu den kalorischen Zustandsgrößen einfach messbar sind.

Zur eindeutigen Beschreibung des Systemzustandes mithilfe von Zustandsgrößen sind bei bekannter Masse m bzw. Stoffmenge n zwei voneinander unabhängige Zustandsgrößen vorauszusetzen, beispielsweise p und v oder T und s .

Bei den meisten homogenen thermodynamischen Systemen sind die Zustandsgrößen voneinander abhängig. Die Verknüpfung verschiedener Zustandsgrößen miteinander in Form einer mathematischen Funktion bezeichnet man als **Zustandsgleichung**. Eine **kalorische Zustandsgleichung** beinhaltet neben thermischen Zustandsgrößen auch (mindestens) eine kalorische Zustandsgröße. Sind in der Zustandsgleichung ausschließlich die thermischen Zustandsgrößen p , T , v enthalten, so heißt die Zustandsfunktion **thermische Zustandsgleichung**. In je-

1) Ein System hat die Stoffmenge $n = 1$ mol, wenn es so viele Teilchen besitzt, wie die Masse $m = 12$ g des Kohlenstoffsotops C-12 aufweist. Die in einem Mol enthaltene Teilchenanzahl von $6,022 \cdot 10^{23}$ wird als Avogadro-Konstante oder Loschmidt-Zahl bezeichnet.

2) „Kalorisch“ bedeutete früher „mit der Wärme zusammenhängend“. Heutzutage wird „kalorisch“ als „mit der Energie zusammenhängend“ oder kurz als „energetisch“ verstanden.

der Phase eines homogenen Systems tritt ein derartiger funktioneller Zusammenhang zwischen den drei thermischen Zustandsgrößen p , T und v auf, der sich mathematisch vereinfacht wie folgt angeben lässt:

$$f(p, v, T) = 0 \quad (2.3)$$

Das spezielle Aussehen der thermischen Zustandsgleichung ist abhängig vom Arbeitsmittel, welches sich innerhalb der Systemgrenze befindet. Wir werden in Kapitel 5 des Arbeitsbuches die **thermische Zustandsgleichung idealer Gase**

$$pv = R_i T \quad (2.4)$$

ausführlich kennenlernen und anwenden. Diese besagt, dass das Produkt aus Druck und spezifischem Volumen proportional zur Temperatur ist. Die Proportionalitätskonstante in dieser Gleichung ist gasspezifisch und heißt individuelle Gaskonstante R_i . Unabhängig von der speziellen mathematischen Form der thermischen Zustandsgleichung gilt der allgemeine Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1 \quad (2.5)$$

Die darin auftretenden Differenzialquotienten haben bestimmte physikalische Bedeutungen. Beispielsweise ist der Ausdruck $(dv/dT)_p$ ein Maß für die bei konstantem Druck durch Temperaturerhöhung bewirkte Volumenänderung.

Die Vergleichbarkeit des spezifischen Volumens bzw. der Dichte unterschiedlicher Stoffe, die entsprechend Gl. (2.3) bzw. (2.4) druck- und temperaturabhängig sind, wird erleichtert durch das Einführen eines **Normzustandes** (Normdruck $p_n = 1,01325 \text{ bar}$, Normtemperatur $\vartheta_n = 0^\circ\text{C}$). Man spricht dann vom Volumen v_n bzw. der Dichte ρ_n bei **Normbedingungen**.

2.2.2

Zustandsänderungen

Zustandsänderung wird der Übergang eines thermodynamischen Systems von einem Anfangszustand 1 in einen Endzustand 2 genannt. Zustandsänderungen werden durch Änderungen der intensiven Zustandsgrößen p oder T infolge einer mechanischen oder thermischen Einwirkung über die Systemgrenze hervorgerufen. Abbildung 2.5 zeigt dies anhand eines geschlossenen Systems (z. B. einer konstanten Gasmenge), dessen thermodynamischer Anfangszustand 1 durch thermische und kalorische Zustandsgrößen definiert ist. Infolge von Wärmezufuhr dehnt sich das Gasvolumen aus, der Kolben wird nach außen gedrängt und es wird Arbeit vom System abgegeben. Nach Beendigung der Wärmezufuhr stellt sich ein neuer Beharrungszustand 2 mit geänderten Werten für die Zustandsgrößen gegenüber dem Anfangszustand 1 ein.

Zustandsänderungen lassen sich anschaulich in **Zustandsdiagrammen** wiedergeben. Dazu werden an den Ordinaten und Abszissen Zustandsgrößen aufgetragen, z. B. der Druck p an der y -Achse, das Volumen v an der x -Achse, wodurch ein p, v -Diagramm entsteht (Abb. 2.6).

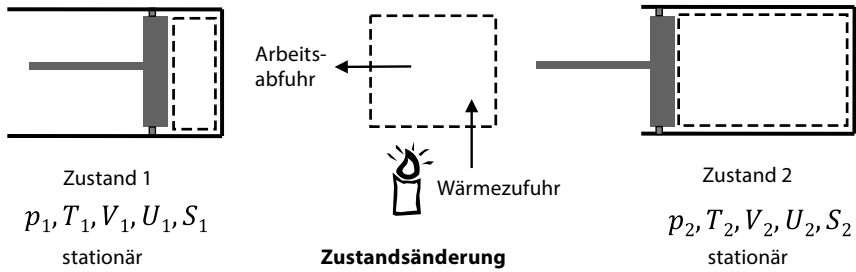
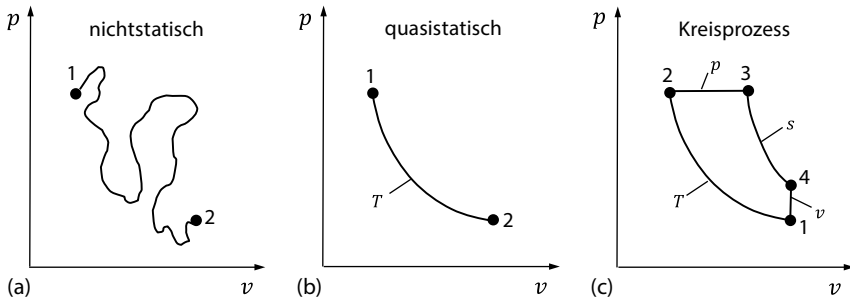


Abb. 2.5 Zustandsänderung eines geschlossenen Systems.

Abb. 2.6 Zustandsänderungen im p, v -Diagramm.

Für das in Abb. 2.5 betrachtete Beispiel eines geschlossenen Systems können bei Kenntnis von Druck p und spezifischem Volumen $v = V/m$ für den Anfangs- und Endzustand die Punkte 1 und 2 im p, v -Diagramm (Abb. 2.6) eingetragen werden. Um die beiden Zustandspunkte mit einer stetigen Funktion, beispielsweise Gl. (2.4) für das ideale Gas, zu verbinden, muss die Zustandsänderung so langsam ablaufen, dass zu jedem Zeitpunkt der Zustandsänderung den Zustandsgrößen ein eindeutiger Wert zugeordnet werden kann. Man sagt: Die Zustandsänderung muss **quasistatisch** ablaufen. Gelingt es für das geschlossene System (Abb. 2.5) während der angenommenen quasistatischen Zustandsänderung die Temperatur konstant zu halten, so folgt aus Gl. (2.4) $p = R_i T/v = \text{const.}/v$. Dies entspricht einem hyperbelförmigen Zustandsverlauf, wie er in Abb. 2.6b dargestellt ist, begrenzt durch den Anfangszustand 1 und den Endzustand 2.

Hilfreich für das Verständnis von Zustandsdiagrammen ist eine Kennzeichnung der gezeichneten Zustandsänderung mit dem Buchstaben der Zustandsgröße, die als konstant angenommen wurde. Man bezeichnet Zustandsänderungen bei konstanter Temperatur als **isotherme Zustandsänderung**, bei konstantem Volumen als **isochore Zustandsänderung**, bei konstantem Druck als **isobare Zustandsänderung**, bei konstanter Entropie als **isentropische Zustandsänderung** und bei konstanter Enthalpie als **isenthalpe Zustandsänderung**.