

**Prof. Dr.-Ing. K. Thielen
Fachbereich 14
Fachhochschule Gießen-Friedberg**

**Skript
Technische Thermodynamik**

WS 2010 / 2011

Verfasser

Prof. Dr.-Ing. Knut Thielen, geboren am 6. Oktober 1952 in Duisburg, ist seit Januar 1995 Hochschullehrer an der Fachhochschule Gießen-Friedberg. Dort vertritt er im Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen die Fächer Thermodynamik, Energietechnik und Energiewirtschaft.

Seine Berufserfahrungen begannen am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg. Dort befasste er sich als Wissenschaftlicher Assistent mit der Bildung von Schadstoffen in Verbrennungsprozessen. Anschließend war er federführend in verschiedenen Unternehmen des Anlagenbaus und der Energietechnik tätig, zunächst als Leiter der Verfahrensentwicklung für Wirbelschicht-Feuerungen, später als Leiter einer Entwicklungsgruppe für innovative Kraftwerkstechnik.

Einleitung

Die technische Thermodynamik befasst sich als wichtiges theoretisches Grundlagenfach mit der Wandlung und Übertragung von Energie. Sie dient dem Verständnis von Vorgängen, wie sie u. a. in Anlagen der Kraftwerkstechnik, der Heizungs-, Klima- und Kältetechnik sowie in Kraftmaschinen (Motoren, Turbinen) und Arbeitsmaschinen (Pumpen, Verdichter) stattfinden.

Dieses Skript gibt eine Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik und soll mit den wichtigsten Gesetzen dieses Fachgebietes vertraut machen. Insbesondere sollen Kenntnisse und Methoden vermittelt werden, die dem Leser gestatten, sich in einfache Prozesse der Energiewandlung und Energieübertragung hineinzudenken und diese analysieren und berechnen zu können.

Lernziele

Nach der Lehrveranstaltung und dem Studium dieses Skriptes sollen Sie

- spezielle Fachausdrücke und fachübliche Redewendungen der Thermodynamik kennen,
- technische Objekte als System sehen und die Systemgrenzen für energetische Untersuchungen sinnvoll ziehen können,
- die verschiedenen Kategorien der Zustandsgrößen kennen und Prozessgrößen von Zustandsgrößen unterscheiden können,
- das Stoffmodell des idealen Gases und das der idealen Flüssigkeit kennen,
- die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases anwenden können,
- die Bilanzgleichungen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik kennen und in der Lage sein, damit umzugehen,
- die Aussagen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik kennen, Entropieänderungen bei Zustandsänderungen von idealen Stoffen berechnen und mit dem T,s -Diagramm arbeiten können,
- die Berechnungen der Zustandsänderungen bei idealen Gasen vornehmen und sich deren Darstellung im p,v -Diagramm und im T,s -Diagramm verdeutlichen können,
- die Bedeutung der Kreisprozesse kennen und ihre Effizienz berechnen können.
- das Verhalten realer Stoffe kennen und Berechnungen von Zustandsänderungen von Wasser bei Phasenwechsel vornehmen können,
- Berechnungen mit Mischungen idealer Gase durchführen können und schließlich
- mit der systematischen Vorgehensweise zur Lösung thermodynamischer Aufgaben vertraut sein.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	6
1.1 Internationales Einheitensystem und mechanische Grundgrößen	6
1.2 Der Energiebegriff und die Bedeutung der Wärme	9
1.3 Inhalt und Aufbau der Thermodynamik	9
1.4 Historische Entwicklung der Thermodynamik	11
1.5 Anwendungsgebiete der Thermodynamik	12
Kontrollfragen, Übungsaufgaben	13
2 Grundbegriffe	14
2.1 Thermodynamische Systeme	14
2.2 Thermodynamischer Zustand, Zustandsgrößen	18
2.3 Zustandsgleichungen	26
2.4 Prozess und Zustandsänderung	31
Kontrollfragen, Übungsaufgaben	39
3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	41
3.1 Energie, Arbeit	41
3.1.1 Äußere Arbeit	41
3.1.2 Volumenänderungsarbeit	43
3.1.3 Dissipationsenergie	46
3.1.4 Wellenarbeit	47
3.1.5 Elektrische Arbeit	48
3.2 Der erste Hauptsatz für geschlossene Systeme	50
3.2.1 Innere Energie	50
3.2.2 Wärme	51
3.2.3 Formulierung des ersten Hauptsatzes für geschlossene Systeme	53
3.3 Der erste Hauptsatz für stationäre Fließprozesse	55
3.3.1 Prozessgrößen bei stationären Fließprozessen	55
3.3.2 Formulierung des ersten Hauptsatzes für stationäre Fließ- prozesse	57
3.3.3 Druckänderungsarbeit und Dissipation bei stationären Fließ- prozessen	61
3.4 Kalorische Zustandsgleichungen	63
3.4.1 Kalorische Zustandsgleichungen idealer Gase	64
3.4.2 Kalorische Zustandsgleichungen idealer Flüssigkeiten	66
Kontrollfragen, Übungsaufgaben	67

4 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	70
4.1 Entropie und Entropiestrom	70
4.2 Entropieverhalten geschlossener Systeme	73
4.3 Entropieverhalten bei stationären Fließprozessen	75
4.4 Vorgehensweise bei Plausibilitätsuntersuchungen	77
4.5 Das T,s -Diagramm	79
Kontrollfragen, Übungsaufgaben	83
5 Anwendungen des ersten und zweiten Hauptsatzes	85
5.1 Volumenänderungsarbeit und Druckänderungsarbeit bei Zustands- änderungen in geschlossenen und offenen Systemen	85
5.2 Isochore Zustandsänderung	87
5.3 Isobare Zustandsänderung	89
5.4 Isotherme Zustandsänderung	92
5.5 Isentrope Zustandsänderung	96
5.6 Polytrope Zustandsänderung	100
5.7 Kreisprozesse	103
Kontollfragen,Übungsaufgaben	113
6 Thermische und kalorische Stoffeigenschaften realer Stoffe	116
6.1 Das p,v,T -Diagramm für reine reale Stoffe	116
6.2 Thermische Zustandsgleichungen für Feststoffe und Flüssigkeiten	119
6.3 Der isobare Verdampfungsvorgang	121
6.4 Die Zustandsgrößen im Nassdampfgebiet	123
6.5 Die Zustandstafeln für Wasser	125
6.6 Die kalorischen Zustandsdiagramme für reale Stoffe	132
Kontrollfragen, Übungsaufgaben	135
7 Zusammensetzung fluider Stoffgemische	137
7.1 Allgemeingültige Beziehungen	137
7.2 Beziehungen für ideale Gase	138
7.3 Kalorische Größen für Gemische idealer Gase.....	141
Übungsaufgaben	143
Literaturverzeichnis	144
Lösungshinweise zu den Aufgaben	145
Liste der verwendeten Formelzeichen	166
Anhang: Wasserdampf-Tafeln	171

1 Einführung

1.1 Internationales Einheitensystem und mechanische Grundgrößen

Für den Umgang mit den Größen und Gesetzen der Thermodynamik sowie aller darauf aufbauenden Fachgebiete ist es wichtig, zuvor das Internationale Einheitensystem (SI-System, SI = Système International d'Unit ) und die Bedeutung verschiedener mechanischer Grundgrößen zu kennen.

Das SI-System umfasst sieben Basiseinheiten, für die folgende Festlegungen gelten:

Größenart	Einheit	Zeichen	Definition der Einheit mit dem Zahlenwert Eins
Länge	Meter	m	Weglänge, die das Licht im Vakuum in $1 / 299\,792\,458$ Sekunden durchläuft.
Masse	Kilogramm	kg	Masse des Internationalen Kilogramm-Prototyps in Paris.
Zeit	Sekunde	s	$9\,192\,631\,770$ -fache der Periodendauer der Strahlung von Cäsium-Atomen (Nuklid ^{133}Cs).
Stoffmenge	Mol	mol	Stoffmenge, die aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in $0,012$ kg Kohlenstoff des Nuklids ^{12}C enthalten sind.
Temperatur	Kelvin	K	$273,16$ -te Teil der thermodynamischen (absoluten) Temperatur des Dreiphasen-Gleichgewichtspunktes (Tripelpunkt) des Wassers.
Stromstärke	Ampere	A	Stärke des konstanten elektrischen Stromes, der durch zwei parallele, geradlinig im Abstand von 1 m angeordnete unendlich lange Leiter von vernachlässigbaren Querschnitten fließt und dabei zwischen diesen Leitern je Meter Leiterlänge die Kraft $2 \cdot 10^{-7}$ Newton hervorruft.
Lichtstärke	Candela	Cd	Lichtstärke einer Strahlungsquelle, die monochromatische Strahlung der Frequenz $540 \cdot 10^{12}$ Hertz aussendet, und deren Strahlstärke in dieser Richtung $1 / 683$ Watt pro Steradian beträgt.

Tab. 1.1: Internationales Einheitensystem (SI-System)

Das Internationale Einheitensystem ist in den meisten Ländern rechtsverbindlich eingeführt. In Deutschland bildet das „Gesetz über die Einheiten im Messwesen“ vom 2. Juli 1969, die dazugehörende „Ausführungsverordnung“ vom 26. Juni 1970 sowie das „Änderungsgesetz“ vom 6. Juli 1973 die Grundlage. Seit dem 1. Januar 1978 dürfen nur noch diese gesetzlichen Einheiten verwendet werden.

Aus den in Tab. 1.1 genannten Basiseinheiten entstehen durch Produkt- oder Quotientenbildung so genannte abgeleitete Einheiten. Die Einheiten der nachfolgend aufgeführten mechanischen Grundgrößen mögen als Beispiele hierfür dienen. Eine Zusammenstellung weiterer abgeleiteter Einheiten ist in DIN 1301 zu finden. Informationen zu angelsächsischen Einheiten und zu entsprechenden Umrechnungen sind ebenfalls der Literatur (z. B. Langeheinecke et al., 1999, S. 282) zu entnehmen.

Wichtige mechanische Grundgrößen:

Geschwindigkeit — Ein Punkt bewegt sich mit der Geschwindigkeit c , wenn er in einer differentiellen Zeitspanne $d\tau$ den differentiellen Weg dx zurücklegt: $c = dx/d\tau$. Die Einheit der Geschwindigkeit ist m/s.

Beschleunigung — Ein Punkt erfährt eine Beschleunigung a , wenn er in einer differentiellen Zeitspanne $d\tau$ eine differentielle Geschwindigkeitsänderung dc erfährt: $a = dc/d\tau = d/d\tau(dx/d\tau) = d^2x/d\tau^2$. Die Einheit der Beschleunigung ist m/s².

Masse — Die Masse m eines Körpers ist bei Geschwindigkeiten, die klein sind im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, eine konstante Größe. Ihre Einheit ist das Kilogramm (kg). Bei Einwirkung einer Kraft setzt die Masse einer Bewegungsänderung einen Widerstand (Trägheit) entgegen.

Kraft — Die Einheit der Kraft F ist im Internationalen Einheitensystem (SI-System) das Newton (N). Ein Newton ist die Kraft, die einer Masse von 1 kg eine Beschleunigung von 1 m/s² erteilt:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ m/s}^2$$

Gewicht — Auch beim Gewicht G handelt es sich um eine Kraft, deren Einheit ebenfalls das Newton (N) ist. Sie ist bestimmt durch das Produkt aus Masse m und örtlicher Fallbeschleunigung g :

$$G = m \cdot g$$

Arbeit — Die Arbeit W ist eine Energieform, die in Erscheinung tritt, wenn sie die „Systemgrenze“ eines Körpers überschreitet. Ihre Einheit ist das Joule. Ein Joule (J) ist die Arbeit, die verrichtet wird, wenn eine an einen Körper angreifende Kraft von 1 N den Körper um 1 m in Wirkrichtung der Kraft verschiebt:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

Durch Arbeitsverrichtung wird der Energievorrat eines Körpers verändert. Es gilt:

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

- mit W_{12} = verrichtete Arbeit
 E_1 = Energievorrat des Körpers zu Beginn der Arbeitsverrichtung
 E_2 = Energievorrat des Körpers am Ende der Arbeitsverrichtung

Energie — Die Mechanik unterscheidet zwischen kinetischer und potentieller Energie. Beides sind Zustandsgrößen, die den Energievorrat eines Körpers kennzeichnen und deren Einheit das Joule (J) ist:

<ul style="list-style-type: none"> • kinetische Energie E_{kin}: Ein Körper, der sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, besitzt sie. Es gilt: $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m c^2$ Durch Krafteinwirkung (Arbeitsverrichtung) kann der Körper beschleunigt oder verzögert werden. Dadurch ändert sich seine Geschwindigkeit c und seine kinetische Energie. Es gilt dann: $W_{12} = E_{kin,2} - E_{kin,1} = \frac{1}{2} \cdot m (c_2^2 - c_1^2)$
<ul style="list-style-type: none"> • potentielle Energie E_{pot}: Ein Körper besitzt sie im Gravitationsfeld der Erde in einer bestimmten Höhenlage z. Es gilt: $E_{pot} = m g z$ Sie wird verändert, wenn durch Arbeitsverrichtung die Höhenlage des Körpers verändert wird. Es gilt dann: $W_{12} = E_{pot,2} - E_{pot,1} = m g (z_2 - z_1)$

Für den Fall, dass über die Systemgrenze eines Körpers keine Energie in Form von Arbeit oder in anderer Form gelangt, bleibt der Energievorrat des Körpers konstant. Für ein derartiges „konservatives“ System gilt der Satz von der Erhaltung der Energie in folgender Schreibweise:

$$E_{kin,1} + E_{pot,1} = E_{kin,2} + E_{pot,2} ,$$

d. h., es kann lediglich kinetische Energie in potentielle Energie und umgekehrt umgewandelt werden. Genau dies geschieht bei einem im Vakuum schwingenden reibungsfrei gelagerten Pendel, das nicht angetrieben wird. Es schwingt bis in alle Ewigkeit.

1.2 Der Energiebegriff und die Bedeutung der Wärme

Die Technische Thermodynamik — früher als Technische Wärmelehre bezeichnet — ist als eine allgemeine Energielehre eine der Grundlagen der Technik. Der Energiebegriff ist dabei von herausragender Bedeutung.

Energie kann in vielfältiger Form in Erscheinung treten, z. B:

- als chemische Energie
- als elastische Energie
- als elektrische Energie
- als innere Energie
- als kinetische Energie
- als magnetische Energie
- als nukleare Energie
- als potentielle Energie
- als Strahlungsenergie
- . . .
- in Form von Wärme
- in Form von Arbeit

Die wichtigste Eigenschaft der Energie ist ihre Unzerstörbarkeit. Die Technische Thermodynamik postuliert: Energie kann nicht ins Nichts verloren gehen, sie kann auch nicht aus dem Nichts erzeugt werden. Sie kann lediglich von der einen in die andere Form umgewandelt werden. Es gilt das Prinzip von der Erhaltung der Energie.

Für die Technische Thermodynamik sind die Energieformen Arbeit und Wärme von besonderer Relevanz. Speziell der Begriff der Wärme erfuhr im 20. Jahrhundert einen für die Bezeichnung des Fachgebietes wichtigen Bedeutungswandel. Was im 19. Jahrhundert und aus Gewohnheit auch später noch als „Wärme“ bezeichnet wurde, wird heute durch den Begriff der „Inneren Energie“ beschrieben. So tritt nach heutigem Verständnis die Energieform Wärme nur in Erscheinung, wenn sie eine Begrenzungsfläche überschreitet. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn sie von einem Körper auf einen anderen aufgrund eines vorliegenden Temperaturunterschiedes übertragen wird. Nicht zulässig ist es, den Wärmebegriff im Zusammenhang mit dem Zustand eines Objektes zu verwenden. Hiernach ist es falsch, vom Wärmeinhalt eines Körpers zu sprechen, weil damit ein Zustand beschrieben wird. Diesem Verständnis folgend hat die Wärme ihre ursprüngliche Bedeutung als zentrale Energieform eingebüßt, was letztlich zur Änderung der Fachgebietsbezeichnung führte. Aus der früheren Wärmelehre ist die heutige Thermodynamik geworden.

1.3 Inhalt und Aufbau der Thermodynamik

Die Thermodynamik ist ein Teilgebiet der Physik. Sie befasst sich mit den Gesetzmäßigkeiten, nach denen Energieumwandlungen und -übertragungen in physikalischen und chemischen Systemen ablaufen. Sie lässt sich von zwei Seiten entwickeln (vgl. Elsner, 1988, S. 3): atomistisch-statistisch oder phänomenologisch.

Die vielfach von der Physik verwendete atomistisch-statistische Betrachtungsweise legt die atomistische Struktur der Materie als Modell zugrunde. Ihre Arbeitsweise be-

steht darin, das Verhalten der Atome und Moleküle mit den Methoden der mathematischen Statistik und der Wahrscheinlichkeitstheorie zu beschreiben, um so Auskunft über die makroskopische Wirkung von vielen mikroskopischen Teilchen zu geben.

Die historisch ältere phänomenologische Betrachtungsweise stützt sich auf wenige, durch Erfahrung gewonnene Grundgesetze, die sich auf makroskopische Beobachtungen zurückführen lassen. Sie arbeitet dabei ausschließlich mit direkt messbaren Größen, wie z. B. der Masse, dem Volumen, dem Druck.

Die Technische Thermodynamik, die auf die Behandlung technischer Fragestellungen ausgerichtet ist, bedient sich weitestgehend der phänomenologischen Darstellungsart. Ihrem Gedankengebäude liegen wenige Erfahrungssätze (Axiome) zugrunde, die als Hauptsätze der Thermodynamik bezeichnet werden. Sie erscheinen uns selbstverständlich, weil wir immer wieder die gleichen Erfahrungen machen. Sie sind aber nicht beweisbar. Historische Gründe haben zu der folgenden Numerierung geführt (vgl. Langeheinecke et al., 1999, S. 2):

Nullter Hauptsatz (0. HS)	= Satz über das thermische Gleichgewicht. Er liefert die Grundlage zur Messung der Temperatur.
Erster Hauptsatz (1. HS)	= Satz von der Erhaltung der Energie. Er gibt die Erfahrung aus der Energiewandlung wieder: Wärme kann in Arbeit und Arbeit in Wärme umgewandelt werden.
Zweiter Hauptsatz (2. HS)	= Satz von der begrenzten Umwandelbarkeit von Energieformen. Er liefert die empirische Beschränkung: Nur ein Teil der Wärme lässt sich in Arbeit umwandeln; bzw. nur am absoluten Nullpunkt der Temperatur lässt sich Wärme vollständig in Arbeit umwandeln.
Dritter Hauptsatz (3. HS)	= Satz von der Nichterreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur.

Betrachten wir z. B. ein Dampfkraftwerk zur Stromerzeugung, das mit fossilen Brennstoffen betrieben wird. Bei der Bereitstellung von elektrischer Energie durch die Freisetzung der chemisch gebundenen Energie des Brennstoffs kann üblicherweise nur knapp die Hälfte der Brennstoffenergie in elektrische Energie umgewandelt werden. Diese Erfahrung lässt sich mit den Hauptsätzen — salopp formuliert — wie folgt zusammenfassen:

- Von nichts kommt nichts. Man kann höchstens soviel an elektrischer Energie bekommen, wie man an Brennstoffenergie zugeführt hat (1. HS),
- dies aber nur dann, wenn der Prozess am absoluten Nullpunkt der Temperatur geführt wird (2. HS),
- und der ist unerreichbar (3. HS).

Die Aussagen der Hauptsätze und die Schlussfolgerungen daraus stellen die Grundlagen der Technischen Thermodynamik dar. Keine Aussagen machen die Hauptsätze

ze über Stoffeigenschaften und das Verhalten der Stoffe. Hierzu sind sogenannte Zustandsgleichungen erforderlich, die einen mathematischen Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen eines Stoffes, z. B. dem Druck, der Dichte und der Temperatur herstellen. Die Ermittlung der Zustandsgleichungen — sie müssen für jeden Stoff experimentell bestimmt werden — fällt in den Aufgabenbereich der Thermodynamik. Zur vollständigen Beschreibung eines Energieumwandlungs- oder -übertragungsvorganges ist es erforderlich, die Zustandsgleichungen der beteiligten Stoffe neben den Hauptsätzen zu kennen.

1.4 Historische Entwicklung der Thermodynamik

Die Entwicklung der Thermodynamik vollzog sich zunächst auf experimenteller und handwerklicher Grundlage. Es fing an mit der Untersuchung der Eigenschaften von Luft und Wasser im 17. Jahrhundert (vgl. Langeheinecke et al., 1999, S.2): R. BOYLE (1627 — 1691) und E. MARIOTTE (1620 — 1684) fanden 1662 bzw. 1676 unabhängig voneinander die Gasgesetze. Erkenntnisse über den Wasserdampf führten zum Bau der ersten Dampfmaschinen — D. PAPIN (1647 — 1712) um 1690, TH. NEWCOMEN (1663 — 1729) um 1711 und dann mit wesentlichen Verbesserungen J. WATT (1736 — 1819) ab etwa 1765.

Als theoretische Wissenschaft wurde die Thermodynamik erst im 19. Jahrhundert begründet. Angetrieben von dem Wunsch, die in der Wattschen Dampfmaschine ablaufenden Vorgänge berechenbar zu machen, behandelte N. L. S. CARNOT (1796 — 1832) das Problem der Gewinnung von Nutzarbeit aus Wärme erstmals in allgemeiner Weise und veröffentlichte im Jahre 1824 seine Theorie der idealisierten thermischen Maschine. Den als ersten Hauptsatz bezeichneten Satz von der Erhaltung der Energie postulierte J. R. MAYER (1814 — 1878) im Jahre 1842. J. P. JOULE (1818 — 1889) lieferte die experimentelle Bestätigung zwischen 1843 und 1848. R. CLAUDIUS (1822 — 1888) und W. THOMSON (1824 — 1907), später Lord KELVIN genannt, formulierten unabhängig voneinander 1850 bzw. 1851 den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts blieb der Begriff der Wärme zunächst unklar. Hypothesen über den molekularen Aufbau der Materie dienten bis dahin zur Erklärung der Wärmeerscheinungen im Sinne einer „mechanischen Wärmetheorie“. Erst zwischen 1888 und 1896 geben H. POINCARÉ (1854 — 1912) und M. PLANCK (1858 — 1947) die „mechanische Wärmetheorie“ auf und begründen die Thermodynamik neu als Lehre von makroskopisch messbaren Eigenschaften physikalischer Systeme auf der Grundlage des Energieprinzips. Anfang des 20. Jahrhunderts weist G. H. BRYAN erstmals auf die Innere Energie als die im Vergleich zur Wärme bedeutendere Größe hin.

Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik wurde 1906 von W. NERNST (1864 — 1941) formuliert und später von M. PLANCK erweitert. Im Laufe des 20. Jahrhundert

erfolgte die Einführung der Begriffe „Exergie“ und „Anergie“, mit deren Hilfe sich der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, insbesondere die begrenzte Umwandelbarkeit verschiedener Energieformen, anschaulicher verstehen lässt.

1.5 Anwendungsgebiete der Technischen Thermodynamik

Die Technische Thermodynamik bildet die ingenieurwissenschaftliche Basis für das Verständnis und die Beschreibung von technischen Prozessen, bei denen es darum geht, Energie in nutzbare Formen umzuwandeln oder mit Hilfe von Energie bestimmte Wirkungen zu erzielen.

Beispielhaft seien einige Gebiete der Technik und damit verbundene Aufgaben genannt (vgl. Doering, Schedwill, 1994, S. 2):

Energietechnik	Erzeugung von elektrischem Strom aus Primärenergieträgern wie Kohle, Öl oder Gas
Heizungstechnik	Bereitstellung von Wärme aus Kohle, Öl, Gas oder elektrischem Strom
Energieumwandlung in Kraftanlagen	Erzeugung von Antriebsleistung für Fahrzeuge durch Verbrennung von Brennstoffen
Kältetechnik	Kühlung eines Raumes unter die Umgebungstemperatur

Die systematische Beschreibung von thermodynamischen Vorgängen wie sie in Maschinen und Apparaten ablaufen, erfordert zunächst die Kenntnis von speziellen Begriffen, die in der Thermodynamik bestimmte Sachverhalte kennzeichnen. Hierzu zählen Begriffe wie System, Zustand, Zustandsgrößen, Zustandsänderung, Prozess und Prozessgrößen, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

Kontrollfragen

- 1.1 Wie viele und welche Basiseinheiten umfasst das SI-System?
- 1.2 Was ist der Unterschied zwischen den Begriffen „Wärme“ und „Innere Energie“?
- 1.4 Welches Prinzip steckt hinter dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik?

Übungsaufgaben

- 1.1 Welche Arbeit ist zu verrichten, um im Weltraum ein Raumschiff mit einer Masse $m = 100 \text{ t}$ von $c_1 = 7,5 \text{ km/s}$ auf $c_2 = 22 \text{ km/s}$ zu beschleunigen?
- 1.2 Welche Arbeit muss ein Kran verrichten, der eine Masse $m = 250 \text{ kg}$ am Haken hat und diese von $z_1 = 20 \text{ m}$ auf $z_2 = 70 \text{ m}$ Höhe heben soll. Zu Beginn des Vorgangs, d. h. bei $z_1 = 20 \text{ m}$ Höhe, bewegt sich die Last mit einer Geschwindigkeit $c_1 = 2 \text{ m/s}$ nach oben. Am Ende des Vorgangs, d. h. bei $z_2 = 70 \text{ m}$ Höhe, soll die Geschwindigkeit nur noch $c_2 = 0,5 \text{ m/s}$ betragen. Fallbeschleunigung: $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.
- 1.3 Mit welcher maximalen Geschwindigkeit bewegt sich ein Pendel, dessen Masse $m = 50 \text{ kg}$ am Ende der $1,5 \text{ m}$ langen Pendelstange konzentriert ist und dessen maximale Ausschlaghöhe $z = 0,45 \text{ m}$ über der senkrechten Ruhelage sein soll? Fallbeschleunigung: $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

2 Grundbegriffe

2.1 Thermodynamische Systeme

Bevor man damit beginnt, bestimmte Untersuchungen an einem Gegenstand, einer Maschine oder Anlage nach thermodynamischen Regeln vorzunehmen, muss der Bereich angegeben werden, auf den sich diese Untersuchungen erstrecken sollen. Einen derartigen Bereich bezeichnet man als *thermodynamisches System* oder kurz als *System*. Das System wird durch eine *Systemgrenze* (Bilanzhülle) von der Umgebung abgetrennt (Abb. 2.1).

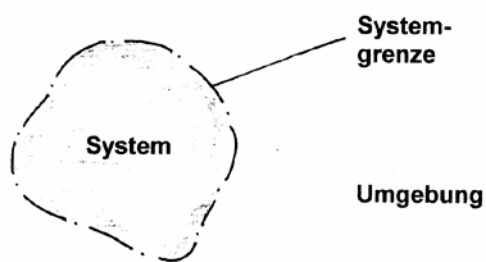


Abb. 2.1: System, Systemgrenze, Umgebung

Energieübertragung — Thermodynamische Prozesse lassen sich auffassen als eine wechselseitige Beeinflussung von System und Umgebung oder von zwei Systemen untereinander. Die Beeinflussung erfolgt dabei durch Übertragung von Energie (Abb. 2.2).

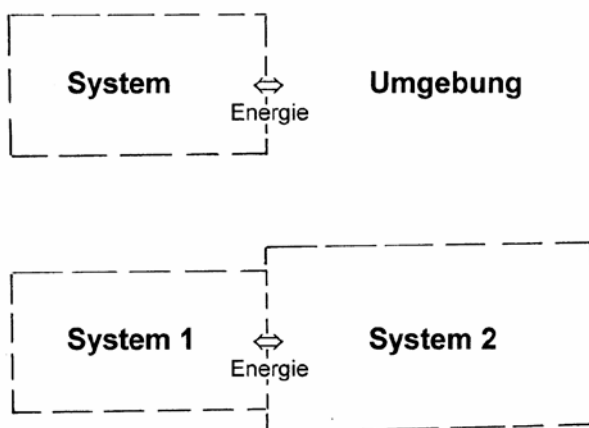


Abb. 2.2: Beeinflussung von Systemen untereinander (Langeheinecke et al., 1999, S. 9)

Jede Übertragung von Energie bewirkt Änderungen des Zustandes im System, z. B. Änderungen von Druck und Temperatur. Energie kann auf mechanischem Weg, auf thermischem Weg oder gebunden an einen Stoffstrom übertragen werden (Abb. 2.3).

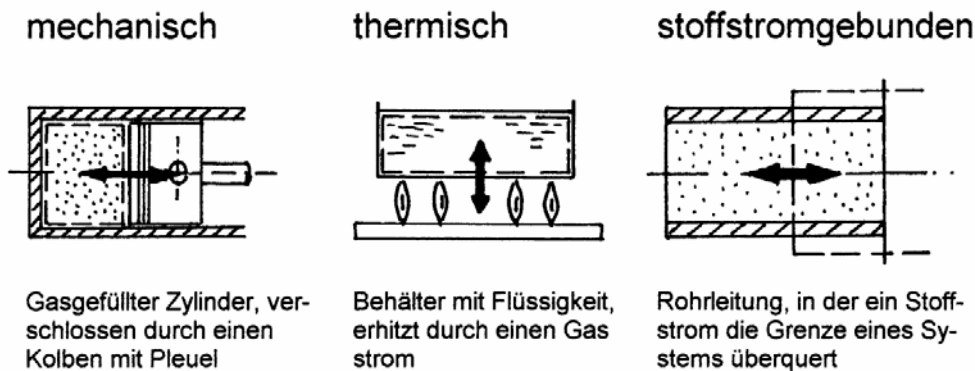


Abb. 2.3: Arten der Energieübertragung (Langeheinecke et al., 1999, S. 9)

Bei der mechanischen Energieübertragung wirkt eine Kraft auf die Systemgrenze und verrichtet Arbeit; es gelangt Energie in Form von Arbeit über die Systemgrenze. Bei der thermischen Energieübertragung haben System und Umgebung verschiedene Temperaturen; es wird Energie in Form von Wärme über die Systemgrenze übertragen. Bei der stoffstromgebundenen Energieübertragung gelangen mit dem Stoffstrom verschiedene Energiearten über die Systemgrenze; z. B. hat der über die Systemgrenze tretende Massenstrom aufgrund seiner Strömungsgeschwindigkeit eine bestimmte kinetische Energie.

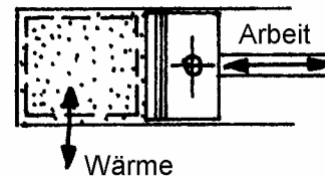
Systemarten — Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, verschiedene *Systemarten* zu unterscheiden.

- Ein homogenes System besteht aus einer einzigen Phase eines einzigen Stoffes. Als Phasen gelten die Aggregatzustände fest, flüssig, gasförmig. Der Stoff im Inneren des Systems ist gleichmäßig über das ganze System verteilt.
- Ein heterogenes System besteht aus mehreren Phasen eines oder mehrerer Stoffe. Es kann auch aus einer Ansammlung von Körpern, Apparaten usw. bestehen.
- Systeme können sich in Ruhe befinden, sie können sich aber auch bewegen.
- Einfache Systeme sind solche, bei denen Oberflächenspannungen, Kraftfelder sowie elektrische und magnetische Effekte keine Rolle spielen.
- Ein geschlossenes System ist ein System, über dessen Grenzen nur Energien, jedoch keine Stoffe gelangen (Abb. 2.4).
- Ein offenes System ist ein System, über dessen Grenzen Stoffströme und Energieströme fließen (Abb. 2.5).

a) Geschlossenes System (allgemein):

- enthält eine bestimmte Stoffmenge
- ist massedicht
- Energietransport ist in Form von Arbeit und Wärme möglich

Beispiel: Verbrennungsmotor

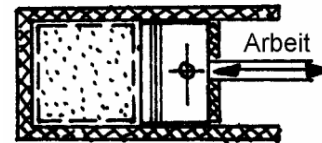


Spezialfälle:

b) Adiabates geschlossenes System:

- ist wärmedicht
- Energietransport ist nur in Form von Arbeit möglich

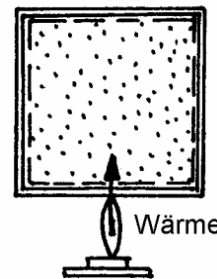
Beispiel: Gasdruckstoßdämpfer



c) Arbeitsdichtes geschlossenes System:

- kein Energietransport in Form von Arbeit
- Energietransport ist nur in Form von Wärme möglich

Beispiel: Druckfester Kochtopf

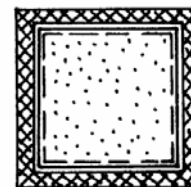


möglich

d) Abgeschlossenes System:

- ist arbeits- und wärmedicht
- kein Energietransport möglich

Beispiel: Thermosflasche

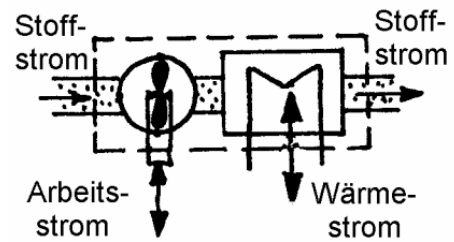


keine Energieübertragung

Abb. 2.4: Geschlossene Systeme (Die Systemgrenze ist massedicht, jedoch nicht ortsfest)

a) Offenes System (allgemein):

- massedurchlässig
- Energietransport als:
 - Arbeitsstrom (Arbeit pro Zeiteinheit)
 - Wärmestrom (Wärme pro Zeiteinheit)
 - als stoffstromgebundener Energietransport

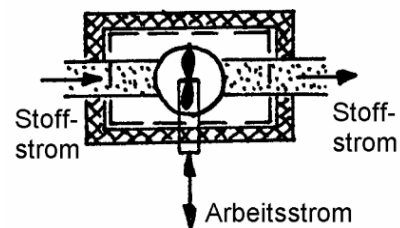


Beispiel: gekühlter Turbokompressor

Spezialfälle:

b) Adiabates offenes System:

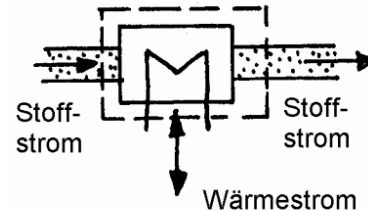
- ist wärmedicht
- Energietransport lediglich als:
 - Arbeitsstrom
 - als stoffstromgebundener Energietransport



Beispiel: ungekühlter Turbokompressor

c) Arbeitsdichtes offenes System:

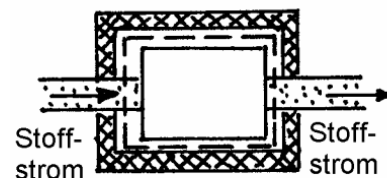
- kein Energietransport als Arbeitsstrom
- Energietransport lediglich als:
 - Wärmestrom
 - als stoffstromgebundener Energietransport



Beispiel: Rekuperator (Wärmeübertrager)

d) Arbeitsdichtes, adiabates offenes System:

- kein Energietransport als Arbeitsstrom
- kein Energietransport als Wärmestrom
- lediglich stoffstromgebundener Energietransport



Beispiele: wärmeisolierte Rohrleitung,
wärmeisoliertes Drosselventil

Abb. 2.5: Offene Systeme (Die Systemgrenze ist massedurchlässig und ortsfest)

Systemgrenzen — Die Systemgrenzen werden so festgelegt, wie es für die Problemlösung zweckmäßig ist. Sie können durch die Oberfläche eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit sowie durch einen Rohrleitungsquerschnitt oder den Querschnitt einer Antriebswelle gebildet werden. Sie können aber auch nur gedacht sein. Die Systemgrenzen geschlossener Systeme verschieben sich, wenn sich der von ihnen umhüllte Stoff ausdehnt (Abb. 2.4 a, b). Dagegen sind die Systemgrenzen offener Systeme ortsfest (Abb. 2.5 a-d). Sie werden auch als Kontrollraum bezeichnet. Es kann zweckmäßig sein, das zu untersuchende System in mehrere Teilsysteme zu unterteilen oder mehrere (Teil-)Systeme zu einem Gesamtsystem zusammenzufassen. In Abb. 2.6 ist das Gesamtsystem Druckluftanlage in die Teilsysteme Ansaugstutzen (1), Luftkompressor (2) und Luftkühler (3) unterteilt. Dabei sind die Teilgrenzen dorthin gelegt, wo sich der Zustand der Luft leicht durch Messungen bestimmen lässt.

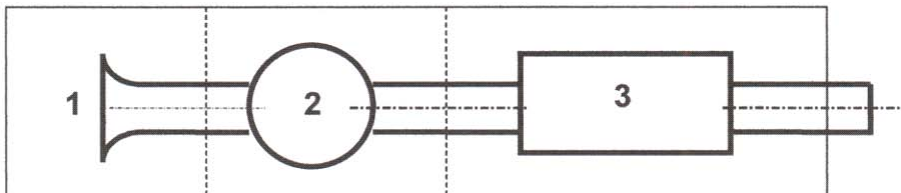


Abb. 2.6: Druckluftanlage als offenes Gesamtsystem (vgl. Langeheinecke et al., 1999, S. 12)

2.2 Thermodynamischer Zustand, Zustandsgrößen

Unter dem *Zustand* eines Systems wird die Gesamtheit der messbaren, von der Gestalt des Systems unabhängigen Eigenschaften verstanden. Beschrieben wird der Zustand eines Systems durch die *Zustandsgrößen*. Das sind die Parameter, die das Verhalten des Systems makroskopisch beschreiben. Bei Veränderungen nehmen Zustandsgrößen immer dann wieder denselben Wert an, wenn der Zustand des Systems wieder derselbe ist.

Gleichgewichtszustand beim geschlossenen System — Die thermodynamische Beschreibung eines geschlossenen Systems erweist sich dann als besonders einfach, wenn sich das System im *Gleichgewichtszustand* befindet. Ein geschlossenes System befindet sich dann im Gleichgewichtszustand, wenn seine Eigenschaften sich zeitlich nicht ändern und auch räumlich nicht verschieden sind.

Es ist zweckmäßig, zwischen verschiedenen Arten von Gleichgewicht zu unterscheiden:

- Wenn zwei Behälter (geschlossene Systeme) mit zunächst unterschiedlichen Drücken über ein Ventil miteinander verbunden werden, so wird ein Druckausgleich stattfinden. Die beiden Systeme kommen durch diesen Ausgleichsvorgang in ein *mechanisches Gleichgewicht*.
- Werden zwei Körper (geschlossene Systeme) mit zunächst unterschiedlichen Temperaturen miteinander in Kontakt gebracht, so wird ein Temperatúrausgleich zwischen den Körpern stattfinden. Die Systeme gelangen dabei in ein *thermisches Gleichgewicht*.
- Findet in einem geschlossenen System eine chemische Reaktion zwischen verschiedenen Substanzen statt, z. B. $A + B \rightleftharpoons C + D$, so ist der Abschluss der Reaktion durch das Erreichen des *chemischen Gleichgewichtes* zwischen den Spezies A, B, C und D gekennzeichnet. Im chemischen Gleichgewicht erfolgt die Bildung der Reaktionsprodukte C, D aus den Edukten A, B (Hinreaktion) genau so schnell wie die Rückbildung der Spezies A, B aus den Stoffen C, D (Rückreaktion). Es findet dann keine Veränderung der Systemzusammensetzung mehr statt.
- Von einem *thermodynamischen Gleichgewicht* spricht man, wenn sich ein System gleichzeitig im mechanischen, thermischen und chemischen Gleichgewicht befindet und die Zustandsgrößen ohne Einwirkung von außen unverändert bleiben.

Beharrungszustand beim offenen System — Dem Gleichgewichtszustand beim geschlossenen System entspricht beim offenen System der *Beharrungszustand*. Ein offenes System befindet sich im Beharrungszustand, wenn an jedem Ort innerhalb des offenen Systems der dort herrschende Zustand zeitlich unabhängig ist. Das ist dann der Fall, wenn die dem System zufließenden Stoff- und Energieströme zeitlich konstant und genau so groß sind, wie die vom System abfließenden Stoff- und Energieströme. Eine stoffliche oder energetische Aufladung oder Entladung des offenen Systems findet dann nicht statt.

Zustandsgrößen einfacher Systeme — Es wird zwischen äußeren und inneren Zustandsgrößen unterschieden.

Bei den *äußeren Zustandsgrößen* handelt es sich um die **Geschwindigkeit c** und die **Höhenlage z** . Sie kennzeichnen den Bewegungszustand eines Systems und seine Höhenlage im Erdschwerefeld. Sie sind für offene Systeme oder bewegte geschlossene Systeme von Bedeutung.

Die *inneren Zustandsgrößen* werden auch als die *thermodynamischen Zustandsgrößen* bezeichnet. Sie kennzeichnen den inneren Zustand eines Systems. Hierzu gehören die folgenden Größen:

- **Masse m :** Übliche Mengenangabe für eine Substanz, die sich innerhalb der Grenzen eines thermodynamischen Systems befindet. Die Masse wird durch Wägung bestimmt, ihre Einheit ist das Kilogramm (kg).
- **Stoffmenge n :** Maß für die Anzahl der Teilchen einer Substanz, die sich innerhalb der Grenzen eines thermodynamischen Systems befindet. Ihre Einheit ist das Mol (mol). Die in einem Mol enthaltene Anzahl von Teilchen (Atome oder Moleküle) wird als *AVOGADRO-Konstante* N_A bezeichnet: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol.
- **Volumen V :** Raum, den eine Substanz mit der Masse m oder der Stoffmenge n ausfüllt. Das Volumen wird in Kubikmeter (m^3) angegeben.
- **Dichte ρ :** Quotient aus Masse m und Volumen V einer Substanz in kg/m^3 .
- **Druck p :** Senkrecht auf eine Fläche A wirkende und auf die Fläche A bezogene Kraft F (Normalkraft): $p = F / A$

Bei Fluiden (Flüssigkeiten, Gase) wirkt der Druck an den Begrenzungsflächen und im Inneren des Systems. Er pflanzt sich nach allen Richtungen gleichmäßig fort.

Die Einheit des Druckes ist das Pascal (Pa): $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. Da der Druck in atomistischer Betrachtung auch als kinetische Energie der Moleküle pro Volumen aufgefasst werden kann, lässt sich seine Einheit auch als J/m^3 angeben: $1 \text{ J/m}^3 = 1 \text{ Pa}$. In der Technik wird vielfach das bar als praktikable Einheit des Druckes verwendet. Es gilt: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Im allgemeinen wird der Druck durch eine äußere Belastung, d. h. durch eine von außen auf die Systemgrenze wirkende Kraft, und durch das Eigengewicht des Fluids verursacht. Bei Gasen ist der Druck durch Eigengewicht meistens vernachlässigbar, während er bei Flüssigkeiten wegen der im Vergleich zu Gasen viel größeren Dichten der Flüssigkeiten häufig berücksichtigt werden muss.

Der an einem Ort innerhalb einer Flüssigkeit durch ihr Eigengewicht verursachte Druck ist von der Höhenausdehnung h der über dem Ort befindlichen Flüssigkeitssäule abhängig. Es gilt:

$$p = \rho g h \qquad g: \text{ Fallbeschleunigung}$$

Bei hoher äußerer Belastung, kann der Druck infolge des Eigengewichtes der Flüssigkeit häufig vernachlässigt werden. In diesem Fall ist nur die äußere Belastung maßgebend.

Der Druck p wird auch als absoluter Druck bezeichnet. Er gibt den Druck gegenüber dem Druck Null im Vakuum an. Für technische Zwecke wird anstelle des absoluten Druckes häufig die als Überdruck bezeichnete Druckdifferenz zum Umgebungsdruck verwendet. Ihre Einheit ist ebenfalls Pa oder bar. Es gilt:

$$p_e = p_{abs} - p_{amb} \qquad \text{mit}$$

p_e = Überdruck [Index e = excedens (lat.) = überschreitend]

p_{amb} = Umgebungsdruck [Index amb = ambiens (lat.) = umgebend]

Wenn in einem Behälter der absolute Druck p unterhalb des Atmosphärendruckes p_{amb} liegt, so wird dies durch den negativen Überdruck p_e angegeben. Die Bezeichnung Unterdruck wird nur noch beschreibend verwendet. Es ist zu beachten, dass der atmosphärische Luftdruck keine konstante Größe ist, sondern wetterbedingten Schwankungen unterliegt.

Viele Druckmessgeräte erfassen eine Druckdifferenz, z. B. zum umgebenden Atmosphärendruck. Derartige Differenzdruckmessgeräte werden Manometer genannt. Der atmosphärische Luftdruck wird separat durch Absolutdruckmessgeräte erfasst, die als Barometer bezeichnet werden. Weitere Informationen zur Zustandsgröße Druck und zur Druckmessung sind der Literatur (z. B. Cerbe, Hoffmann, 1994, S. 22ff, und Recknagel et al., 2001, S. 276ff) zu entnehmen.

- **Temperatur T :** Eine aus der Erfahrung bekannte physikalische Größenart, mit der Empfindungen wie „warm“ oder „kalt“ verbunden werden. Sie ist eng mit dem Begriff des thermischen Gleichgewichtes verknüpft und wird über den *Nullten Hauptsatz* der Thermodynamik definiert. Dieser besagt: Zwei Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden, haben dieselbe Temperatur.

Messgeräte zur Bestimmung der Temperatur heißen Thermometer. Allerdings messen diese Geräte die Temperatur niemals auf direktem Wege. Stattdessen erfassen sie andere, leicht messbare physikalische Größen, die sich mit der Temperatur ändern, z. B. die Ausdehnung einer Flüssigkeit.

Es gibt verschiedene Skalen mit deren Hilfe sich Temperaturwerte angeben lassen. Die bei uns gebräuchliche Celsius-Temperatur t wird vom Gefrierpunkt des Wassers aus in Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$) gemessen. Die Einheit $^{\circ}\text{C}$ ist dabei so bemessen, dass die Temperatur am Siedepunkt des Wassers 100°C beträgt. Bekanntlich können sowohl positive als auch negative Celsius-Werte auftreten.

Die für die Thermodynamik viel wichtigere *thermodynamische Temperatur* wird auch als *absolute Temperatur* T bezeichnet. Sie ist eine stets positive Größe und wird vom absoluten Temperatur-Nullpunkt aus in Kelvin (K) angegeben. Ihre Einheit K ist dabei so bemessen, dass die Temperaturdifferenz zwischen dem Eispunkt und dem Siedepunkt des Wassers wie bei der Celsius-Skala 100 K beträgt. Dies ist dann gegeben, wenn dem Eispunkt des Wassers die absolute Temperatur $T_0 = 273,15\text{ K}$ zugeordnet wird.

Zwischen der thermodynamischen Temperatur T und der Celsius-Temperatur t besteht die Beziehung

$$T = T_0 + t,$$

wobei $T_0 = 273,15\text{ K}$ der Nullpunkt der Celsius-Skala auf der Kelvin-Skala ist. Auf der Celsius-Skala liegt der Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur (absoluter Nullpunkt) entsprechend bei $t = -273,15^{\circ}\text{C}$. Mit den folgenden Gleichungen lassen sich Temperaturwerte der beiden Skalen ineinander umrechnen:

$$T = \left(\frac{t}{^{\circ}\text{C}} + 273,15 \right) \text{K} \quad \text{bzw.} \quad t = \left(\frac{T}{\text{K}} - 273,15 \right) ^{\circ}\text{C}$$

Auf beiden Skalen haben Temperaturdifferenzen den gleichen Wert. Es gilt:

$$T_2 - T_1 = t_2 - t_1$$

Beide Temperaturdifferenzen werden in Kelvin angegeben. Weitere Informationen zur Zustandsgröße Temperatur und zur Temperaturmessung sind der Literatur (z. B. Cerbe, Hoffmann, 1994, S. 25ff, und Recknagel et al., 2001, S. 280ff) zu entnehmen.

- **Innere Energie U :** Im System als Bewegungsenergie der Teilchen enthaltene Energie. Ihre Einheit ist das Joule (J). Sie nimmt mit der absoluten (thermodynamischen) Temperatur streng monoton zu. Die Temperatur ist somit ein Maß für die Innere Energie. Allerdings können für ein System lediglich Veränderungen der Inneren Energie in Werte gefasst werden; ein Absolutwert ist nicht angebbbar. Das ist deshalb so, weil am absoluten Temperaturnullpunkt ($0 \text{ K} = -273,15 \text{ °C}$) die Innere Energie einen nicht bestimmbar Nullpunktswert aufweist.

Unverzichtbar ist die Innere Energie zur Berechnung von energetischen Veränderungen im System. Sie ist eine wichtige Größe des 1. HS der Thermodynamik.

- **Enthalpie H :** Energetische Größe, die in der Thermodynamik als praktikable Abkürzung für Berechnungen eingeführt wurde. Ihre Einheit ist das Joule (J). Sie ist definiert als Summe aus Innerer Energie und dem Produkt aus Druck und Volumen:

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

Da die Enthalpie mit der Inneren Energie verbunden ist, lassen sich auch für sie keine Absolutwerte festlegen; es können lediglich Veränderungen der Enthalpie beziffert werden.

- **Entropie S :** Praktikable Zustandsgröße, mit deren Hilfe im Rahmen des 2. HS der Thermodynamik Aussagen über die Umwandelbarkeit von Energieformen und die Umkehrbarkeit von Prozessen getroffen werden können. Ihre Einheit ist Joule pro Kelvin (J / K).

Die Definition der Entropie erfolgt an anderer Stelle weiter unten. Wie bei der Inneren Energie und der Enthalpie, wird auch bei der Entropie gewöhnlich nur mit Differenzen gerechnet.

Es ist üblich, die inneren Zustandsgrößen eines Systems auch in folgender Weise zu charakterisieren (vgl. Hahne, 1993, S. 30):

Intensive und extensive Zustandsgrößen — Wird ein homogenes System, z. B. das in einem Behälter eingeschlossene Gas, in mehrere Teilsysteme unterteilt (Abb. 2.7), so lehrt die Erfahrung, dass es zwei Arten von inneren Zustandsgrößen gibt:

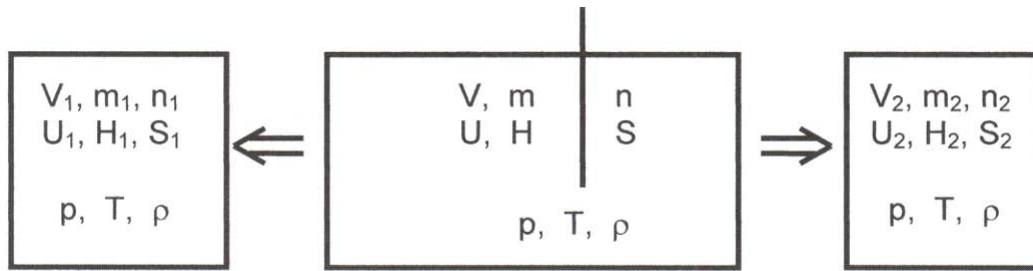


Abb. 2.7: Intensive Zustandsgrößen (von der Masse unabhängig) und extensive Zustandsgrößen (von der Masse abhängig)

Intensive Zustandsgrößen behalten ihren Wert. Hierzu gehören die Zustandsgrößen p , T und ρ . Sie sind masseunabhängig. *Extensive Zustandsgrößen* ändern dagegen ihren Wert und zwar proportional zur Masse. Hierzu gehören die Zustandsgrößen m , n , V , U , H und S . Sie sind masseabhängig. Die extensiven Zustandsgrößen eines Gesamtsystems setzen sich additiv aus den entsprechenden Zustandsgrößen der Teilsysteme zusammen. Es gilt:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 + \dots, & U &= U_1 + U_2 + \dots, \\ H &= H_1 + H_2 + \dots, & S &= S_1 + S_2 + \dots. \end{aligned}$$

Spezifische und molare Zustandsgrößen — Bei vielen thermodynamischen Untersuchungen ist die im System enthaltene Masse von untergeordnetem Interesse. Man führt daher von der Systemmasse unabhängige *spezifische Zustandsgrößen* ein. Sie entstehen, indem man die extensiven Zustandsgrößen durch die Systemmasse m dividiert. Spezifische Zustandsgrößen werden durch Kleinbuchstaben gekennzeichnet:

$$\begin{aligned} \text{Spezifisches Volumen} & \quad v = \frac{V}{m} \quad \text{z. B. in m}^3/\text{kg} \\ \text{Spezifische innere Energie} & \quad u = \frac{U}{m} \quad \text{z. B. in kJ/kg} \\ \text{Spezifische Enthalpie} & \quad h = \frac{H}{m} \quad \text{z. B. in kJ/kg} \\ \text{Spezifische Entropie} & \quad s = \frac{S}{m} \quad \text{z. B. in kJ/(kg K)} \end{aligned} \quad (\text{Gln. 2.1})$$

Neben spezifischen Zustandsgrößen ist es auch üblich, sog. *molare Zustandsgrößen* zu bilden. Man erhält sie, indem man die extensiven Zustandsgrößen durch die Stoffmenge n dividiert. Molare Zustandsgrößen werden durch Großbuchstaben mit dem Index m gekennzeichnet:

molares Volumen	$V_m = \frac{V}{n}$	z. B. in m^3 / mol	
molare innere Energie	$U_m = \frac{U}{n}$	z. B. in kJ / mol	(Gln. 2.2)
molare Enthalpie	$H_m = \frac{H}{n}$	z. B. in kJ / mol	
molare Entropie	$S_m = \frac{S}{n}$	z. B. in $\text{kJ} / (\text{mol K})$	

Die verbindende Größe zwischen den spezifischen und molaren Zustandsgrößen ist die *Molmasse* M . Sie gibt die Masse einer Teilchenzahl von 1 mol oder 1 kmol an und ist eine für den jeweiligen Stoff charakteristische Größe:

Molmasse $M = \frac{m}{n}$ z. B. in kg / kmol (Gl. 2.3)

Die Molmassen der Atome können als relative Atommasse dem Periodensystem der chemischen Elemente entnommen werden. Auf der Basis dieser Zahlen lassen sich die Molmassen aller Moleküle berechnen.

Beispiel: Laut Periodensystem der Elemente ergeben sich die Molmassen von Wasserstoff und Kohlenstoff zu

$$M_H = 1,008 \text{ kg} / \text{kmol} \quad \text{bzw.} \quad M_C = 12 \text{ kg} / \text{kmol}$$

Hieraus folgt für die Molmasse von Methan CH_4 :

$$M_{\text{CH}_4} = 1 \cdot M_C + 4 \cdot M_H$$

$$M_{\text{CH}_4} = 1 \cdot 12 \text{ kg} / \text{kmol} + 4 \cdot 1,008 \text{ kg} / \text{kmol}$$

$$\underline{\underline{M_{\text{CH}_4} = 16,032 \text{ kg} / \text{kmol}}}$$

Mithilfe der Molmasse lassen sich die spezifischen Zustandsgrößen wie folgt in molare Zustandsgrößen umrechnen:

V_m	$=$	$M \cdot v$	
U_m	$=$	$M \cdot u$	(Gln. 2.4)
H_m	$=$	$M \cdot h$	
S_m	$=$	$M \cdot s$	

Thermische und kalorische Zustandsgrößen — Des Weiteren ist es üblich, bei den inneren Zustandsgrößen zwischen *thermischen* und *kalorischen Zustandsgrößen* zu unterscheiden.

Thermische Zustandsgrößen: p, T, ρ, v bzw. V

Kalorische Zustandsgrößen: u, h, s bzw. U, H, S

Während die thermischen Zustandsgrößen gemessen werden können, müssen die kalorischen Zustandsgrößen auf der Grundlage von thermischen Zustandsgrößen berechnet werden.

Es ist an dieser Stelle zu bemerken, dass die Dichte ρ und das spezifische Volumen v keine voneinander unabhängigen Zustandsgrößen sind. Es gilt $\rho = 1/v$.

Stromgrößen — Bei der Behandlung offener Systeme interessiert weniger die im System enthaltene Masse m , die Stoffmenge n oder ihr Volumen V . Vielmehr benötigt man die folgenden, über die Systemgrenzen hinweg tretenden *Stromgrößen*:

- Massenstrom \dot{m}
- Stoffmengenstrom \dot{n}
- Volumenstrom \dot{V}

Die Kennzeichnung mit dem über die jeweilige Größe gesetzten Punkt entspricht dem mathematischen Symbol für die Ableitung nach der Zeit.

Die Verbindung zwischen Mengengrößen und Mengenströmen lässt sich herstellen, wenn man ein kleines bewegliches geschlossenes System mit der Masse Δm betrachtet, das sich während einer Zeitspanne $\Delta\tau$ über die Grenze eines offenen Systems hinweg bewegt (Abb. 2.8).

Die Geschwindigkeit c des beweglichen geschlossenen Systems ist über seine Länge s und der für das Überschreiten der Grenze des offenen Systems erforderlichen Zeitspanne $\Delta\tau$ sowie über den Rohrleitungsquerschnitt A mit dem Volumenstrom verknüpft.

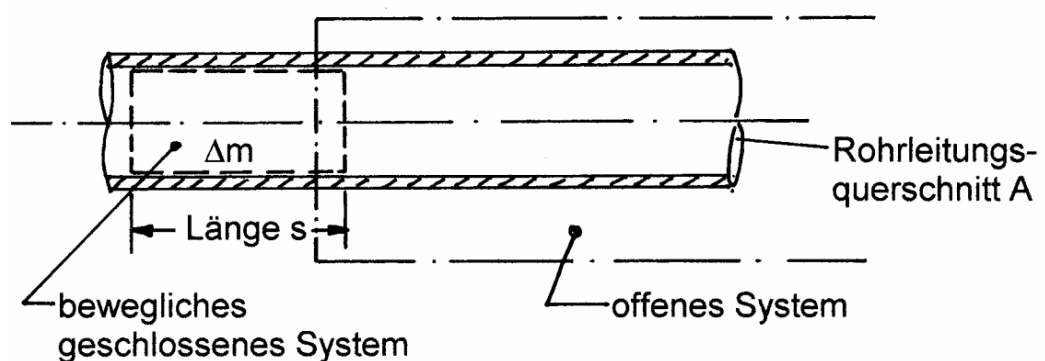


Abb. 2.8: Ein bewegliches geschlossenes System überquert die Systemgrenze eines offenen Systems (vgl. Langeheinecke et al., 1999, S. 18)

Es gilt:

$$c = \frac{s}{\Delta\tau} = \frac{V}{A \cdot \Delta\tau} = \frac{\dot{V}}{A} \quad \text{bzw.}$$

$$\dot{V} = A \cdot c \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Der Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom \dot{V} und dem Massenstrom \dot{m} ist über das spezifische Volumen v bzw. über die Dichte ρ gegeben:

$$\dot{m} = \frac{\dot{V}}{v} = \rho \cdot \dot{V} = \frac{A \cdot c}{v} = \rho \cdot A \cdot c. \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Die Verknüpfung des Massenstromes \dot{m} mit dem Stoffmengenstrom \dot{n} erfolgt mit Hilfe der Molmasse M :

$$\dot{m} = M \cdot \dot{n}. \quad (\text{Gl. 2.7})$$

2.3 Zustandsgleichungen

In einem thermodynamischen System sind die inneren Zustandsgrößen voneinander abhängig. Diese Abhängigkeiten lassen sich experimentell bestimmen und durch geeignete mathematische Gleichungen beschreiben. Derartige Gleichungen werden als *Zustandsgleichungen* bezeichnet.

Für ein einfaches homogenes geschlossenes System mit gegebener Systemmasse besteht zwischen den thermischen Zustandsgrößen p , T und v ein allgemeiner funktionaler Zusammenhang, der sich in impliziter Form kompakt als

$$F(p, T, v) = 0 \quad (\text{Gl. 2.8})$$

schreiben lässt. Da lediglich thermische Zustandsgrößen involviert sind, wird dieser Zusammenhang als *thermische Zustandsgleichung* bezeichnet. Sie nimmt in expliziter Schreibweise die folgenden drei Darstellungsformen an:

$$p = p(T, v); \quad T = T(p, v); \quad v = v(T, p). \quad (\text{Gl. 2.9 a, b, c})$$

Die Gleichungen besagen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht der innere Zustand des Systems bereits durch zwei der drei Zustandsgrößen p , T , v festgelegt ist; die dritte Zustandsgröße ist dann eine Funktion der beiden anderen.

Geometrisch lässt sich die thermische Zustandsgleichung als eine Fläche in einem räumlichen Diagramm mit den Koordinaten p , v und T darstellen. Alle Gleichgewichtszustände sind dann Punkte auf dieser Fläche.

Analog zu den expliziten Darstellungsformen der thermischen Zustandsgleichung (Gln. 2.9 a, b, c) lassen sich die kalorischen Zustandsgrößen u , h und s in verschiedener Weise in Abhängigkeit von zwei thermischen Zustandsgrößen darstellen, z. B.:

$$u = u(T, v); \quad h = h(T, p); \quad s = s(p, T) \quad (\text{Gl. 2.10 a, b, c})$$

Gleichungen dieser Form werden als *kalorische Zustandsgleichungen* bezeichnet.

Zur Verdeutlichung der vorstehenden Zusammenhänge wird im Folgenden auf das vergleichsweise einfache Stoffmodell des idealen Gases zurückgegriffen. Es führt zu einer einfachen thermischen Zustandsgleichung und zu einer anschaulichen Darstellung der Zustandsfläche im dreidimensionalen p, v, T -Diagramm.

Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases — Dem physikalischen *Modell des idealen Gases* liegt die Vorstellung zugrunde, dass die Anziehungskräfte und das Eigenvolumen der Gasmoleküle vernachlässigbar sind. Diese Bedingungen sind für reale Gase umso besser erfüllt,

- je geringer der Druck im System ($p < \text{ca. } 20 \text{ bar}$),
- je größer die Temperatur ($T > \text{ca. } 2 \cdot T_{\text{siede}}$),
- und je einfacher ihr molekularer Aufbau (kleine Atomzahl)

ist. Gase, für die dies zutrifft, zeigen ein einheitliches ideales Zustandsverhalten, das sich durch die folgenden Gleichungen beschreiben lässt:

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T \quad \text{bzw.} \quad p \cdot v = R \cdot T. \quad (\text{Gl. 2.11 a, b})$$

Diese Gleichungen werden als *Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases* bezeichnet. Bei der Größe R handelt es sich um eine stoffabhängige Konstante. Sie wird *spezifische* oder *spezielle Gaskonstante* genannt. Ihre Einheit ist J / (kg K).

Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases lautet in der impliziten Schreibweise von Gl. 2.8:

$$F(p, T, v) = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} - 1 = 0.$$

Für die expliziten Darstellungen nach Gl. 2.9 a folgt:

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

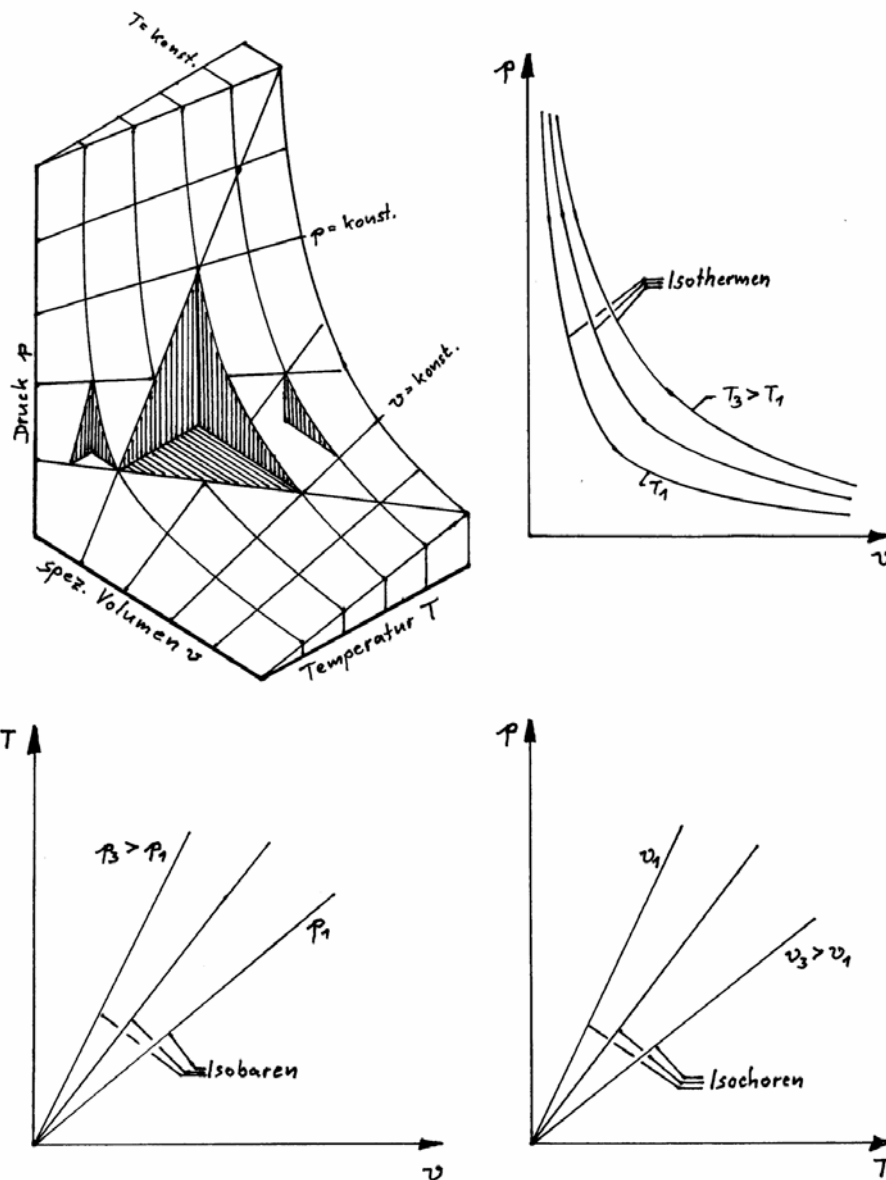


Abb. 2.9: Zustandsfläche des idealen Gases im p, v, T -Raum sowie die Projektionsdarstellungen p, v -, T, v - und p, T -Diagramm

Die zuletzt genannte Gleichung beschreibt die in Abb. 2.9 dargestellte räumlich gekrümmte *Zustandsfläche des idealen Gases* im p, v, T -Raum, wobei v und T die unabhängigen Variablen sind und p die abhängige Variable ist.

Auf der Zustandsfläche zu erkennen sind die

- Linien konstanten Druckes, $p = \text{konst.}$ (Isobaren),
- Linien konstanten spezifischen Volumens, $v = \text{konst.}$ (Isochoren),
- Linien konstanter thermodynamischer Temperatur, $T = \text{konst.}$ (Isothermen).

Für praktische Arbeiten werden Projektionen auf die Koordinatenebenen benutzt, die ebenfalls in Abb. 2.9 als p, v -, T, v - und p, T -Diagramme zu sehen sind. In der wichtigsten dieser Darstellungsformen, das ist das p, v -Diagramm, erscheinen die Isobaren als Parallelen zur Abszisse, die Isochoren als Parallelen zur Ordinate und die Isothermen als hyperbolisch verlaufende Parameterlinien.

Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases lässt sich mit Hilfe der Molmasse M anstatt mit der Masse m auch mit der Stoffmenge n schreiben:

$$p \cdot V = n \cdot M \cdot R \cdot T.$$

Nach einem von dem italienischen Physiker AVOGADRO im Jahre 1811 formulierten Gesetz enthalten alle idealen Gase, unabhängig von der Molekülsorte, aus der sie bestehen, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleich großen Volumina dieselbe Anzahl an Molekülen. Aus diesem Grunde hat der Quotient

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = M \cdot R$$

für alle idealen Gase denselben Wert. Das Produkt $M \cdot R$ wird daher als *universelle* oder *allgemeine Gaskonstante* R_m bezeichnet. Ihr Wert beträgt

$$R_m = M \cdot R = 8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Mit der allgemeinen Gaskonstanten R_m lässt sich die thermische Zustandsgleichung in molaren Größen wie folgt schreiben:

$$p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T \quad \text{bzw.} \quad p \cdot V_m = R_m \cdot T, \quad (\text{Gl. 2.13 a, b})$$

wobei das molare Volumen $V_m = V / n$ aller idealen Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich groß ist.

Im *Normzustand*, einem für technische Zwecke vereinbarten *Standardzustand* mit $t_N = 0 \text{ °C}$ und $p_N = 1,01325 \text{ bar}$ ($= 1 \text{ atm}$), ergibt sich für das molare Volumen eines idealen Gases ein Wert von

$$V_{m,N} = 22,414 \text{ m}^3 \text{ i.N. / kmol},$$

der als *molares Normvolumen* bezeichnet wird. Das Kürzel i. N. in der Einheit steht für „im Normzustand“.

Selbstverständlich ist es auch möglich, das Normvolumen V_N eines idealen Gases anzugeben. Allerdings hat diese Größe je nach Molekülsorte unterschiedliche Werte.

Beispiel: Es ist das Normvolumen einer Sauerstoffmenge zu bestimmen, deren Masse $m = 1,0 \text{ kg}$ ist. Die Molmasse von O_2 beträgt $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ kg / kmol}$.

1. Lösungsmöglichkeit: über die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T$$

Einsetzen der Größen für den Normzustand, wobei beachtet werden muss, dass T die absolute Temperatur in K ist:

$$p_N = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ J / (m}^3 \text{ i.N.)} \quad \text{und} \quad T_N = 273,15 \text{ K}$$

Die spezifische Gaskonstante R_{O_2} erhält man aus:

$$R_{O_2} = \frac{R_m}{M_{O_2}} = \frac{8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{mol}}} = 259,82 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

Für das Normvolumen von 1 kg O_2 folgt somit:

$$V_N = \frac{m_{O_2} \cdot R_{O_2} \cdot T_N}{p_N} = \frac{1 \text{ kg} \cdot 259,82 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,01325 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{ i.N.}}}$$

$$\underline{\underline{V_N = 0,7 \text{ m}^3 \text{ i.N.}}}$$

2. Lösungsmöglichkeit: über das molare Normvolumen:

$$\underline{\underline{V_N}} = \frac{V_{m,N}}{M_{O_2}} \cdot m_{O_2} = \frac{22,414 \frac{\text{m}^3 \text{ i.N.}}{\text{kmol}}}{32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \cdot 1 \text{ kg} = \underline{\underline{0,7 \text{ m}^3 \text{ i.N.}}}$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich die Zustandsgleichung des idealen Gases für die Anwendung bei offenen Systemen anstatt mit der Masse, der Stoffmenge und dem Volumen, mit den entsprechenden Stromgrößen, d. h. mit dem Massenstrom, dem Stoffmengenstrom und dem Volumenstrom, schreiben lässt. Anstelle der Gln. 2.11 a und 2.13 a erhält man in diesem Fall:

$$p \cdot \dot{V} = \dot{m} \cdot R \cdot T \quad \text{bzw.} \quad p \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R_m \cdot T. \quad (\text{Gln. 2.14, 2.15})$$

Die spezifische und molare Schreibweise dieser Gleichungen ist identisch mit den entsprechenden Gleichungen beim geschlossenen System. Beim offenen System gilt wie in den Gln. 2.11 b und 2.13 b:

$$p \cdot v = R \cdot T \quad \text{bzw.} \quad p \cdot V_m = R_m \cdot T. \quad (\text{Gln. 2.16, 2.17})$$

Reale Gase — Das Zustandsverhalten von realen Gasen lässt sich als Abweichung vom idealen Gasverhalten durch die Gleichung

$$\frac{p \cdot v}{R \cdot T} = Z(T, p) \quad (\text{Gl. 2.18})$$

beschreiben. Der *Realgasfaktor* $Z(p, T)$ nimmt dabei je nach Druck und Temperatur Werte an, die mehr oder weniger stark von dem für ideale Gase gültigen Wert, $Z(p, T) = 1$, abweichen. Der Realgasfaktor muss für jedes reale Gas experimentell als Funktion von p und T bestimmt werden.

Ideale Flüssigkeit — Ein ähnlich universelles Stoffmodell wie das des idealen Gases existiert für Flüssigkeiten nicht. Für rechnerische Abschätzungen kann man das *Stoffmodell der idealen Flüssigkeit* benutzen. Es lautet

$$v = \text{konst.} \text{ bzw. } \rho = \text{konst.}$$

Nach diesem Stoffmodell wird der Flüssigkeit ein konstantes spezifisches oder molares Volumen zugeordnet und die in Wirklichkeit vorliegende schwache Abhängigkeit von Temperatur und Druck vernachlässigt (vgl. Lucas, 1995, S. 61).

2.4 Prozess und Zustandsänderung

Befindet sich ein geschlossenes System im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist der Wert jeder Zustandsgröße im gesamten System konstant und unabhängig von Zeit und Ort. Soll nun dieser Gleichgewichtszustand verändert werden, so kann dies nur durch eine Einwirkung von außen geschehen, beispielsweise indem man das Volumen des Systems vergrößert oder Energie über die Systemgrenzen zu- oder abführt. Einen solchen Vorgang bezeichnet man als *thermodynamischen Prozess*. Ausgehend von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand **(1)** verändern sich dabei die Zustandsgrößen des Systems solange, bis die äußere Einwirkung aufhört und das System einen neuen thermodynamischen Gleichgewichtszustand **(2)** erreicht. Verursacht von dem Prozess, durchläuft das System eine *Zustandsänderung* (Abb. 2.10).

Der Begriff des Prozesses ist weitergehender und umfassender als der Begriff der Zustandsänderung. Zur Beschreibung eines Prozesses müssen das Verfahren und die näheren Umstände bekannt sein, die zu einer Zustandsänderung führen. Es reicht nicht aus, die Zustandsänderung isoliert zu betrachten (vgl. Baehr, 1973, S. 26).

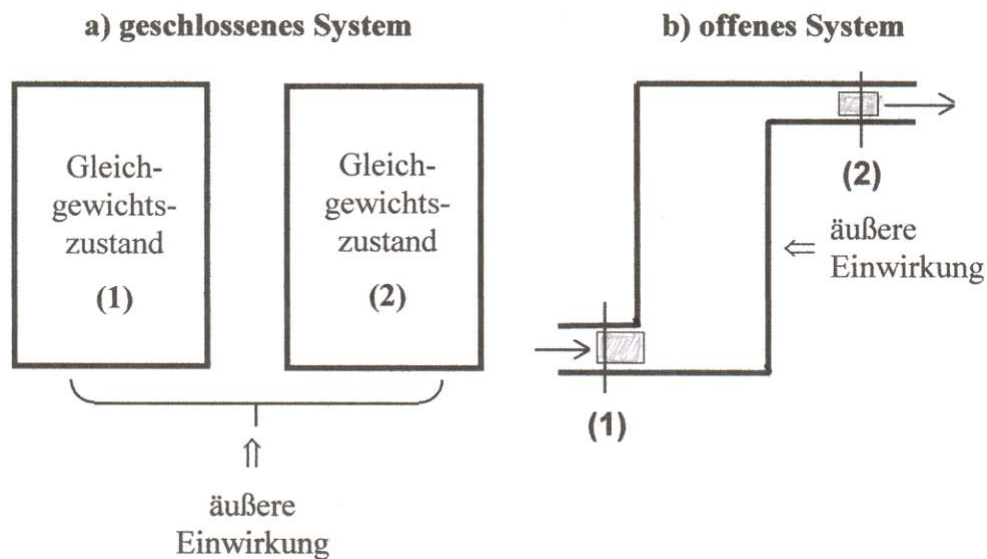


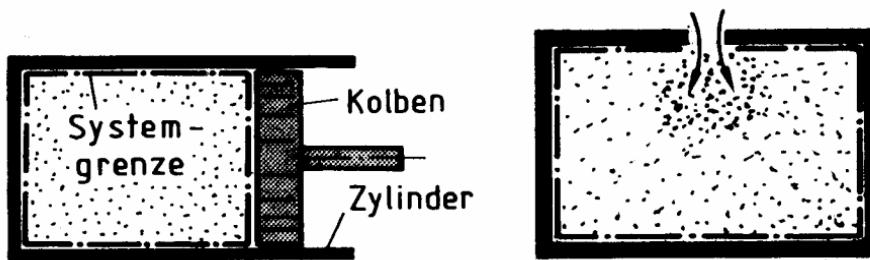
Abb. 2.10: Zustandsänderung, verursacht durch äußere Einwirkung auf das System, Prozess

Bei einem geschlossenen System stehen die Zustände **(1)** und **(2)** für den zeitlichen Beginn und für das zeitliche Ende des Prozesses bzw. der Zustandsänderung (Abb. 2.10 a). Bei einem offenen System stehen die Zustände **(1)** und **(2)** für den Eintritt des Fluides in das System bzw. für den Austritt des Fluides aus dem System (Abb. 2.10 b).

Quasistatische und nichtstatische Zustandsänderungen — Unter einer Zustandsänderung wird lediglich der Übergang von einem Gleichgewichtszustand eines Systems in einen anderen verstanden, ohne die Ursache für den Übergang zu kennen. Bei einer Zustandsänderung ändern mehrere Zustandsgrößen ihre Werte gleichzeitig. Dies lässt sich anschaulich in einem p, v -Diagramm verfolgen. Hierfür ist es allerdings erforderlich, zuvor zwischen quasistatischen und nichtstatischen Zustandsänderungen zu unterscheiden.

Erfolgt die Veränderung des thermodynamischen Gleichgewichts eines Systems in infinitesimal kleinen Schritten, so befindet sich das System stets nahe an einem Gleichgewichtszustand. Auf diese Weise wird eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen. Eine derartige Zustandsänderung wird als *quasistatische Zustandsänderung* bezeichnet. Bei ihr gehen mikroskopische Ausgleichsvorgänge, die durch äußere Einwirkungen im System verursacht werden, sehr viel schneller vonstatten als die makroskopische Zustandsänderung.

Erfolgt zum Beispiel die Verdichtung eines Gases, indem ein Kolben langsam und reibungsfrei in einen Zylinder hinein gedrückt wird (Abb. 2.11 a), so bleibt das System während des Vorgangs quasi im Gleichgewicht. Dies ist solange richtig, wie die Kolbengeschwindigkeit klein ist im Vergleich zur Schallgeschwindigkeit im Gas. Da die Schallgeschwindigkeit je nach Gasart und Temperatur bei 300 bis 1000 m/s liegt, können derartige Zustandsänderungen mit Kolbengeschwindigkeiten von wenigen m/s als quasistatisch angesehen werden. Dies ist sogar für die thermodynamische Untersuchung von Kolbenverdichtern und Kolbenmotoren zulässig.



a) Kompression eines Gases
in einem Zylinder

b) Einströmen von Luft in
einen evakuierten Behälter

**Abb. 2.11: Statische und nichtstatische Zustandsänderung
(Hahne, 1993, S. 38)**

Der Verlauf von quasistatischen Zustandsänderungen lässt sich im p, v -Diagramm als stetige Kurve darstellen (Abb. 2.12 a). Diese Kurve wird als *Zustandsänderungslinie* bezeichnet. Für die Gleichgewichtszustände, die während der quasistatischen Zustandsänderung durchlaufen werden, gilt die thermische Zustandsgleichung.

Nun gibt es Zustandsänderungen, die für einen quasistatischen Verlauf nicht hinreichend langsam ablaufen. Als Beispiel sei das Einströmen von Luft in einen evakuierten Behälter angeführt (Abb. 2.11 b). Dabei treten im System örtliche und zeitliche Unterschiede in Druck, Dichte, Temperatur und Geschwindigkeit auf. Von einer geringen Abweichung vom Gleichgewicht kann in diesem Fall keine Rede mehr sein.

Derartige Zustandsänderungen, die keine Folge von Gleichgewichtszuständen sind, heißen *nichtstatische Zustandsänderungen*. Ihr Verlauf kann durch keine exakte Kurve im p, v -Diagramm dargestellt werden (Abb. 2.12 b). Jedoch sind die im Gleichgewicht befindlichen Anfangs- und Endzustände im Diagramm genau angebar. Bei nichtstatischen Zustandsänderungen gilt die thermische Zustandsgleichung nur für den Anfangs- und den Endzustand.

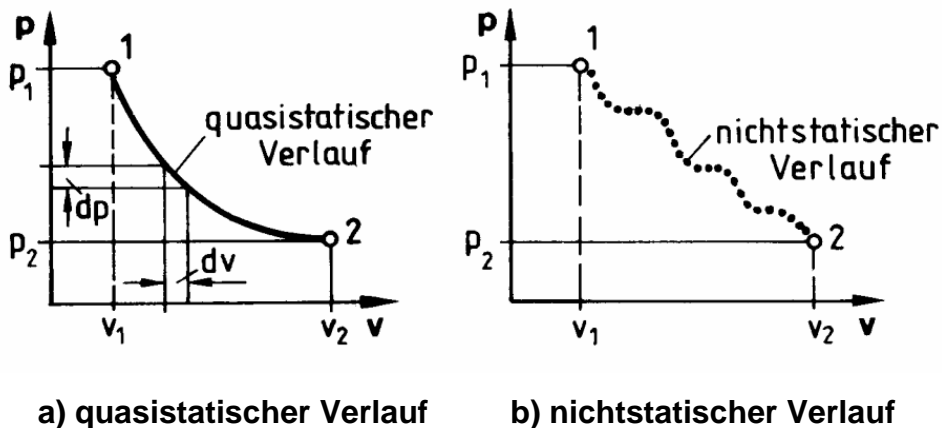


Abb. 2.12: quasistatische und nichtstatische Zustandsänderung im p, v -Diagramm (Hahne, 1993, S. 39)

Quasistatische Zustandsänderungen idealer Gase — Bei einer Zustandsänderung ändern mehrere Zustandsgrößen ihre Werte gleichzeitig. Es ist üblich, quasistatische Zustandsänderungen nach der Zustandsgröße zu benennen, die unverändert bleibt,

- z. B. Isochore Zustandsänderung: $v = \text{konst.}$, T, p ändern sich
- Isobare Zustandsänderung: $p = \text{konst.}$, T, v ändern sich
- Isotherme Zustandsänderung: $T = \text{konst.}$, p, v ändern sich

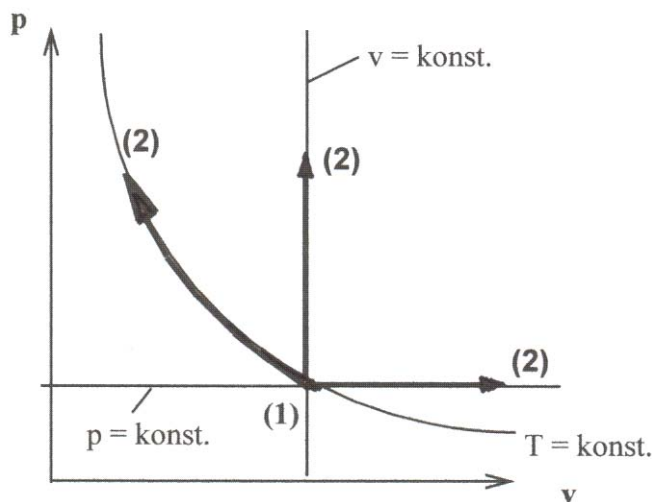


Abb. 2.13: Isochore, isobare und isotherme Zustandsänderung eines idealen Gases im p, v -Diagramm

Für ein ideales Gas sind diese Zustandsänderungen in dem p, v -Diagramm der Abb. 2.13 dargestellt. Da die Zustandsänderungen quasistatisch sind, gilt für jeden Zustandspunkt auf den Zustandsänderungslinien die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases, insbesondere für den Startzustand und den Zielzustand. Somit

lassen sich auf der Basis der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases einfache Beziehungen für die genannten Zustandsänderungen ableiten:

Isochore Zustandsänderung (1) → (2):

für den Startzustand gilt: $p_1 \cdot v_1 = R \cdot T_1$

für jeden Punkt auf der Zustandsänderungslinie gilt: $p \cdot v = R \cdot T$

für den Zielzustand gilt: $p_2 \cdot v_2 = R \cdot T_2$

Da v und R für jeden Zustandspunkt auf der Isochoren denselben Wert haben, ist es zweckmäßig, wie folgt umzustellen:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{R}{v} ; \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v} ; \quad \frac{p_2}{T_2} = \frac{R}{v}$$

Da die rechten Gleichungsseiten identisch sind, müssen auch die linken Seiten identisch sein. Somit gilt das folgende *Zustandsgesetz für die isochore Zustandsänderung eines idealen Gases*:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p}{T} = \frac{p_2}{T_2}, \quad \text{d. h.} \quad \frac{p}{T} = \textit{konst.} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

In ähnlicher Weise folgt aus der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases für eine isobare Zustandsänderung das *Gesetz von GAY-LUSSAC* und für eine isotherme Zustandsänderung das *Gesetz von BOYLE -MARIOTTE*:

Isobare Zustandsänderung (1) → (2):

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v}{T} = \frac{v_2}{T_2}, \quad \text{d. h.} \quad \frac{v}{T} = \textit{konst.} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Isotherme Zustandsänderung (1) → (2):

$$p_1 \cdot v_1 = p \cdot v = p_2 \cdot v_2, \quad \text{d. h.} \quad p \cdot v = \textit{konst.} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Natürliche Prozesse — Über einen thermodynamischen Prozess können nur dann quantitative Aussagen gemacht werden, wenn sich das System wenigstens zu Beginn und zum Ende des Prozesses in einem definierten Gleichgewichtszustand befindet. Genau dies soll für alle hier behandelten Vorgänge erfüllt sein. In der Thermodynamik wird jeder in der Natur oder in technischen Einrichtungen ablaufende Vorgang, der ein System aus einem definierten Anfangszustand in einen definierten Endzustand bringt, als *natürlicher Prozess* bezeichnet. Über die Zwischenzustände des Systems wird dabei nichts weiter vorausgesetzt. Insbesondere brauchen sie keine Gleichgewichtszustände zu sein.

Reversible und irreversible Prozesse — Der Begriff des reversiblen Prozesses ist in der Thermodynamik von grundlegender Bedeutung. Hierunter wird ein Vorgang verstanden, der vollständig umkehrbar ist. Es gilt folgende Definition:

*Ein Prozess ist **reversibel** oder umkehrbar, wenn ein System, in dem der Prozess abgelaufen ist, wieder in seinen Anfangszustand gebracht werden kann, ohne dass irgendwelche Änderungen in der Umgebung zurückbleiben.*

*Ist der Anfangszustand des Systems ohne Änderungen in der Umgebung nicht wiederherstellbar, so ist der Prozess **irreversibel** oder nicht umkehrbar.*

Nach dieser Definition ist ein Prozess nicht schon dann reversibel, wenn das System wieder in den Anfangszustand zurück gebracht werden kann. Dies ist mit entsprechendem Aufwand stets möglich. Wesentlich ist, dass bei der Umkehrung des Prozesses auch in der Umgebung des Systems keine Veränderungen zurückbleiben. Ein reversibler Prozess muss sich also durch seine Umkehrung in allen seinen Auswirkungen vollständig annullieren lassen (vgl. Baehr, 1973, S. 30).

Alle in der Natur oder Technik ablaufenden Prozesse der Energieumwandlung oder der Energieübertragung sind irreversibel. Dazu gehören alle Ausgleichsvorgänge und alle Vorgänge mit Reibung. Ausgleichsprozesse können nach aller Erfahrung nur in einer Richtung ablaufen. So ist noch nie beobachtet worden, dass nach einem Druck- oder Temperatenausgleich die beiden daran beteiligten Systeme von selbst, d. h. ohne äußere Einwirkungen, wieder in ihren Ausgangszustand zurückgekehrt sind. Bei Prozessen mit Reibung gelangt stets ein mehr oder weniger geringer Energieanteil als so genannter Verlust in die Umgebung und wird dort zerstreut. Aufgrund dieses Verlustes kann bei einer Umkehrung des Prozesses die Energie nicht vollständig in die ursprünglich vorhandene Energieart zurückverwandelt werden. Der ursprüngliche Zustand ist nur durch Einwirkungen von außen wiederherstellbar.

Sind die Verluste bei Prozessen mit Reibung sehr gering, so können sie in erster Näherung vernachlässigt werden. Der Prozess wird dann praktisch als umkehrbar angesehen. Der Energiezustand zu Beginn des Prozesses kann dann nahezu vollständig wiederhergestellt werden. Ein derartig idealisierter Prozess gilt in der Thermodynamik als reversibler Grenzfall.

Häufig werden bei thermodynamischen Berechnungen Reibungsvorgänge vernachlässigt, um die Prozesse in einem System einfacher beschreibbar zu machen und einfachere Formulierungen zu erhalten (vgl. Windisch, 2001, S. 28f).

Stationäre Fließprozesse — Vielfach hat man es bei der Anwendung der Thermodynamik auf technische Problemstellungen mit Maschinen und Apparaten zu tun, die von einem Stoffstrom durchflossen werden. Beispiele solcher offenen Systeme sind: ein durchströmtes Drosselventil; ein Heizkessel, in dem durch Energiezufuhr von der Feuerung ein Wasserstrom erwärmt wird; oder ein Turboverdichter, in dem ein Gassstrom auf einen höheren Druck verdichtet wird.

Zur Untersuchung derartiger technischer Anlagen wird das offene System durch einen gedachten ortsfesten Kontrollraum abgegrenzt. Der Stoffstrom tritt mit dem Zustand (1) in den Kontrollraum ein, ändert innerhalb des Kontrollraums seinen Zustand kontinuierlich und verlässt ihn mit dem Zustand (2), Abb. 2.10 b.

Ändern sich die Zustandsgrößen des Stoffstroms an allen Stellen des Kontrollraums nicht mit der Zeit, so handelt es sich um einen *stationären Fließprozess*. Dieser Fall liegt bei technischen Anlagen im Normalbetrieb vor. Sie laufen, abgesehen von An- und Abfahrvorgängen, Lastwechseln und Regelungsvorgängen als Reaktion auf Störungen, weitgehend stationär.

Die Bedingungen, die für einen stationären Betrieb zu erfüllen sind, lauten: Der Massenstrom der Stoffe, die über die Kontrollraumgrenzen treten, muss zeitlich konstant sein. Des Weiteren muss der Massenstrom aller eintretenden Stoffe gleich dem Massenstrom aller austretenden Stoffe sein. Hieraus folgt, dass die Masse der im Innern des Kontrollraums sich befindenden Substanz trotz Zu- und Abfluss zeitlich konstant bleibt (vgl. Baehr, 1973, S.35).

Bei einem stationären Fließprozess ist der Massenstrom in jedem Strömungsquerschnitt gleich groß. Insbesondere gilt mit Gl. 2.6 für die Strömungsquerschnitte am Ein- und Austritt aus dem Kontrollraum:

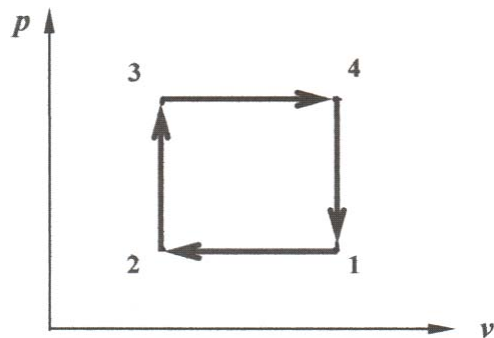
$$\dot{m} = c_1 \cdot \rho_1 \cdot A_1 = c_2 \cdot \rho_2 \cdot A_2 \quad (\text{Gl. 2.22})$$

bzw.

$$\dot{m} = \frac{A_1 \cdot c_1}{v_1} = \frac{A_2 \cdot c_2}{v_2} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

Für stationäre Fließprozesse ohne chemische Reaktionen gilt auch, dass für jeden Strömungsquerschnitt der hindurch tretende Stoffmengenstrom konstant ist. Jedoch gilt nicht, dass für jeden Strömungsquerschnitt der Volumenstrom konstant ist. Das ist deswegen nicht der Fall, weil Temperaturänderungen und Druckänderungen längs des Strömungsweges sich auf den Volumenstrom auswirken.

Kreisprozesse — Ein thermodynamischer Prozess kann aus nur einer Zustandsänderung bestehen oder aus mehreren aufeinander folgenden Zustandsänderungen. Ein Prozess, bei dem sich ein System nach einer Folge von Zustandsänderungen wieder im Ausgangszustand befindet, nennt man *Kreisprozess* (vgl. Hahne, 1993, S. 43). Abb. 2.14 zeigt das Beispiel eines einfachen Kreisprozesses im p,v -Diagramm. Er besteht aus einer Folge von vier Zustandsänderungen.



- (1) → (2): Isobare
 - (2) → (3): Isochore
 - (3) → (4): Isobare
 - (4) → (1): Isochore
- Zustandsänderung

Abb. 2.14: Kreisprozess im p,v -Diagramm als Folge von vier Zustandsänderungen

Mithilfe von Kreisprozessen gelingt es, thermische Energie in mechanische Energie umzuwandeln (Wärmekraftanlage) oder Wärme von einem niedrigen Temperaturniveau entgegen dem natürlichen Temperaturgefälle auf ein höheres Temperaturniveau zu fördern (Wärmepumpenanlage und Kälteanlage).

Technisch können Kreisprozesse durch eine geschlossene Kette von hintereinander geschalteten offenen Systemen, in denen stationäre Fließprozesse ablaufen, oder durch eine zeitliche Folge von Prozessen in einem geschlossenen System (z. B. Kolbenmotor) realisiert werden. Wichtig ist in jedem Fall, dass nach Durchlaufen der Prozessfolge der Ausgangszustand wieder erreicht wird. Nur dann ist eine fortlaufende Energiewandlung oder Wärmeförderung möglich.

Kontrollfragen

- 2.1 Was verstehen Sie unter einem „adiabaten System“, und was ist ein „abgeschlossenes System“?
- 2.2 Wie nennt man Zustandsgrößen, die bei einer Teilung des Systems ihren Wert nicht ändern?
- 2.3 Was versteht man unter einer spezifischen und einer molaren Zustandsgröße?
- 2.4 Wie hängen Dichte und spezifisches Volumen eines Stoffes zusammen?
- 2.5 Was bedeutet es, wenn sich zwei Stoffmengen im thermischen Gleichgewicht befinden?
- 2.6 Welche Vorstellung liegt dem Stoffmodell des idealen Gases zugrunde?
- 2.7 Wie sind die spezifische und die allgemeine Gaskonstante miteinander verknüpft?
- 2.8 Was verstehen Sie unter einer isobaren, einer isochoren und einer isothermen Zustandsänderung?
- 2.9 Skizzieren Sie in einem p, v -Diagramm die Isobaren und die Isochoren. Tragen Sie auch die Isothermen für ein ideales Gas ein.
- 2.10 Was verstehen Sie unter einer „idealen Flüssigkeit“?
- 2.11 Was verstehen Sie unter einer quasistatischen Zustandsänderung?
- 2.12 Was bedeutet in der Thermodynamik der Begriff „reversibel“?
- 2.13 Nennen Sie die Bedingungen, die für einen stationären Fließprozess erfüllt sein müssen.

Übungsaufgaben

- 2.1 Welche Temperatur t in °C müssen 1,2 kg Stickstoff (N_2) haben, die bei einem absoluten Druck von 15 bar ein Volumen von 0,2 m³ einnehmen sollen? N_2 soll sich wie ein ideales Gas verhalten. $R = 297 \text{ J}/(\text{kg K})$.
- 2.2 Bei $t_1 = 0^\circ\text{C}$ und $p_1 = 1,01325 \text{ bar}$ ist die Dichte der Luft $\rho_1 = 1,293 \text{ kg}/\text{m}^3$. Wie groß ist sie bei $t_2 = 20^\circ\text{C}$ und $p_2 = 0,9 \text{ bar}$? Die Luft soll sich wie ein ideales Gas verhalten!
- 2.3 Im Luftvorwärmer eines Kraftwerks werden $\dot{V}_N = 10000 \text{ m}^3 \text{ i.N.}/\text{h}$ Luft erhitzt. Der Luft tritt mit $p_1 = 0,95 \text{ bar}$, $t_1 = 45^\circ\text{C}$ in den Luftvorwärmer ein und wird isobar bis auf $t_2 = 270^\circ\text{C}$ erwärmt. Für die Luft soll das Stoffmodell des idealen Gases gelten mit $R = 0,287 \text{ kJ}/(\text{kg K})$
- Wie groß ist der Luftmassenstrom in kg/s?
 - Wie groß ist der Luftvolumenstrom nach der Erwärmung in m³/h?
 - Wie groß muss der Durchmesser d_2 der Rohrleitung sein, wenn die Luft mit einer Geschwindigkeit von $c_2 = 5 \text{ m/s}$ vom Luftvorwärmer abströmen soll?
- 2.4 In einer Stahlflasche von 10 Liter Inhalt befindet sich Sauerstoff (O_2) von 20°C und 50 bar. Für einen physikalischen Versuch wird langsam Sauerstoff entnommen, wodurch der Flaschendruck auf 40 bar bei konstanter Temperatur fällt. Der entnommene Sauerstoff wird über ein Ventil auf 1,04 bar gedrosselt und durch Beheizung auf 60°C erwärmt.
- O_2 sei ein ideales Gas mit $R_{O_2} = 259,8 \text{ J}/(\text{kg K})$.
- Welche Sauerstoffmasse Δm wurde entnommen?
 - Welches Volumen nimmt der entnommene Sauerstoff ein?