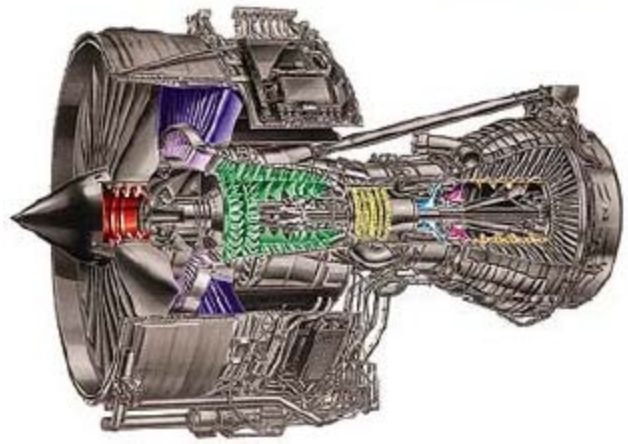
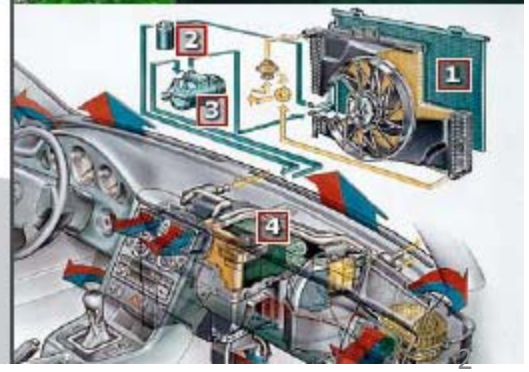
THERMODYNAMIK

Willkommen

zur Vorlesung

THERMODYNAMIK





Begleitmaterial zur Vorlesung. Nur zum internen Gebrauch !

Thermodynamik ist „allgemeine Energielehre“

- „Thermodynamik“ dient der Untersuchung aller Vorgänge, bei denen Energie (Wärme und/oder Arbeit) übertragen bzw. gezielt zweckgerichtet eingesetzt wird
- „Thermodynamik“ beschreibt die Energieumwandlungen und die dabei auftretenden Verluste sowie die Energie-effizienz (Wirkungsgrad, Leistungszahl, Arbeitsverhältnis)
- „Thermodynamik“ beschreibt die Änderungen der Eigen-schaften der Stoffe bei Energiezu- oder –abfuhr, z.B. in Länge, Volumen, Dichte, Viskosität, Aggregatzustand, ...
- „Thermodynamik“ dient zur Ermittlung der Prozessdaten (Druck, Temperatur, Dichte, Volumenstrom, Feuchte, Konzentration, ...) bei der Auslegung techn. Prozesse

Thermodynamik ist „allgemeine Energielehre“

Anwendungen auf technische Prozesse:

- Energieanlagen (Dampf-, Solar-, Gasturbinen-KW, GuD, FC, ORC…)
- Kälte- und Heizanlagen (Heizkessel, Wärmepumpe, Kühlanlage)
- Antriebe (Otto-, Diesel-Motor, Gas-Turbine, Wasserstoffmotor,…)
- Arbeitsmaschinen (Kompressor, Pumpe, Gebläse, Ventilator,…)
- Verfahrenstechnik (Klimaanlage, Wärmetauscher, Verdampfer, Trockner, Destillationskolonne, …)

Charakteristische Fragestellungen bei Anwendungen:

- Welche Drücke und Temperaturen herrschen in einer Rohrleitung? Welche Werkstoffe sind zu wählen? Welche Rohrdurchmesser sind nötig? Welche Pumpenleistung ist notwendig?
- Wieviel Energie muss zugeführt werden, um ein bestimmtes Ziel zu erreichen? z.B. wieviel Erdgas wird benötigt, um x kg Wasserdampf zu erzeugen? Welche Wärmemenge braucht man zum Trocknen von Materialien (z.B. in der Holzverarbeitung)?

Literatur

Empfehlungen zur Ergänzung der Vorlesung, zum Selbststudium und für die Prüfung

Grundlagen (Angaben über Exemplare und Zugriff für die Beuth-Bibliothek)

- **Cerbe, G.; Wilhelms, G.:** Technische Thermodynamik, Hanser Verlag, (früher: **Cerbe, G.; Hoffmann, H.- J.:** Einführung in die Thermodynamik); Lehrbuchsammlung: 44 Ex., on-line Zugriff
- **Langeheinecke, K.; Jany, P.; Sapper, E.:** Thermodynamik für Ingenieure (mit Repititorium-CD); Vieweg Verlag, Campusbibliothek: 8 Ex., on-line Zugriff
- **Lauth, G.; Kowalczyk, J.:** Thermodynamik; Springer Verlag, on-line Zugriff
- **Labuhn, D.; Romberg, O.:** Keine Panik vor Thermodynamik; Vieweg Verlag; Lehrbuchsammlung: 26 Ex., on-line Zugriff
- **Windisch, H.:** Thermodynamik; Oldenbourg Verlag; Campusbibliothek: 2 Ex.
- **Hahne, E.:** Technische Thermodynamik; Oldenbourg Verlag, Campusbibliothek: 3 Ex.
- **Gmehling, J.; Kolbe, B.:** Thermodynamik; VCH-Verlag, Campusbibliothek: 2 Ex.
- **Seidel, M.:** Thermodynamik verstehen durch Üben; Band 1, de Gruyter Verlag, Campusbibliothek

Literatur

Übungsaufgaben

- **Wilhelms, G.:**
  Übungsaufgaben Technische Thermodynamik; Hanser Verlag, Lehrbuchsammlung: 20 Ex., on-line Zugriff
- **Kretzschmar, H.-J.; Kraft, I.:** Kleine Formelsammlung Technische Thermodynamik; Hanser Verlag; on-line Zugriff
- **Weigand, B.; et al**.:
  Thermodynamik kompakt-Formeln u. Aufgaben; Springer Verlag, on-line Zugriff
- **Dunn, D.:**
  Thermodynamik im Klartext; Pearson Studium, Lehrbuchsammlung: 11 Ex.
- **Sperlich, V.:**
  Übungsaufgaben zur Thermodynamik; Fachbuchverlag Leipzig
- **Feuerriegel, U.:**
  Verfahrenstechnik mit EXCEL, Springer Verlag, on-line Zugriff

Anspruchsvollere Werke

- **Paschedag; A.:**
  Bilanzierung in der Verfahrenstechnik; Hanser Verlag, 10 Ex.
- **Gmehling, J.; et al.:** Chemical thermodynamics for process simulation; Wiley-VCH, 2 Ex., on-line Zugriff
- **Stephan, K.; Mayinger, F.:**
  Thermodynamik I und II (Mehrstoffsysteme); Springer Verl., 3Ex. on-line Zugriff
- **Baehr, H.D.:**
  Thermodynamik; Springer Verlag; Campusbibliothek: 5 Ex., on-line Zugriff
- **Herwig, H.; Kautz, C.:**
  Technische Thermodynamik, Springer Verlag, on-line Zugriff

Nützliche LINKS

- http://www.ttd.tu-darmstadt.de/lehre_ttd/ttd1/index.de.jsp bzw. .../ttd2/index.de.jsp (Vorlesungsskript nur bei Anmeldung zugänglich)
- http:// thermodynamik.hs-zigr.de/cmsfg/Lehre/ index.php?rubric =Lehrfach1 bzw. =Lehrfach2 (Zugang dann über Bildungsportal Sachsen)
- http://www.thermodynamik.tu-berlin.de/menue/ studium _und_lehre/thermodynamik_1 oder www.eta.tu-berlin.de/menue/energie_lehre/twl/ (nur mit Zugangsberechtigung auf www.isis.tu-berlin.de nutzbar)

- http://www.internetchemie.info/chemie/ thermodynamik.htm
- https://dubbel.mdesign.online
- https://dechema.de/Medien/Datenbanken/Detherm.html

Thermodynamik-Vorlesung

1. Einführung
2. Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen
   1. *Zustandsgrößen und Thermodynamisches System*
   2. *Thermische Zustandsgleichung*
3. Zustandsänderungen und Prozesse
   1. *Prozesse*
   2. *Energieformen*
4. Hauptsätze der Thermodynamik
   1. *1. H.S. für offene und geschlossene Systeme*
   2. *kalorische Zustandsgleichung*
   3. *2. H.S. (Entropie)*
5. Zustandsänderungen idealer Gase
   1. *Isobar*
   2. *Isotherm*
   3. *Isochor*
   4. *Isentrop*
   5. *Polytrop*
6. Gemische idealer Gase
   1. *Grundbegriffe, Gesetz v. Dalton*
   2. *Zustandsgrößen des Gemisches*
7. Kreisprozesse mit idealen Gasen
   1. *Carnot-Prozeß*
   2. *Joule-Prozeß (rechts-/linkslaufend)*
   3. *Weitere Kreisprozesse*

Thermo II

8. Reale Gase
   1. *Realgasfaktor*
   2. *Zustandsgleichungen*
9. Kreisprozesse mit Dämpfen
   1. *Dämpfe, insbes.Wasserdampf*
   2. *Clausius-Rankine-Prozeß*
   3. *Kälteanlagen, Wärmepumpen*
10. Dampf-Gas-Gemische
    1. *Grundlagen, Feuchte Luft*
    2. *Zustandsänderung, Anwendung*
11. Zweistoffgemische
    1. *Dampfdruckkurven*
    2. *Destillation*

Thermodynamik-Historie

• Robert Boyle (1627-1691)	Gasgesetze
• Edme Mariotte (1620-1684)	"
• Denis Papin (1647-1712)	Wasserdampf
• James Watt (1736-1814)	"
• Nicolas Sadi Carnot (1796-1832)	klass. Thermodynamik
• Julius Robert Mayer (1814-1878)	1. H.S.
• James Prescott Joule (1818-1889)	"
• William Rankine (1820-1872)	Definition der Energie
• Rudolf Clausius (1822-1888)	2. H.S.
• William Kelvin (1824-1907)	"
• Walther Nernst (1864-1941)	3. H.S.
• Max Planck (1858-1947)	"
• James Maxwell (1831-1879)	Gaskinetik, Molekularkinetik
• Ludwig Boltzmann (1844-1906)	" "
• Zoran Rant (1904-1972)	Exergie, Anergie
• Constantin Carathéodory (1873-1950)	axiomat. Thermodynamik
• Elliot Lieb (1932-)	"

THERMODYNAMIK

- Die klassische Thermodynamik verwendet eine „makroskopische“ Betrachtung der Materie. Sie beschreibt das Verhalten der Stoffe mit makroskopischen Größen (Temperatur, Druck, Volumen,…) immer für das Kontinuum, nicht das Verhalten einzelner Teilchen (Atome, Moleküle,…).
- Im Gegensatz dazu versucht die statistische Thermodynamik oder Molekularkinetik das Verhalten eines Stoffes aus dem Verhalten der einzelnen Teilchen abzuleiten. Sie ist eine Teilchenphysik.
- Die klassische Thermodynamik betrachtet nur Gleichgewichtszustände (Anfang und Ende einer Änderung, nicht den Übergang), daher ist die Zeit keine Zustandsgröße.

Was wird betrachtet?

Thermodynamik

		Gas	Gas		Gas/Dampf-	Mehrstoff-
Medium		ideal	real	Dampf	Gemisch	Gemisch
Beispiel		trockene Luft	Luft	Wasserdampf	feuchte Luft	Ethanol-Wasser
Anwendung	Pressluft	Gasturbine	Gebläse	Wärmepumpe	Klimaanlage	Destillation
	Gasspeicher	Verdichter	Ventilator	Kühlanlagen	Trockner	Rektifikation
	Gasflaschen	Kompressor	Motor	Dampfturbine	Kühlturm	Kristallisation
	Luftfederung		Gaskältemasch.	Wärmespeicher	Verdunstung	

Thermo I

Thermo II

THERMODYNAMIK

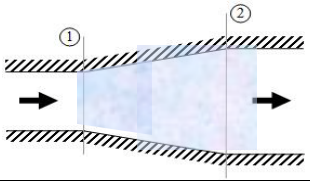
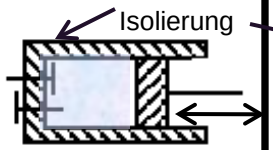
System

= durch Systemgrenzen (real oder virtuell) von der Umgebung abgegrenzter Untersuchungsbereich

- Unterscheidung nach Art der Systemgrenzen:

Unterscheidung nach Fähigkeit zum Masse- und Energieaustausch:

x = ja

Möglicher Austausch	System offen	System geschlossen	System adiabat	System abgeschlossen
Masse	×	O	×	O
Arbeit	×	×	×	O
Wärme	×	×	O	O
Anlagen-Beispiel				

THERMODYNAMIK

- Unterscheidung nach Art der Stoff-Zusammensetzung:
  - Homogenes System:
    Stoffeigenschaften sind an jedem Ort innerhalb des Systems gleich, z.B. trockene Luft, reines Gas
  - Heterogenes System:
    verschiedene Stoffe und/oder Aggregatzustände innerhalb des Systems, z.B. Wasser und Wasserdampf, Wasser und Eis, Alkohol und Wasser

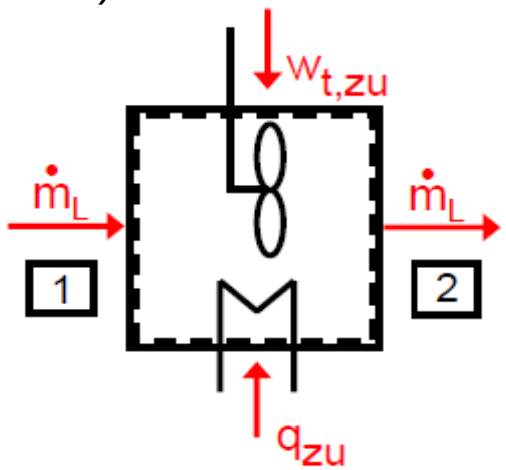
Beispiel eines technischen Systems: Föhn (Heißluftgebläse)

- - - Systemgrenze = Bilanzhülle (Offenes System)

$w_{t,zu}$ Zugeführte technische Arbeit (spezifisch) Gebläse)

q_{zu} Wärmezufuhr (spezifisch) Heizdraht

$\dot{m}_L$ Luftmassenstrom



IDEALE GASE

Formelzeichen	Größe	Einheit
p	Druck	bar
V	Volumen	m^3
v	spezif. Volumen	m^3/kg
ρ	Dichte	kg/m^3
T	absolute Temperatur	K
ϑ	Temperatur	°C
H	Enthalpie	J
h	spezifische Enthalpie	J/kg
U	innere Energie	J
u	spezifische innere Energie	J/kg
S	Entropie	J/K
s	spezifische Entropie	J/kgK
W	Arbeit	J
w	spezifische Arbeit	J/kg
W_t	techn. Arbeit	J
W_V	Volumenänderungsarbeit	J
Q	Wärmemenge	J
q	spezifische Wärmemenge	J/kg
c	spezifische Wärmekapazität	J/kgK
κ	Isentropenexponent	
M	Molmasse	kg/kmol
m	Masse	kg
n	Anzahl der Mole	
n	Polytropenexponent	
R_i	individuelle Gaskonstante	J/kgK
R	universelle Gaskonstante	J/kmolK

THERMODYNAMIK

- Das „**ideale Gas**“ ist ein vereinfachtes thermodynamisches Modell, das das Verhalten realer Gase bei kleinen Dichten bzw. kleinen Drücken näherungsweise abbildet. Folgende Annahmen werden bei „idealen Gasen“ vorausgesetzt:
  - kein Eigenvolumen der Moleküle („Massepunkte“)
  - nur elastische Stöße der Teilchen mit den Wänden
  - keine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander
  - ideale „Unordnung“ der Moleküle
  - isotrope Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle
- Viele reale Gase verhalten sich bei Normaldruck annähernd „ideal“. Mit zunehmendem Druck bzw. fallender Temperatur weichen reale Gase von diesem idealen Verhalten immer stärker ab (s. Folien 99 ff).

THERMODYNAMIK

Zustandsgrößen:

beschreiben Eigenschaften (Zustände) eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht

- Thermische Z.-Größen: Druck p, Volumen V, Temperatur T
- Kalorische Z.-Größen: Innere Energie U, Enthalpie H, Entropie S

Prozessgrößen:

Energieformen, die die Systemgrenzen überschreiten, führen zu Änderungen von Systemzuständen und Z.-Größen

- Arbeit W, Leistung $\dot{W}$, Wärme Q, Wärmestrom $\dot{Q}$

extensive/intensive Zustandsgrößen:

- extensiv = ändern sich mit der Systemgröße, z.B.: V, m, U, H, S
- intensiv = unabhängig von der Systemgröße:
  - p, T
  - spezifische Größen (bezogen auf 1 kg Masse) z.B. v = V/m, ρ, h, u, s
  - molare Größen (bezogen auf 1 mol Stoffmenge) z.B. V_m (Molvolumen)

Hinweis: die klassische Thermodynamik betrachtet nur Gleichgewichtszustände, daher ist die Zeit keine Zustandsgröße

THERMODYNAMIK

Thermische Zustandsgleichung (Gasgleichung)

Boyle und Mariotte (1662/1676): bei gleichbleibender Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen für ein ideales Gas konst.

pV = konstant

Gay-Lussac (1802): bei konstantem Druck ist das Verhältnis von Volumen zu Temperatur eines idealen Gases konstant

V/T = konstant

- **thermische Zustandsgleichung für ideale Gase:**

  $pV = m \cdot R_i \cdot T$ oder **$pv = R_i \cdot T$**

  m: Gasmasse R_i: spezielle (**i**ndividuelle) Gaskonstante

  Die spezielle Gaskonstante R_i ist abhängig von der Molmasse M des jeweiligen Gases, also ein Stoffwert.

  Es gilt:

  $R = R_i \cdot M = 8{,}3143$ kJ/kmol K= universelle Gaskonstante für alle Gase

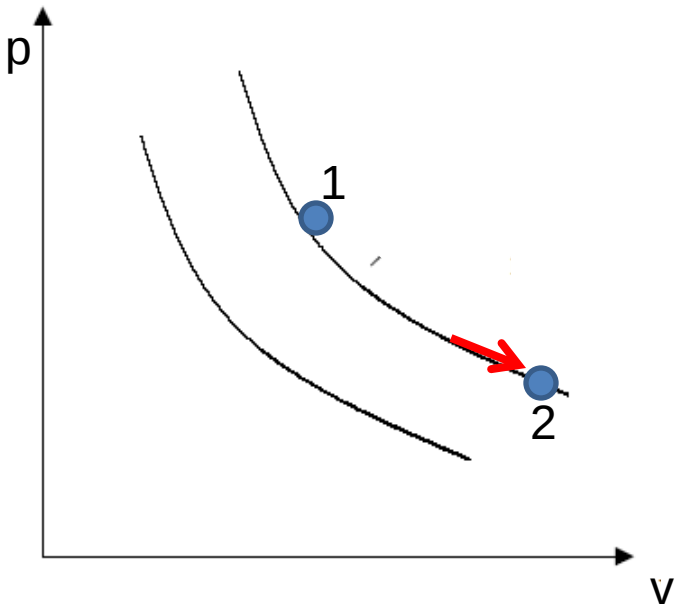
THERMODYNAMIK

- Molmasse M ist die Masse in kg, die ein mol eines Stoffes (= Stoffmenge von $6{,}02252 \cdot 10^{23}$ Molekülen) besitzt
- **$m = n \cdot M$** Masse m Molmasse M Anzahl der Mole n
- **Gesetz von Avogadro**:
  bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur nehmen 1 kmol eines jeden Gases immer dasselbe Volumen ein.
  Im Normzustand ($p_0 = 1{,}01325$bar, $\vartheta_0 = 0°C$) beträgt dieses molare Volumen: $V_{m0} = 22{,}4136\ m^3{}_n/kmol = 22{,}4136\ l/mol$
- Für die thermische Zustandsgleichung folgt:
  $\mathbf{p \cdot V} = m \cdot R_i \cdot T = n \cdot M \cdot R_i \cdot T = \mathbf{n \cdot R \cdot T}$
  R = universelle Gaskonstante = 8,3143 kJ/kmolK
  und mit dem molaren Volumen $V_m = V/n$
  $\mathbf{p \cdot V_m = M \cdot R_i \cdot T}$
  oder
  $\mathbf{p \cdot V_m = R \cdot T}$

Hinweis $m^3{}_n = m^3$ bei Normzustand („Norm m^3“)

THERMODYNAMIK

- Zustandsänderungen (1→2) eines idealen Gases lassen sich im p,v-Diagramm darstellen:
  (schematisch, für p≠const)



$$\frac{pv}{T} = konst.$$ Gasgleichung

Für die Zustandspunkte 1 und 2 gilt:

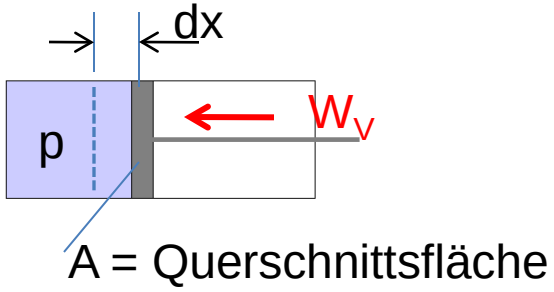
$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$$

Anmerkung: Für T = const. (isotherme Zustandsänderung) werden die Kurven gleichseitige Hyperbeln

THERMODYNAMIK

Volumenänderungsarbeit W_V

- Ein Gas in einem Zylinder kann unter Aufwendung von mechanischer Arbeit (durch einen Kolben) verdichtet werden (Kompression) bzw. bei Expansion Arbeit leisten (abgeben).
  Im Zylinder herrscht der Druck p. Um das Gas zu verdichten, muss über den Kolben eine Gegenkraft $F = -p \cdot A$ auf das Gas einwirken. Dadurch verschiebt sich der Kolben um die Strecke dx. Die notwendige Arbeit zur Volumenänderung ist:
  $dW_V = F\,dx = -p \cdot A\,dx$ wird zugeführt. Mit $dV = A\,dx$ folgt
  $dW_V = -p\,dV$ oder $\mathbf{W_V = -\int p\,dV}$
- **Vorzeichenkonvention:**
  zugeführte Arbeit → positiv: Kompression
  abgeführte Arbeit → negativ: Expansion
  (Vorzeichenregel gilt ebenso für Wärmemengen)



THERMODYNAMIK

- Bei einer quasistatischen Zustandsänderung lässt sich die Gleichung integrieren, wenn der Zusammenhang zwischen p und V bekannt ist:

$$\mathbf{W_{v1,2} = -\int_1^2 pdV}$$

- Die zu- oder abgeführte Arbeit dW im Kolben/Zylinder setzt sich im realen Fall aus der Volumenänderungsarbeit und der auftretenden Reibungsarbeit zusammen:
  $dW = dW_V + |dW_R|$
  Die Reibungsarbeit ist immer nur zuzuführen (daher als Betrag einzusetzen)
- Wird zusätzlich auch Wärme Q zugeführt, ergibt die Energiebilanz:
  $dQ + dW_v = dU$ bzw. $dQ - pdV = dU$
  $Q_{1,2} - \int_1^2 pdV = U_2 - U_1$ **U = innere Energie**

➢ Bei Zufuhr von Wärme und/oder Arbeit ändert sich der Energieinhalt eines Systems (innere Energie) um genau diese Energiemenge

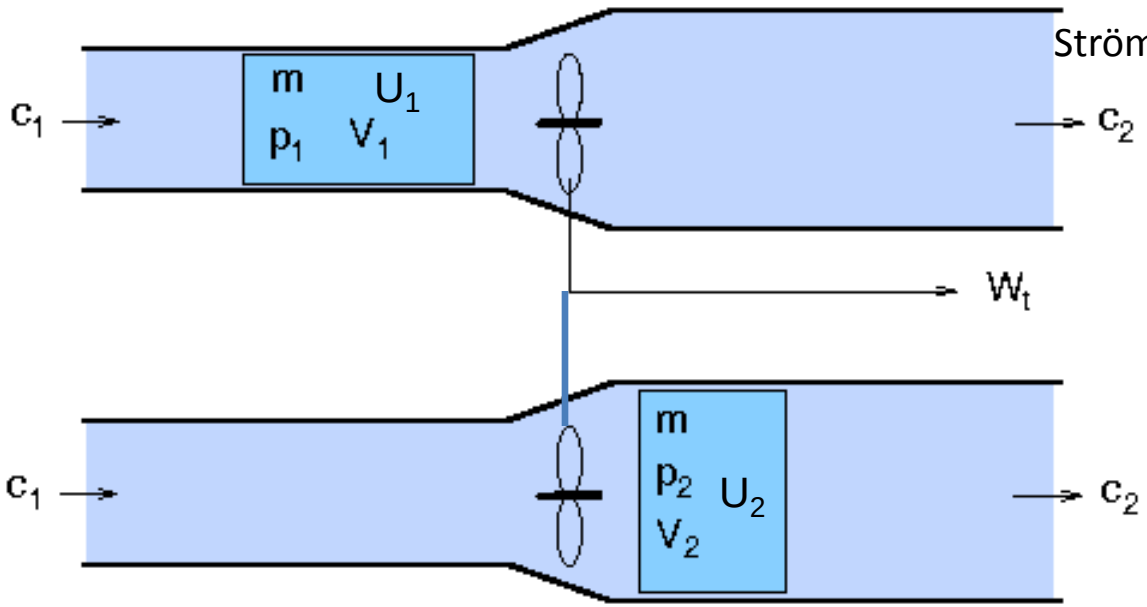
THERMODYNAMIK

Technische Arbeit W_t

- Viele technische Prozesse laufen in offenen Systemen ab (Turbine, Verbrennungsmotor, Kühlanlage, Klimaanlage etc.), d.h. ein Massenübergang über die Systemgrenzen hinaus ist möglich. Bei stationären Prozessen ändert sich dabei die jeweils innerhalb der Systemgrenzen vorhandene Masse aber nicht.
- Das System verändert seinen Energiezustand z.B. indem technische Arbeit W_t entzogen oder zugeführt wird.
- Die einem offenen System zu- bzw. die abgeführte Energie (Wärme und/oder Arbeit) führt zu einer Änderung der inneren Energie U, der potentiellen und kinetischen Energie (durch den Massenstrom), des Druckes und des Volumens.
  Für offene Systeme gilt daher:
  $dQ + dW_t = dU + d(pV) + m(cdc + gdz)$

kinetische Energie potentielle Energie

THERMODYNAMIK



Technische Arbeit W_t am offenen System

$$W_{t1,2} = \int_1^2 V dp$$

Quelle:

THERMODYNAMIK

- Die Stoffmasse wird von nachströmendem Stoff durch die Maschine gedrückt und verdrängt ihrerseits die Stoffmasse am Ausgang
  Einschubarbeit (zugeführt): p_1V_1
  Ausschubarbeit (abgegeben): $- p_2V_2$
  Verschiebearbeit: $p_1V_1 - p_2V_2$
- Energiebilanz: $W_{t1,2} + p_1V_1 - p_2V_2 = U_2 - U_1$

  $$\mathbf{W_{t1,2}} = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) = \mathbf{H_2 - H_1}$$

  (vereinfacht, ohne Änderung der potentiellen und kinetischen Energie)
- **Enthalpie H = U + pV** kennzeichnet den Energieinhalt eines Stoffstromes (offenes System). Technische Arbeit unterscheidet sich von Volumenänderungsarbeit durch den Betrag zum Bewegen des Massenstroms (Ein- und Ausschiebearbeit)
- Bilanz mit Wärmezufuhr:

  $$Q_{1,2} + W_{t1,2} = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) = p_2V_2 - p_1V_1 + U_2 - U_1$$

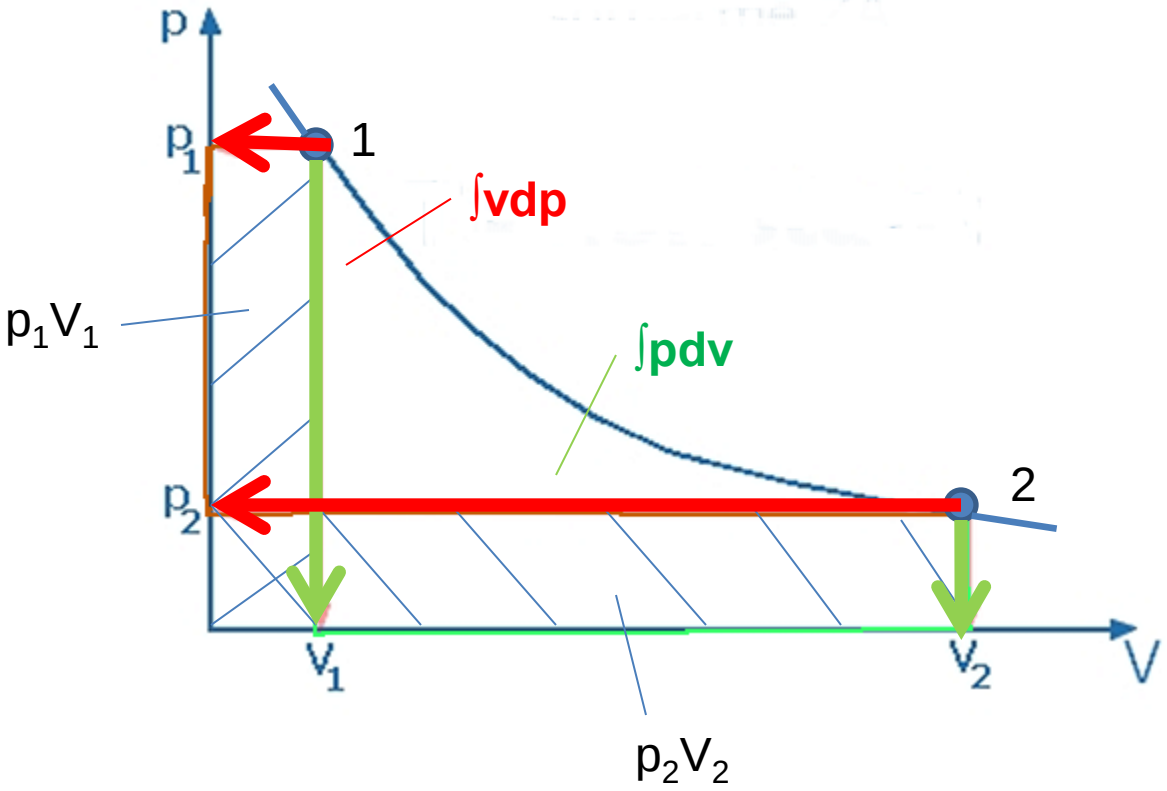
  oder (s. Folie 29)

  $$\mathbf{W_{t1,2}} = -\int_1^2 pdV - p_1V_1 + p_2V_2 = \int_1^2 \mathbf{Vdp}$$

THERMODYNAMIK

Ableitung:

$$W_{t1,2} = -\int_1^2 pdV - p_1V_1 + p_2V_2 = \int_1^2 Vdp$$



THERMODYNAMIK

Wärme Q

- **Q = m·c·ΔT** (Wärmemenge) bzw. $\dot{Q} = \dot{m} \cdot c \cdot \Delta T$ (Wärmestrom)
  c = spezifische Wärmekapazität (= Wärmemenge, um 1 kg eines Stoffes um 1°K zu erwärmen); c > 0
- c ist ein Stoffwert, bei idealen Gasen nur von der Temperatur abhängig, bei realen Stoffen von: Aggregatzustand, Druck, Temperatur
  - Druckeinfluss wird erfasst durch Unterscheidung von c_p und c_v (Wärmezufuhr erfolgt bei konst. Druck p oder konst. Volumen v)
  - Temperatureinfluss erfasst durch Bildung von Mittelwerten
  - $c_{pm}\Big|_{T1}^{T2}$ und $c_{vm}\Big|_{T1}^{T2}$ bzw. $c_m\Big|_{\vartheta 1}^{\vartheta 2}$ $c_{pm} > c_{vm}$
  - Es gilt $c_m\Big|_{\vartheta 1}^{\vartheta 2} = (\vartheta_2 . c_m\Big|_0^{\vartheta 2} - \vartheta_1 \cdot c_m\Big|_0^{\vartheta 1})/(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ für c_p und c_v

THERMODYNAMIK

Tabelle : mittlere spezifische Wärmekapazitäten c_{pm} von 0 bis ϑ für einige Gase bei 0,1 MPa [15] in kJ/kgK

ϑ [°C]	H_2	N_2	O_2	Luft	CO	CO_2	SO_2
0	14,2	1,039	0,9150	1,004	1,039	0,8169	0,607
100	14,34	1,041	0,9227	1,007	1,041	0,8673	0,637
200	14,42	1,042	0,9351	1,012	1,046	0,9118	0,663
300	14,45	1,048	0,9496	1,019	1,054	0,9505	0,687
400	14,48	1,055	0,9646	1,029	1,064	0,9846	0,707
600	14,54	1,075	0,9922	1,050	1,087	1,0417	0,740
800	14,64	1,096	1,0154	1,071	1,110	1,0875	0,765
1000	14,78	1,116	1,0347	1,091	1,131	1,1248	0,784

Zwischenwerte in der Tabelle werden durch lineare Interpolation gebildet!

Tabelle : mittlere spezifische Wärmekapazitäten c_{pm} von 0 bis ϑ für einige Metalle [15] in kJ/kgK

ϑ [°C]	Al, rein	Cu, rein	Ag	Fe, rein	Grauguss (GG), Mittelwert	Stahl, 0,6 % C
0	0,90	0,38	0,22	0,460	0,51	0,472
100	0,91	0,39	0,23	0,463	0,54	0,485
300	0,95	0,40	0,24	0,468	0,57	0,510
500	0,99	0,41	0,25	0,472	0,59	0,548

Quelle: Windisch, Thermodynamik

THERMODYNAMIK

Berechnung der spezifischen Wärmekapazität c_p

- aus Polynomgleichungen, z.B.

  $c_p = A + BT + CT^2 + DT^3$ c_p in kJ/kgK mit T in °K

  oder $c_p = R(a+bT+cT^2+dT^3+eT^4)$ c_p in J/molK R=Gaskonst.

  bzw. $c_p = R_i(a+bT+cT^2+dT^3+eT^4)$ c_p in J/kgK

  Regressionskoeffizienten A,B,C,D bzw. a,b,c,d,e je Stoff nach Tabellen (z.B. Handbücher, NASA-Polynom**)

- aus der Shomate-Gleichung

  $c_p = a + bt + ct^2 + dt^3 + e/t^2$

  c_p in J/molK und t = T/1000, T in °K

  Regressionkoeffizienten a,b,c,d,e je Stoff z.B. aus der NIST-Datenbank*

* Nat. Inst. of Standards and Technology (NIST): Chemistry WebBook, http://webbook.nist.gov/chemistry/

**Extended Third Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion from Active Thermochemical Tables (DLR)

THERMODYNAMIK

Latente Wärme

- Bei konstantem Druck findet jeder Phasenübergang eines realen Stoffes auch bei konstanter Temperatur statt. Dabei wird Energie benötigt oder freigesetzt:
  -fest -> flüssig = Schmelzen => Schmelzwärme
  -flüssig -> fest = Erstarren => Erstarrungswärme*
  -fest -> gasförmig = Sublimieren => Sublimationswärme
  -gasförmig ->fest = Desublimieren** => Resublimationswärme
  -flüssig -> gasförmig = Verdampfen => Verdampfungswärme
  -gasförmig ->flüssig = Kondensieren => Kondensationswärme
- Die zum Schmelzen, Verdampfen usw. benötigten Wärmemengen lassen sich nicht über $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ berechnen, da $\Delta T = 0$
  => latente (= verborgene) Wärmemengen => messtechn. ermitteln
- Anwendung: Latentwärmespeicher (Speicher mit Phasenübergang) z.B. im Auto, bei power-to-heat, Heatpipe Wärmeübertrager, energieoptimiertes Bauen (PCM-Kühldecke, PCM-Bodenplatte)

* auch: Kristallisationswärme ** auch: Resublimieren

THERMODYNAMIK

Latente Wärmemengen

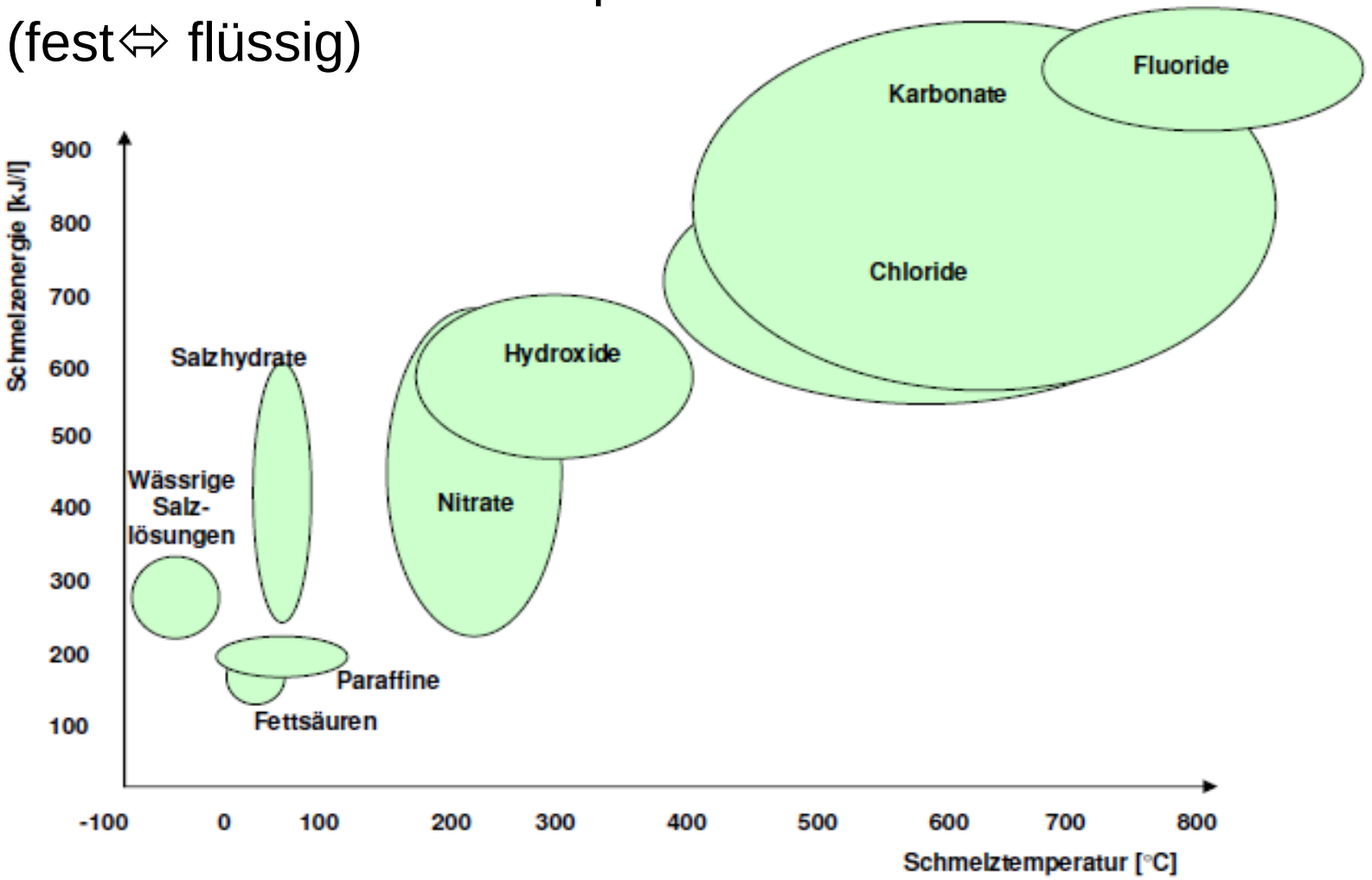
Bei Umgebungsdruck (p = 1.013,25mbar):

Stoff	Schmelztemperatur	Schmelzwärme	Siedetemperatur	Verdampfungswärme
Ammoniak	-77,9°C	339 kJ/kg	-33,4°C	1.369 kJ/kg
Ethanol	-114,2°C	108 kJ/kg	78,3°C	846 kJ/kg
Kohlendioxid	sublimiert bei p = 1,01325 bar		-78,5°C	574 kJ/kg
Schwefeldioxid	-75,5°C	116,8 kJ/kg	-10,0°C	402 kJ/kg
Wasser	0°C	333,5 kJ/kg	100°C	2.257 kJ/kg

Beispiel: Zum Verdampfen (nur Verdampfen, ohne Erwärmung des Wassers) von 1 kg Wasser werden 2257 kJ Energie benötigt und im Dampf gespeichert.
Zum Erwärmen von 1 kg Wasser um 100°C (ohne Verdampfen) werden nur 418 kJ Energie benötigt und im Wasser gespeichert. Wärmespeicher mit Phasenübergang können also bei gleicher Menge (Größe) mehr Energie speichern.

THERMODYNAMIK

Stoffe für Latentwärmespeicher
(fest⇔ flüssig)



PCM = **p**hase **c**hange **m**aterials

Quelle: ZAE Bayern

THERMODYNAMIK

Energie

- Energie kann nicht verloren gehen oder erzeugt werden, sondern nur von einer Energieform in eine andere umgewandelt werden (Erhaltung der Energie).
- Der 1. Hauptsatz bildet den Satz von der „Erhaltung der Energie“ in der Thermodynamik ab.
  Für **geschlossene (ruhende) Systeme** gilt:
  $dQ + dW_V = dU$
  $\mathbf{Q_{1,2} + W_{V1,2} = U_2 - U_1}$
- Die einem geschlossenen System zu- bzw. abgeführte Wärme und/oder Arbeit führt zu einer gleich großen Änderung der inneren Energie des Systems.

THERMODYNAMIK

- Der 1. Hauptsatz (1.H.S.) für **offene Systeme** lautet:
  $dq + dw_t = du + d(p \cdot v) + cdc + gdz$ oder
  $dq + dw_t = d(u+p \cdot v) + cdc + gdz$
- Es ist vorteilhaft, den Klammerausdruck zu einer neuen Zustandsgröße, der spezifischen **Enthalpie**, zusammenzufassen: **$h = u + pv$** sowie **$H = U + pV$**
  Der 1. Hauptsatz für (bewegte) offene Systeme lautet damit: $dq + dw_t = dh + cdc + gdz$
  $\Rightarrow q_{12} + w_{t12} = (h_2 - h_1) + 1/2\,(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1)$
  für stationäre (unbewegte) offene Systeme folgt
  $q_{12} + w_{t12} = h_2 - h_1$ bzw.
  $Q_{1,2} + W_{t1,2} = H_2 - H_1$

THERMODYNAMIK

Kalorische Zustandsgleichungen

(Ableitung der Gleichungen siehe nächste Folie)

- $du = c_v\, dT$ $\quad dh = c_p dT$ $\quad$ c = spezifische Wärmekapazität

  $u_2 - u_1 = c_{vm} \Big|_{T1}^{T2} \cdot (T_2 - T_1)$

  $h_2 - h_1 = c_{pm} \Big|_{T1}^{T2} \cdot (T_2 - T_1)$

- $h = u + pv$ $\quad dh = du + d(pv)$ $\quad dh - du = d(pv) = d(R_i T) = R_i dT$

  $dh/dT - du/dT = R_i = c_p - c_v$

  $\Rightarrow c_p - c_v = R_i$ $\qquad c_p > c_v$ (R_i kann als Stoffwert nicht negativ werden)

- **Isentropenexponent** $\kappa = c_p/c_v$ $\quad 1{,}667 \geq \kappa \geq 1{,}1$

  $\kappa = 1{,}667$ für Argon, Helium,… (1-atomig)

  $\kappa \approx 1{,}4$ für O_2, N_2, H_2, Luft,… (2-atomig)

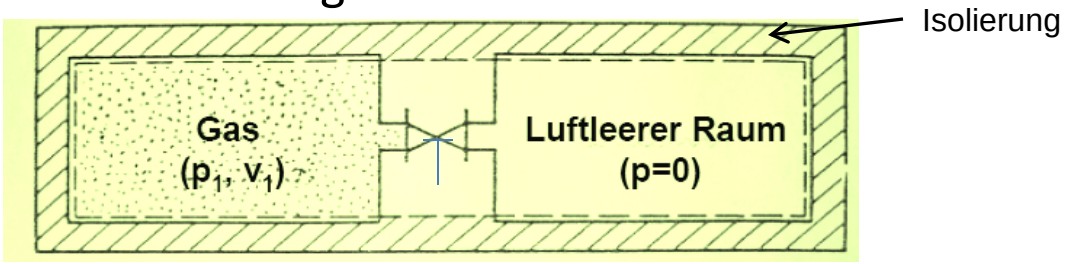
  $\kappa \approx 1{,}33$ für CO_2, H_2O,… (3-atomig)

- $c_v = R_i/(\kappa - 1)$ $\qquad c_p = R_i\, \kappa/(\kappa - 1)$

THERMODYNAMIK

Ableitung:

- Eine Zustandsgröße lässt sich immer durch zwei andere Zustandsgrößen beschreiben, z.B. u = u (T, v). Dann ist (totales Differential)
  $du = (\partial u/\partial T)_v dT + (\partial u/\partial v)_T dv$ mit $(\partial u/\partial T)_v = c_v$
- Gedankenexperiment: wird das Ventil in der Mitte geöffnet, strömt das Gas in den rechten Behälter. Die Zustandsänderung läuft aufgrund von Druck-, Dichte- und Temperaturunterschieden von einem Gleichgewichtszustand 1 zu einem neuen thermodynamischen Gleichgewicht 2



- Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme: keine Wärmezufuhr (dq = 0) und keine Arbeitsverrichtung (dw = 0), deshalb gilt $u_2 = u_1$ bzw. $U_2 = U_1$
- Es ist $T_2 = T_1$ (Beim idealen Gas zuerst Abkühlung im linken Behälter und Erwärmung im rechten Behälter, danach erfolgt ein Ausgleich)
- aber $V_1 \neq V_2$ und $p_1 \neq p_2$
  Folgerung: innere Energie U hängt nicht vom Volumen und nicht vom Druck ab, also $(\partial u/\partial v)_T = 0$ und daher:

$$du = (\partial u/\partial T)_v dT = c_v \, dT$$

THERMODYNAMIK

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik (Prozessgüte)

Funktionieren diese Prozesse in beide Richtungen ?

reversibel ?

Kann der Vorgang ohne zusätzlichen Aufwand auch umgekehrt ablaufen?

Wie und wo wird hier Energie dissipiert ?

Wie nahe am „Optimum“ betreibe ich einen Prozess ?
Kann es ein Perpetuum Mobile geben ?

THERMODYNAMIK

- Der **2. Hauptsatz** stellt eine gewisse Einschränkung des 1. Hauptsatzes dar.
- 1.H.S.: Energie kann nicht „verloren gehen oder entstehen“, es ändert sich lediglich ihre Erscheinungsform.
- 2.H.S.: Nur *bestimmte Energiewandlungsvorgänge sind möglich:* Arbeit lässt sich z.B. vollständig in Wärme umwandeln, nicht aber Wärme vollständig in Arbeit. (Deshalb kann aus der Umgebung nicht beliebig Wärme entzogen und in Arbeit umgewandelt werden, das wäre ein Perpetuum mobile 2. Art).
- Wärme kann von selbst nur von einem höheren zu einem tieferen Temperaturniveau fließen. Wärmeübertragung ist immer mit einem Temperaturgefälle verbunden und damit irreversibel (= aufgrund von Verlusten nicht ohne zusätzlichen Aufwand umkehrbar).
- Reale Prozesse laufen mit Wärmenutzung ab und sind damit auch alle irreversibel, also verlustbehaftet und nicht ohne zusätzliche Energiezufuhr umkehrbar.

THERMODYNAMIK

- Wie kann die Irreversibilität von Prozessen sowie die Unmöglichkeit bestimmter Zustandsänderungen durch eine quantitative Größe beschrieben werden?
- 1.HS: $q_{1,2} + w_{v1,2} = u_2 - u_1 = q_{1,2} - \int_1^2 pdv$

  $dq + dw_v = du = dq - pdv$

  für adiabate Prozesse ($dq = 0$): $dw_v = du = -pdv$

  $du + pdv > 0$ irreversibler Prozess

  $du + pdv = 0$ reversibler Prozess (verlustfrei)

  $du + pdv < 0$ unmöglicher Prozess

  Der Ausdruck (du + pdv) kann als ein Maß für die Reversibilität von adiabaten Prozessen gesehen werden.
- Definition 2. Hauptsatz:

  $du + pdv = Tds = dq$ **s = spezifische Entropie**

  $ds = dq/T$ (Definition von Clausius, 1850)
- Die Entropie ist diese gesuchte Größe. Sie ist ein Maß für die Irreversibilität (= Verlustbehaftung) eines Prozesses

THERMODYNAMIK

- Die **Entropie** eines Systems kann durch folgende Vorgänge geändert werden:
  - Stoff- und Energietransport über die Systemgrenze
  - Wärmetransport über die Systemgrenze
  - irreversible Prozesse im Innern des Systems (Dissipationsenergie , z.B. Strömungsverluste, Reibungsverluste, Mischung, Verbrennung…..)
  - bei adiabaten Systemen kann die Entropie nicht abnehmen, bei irreversiblen adiabaten Prozessen nimmt sie zu, bei reversiblen adiabaten Prozessen bleibt s = const. => reversibel + adiabat = isentrop*
  - Transport von reversibler Arbeit über die System-grenze ändert die Entropie nicht

*Hinweis: die Gleichung gilt nicht in umgekehrter Richtung

THERMODYNAMIK

Berechnung der Entropieänderung bei einem Prozess:

$du + pdv = Tds$

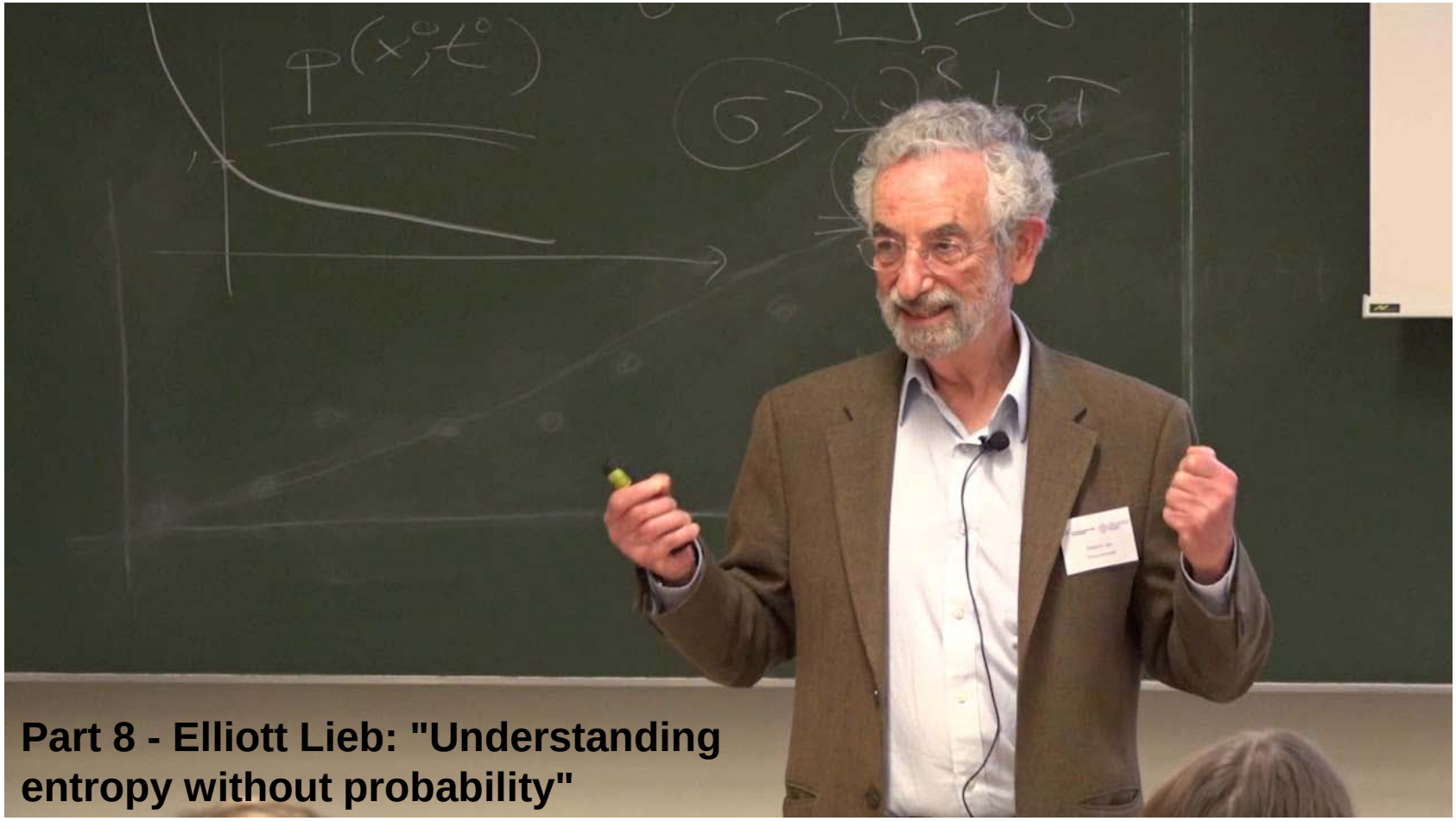
$ds = (du + pdv)/T = c_v dT/T + pdv/T = c_v dT/T + R_i dv/v$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} + R_i \int_1^2 \frac{dv}{v} \qquad \left| \qquad s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R_i \int_1^2 \frac{dp}{p} \right.$$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) + R_i \ln(v_2/v_1)$$
$$= c_p \ln(T_2/T_1) - R_i \ln(p_2/p_1)$$
$$= c_v \ln(p_2/p_1) + c_p \ln(v_2/v_1)$$

Entropie ist nicht direkt messbar, aber aus messbaren Größen berechenbar. Der 2.H.S. ist ein Erfahrungssatz (Axiom), also nicht analytisch beweisbar.

THERMODYNAMIK



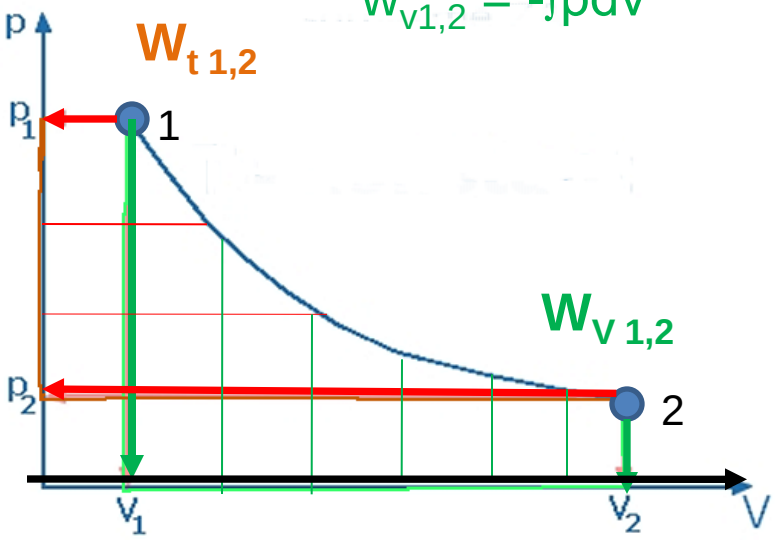
Quelle: Youtube

THERMODYNAMIK

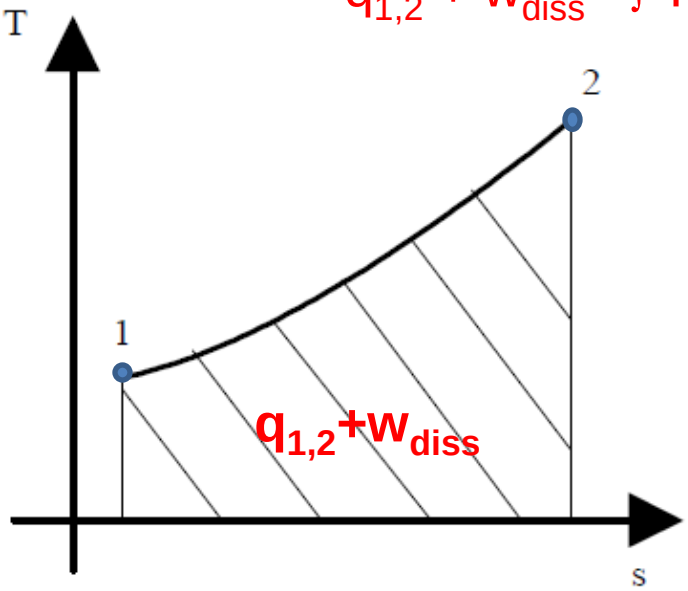
- In einem p,v - Diagramm wird die Arbeit W_v oder W_t als Fläche dargestellt
- In einem T,s - Diagramm lassen sich die zu-/abgeführte Wärme und die Verlustenergie w_{diss} (z.B. Reibungsarbeit) als Flächen darstellen

$w_{t1,2} = \int v dp$

$w_{v1,2} = -\int p dv$



$q_{1,2} + w_{diss} = \int T ds$



THERMODYNAMIK

Exergie, Anergie*

- Exergie Ex ist die Arbeit, die max. zu gewinnen ist, wenn ein System mit seiner Umgebung in thermodynamisches Gleichgewicht gebracht wird (reversibler Vorgang, Wärmeaustausch nur mit der Umgebung)
- geschlossene Systeme: $Ex = U - U_{umg} - T_{umg}(S - S_{umg})$**
- offene Systeme: $Ex = H - H_{umg} - T_{umg}(S - S_{umg})$
- Exergie Ex einer Wärmemenge Q ist die Arbeit, die eine Maschine max. abgibt, der die Wärme Q bei T zugeführt wird und die ihre Abwärme bei Umgebungstemperatur T_{umg} abgibt (s. nächste Folie):

$$Ex = Q(1 - T_{umg}/T)$$

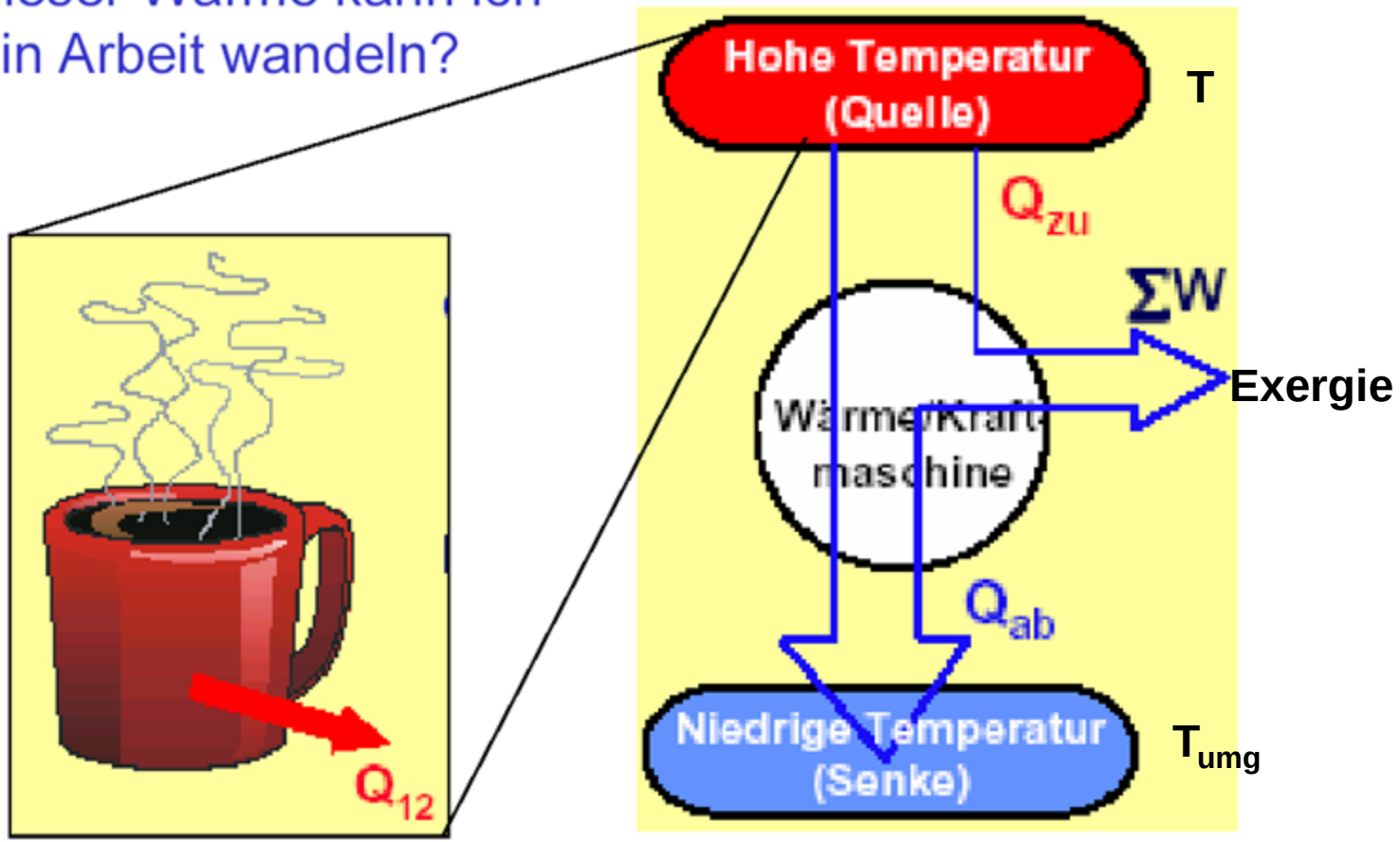
*Begriffe eingeführt von Zoran Rant 1953 ** ohne Verschiebearbeit der Umgebungsluft

THERMODYNAMIK

Exergie und Anergie

$$Ex = Q_{zu}(1 - T_{umg}/T)$$

Wieviel dieser Wärme kann ich maximal in Arbeit wandeln?



THERMODYNAMIK

- Anergie ist der nicht in Arbeit umwandelbare Anteil der zugeführten Energie (z.B. Abwärme der Maschine)
- 1. HS: Energie = Exergie + Anergie = const.
- bei jeder realen Energieumwandlung wird Exergie zum Teil in Anergie umgewandelt (irreversible Prozesse => Verluste, z.B. Reibung, Strömungsverluste, Mischungsverluste,…)
- bei reversiblen Prozessen bleibt Exergie = const.
- Anergie kann nicht in Exergie umgewandelt werden

THERMODYNAMIK

Isochore Zustandsänderung v = konst.

- aus V = konst. folgt mit m = konst. auch $v = v_1 = v_2$ = konst.
- ideale Gasgleichung:

  $p_1 v_1 = R_i T_1$ und $p_2 v_2 = R_i T_2$ also p/T = konst.

  oder $\mathbf{p_1/p_2 = T_1/T_2}$
- Volumenänderungsarbeit

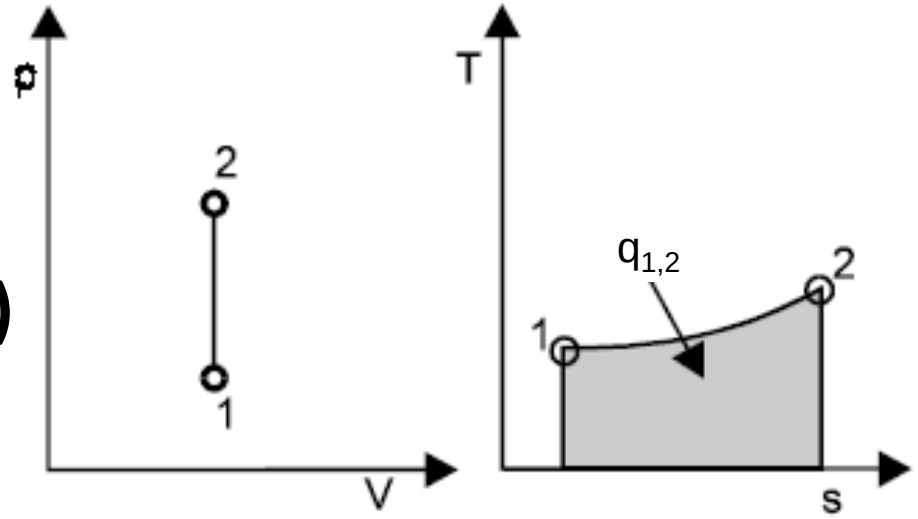
  $\mathbf{w_{v1,2} = -\int p dv = 0}$ (weil dv = 0)
- Technische Arbeit

  $\mathbf{w_{t1,2} = v(p_2 - p_1) = R_i(T_2 - T_1)}$
- Wärmemenge

  $dq = du = c_v\, dT$ (1. HS mit $dw_v = 0$)

  $\mathbf{q_{1,2} = c_{vm}\,(T_2 - T_1)}$

  c_{vm} => verkürzte Schreibweise für $c_{vm}\Big|_{T1}^{T2}$



THERMODYNAMIK

- Entropie

$$s_2 - s_1 = c_{vm} \ln(T_2/T_1) = c_{vm} \ln (p_2/p_1)$$
$$= (c_{pm} - R_i) \cdot \ln(p_2/p_1) = (c_{pm} - R_i) \cdot \ln(T_2/T_1)$$

- Anwendung: Erwärmung eines geschlossenen Behälters

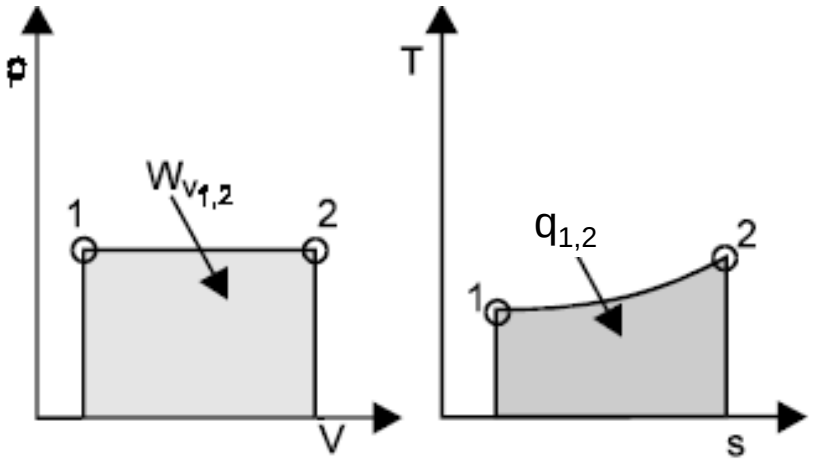
Anmerkung:

$|w_{t1,2}|/q_{1,2} = \eta = \kappa - 1$ Wirkungsgrad der isochoren Energiewandlung, bei Luft mit $\kappa = 1{,}4$ also 40%

THERMODYNAMIK

Isobare Zustandsänderung p = konst.

- ideale Gasgleichung :
  v/T = konst. $\mathbf{v_1/v_2 = T_1/T_2}$
- Volumenänderungsarbeit
  $\mathbf{w_{v1,2} = -\int pdv = -p(v_2 - v_1) = -R_i(T_2-T_1)}$
- Technische Arbeit
  $\mathbf{w_{t1,2} = \int vdp = 0}$ (weil dp = 0)



- Wärmemenge dq = dh = $c_p dT$ (1. H.S. mit $dw_t = 0$)
  $\mathbf{q_{1,2} = c_{pm}(T_2 - T_1) = pc_{pm}(v_2 - v_1)/R_i = h_2 - h_1}$

c_{pm} = verkürzte Schreibweise für $c_{pm}\Big|_{T1}^{T2}$

THERMODYNAMIK

- Entropie

$$s_2 - s_1 = c_{pm} \ln(T_2/T_1) = c_{pm} \ln(v_2/v_1) =$$
$$= (c_{vm} + R_i)\ln(T_2/T_1) = (c_{vm} + R_i)\ln(v_2/v_1)$$

- Anwendung: Heißluftgebläse (Föhn, Heizlüfter)

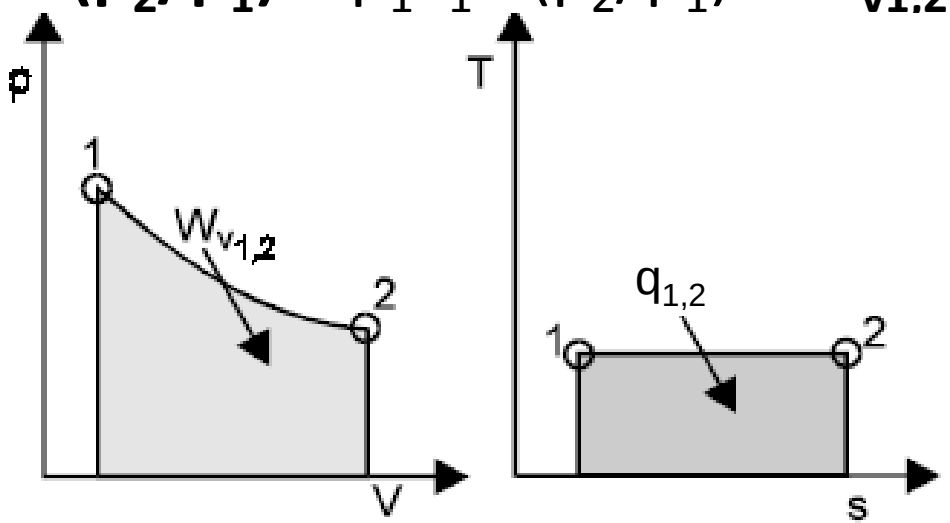
Anmerkung:

$|w_{v1,2}|/q_{1,2} = \eta = (\kappa-1)/\kappa$ Wirkungsgrad der isobaren Energiewandlung, bei Luft mit $\kappa=1,4$ also 28,6%

THERMODYNAMIK

Isotherme Zustandsänderung T = konst.

- Ideale Gasgleichung:
  pv = konst. $\mathbf{p_1/p_2 = v_2/v_1 = V_2/V_1}$
- Volumenänderungsarbeit
  $\mathbf{w_{v1,2}} = -\int p dv = -\int pv dv/v = -pv\int dv/v = \mathbf{-p_1v_1 ln(v_2/v_1)}$
  $\mathbf{= -p_2v_2 ln(v_2/v_1) = -p_1v_1 ln(p_1/p_2) = R_iT\ ln(v_1/v_2)}$
- Techn. Arbeit $\mathbf{w_{t1,2} = R_iT\ ln(p_2/p_1)} = p_1v_1 ln(p_2/p_1) = \mathbf{w_{v1.2}}$
- Wärmemenge
  $dq + dw_v = du = c_v dT = 0$
  $\mathbf{q_{1,2} = - w_{v1,2}}$ (weil dT = 0)



THERMODYNAMIK

- Entropie

$$s_2 - s_1 = R_i \ln(v_2/v_1) = R_i \ln(p_1/p_2)$$
$$= (c_{pm} - c_{vm}) \ln(v_2/v_1) = (c_{pm} - c_{vm}) \ln (p_1/p_2)$$

- Anwendung: Kompressor (gekühlt)

Anmerkung:

$|w_{v1,2}|/q_{1,2} = \eta = 1$

$|w_{t1,2}|/q_{1,2} = \eta = 1$ => optimale (isotherme) Energiewandlung, Wärme kann vollständig in Arbeit umgewandelt werden (technisch nicht realisierbar)

THERMODYNAMIK

Isentrope Zustandsänderung s = konst.

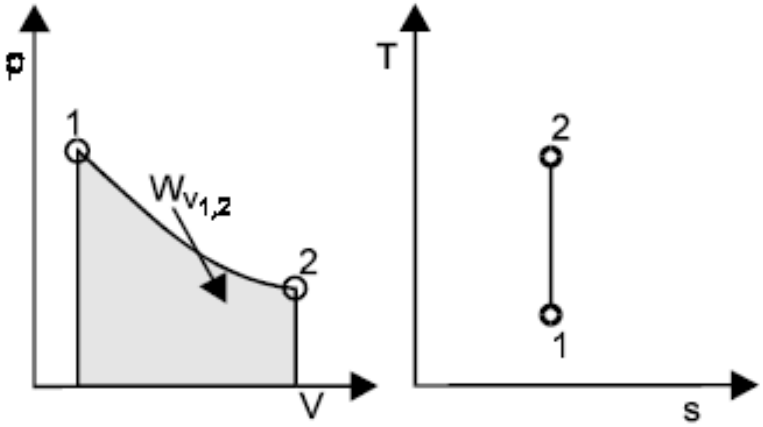
Ideale Gasgleichung (Ableitung s. nächste Folie)

$pv^{\kappa} = \text{const.}$ $\mathbf{p_1 v_1^{\kappa} = p_2 v_2^{\kappa}}$

$T_1/T_2 = (v_2/v_1)^{\kappa-1} = (p_1/p_2)^{(\kappa-1)/\kappa}$

$p_1/p_2 = (v_2/v_1)^{\kappa} = (T_1/T_2)^{\kappa/(\kappa-1)}$

$v_2/v_1 = (T_1/T_2)^{1/(\kappa-1)} = (p_1/p_2)^{(1/\kappa)}$



- Volumenänderungsarbeit

  $dw_v = du = c_v\, dT$ (weil dq = 0 bei adiabat,

  $\mathbf{w_{v1,2} = c_{vm}(T_2 - T_1) = -(p_2 v_2 - p_1 v_1)/(1-\kappa)} =$

  $-R_i T_1((T_2/T_1) - 1)/(1-\kappa) = -R_i T_1((p_2/p_1)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1)/(1-\kappa)$

- Technische Arbeit

  $\mathbf{w_{t1,2} = \kappa\, w_{v1,2} = c_{pm}(T_2 - T_1)}$

- Wärmemenge **q = 0** (weil adiabat)

THERMODYNAMIK

- Entropie

  $s_2 - s_1 = 0$ weil isentrop

- Anwendung: Kompression/Expansion bei guter Wärme-isolierung (z.B. Dampf- oder Gasturbine)

  Anmerkung: Energiewandlung nicht direkt (nur in einem Kreisprozess) möglich, da q = 0

THERMODYNAMIK

Ableitung:

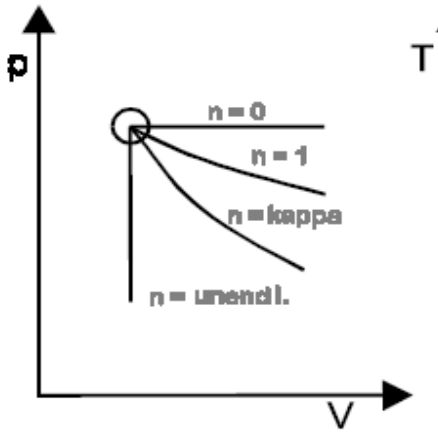
Gleichung für die isentrope Zustandsänderung

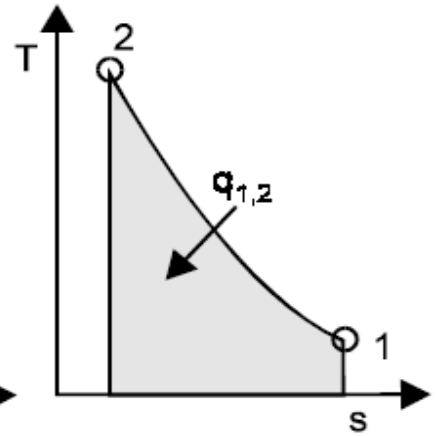
- 1. HS in differentieller Form:
  $dq + dw_v = du$
  es ist: $du = c_v dT$ und $dw_v = -pdv$ und $dq = 0$ (adiabat)
  $\Rightarrow c_v dT = -pdv$
  ebenso: $dq + dw_t = dh$ mit $dh = c_p dT$, $dw_t = vdp$, $dq = 0$
  $\Rightarrow c_p dT = vdp$
- $c_p dT / c_v dT = -vdp/pdv$ oder $c_p/c_v = \kappa = -vdp/pdv$
- $dp/p = -\kappa\, dv/v$, integriert: $\ln p = -\kappa \ln v + konst.$
  $\Rightarrow \ln p + \kappa \ln v = konst.$ $\Rightarrow \ln(pv^\kappa) = konst.$
- also $pv^\kappa = const.$

THERMODYNAMIK

Polytrope Zustandsänderung

- ***allgemeine*** Zustandsänderung (keine Größe bleibt konst.)
  es gilt: $p\ v^n = konst.$ also $\mathbf{p_1 v_1^n = p_2 v_2^n}$
  n = Polytropenexponent $-\infty \le n \le +\infty$
  im Praxisfall liegt n meist zwischen 1 und κ
- n berechnet sich aus $p_1\ v_1^n = p_2 v_2^n$ zu
  $\mathbf{n = \ln(p_2/p_1)/\ln(v_1/v_2) = \ln(p_2/p_1)/((\ln(p_2/p_1) - \ln(T_2/T_1)) =}$
  $\mathbf{= 1 + (\ln(T_1/T_2)/\ln(v_2/v_1))}$
  Alle anderen Zustandsänderungen lassen sich als Sonderfälle der Polytropen darstellen
- Isochore: v = konst. => n = ∞
  Isobare: p = konst. => n = 0
  Isotherme: T = konst.=> n = 1
  Isentrope: s = konst. => n = κ





THERMODYNAMIK

Polytrope Zustandsänderung

- Ideale Gasgleichung

  $\mathbf{T_1/T_2 = (v_2/v_1)^{n-1} = (p_1/p_2)^{(n-1)/n}}$

  $\mathbf{p_1/p_2 = (v_2/v_1)^{n} = (T_1/T_2)^{n/(n-1)}}$

  $\mathbf{v_2/v_1 = (T_1/T_2)^{1/(n-1)} = (p_1/p_2)^{(1/n)}}$

- Volumenänderungsarbeit $(n \neq 1)$

  $\mathbf{w_{v1,2} = (p_2v_2 - p_1v_1)/(n-1) = R_i(T_2 - T_1)/(n-1)} =$

  $-R_iT_1((T_2/T_1) - 1)/(1-n) = -R_iT_1((p_2/p_1)^{(n-1)/n} - 1)/(1-n)$

- Technische Arbeit

  $\mathbf{w_{t1,2} = n \cdot w_{v1,2}}$

- Wärmemenge $\mathbf{q_{1,2} = c_n(T_2 - T_1)} = w_{v1,2}\,(n-\kappa)/(\kappa-1)$

  Definition:

  $\mathbf{c_n = c_v(n-\kappa)/(n-1)}$ polytrope spezif. Wärmekapazität

  $0 \geq c_n \geq 0$ (c_n ist keine physikal. Größe wie c_v oder c_p, kann auch negativ werden)

THERMODYNAMIK

- Entropie

$$s_2 - s_1 = c_v \ln(T_2/T_1) + R_i \ln(v_2/v_1)$$
$$= c_p \ln(T_2/T_1) - R_i \ln(p_2/p_1)$$
$$= c_v \ln(p_2/p_1) + c_p \ln(v_2/v_1)$$
$$= c_n \ln(T_2/T_1)$$

- Anwendung:
  Zustandsänderungen mit Arbeits- und gleichzeitiger Wärmezu-/-abfuhr (z.B. realer Kompressor)

  Anmerkung:

  $|w_{v1,2}|/q_{1,2} = \eta = (\kappa\text{-}1)/(n\text{-}\kappa)$ $|w_{t1,2}|/q_{1,2} = \eta = n(\kappa\text{-}1)/(n\text{-}\kappa)$

  Wirkungsgrad der polytropen Energiewandlung

THERMODYNAMIK

Ableitung

- Polytrope Zustandsänderung $pv^n = const$ enthält alle Zustandsänderungen
- isochor:

  $v=const \Rightarrow p^0v^1 = const \Rightarrow p^{1/\infty}v^1 = const$

  $\Rightarrow (p^{1/\infty}v^1)^\infty = const \Rightarrow pv^\infty = const \Rightarrow n=\infty$
- isobar:

  $p=const \Rightarrow pv^0 = p = const \Rightarrow n= 0$
- isotherm:

  $T=const \Rightarrow pv=R_iT= const \Rightarrow pv^1= const \Rightarrow n=1$
- isentrop:

  $s=const \Rightarrow pv^\kappa= const \Rightarrow n=\kappa$

THERMODYNAMIK

theoretisch mögliche Wirkungsgrade der Energiewandlung

Wärme => Arbeit

- Isochor

  $\eta = |w_t|/q = \kappa - 1$ z.B. Luft $\eta = 0{,}4 = 40\%$
- Isobar

  $\eta = |w_v|/q = (\kappa - 1)/\kappa$ z.B. Luft $\eta = 0{,}286 = 28{,}6\%$
- Isotherm

  $\eta = 1 = 100\%$
- Isentrop

  Keine Wärmezufuhr im Prozess möglich
- Polytrop ($n \neq \kappa$)

  $\eta = |w_v|/q = (\kappa - 1)/(n - \kappa)$ oder $\eta = |w_t|/q = n(\kappa - 1)/(n - \kappa)$;

  wegen n von der Prozessführung abhängig, keine reine Stoffgröße

THERMODYNAMIK

- Zustandsänderungen idealer Gase im <u>p,v-Diagramm</u>

  Isotherm $p = R_i T/v = konst/v$

  Isentrop $pv^\kappa = konst$ $p = konst/v^\kappa$

  Polytrop $p = konst/v^n$

  => alle Kurven sind Hyperbeläste (Für T = const. (isotherm) werden die Kurven gleichseitige Hyperbeln)

- Zustandsänderungen idealer Gase im <u>T,s-Diagramm</u>

  isobar: $Tds = dh = c_{pm}dT$ (weil $dp = 0$) => $dT/ds = T/c_{pm}$

  isochor: $Tds = du = c_{vm}dT$ (weil $dv = 0$) => $dT/ds = T/c_{vm}$

  polytrop: $Tds = c_n dT$ => $dT/ds = T/c_n$

  => $dT/T = ds/c_{pm}$ => $\ln(T_1/T_2)=(s_2-s_1)/c_{pm}$ => $T_2 = T_1\, e^{(s_2-s_1)/c_p}$

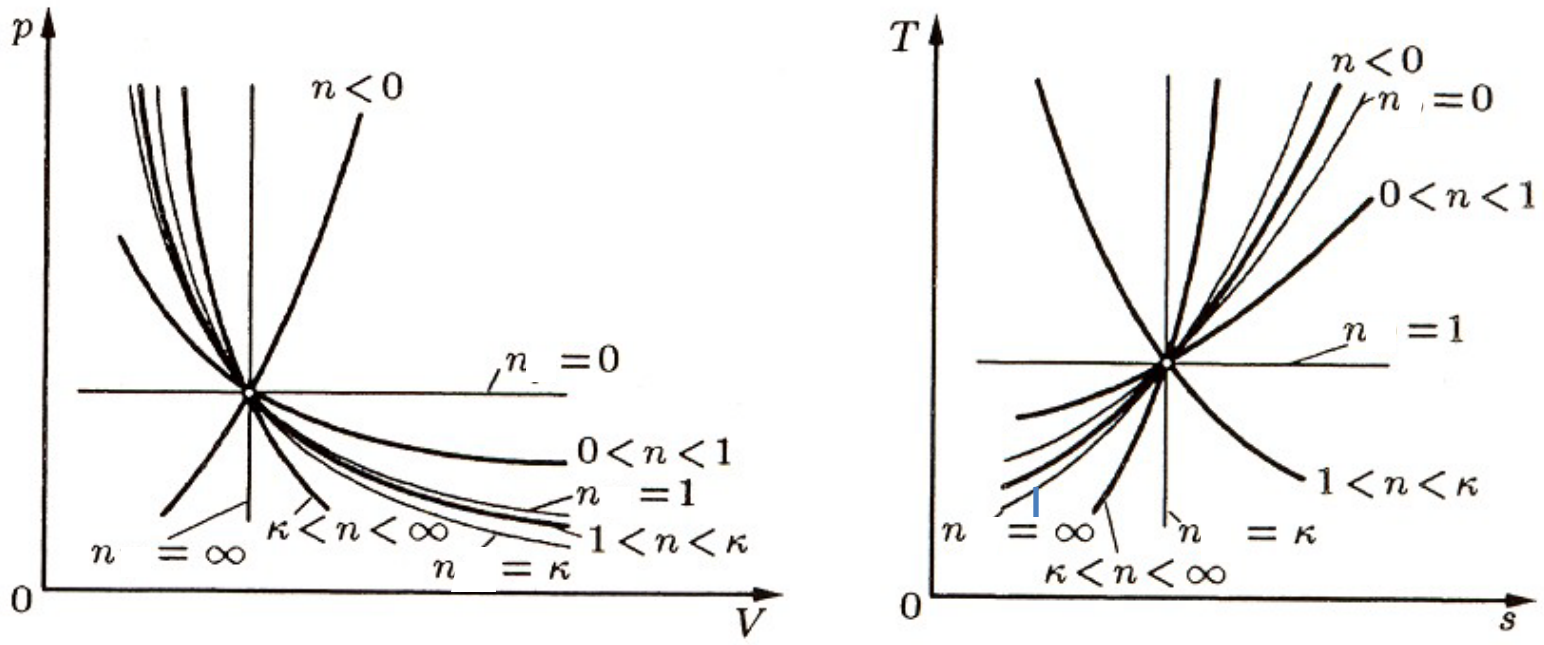
  bzw. $T_2 = T_1\, e^{(s_2-s_1)/c_v}$ bzw. $T_2 = T_1\, e^{(s_2-s_1)/c_n}$

  => alle Kurven sind Exponentialfunktionen mit unterschiedlicher Steigung

THERMODYNAMIK

Zustandsänderungen idealer Gase im pv- und Ts-Diagramm

$p \cdot v^n = \text{const}$ oder $p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$



n = 0 isobar
n = 1 isotherm
n = κ isentrop
n = ∞ isochor

alle anderen n = polytrop

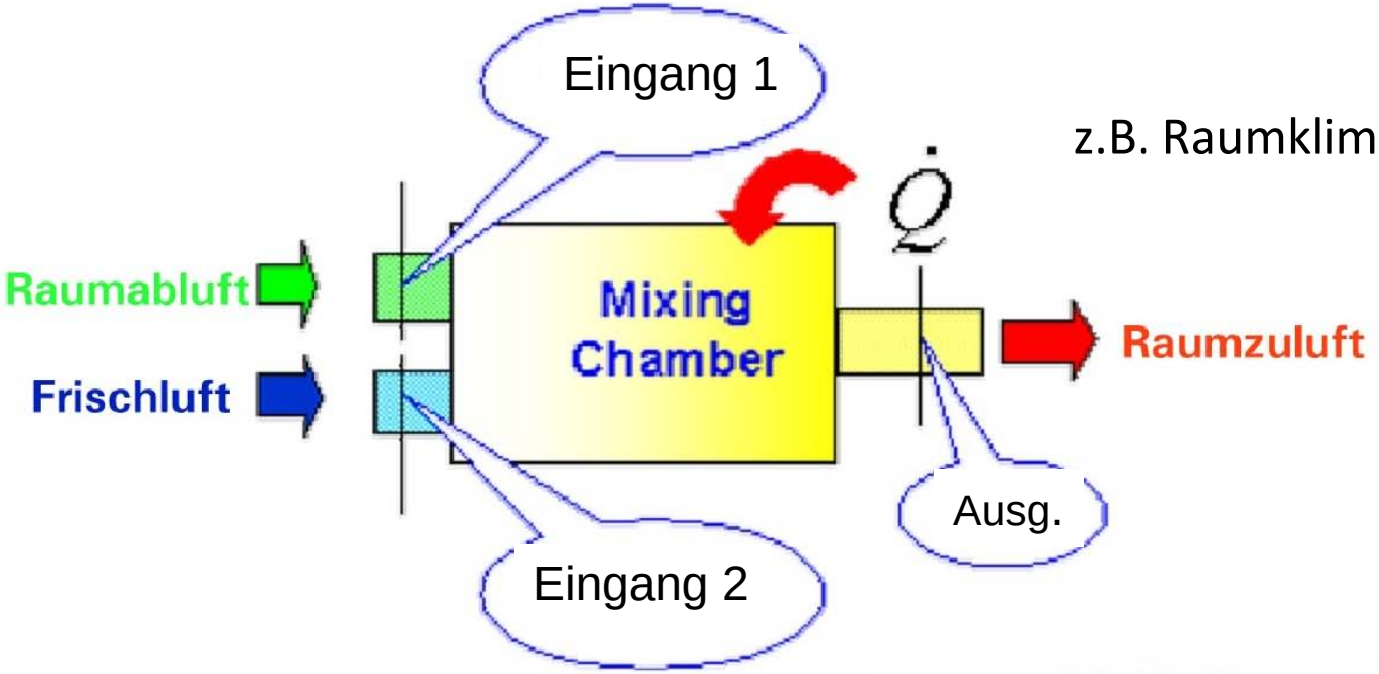
Quelle: Doering, Grundl. Thermodynamik, Verfasser

IDEALE GASGEMISCHE

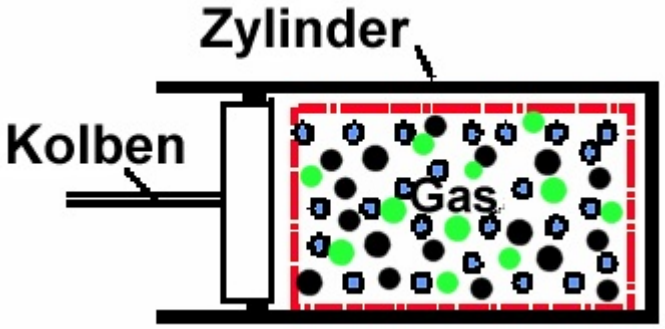
Formelzeichen	Größe	Einheit
Ex	Exergie	J
An	Anergie	J
μ	Massenanteil einer Komponente im Gemisch	%
r	Volumen(Raum)anteil einer Komponente im Gemi	%
y	Molanteil im Gemisch	%
W_K	Nutzarbeit des Kreisprozesses	J
r_W	Arbeitsverhältnis im Kreisprozess	
η_{therm}	thermischer Wirkungsgrad	%
ε	Leistungszahl	
ε_{KM}	Leistungszahl Kältemaschine	
ε_{WP}	Leistungszahl Wärmepumpe	

THERMODYNAMIK

Gemische idealer Gase



z.B. Raumklimatisierung



Wie verhalten sich Druck, Temperatur und Volumen der einzelnen Gasanteile?
Wie lautet die Gasgleichung für das Gemisch?

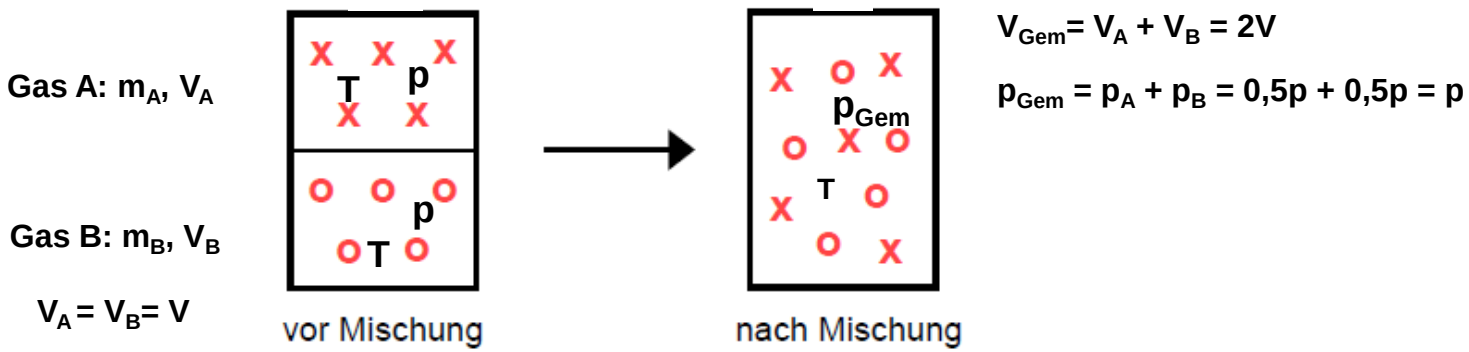
THERMODYNAMIK

Gemische idealer Gase

Ein Gemisch idealer Gase, die nicht miteinander chemisch reagieren, verhält sich ebenfalls wie ein ideales Gas.
Jede ideale Gaskomponente verteilt sich auf den gesamten Raum, d.h. jede Komponente verhält sich so, als ob sie alleine vorhanden wäre (Gesetz von Dalton).

- Der Gesamtdruck des Systems ist die Summe der Partialdrücke der einzelnen Komponen: $p_{Gem} = \Sigma p_i$

Isobare und isotherme Mischung



Partialdruck der Komponenten im Gemisch:

$p_A = m_A R_{iA} T/V_{Gem}$ $\quad$ $p_B = m_B R_{iB} T/V_{Gem}$

THERMODYNAMIK

Gemische idealer Gase

- Ziel: alle Gleichungen für das ideale (Einzel-)Gas weiter verwenden
  => Zustandsgrößen werden zu Summenparametern (summiert über alle Komponenten), Stoffwerte werden aus den Werten der Einzelkomponenten A, B, C,…. „gewichtet gemittelt“

- $m_{Gem} = m_A + m_B + m_C + \ldots$
  V_{gem}*$= V_A + V_B + V_C + \ldots$
  $n_{Gem} = n_A + n_B + n_C + \ldots$
  $p_{Gem} = p_A + p_B + p_C + \ldots$

  V_i=Partialvolumen (Volumen der Komponente i unter dem Gesamtdruck p_{Gem})

  p_i = Partialdruck der Komponente i

  $(U_2 - U_1)_{Gem} = \Delta U_{Gem} = m_{Gem} c_{vGem} \Delta T = \Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_C + \ldots$
  $(H_2 - H_1)_{Gem} = \Delta H_{Gem} = m_{Gem} c_{pGem} \Delta T = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C + \ldots$
  $(S_2 - S_1)_{Gem} = \Delta S_{Gem} = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_C + \ldots + \Delta S_{Mi}$ (Mischungsentropie)

- Massenanteil $\mu_A = m_A/m_{Gem}$
  Volumenanteil $r_A = V_A/V_{Gem}$
  Molanteil $y_A = n_A/n_{Gem}$
  $\Sigma \mu_i = r_i = y_i = 1$

*also keine Volumenkontraktion

THERMODYNAMIK

Gemische idealer Gase

- Zusammenhänge :

  $\mu_A = y_A M_A/M_{Gem} = r_A \rho_A/\rho_{Gem} = r_A R_{iGem}/R_{iA}$ ρ = Dichte

  $r_A = y_A$ (nur für ideale Gase!)

  Partialdruck=Druck der Komponente A, wenn andere Komponenten entfernt würden

- Partialgrößen:

  $p_A = r_A p_{Gem}$ $m_A = \mu_A m_{Gem}$ $V_A = r_A V_{Gem}$

  Partialgrößen sind nicht direkt messbar

- Stoff- und Zustandswerte des Gemisches :

  $M_{Gem} = y_A M_A + y_B M_B + \ldots$

  $R_{iGem} = \mu_A R_{iA} + \mu_B R_{iB} + \ldots$

  $\rho_{Gem} = r_A \rho_A + r_B \rho_B + \ldots$

  $v_{Gem} = \mu_A v_A + \mu_B v_B + \ldots$

  $c_{vGem} = \mu_A c_{vA} + \mu_B c_{vB} + \ldots$ $c_{pGem} = \mu_A c_{pA} + \mu_B c_{pB} + \ldots$

  (Hinweis: andere Stoffgrößen, wie Zähigkeit, Wärmeleitfähigkeit,… lassen sich nicht über solche Mischungsgleichungen berechnen)

- Mischungsentropie :

  $\Delta s_{Mi} = -[\mu_A R_{iA} \ln r_A + \mu_B R_{iB} \ln r_B + \ldots] = -R_{iGem}[y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + \ldots] > 0$

  additives Zusatzglied, weil Mischen ein irreversibler Vorgang ist

THERMODYNAMIK

Ableitung:

- $\mu_A = m_A/m_{Gem}$ $\quad y_A = n_A/n_{Gem}$

  $\mu_A = m_A/m_{Gem} = n_A M_A/n_{Gem} M_{Gem} = (n_A/n_{Gem})(M_A/M_{Gem})$

  $\Rightarrow \mu_A = y_A M_A/M_{Gem} = y_A R_{iGem}/R_{iA} = r_A R_{iGem}/R_{iA}$
- $v_{Gem} = V_{Gem}/m_{Gem} = (V_A + V_B)/m_{Gem} = (v_A m_A + v_B m_B)/m_{Gem}$

  $= v_A m_A/m_{Gem} + v_B m_B/m_{Gem} \Rightarrow v_{Gem} = \mu_A v_A + \mu_B v_B$
- $M_{Gem} = m_{Gem}/n_{Gem} = (m_A + m_B)/n_{Gem} = (M_A n_A + M_B n_B)/n_{Gem}$

  $= M_A n_A/n_{Gem} + M_B n_B/n_{Gem} = M_A y_A + M_B y_B \Rightarrow M_{Gem} = M_A r_A + M_B r_B$
- Im Gemisch mit dem Volumen V_{Gem} und der Temperatur T gilt für jede Komponente die Gasgleichung (Dalton)

  $p_A V_{Gem} = m_A R_{iA} T$ $\quad p_B V_{Gem} = m_B R_{iB} T$

  addiert: $(p_A + p_B) V_{Gem} = (m_A R_{iA} + m_B R_{iB}) T = p_{Gem} V_{Gem} = m_{Gem} R_{iGem} T$

  $\Rightarrow (m_A R_{iA} + m_B R_{iB}) = m_{Gem} R_{iGem} \Rightarrow R_{iGem} = Ri_A m_A/m_{Gem} + R_{iB} m_B/m_{Gem}$

  $R_{iGem} = \mu_A R_{iA} + \mu_B R_{iB}$
- $p_A + p_B = r_A p_{Gem} + r_B p_{Gem} = (r_A + r_B) p_{Gem} = 1 \cdot p_{Gem}$

Gemischgrößen	Massenanteil	Volumenanteil	Gleichung
	μ	$r = y$	
M_{Gem}		x	$M_{Gem}=r_A M_A+r_B M_B$
R_{iGem}	x		$R_{iGem}=\mu_A R_{iA}+\mu_B R_{iB}$
c_{vGem}	x		$c_{vGem}=\mu_A c_{vA}+\mu_B c_{vB}$
c_{pGem}	x		$c_{pGem}=\mu_A c_{pA}+\mu_B c_{pB}$
κ_{GEM}	x		$\kappa_{Gem}=\mu_A \kappa_A+\mu_B \kappa_B$
v_{Gem}	x		$v_{Gem}=\mu_A v_A+\mu_B v_B$
ρ_{Gem}		x	$\rho_{Gem}=r_A \rho_A+r_B \rho_B$
Partialgrößen			
$p_{A,B}$		x	$p_A= r_A p_{Gem}$
$V_{A,B}$		x	$V_A= r_A V_{Gem}$
$m_{A,B}$	x		$m_A= \mu_A m_{Gem}$
$n_{A,B}$		x	$n_A= r_A n_{Gem}$

KREISPROZESSE MIT IDEALEN GASEN

THERMODYNAMIK

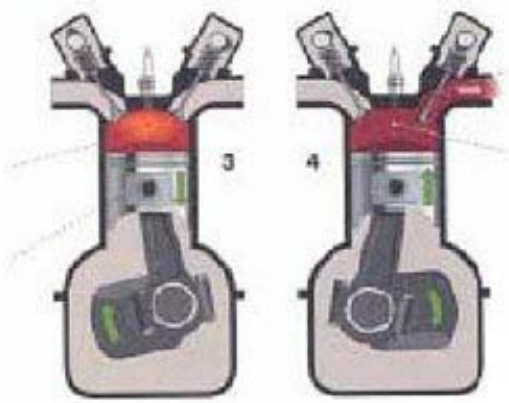
Kreisprozesse (KP)

- Wird ein System durch mehrere aufeinanderfolgende Zustandsänderungen verschiedener Art wieder in den Anfangszustand versetzt, so dass der Gesamtprozess wiederholt werden kann, ist es ein **Kreisprozess (KP).** Der Prozess läuft dann kontinuierlich (z.B. Turbine, Dampfmaschine, Motor, Kühlschrank, Wärmepumpe,..).
- Allein mit den Standard-Zustandsänderungen (isochor, isobar, isotherm, isentrop) sind mindestens 3 Zustands-änderungen notwendig, um einen Kreisprozess zu bilden. In der Praxis sind es meist 4 oder 5.
- In KP mit idealen Gasen gibt es im Arbeitsfluid (Gas) keinen Phasenwechsel, es bleibt immer gasförmig.

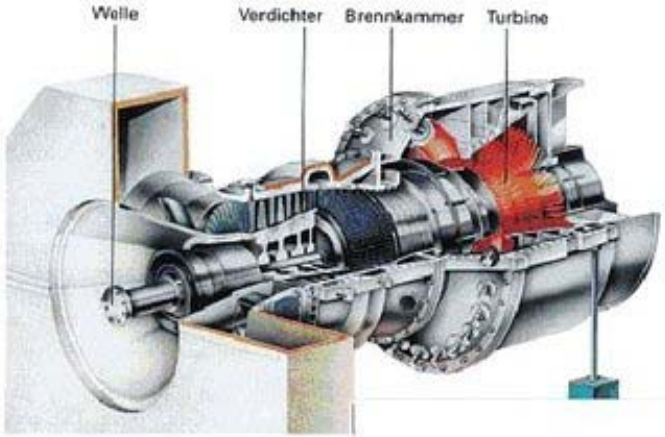
THERMODYNAMIK

Kreisprozesse und Wirkungsgrade

Otto- u. Dieselmotor / Gasturbine



Siemens V84.3A
170 MW
Gasturbine **stationär**



Prozess	η_{th}
Otto - Motor	25 %
Diesel - Motor	35 %
Gasturbine	37 %
Gas-und Dampfkraftwerk	50 %

Triebwerk EA GP7200

Flugzeug-Gasturbinen (Havarie)

Triebwerk RR Trent 972

THERMODYNAMIK

1→ 2 Gas expandiert infolge Wärmezufuhr $Q_{1,2}$, $W_{v1,2}$ wird abgegeben

2→ 1 Gas wird verdichtet, $W_{v2,1}$ wird aufgewendet, $Q_{2,1}$ abgegeben

$$Q_{1,2} + W_{v1,2} = U_2 - U_1$$
$$Q_{2,1} + W_{v2,1} = U_1 - U_2$$
$$\Sigma Q + \Sigma W_v = \Sigma U = 0 \quad \text{ebenso } \Sigma Q + \Sigma W_t = 0$$

Nutzarbeit des reversiblen KP:

$$W_K = \Sigma W_v = -\Sigma Q = \Sigma W_t$$

(Hinweis: W_k gem. Vorzeichenregel negativ!)

Thermischer Wirkungsgrad η_{th} des KP:

$$\eta_{th} = \text{Nutzen/Aufwand} = |W_K|/Q_{zu}$$

Arbeitsverhältnis r_w^* :

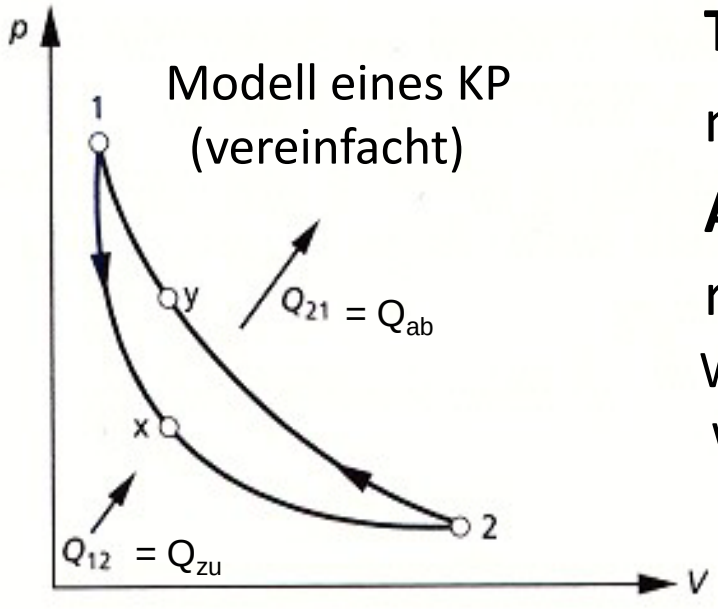
$r_W = W_K/W_{t,ab}$ Maß für den Energie-Eigenbedarf

$W_{t,ab}$ = im Teilprozess intern abgegebene techn. Arbeit

W_K = nach außen nutzbare Arbeit des KP

($r_w \leq 1$ Nur Prozesse mit $r_w \approx 1$ sind sinnvoll realisierbar)

* **r**atio **w**ork



Modell eines KP
(vereinfacht)

THERMODYNAMIK

Rechtslaufende (im Uhrzeigersinn) **KP:**

Wärmeenergie wird in Arbeit umgewandelt => **Wärmekraftmaschine** (Gasturbine, Dampfturbine, Motor). Effizienz des KP wird durch den thermischen Wirkungsgrad ausgedrückt:

η_{th} = Nutzen/Aufwand = $|W_K|/Q_{zu} = 1-|Q_{ab}|/Q_{zu} < 1$

Linkslaufende KP:

Arbeit W_t wird eingesetzt, um Wärme Q_{nutz} zu transportieren => **Arbeitsmaschine** (Gas-Wärmepumpe WP, Gas-Kältemaschine KM). Effizienz des KP wird durch die Leistungszahl (od. Arbeitszahl) ε ausgedrückt

ε = Nutzen/Aufwand = $|Q_{nutz}|/W_{tAufwand} > 1$

=> ε_{WP} = COP = Coefficient of Performance

ε_{KM} = EER = Energy Efficiency Ratio

THERMODYNAMIK

Gem. Richtlinie 2010/30/ EU

Zuordnung zu Energieeffizienz-Klassen
(Prozent des Energieverbrauchs eines (fiktiven) Referenzgeräts)

Energieeffizienz-Klasse	**A+++**	**A++**	**A+**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Haushaltskühlgeräte	<22	<33	<44 Ab 1. Juli 2014: < 42	<55	<75	<95	<110	<125	<150	≥150
Lampen (ungebündelt) Abstrahlwinkel > 120		≤11	≤17	≤24	≤60	≤80	≤95	>95		
Fernseher	<10	<16	<23	<30	<42	<60	<80	<90	<100	≥100
Haushaltswaschmaschinen	<46	<52	<59	<68	<77	<87	≥87			
Haushaltsgeschirrspüler	<50	<56	<63	<71	<80	<90	≥90			
Autos	<45	<54	<63	<72	<81	<90	<99	<108	<117	≥117
Energieeffizienz-Klasse	**A+++**	**A++**	**A+**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**

Stand: 2016

THERMODYNAMIK

Vergleichsprozesse mit Gasen:

- idealisierte Prozesse von realen Maschinen;
  kommen dem realen Prozess möglichst nahe;
  reversibel ablaufende Standard-Zustandsänderungen mit idealen Gasen oder nicht kondensierenden Dämpfen;
  Beispiele: Carnot-Prozess, Joule-Prozess
- Mit diesen Vergleichsprozessen werden grundsätzliche Abhängigkeiten der Zustand- und Prozessgrößen abgeleitet und rechnerisch beschrieben, um den realen Prozess zu optimieren
- Thermischer Wirkungsgrad oder Effizienz des Vergleichs-prozesses ist immer besser als der Wirkungsgrad des realen Prozesses

THERMODYNAMIK

Carnot-Prozess

- Vergleichsprozess mit dem höchsten Wirkungsgrad, höchstmöglicher Anteil der zugeführten Wärme wird in Arbeit umgewandelt (rechtslaufender KP)
  2 Isothermen (Wärmezu- und -abfuhr)
  2 Isentropen (Kompression und Expansion)
- η_{th} = Nutzen/Aufwand = $|W_K|/Q_{zu} = 1 - T_{unten}/T_{oben} = 1 - T_u/T_o$
  ($1 - T_{unten}/T_{oben}$ wird auch als „Carnot-Faktor“ η_C bezeichnet)
- η_{th} steigt, wenn Wärme bei hoher Temperatur zugeführt
  Beispiel: Wärmeabfuhr bei 10°C, Wärmezufuhr bei 600°C => $\eta_{th} = 1 - 283°K/873°K = 0{,}68 = 68\%$ (s.nächste Folie)
- $r_W << 1$; Technisch nicht sinnvoll realisierbar, keine ausgeführte Maschine bekannt, nur theoret. Vergleichsprozess

THERMODYNAMIK

Ableitung:

$W_K = -(Q_{zu} + Q_{ab})$

$Q_{zu} = Q_{1,2} = mR_iT_1\ln(v_2/v_1)$ $Q_{ab} = Q_{3,4} = mR_iT_3\ln(v_4/v_3)$ isotherm

$T_4/T_1 = T_3/T_1 = (v_1/v_4)^{\kappa-1}$ $T_3/T_2 = T_3/T_1 = (v_2/v_3)^{\kappa-1}$ isentrop

$\Rightarrow v_3/v_4 = v_2/v_1 \Rightarrow Q_{3,4} = -mR_iT_3\ln(v_2/v_1) \Rightarrow Q_{3,4}/Q_{1,2} = -T_3/T_1$

$\Rightarrow Q_{3,4} = -Q_{1,2}T_3/T_1$

$W_K = -(Q_{1,2} + Q_{3,4}) = -(1-T_3/T_1)Q_{1,2} = -(1-T_u/T_o)Q_{zu}$

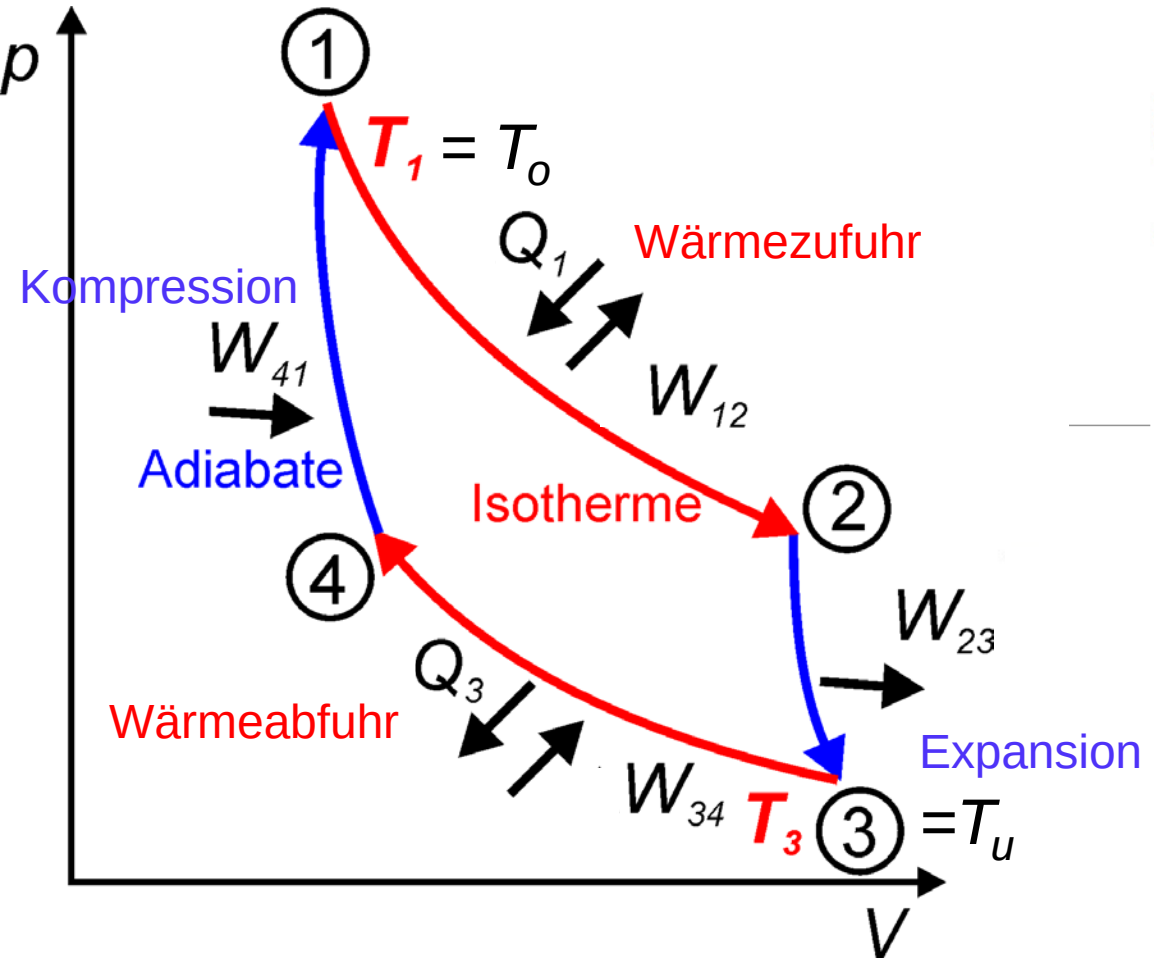
$\eta_{th} = |W_K|/Q_{zu} = 1 - T_u/T_o$

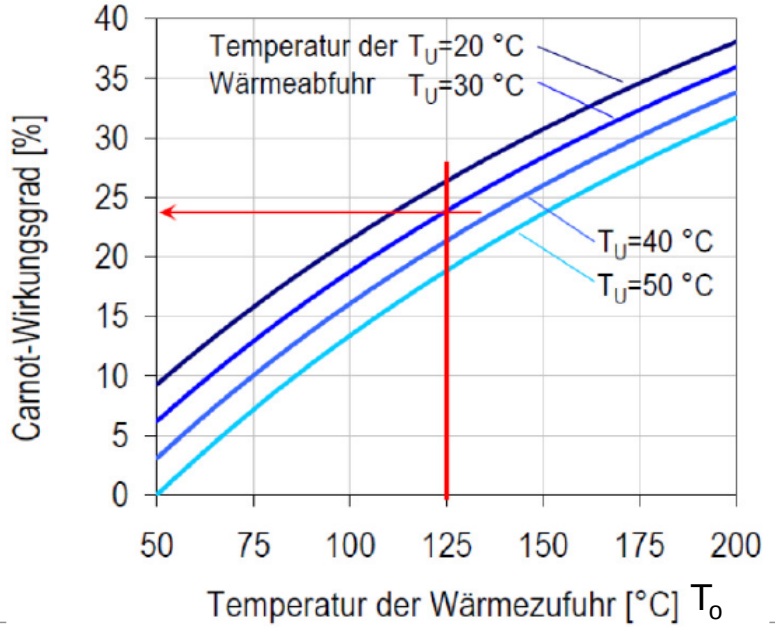
Hinweis: η_{th} hängt nur von den Temperaturen ab, nicht vom verwendeten Fluid (Gas) und auch nicht von der Bauart der Maschine

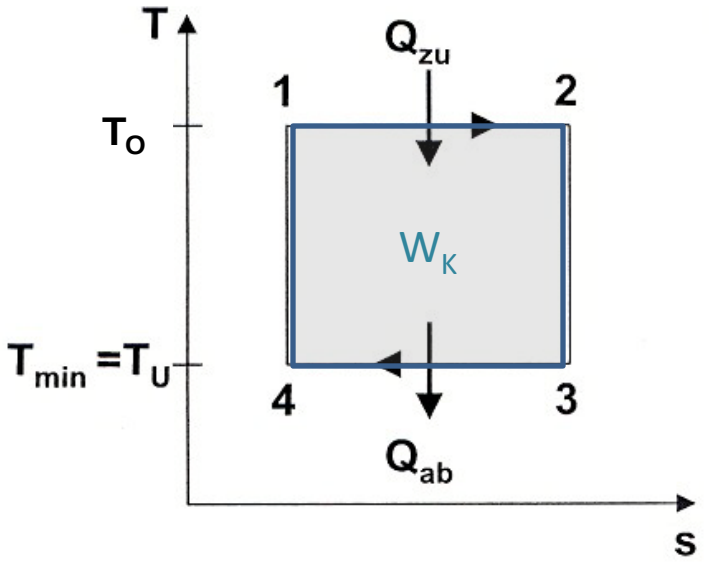
$\eta_{th} = 1$ ist nicht möglich, weil $T_u \neq 0$ K oder $T_o \neq \infty$ K

THERMODYNAMIK

Carnot-Prozess



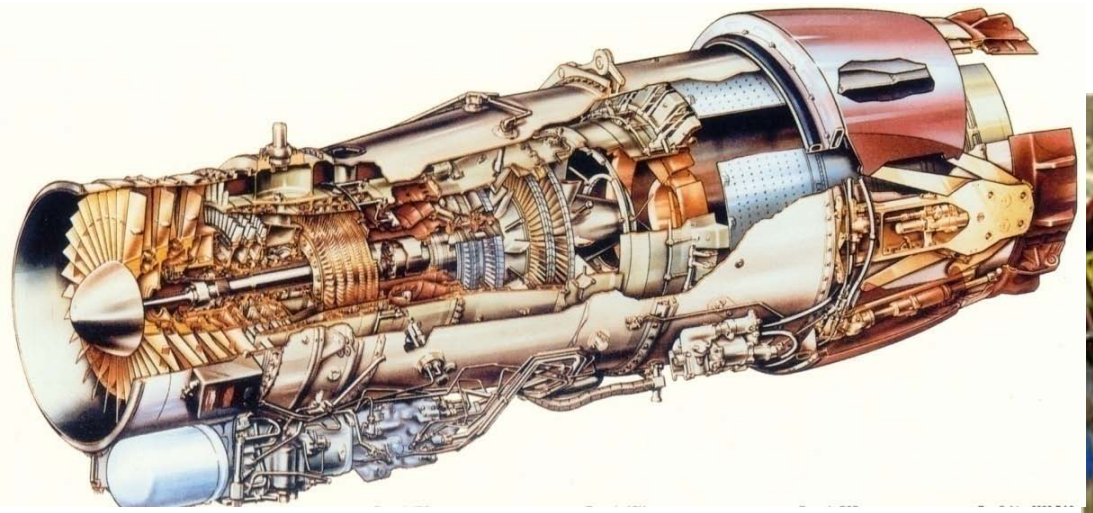




THERMODYNAMIK

Joule-Prozess

Vergleichsprozess zum Gasturbinenprozess
2 Isobaren (Wärmezu- und -abfuhr)
2 Isentropen (Kompression und Expansion)

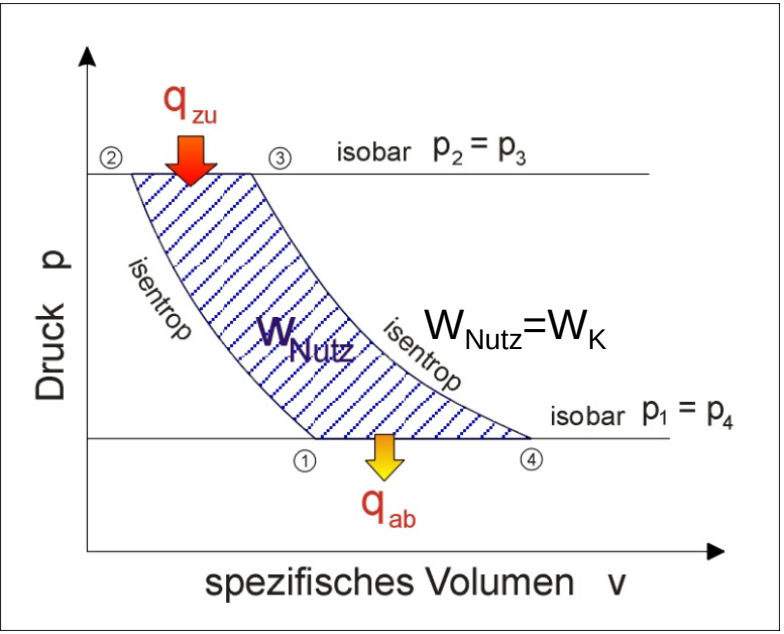


Turbofantriebwerk RB 199 (Rolls Royce)
Schubkraft mit Nachbrenner 74,3 kN

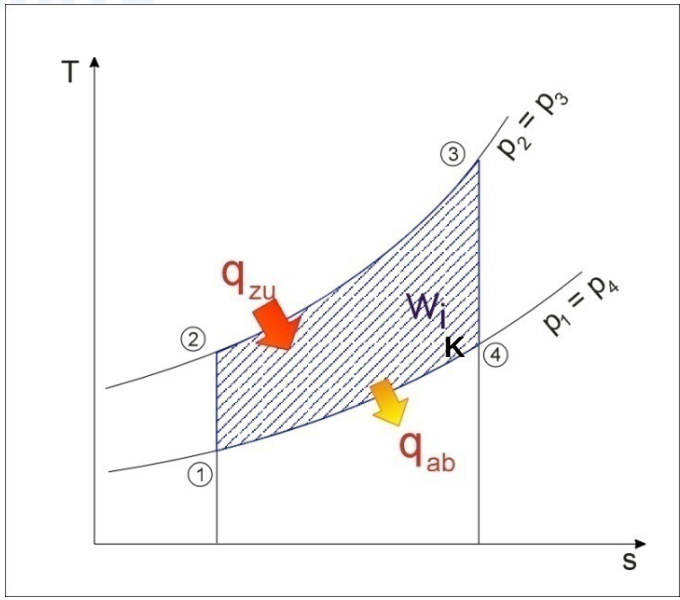
Werkbild Rolls Royce

stationäre Gasturbine
Siemens SGT5-2000 – 172 MW

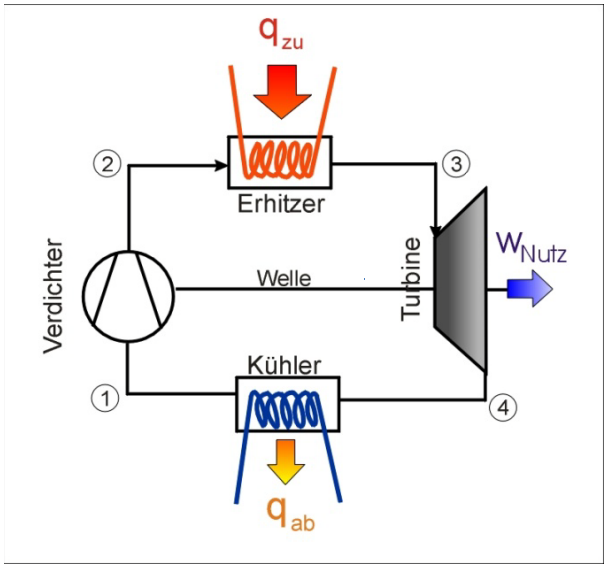
THERMODYNAMIK



Joule Prozess



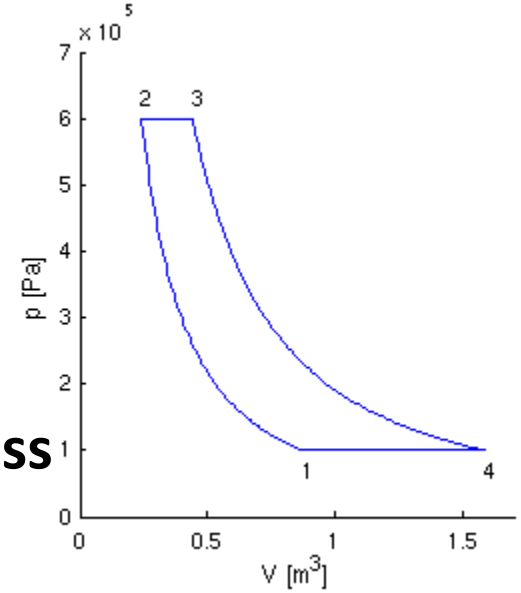
Geschlossener Gasturbinenprozess

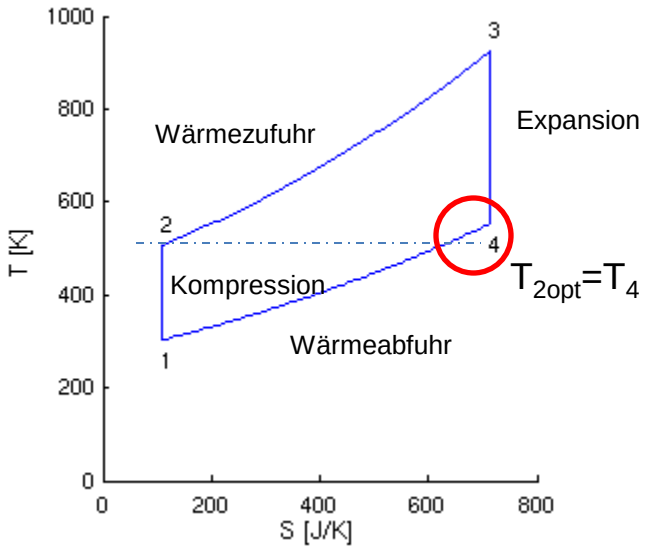


$T_3 \approx 1400°C$
$p_3 \approx 20$ bar

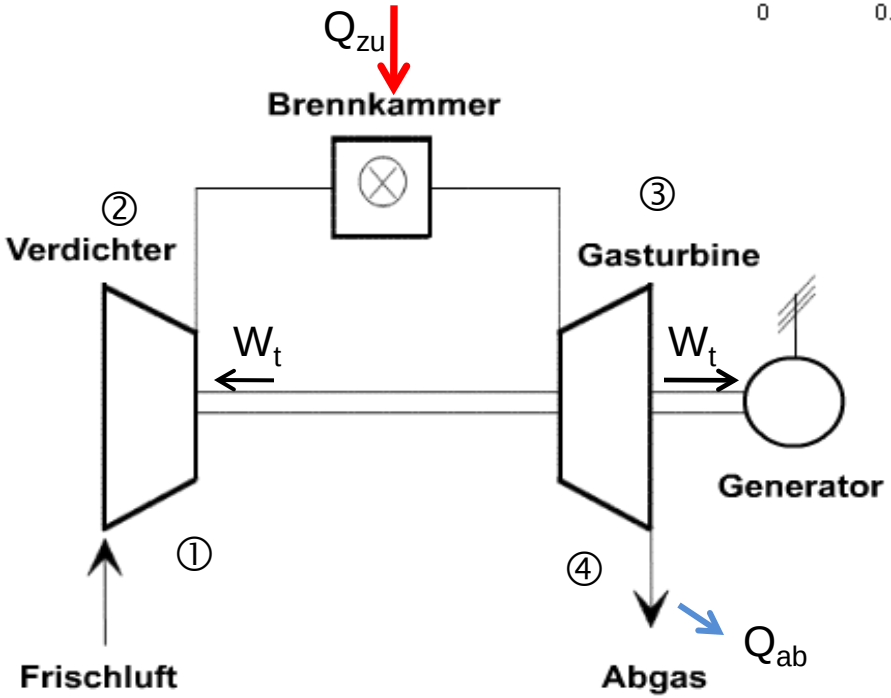
THERMODYNAMIK

Joule Prozess





Offener Gasturbinenprozess

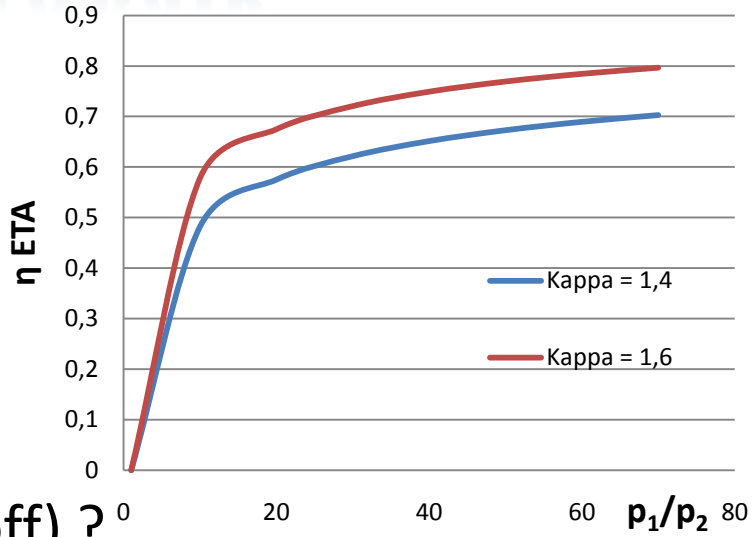


$$W_K = W_{t,Turbine} + W_{t,Verdichter} = -(Q_{zu} + Q_{ab})$$

$W_{t,Turbine}$: <0 $W_{t,Verdichter}$: >0

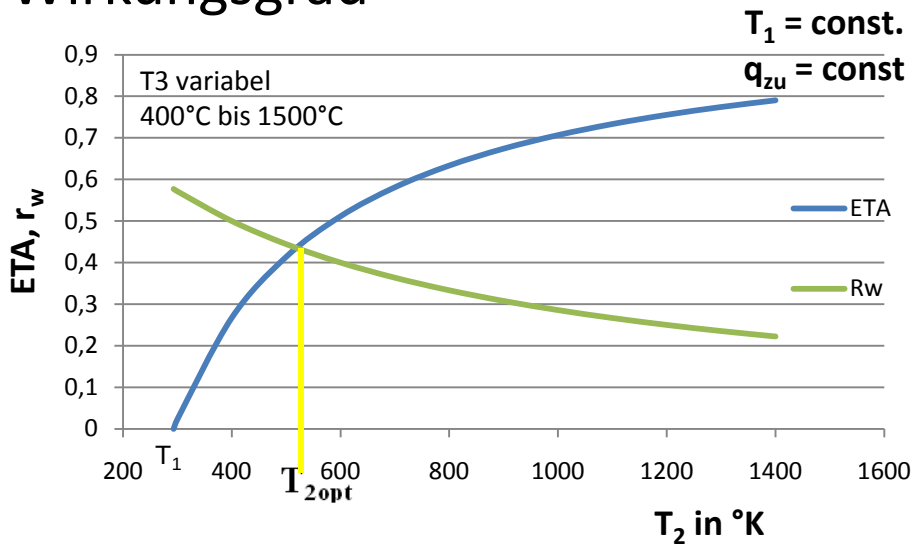
THERMODYNAMIK

- η_{th} = Nutzen/Aufwand = $1 - T_1/T_2$
  $= 1 - (p_1/p_2)^{(\kappa-1)/\kappa}$
  => T_2 möglichst hoch wählen
  (Hinweis:T_3 ist höher! Materialproblem!)
  η_{th} wegen κ stoffabhängig !
  (z.B. Helium besser als Luft)



- $W_{K,opt}$ bei begrenztem T_3 (=>Werkstoff) ?
  aus $(dW_K/dT_2) = 0$ => $T_{2opt} = (T_1 T_3)^{1/2} = T_4 \neq T_2$ für $\eta_{th,max}$
  => max. Leistung nicht bei max. Wirkungsgrad

- Arbeitsverhältnis
  $r_W = w_K/w_{3,4} = 1 - T_2/T_3$
  r_W und η sind gegenläufig



(Nummerierung der
Zustandspunkte gem. voriger Folie)

THERMODYNAMIK

Ableitung:

η_{th} = Nutzen/Aufwand= $|-(q_{zu}+ q_{ab})|/q_{zu}$

$q_{zu}= c_p(T_3-T_2)$ $q_{ab}= c_p(T_1-T_4)$ isobar

$\eta_{th}= |-(c_p(T_3-T_2)+c_p(T_1-T_4)|/(c_p(T_3-T_2)) = ((T_3-T_2)+(T_1-T_4))/(T_3-T_2)$

$\eta_{th} = 1 - (T_4-T_1)/(T_3-T_2)$

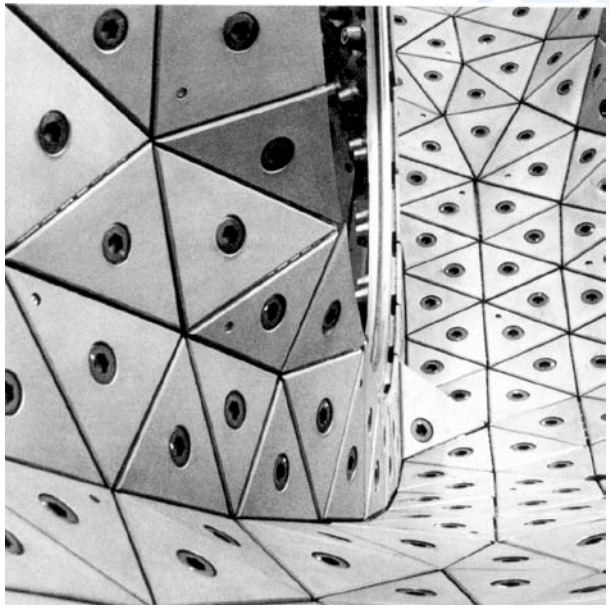
$T_1/T_2= (p_1/p_2)^{(\kappa-1)/\kappa}$ $T_4/T_3= (p_4/p_3)^{(\kappa-1)/\kappa}$ isentrop

$p_2= p_3$ und $p_4= p_1$ => $T_4/T_3= (p_1/p_2)^{(\kappa-1)/\kappa}$ =>$T_4/T_3 = T_1/T_2$

=> $T_4/T_1= T_3/T_2$

$\eta_{th}= 1 - T_1((T_4/T_1)-1)/T_2((T_3/T_2)-1)) = 1 - T_1/T_2 = 1 - (p_1/p_2)^{(\kappa-1)/\kappa}$

THERMODYNAMIK



Keramikauskleidung der Brennkammer

Siemens-Mitarbeiter bei der Montage der SGT5-8000H

Turbokompressor

Brennkammern

Turbine

450 MW, η≈41%

Druckverhältnis 21:1

Abgastemp. 630°C

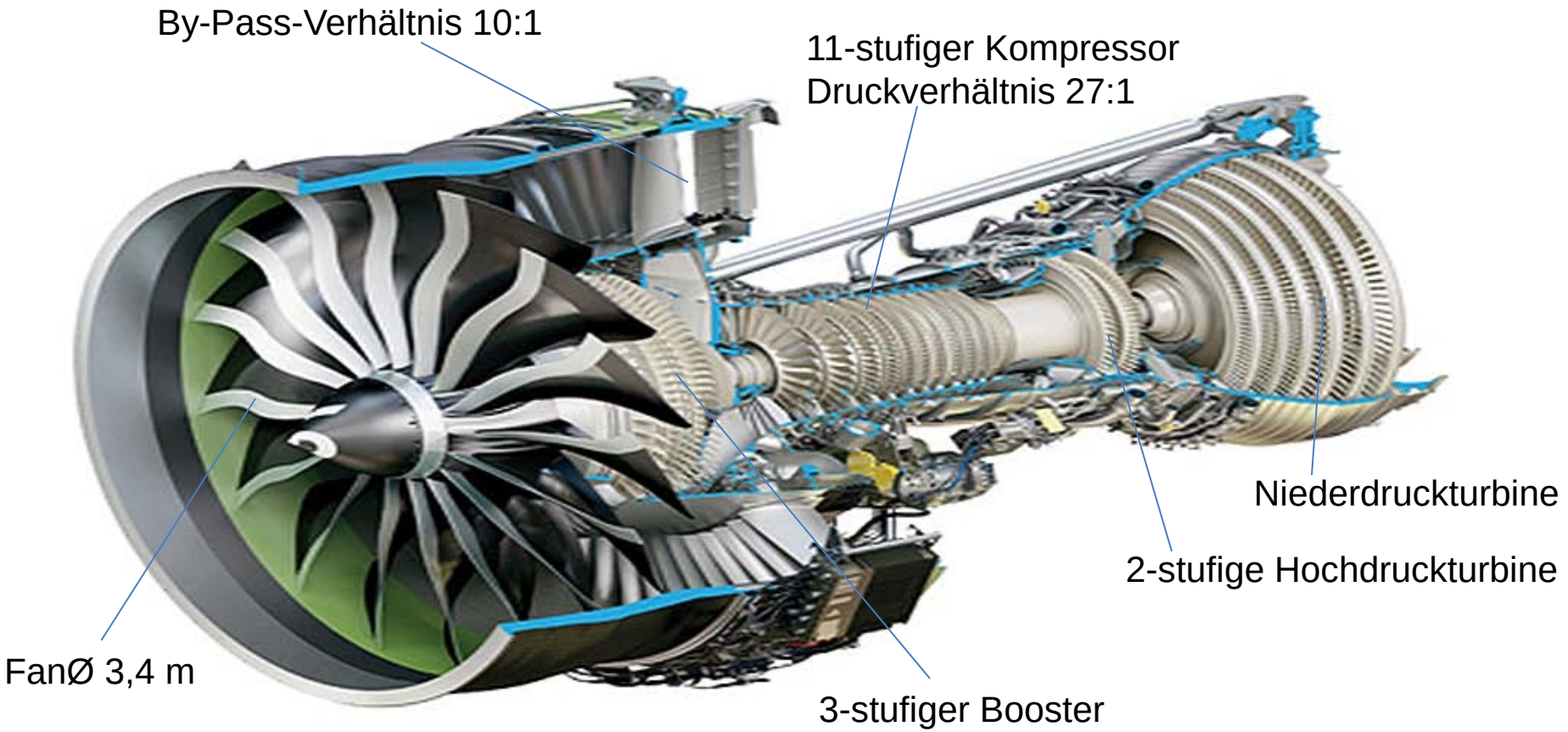
Stationäre Kraftwerksgasturbine

Turbinenschaufeln mit Innenkühlung

Werkbilder Siemens Power

THERMODYNAMIK

Gasturbine für die Luftfahrt

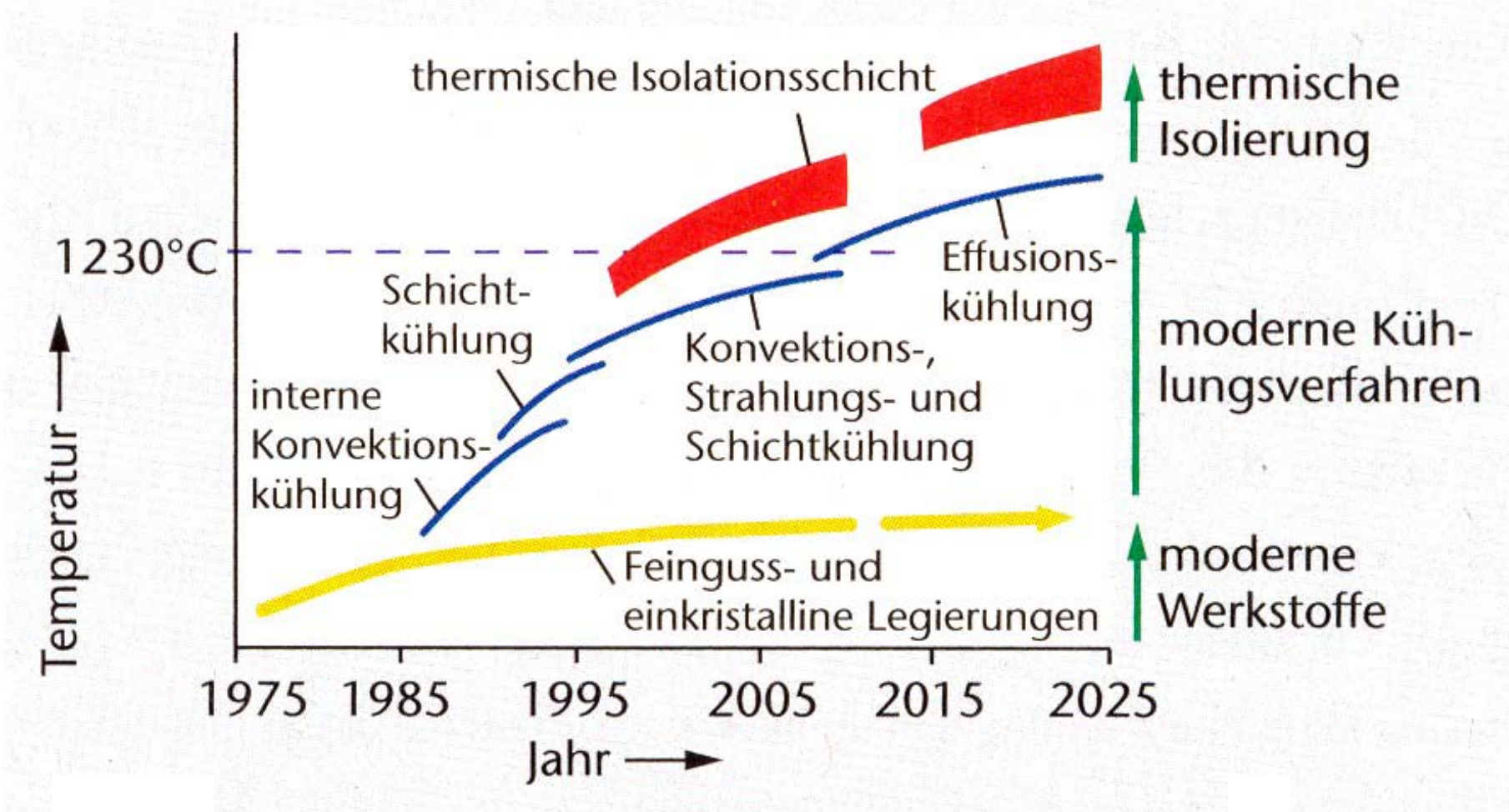


Triebwerk GE9X für Boeing 777X , Schub 450 kN
Druckverhältnis Eintritt => Austritt = 60:1

Quelle: Werkbild General Electric

THERMODYNAMIK

Gasturbinenentwicklung (Turbinentemperatur nach Brennkammer)



Quelle: Siemens Power

THERMODYNAMIK

Linkslaufender Joule-Prozess

- Vergleichsprozess für Gaskältemaschine (Kaltluftmaschine KM) und Gas-Wärmepumpe (WP)
- Wärmezufuhr bei niedriger, Wärmeabfuhr bei hoher Temperatur
- KM und WP haben vergleichbaren technischen Aufbau, unterscheiden sich aber durch den Apparateteil (Wärme-tauscher) im Nutzraum: bei KM der Kühler (Wämezufuhr vom Raum zum Prozess), bei WP der Heizkörper (Wärmeabfuhr aus dem Prozess in den Raum)
- Fluid bleibt im gesamten Prozess gasförmig, keine Kondensation
- Eingesetzt bisher bei Kühlanlagen mit Temperaturen <-100°C ; jetzt auch in umweltfreundlichen Klimaanlagen (z.B. im ICE 3) ohne fluorierte Treibhausgase als Kältemittel (F-Gase, FCKW)

THERMODYNAMIK

Linkslaufender Joule-Prozess

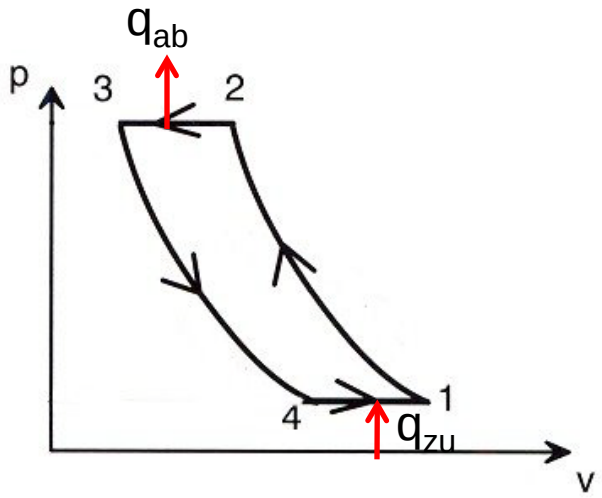
2 Isobaren

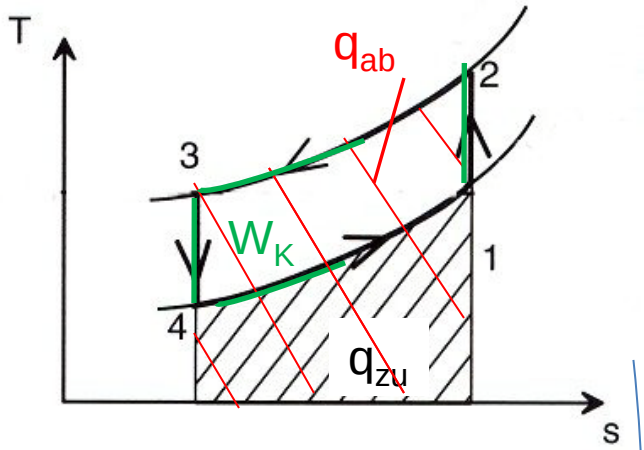
2 Isentropen

Leistungszahlen (Arbeitszahlen):

$\varepsilon_{KM} = q_{zu}/w_K$= Nutzen/Aufwand = $T_1/(T_2-T_1)$
$= 1/((p_2/p_1)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1)$

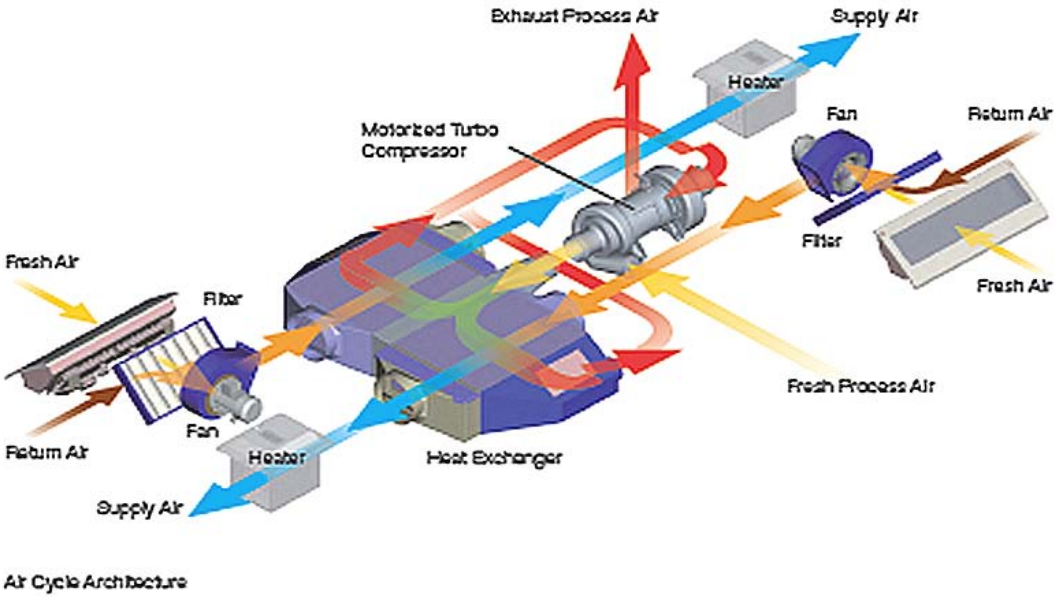
$\varepsilon_{WP} = q_{ab}/w_K$= Nutzen/Aufwand = $T_2/(T_2-T_1)$
$= 1/(1- (p_1/p_2)^{(\kappa-1)/\kappa})$





THERMODYNAMIK

Kaltluft-Klimaanlage
für Bahnfahrzeuge (ICE 3)
Projekt, gefördert vom BMUB.
Kältemittel (Arbeitsfluid): Luft

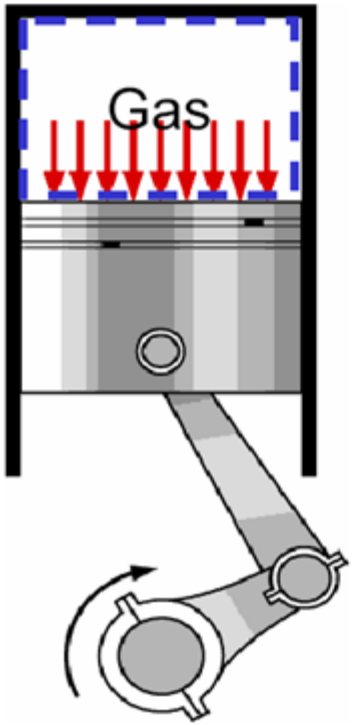


Air Cycle Architecture

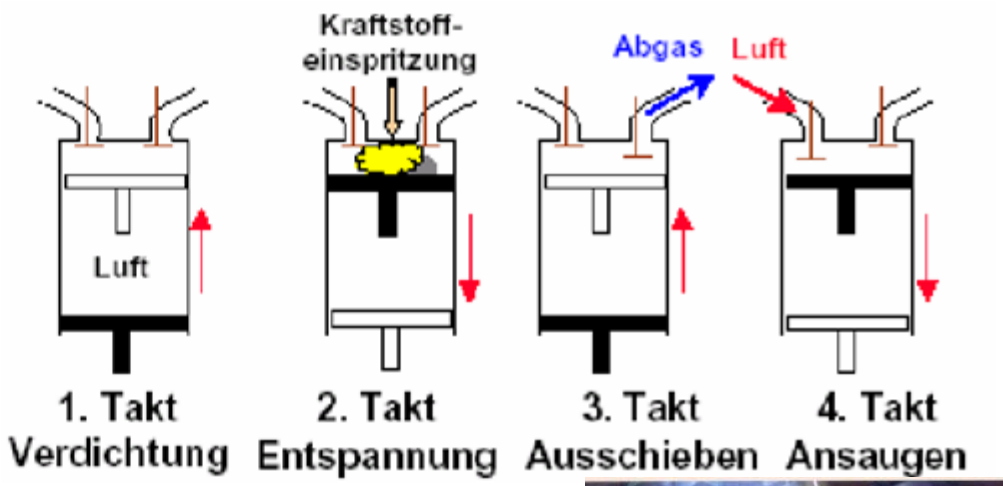
Quelle: Liebherr Transportation, DB, UBA

THERMODYNAMIK

Weitere Kreisprozesse



Beispiel
Verbrennungsmotor



Zustandsänderungen:
Kompression, Wärmezufuhr, Expansion, Wärmeabfuhr

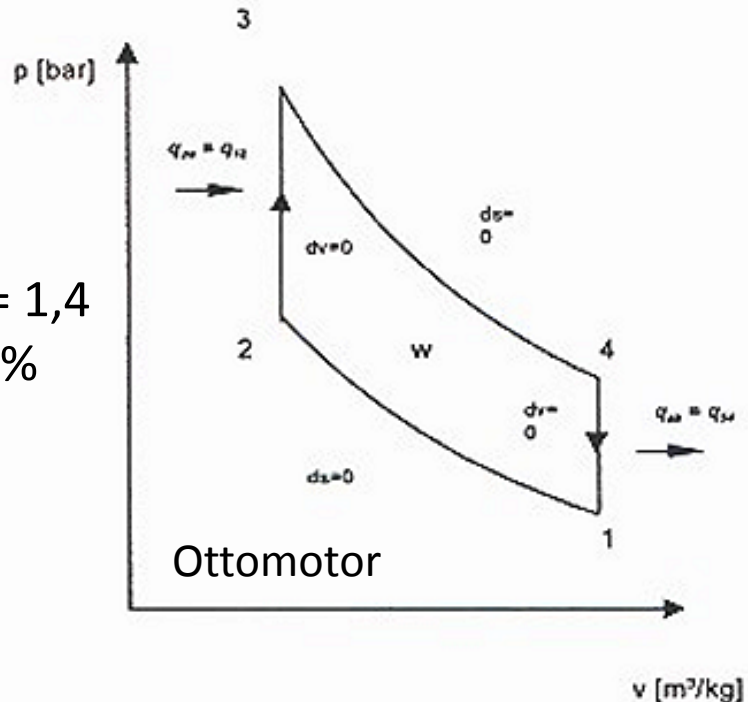
Wie ändern sich dabei Temperatur, Druck und Volumen des Gases?

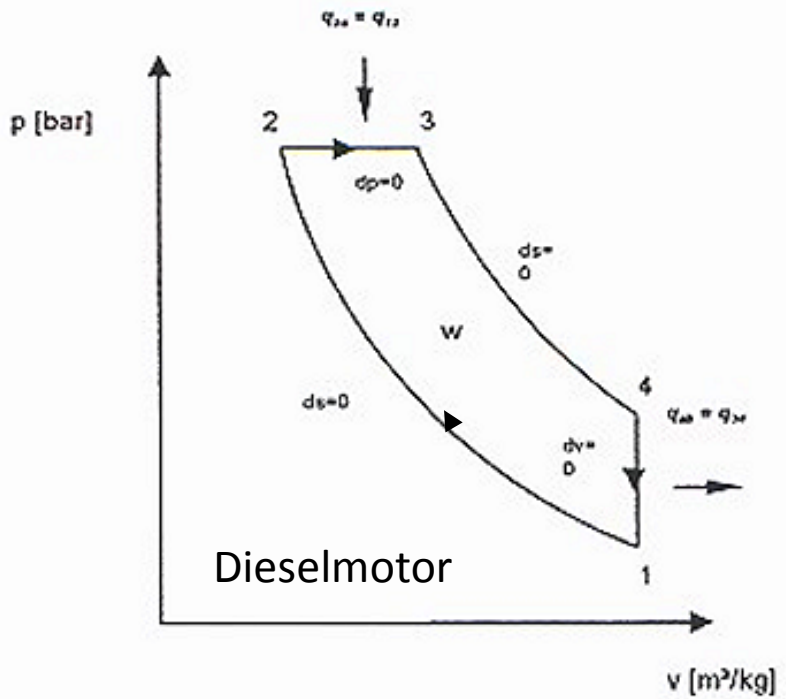
THERMODYNAMIK

Gleichraumprozess

- Vergleichsprozess für Otto-Motor
  2 Isochoren (Wärmezu- und -abfuhr)
  2 Isentropen (Kompression und Expansion)
- Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = V_1/V_2$
- $\eta_{th} = 1 - 1/\varepsilon^{\kappa-1} =$ $=1- T_1/T_2$

Beispiel:
$\varepsilon = 10 \quad \kappa = 1,4$
$\Rightarrow \eta_{th} = 60\%$





THERMODYNAMIK

Gleichdruckprozess

- Vergleichsprozess für Diesel-Motor
  2 Isentropen (Kompression und Expansion)
  1 Isobare (Wärmezufuhr)
  1 Isochore (Wärmeabfuhr)
  Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = V_1/V_2$
  Einspritzverhältnis $\varphi = V_3/V_2$ (Maß für die zugeführte Wärmemenge)
- $\eta_{th} = 1 - (T_4 - T_1)/(\kappa(T_3 - T_2)) = 1 - (\varphi^{\kappa}-1)/(\kappa\varepsilon^{\kappa-1}(\varphi-1))$
- Höhere Verdichtung als beim Otto (Vergaser)-Motor möglich, da nur Luft ohne Brennstoff verdichtet wird; bei gleicher Verdichtung wäre $\eta_{Otto} > \eta_{Diesel}$
- Otto-Motoren mit Direkteinspritzung ähneln dem Dieselprinzip
- Seiliger Prozes
  Höchstdruckbegrenzungsprozess, Kombination aus Gleichdruck- und Gleichraumprozess bei heutigen Dieselmotoren

THERMODYNAMIK

	Ottomotor (Vergasermotor)	Dieselmotor (direkteinspritzend)
Verdichtungsverhältnis	8...12	18...24
Kraftstoffe	Leichtkraftstoffe	Schwerkraftstoffe
Gemischbildung	äußere	innere
Verdichtungsendwerte	10...16 bar 350°...450°C	30...50 bar 550°...700°C
Zündung	Fremdzündung	Selbstzündung
Verbrennung	„schnelle Verbrennung“ 40...70 bar .....2.500°C	„langsame Verbrennung“ 60...100 bar .....2.000°C
Regelung	über Quantität des Brenn-stoff-Luft-Gemisches	über Qualität (Veränderung der Kraftstoffmenge)
Wirkungsgrad	max. 40%	max. 45%

REALE GASE

Formelzeichen	Größe	Einheit
Z	Realgasfaktor	
v'	spez. Volumen siedende Flüssigkeit	m^3/kg
ρ'	spez. Dichte siedende Flüssigkeit	kg/m^3
h'	spez. Enthalpie siedende Flüssigkeit	J/kg
s'	spez. Entropie siedende Flüssigkeit	J/kgK
v''	spez. Volumen gesättigter Dampf	m^3/kg
ρ''	spez. Dichte gesättigter Dampf	kg/m^3
h''	spez. Enthalpie gesättigter Dampf	J/kg
s''	spez. Entropie gesättigter Dampf	J/kgK
x_D	Dampfgehalt von Nassdampf	kg_{Dampf}/kg_{Na}
v_D	spez. Volumen Nassdampf	m^3/kg
ρ_D	spez. Dichte Nassdampf	kg/m^3
h_D	spez. Enthalpie Nassdampf	J/kg
s_D	spez. Entropie Nassdampf	J/kgK
r	Verdampfungsenthalpie r = h''- h'	J/kg
m_D	Masse Nassdampf	kg
V_D	Volumen Nassdampf	m^3
m'	Masse Flüssigkeit	kg
m''	Masse Dampf	kg
ODP	Ozon Depletion Potential	
GWP_x	Global Warming Potential für x Jahre	
TEWI	Total Equivalent Warming Impact	

THERMODYNAMIK

- Für die Beschreibung des Verhaltens realer Gase müssen (anders als bei idealen Gasen) in erster Linie das Eigenvolumen der Moleküle und die von den Molekülen untereinander ausgeübten Kräfte berücksichtigt werden.
- Dies geschieht durch:
  - Einfügen eines Korrekturfaktors (Realgasfaktor) in die ideale Gasgleichung oder
  - Änderung der funktionalen Zusammenhänge in der Gasgleichung (geänderte Zustandsgleichungen)
- Beide Korrekturen erfolgen auf der Grundlage umfassender Messungen des Verhaltens realer Gase

THERMODYNAMIK

Reale Gase

- **Realgasfaktor Z = f(p,T)** Gasgleichung => **$pv = Z \cdot R_i T$**

  ideales Gas: Z =1

  reales Gas: $Z = 1 + B(T)/v + C(T)/v^2 + D(T)/v^3 + \ldots$

  B, C, D,… = Virialkoeffizienten => Tabellen

D2.1. Tabelle 5. Realgasfaktor *Z* von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur[a].

Druck *p* bar	Temperatur *t* in °C									
	0	25	50	75	100	125	150	200	250	300
1	0,000793	0,000729	0,000679	0,000638	0,9848	0,9890	0,9917	0,9949	0,9966	0,9976
5	0,003966	0,003644	0,003392	0,003191	0,003029	0,002897	0,002792	0,9732	0,9825	0,9878
10	0,007930	0,007286	0,006783	0,006381	0,006056	0,005793	0,005582	0,9434	0,9639	0,9753
20	0,01585	0,01457	0,01356	0,01276	0,01211	0,01158	0,01116	0,01059	0,9235	0,9489
30	0,02377	0,02184	0,02033	0,01913	0,01815	0,01736	0,01673	0,01587	0,8775	0,9206
40	0,03167	0,02910	0,02710	0,02549	0,02419	0,02313	0,02229	0,02114	0,02074	0,8902
50	0,03957	0,03636	0,03386	0,03185	0,03022	0,02890	0,02784	0,02640	0,02588	0,8571
60	0,04746	0,04362	0,04061	0,03820	0,03625	0,03466	0,03339	0,03165	0,03101	0,8209

Aus: VDI-Wärmeatlas 11. Auflage (2013)

THERMODYNAMIK

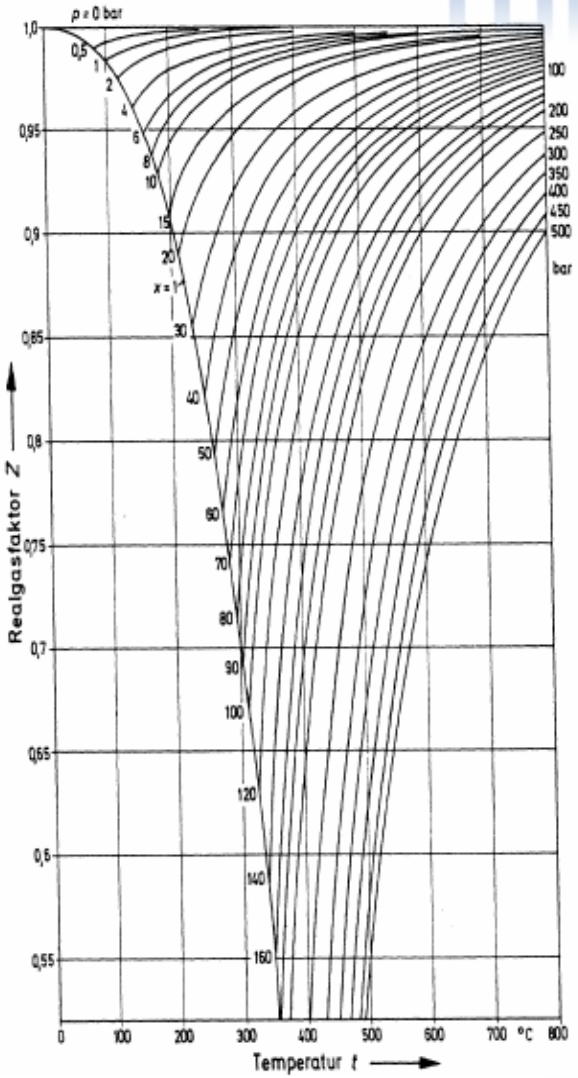
D2.2. Tabelle 5. Realfaktor Z von trockener Luft

p	Temperatur ϑ in °C											
bar	−150	−125	−100	−75	−50	−25	0	25	50	75	100	125
1	0,9889	0,9936	0,9961	0,9976	0,9984	0,9990	0,9994	0,9997	0,9999	1,000	1,000	1,000
5	0,9423	0,9678	0,9806	0,9879	0,9923	0,9952	0,9971	0,9984	0,9994	1,000	1,001	1,001
10	0,8782	0,9343	0,9610	0,9758	0,9848	0,9905	0,9944	0,9970	0,9989	1,000	1,001	1,002
20	0,7146	0,8626	0,9213	0,9521	0,9702	0,9817	0,9893	0,9945	0,9982	1,001	1,003	1,004
30	0,1402	0,7827	0,8808	0,9289	0,9564	0,9736	0,9849	0,9926	0,9979	1,002	1,005	1,007
40	0,1812	0,6923	0,8399	0,9063	0,9434	0,9662	0,9810	0,9911	0,9980	1,003	1,007	1,009
50	0,2212	0,5902	0,7993	0,8847	0,9312	0,9595	0,9777	0,9900	0,9985	1,005	1,009	1,012
60	0,2604	0,4894	0,7605	0,8644	0,9200	0,9535	0,9750	0,9894	0,9994	1,006	1,011	1,015
70	0,2989	0,4360	0,7251	0,8460	0,9100	0,9483	0,9729	0,9893	1,001	1,009	1,014	1,018
80	0,3368	0,4303	0,6953	0,8298	0,9013	0,9441	0,9714	0,9897	1,002	1,011	1,017	1,022
90	0,3742	0,4442	0,6728	0,8162	0,8940	0,9407	0,9706	0,9905	1,004	1,014	1,021	1,025
100	0,4111	0,4657	0,6585	0,8056	0,8883	0,9383	0,9704	0,9918	1,007	1,017	1,024	1,029
150	0,5900	0,6019	0,6858	0,7985	0,8842	0,9414	0,9795	1,005	1,023	1,036	1,045	1,051
200	0,7617	0,7449	0,7811	0,8492	0,9163	0,9678	1,005	1,030	1,049	1,061	1,070	1,077
250	0,9279	0,8857	0,8914	0,9274	0,9722	1,012	1,043	1,065	1,081	1,093	1,101	1,106
300	1,090	1,024	1,005	1,017	1,042	1,068	1,090	1,107	1,120	1,129	1,134	1,138
350	1,248	1,159	1,119	1,110	1,118	1,131	1,144	1,155	1,163	1,168	1,171	1,173
400	1,403	1,291	1,232	1,206	1,198	1,199	1,202	1,206	1,209	1,211	1,211	1,210

Aus: VDI-Wärmeatlas 11. Auflage (2013)

THERMODYNAMIK

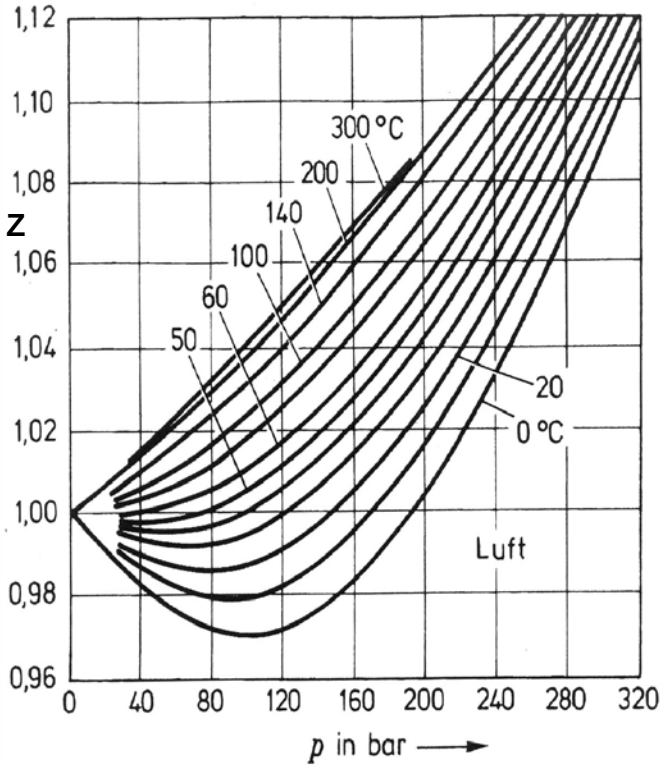
Realgasfaktoren



Realgasfaktor Wasserdampf

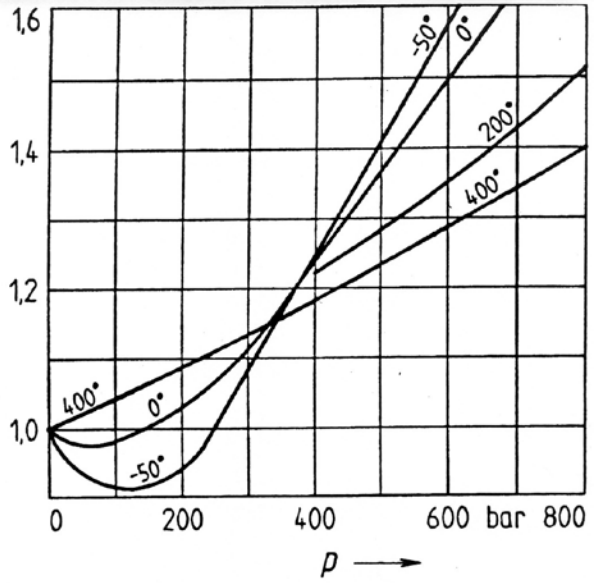
Realgasfaktor Z des überhitzten Wasserdampfes

Quelle:Schmidt,Techn. Thermodynamik



Realgasfaktor Z für trockene Luft

Quelle: Cerbe/Wilhelms



Realgasfaktor Z von Stickstoff

Quelle:Langeheinecke, Thermodynamik

THERMODYNAMIK

- **Zustandsgleichung van der Waals**

$$(p + a/v^2)(v - b) = R_i T$$

Korrektur für

Anziehungskräfte der Moleküle

Molekülvolumen

a, b Stoffwerte => Tabellen

oder

berechnen aus Daten des kritischen Punktes (=> horizontale Isotherme im p,v-Diagramm) p_{krit}, v_{krit}, T_{krit}:

$a = 3v_{krit}^2 p_{krit}$

$b = v_{krit}/3$

$R_i = 8p_{krit}v_{krit}/3T_{krit}$

Anmerkung: a,b sind dimensionsbehaftet!

Kritische Werte einiger Stoffe siehe Folie 125

THERMODYNAMIK

- v.d.Waals-Gleichung aufgelöst: $v^3 - v^2(b + R_iT/p) + va/p - ab/p = 0$

(Gleichung 3.Grades in v)

- graphische Darstellung der Lösung der van der Waals Gl.
- Zweiphasengebiet (vereinfacht)

Isothermen aus

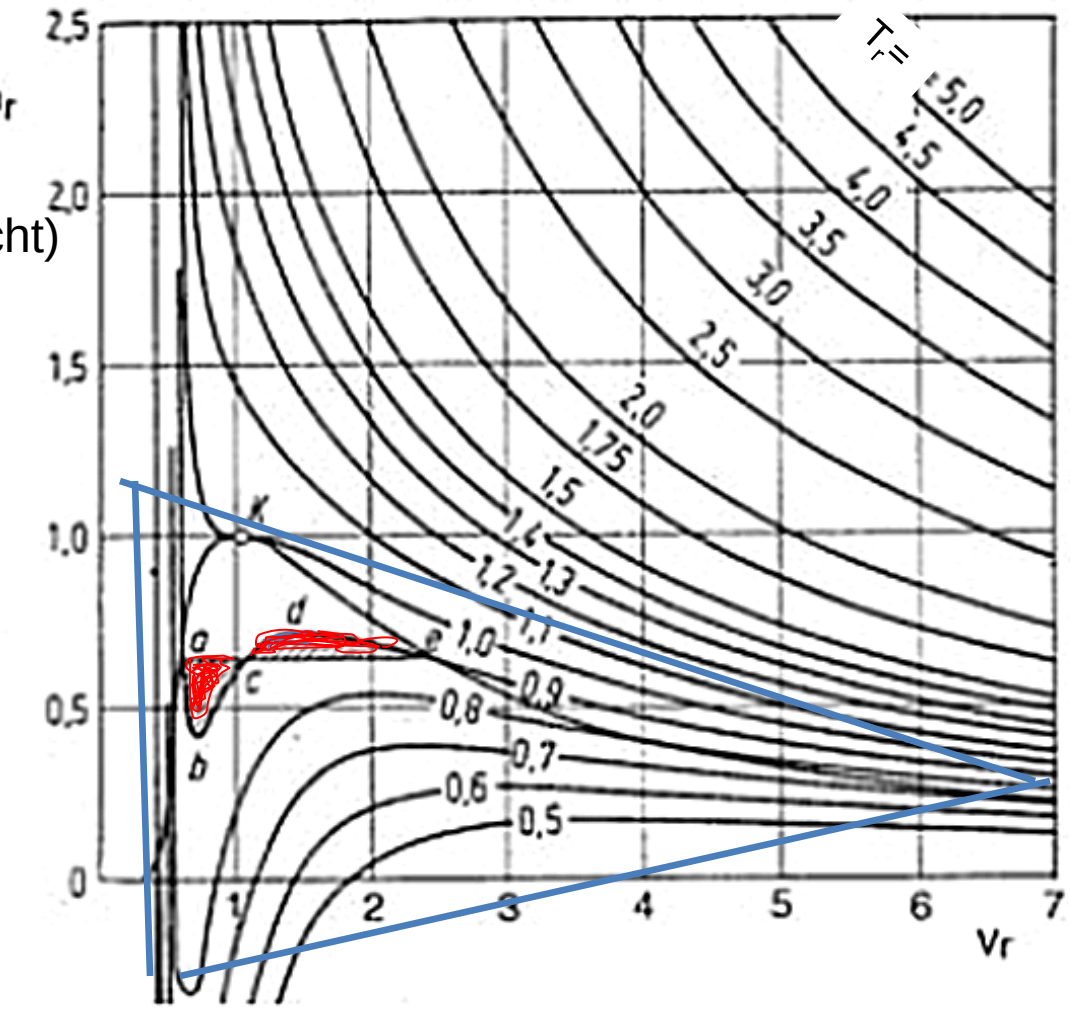
$$p_{r,s}(v_{r,e} - v_{r,a}) = \int_a^e p_r dv_r$$

! Flächengleichheit !

„Zwickelausgleich“

a-b* und d-e ° metastabil
b-c-d instabil

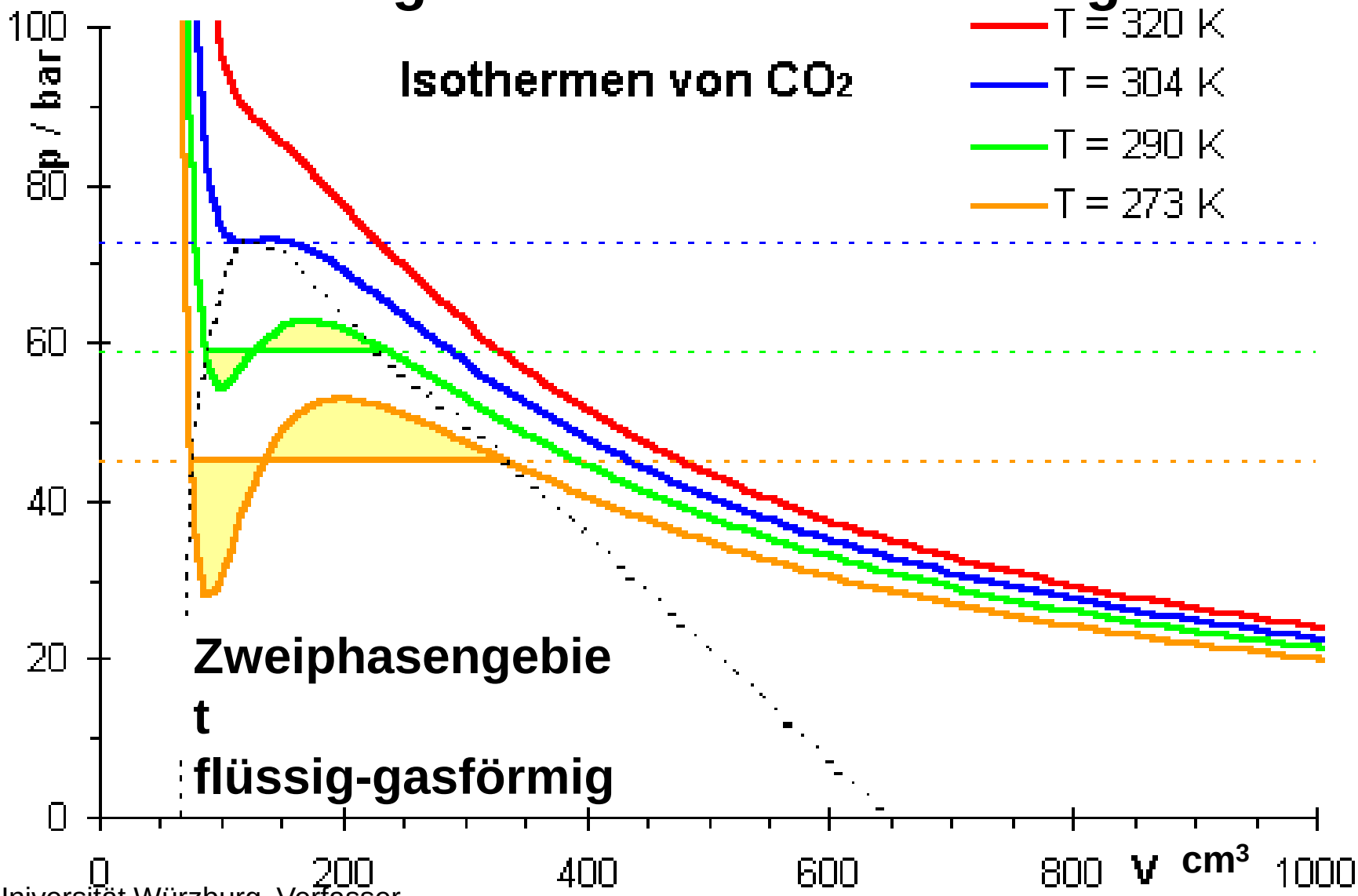
*z.B. unterkühlte Flüssigkeit
° z.B. Siedeverzug



Quelle: Schmidt, Techn. Thermodynamik, Verfasser

THERMODYNAMIK

Lösung der v.d.Waals-Gleichung



Quelle: Universität Würzburg, Verfasser

THERMODYNAMIK

- **Zustandsgleichung van der Waals**

– dimensionsbehaftet

Korrektur für Eigen-volumen der Moleküle

Korrektur für Anziehungskräfte

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_i T$$

– oder dimensionslos durch Normierung mit den kritischen Größen

$$\left(p_r + \frac{a^*}{v_r^2}\right)(v_r - b^*) = \frac{1}{Z_k} T_r$$

$p_r = p/p_{krit}$
$v_r = v/v_{krit}$
$T_r = T/T_{krit}$
Index krit => Werte am krit. Punkt
Z_k = Realgasfaktor am krit. Punkt

$$\text{mit} \begin{cases} a^* = \frac{a}{p_k v_k^2} \\ b^* = \frac{b}{v_k} \\ Z_k = \frac{p_k v_k}{R T_k} \end{cases}$$

THERMODYNAMIK

Verbesserung der Anpassung an die kritischen Größen

- Ausgangspunkt

$$\left(p_r + \frac{a^*}{v_r^2}\right)(v_r - b^*) = \frac{1}{Z_k} T_r$$

- Vorgabe des stoffspezifischen Realgasfaktors am Kritischen Punkt
- Berechnung der Parameter nach Anpassung an den Kritischen Punkt

$$a^* = \frac{27}{64\ Z_k^2}$$

$$b^* = \frac{1}{8\ Z_k} \qquad Z_k = (p_k v_k)/(R_i T_k)$$

$$v_{r,k} = \frac{3}{8\ Z_k} \qquad \rightarrow v_{r,k} \neq 1\ !$$

THERMODYNAMIK

- Die Zustandsgleichung von van der Waals beschreibt das Verhalten realer Gase qualitativ zutreffend und zeigt auch das Zweiphasengebiet (Flüssigkeit-Dampf) prinzipiell richtig.
- Allerdings sind die sich aus der Gleichung ergebenden qualitativen Angaben (Zahlenwerte) meist weit von den real messbaren Größen entfernt.
- Daher wurden eine Vielzahl von Ansätzen gemacht, die Zustandsgleichung zu verbessern, damit sie die realen Stoffeigenschaften besser wiedergibt. Diese Gleichungen werden auch in den verfahrenstechnischen Simulationsprogrammen (Pro/II, ChemCad, Multiphysics,…) benutzt.

THERMODYNAMIK

- **Verbesserte Zustandsgleichungen realer Gase**

  Parameter a, b, α siehe VDI-Wärmeatlas

  - Berthelot

$$\left(p + \frac{a}{T\,v^2}\right)(v - b) = R_i\,T$$

  - Dieterici

$$\left(p + e^{\frac{a}{v\,R_i\,T}}\right)(v - b) = R_i\,T$$

  - Redlich und Kwong

$$\left(p + \frac{a}{v\,(v+b)}\,\frac{1}{\sqrt{T_r}}\right)(v - b) = R_i\,T$$

  - SRK => Redlich, Kwong, Soave (1972)

    $(p + a\alpha(T)/v(v+b))(v - b) = R_iT$

  - PR => Peng-Robinson (1976)

    $(p + a\alpha(T)/(v(v+b)+b(v-b)))(v-b) = R_iT$

THERMODYNAMIK

- **Zustandsgleichungen für Wasserdampf** (real)
  - Clausius
    $(p + \varphi(T)/(v+c)^2)(v - b) = R_i T$ $R_i = 461{,}5$ J/kgK

    $\varphi(T)$, b, c => Tabellen
  - Koch (1960) => VDI-Wasserdampftafeln
    $v = R_i T/p - A/(T/100)^{2,82} - p^2[B/(T/100)^{14} + C/(T/100)^{31,6}]$

    $A = 0{,}9172 m^3/kg$ $B = 1{,}3088.10^{-4}$ $(m^3/kg)(m^2/kp)^2$

    $C = 4{,}379.10^7$ $(m^3/kg)(m^2/kp)^2$ $R_i = 0{,}1102265$ kcal/kgK p in kp/m^2
  - genauere/neuere Gleichungen im Internat. Einheitensystem bei: „Internat. Association for the Properties of Water and Steam“ (IAPWS), z.B. IAPWS IF 97 (Industrial Formulation 1997)*

* Wagner, W.; Kretzschmar, H.-J.: International Steam Tables , Springer Verlag

THERMODYNAMIK

Beispiel: Gegeben ein Gas mit folgenden Daten

$R_i = 461{,}5$ J/kgK

$p_{krit} = 220{,}64$ bar $\qquad T_{krit} = 647{,}1$K

1 kg dieses Gases mit 200°C füllt ein Volumen von 1 m^3

Welcher Druck herrscht?

$(p + (a/v^2))(v - b) = R_i T$ van der Waals

$\Rightarrow p = (R_i T/(v - b)) - a/v^2$

$v_{krit} = 3R_i T_{krit}/8p_{krit} = 0{,}00508\ m^3/kg$

$a = 3v_{krit}^2 p_{krit} = 0{,}01705$ bar m^6/kg^2

$b = v_{krit}/3 = 0{,}00169\ m^3/kg$

$\Rightarrow$ $p = 2{,}1704$ bar

zum Vergleich: ideale Gasgleichung: $p = 2{,}1837$ bar

mit Realgasfaktor Z= 0,98622* $p = 2{,}1536$ bar

* Interpoliert aus VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag

DÄMPFE

Formelzeichen	Größe	Einheit
Z	Realgasfaktor	
v'	spez. Volumen siedende Flüssigkeit	m^3/kg
ρ'	spez. Dichte siedende Flüssigkeit	kg/m^3
h'	spez. Enthalpie siedende Flüssigkeit	J/kg
s'	spez. Entropie siedende Flüssigkeit	J/kgK
v''	spez. Volumen gesättigter Dampf	m^3/kg
ρ''	spez. Dichte gesättigter Dampf	kg/m^3
h''	spez. Enthalpie gesättigter Dampf	J/kg
s''	spez. Entropie gesättigter Dampf	J/kgK
x_D	Dampfgehalt von Nassdampf	kg_{Dampf}/kg_{Na}
v_D	spez. Volumen Nassdampf	m^3/kg
ρ_D	spez. Dichte Nassdampf	kg/m^3
h_D	spez. Enthalpie Nassdampf	J/kg
s_D	spez. Entropie Nassdampf	J/kgK
r	Verdampfungsenthalpie r = h''- h'	J/kg
m_D	Masse Nassdampf	kg
V_D	Volumen Nassdampf	m^3
m'	Masse Flüssigkeit	kg
m''	Masse Dampf	kg
ODP	Ozon Depletion Potential	
GWP_x	Global Warming Potential für x Jahre	
TEWI	Total Equivalent Warming Impact	

THERMODYNAMIK

- Ein reiner **realer Stoff** hat bei unterschiedlichen Drücken und/oder Temperaturen verschiedene Aggregatzustände.

  - Stoffe, die bei 20°C und 1 bar in der Gasphase vorliegen, werden als Gase bezeichnet
  - Stoffe, die bei 20°C und 1 bar flüssig sind, werden nach vollständiger Verdampfung als Dämpfe bezeichnet
- Bei konstantem Druck findet jeder **Phasenübergang** auch bei konstanter Temperatur statt .

  -fest -> flüssig = Schmelzen
  -flüssig -> fest = Erstarren
  -fest -> gasförmig = Sublimieren
  -gasförmig -> fest = Desublimieren
  -flüssig -> gasförmig = Verdampfen
  -gasförmig -> flüssig = Kondensieren
- Der Phasenübergang erfolgt nicht schlagartig. Es gibt jeweils einen Bereich, in dem zwei Phasen gleichzeitig auftreten (fest und flüssig, flüssig und dampf). Erst nach weiterer Energiezu- oder –abfuhr existiert dann jeweils nur noch eine Phase.

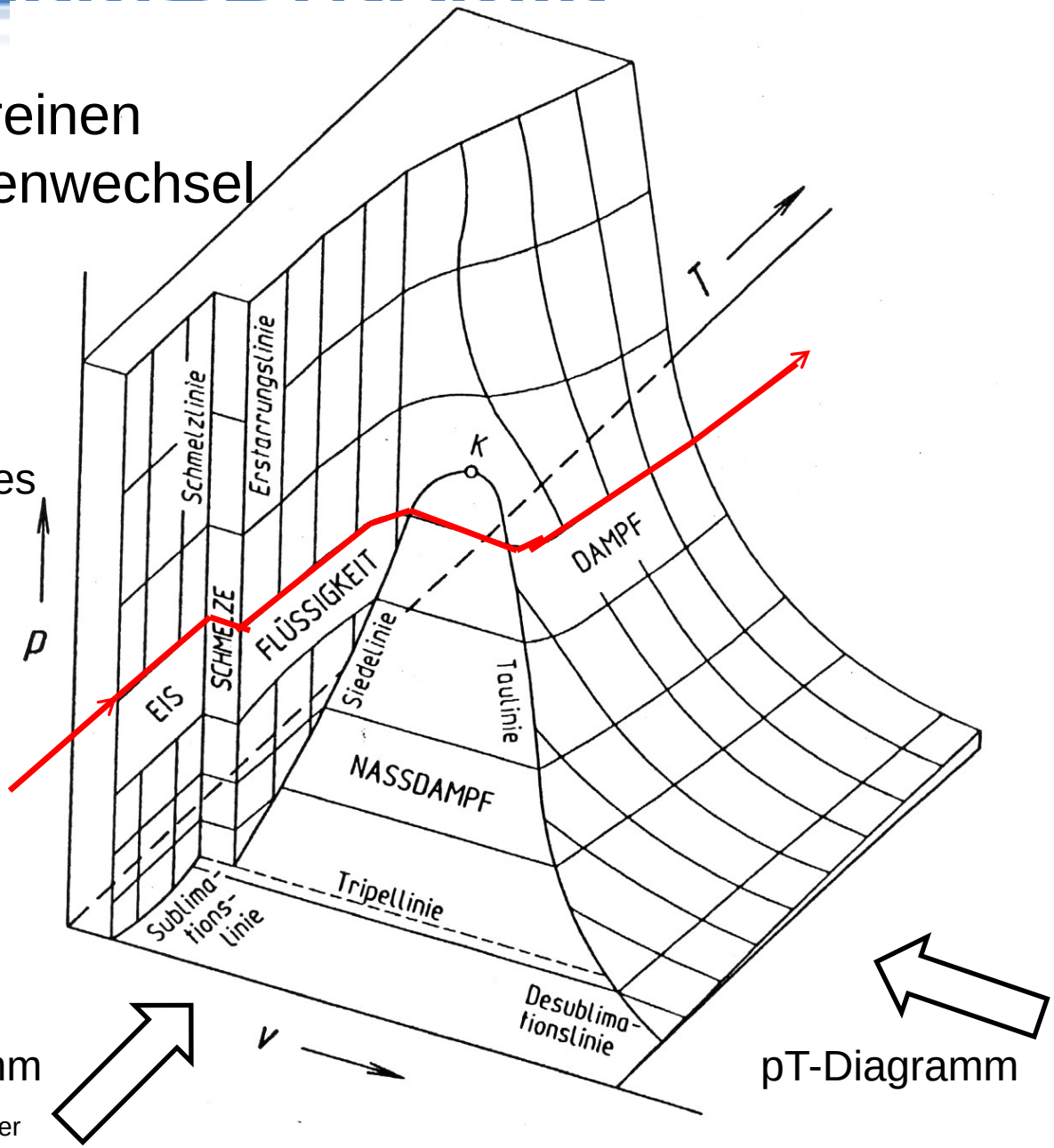
THERMODYNAMIK

- Im **Zweiphasengebiet** (Nassdampfgebiet flüssig-dampfförmig oder Schmelzgebiet fest-flüssig) sind Druck und Temperatur für beide Phasen gleich, die anderen Zustands- und Stoffgrößen (v, ρ, R_i, c_p c_v, κ, λ. …) sind unterschiedlich.
- Für jeden Stoff können die funktionalen Zusammenhänge der drei wichtigen Zustandsgrößen p, v, T in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt werden.
- Für die techn. Handhabung sind aber zweidimensionale Diagramme vorteilhafter, die bei einer festen Blickrichtung aus dem 3-D-Bild entstehen: p,T- und p,v-Diagramme.

THERMODYNAMIK

p,v,T- Diagramm eines reinen realen Stoffes mit Phasenwechsel
(Prinzipdarstellung)

→ Isobare Erwärmung des Stoffes



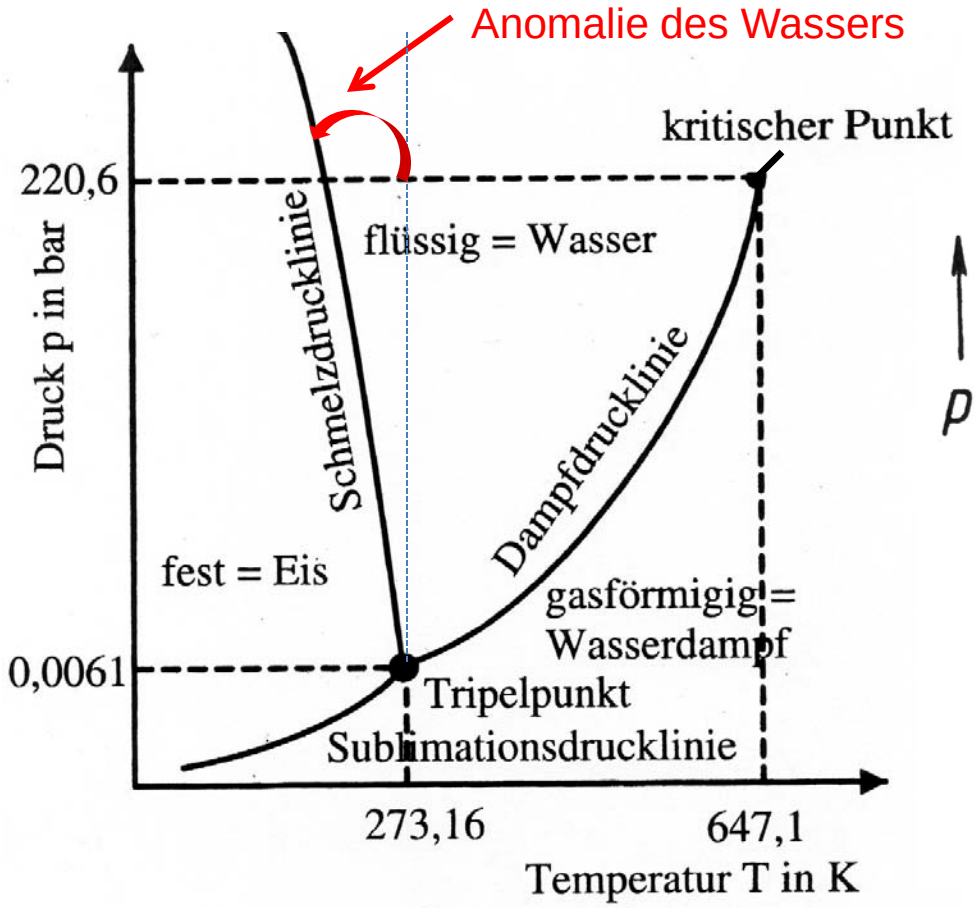
pv-Diagramm

pT-Diagramm

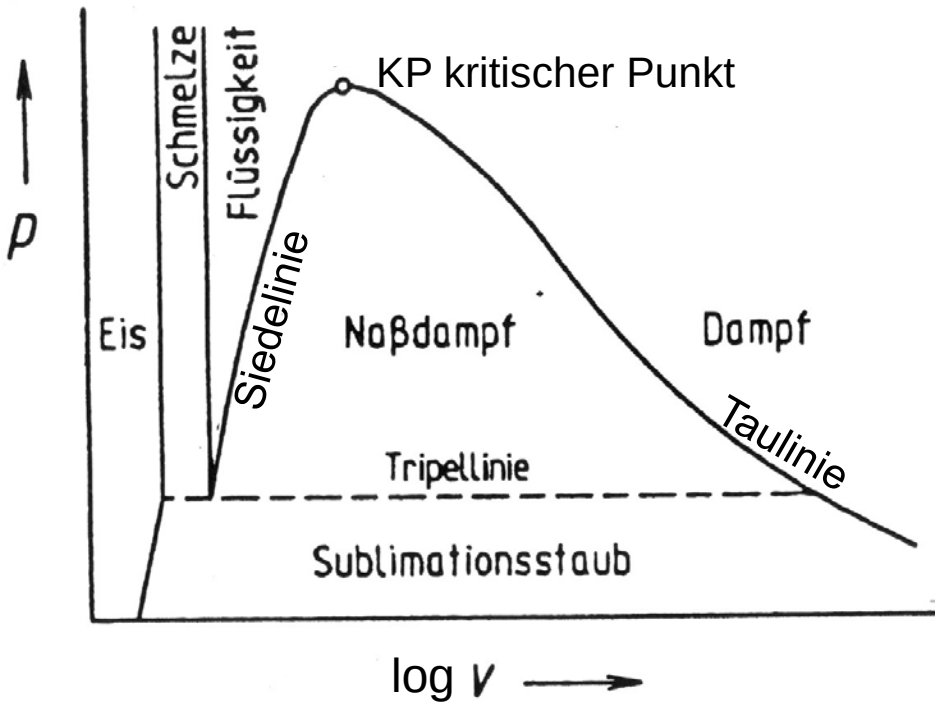
Quelle: Langeheinecke, Thermodynamik, Verfasser

THERMODYNAMIK

p,T-Diagramm und p,v-Diagramm von Wasser



Anmerkung:
die logarithmierte v-Achse führt zu der unsymmetrischen Form des Nassdampfgebietes



Quelle: Windisch, Thermodynamik/Verfasser

Quelle: Langeheinecke, Thermodynamik/Verfasser

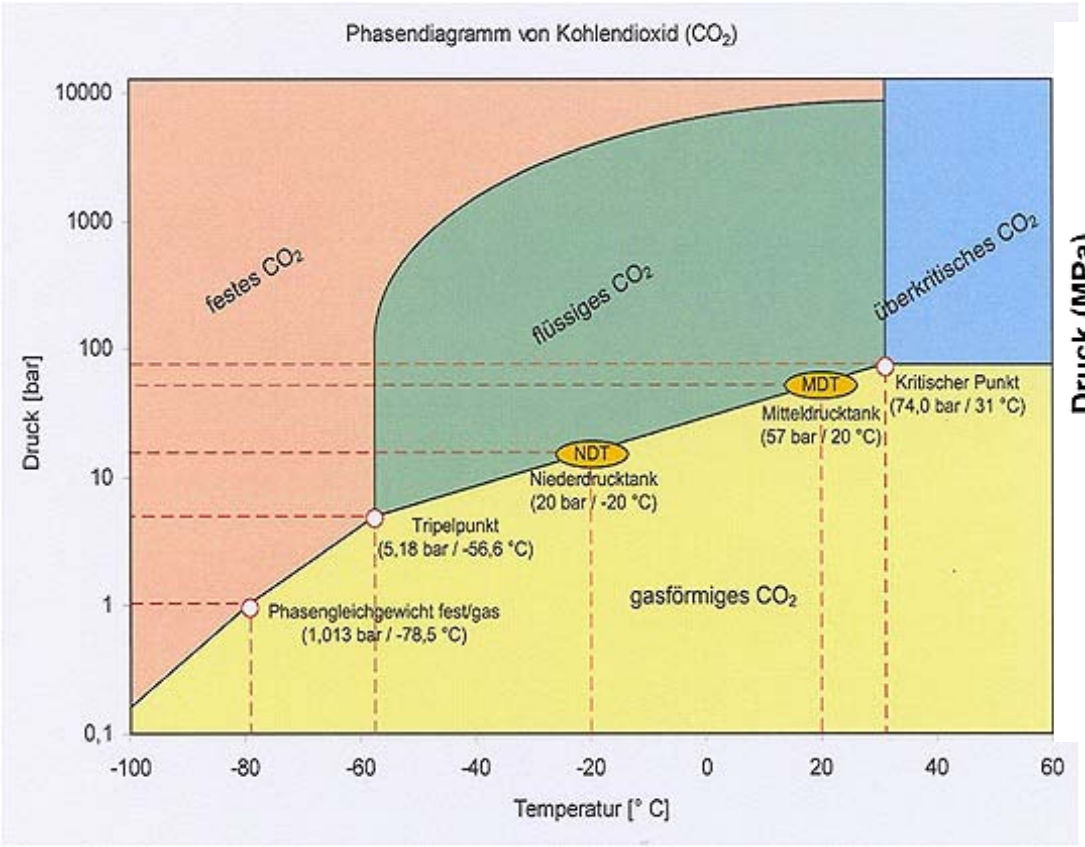
THERMODYNAMIK

Anomalie des Wassers

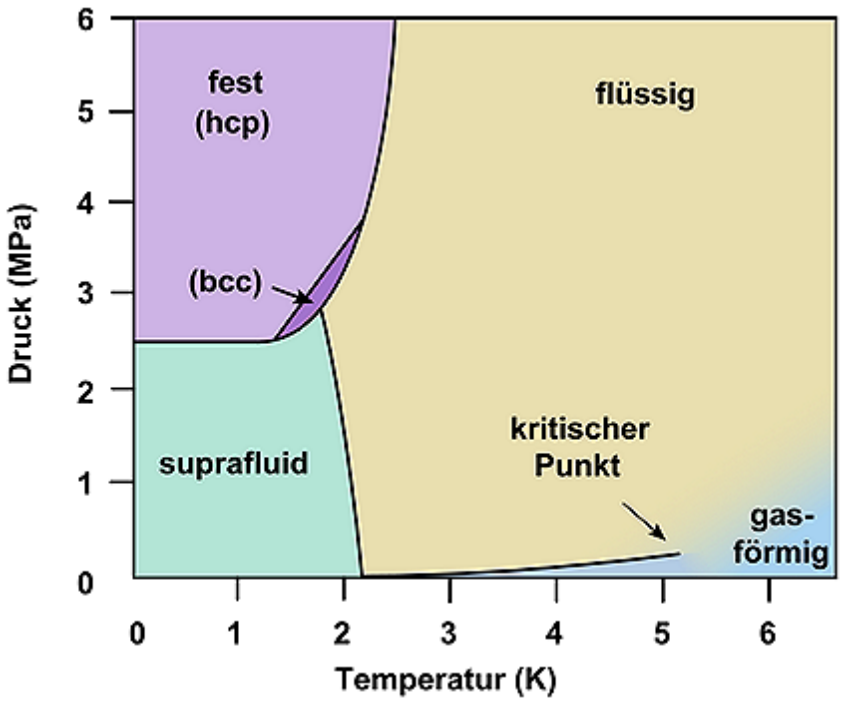
- Nur bei Wasser (als einzigem Stoff) ist die Schmelzdrucklinie nach links (von der Senkrechten) geneigt. Daraus folgt, dass die Schmelztemperatur von Wassereis mit wachsendem Druck abnimmt. Ein Gewässer friert deshalb immer von oben zu, weil der Wasserdruck mit der Tiefe steigt. Auch Schlittschuhlaufen oder Rodeln ist erst dadurch möglich, weil das Eis unter dem hohen Kufendruck schmilzt und somit ein Wasserfilm das Gleiten ermöglicht.
- Bekannt ist auch die Dichteanomalie des Wassers: bei +4°C hat Wasser die größte Dichte und das kleinste Volumen. Sowohl bei Erwärmung als auch bei Abkühlung dehnt sich Wasser aus. Deshalb schwimmt Wassereis auf dem Wasser und Flaschen im Tiefkühlfach platzen. Eine Dichteanomalie gibt es auch bei anderen Stoffen (z.B. bei Antimon, Wismut, Gallium, Lithium,…).

THERMODYNAMIK

p,T-Diagramme von CO_2 und Helium (Phasendiagramme)



Phasendiagramm von Helium



Anmerkung:
Helium wird bei Normaldruck (1 bar) auch bei 0°K nicht fest

Quelle: wikimedia, Repetico

THERMODYNAMIK

- Da im **Zweiphasengebiet** (**Nassdampfgebiet)** Druck und Temperatur für beide Phasen gleich sind, erfordert eine genaue Zustandsangabe eine weitere Größe: Zusammensetzung von Dampf-Flüssigkeit durch den Dampfgehalt x_D
- Stoffwerte der Phasen unterscheiden sich stark: z.B.
  $c_{pwassereis}$ = 2,04 kJ/kg°K $c_{pwasserflüssig}$ = 4,186 kJ/kg°K
  $c_{pwasserdampf}$ = 1,865 kJ/kg°K
- **Verdampfungsenthalpie (-wärme)**
  $r = h'' - h' = T(s'' - s')$
  Mit steigendem Druck (bzw. steigender Temperatur) wird die Verdampfungsenthalpie kleiner, beim krit. Druck (krit. Punkt) wird die Verdampfungsenthalpie (-wärme) $r = 0$.
-

THERMODYNAMIK

- Gemisch aus siedender Flüssigkeit und Dampf = **Nassdampf**
- gerade vollständig verdampfte Flüssigkeit = **Sattdampf**
- weiter erhitzter Dampf = **überhitzter Dampf**
- Zustandsgrößen auf der **Siedelinie (SL)**: v‘, h‘, u‘, s‘,…
  => siedende Flüssigkeit
  Zustandsgrößen auf der **Taulinie (TL)**: v‘‘, h‘‘, u‘‘, s‘‘,…
  => gesättigter Dampf (Sattdampf)
- **Dampfgehalt:** $x_D = m''/m_D = m''/(m'+ m'')$
  m´´= MasseDampf m´= MasseFlüssigkeit m_D = Masse gesamt
  $x_D = 0$ => siedende Flüssigkeit $x_D = 1$ => Sattdampf
- **Zustandsgrößen im Nassdampfgebiet** (beim Dampfgehalt x_D)

  $v_D = v'+x_D(v''- v')$ $V = m_D\, v_D$
  $h_D = h'+x_D(h''- h')$ $H = m_D\, h_D$ Werte für ‘- und ‘‘-Größen aus
  $u_D = u'+x_D(u''-u')$ $U = m_D\, u_D$ Tabellen (Dampftafeln, z.B. Wasser-
  $s_D = s'+x_D(s''- s')$ $S = m_D\, s_D$ dampftafel)

Anmerkung: Index „D“ steht für Naßdampf

Wasserdampftafeln THERMODYNAMIK

Tab. VI: Zustandsgrößen von überhitztem Wasserdampf

p	t	v	h	s	p	t	v	h	s	p	t	v	h	s
bar	°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg K	bar	°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg K	bar	°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg K
0,05	40	28,85	2574,9	8,4390	5,0	160	0,3835	2769,4	6,8631	80	300	0,02426	2786,8	5,7942
	100	34,42	2688,1	8,7698		200	0,4250	2855,1	7,0592		400	0,03431	3141,6	6,3604
	200	43,66	2879,9	9,2248		300	0,5226	3064,8	7,4614		450	0,03814	3274,3	6,5597
	300	52,90	3076,7	9,6021		400	0,6172	3272,1	7,7948		500	0,04170	3396,8	6,7262
	400	62,13	3279,7	9,9283		500	0,7108	3483,8	8,0879		600	0,04839	3639,5	7,0191
	500	71,36	3489,2	10,2184		600	0,8039	3701,5	8,3526		700	0,05177	3870,2	7,2790
0,10	50	14,87	2592,7	8,1757	7,5	170	0,2571	2770,4	6,6941	90	310	0,02143	2783,2	5,7486
	100	17,20	2687,5	8,4486		200	0,2701	2841,4	6,8494		400	0,02993	3121,2	6,2915
	200	21,83	2879,6	8,9045		300	0,3402	3058,5	7,2652		450	0,03348	3259,2	6,4894
	300	26,45	3076,6	9,2820		400	0,4100	3268,3	7,6035		500	0,03674	3386,8	6,6600
	400	31,06	3279,6	9,6083		500	0,4729	3481,0	7,8981		600	0,04280	3631,1	6,9574
	500	35,68	3489,1	9,8984		600	0,5353	3699,5	8,1637		700	0,04853	3873,0	7,2196
0,20	70	7,853	2638,8	7,9656	10,0	180	0,1944	2776,5	6,5835	100	320	0,01926	2783,5	5,7145
	100	8,585	2686,3	8,1201		250	0,2327	2943,0	6,9259		400	0,02641	3099,9	6,2182
	200	10,907	2879,2	8,5839		350	0,2824	3158,5	7,3031		450	0,02974	3243,6	6,4243
	300	13,219	3076,4	8,9618		450	0,3303	3370,8	7,6190		500	0,03276	3374,6	6,5994
	400	15,529	3279,4	9,2882		550	0,3775	3587,1	7,8991		600	0,03832	3622,7	6,9013
	500	17,838	3489,0	9,5784		650	0,4244	3809,3	8,1537		700	0,04355	3866,8	7,1660
0,40	80	4,0424	2644,9	7,6937	15,0	200	0,1324	2794,7	6,4508	125	330	0,01383	2697,2	5,5019
	100	4,2792	2683,8	7,8009		300	0,1697	3038,9	6,9207		400	0,02001	3042,9	6,0481
	200	5,4478	2878,2	8,2625		400	0,2029	3256,6	7,2709		450	0,02299	3203,0	6,2778
	300	6,6065	3075,9	8,6413		500	0,2350	3472,8	7,5703		500	0,02559	3343,3	6,4654
	400	7,7625	3279,1	8,9680		600	0,2667	3693,3	7,8385		600	0,03026	3601,4	6,7796
	500	8,9176	3488,8	9,2583		700	0,2980	3919,6	8,0838		700	0,03457	3851,1	7,0504
0,60	90	2,784	2661,6	7,5549	20,0	220	0,1021	2819,9	6,3529	150	350	0,01146	2694,8	5,4457
	200	3,628	2877,3	8,0735		300	0,1256	3025,0	6,7696		400	0,01566	2979,1	5,8876
	300	4,402	3075,4	8,4536		400	0,1511	3248,7	7,1296		450	0,01845	3150,7	6,1469
	400	5,174	3278,8	8,7866		500	0,1758	3467,3	7,4323		500	0,02080	3310,6	6,3457
	500	5,944	3488,6	9,0710		600	0,1996	3689,2	7,7022		600	0,02488	3579,8	6,6764
	600	6,714	3705,1	9,3373		700	0,2232	3916,5	7,9485		700	0,02850	3835,4	6,9536
0,80	100	2,126	2678,8	7,4709	25,0	240	0,08163	2820,1	6,2900	175	360	0,005864	2614,8	5,2791
	200	2,718	2876,3	7,9395		300	0,09893	3010,4	6,6470		400	0,01246	2906,3	5,7274
	300	3,300	3075,0	8,3202		400	0,12004	3240,7	7,0178		450	0,01518	3113,6	6,0251
	400	3,879	3278,5	8,6475		500	0,13987	3461,2	7,3240		500	0,01736	3276,5	6,2432
	500	4,457	3488,4	8,9380		600	0,15921	3685,1	7,5966		600	0,02104	3557,8	6,5858
	600	5,035	3705,0	9,2014		700	0,17826	3913,4	7,8431		700	0,02431	3819,7	6,8698
1,0	100	1,696	2676,2	7,3618	30,0	240	0,06816	2822,9	6,2241	200	370	0,006908	2527,6	5,1117
	200	2,172	2875,4	7,8349		300	0,08116	2995,1	6,5422		400	0,009947	2820,5	5,5585
	300	2,639	3074,5	8,2166		400	0,09931	3232,5	6,9245		450	0,01271	3064,3	5,9089
	400	3,102	3278,2	8,5442		500	0,11608	3456,2	7,2345		500	0,01477	3241,1	6,1456
	500	3,565	3488,1	8,8348		600	0,13234	3681,0	7,5079		600	0,01816	3535,5	6,5043
	600	4,028	3704,9	9,0982		700	0,14832	3910,3	7,7564		700	0,02111	3803,8	6,7953
1,5	120	1,188	2711,2	7,2693	40,0	260	0,05172	2835,6	6,1353	220	380	0,006111	2504,4	5,0559
	200	1,444	2872,9	7,6439		300	0,05883	2962,0	6,3642		400	0,008251	2738,8	5,4102
	300	1,757	3076,3	8,0260		400	0,07338	3215,7	6,7733		450	0,01111	3022,3	5,8179
	400	2,067	3277,5	8,3562		500	0,08634	3445,0	7,0909		500	0,01312	3211,7	6,0716
	500	2,376	3487,6	8,6472		600	0,09876	3672,8	7,3680		600	0,01633	3517,4	6,4441
	600	2,684	3704,4	8,9108		700	0,11090	3904,1	7,6167		700	0,01907	3791,1	6,7410
2,0	130	0,9100	2726,9	7,1785	50,0	270	0,04093	2818,9	6,0192	240	350	0,0016111	1626,8	3,6909
	200	1,0804	2870,5	7,5072		300	0,04530	2925,5	6,2105		400	0,006739	2641,2	5,2430
	300	1,3162	3072,1	7,8937		400	0,05779	3198,3	6,6509		450	0,009768	2977,7	5,7275
	400	1,5492	3276,7	8,2226		500	0,06849	3433,7	6,9770		500	0,01176	3181,4	6,0003
	500	1,7812	3487,0	8,5139		600	0,07902	3664,5	7,2578		550	0,01336	3348,7	6,2101
	600	2,0129	3704,0	8,7776		700	0,08845	3897,9	7,5108		600	0,01480	3499,1	6,3876
3,0	140	0,6167	2738,8	7,0254	60,0	280	0,03317	2804,9	5,9270	270	400	0,004539	2427,5	4,9003
	200	0,7164	2865,5	7,3119		350	0,04222	3045,8	6,3386		450	0,009098	2905,3	5,5904
	300	0,8793	3069,7	7,7034		450	0,05210	3303,5	6,7230		500	0,01004	3134,2	5,8972
	400	1,0314	3275,2	8,0338		550	0,06094	3539,3	7,0285		550	0,01159	3313,5	6,1220
	500	1,1865	3486,0	8,3257		650	0,06908	3773,5	7,2971		600	0,01293	3471,3	6,3082
	600	1,4905	3703,4	8,6386		750	0,07755	4010,7	7,5409		650	0,01416	3618,1	6,4717
4,0	150	0,4707	2752,0	6,9265	70,0	290	0,02802	2794,1	5,8530	300	400	0,002831	2161,8	4,4896
	200	0,5343	2860,4	7,1702		350	0,03523	3018,7	6,2333		450	0,006735	2825,6	5,4496
	300	0,6549	3067,2	7,5675		450	0,04413	3289,1	6,6358		500	0,008681	3085,0	5,7872
	400	0,7725	3273,6	7,8994		550	0,05189	3529,6	6,9455		550	0,010107	3277,4	6,0386
	500	0,8892	3484,9	8,1919		650	0,05922	3766,4	7,2202		600	0,01144	3443,0	6,2340
	600	1,0054	3702,3	8,4563		750	0,06631	4005,3	7,4657		650	0,01258	3595,0	6,4033

Tab. V: Zustandsgrößen von Wasser und Dampf im Sättigungszustand

p	t	v'	v''	ρ	h'	h''	r	s'	s''
bar	°C	m³/kg	m³/kg	kg/m³	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg K	kJ/kg K
0,010	6,9828	0,0010001	129,20	0,007739	29,34	2514,4	2485,0	0,1060	8,9767
0,020	17,513	0,0010012	67,01	0,01492	73,46	2539,6	2466,2	0,2607	8,7346
0,030	24,100	0,0010027	45,67	0,02190	101,00	2545,6	2444,6	0,3544	8,5795
0,040	28,983	0,0010040	34,80	0,02873	121,41	2554,5	2433,1	0,4225	8,4755
0,050	32,898	0,0010052	28,19	0,03547	137,77	2561,6	2423,8	0,4763	8,3960
0,060	36,183	0,0010064	23,74	0,04212	151,50	2567,5	2416,0	0,5209	8,3312
0,070	39,025	0,0010074	20,53	0,04871	163,38	2572,6	2409,2	0,5591	8,2767
0,080	41,534	0,0010084	18,10	0,05523	173,86	2577,1	2403,2	0,5925	8,2296
0,090	43,787	0,0010094	16,20	0,06171	183,28	2581,1	2397,9	0,6224	8,1881
0,10	45,830	0,0010102	14,67	0,06814	191,83	2584,8	2392,9	0,6493	8,1511
0,12	49,446	0,0010119	12,36	0,08089	206,94	2591,2	2384,3	0,6963	8,0872
0,14	52,574	0,0010133	10,69	0,09351	220,02	2596,7	2376,7	0,7367	8,0334
0,16	55,341	0,0010147	9,433	0,1060	231,59	2601,6	2370,0	0,7721	7,9869
0,18	57,826	0,0010160	8,445	0,1184	241,99	2605,9	2363,9	0,8036	7,9460
0,20	60,086	0,0010172	7,650	0,1307	251,45	2609,9	2358,4	0,8321	7,9094
0,22	62,162	0,0010183	6,995	0,1430	260,14	2613,5	2353,3	0,8581	7,8764
0,24	64,082	0,0010194	6,447	0,1551	268,18	2616,8	2348,6	0,8820	7,8464
0,26	65,871	0,0010204	5,980	0,1672	275,67	2619,9	2344,2	0,9041	7,8188
0,28	67,547	0,0010214	5,579	0,1793	282,69	2622,7	2340,0	0,9248	7,7933
0,30	69,124	0,0010223	5,229	0,1912	289,30	2625,4	2336,1	0,9441	7,7695
0,40	75,886	0,0010265	3,993	0,2504	317,65	2636,9	2319,2	1,0261	7,6709
0,50	81,345	0,0010301	3,240	0,3086	340,56	2646,0	2305,4	1,0912	7,5947
0,60	85,954	0,0010333	2,732	0,3661	359,93	2653,6	2293,6	1,1454	7,5327
0,70	89,959	0,0010361	2,365	0,4229	376,77	2660,1	2283,3	1,1921	7,4804
0,80	93,512	0,0010387	2,087	0,4792	391,72	2665,8	2274,0	1,2330	7,4352
0,90	96,713	0,0010412	1,869	0,5350	405,21	2670,9	2265,6	1,2696	7,3954
1,0	99,632	0,0010434	1,694	0,5904	417,51	2675,4	2257,9	1,3027	7,3598
2,0	120,23	0,0010608	0,8854	1,129	504,74	2706,3	2201,6	1,5301	7,1268
3,0	133,54	0,0010735	0,6056	1,651	561,43	2724,7	2163,2	1,6716	6,9909
4,0	143,62	0,0010839	0,4622	2,163	604,67	2737,6	2133,0	1,7764	6,8943
5,0	151,84	0,0010920	0,3777	2,669	640,12	2747,5	2107,4	1,8604	6,8192
6,0	158,84	0,0011009	0,3155	3,170	670,42	2755,5	2085,0	1,9308	6,7575
7,0	164,96	0,0011082	0,2727	3,667	697,06	2762,0	2064,9	1,9918	6,7057
8,0	170,41	0,0011150	0,2403	4,162	720,94	2767,5	2046,5	2,0457	6,6596
9,0	175,36	0,0011213	0,2148	4,655	742,64	2772,1	2029,5	2,0941	6,6192
10,0	179,88	0,0011274	0,1943	5,145	762,61	2776,2	2013,6	2,1382	6,5828
15,0	198,29	0,0011539	0,1317	7,599	844,67	2789,9	1945,2	2,3145	6,4406
20,0	212,37	0,0011766	0,09954	10,05	908,59	2797,2	1888,6	2,4469	6,3357
25,0	223,94	0,0011972	0,07991	12,51	961,96	2800,9	1839,0	2,5543	6,2536
30,0	233,84	0,0012163	0,06663	15,01	1008,4	2802,3	1793,9	2,6455	6,1837
35	242,54	0,0012345	0,05708	17,54	1049,8	2802,0	1752,2	2,7253	6,1228
40	250,33	0,0012521	0,04975	20,10	1087,4	2800,3	1712,9	2,7965	6,0685
45	257,41	0,0012691	0,04404	22,71	1122,1	2797,7	1675,6	2,8612	6,0191
50	263,91	0,0012858	0,03943	25,36	1154,5	2794,2	1639,7	2,9206	5,9735
55	269,93	0,0013023	0,03563	28,07	1184,9	2789,9	1605,0	2,9757	5,9309
60	275,55	0,0013187	0,03244	30,83	1213,7	2785,0	1571,3	3,0273	5,8908
65	280,82	0,0013350	0,02972	33,65	1241,1	2779,5	1538,4	3,0759	5,8527
70	285,79	0,0013513	0,02737	36,53	1267,4	2773,5	1506,0	3,1219	5,8162
75	290,50	0,0013677	0,02533	39,48	1292,7	2766,9	1474,2	3,1657	5,7811
80	294,91	0,0013842	0,02353	42,51	1317,1	2759,9	1442,8	3,2076	5,7471
85	299,03	0,0014009	0,02193	45,61	1340,7	2752,5	1411,7	3,2479	5,7141
90	303,91	0,0014179	0,02050	48,78	1363,7	2744,6	1380,9	3,2867	5,6820
95	307,21	0,0014351	0,01921	52,06	1386,1	2736,4	1350,2	3,3242	5,6506
100	310,96	0,0014525	0,01804	55,43	1408,0	2727,7	1319,7	3,3606	5,6198
110	318,05	0,0014887	0,01601	62,48	1450,6	2709,3	1258,7	3,4304	5,5595
120	324,65	0,0015268	0,01428	70,01	1491,3	2689,2	1197,4	3,4972	5,5002
130	330,83	0,0015672	0,01280	78,14	1532,0	2667,0	1135,0	3,5616	5,4408
140	336,64	0,0016106	0,01150	86,99	1571,6	2642,4	1070,7	3,6242	5,3803
150	342,13	0,0016579	0,01034	96,71	1611,9	2615,0	1004,0	3,6859	5,3178
160	347,33	0,0017103	0,009308	107,4	1650,5	2584,9	934,3	3,7471	5,2531
170	352,26	0,0017696	0,008371	119,5	1691,7	2551,6	859,9	3,8107	5,1855
180	356,95	0,0018399	0,007498	133,4	1734,8	2513,9	779,1	3,8765	5,1128
190	361,43	0,0019260	0,006678	149,8	1778,7	2470,6	692,0	3,9459	5,0332
200	365,70	0,0020370	0,005877	170,2	1826,5	2418,4	591,9	4,0249	4,9412
210	369,78	0,0022015	0,005023	199,1	1886,3	2347,6	461,3	4,1048	4,8223
220	373,69	0,0026714	0,003728	268,3	2011,1	2195,6	184,5	4,2947	4,5799
221,20	374,15	0,00317		315,5	2107,4		0,0	4,4429	

Quelle: Cerbe/Wilhelms

THERMODYNAMIK

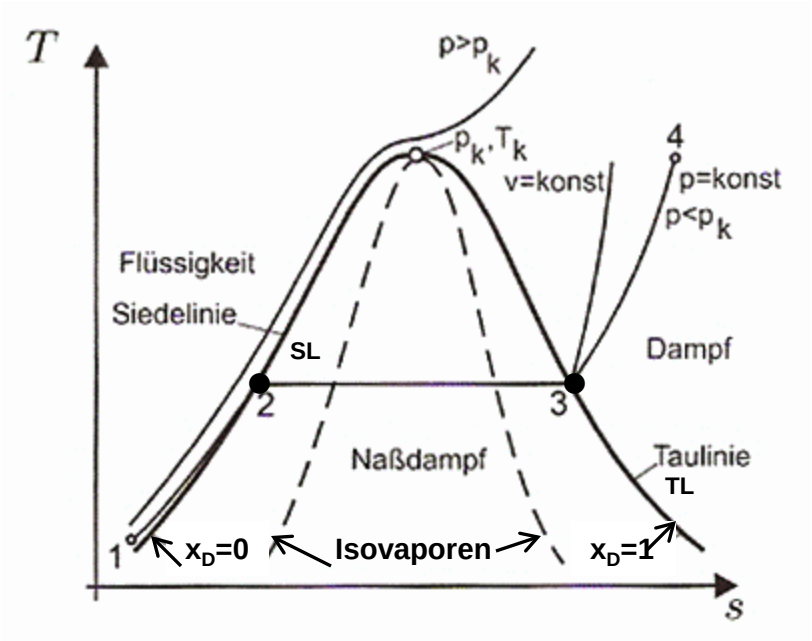
- **Hebelgesetz der Phasenmengen**

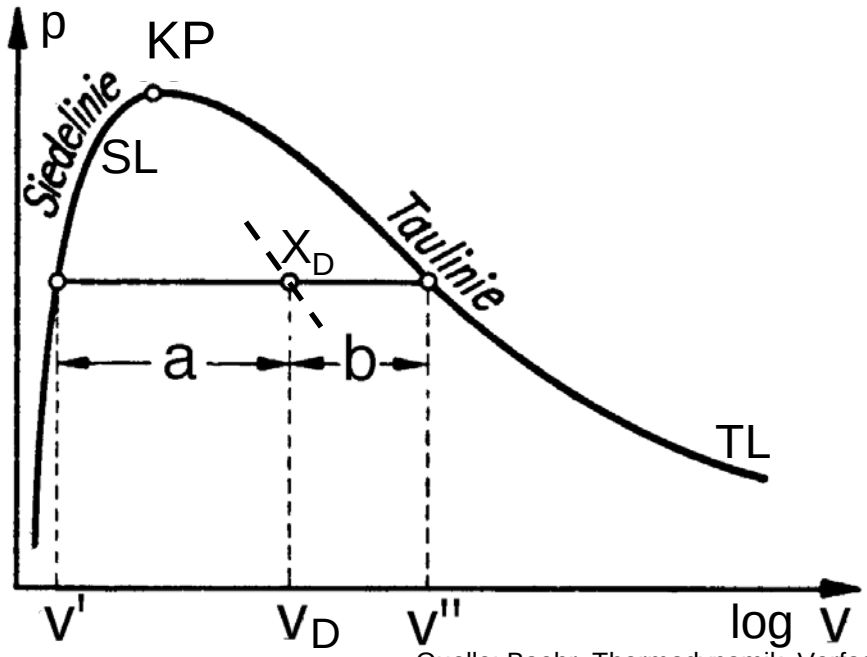
  $(v_D - v') / (v'' - v_D) = x_D / (1-x_D) = m'' / m' = a/b$

  (Zustand des Nassdampfes x_D teilt die Isobare bzw. Isotherme zwischen SL und TL im Verhältnis der Massen von Dampf und Flüssigkeit)

  So lassen sich die Isovaporen (Linien x_D = const) zeichnen

$h_3 - h_2 = h'' - h' = r$ = Verdampfungswärme





Quelle: Baehr, Thermodynamik, Verfasser

THERMODYNAMIK

- **kritischer Punkt**: Ende der Verdampfungslinie im p,T-Diagramm. Hier treffen sich Siede- und Taulinie. Ein Ende der Schmelzlinie wurde bisher nicht gefunden (kein 2. krit. Punkt).
- Der Übergang Flüssigkeit – Dampf erfolgt oberhalb des kritischen Punkts stetig durch Verdünnung/Verdichtung, ohne dass sich Flüssigkeit und Dampf sichtbar trennen (keine Phasengrenze). Überkritische Stoffe haben die Dichte einer Flüssigkeit und die Viskosität eines Gases, sie weisen daher oft andere Eigenschaften auf, als der unterkritische Grundstoff. So ist überkrit. CO_2 ein gutes Lösemittel und dient u.a. zur Reinigung verseuchter Böden.

Zustand	Dichte [g cm^{-3}]	D_{12} 10^9 [$m^2 s^{-1}$]	Viskosität [µPa s]
gasförmig	0,001	1000	10
flüssig	1	1	1000
überkritisch	0,2-0,9	10-100	10-50

Daten von CO_2
Quelle: Uni Karlsruhe

(Video siehe https://new.siemens.com/global/de/unternehmen/stories/energie/strom-aus-abwaerme-mit-superkritischem-co2.html)

THERMODYNAMIK

Kritische Zustandsgrößen einiger Stoffe

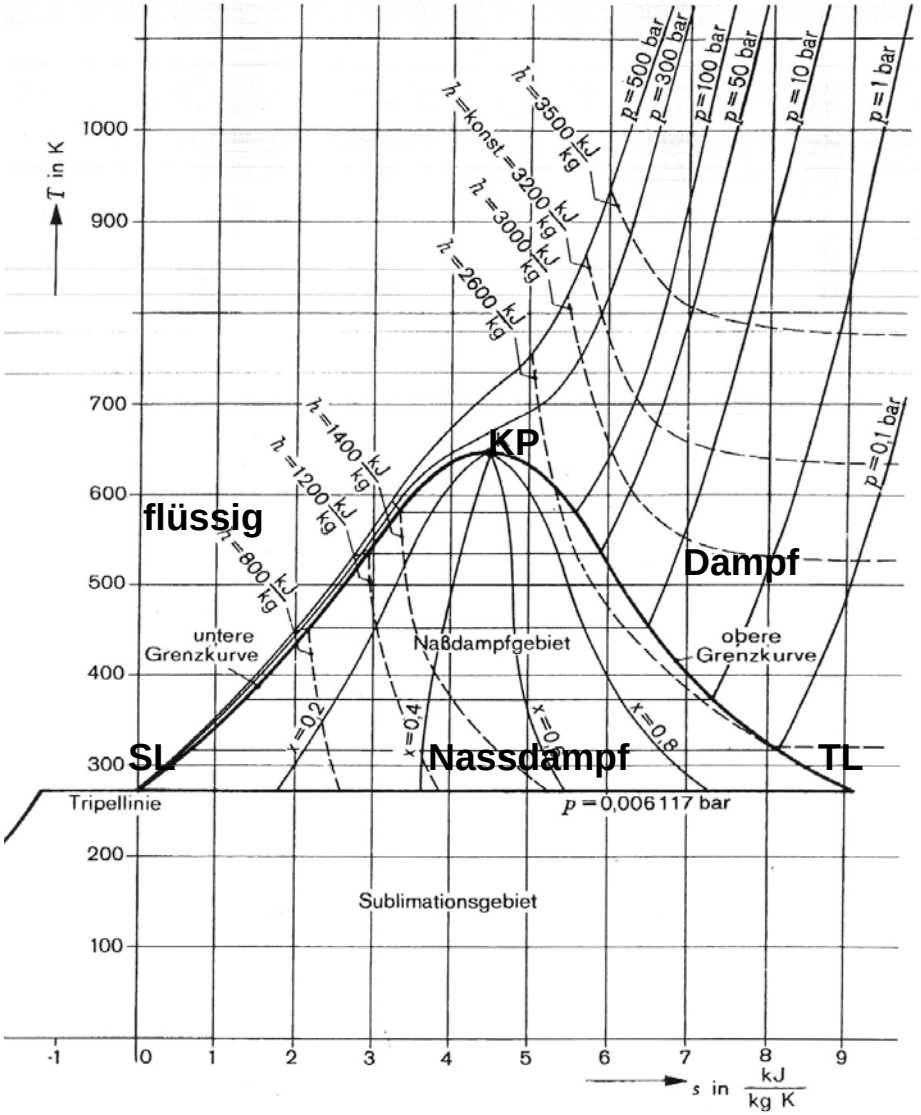
Stoff	Formel	kritischer Druck p_k MPa	kritische Temperatur ϑ_K °C	kritisches spezifisches Volumen v_k m^3/kg
Quecksilber	Hg	105,6	1460	0,0002
Wasser	H_2O	22,115	374,12	0,00315
Ammoniak	NH_3	11,28	132,3	0,00424
Kohlendioxid	CO_2	7,39	31,04	0,00214
Methan	CH_4	4,64	-82,1	0,00618
Sauerstoff	O_2	5,04	-118,8	0,00233
Kohlenmonoxid	CO	3,50	-140,2	0,00332
Luft		3,85	-140,7	0,0032
Stickstoff	N_2	3,39	-147,0	0,00322
Wasserstoff	H_2	1,297	-239,9	0,0323
Helium	He	0,229	-267,9	0,0145

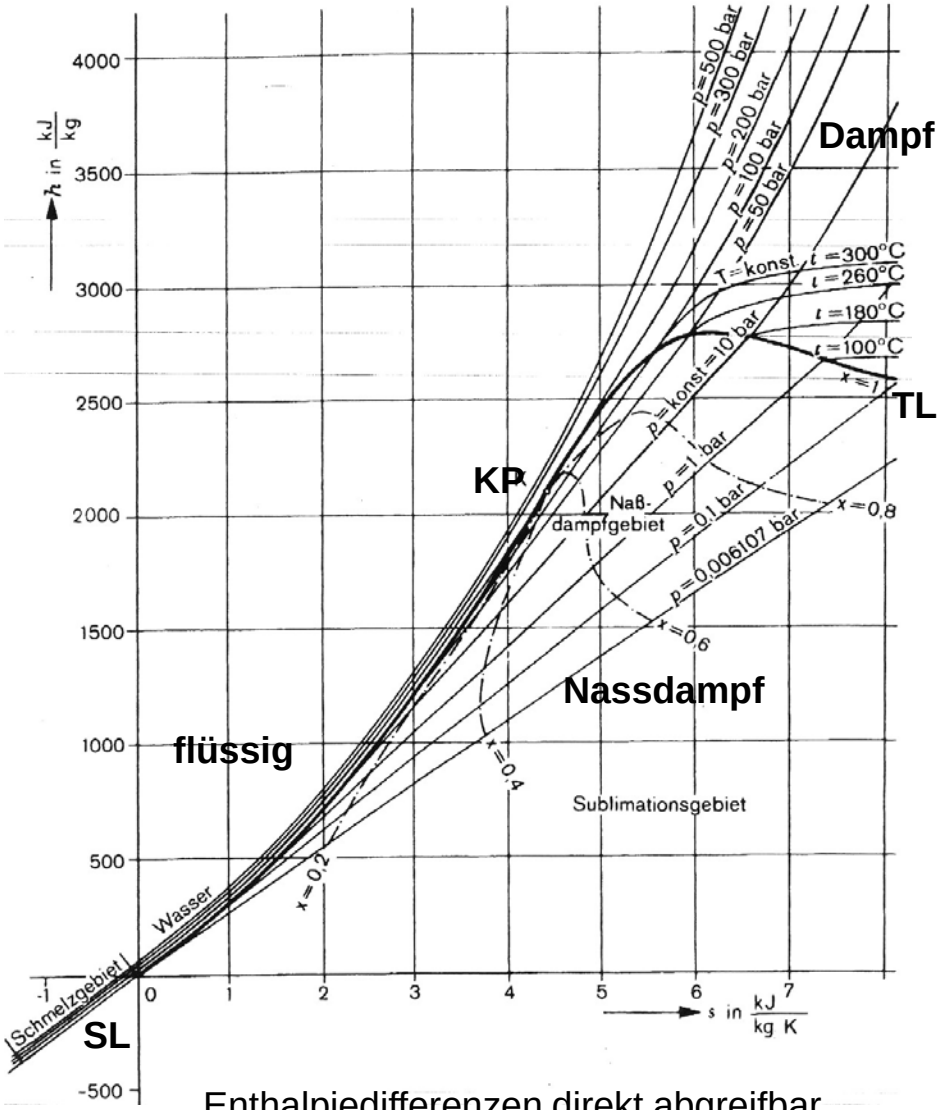
THERMODYNAMIK

- Aus p,T-und p,v-Diagrammen können die thermischen Zustandsgrößen entnommen werden, nicht aber die kalorischen Zustandsgrößen (insbes. h und s), die für die Berechnung von Wärmemengen und Arbeiten gebraucht werden.
- Es werden daher zusätzlich T,s- und h,s-Diagramme definiert.
- Im h,s-Diagramm sind wegen $Tds = dh$, also $(dh/ds)_p = T$, die Isobaren und Isothermen Geraden mit der Steigung T=const.. Der kritische Punkt KP rückt im Diagramm deshalb an die Seite.

THERMODYNAMIK

T,s- und h,s-Diagramm von Wasser





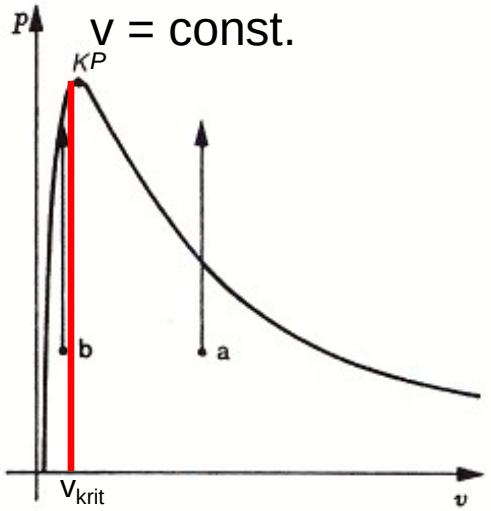
Quelle: Cerbe/Wilhelms:Techn. Thermodynamik/Verfasser

Enthalpiedifferenzen direkt abgreifbar

THERMODYNAMIK

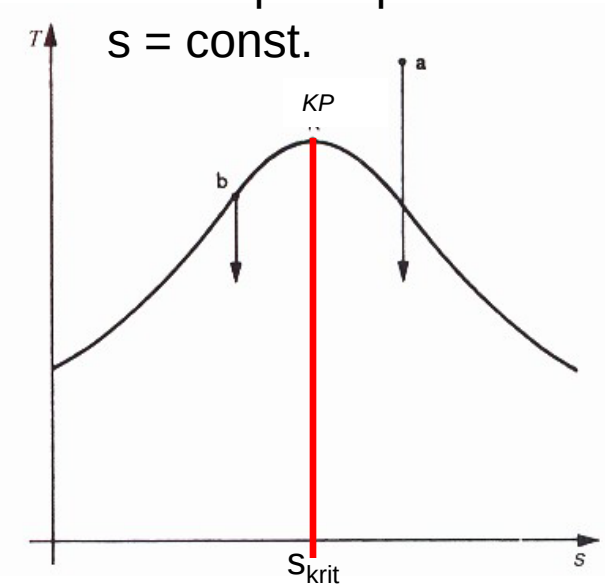
- Isochore, isentrope und isenthalpe Zustandsänderungen aus dem/in das Nassdampfgebiet

Isochore Wärmezufuhr
v = const.



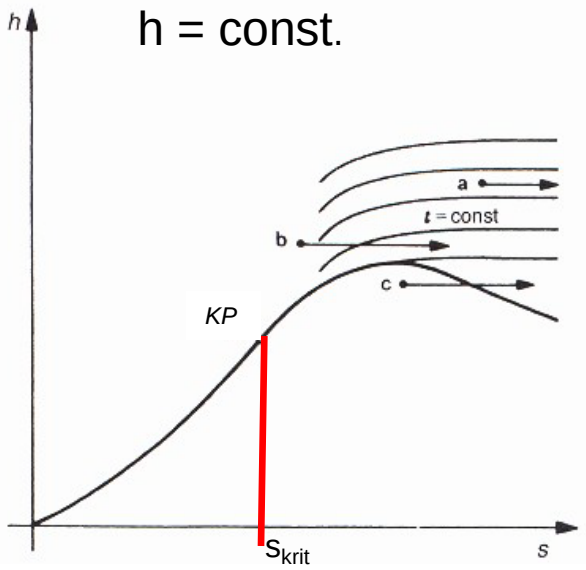
a) Wärmezufuhr: Dampf wird trockner
=> reiner Dampf
b) Wärmezufuhr: Dampf wird nasser
=> Flüssigkeit

Isentrope Expansion
s = const.



a) Expansion: Dampf wird nasser
=> Nassdampf, reine Flüssigkeit
nicht erreichbar
b) Expansion: Flüssigk. verdampft
=> Nassdampf, Dampf wird trockner

Drosselung
h = const.



a) Drosselung: T = const.
b) Drosselung: Dampfabkühlung
(Joule-Thomson Effekt)
c) Drosselung: Flüssigkeit ver-
dampft => überhitzter Dampf

Quelle: Cerbe/Wilhelms:Techn. Thermodynamik/Verfasser

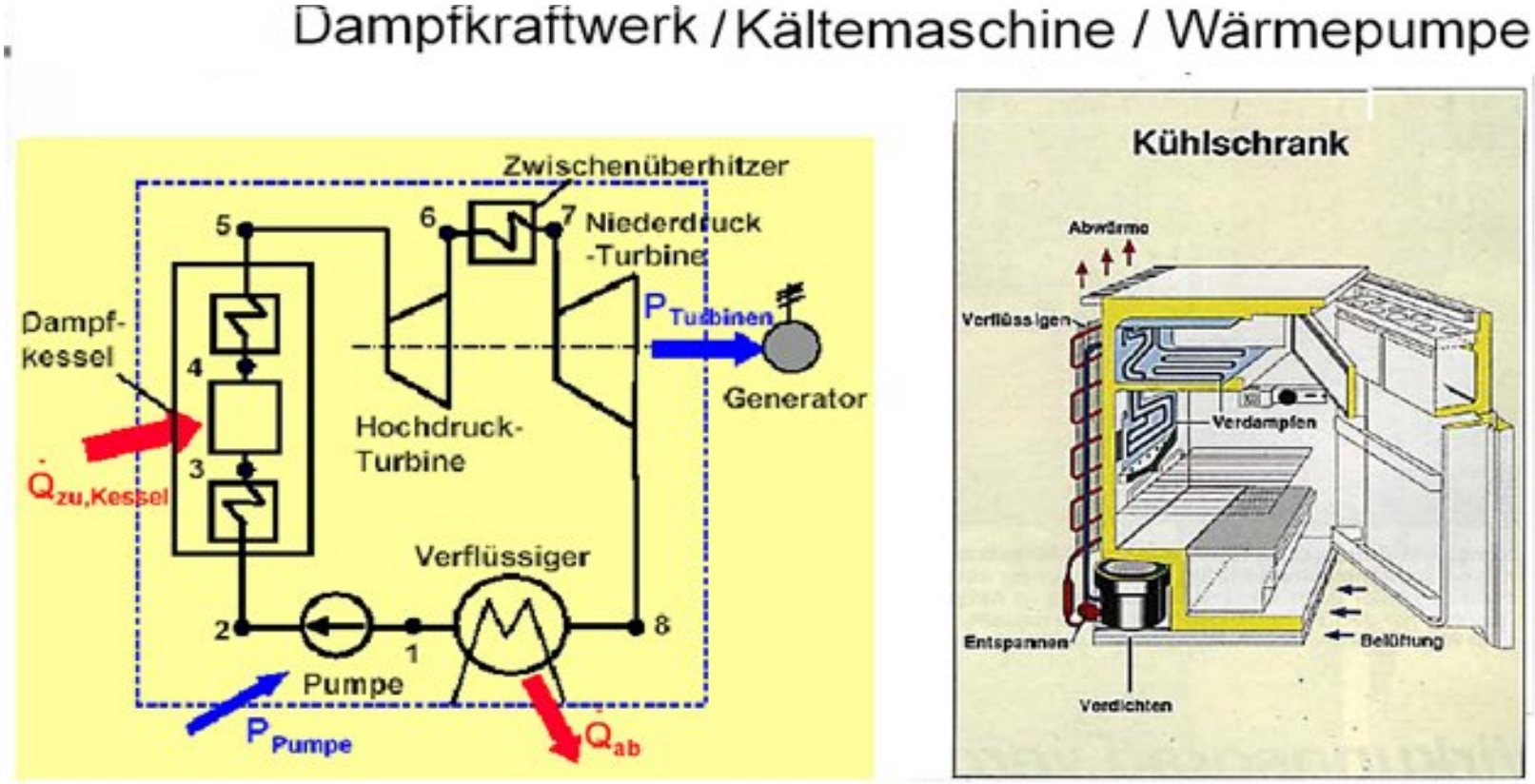
RECHTSLAUFENDE KREISPROZESSE MIT DÄMPFEN

ENERGIEANLAGEN, KRAFTWERKE

Formelzeichen	Größe	Einheit
v'	spez. Volumen siedende Flüssigkeit	m^3/kg
ρ'	Dichte siedende Flüssigkeit	kg/m^3
h'	spez. Enthalpie siedende Flüssigkeit	J/kg
s'	spez. Entropie siedende Flüssigkeit	J/kgK
v''	spez. Volumen gesättigter Dampf	m^3/kg
ρ''	Dichte gesättigter Dampf	kg/m^3
h''	spez. Enthalpie gesättigter Dampf	J/kg
s''	spez. Entropie gesättigter Dampf	J/kgK
x_D	Dampfgehalt von Nassdampf	kg_{Dampf}/kg_{Na}
v_D	spez. Volumen Nassdampf	m^3/kg
ρ_D	Dichte Nassdampf	kg/m^3
h_D	spez. Enthalpie Nassdampf	J/kg
s_D	spez. Entropie Nassdampf	J/kgK
r	Verdampfungsenthalpie r = h''- h'	J/kg
m_D	Masse Nassdampf	kg
V_D	Volumen Nassdampf	m^3
m'	Masse Flüssigkeit	kg
m''	Masse Dampf	kg
Q	Wärmemenge	J
W	Arbeit	J
W_K	Nutzarbeit des Kreisprozesses	J
η_{therm}	therm. Wirkungsgrad des KP	
ODP	Ozon Depletion Potential	
GWP_x	Global Warming Potential für x Jahre	
TEWI	Total Equivalent Warming Impact	

THERMODYNAMIK

Kreisprozesse mit Dämpfen



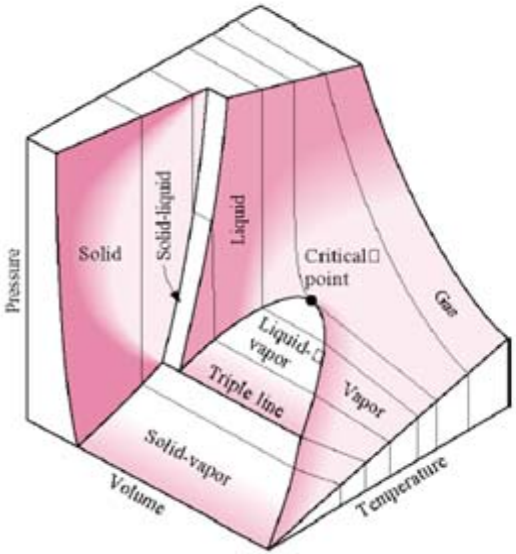
Soll ein Prozess kontinuierlich laufen (z.B. Kraftwerk, Kühlschrank), müssen mehrere aufeinanderfolgende Zustandsänderungen so gewählt werden, dass der Anfangszustand wieder erreicht wird und so der Ablauf wiederholt werden kann. Es ist dann ein **Kreisprozess.**

THERMODYNAMIK

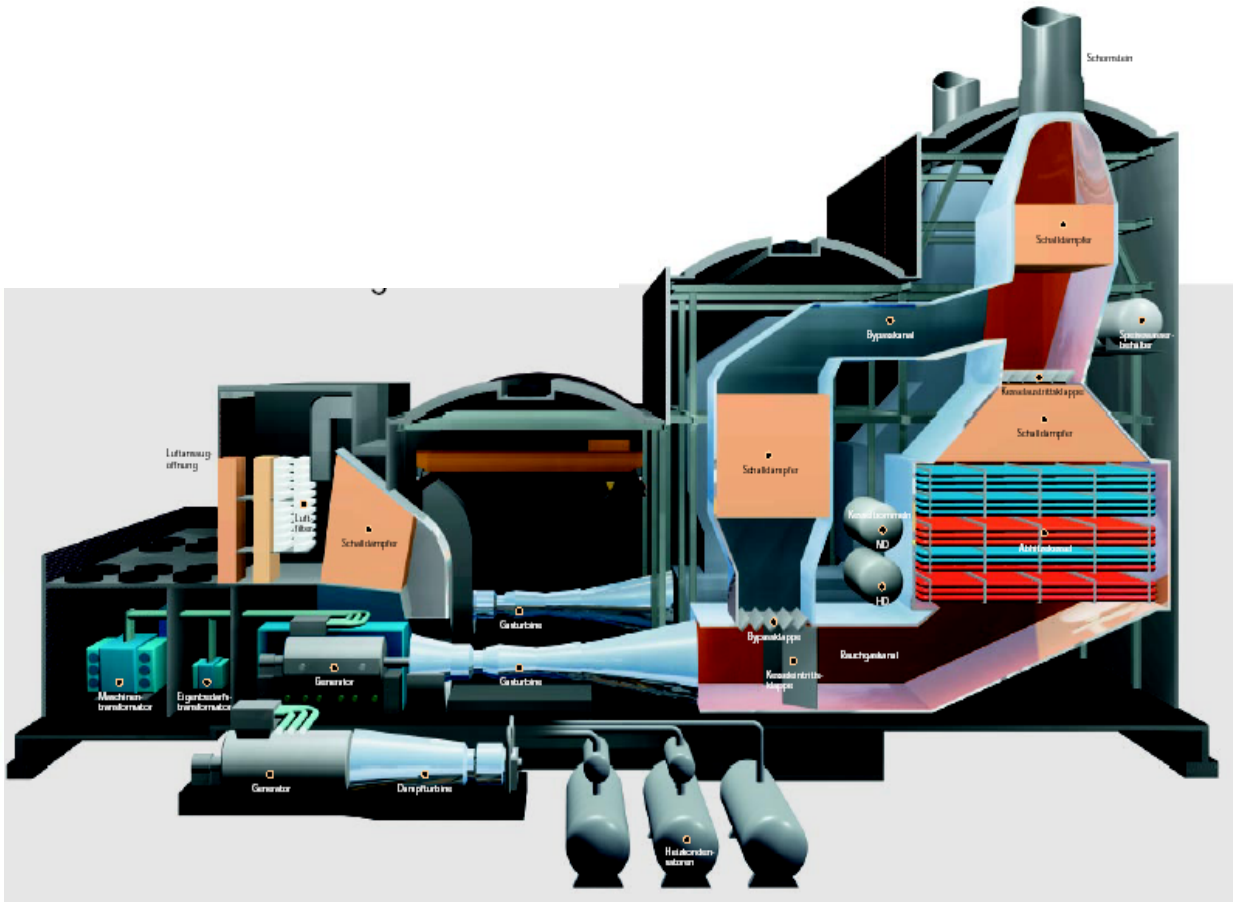
Thermodynamische Eigenschaften beim Phasenwechsel

Verdampfen und Kondensieren

Zustandsänderungen von Dämpfen



p,v,T- Diagramm Wasser



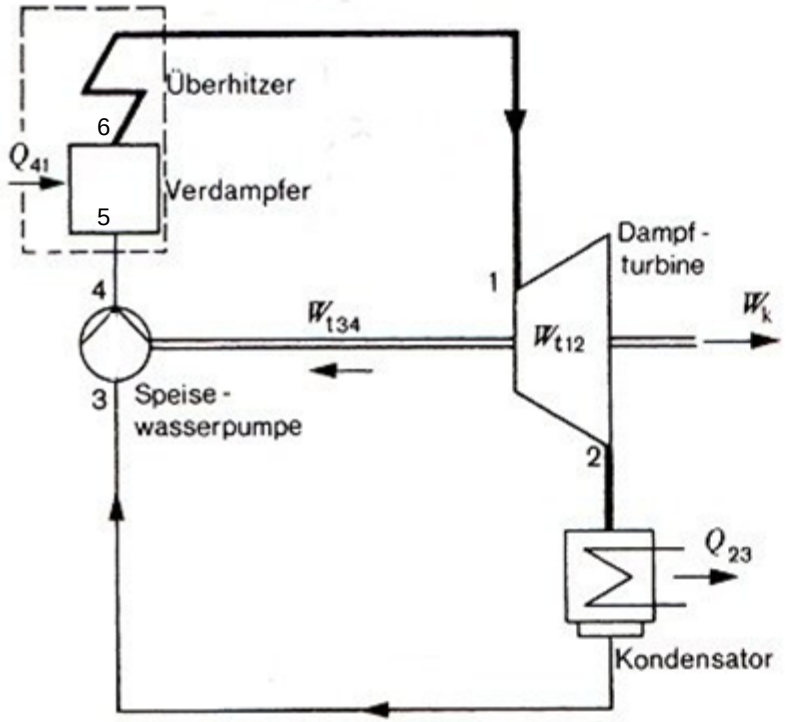
Werkbild Vattenfall, GuD-Kraftwerk Berlin(Mitte)

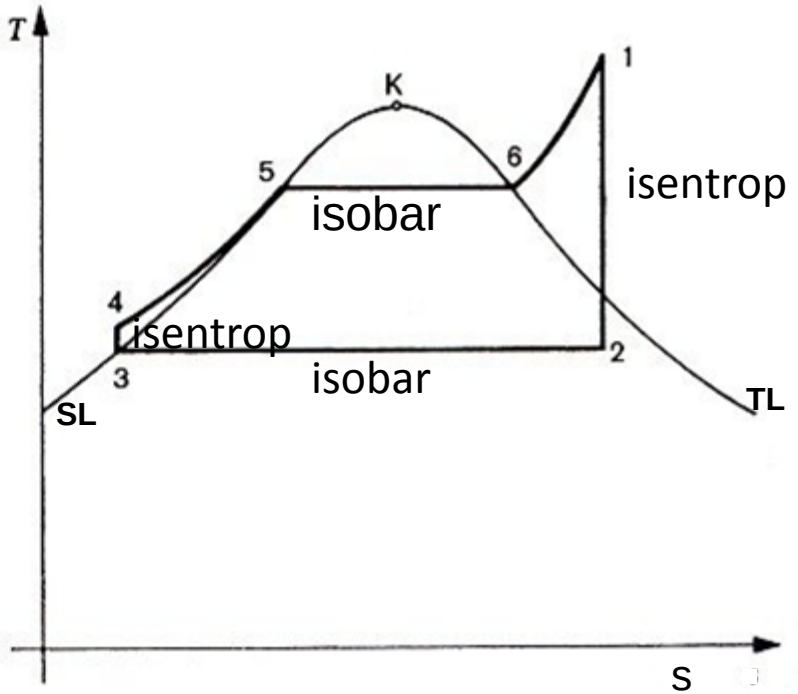
THERMODYNAMIK

Clausius-Rankine-Prozess

- Vergleichsprozess zum Dampfkraftprozess
  2 Isobaren (Wärmezufuhr, Wärmeabfuhr)
  2 Isentropen (Kompression, Expansion)
  Prozess mit Phasenwechsel (Wasser=>Dampf=>Wasser)
- Dampfkraftprozess
  Frischdampfzustand p ≈ 200 bar ϑ ≈ 600°C
  Verbrennungstemperatur ϑ ≈ 1500°C
  Kondensationstemperatur ϑ ≈ 30-50°C
  (bei Fernwärmeversorgung 100-150°C)
- ORC = Organic Rankine-Cycle
  gleicher Prozess bei niedrigen Temperaturen und mit (meist organ.) Kältemitteln (statt Wasser) als Arbeitsfluid
  (Anwendung z.B. zur Abwärmenutzung)

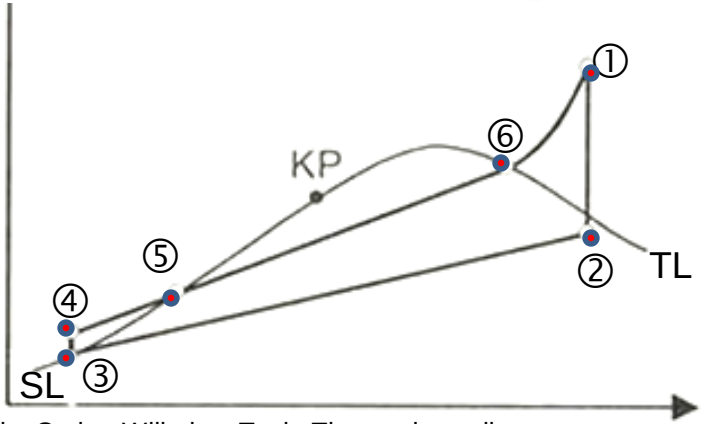
THERMODYNAMIK





Anlagenschema

Clausius Rankine-Prozess



Achtung: die Isentropen können nicht (auch nicht näherungsweise) als deale Gase (pv^K = const.) gerechnet werden, da sich Wasserdampf im Nassdampfgebiet und in der Nähe von SL und TL nicht ideal verhält

Quelle: Cerbe, Wilhelms:Tech. Thermodynamik

THERMODYNAMIK

- Nutzarbeit $W_K = -(Q_{zu} + Q_{ab}) = W_{t,ab} + W_{t,zu}$

Kessel Kondensator Turbine Pumpe

$Q_{ab} = Q_{2,3} = H_3 - H_2$ $\qquad$ $Q_{zu} = Q_{4,1} = H_1 - H_4$

1. HS $dq = dh - vdp$ (isobar)

$W_{t,zu} = W_{t\,3,4} = H_4 - H_3$ $\qquad$ $W_{t,ab} = W_{t1,2} = H_2 - H_1$

1.HS $dq + dw_t = dh$ (isentrop)

Achtung: Nummerierung der Punkte gem. Bild Folie 136

- therm. Wirkungsgrad

$\eta = |W_K|/Q_{zu} = 1 - (H_2-H_3)/(H_1-H_4) \approx (H_2-H_1)/(H_1-H_3)$

- Arbeitsverhältnis

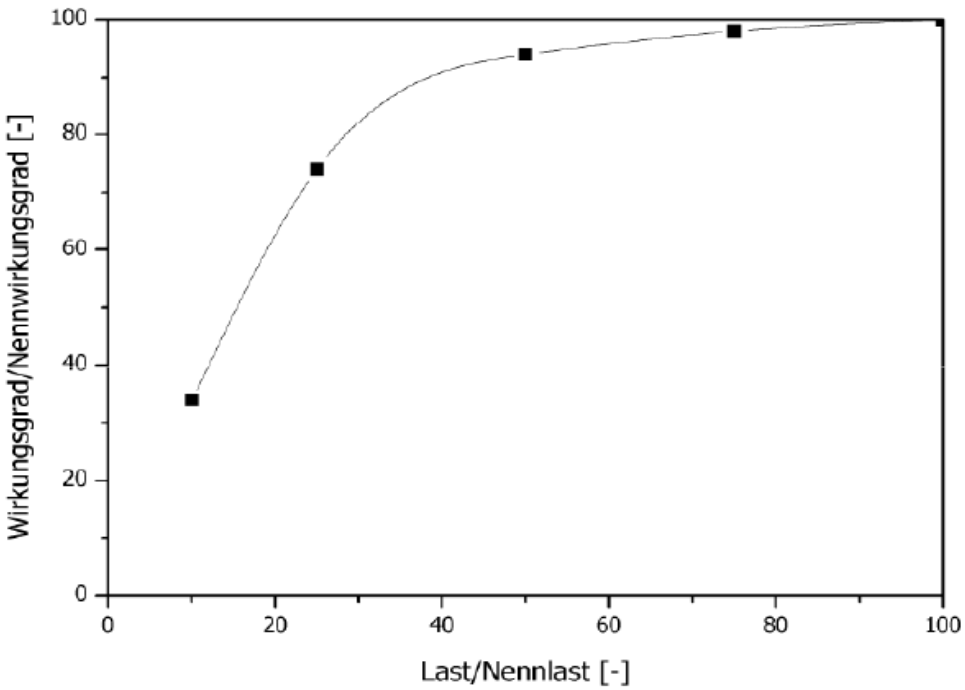
$r_w = W_K/W_{t1,2} = 1 - (H_4-H_3)/(H_1-H_2) \approx 1$

THERMODYNAMIK

- Erhöhung des Wirkungsgrades im Dampfkraftprozess
  - Absenkung des Kondensationsdruckes
    => Leistungsgewinn aus der zusätzlichen Expansion;
    Grenze: vorhandene Kühlwassertemperatur (≤ 20°C wäre notwendig), starker Unterdruck im Kondensator (z.B. 0,04 bar absolut bei 29°C), hoher Wasseranteil im Nassdampf (=>Turbinenschäden)
  - Erhöhung von Frischdampftemperatur/-druck
    => Wärmezufuhr bei höherer mittlerer Temperatur (weniger Verluste gem. 2.HS); auch überkritischer Dampferzeuger;
    Grenze: Werkstofffestigkeit, zusätzliche Wärmezufuhr notwendig (Aufwand↑)
  - Zwischenüberhitzung des Dampfes nach HD-Teil der Turbine
    => mittlere Temperatur des Dampfkraftprozesses anheben (2.HS), bei Expansion Wasseranteil im Dampf verringern; zweifache ZÜ (nach HD- und MD-Teil) möglich;
    Grenze: zusätzlicher Wärmeaufwand, apparativer Aufwand

THERMODYNAMIK

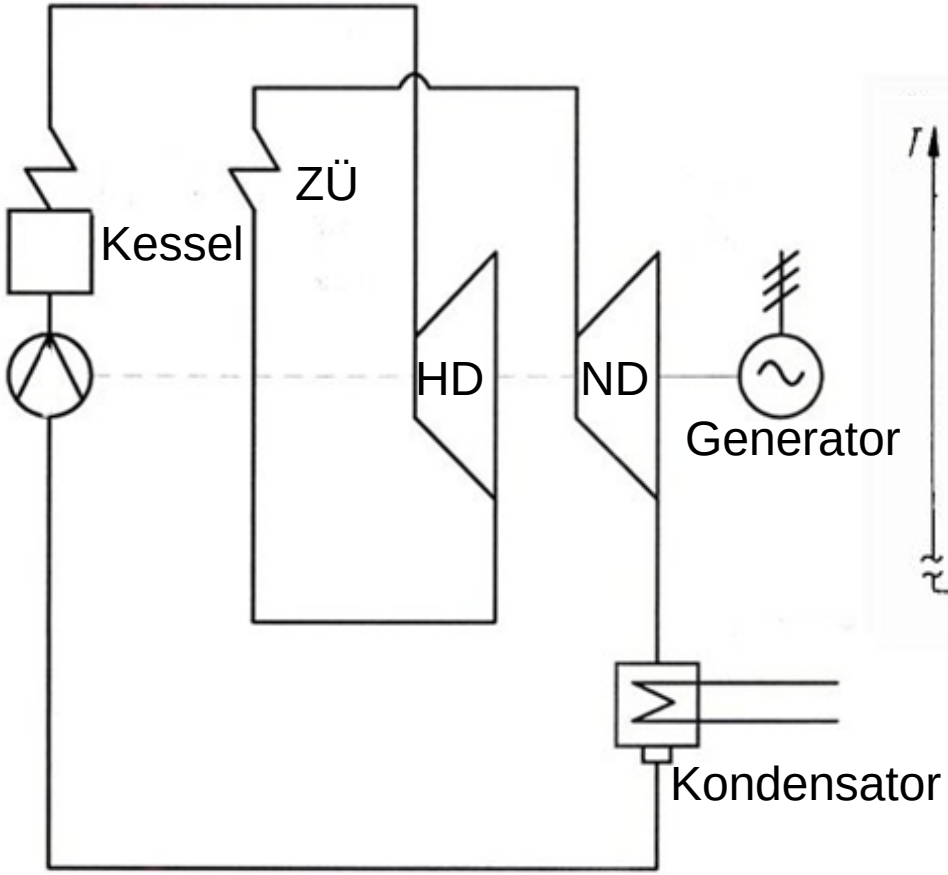
- Speisewasservorwärmung
  => Kesselwasser vorwärmen mit Anzapfdampf aus der Turbine, der dabei vollständig kondensiert; mittlere Temperatur der Wärmezufuhr im Kessel höher (=>2.HS); geringer Dampfbedarf: beim Kondensieren von 1kg Anzapfdampf wird soviel Wärme frei wie zur Erwärmung von 5,4 kg Wasser um 100°C gebraucht wird; Grenze: geringere Dampfmenge für Turbine
  => Leistungsverlust $W_K\downarrow$
- Nennlast ausnutzen,
  nicht mit Teillast betreiben
  => Dampfturbinen im Grundlastbetrieb einsetzen



Quelle: Granderath 2009

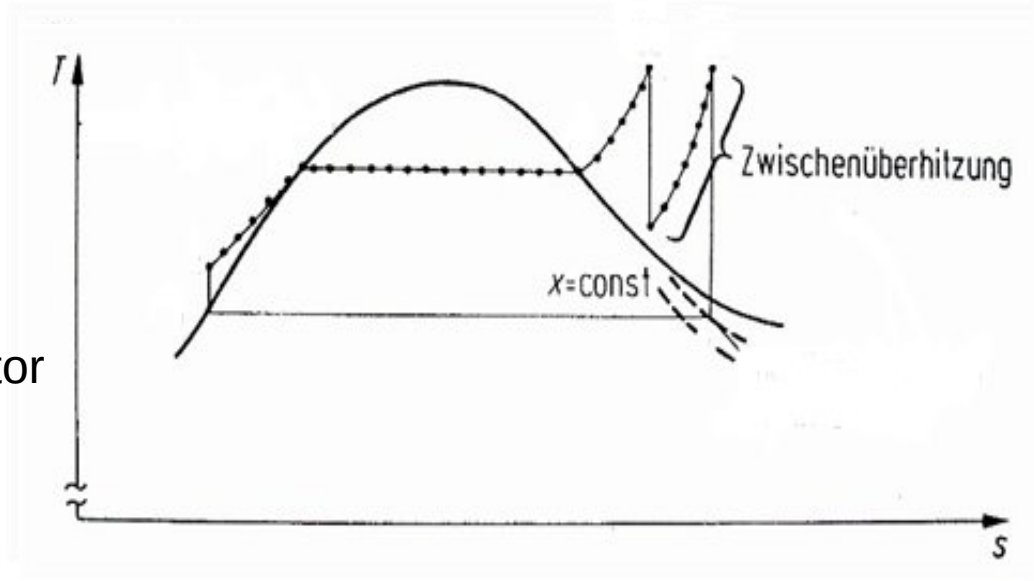
THERMODYNAMIK

Dampfkraftanlage mit einfacher Zwischenüberhitzung ZÜ



Anlagenschema

T,s-Diagramm

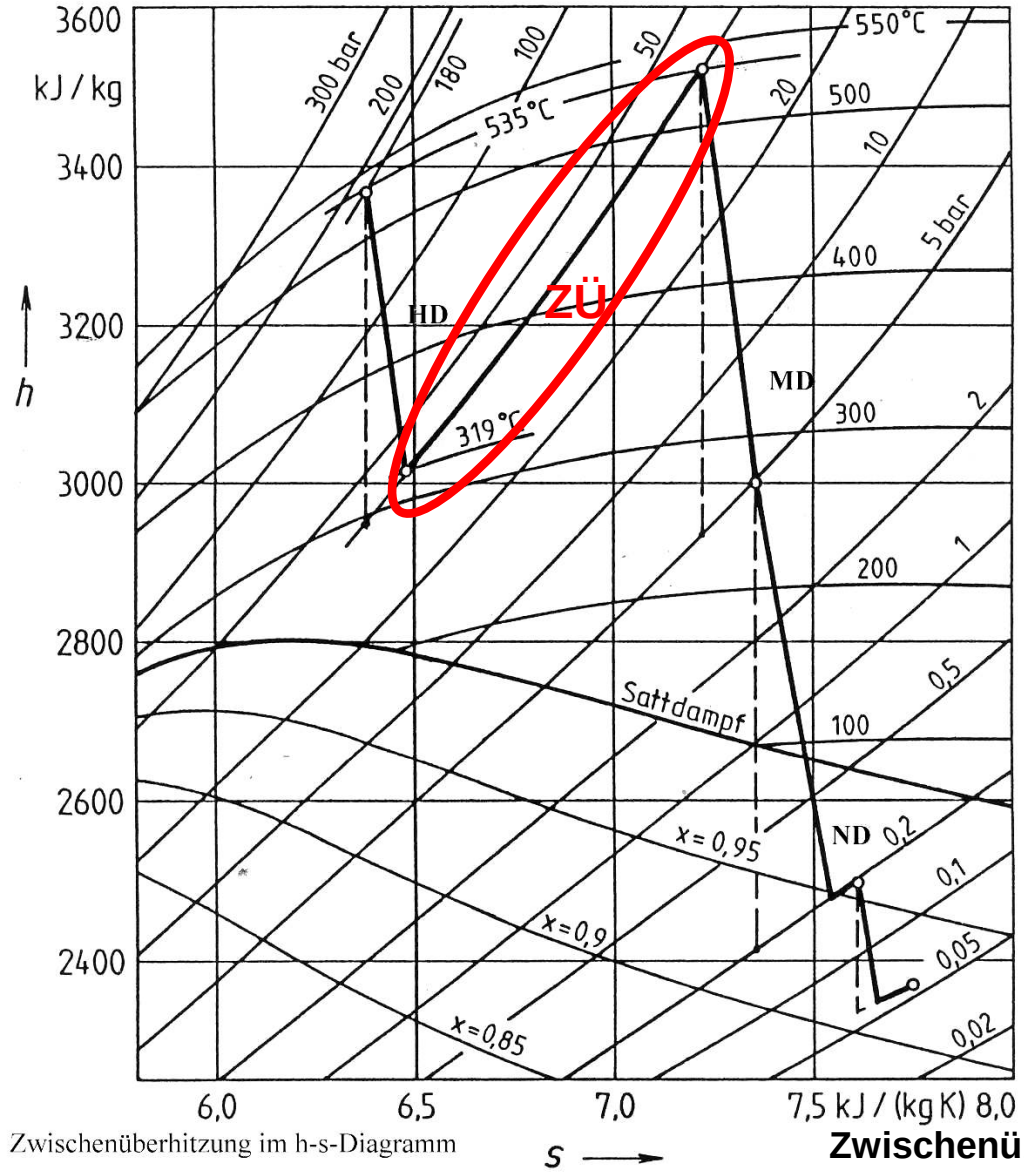


HD = Hochdruckteil der Turbine
ND = Niederdruckteil der Turbine
ZÜ = Zwischenüberhitzer
(Trennung von HD- und ND-Teil apparate-techn. notwendig weil Dampfvolumen um Faktor 500 zunimmt)

THERMODYNAMIK

Zwischenüberhitzung

Quelle: Langeheinecke, Thermodynamik



Zwischenüberhitzung im h-s-Diagramm

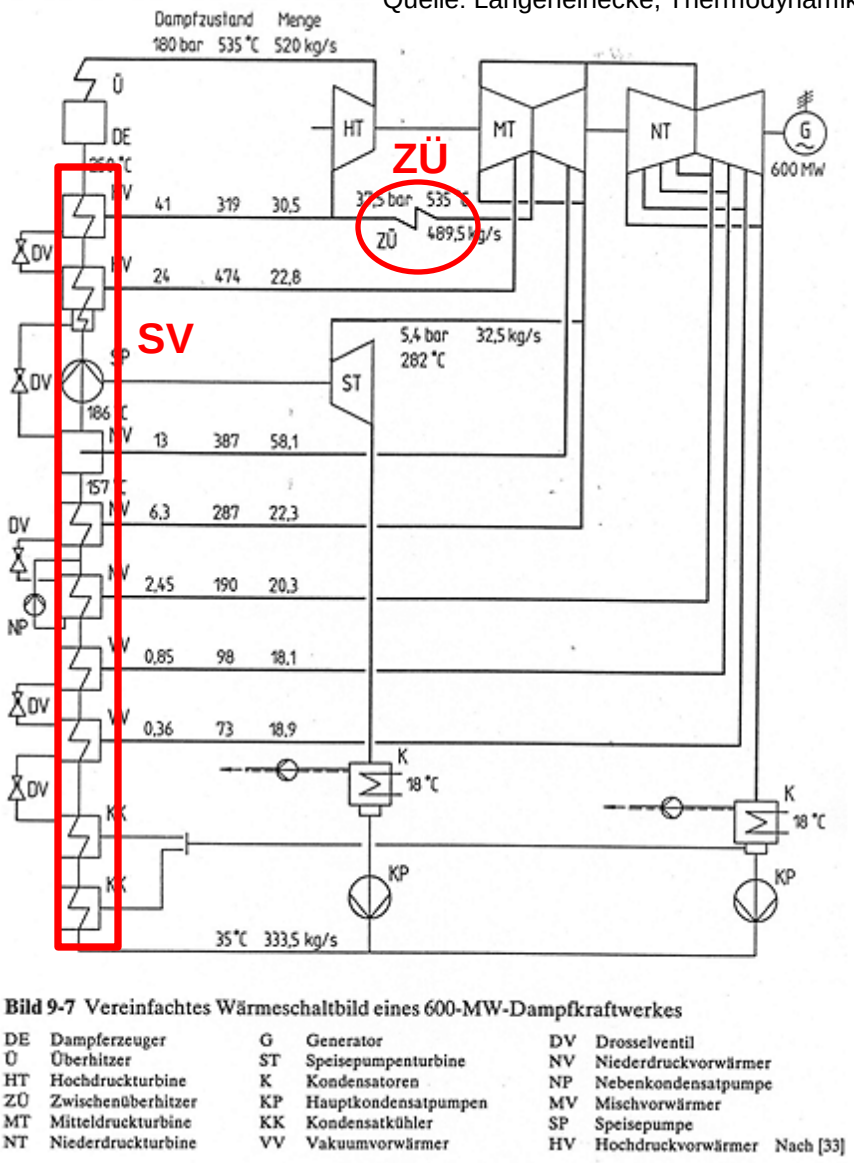


Bild 9-7 Vereinfachtes Wärmeschaltbild eines 600-MW-Dampfkraftwerkes

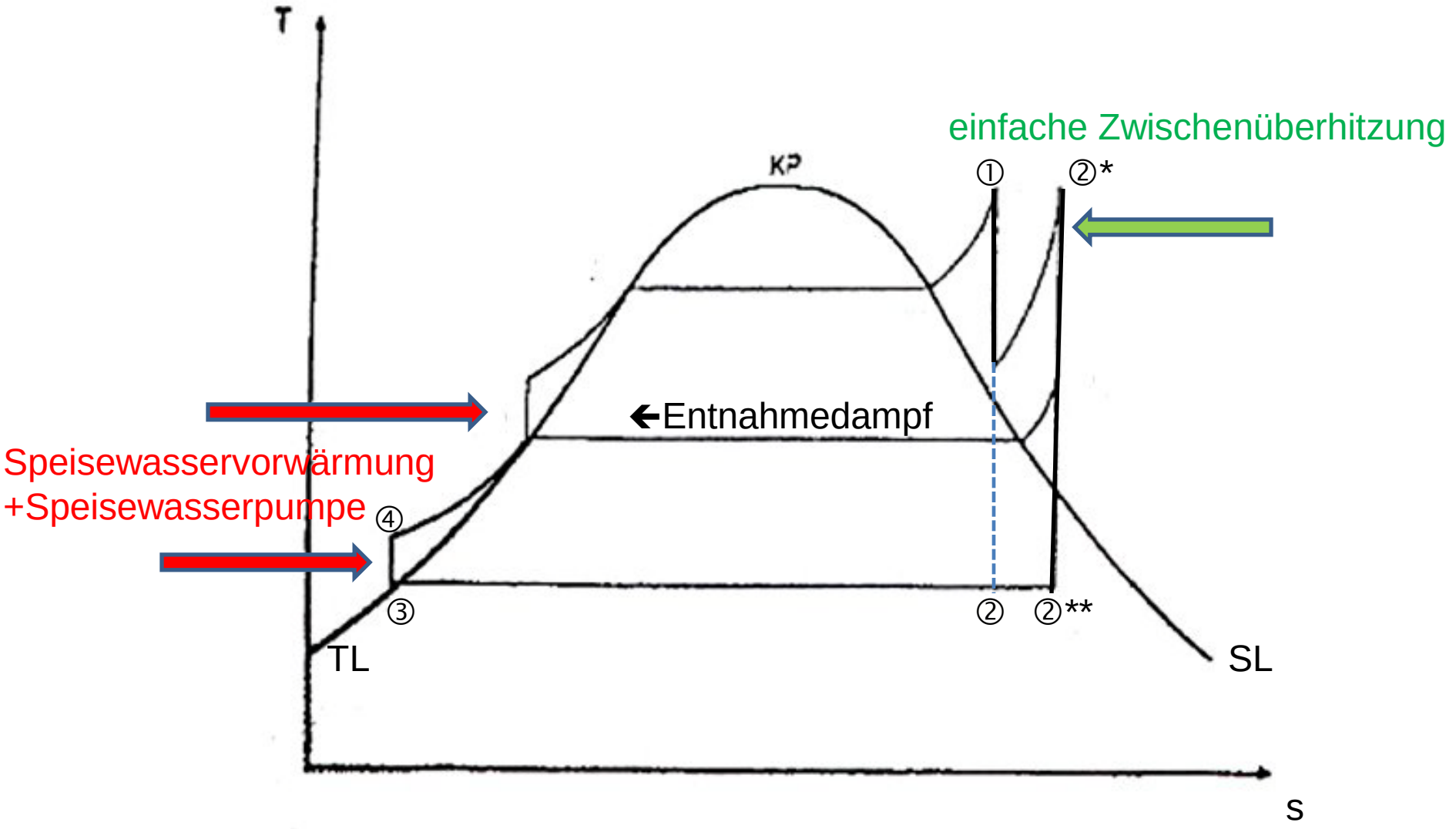
DE	Dampferzeuger	G	Generator	DV	Drosselventil
Ü	Überhitzer	ST	Speisepumpenturbine	NV	Niederdruckvorwärmer
HT	Hochdruckturbine	K	Kondensatoren	NP	Nebenkondensatpumpe
ZÜ	Zwischenüberhitzer	KP	Hauptkondensatpumpen	MV	Mischvorwärmer
MT	Mitteldruckturbine	KK	Kondensatkühler	SP	Speisepumpe
NT	Niederdruckturbine	VV	Vakuumvorwärmer	HV	Hochdruckvorwärmer

Nach [33]

Zwischenüberhitzung ZÜ und Speisewasservorwärmung SV

THERMODYNAMIK

verbesserter Dampfkraftprozess



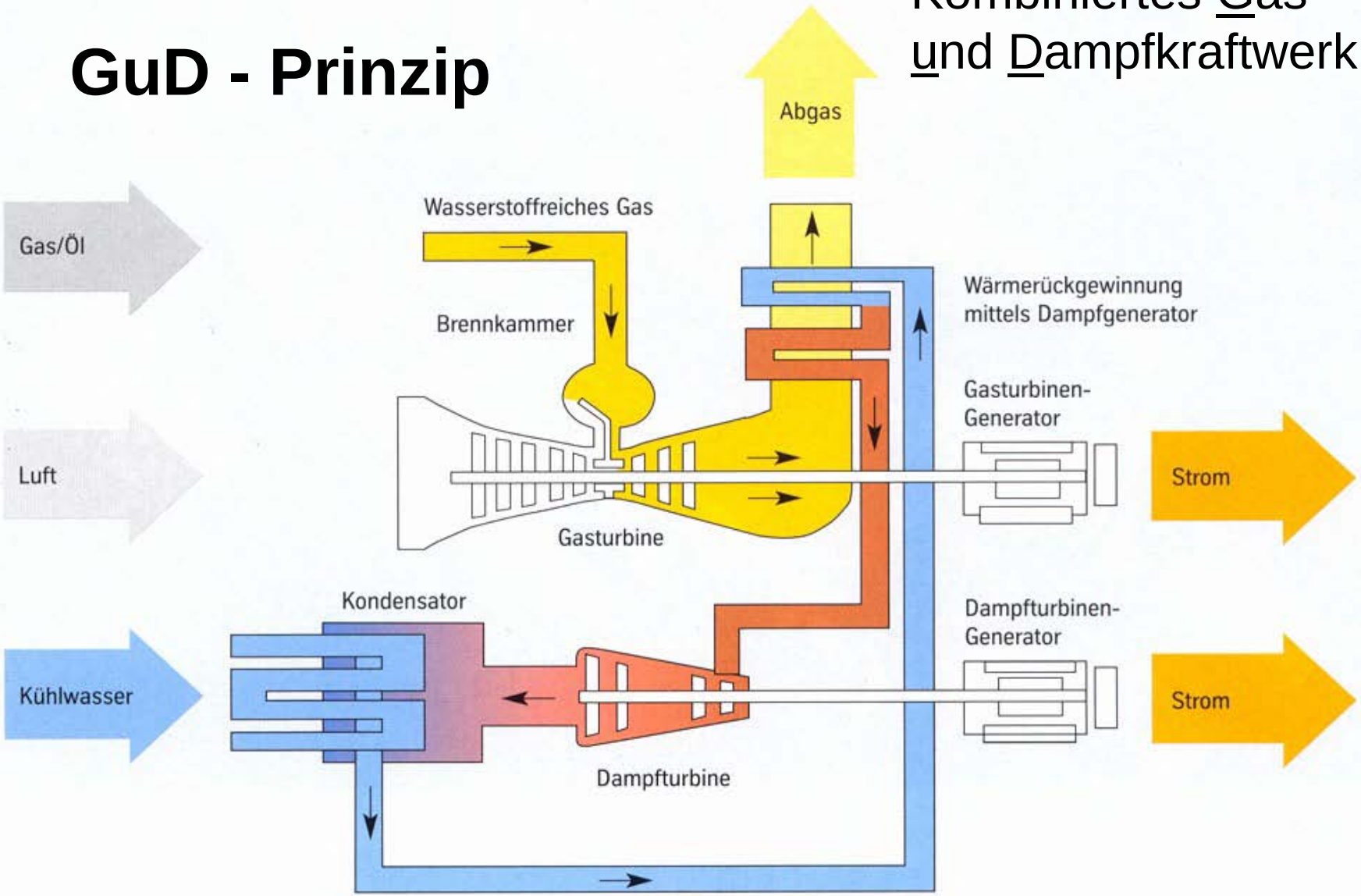
THERMODYNAMIK

- Erhöhung des Wirkungsgrades von Dampfkraftwerken
  - GuD Gas- und Dampfturbinenkraftwerk, CCPP (Combined cycle power plant) , s. auch Folien 4ff
    => Abwärme der Gasturbine erzeugt Wasserdampf für eine Dampfturbine; Dampfseite mit oder ohne Zusatzfeuerung; Gesamtwirkungsgrad besser weil zusätzlicher Nutzen entsteht; $P_{Gas}/P_{Dampf} \approx 0{,}2 \div 2$; Grenze: unterschiedliche Einsatzkonzepte von Gas- und Dampfturbinen (Spitzenlast/Grundlast); IGCC (Integrated gasification combined cycle)= GuD mit Kohlevergasung als Brenngas für die Gasturbine
  - Kraft-Wärme-Kopplung KWK
    => Gesamtwirkungsgrad besser weil zusätzlicher Nutzen entsteht (z.B. Warmwasser für Fernheizung); Grenze: Turbinenleistung (elektr. Leistung) sinkt weil Kondensatordruck (Gegendruck) wegen der notwendigen Wassertemperatur der Heizung angehoben werden muss

THERMODYNAMIK

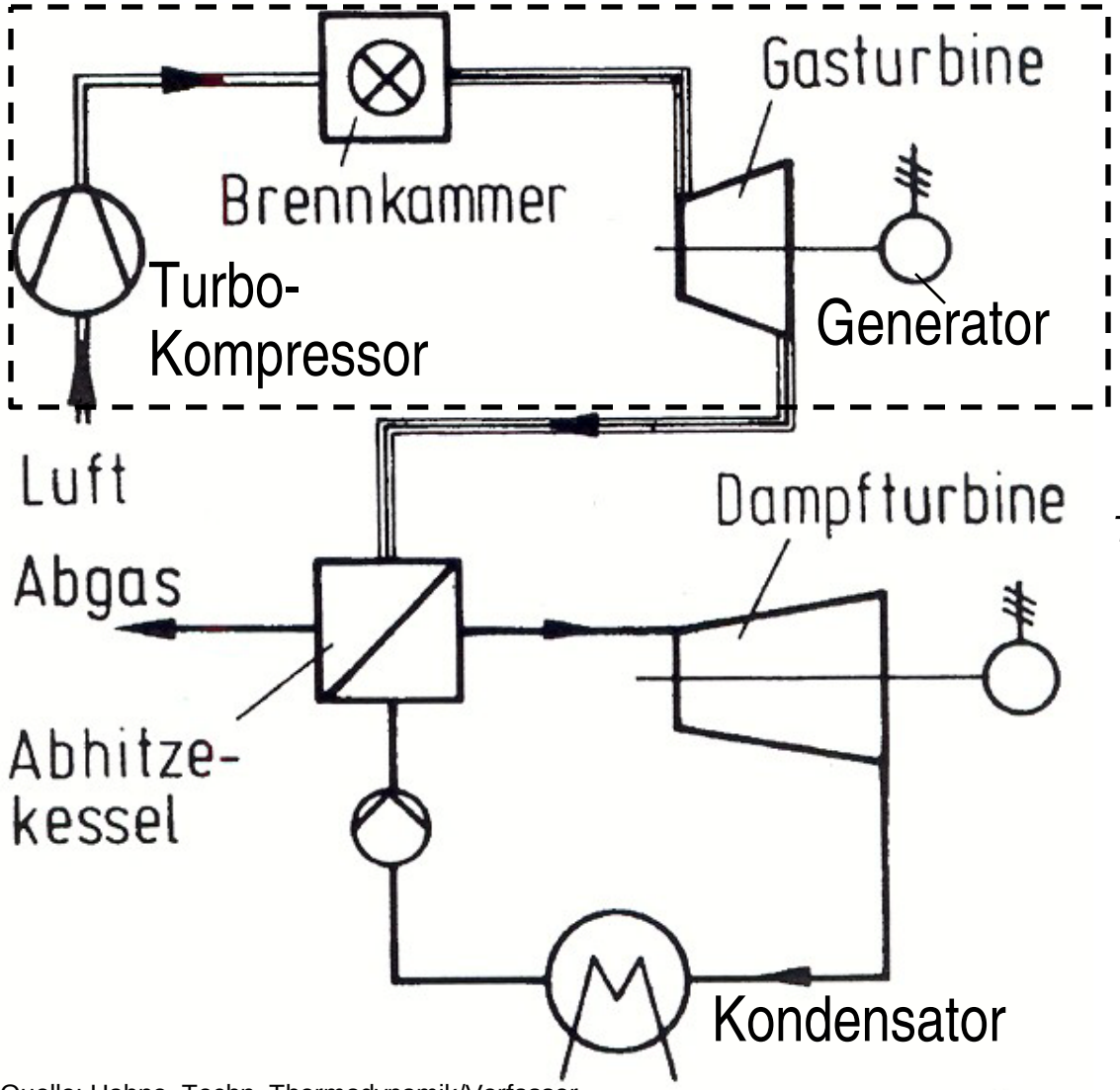
GuD - Prinzip

Kombiniertes Gas- und Dampfkraftwerk



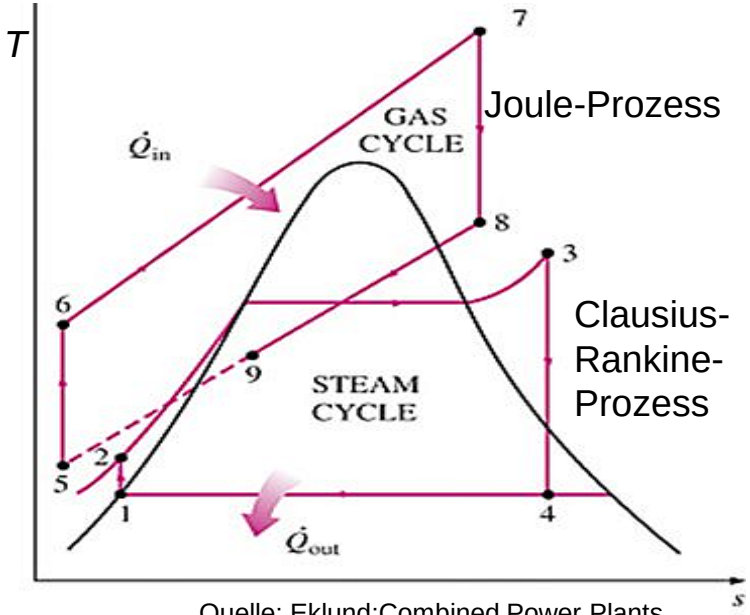
THERMODYNAMIK

GuD - Prinzip



Quelle: Hahne, Techn. Thermodynamik/Verfasser

834 MW-GuD-Kraftwerk ANSAN (Südkorea)
Werkbild Siemens (2019)

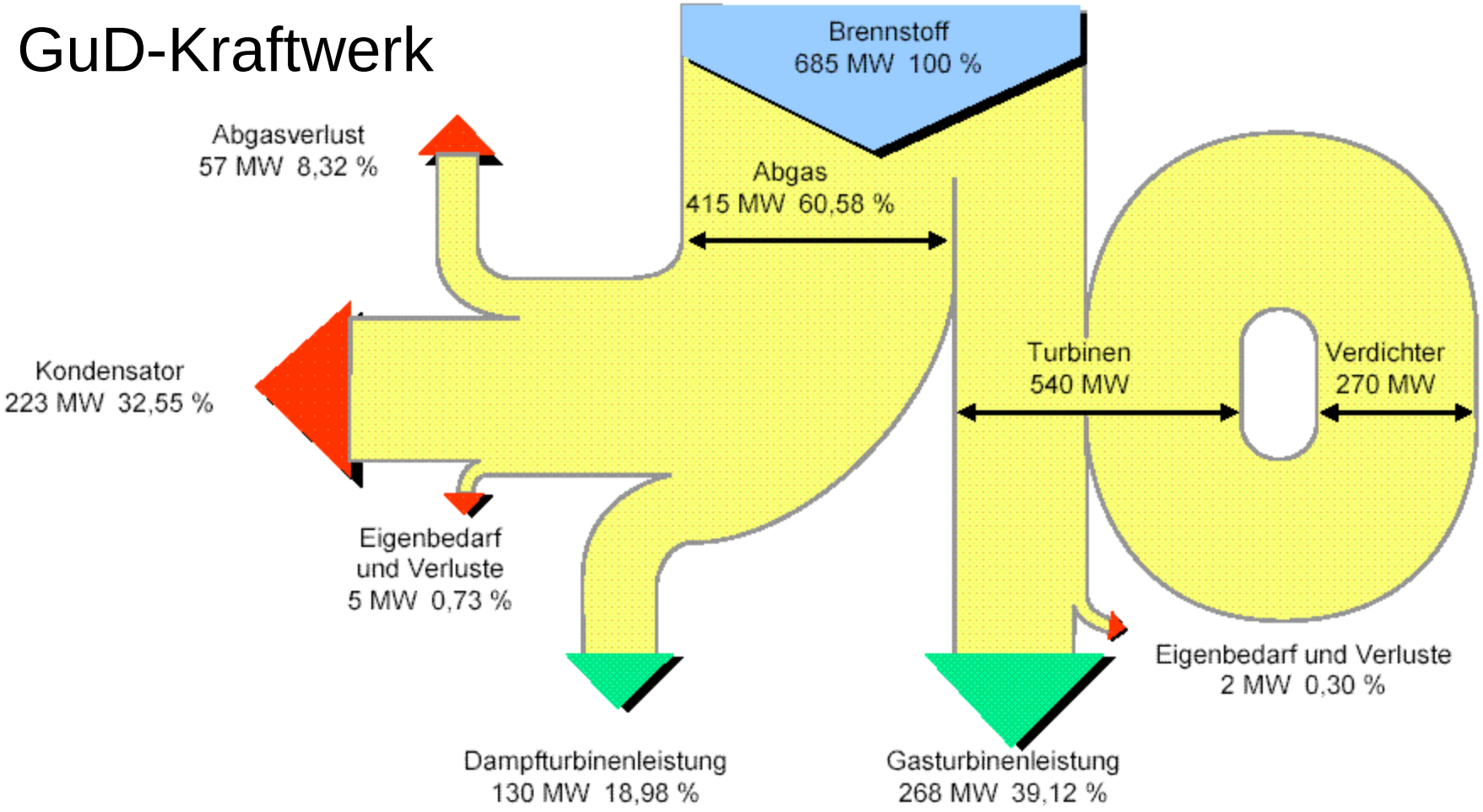


Quelle: Eklund:Combined Power Plants

THERMODYNAMIK

Leistungsfluss-Diagramm (Sankey-Diagramm)

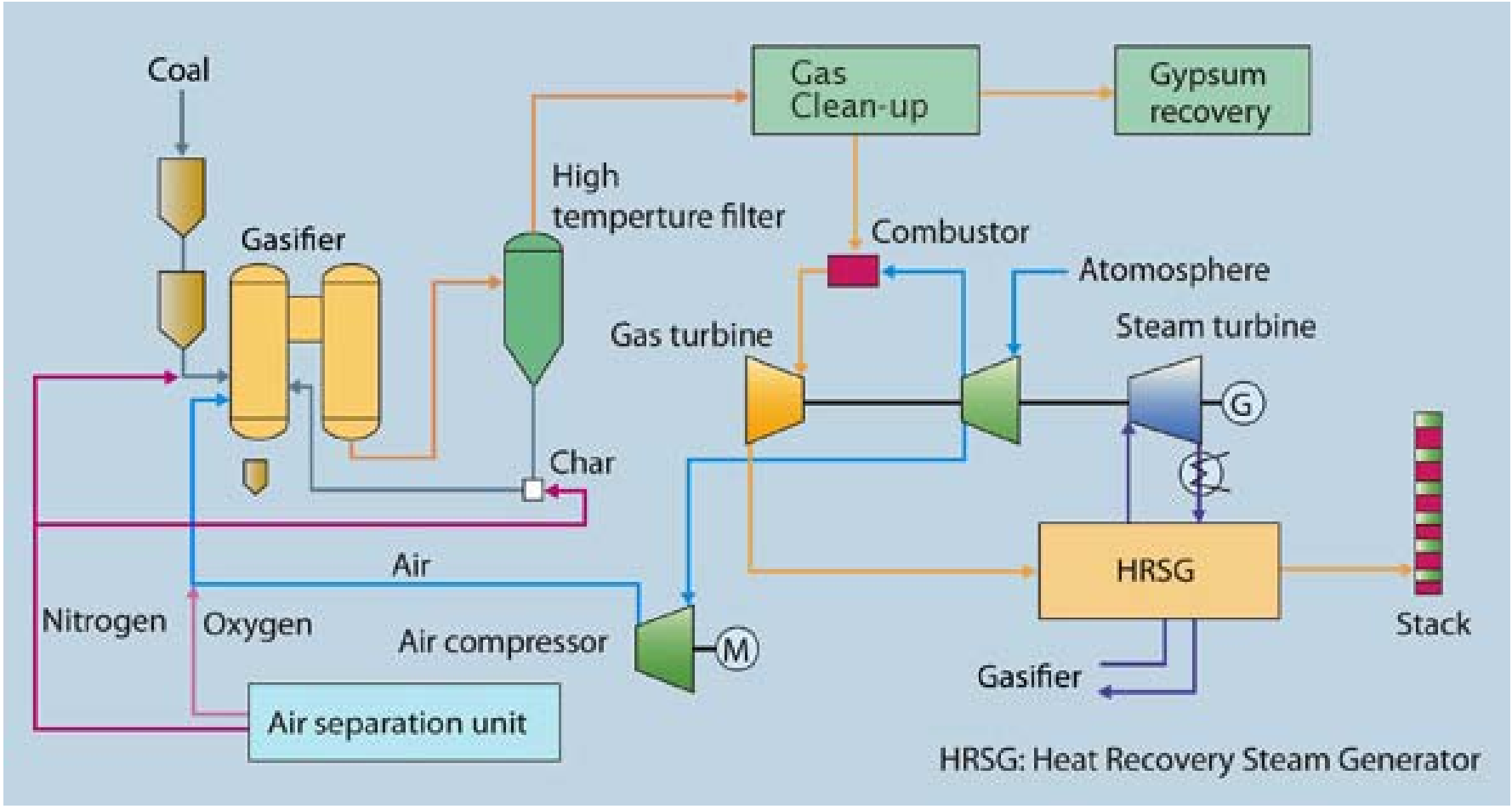
GuD-Kraftwerk



$$\eta_{GUD} = \frac{268 + 130}{685} \cdot 100 = 58{,}1\ \%$$

$$\eta_{GT} = \frac{268}{685} \cdot 100 = 39{,}1\ \%$$

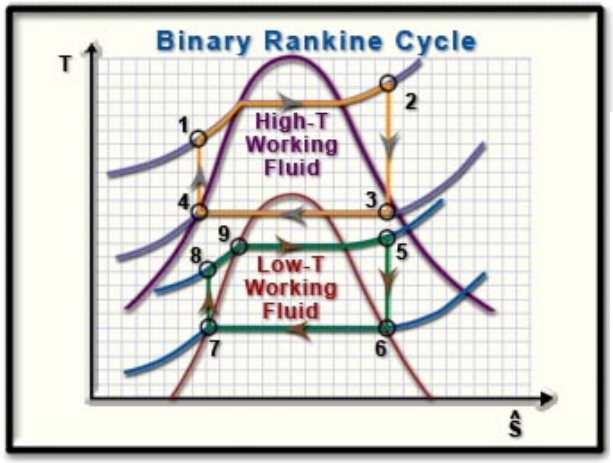
THERMODYNAMIK

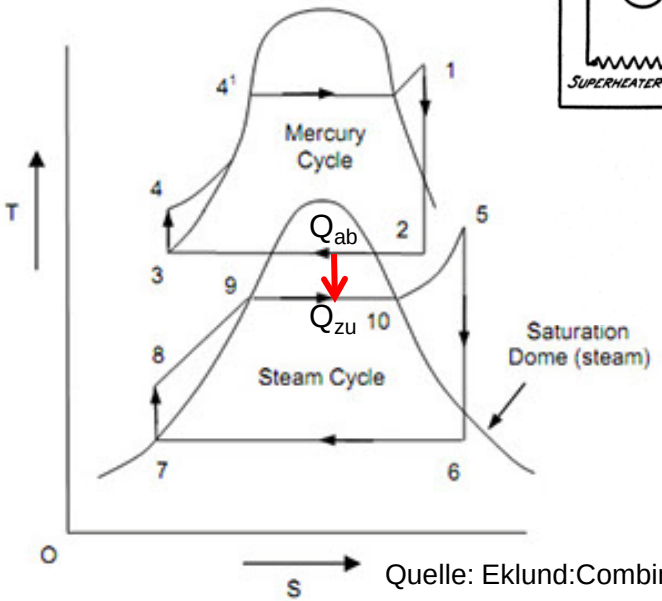


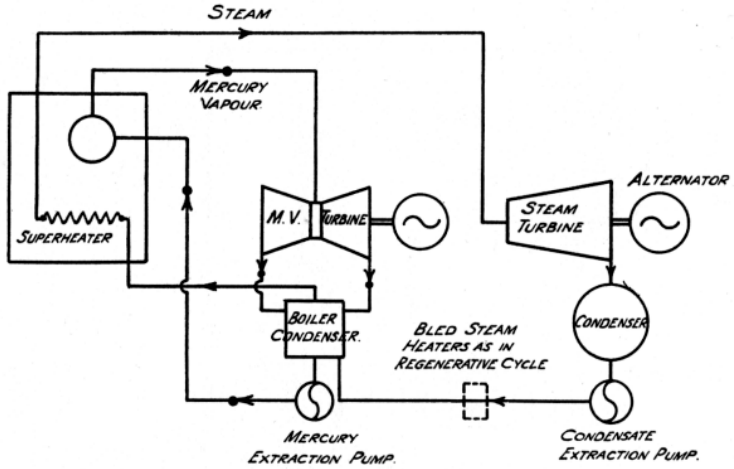
IGCC (Integrated Gasification Combustion Cycle)
GuD-Kraftwerk mit Kohlevergasung, (Mitsubishi Hitachi Power Systems)

THERMODYNAMIK

- Zweistoffverfahren BRC (Binary Rankine Cycle)
  => zwei Clausius-Rankine-KP bei unterschiedlichen Temperaturen,
  Q_{ab} des 1. KP ist Q_{zu} des 2. KP;
  Grenze: technologische Probleme beim KP mit hoher Temperatur (z.B. flüssige Metalle (Hg, Na) als Arbeitsfluid); H_2O-Dampfkreis-lauf zusammen mit ORC apparativ zu aufwendig und nicht effektiv





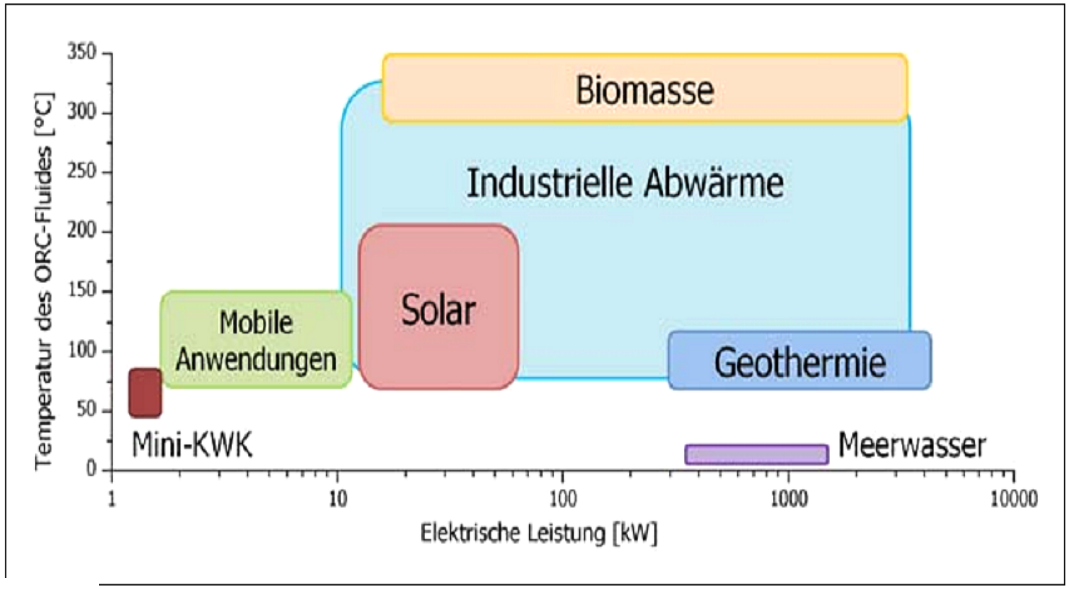


Anwendung:
z.B.Wärmeauskopplung bei Schnellen Brutreaktoren

Quelle: Eklund:Combined Power Plants/Learnthermo/Douglas Self Site

THERMODYNAMIK

- ORC (Organic Rankine Cycle)
  Dampfkraftprozess bei niedrigen Temperaturen (z.B. Abwärme-nutzung, Geothermie, Solarwärme); Arbeitsmedium: organische Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt (z.B. Alkohol, Siloxane, Kältemittel);
  Beispiele: Abwärmenutzung bei Biogasanlagen;
  waste-heat-recovery (WHR) im powertrain großer Dieselmotoren;
  Grenze: Wirkungsgrad aufgrund der niedrigen Temperaturen der Wärmezufuhr gering (10-12% , s. Folie 152); hoher apparativer Aufwand



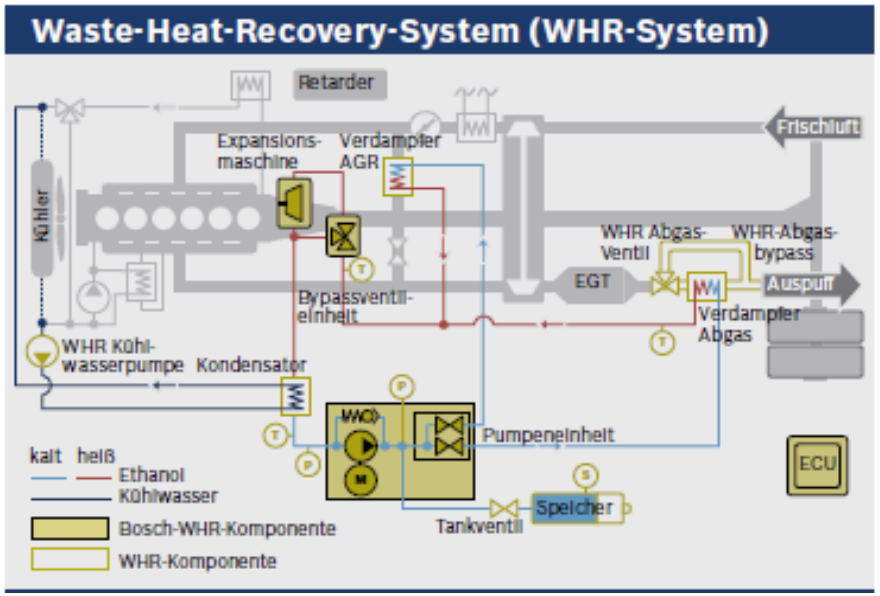
Einsatzgebiete des Organic Rankine Cycle

Quelle: Uni -Bayreuth

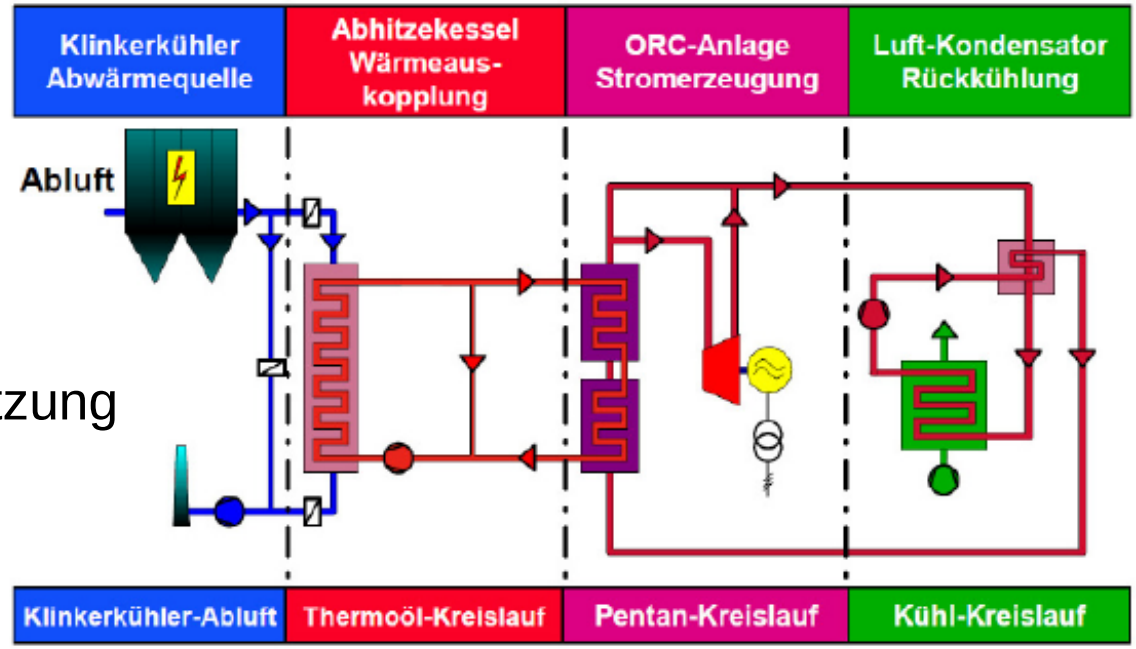
THERMODYNAMIK

ORC-Anwendungen

WHR-System für Dieselmotoren (Fa. Bosch) + Uni Bayreuth: Forschungsprojekt mit Siloxan als Arbeitsmedium, hohe Effizienz



Industrielle Abwärmenutzung

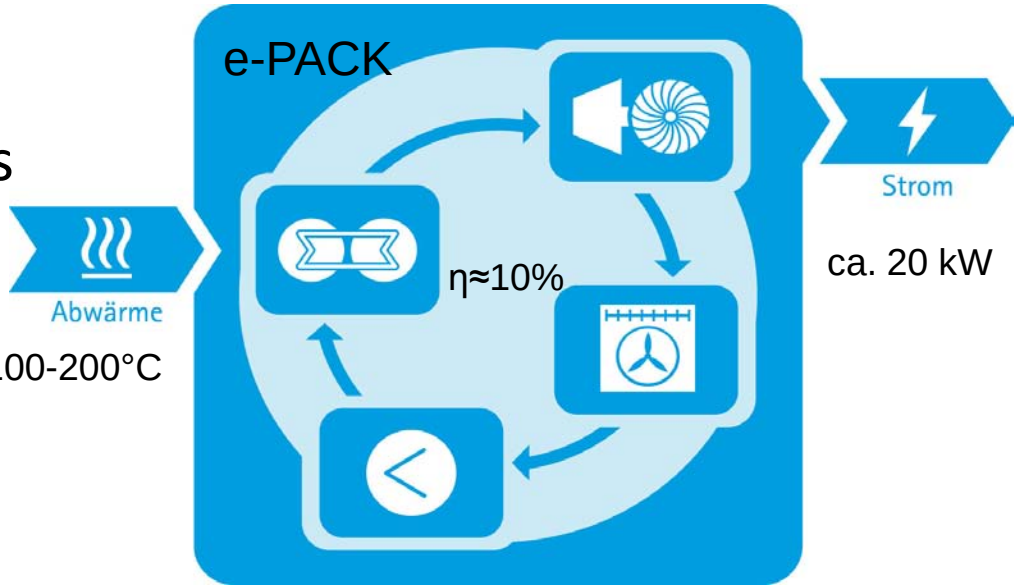


Anlagendaten:

Ablufttemperatur:	275 °C
Volumenstrom:	150 TNm³/h
ausgekoppelter Wärmestrom:	8,25 MW
elektrische Leistung:	1,50 MW
Arbeitsmedium:	n-Pentan
oberer Prozessdruck:	19,40 bar
Kondensationsdruck:	1,05 bar
thermischer Wirkungsgrad:	18%

THERMODYNAMIK

Industrielle
Abwärmenutzung mit ORC-Prozess

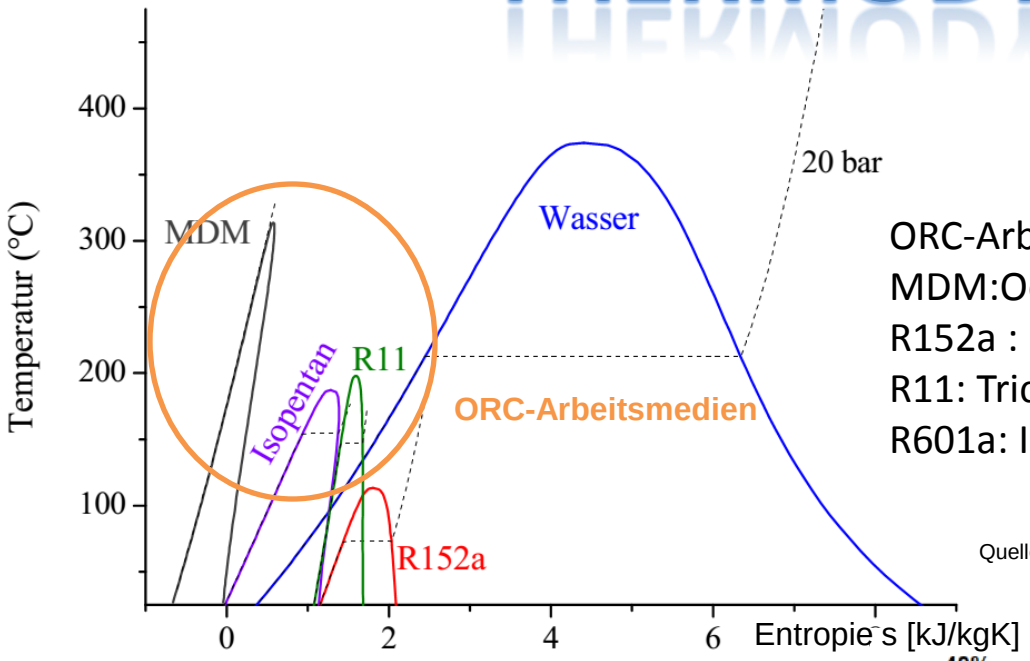


Masse der Gesamtanlage ca. 2 t
Verfügbarkeit ca. 95%
Stromgestehungskosten ca. 6 c/kWh

Quelle: Orcan energy

THERMODYNAMIK

ORC-Prozess



ORC-Arbeitsmedien:

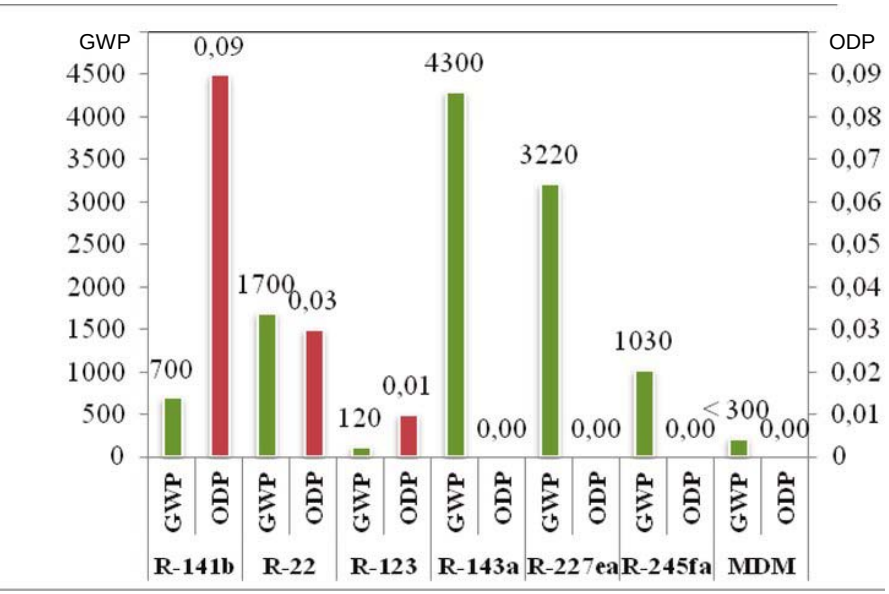
MDM:Octamethyltrisiloxan $C_8H_{24}O_2Si_3$ (GWP<300 bzw. 0)

R152a : Difluorethan $C_2H_4F_2$ (GWP = 142)

R11: Trichlorfluormethan CCl_3F (GWP = 4000)

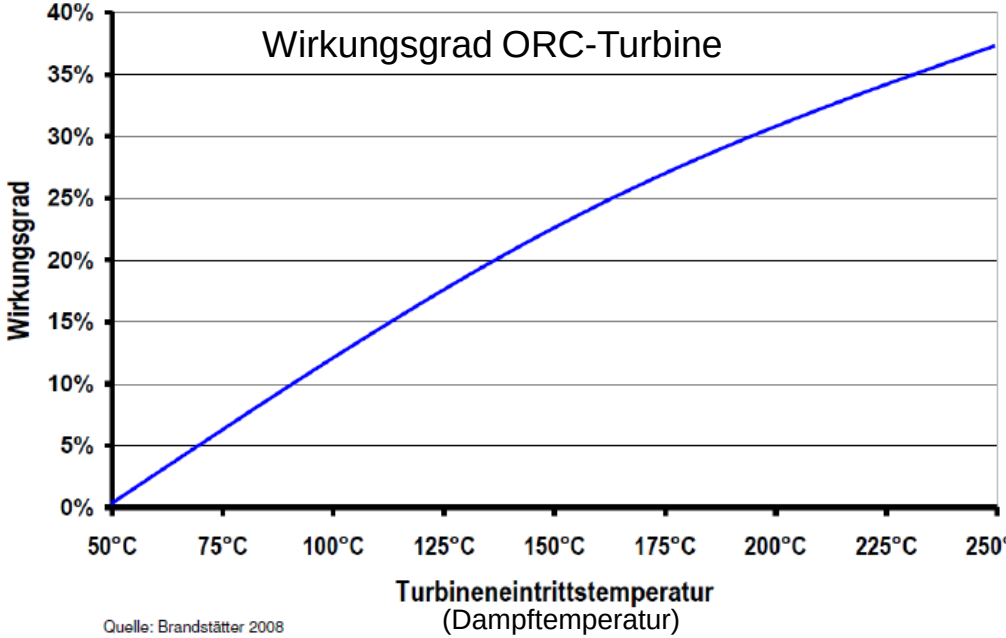
R601a: Isopentan C_5H_{12} (GWP = 5)

Quelle: ORC-Fachverband/Uni-Bayreuth



Quelle Sebelev, St.Petersburg

ORC-Arbeitsmedien



Quelle: Brandstätter 2008

THERMODYNAMIK

ORC- Arbeitsmedien

Stoffname	Chem. Formel	Abkürzung	T_{crit} (°C)	p_{crit} (bar)	GWP 100 a	WGK	Brennbarkeit	$T_{Zünd}$ (°C)	AGW (mg/m³)
1,1,1,2,2-Pentafluorpropan	$C_3H_3F_5$	R245fa	154,0	36,5	1030	1	-	412	1644
n-Butan	C_4H_{10}	R600	152,0	38,0	~ 20	-	F+	365	2400
n-Pentan	C_5H_{12}	R601	196,6	33,7	~ 20	2	F+	260	2950
n-Hexan	C_6H_{14}	R602	234,7	30,3	k.A.	1	F	230	1440
Hexamethyldisiloxan	$C_6H_{18}OSi_2$	MM	245,6	19,4	-	1	-	350	-
Octamethyltrisiloxan	$C_8H_{24}O_2Si_3$	MDM	290,4	14,2	-	3	-	350	-
Toluol	C_7H_8	-	318,6	41,3	k.A.	2	F	480	190

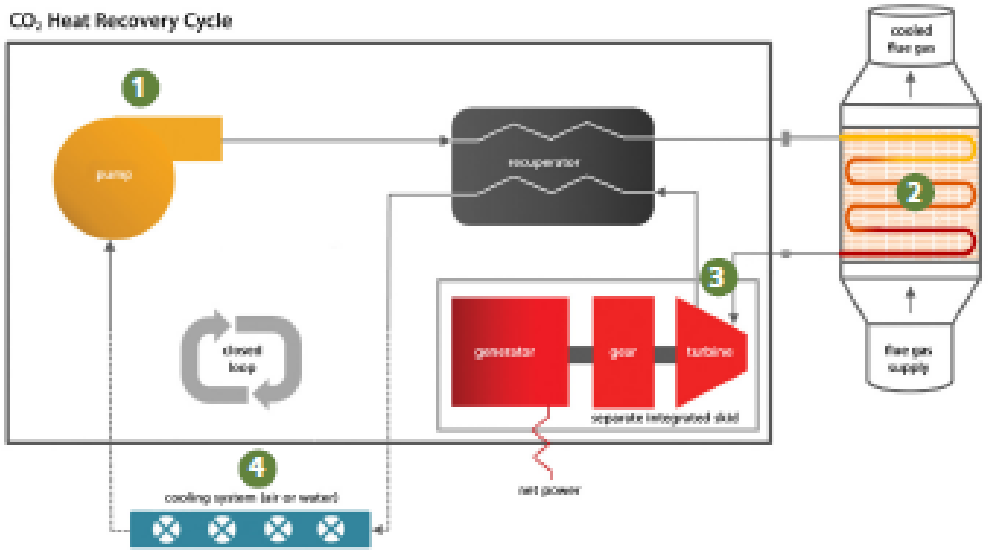
GWP = Treibhauspotential für 100 Jahre (bezogen auf CO_2)
WGK = Wassergefährdungsklasse 1= schwach wassergefährdend
2 = wassergefährdend 3 = stark wassergefährdend
Brennbarkeit: F = Leichtentzündlich, F+ = Hochentzündlich
AGW = Arbeitsplatzgrenzwert

Quelle: ORC-Fachverband/Uni -Bayreuth

THERMODYNAMIK

- Eine weitere Möglichkeit der Abwärmenutzung (z.B. von Gasturbinen, Stahlwerken, Glashütten, Solarkraftwerken…) besteht in dem Einsatz eines Rankine-Prozesses mit überkritischem CO_2 (s-CO_2) als Arbeitsmittel.

  Eine s-CO_2-Turbine kann bei gleicher Leistung bis zum Faktor 10 kleiner sein als eine Dampfturbine (Arbeitsmittel Wasserdampf) und verspricht einen deutlich besseren Wirkungsgrad (aufgrund der hohen Leistungsdichte von s-CO_2).



1. CO_2 is pumped while heat is transferred
2. CO_2 moves to the supercritical region where it behaves more like a gas while maintaining a high density as liquids
3. CO_2 is expanded in a turbine driving a generator in turn generating electricity
4. The low pressure CO_2 is cooled down returning it to its original state (stage 1)

Quelle:Siemens Energy, Projekt Carbosola

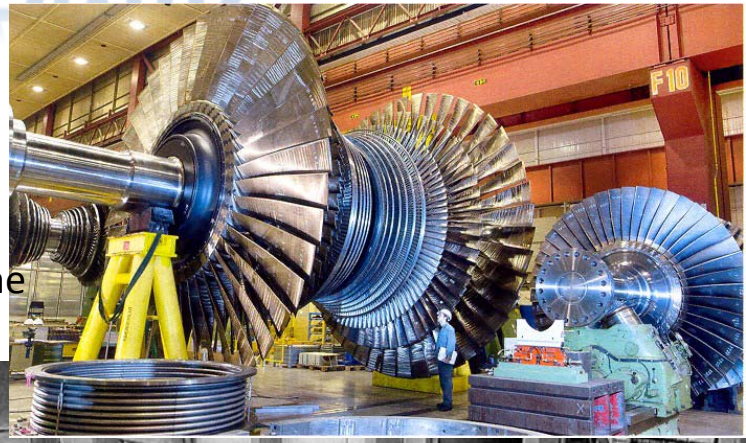
THERMODYNAMIK

Dampfturbine
Rotorüberholung
(Retrofit)
Niederdruckteil

Werkbild ALSTOM

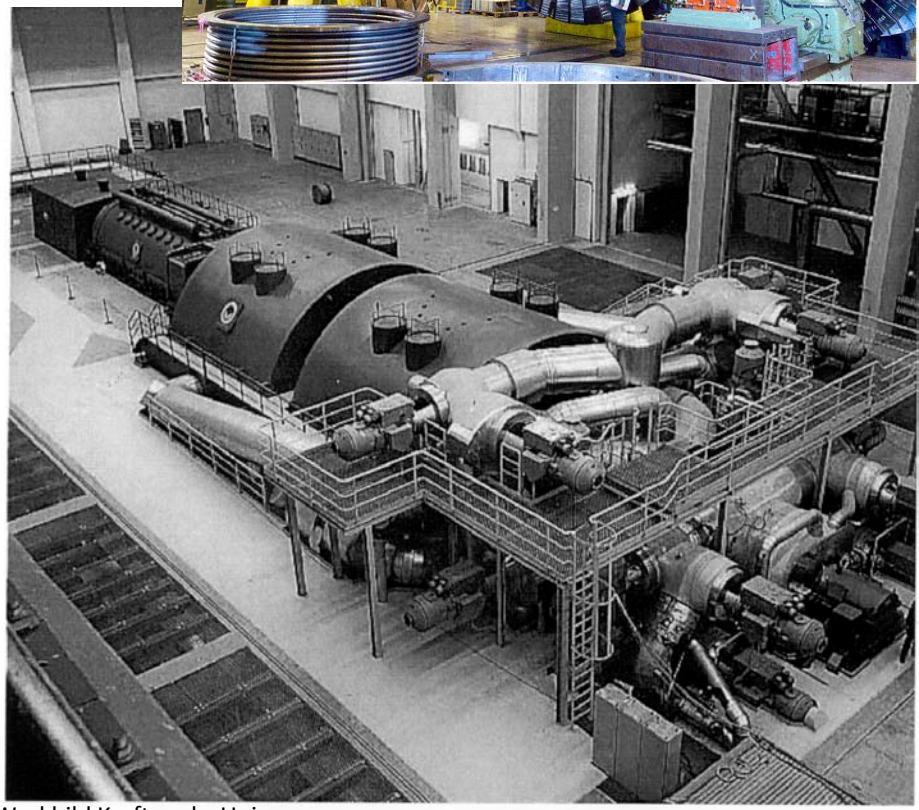
THERMODYNAMIK

Dampfturbinenmontage
Werkbild Siemens



Läufer einer 1600 MW Dampfturbine
Werkbild Siemens

Siemens SST-6000 im Kraftwerk Altbach (BW)
Werkbild Siemens

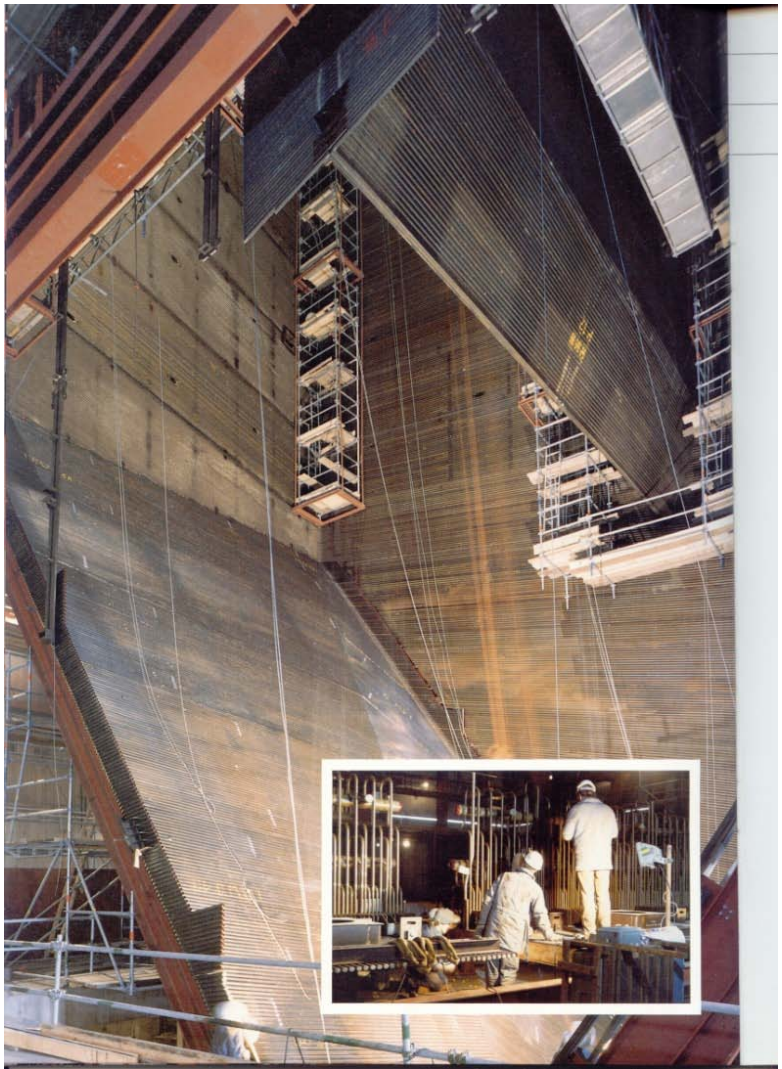


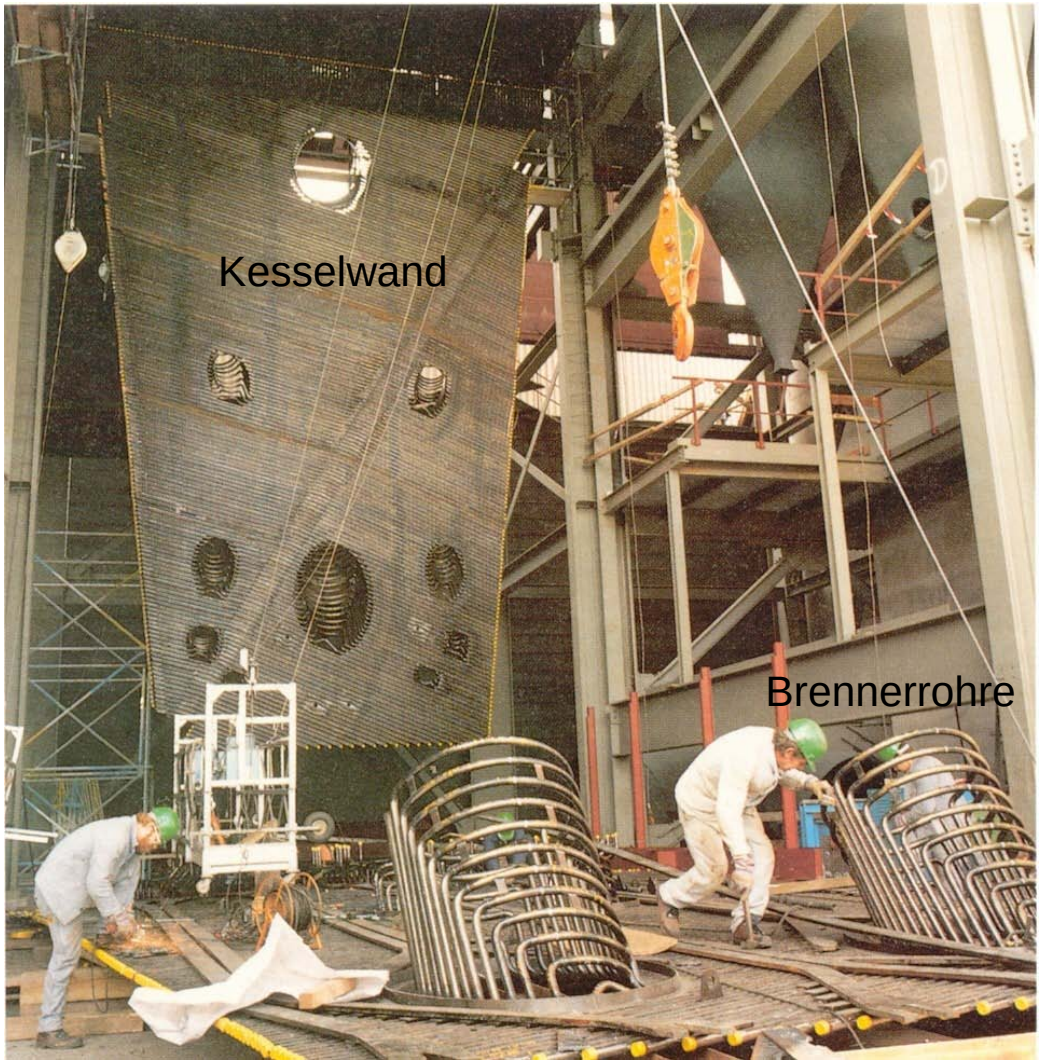
Werkbild Kraftwerks Union

Dieser Turbosatz im Kraftwerk Heyden leistet 880 Megawatt brutto und ist damit der grö
Steinkohle-Kraftwerksblock in Europa. In den Hochdruckteil der Turbine (vorn) tritt der
mit einem Druck von 192 bar und einer Temperatur von 535 Grad Celsius ein.

THERMODYNAMIK

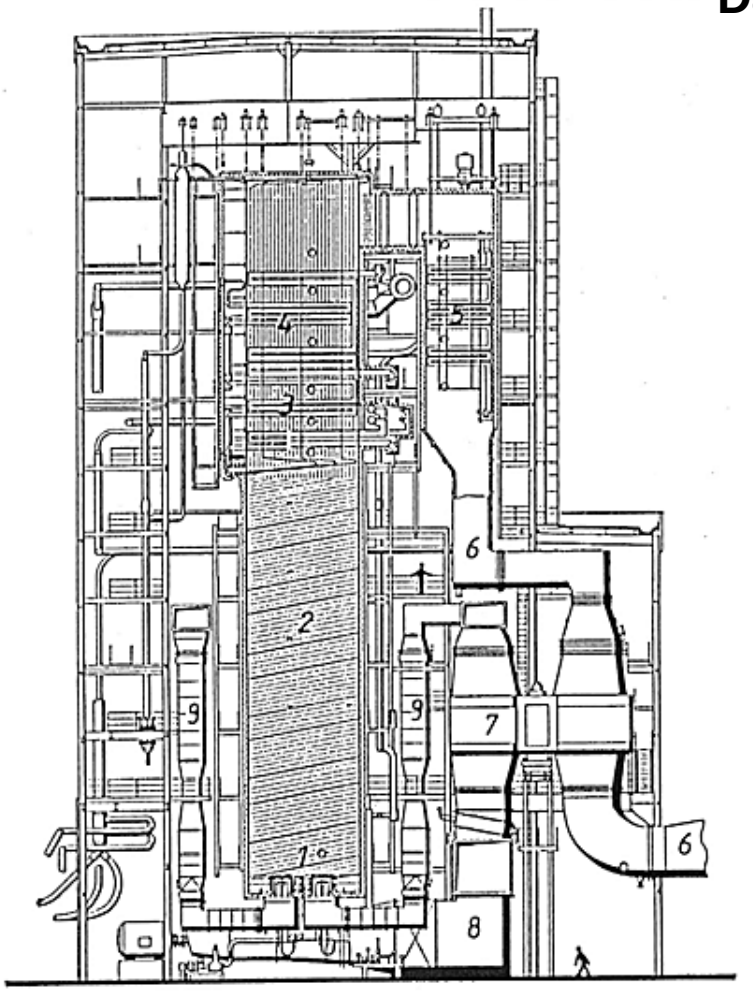
Dampferzeugermontage (Wasserrohrkessel) KW-Reuter-West (Berlin)





THERMODYNAMIK

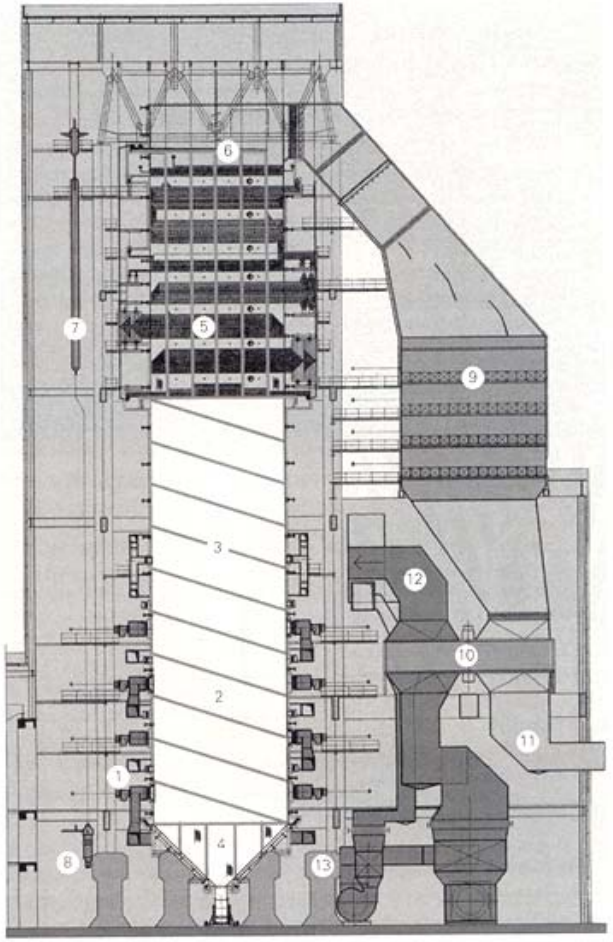
Dampferzeuger



Dampferzeuger für 750 t/h Frischdampf von 535 °C bei 197 bar, Bauhöhe 50 m

1 Gas- und Ölbrenner
2 Rohrwände als Verdampfer
3 Überhitzer
4 Zwischenüberhitzer
5 Eco (Economiser)
6 Abgaskanal
7 Luvo (Luftvorv
8 Frischluftkanal
9 Brennluftkanal

(Nach Werkbild Deutsche Babcock Werke AG)



1 Brenner
2 Brennkammer
3 Verdampferrrohre
4 Aschetrichter
5 Konvektionsheizflächen
6 Tragrohre
7 Anfahrsystem
8 Umwälzpumpe
9 DENOX-Anlage
10 Luftvorwärmer
11 Rauchgas
12 Luftzufuhr
13 Kohlemühlen
(Werkbild Siemens AG)

Dampferzeuger für 1500 t/h Frischdampf von 545/562 °C bei 260 bar, Bauhöhe 100 m

Quelle: Langeheinecke, Thermodynamik

THERMODYNAMIK

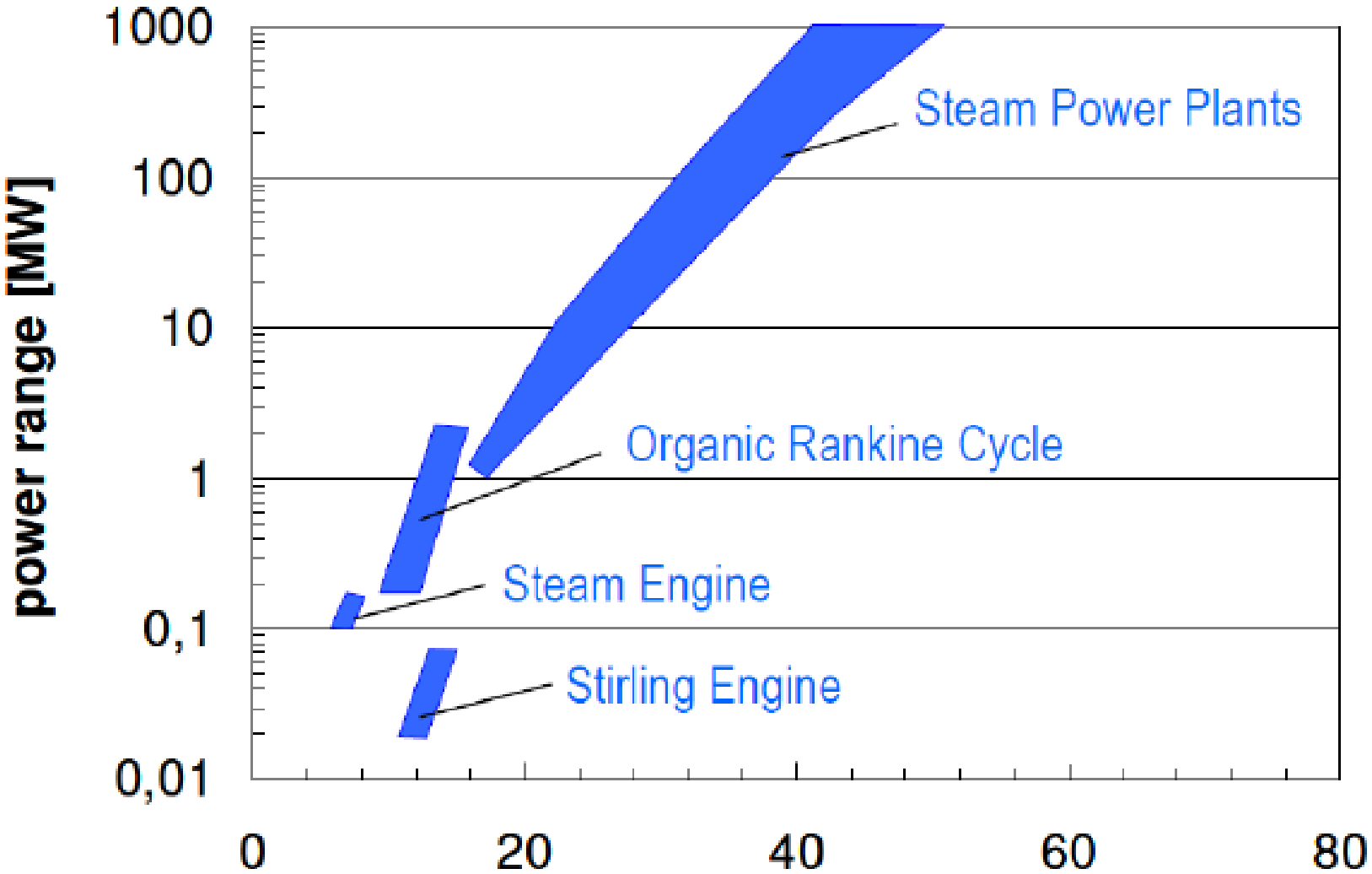
KRAFTWERKSTYPEN IM VERGLEICH

	elektrische Leistung MW	Wirkungs-grad %	Vollast-Stunden pro Jahr h	Investitionen € / kW	Stromerzeugung €ct / kWh
Kernenergie	1.600	36	8.000	1.700	4,4
Steinkohle	700	46	7.000	700	3,4
Braunkohle	850	43,5	8.000	750	3,3
GuD (Erdgas)	700	58	7.000	400	3,8
Wasserkraft	700		5.000	1.800	5,6
Wind (Küste)	> 1		2.500	700	5,8
Photovoltaik	> 1		2.400	6.000	43,7
IGCC (siehe Artikel S. 44)	700	51	7.000	1.300	4,2
IGCC mit CO_2-Abtrennung	700	45	7.000	1.540	4,8
GuD mit CO_2-Abtrennung	700	52	7.000	560	4,4

Um die Kosten zu ermitteln, wird eine Betriebszeit von 30 Jahren (bei Kernenergie 50 Jahre) angenommen, Abschreibung 15 Jahre, Fremdkapital 70%, Abzinsung 8%. Die CO_2-Abtrennung (Artikel S. 49) wird ohne Verflüssigung, Transport und Deponierung betrachtet.

Quelle: Siemens PG CS 4

THERMODYNAMIK

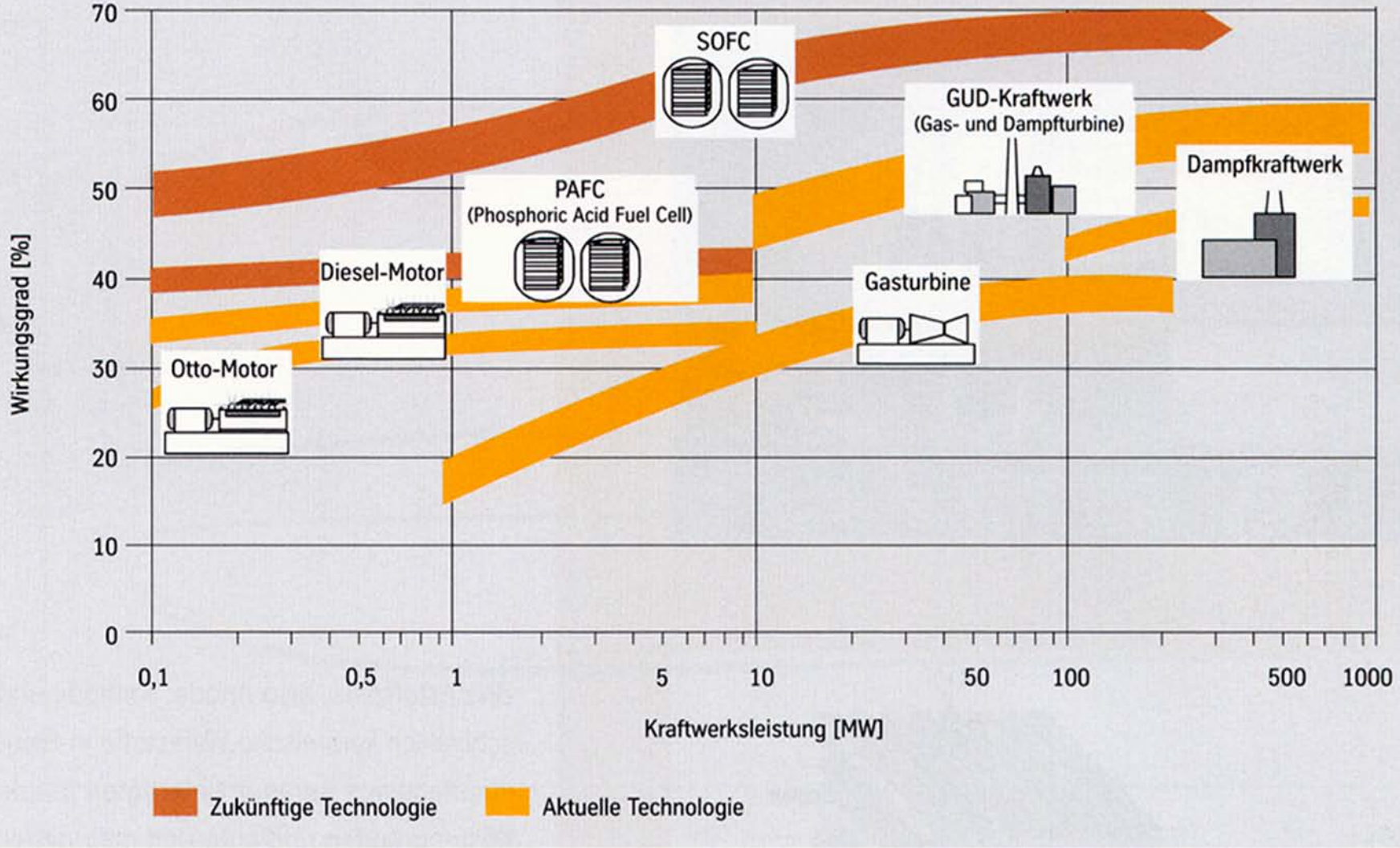


Energiesysteme mit Dampf im Vergleich

Quelle: Karl,J.: Dezentrale Energiesysteme

THERMODYNAMIK

Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerkstypen

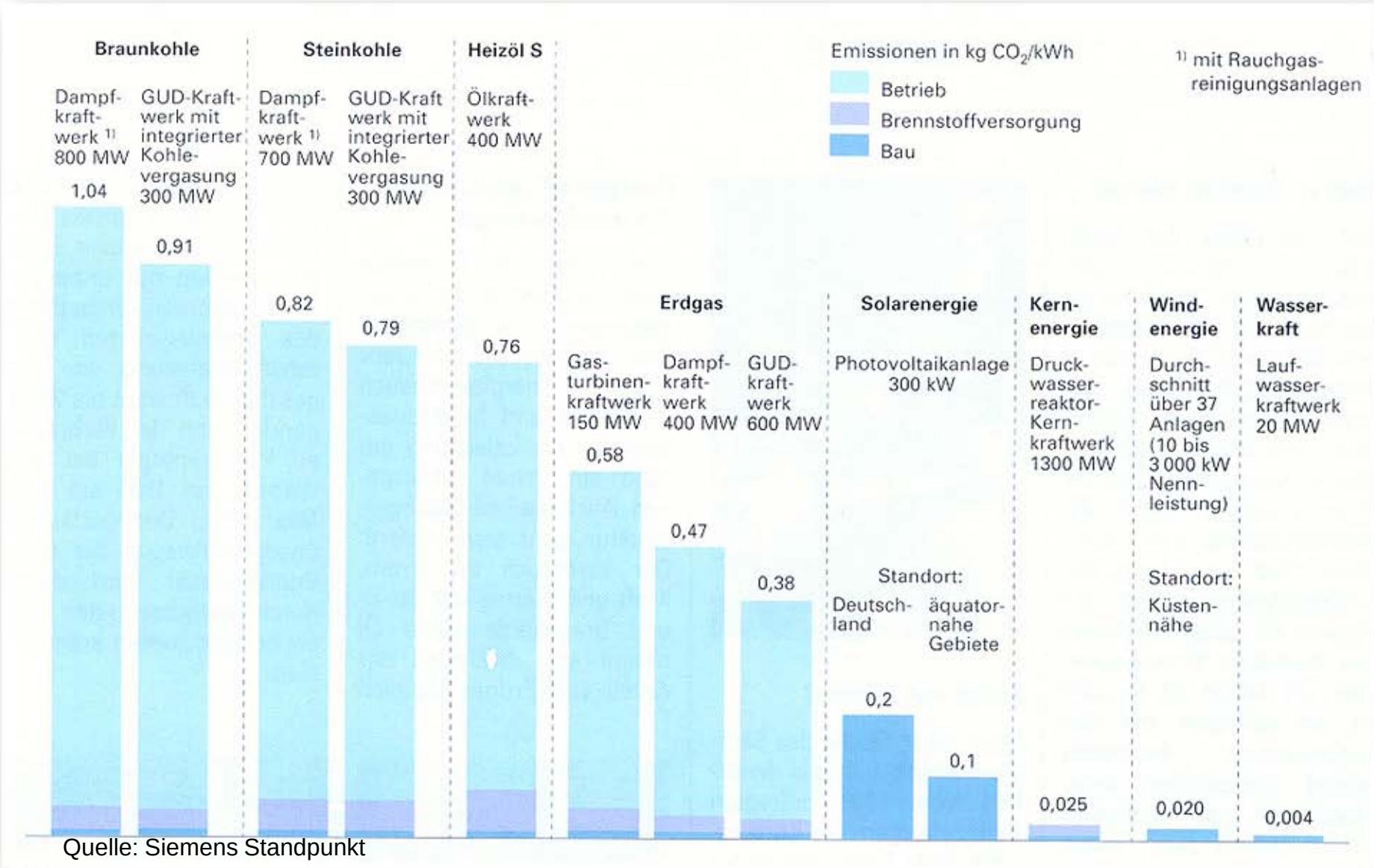


PAFC, SOFC = Brennstoffzellen

Quelle: Siemens Power

THERMODYNAMIK

CO_2-Emission bei verschiedenen Kraftwerkstypen (Stand 1995)



Quelle: Siemens Standpunkt

LINKSLAUFENDE KREISPROZESSE MIT DÄMPFEN

KÄLTEANLAGEN, WÄRMEPUMPEN

Formelzeichen	Größe	Einheit	
v'	spez. Volumen siedende Flüssigkeit	m^3/kg	
ρ'	Dichte siedende Flüssigkeit	kg/m^3	
h'	spez. Enthalpie siedende Flüssigkeit	J/kg	
s'	spez. Entropie siedende Flüssigkeit	J/kgK	
v''	spez. Volumen gesättigter Dampf	m^3/kg	
ρ''	Dichte gesättigter Dampf	kg/m^3	
h''	spez. Enthalpie gesättigter Dampf	J/kg	
s''	spez. Entropie gesättigter Dampf	J/kgK	
x_D	Dampfgehalt von Nassdampf	$kg_{Dampf}/kg_{Nassdampf}$	
v_D	spez. Volumen Nassdampf	m^3/kg	
ρ_D	Dichte Nassdampf	kg/m^3	
h_D	spez. Enthalpie Nassdampf	J/kg	
s_D	spez. Entropie Nassdampf	J/kgK	
r	Verdampfungsenthalpie r = h''- h'	J/kg	
m_D	Masse Nassdampf	kg	
V_D	Volumen Nassdampf	m^3	
m'	Masse Flüssigkeit	kg	
m''	Masse Dampf	kg	
ODP	Ozon Depletion Potential		
GWP_x	Global Warming Potential für x Jahre		
TEWI	Total Equivalent Warming Impact		
η_{therm}	thermischer Wirkungsgrad	%	
JAZ	Jahresarbeitszahl der Wärmepumpe	$kWh_{thermisch}/kWh_{elektr.}$	
ε	Leistungszahl		
ε_{KM}	Leistungszahl Kältemaschine		
ε_{WP}	Leistungszahl Wärmepumpe		

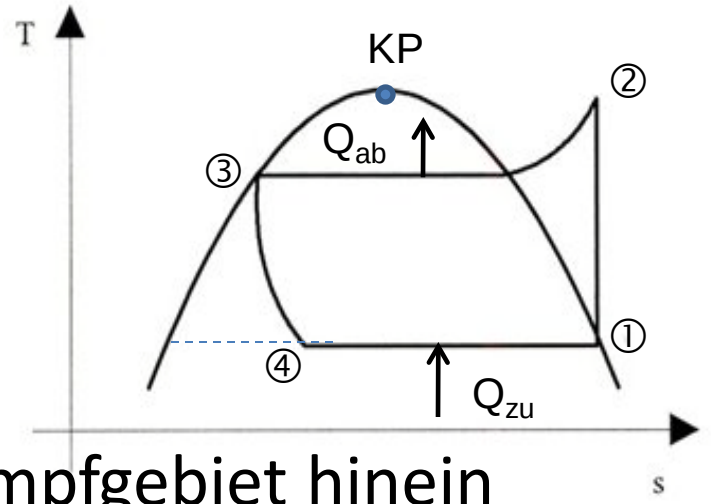
THERMODYNAMIK

- **Linkslaufende KP mit Dämpfen** (Rudolf Plank-Prozess)
  - KM Dampfkältemaschinen (Kaltdampfmaschinen)
  - WP Wärmepumpen
- Vergleichsprozess zum Kälteprozess

  2 Isobaren
  (Wärmezu- und -abfuhr, 4→1 und 2→3)

  1 Isentrope (Kompression, 1→2)
  1 Isenthalpe
  (Drosselung zur Expansion, 3→4)

  Prozess mit Phasenwechsel



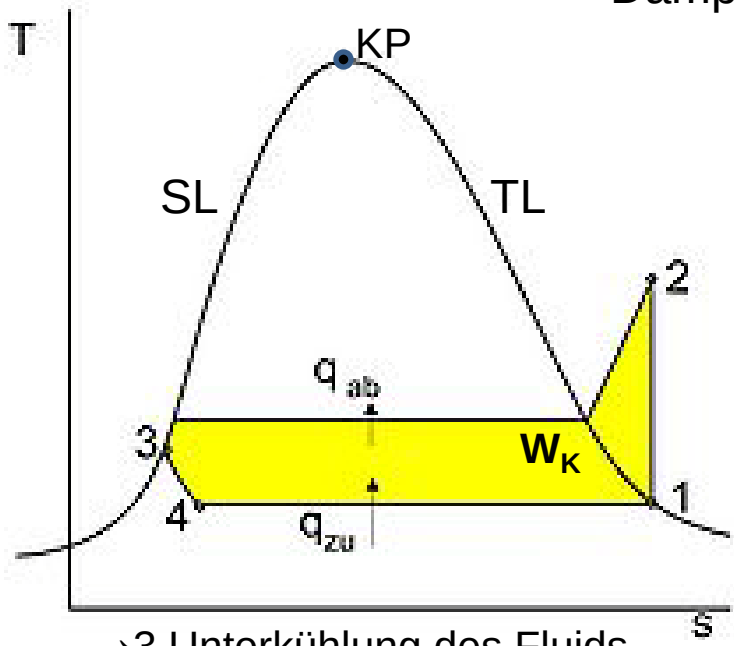
- isentrope Expansion in das Nassdampfgebiet hinein (3→4) ist technisch schwierig zu realisieren (Wasserschlag, Kavitation), würde auch keinen wesentlichen Ertrag liefern, daher nur Drosselung (apparativer Aufwand klein)

THERMODYNAMIK

- $\varepsilon_{KM} = Q_{zu}/W_K = Q_{4,1}/W_{t1,2} = q_{4,1}/w_{t1,2} = (h_1 - h_4)/(h_2 - h_1)$
- $\varepsilon_{WP} = |Q_{ab}|/W_K = |Q_{2,3}|/W_{t1,2} = |(h_3 - h_2)|/(h_2 - h_1)$

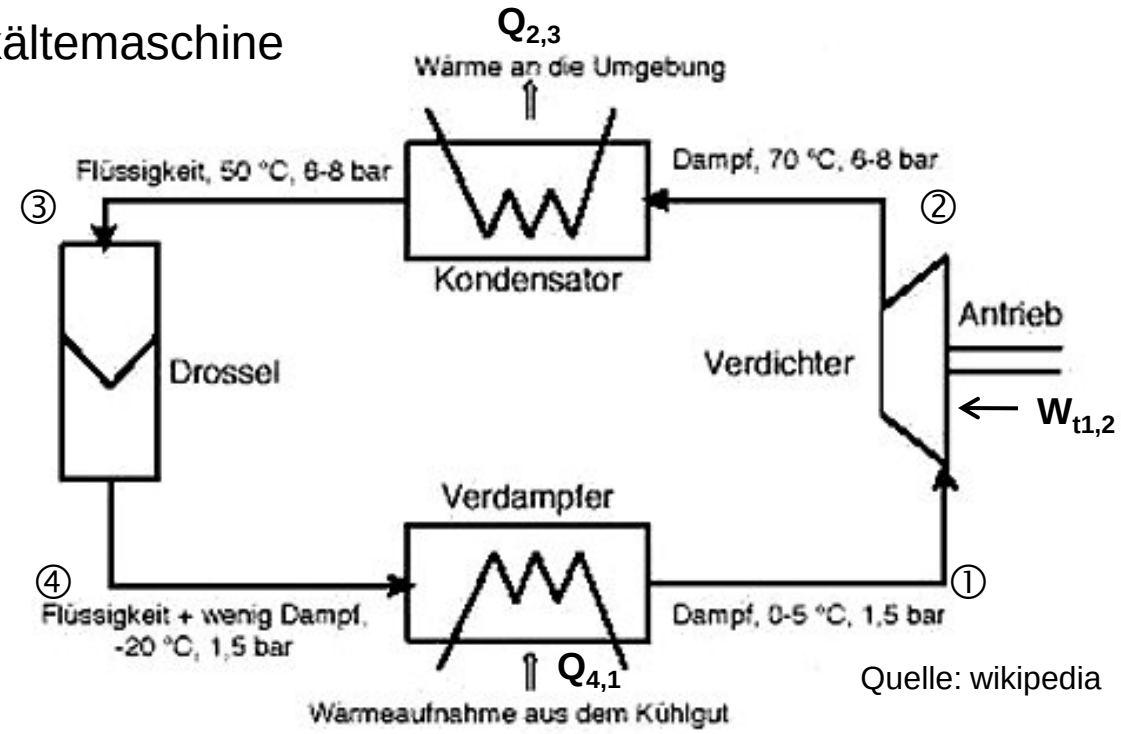
  Leistungszahl (Arbeitszahl) ε_{WP} = COP (coefficient of performance)

  ε_{KM} = EER (energy efficiency ratio)
- JAZ=Jahresarbeitszahl bei WP=>∑Nutzen/∑Aufwand [kWh_{th}/kWh_{el}] pro Jahr



→3 Unterkühlung des Fluids

Dampfkältemaschine



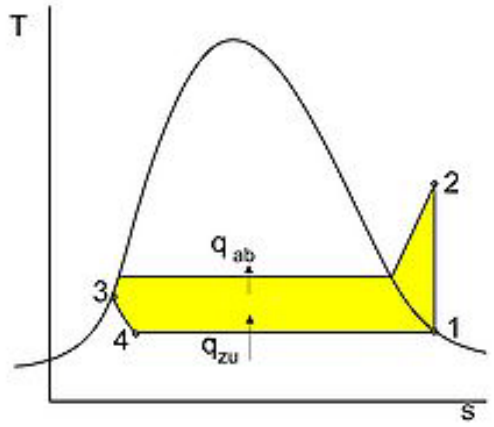
Quelle: wikipedia

THERMODYNAMIK

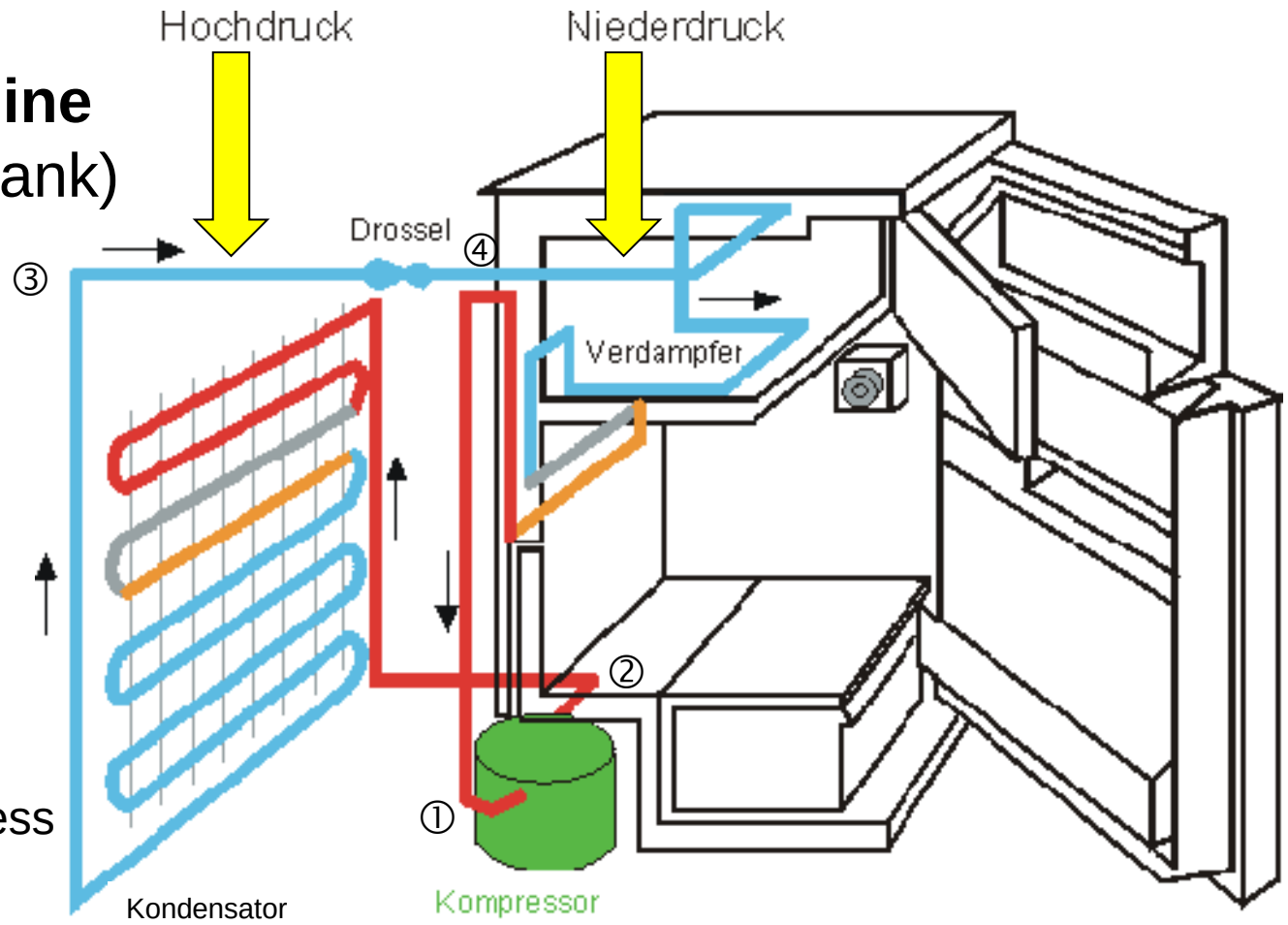
- KM und WP haben vergleichbaren technischen Aufbau und ähnliche Arbeitsfluide, unterscheiden sich aber durch den Apparateteil (Wärmetauscher) im Nutzraum: bei KM ist es der Kühler (Wämezufuhr vom Raum zum Prozess), bei WP der Heizkörper (Wärmeabfuhr aus dem Prozess in den Raum)
- Fluid wechselt im Prozess die Phase: gasförmig=> flüssig=> gasförmig

THERMODYNAMIK

Dampfkältemaschine
(Haushaltskühlschrank)



Linkslaufender Kreisprozess
mit Phasenänderung



rot: Kältemittel ist gasförmig

blau: Kältemittel ist flüssig

Quelle: wikimedia

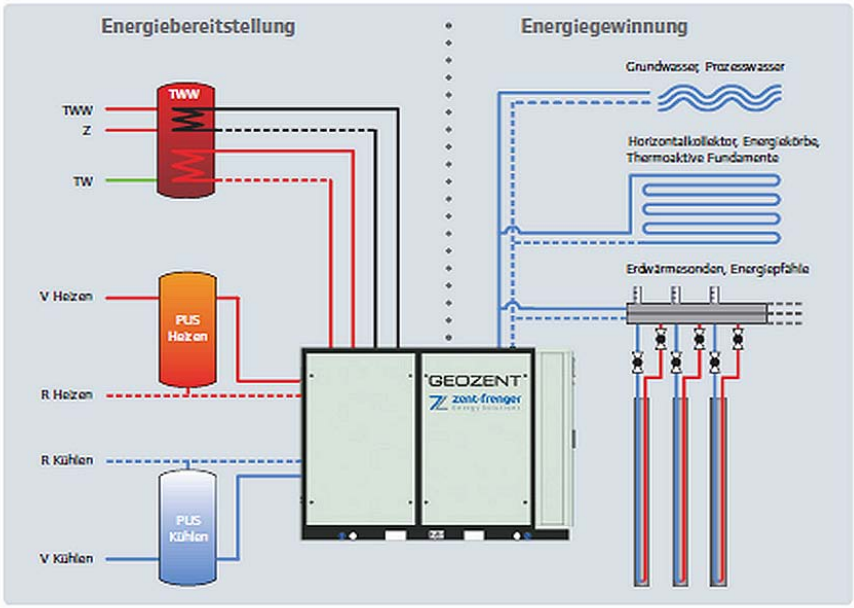
THERMODYNAMIK

- Es besteht kein direkter zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen den Leistungszahlen ε und der Energieverbrauchskennzeichnung gem. EU-Richtlinie 2010/30/EU (mit Ergänzungen, z.B. Nr.1060/2010/EU für Haushaltskühlgeräte) und gem. der Energieverbrauchskennzeichnungsverordnung (EnVKV).
- Die EU-Richtlinie definiert den EEI (Energy efficiency Index) eines Gerätes aus dem Quotienten des realen Energieverbrauchs und des rechnerischen Energieverbrauchs eines fiktiven Referenzgerätes (in %). Danach wird das reale Gerät dann in eine Energieeffizienz-Klasse (A+++ bis G) eingeordnet und gekennzeichnet. (Hinweis: die EU hat 2017 beschlossen, die Klassen auf A bis G zu reduzieren)

Zuordnung zu Energieeffizienz-Klassen (Prozent des Energieverbrauchs eines (fiktiven) Referenzgeräts)										
Energieeffizienz-Klasse	**A+++**	**A++**	**A+**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Haushaltskühlgeräte[9]	<22	<33	<44[A.1] ab 1.7.14 <42	<55	<75	<95	<110	<125	<150	≥150
Lampen[10] **(ungebündelt)**[A.2] Abstrahlwinkel >120°		≤11	≤17	≤24	≤60	≤80	≤95	>95		
Fernseher[11]	<10	<16	<23	<30	<42	<60	<80	<90	<100	≥100
Haushaltswaschmaschinen[12]	<46	<52	<59	<68	<77	<87	≥87			
Haushaltsgeschirrspüler[13]	<50	<56	<63	<71	<80	<90	≥90			
Autos[14]	<45	<54	<63	<72	<81	<90	<99	<108	<117	≥117
Energieeffizienz-Klasse	**A+++**	**A++**	**A+**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**

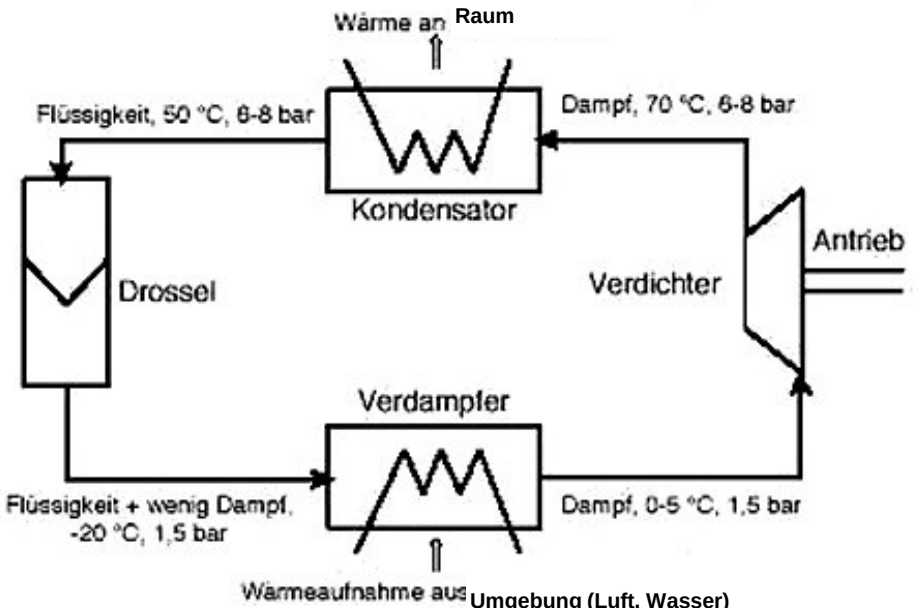
Stand 2016

THERMODYNAMIK



Wärmepumpen-Energiezentrale

Wärmepumpe
Funktionsprinzip



Quelle: Fa. Zent-Frenger GmbH

THERMODYNAMIK

- **Anforderungen an Arbeitsmedien** (Kältemittel) **für KM und WP**
  - wenig umweltschädlich
  - große Verdampfungswärme
  - ungiftig
  - nicht brennbar
  - niedriger Siedepunkt
  - niedriger Eispunkt
  - preiswert

Liste der Kältemittel
mit GWP-Werten:
s. a. Umweltbundesamt

Hinweis: Hauswärmepumpen und Chiller werden heute meist mit R134a bzw. R513a oder Propan betrieben, industr. Großkälteanlagen mit Ammoniak oder CO_2 ; Tiefkühlschränke (Fa. Binder, Freezer -80°C) mit Propan oder Ethan (GWP 3-6).

Ozonabbaupotenzial und Treibhauswirksamkeit von Kältemitteln

Natürliche Kältemittel	ODP	GWP (CO_2 = 1))
Ammoniak R717	0	0
Propan R290	0	3
Isobutan R600a	0	3
Herkömmliche Kältemittel		
Halone R13B1	10	15.000
FCKW R12	1	7.100
H-FCKW R22	0,05	1.700
Servicekältemittel R401A	0,03	1.080
Servicekältemittel R402a	0,02	2.570
H-FKW R134a	0	1.300

Ozonabbaupotenzial ODP (Ozon Depletion Potential) bezogen auf R11
Treibhauswirksamkeit GWP (Global Warming Potential) bezogen auf CO_2/HGWP bezogen auf R11

HGWP = Halocarbon Global Warming Potential

THERMODYNAMIK

Stoffdaten von Kältemitteln bei Umgebungsdruck p= 1,01325 bar

Stoff	Schmelztemperatur	Schmelzwärme	Siedetemperatur	Verdampfungswärme
Ammoniak	-77,9°C	339 kJ/kg	-33,4°C	1.369 kJ/kg
Ethanol	-114,2°C	108 kJ/kg	78,3°C	846 kJ/kg
Kohlendioxid	sublimiert bei p = 1,01325 bar		-78,5°C	574 kJ/kg
Schwefeldioxid	-56,6	Sublimation	-10,0°C	402 kJ/kg
Wasser	0°C	333,5 kJ/kg	100°C	2.257 kJ/kg

R134a	-101°C		-26,1°C	217 kJ/kg
R407C*			-44°C	249 kJ/kg
Butan	-159,5°C		-11,8°C	367 kJ/kg
Methan	-182,5°C		-161,5°C	510 kJ/kg
R12 Frigen	-158°C		-29,8°C	166 kJ/kg
Stickstoff	-210,1°C		-196°C	398,35 kJ/kg

*Mischung aus R125, R32, R134a

THERMODYNAMIK

Bewertungsfaktoren zur Umweltschädlichkeit von Kältemitteln (Treibmitteln, Löschmitteln):

- ODP = Ozon Depletion Potential
  Ozonabbaupotential bezogen auf R 11 (CCl_3F, Frigen 11)
- GWP_x = Global Warming Potential
  Treibhauswirksamkeit bezogen auf CO_2 (wieviel mehr trägt der Stoff innerhalb einer Zeitspanne x zum Treibhauseffekt bei, verglichen mit CO_2; üblich sind x = 20 oder 100 oder 500 Jahre)
- HGWP = Halocarbon Global Warming Potential
  Treibhauswirksamkeit bezogen auf R 11 (Frigen)
- TEWI = Total Equivalent Warming Impact
  direkte(GWP)+ indirekte(CO_2aus Fabrikation) Treibhausbelastung

Software zur Kälteanlagenauslegung (beispielhaft)**:**

- CoolPack (Freeware)
- Maple + CoolProp
- www.deka-controls.com/kaeltemittel-dampftafeln.html
- REFPROP; logp-h-Diagramme der gängigen Kältemittel
- Effizienzrechner Klima-Lüftung des BfEE (www.bfee-online.de)
- F-Gase-Rechner; www.pfannenberg.com/de/service-support/

THERMODYNAMIK

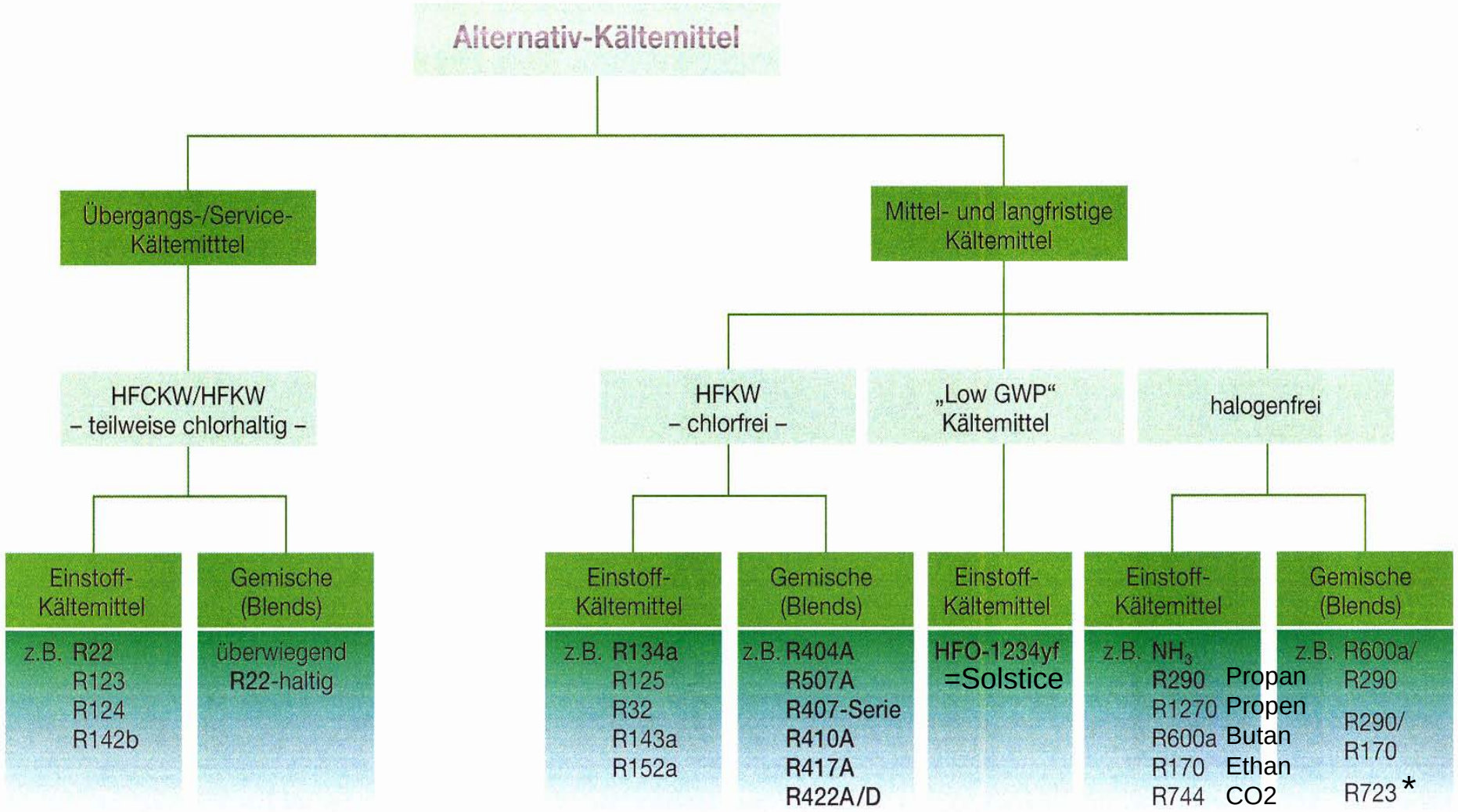
Arbeitsmittel (Kältemittel = **R**efrigerant, R-xxxx)

Benennung nach DIN 8960, Bezeichnung ergibt sich aus der Strukturformel

- R 7… = anorgan. Kältemittel
  z.B. Wasserstoff= R 702; Ammoniak= R 717; CO_2= R 744; Wasser= R 718
- R 6… = Kohlenwasserstoffe mit >8 Wasserstoffatomen je Molekül, chlor- und fluorfrei, z.B. Butan C_4H_{10} = R 600a ; Pentan C_5H_{12} = R 601
- R 4… = (teilhalogenierte) zeotrope Kältemittelgemische (Blends)
- R 5… = azeotrope Kältemittelgemische, z.B. R513a (Opteon XP10**)= 50% R134a + 50% R1234yf, ungiftig, nicht brennbar, GWP= 631
- „Greenfreeze“ = Halonfreie Kältemittel
  z.B. Ethan C_2H_6 = R 170; Propan C_3H_8 = R 290; Butan C_4H_{10} = R 600a
- chlorhaltige Kältemittel (FCKW) , z.B. R 11 = Trichlorfluormethan CCl_3F = Frigen11* ; R 12 = Difluordichlormethan CCl_2F_2 = Frigen12*
  FCKW seit 1992/94 verboten durch: FCKWHalonVerbV 1991, ChemOzonschichtV 2006, ChemKlimaschutzV 2008, F-Gas-V 2014
- EU-MAC-Richtlinie (**m**obile **a**ir **c**onditioning)
  ab 2011 müssen neue PKW-Typen, ab 2017 alle neuen PKW, Klimaanlagen-Kältemittel mit GWP <150 einsetzen; bisher: R134a (CH_2FCF_3 Tetrafluor-ethan) mit GWP = 1430; aktuell: R1234yf (Solstice***, $C_3H_2F_4$ Tetrafluor-propen) GWP= 4, brennbar=>Flusssäure,TFA(Trifluoressigsäure) als Abbauprodukt

*Markenname Fa. Höchst ** Markenname Fa. Chemours (DuPont) *** Markenname Fa. Honeywell

THERMODYNAMIK



Strukturelle Einteilung der Alternativ-Kältemittel

Quelle: Fa. Bitzer

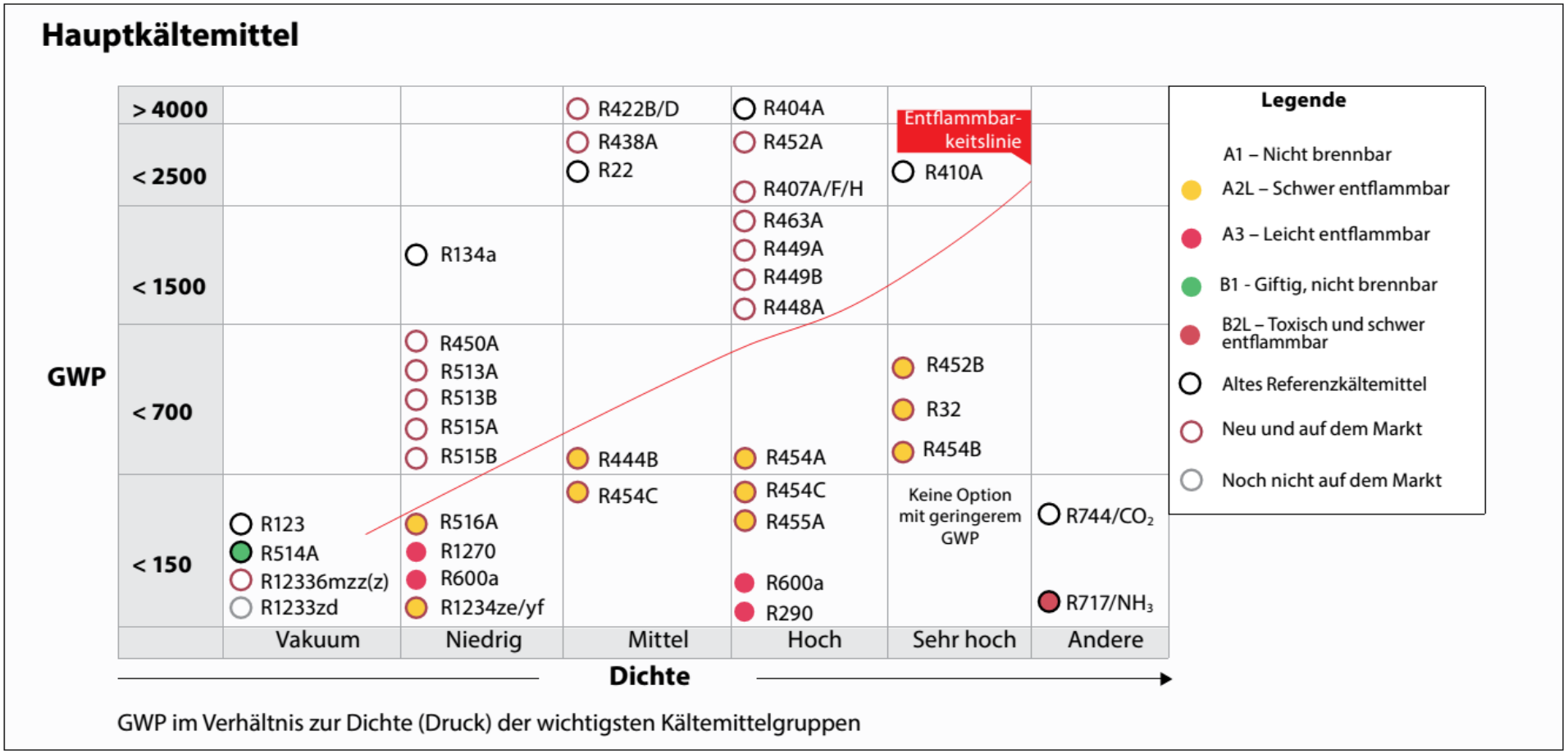
*Gemisch Ammoniak/ Dimethylether

THERMODYNAMIK

Übersicht über die wichtigsten Kältemittel (Liste nicht abschliessend)

Ursprüngliche Kältemittel (verboten)	Übergangs-/Service-Kältemittel	Kältemittel für neue Anlagen und Geräte	
FCKW (chlorhaltig, halogeniert)	HFCKW / HFKW (teilweise chlorhaltig)	FKW / HFKW (chlorfrei)	**natürlich**
	Einstoff-Kältemittel / Gemische (Blends)	Einstoff-Kältemittel / Gemische (Blends)	Einstoff-Kältemittel / Gemische (Blends)
z.B. R11 R12 R502 R13B1	z.B. **R22** *Überwiegend R22-haltig* R401A (MP 39) R402A (HP80) R402B (HP81)	z.B. GWP **R134a** 1300 R125 3200 z.B. GWP **R404A** 3800 R407A 1900 R407C 1600 R410A 1900 R417A 1950 R413A 1770 Isceon 29 2230 Isceon 79 2530	z.B. **R717 (NH_3)** R290 Propan R1270 Propylen R600a Isobutan R170 Ethan **R744 (CO_2)** **R718 (H_2O)** z.B. R290/R600a R600a R290/R170
Bestehende Anlagen dürfen weiter betrieben, aber nicht mehr nachbefüllt werden. Für Anlagen mit mehr als 3 kg Kältemittel: Meldepflicht, Wartungsheft und Dichtigkeitsprüfung.	Verbot für Neuanlagen, Erweiterungen und Umbauten. Bestehende Anlagen dürfen weiter betrieben und bis Ende 2009 nachgefüllt werden, mit recycelten Kältemitteln bis Ende 2014. Für Anlagen mit mehr als 3 kg Kältemittel: Meldepflicht, Wartungsheft und Dichtigkeitsprüfung	Bewilligungspflicht für Neuanlagen, Erweiterungen und Umbauten; Voraussetzung für eine Bewilligung: fehlende Alternativen mit natürlichen Kältemitteln. Für Anlagen mit mehr als 3 kg Kältemittel: Meldepflicht, Wartungsheft und Dichtigkeitsprüfung.	Natürliche Kältemittel sind für Neuanlagen, Erweiterungen und Umbauten anzustreben. Nach Stoffverordnung keine Bewilligungspflicht und keine Meldepflicht für natürliche Kältemittel. Für Anlagen mit mehr als 3kg Kältemittel: Wartungsheft.

THERMODYNAMIK



GWP im Verhältnis zur Dichte (Druck) der wichtigsten Kältemittelgruppen

(s. auch Folie 152)

Quelle: Fa. Danfoss

THERMODYNAMIK

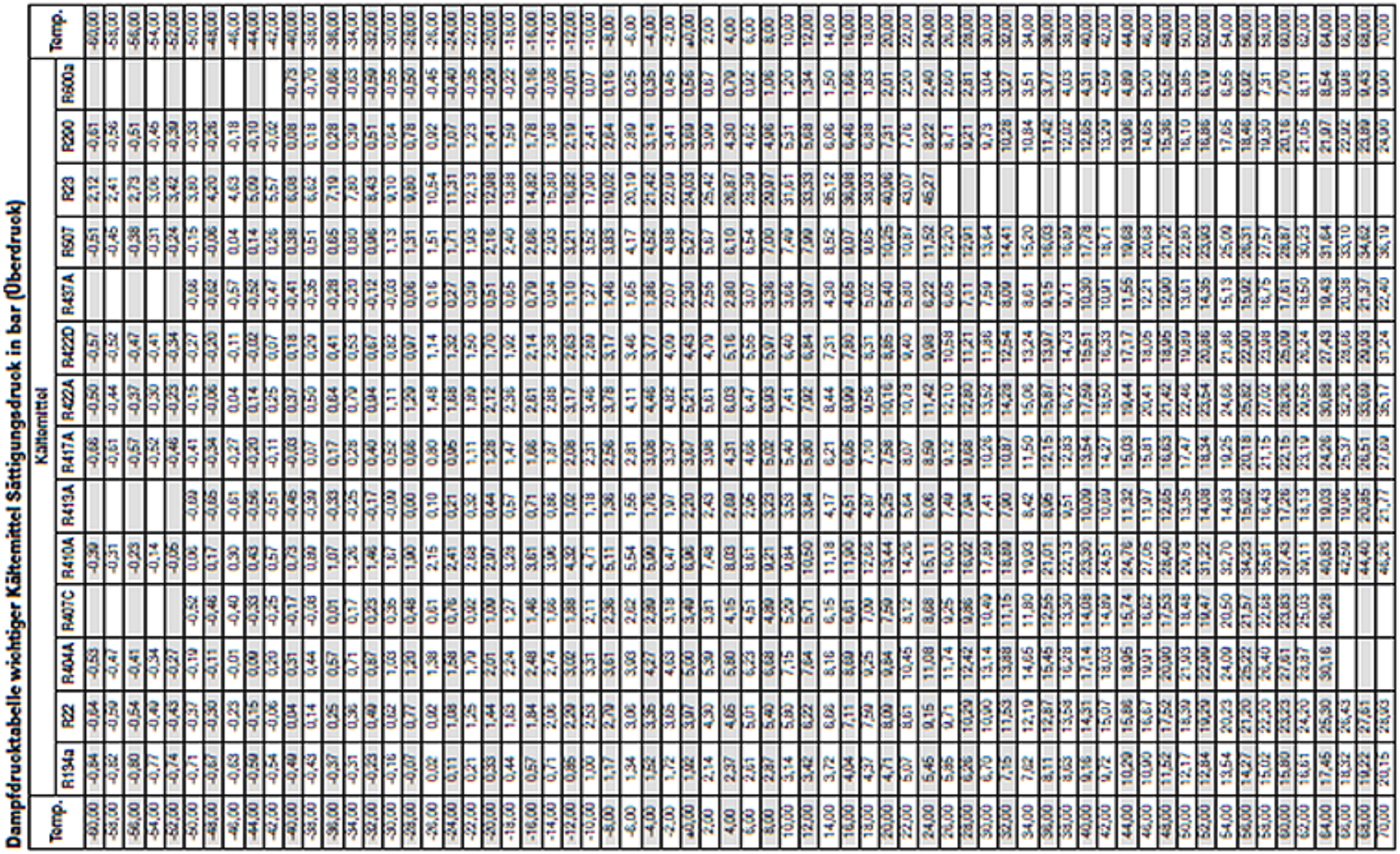
Kältemittel-Tabelle

Rechtlicher Status	Kategorie	Kältemittel	Ersatz für	Hersteller-bezeichnungen	Hersteller	Zusammensetzung	GWP	Sicherheitsgruppe
Verbotene Kältemittel	FCKW perhalogeniert, chlorhaltig	R11 R12 R500 R502 R13B1					400-8500	A1
Ab 1.1.2015 Verwendungsverbot	HFCKW teilhalogeniert, chlorhaltig	R401A R402A R402B R403A R408A	R12 R502				1182	A1
		R22	R12 R502				1810	A1
		R124	R114				609	A1
		R142b	R1231				2310	A2
Kältemittel für begonnene Anwendungen in Neuanlagen bis 2020 (2015)	HFKW teilhalogeniert, chlorfrei GWP <2500	R404A	R502 R22			R125/143a/134a	3922	A1
		R507				R125/143a	3985	A1
		R422A		Iceon MO79	Chemours	R125/134a/600a	3143	A1
		R428A		RS-52	RefSol	R125/143a/290/600	3660	A1
		R417A	R22	Isceon 229	Solvay	R125/134a/600	2800	A1
		R422D		Iceon MO29	Chemours	R125/134a/600a	2729	A1
		R424A		RS-45	RefSol	R134a/125/600a/600a	2425	A1
		R236fa	R114				9810	A1
		R227ea	R1231				3220	A1
		–	R1231	Iceon MO59	Chemours	R134/365/227	3085	A1
		R23					14800	A1
		R508A	R12 R502	Klea 508A	Meichem	R23/116	13214	A1
		R508B		Suva 95	Chemours	R23/116	13396	A1
Kältemittel für begonnene Anwendungen in Neuanlagen bis 2023	HFKW teilhalogeniert, chlorfrei GWP <2500	R152a	R12				124	A2
		R407A		Iceon MO49	Chemours	R32/125/134a	1985	A1
		R426A		RS-24	RefSol	R134a/125/600/601a	1508	A1
		R407A	R22			R32/125/134a	2107	A1
		R407C				R32/125/134a	1774	A1
		R407F		Performax LT	Honeywell	R32/125/134a	1825	A1
		R417A		Isceon MO59	Chemours	R125/134a/600	2346	A1
		R427A		Forane 427A	Arkema	R32/125/143a/134a	2138	A1
		R438A		Isceon MO99	Chemours	R32/125/134a/600/601a	2264	A1
		R424A		RS-44	RefSol	R134a/125/600a/600/600a	2440	A1
		R410A				R32/125	2040	A1
		R134a					1430	A1
	HFKW/HFO Gemische GWP <2500	R449A	R404A R507	Opteon XP40	Chemours	R32/125/1234yf/134a	1397	A1
		R448A		Solstice N40	Honeywell	R32/125/1234ze/1234yf/134a	1386	A1
		R452A		RS-50	RefSol	R134a/125/32/227ea/601a	1818	A1
		–		LTR4X	Meichem	R32/125/1234ze/134a	1560	A1
		–		ARM-32b	Arkema		1460	–
		R452A		Opteon XP-44	Chemours	R32/125/1234yf	1324	A1
		–	R22 R407C	DR-93	Chemours		<1000	A1
		–		Solstice N-20	Honeywell	R32/125/1234yf/1234ze/134a	<500	A2L
		–		RS-70	RefSol	R134a/32/125/227ea/600/601a	1785	–
		–		ARM-52c	Arkema		<1460	–
		R32	R410A				675	A2L
		R448		Opteon 1141	Chemours	R32/1234yf	460	A2L
		R447A		Solstice L-41	Honeywell	R32/125/1234ze	572	A2L
		–		ARM-71a	Arkema		<560	A2L
		–		HPR10	Meichem	R744/R32/R1234ze	450	A2L
		R513A	R134a	Opteon XP30	Chemours	R1234yf/134a	631	A1
		R450A		Solstice N-13	Honeywell	R1234ze/134a	601	A1
		–		ARM-42	Arkema	R1234yf/152a/134a	<150	A2L
		–		ACX	Meichem	R32/1234ze/134a	620	A1
Zugelassene Kältemittel unter Vorbehalt der Einhaltung der Sicherheitsanforderungen	HFO GWP <150	R1234yf	R134a				4	A2L
		R1234ze					7	A2L
	natürliche Kältemittel halogenfrei GWP <150	R290	R134a R404A R507	Propan		C_3H_8	3	A3
		R1270	R404A R507	Propen		C_3H_6	3	A3
		R600a	R134a	Isobutan		C_4H_{10}	3	A3
		R600	R124	Butan		C_4H_{10}	3	A3
		R170	R22	Ethan		C_2H_6	3	A3
		R717	R404A R507	Ammoniak		NH_3	0	B2
		R723				NH_3/DME (R170)	0	A1
		R744		Kohlendioxid		CO_2	1	A1
		R718		Wasser		H_2O	21	A1

HFO = Hydrofluorolefine

THERMODYNAMIK

Quelle: Fa. Schiessl



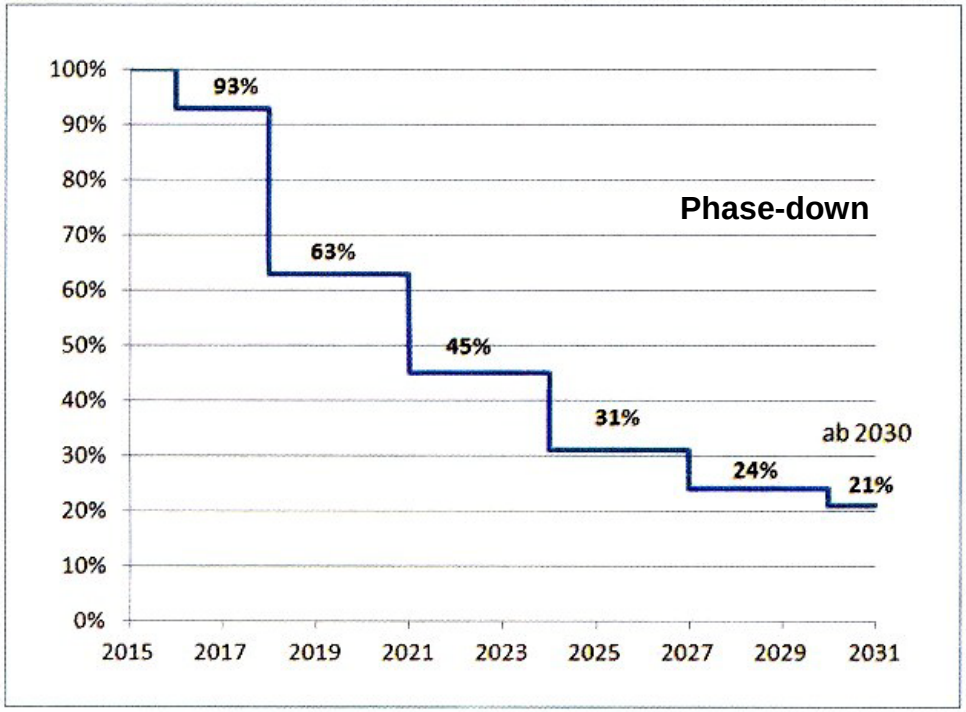
Dampfdrucktabelle wichtiger Kältemittel Sättigungsdruck in bar (Überdruck)

Temp.	Kältemittel														Temp.
	R134a	R22	R404A	R407C	R410A	R413A	R417A	R422A	R422D	R437A	R507	R23	R200	R600a	
-60,00	-0,84	-0,64	-0,53		-0,39		-0,66	-0,50	-0,57		-0,51	2,12	-0,61		-60,00
-58,00	-0,82	-0,59	-0,47		-0,31		-0,61	-0,44	-0,52		-0,46	2,41	-0,56		-58,00
-56,00	-0,80	-0,54	-0,41		-0,23		-0,57	-0,37	-0,47		-0,38	2,73	-0,51		-56,00
-54,00	-0,77	-0,49	-0,34		-0,14		-0,52	-0,30	-0,41		-0,31	3,06	-0,45		-54,00
-52,00	-0,74	-0,43	-0,27		-0,05		-0,46	-0,23	-0,34		-0,24	3,42	-0,39		-52,00
-50,00	-0,71	-0,37	-0,19	-0,52	0,06	-0,09	-0,41	-0,15	-0,27	-0,66	-0,15	3,80	-0,33		-50,00
-48,00	-0,67	-0,30	-0,11	-0,46	0,17	-0,05	-0,34	-0,06	-0,20	-0,62	-0,06	4,20	-0,26		-48,00
-46,00	-0,63	-0,23	-0,01	-0,40	0,30	-0,01	-0,27	0,04	-0,11	-0,57	0,04	4,63	-0,18		-46,00
-44,00	-0,59	-0,15	0,09	-0,33	0,43	-0,56	-0,20	0,14	-0,02	-0,52	0,14	5,09	-0,10		-44,00
-42,00	-0,54	-0,06	0,20	-0,25	0,57	-0,51	-0,11	0,25	0,07	-0,47	0,26	5,57	-0,02		-42,00
-40,00	-0,49	0,04	0,31	-0,17	0,73	-0,45	-0,03	0,37	0,18	-0,41	0,38	6,08	0,08	-0,73	-40,00
-38,00	-0,43	0,14	0,44	-0,08	0,89	-0,39	0,07	0,50	0,29	-0,35	0,51	6,62	0,18	-0,70	-38,00
-36,00	-0,37	0,25	0,57	0,01	1,07	-0,33	0,17	0,64	0,41	-0,28	0,65	7,19	0,28	-0,66	-36,00
-34,00	-0,31	0,36	0,71	0,17	1,26	-0,25	0,28	0,79	0,53	-0,20	0,80	7,80	0,39	-0,63	-34,00
-32,00	-0,23	0,49	0,87	0,25	1,46	-0,17	0,40	0,94	0,67	-0,12	0,96	8,43	0,51	-0,59	-32,00
-30,00	-0,16	0,62	1,03	0,35	1,67	-0,09	0,52	1,11	0,82	-0,03	1,13	9,10	0,64	-0,55	-30,00
-28,00	-0,07	0,77	1,20	0,48	1,90	0,00	0,66	1,29	0,97	0,06	1,31	9,80	0,78	-0,50	-28,00
-26,00	0,02	0,92	1,38	0,61	2,15	0,10	0,80	1,48	1,14	0,16	1,51	10,54	0,92	-0,45	-26,00
-24,00	0,11	1,08	1,58	0,76	2,41	0,21	0,95	1,68	1,32	0,27	1,71	11,31	1,07	-0,40	-24,00
-22,00	0,21	1,25	1,79	0,92	2,68	0,32	1,11	1,89	1,50	0,39	1,93	12,13	1,23	-0,35	-22,00
-20,00	0,33	1,44	2,01	1,09	2,97	0,44	1,28	2,12	1,70	0,51	2,16	12,98	1,41	-0,29	-20,00
-18,00	0,44	1,63	2,24	1,27	3,29	0,57	1,47	2,36	1,92	0,65	2,40	13,88	1,59	-0,22	-18,00
-16,00	0,57	1,84	2,48	1,46	3,61	0,71	1,66	2,61	2,14	0,79	2,66	14,82	1,78	-0,16	-16,00
-14,00	0,71	2,06	2,74	1,66	3,96	0,86	1,87	2,88	2,38	0,94	2,93	15,80	1,98	-0,08	-14,00
-12,00	0,86	2,29	3,02	1,88	4,32	1,02	2,08	3,17	2,63	1,10	3,21	16,82	2,19	-0,01	-12,00
-10,00	1,00	2,53	3,31	2,11	4,71	1,18	2,31	3,46	2,89	1,27	3,52	17,90	2,41	0,07	-10,00
-8,00	1,17	2,79	3,61	2,36	5,11	1,36	2,56	3,78	3,17	1,46	3,83	19,02	2,64	0,16	-8,00
-6,00	1,34	3,06	3,93	2,62	5,54	1,55	2,81	4,11	3,46	1,65	4,17	20,19	2,89	0,25	-6,00
-4,00	1,52	3,35	4,27	2,89	5,99	1,76	3,08	4,46	3,77	1,86	4,52	21,42	3,14	0,35	-4,00
-2,00	1,72	3,65	4,63	3,18	6,47	1,97	3,37	4,82	4,09	2,07	4,88	22,69	3,41	0,45	-2,00
±0,00	1,92	3,97	5,00	3,49	6,96	2,20	3,67	5,21	4,43	2,30	5,27	24,03	3,69	0,56	±0,00
2,00	2,14	4,30	5,39	3,81	7,48	2,43	3,98	5,61	4,79	2,55	5,67	25,42	3,99	0,67	2,00
4,00	2,37	4,65	5,80	4,15	8,03	2,69	4,31	6,03	5,16	2,80	6,10	26,87	4,30	0,79	4,00
6,00	2,61	5,01	6,23	4,51	8,61	2,95	4,66	6,47	5,55	3,07	6,54	28,39	4,62	0,92	6,00
8,00	2,87	5,40	6,68	4,89	9,21	3,23	5,02	6,93	5,97	3,36	7,00	29,97	4,96	1,06	8,00
10,00	3,14	5,80	7,15	5,29	9,84	3,53	5,40	7,41	6,40	3,66	7,49	31,61	5,31	1,20	10,00
12,00	3,42	6,22	7,64	5,71	10,50	3,84	5,80	7,92	6,84	3,97	7,99	33,33	5,68	1,34	12,00
14,00	3,72	6,66	8,16	6,15	11,18	4,17	6,21	8,44	7,31	4,30	8,52	35,12	6,06	1,50	14,00
16,00	4,04	7,11	8,69	6,61	11,90	4,51	6,65	8,99	7,80	4,65	9,07	36,98	6,46	1,66	16,00
18,00	4,37	7,58	9,25	7,09	12,66	4,87	7,10	9,56	8,31	5,02	9,65	38,93	6,88	1,83	18,00
20,00	4,71	8,08	9,84	7,59	13,44	5,25	7,58	10,16	8,85	5,40	10,25	40,96	7,31	2,01	20,00
22,00	5,07	8,61	10,45	8,12	14,26	5,64	8,07	10,78	9,40	5,80	10,87	43,07	7,76	2,20	22,00
24,00	5,45	9,15	11,08	8,68	15,11	6,06	8,59	11,42	9,98	6,22	11,52	45,27	8,22	2,40	24,00
26,00	5,85	9,71	11,74	9,25	16,00	7,49	9,12	12,10	10,58	6,65	12,20		8,71	2,60	26,00
28,00	6,26	10,29	12,42	9,86	16,92	7,94	9,68	12,80	11,21	7,11	12,91		9,21	2,81	28,00
30,00	6,70	10,90	13,14	10,49	17,89	7,41	10,26	13,52	11,86	7,59	13,64		9,73	3,04	30,00
32,00	7,15	11,53	13,88	11,15	18,89	7,90	10,87	14,28	12,54	8,09	14,41		10,28	3,27	32,00
34,00	7,62	12,19	14,65	11,80	19,93	8,42	11,50	15,06	13,24	8,61	15,20		10,84	3,51	34,00
36,00	8,11	12,87	15,46	12,55	21,01	8,96	12,15	15,87	13,97	9,15	16,03		11,42	3,77	36,00
38,00	8,63	13,58	16,28	13,30	22,13	9,51	12,83	16,72	14,73	9,71	16,89		12,02	4,03	38,00
40,00	9,16	14,31	17,14	14,08	23,30	10,09	13,54	17,59	15,51	10,30	17,78		12,65	4,31	40,00
42,00	9,72	15,07	18,03	14,89	24,51	10,69	14,27	18,50	16,33	10,91	18,71		13,29	4,59	42,00
44,00	10,29	15,86	18,95	15,74	24,76	11,32	15,03	19,44	17,17	11,55	19,68		13,96	4,89	44,00
46,00	10,90	16,67	19,91	16,62	27,05	11,97	15,81	20,41	18,05	12,21	20,69		14,65	5,20	46,00
48,00	11,52	17,52	20,90	17,53	28,40	12,65	16,63	21,42	18,96	12,90	21,72		15,36	5,52	48,00
50,00	12,17	18,39	21,93	18,48	29,78	13,35	17,47	22,46	19,89	13,61	22,80		16,10	5,85	50,00
52,00	12,84	19,29	22,99	19,47	31,22	14,08	18,34	23,54	20,86	14,35	23,93		16,86	6,19	52,00
54,00	13,54	20,23	24,09	20,50	32,70	14,83	19,25	24,66	21,86	15,13	25,09		17,65	6,55	54,00
56,00	14,27	21,20	25,22	21,57	34,23	15,62	20,18	25,82	22,90	15,92	26,31		18,46	6,92	56,00
58,00	15,02	22,20	26,40	22,68	35,81	16,43	21,15	27,02	23,98	16,75	27,57		19,30	7,31	58,00
60,00	15,80	23,23	27,61	23,83	37,43	17,26	22,15	28,26	25,09	17,61	28,87		20,16	7,70	60,00
62,00	16,61	24,30	28,87	25,03	39,11	18,13	23,19	29,55	26,24	18,50	30,23		21,05	8,11	62,00
64,00	17,45	25,30	30,16	26,28	40,83	19,03	24,26	30,88	27,43	19,43	31,64		21,97	8,54	64,00
66,00	18,32	26,43			42,59	19,96	25,37	32,26	28,66	20,38	33,10		22,92	8,98	66,00
68,00	19,22	27,61			44,40	20,85	26,51	33,69	29,93	21,37	34,62		23,89	9,43	68,00
70,00	20,15	28,93			46,26	21,77	27,69	35,17	31,24	22,40	36,19		24,90	9,90	70,00

Dampfdrucktabelle von Kältemitteln

THERMODYNAMIK

Verordnung über fluorierte Treibhausgase
(F-Gas-V, EU 517/2014, in Kraft ab 1.1.2015)



Das Phase-down-Szenario der F-Gase-Verordnung schreibt bis 2030 eine schrittweise Verringerung der CO2-Äquivalenten Emissionen auf 21 % vor.

Beispiele: Ab 2020 ist die Verwendung von R404a in stationären Kälte-, Klimaanlagen und Wärmepumpen verboten. Ab 2022 dürfen keine Anlagen mit R134a in Verkehr gebracht werden .

Quelle: cci-Zeitung

Einsatzbereich	Mengen (in t)				
	2007		2013		Veränderung
		Anteil		Anteil	
Kälte/Klima	64.712	72,8 %	53.766	79,6 %	-16,9%
Schäume	14.579	16,4 %	5.415	8,0 %	-62,9%
Aerosole	9.545	10,7 %	8.394	12,4 %	-12,1%
Summe	**88.836**	**100,0 %**	**67.575**	**100,0 %**	**-23,9%**

Tabelle 2: Die Verbräuche von F-Gasen von 2007 bis 2013 in den drei wichtigsten Einsatzbereichen.

F-Gas	GWP-Wert (in kg CO_2)	2007	2009	2011	2013	Veränderung 07-13
R134a	1.430	48.973	41.233	40.082	39.319	-19,7%
R125	3.500	12.453	13.906	15.283	15.101	21,3%
R143a	4.470	9.053	9.575	8.840	8.847	-2,3%
R32	675	3.977	4.394	4.921	5.310	33,5%
Summe		**74.456**	**69.108**	**69.126**	**68.577**	**7,9%**
R152a	124	3.816	5.182	6.130	4.362	14,3%
SF6	22.800	1.805	1.545	1.486	1.556	-13,2%
R227ea	3.220	775	1.776	2.038	1.612	108,0%
R23	14.800	256	190	181	11	-95,7%
Summe		**6.652**	**8.693**	**9.835**	**7.541**	**13,4%**

Tabelle 3: Verbräuche von F-Gasen in den EU-Staaten von 2007 bis 2013 (alle Angaben in 1.000 t). In dem Report sind noch einige weitere F-Gase aufgeführt, die allerdings bei den gesamten Verbrauchsmengen eine geringe Bedeutung von etwa 7 % haben.

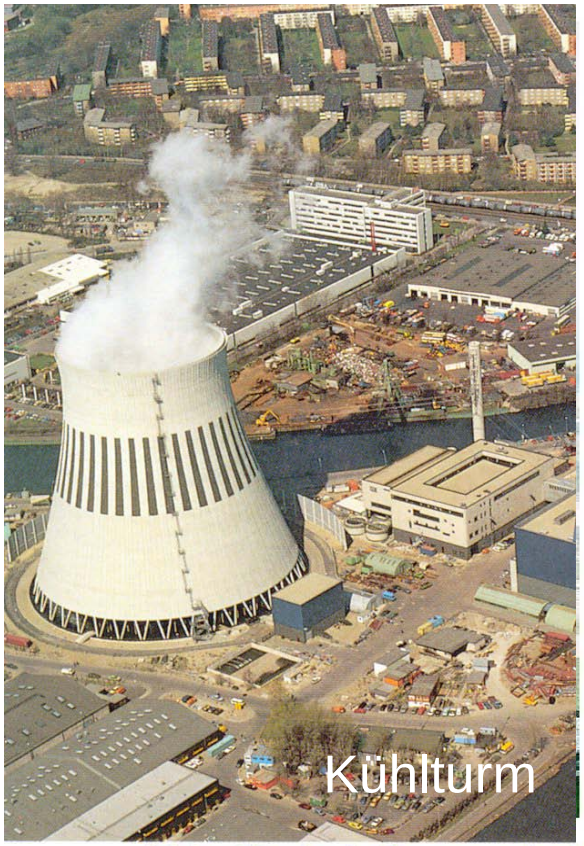
GAS-DAMPF GEMISCHE

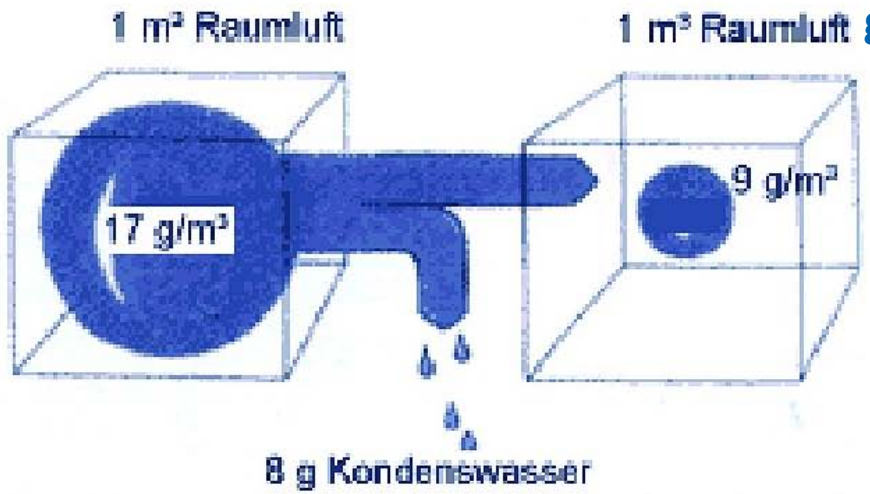
FEUCHTE LUFT

Formelzeichen	Größe	Einheit
x	absolute Feuchte	$kg_{H2O}/kg_{tr.Luft}$
x_S	Wasserdampfgehalt bei Sättigung	$kg_{H2O}/kg_{tr.Luft}$
p_L	Partialdruck trockene Luft	bar
p_W	Partialdruck Wasserdampf	bar
p_S	Sättigungspartialdruck Wasserdampf	bar
φ	relative Feuchte	
m_L	Masse trockene Luft	$kg_{tr.L}$
m_W	Masse Wasserdampf	kg_{H2O}
m	Masse feuchte Luft	$kg_{feuchte\ L}$
v_{1+x}	spez. Volumen m^3feuchte Luft/kg tr.L	$m^3_{feuchteL}/kgtr.L$
ρ_{1+x}	spez. Dichte kg trockene Luft/m^3feuchteL.	$kgtr.L./m^3_{feuchteL}$
h_{1+x}	spez. Enthalpie feuchte Luft/kg tr.L.	J/kgtr.L
s_{1+x}	spez. Entropie feuchte Luft/kg tr.L	J/kgtr.L K
R_{iL}	individuelle Gaskonstante tr.L	J/kgtr.L K
R_{iW}	individuelle Gaskonstante H_2O	J/kgH_2O K
r_o	Verdampfungsenthalpie Wasser bei 0°C	J/kg_{H2O}
σ_o	Schmelzenthalpie Wassereis bei 0°C	J/kg_{H2O}
ϑ_{WG}	Kühlgrenztemperatur	°C

THERMODYNAMIK

Feuchte Luft (Thermodynamik der Gas-Dampf-Gemische)





Stoffgleichgewicht Wasser – Luft

Wärme- und Stoffumsatz in der Klimatechnik

THERMODYNAMIK

Gas-Dampf-Gemische (Beispiel: Feuchte Luft)

- **Dampf** = Komponente, die im betrachteten Druck- und Temperaturbereich kondensieren kann; alle übrigen Komponenten werden zur Gruppe der nichtkondensierbaren Gase zusammengefasst (= Gasgemisch)
- **Dalton**: Jede Komponente verhält sich so, als wäre sie allein vorhanden => Partialdruckgesetz

$p = p_L + p_W$ Index $_L$ = trockene Luft, Index $_W$ = Wasser

p_L = Partialdruck trockene Luft ohne Index = feuchte Luft

p_W = Partialdruck Wasserdampf

p_s = Sättigungsdruck≈ Dampfdruck des Wassers (=>WD-Tafel)

$p_W < p_s$ feuchte Luft ungesättigt

$p_W = p_s$ feuchte Luft gesättigt

$p_W > p_s$ übersättigt, Wasser fällt aus (Nebel, Tau, Regen, Schnee)

THERMODYNAMIK

- **absolute Feuchte x** (Beladung, Wassergehalt)

  $x = m_W/m_L$ in $kg_{H2O}/kg_{tr.L.}$

  trockene Luft, Wasser: $0 \le x \le \infty$

  $x = (M_W/M_L)\cdot p_W/(p-p_W) = 0{,}622\cdot p_W/(p-p_W)$

  $R_{iL} = 287\ J/kg_{tr.L}K$, $R_{iW} = 462\ J/kg_{H2O}K$, $R_{iL}/R_{iW} = 0{,}622\ kg_{H2O}/kg_{tr.L.}$

  $M_L = 28{,}96\ kg/kmol$, $M_W = 18{,}02\ kg/kmol$, $M_W/M_L = 0{,}622 kg_{H2O}/kg_{tr.L.}$

  (Hinweis: Gleichungen gelten auch für andere Stoffpaarungen, die Zahl 0,622 ist dann zu ersetzen)

- **Sättigungszustand**

  $x_S = 0{,}622\cdot p_S/(p-p_S)$ => x_S ist nur von Temperatur (über p_s) und Gesamtdruck p abhängig

  mit steigendem Druck p wird die aufnehmbare Wassermenge kleiner => Nebelbildung bzw. Trocknen durch Druckerhöhung (Wasser fällt aus, Beispiele siehe nächste Folie)

- **relative Feuchte φ**

  trocken, gesättigt: $0 \le \varphi \le 1$

  $\varphi = p_W/p_S$

  Anmerkung: $\varphi \neq x/x_S$

- **Zusammenhang von x und φ**

  $x = 0{,}622\cdot\varphi p_S/(p-\varphi p_S)$ $\varphi = x\cdot p/((0{,}622+x)p_S)$ $p = (0{,}622+x)p_W/x$

- **Taupunkt**

  Temperatur, bei der der Wasserdampf in der Luft die Sättigungs-grenze erreicht ($p_W = p_S$ und $x = x_S$); aus der Taupunkttemperatur kann über p_s die absolute Feuchte ermittelt werden (s. Folie 189)

THERMODYNAMIK

Nebelbildung bei Druckerhöhung

THERMODYNAMIK

- **Stoffwerte** (tr. Luft und Wasser)**:**

  R_{iL}= 287,2 J/$kg_{tr.L.}$K R_{iW}= 461,5 J/kg_{H2O}K

  c_{pL}= 1,004 kJ/$kg_{tr.L.}$K

  $c_{pWdampf}$= 1,86 kJ/kg_{H2O}K $c_{pWflüssig}$= 4,19 kJ/kg_{H2O}K

  c_{pWEis}= 2,04 kJ/kg_{H2O}K r_0= 2501 kJ/kg_{H2O} (Verdampfungsenthalpie bei 0°C)

  σ_0= 333,5 kJ/kg_{H2O} (Schmelzenthalpie bei 0°C)

  (Hinweis: die c_p-Werte können im Bereich 0 C bis 100 C angenähert als konstant gelten)

- **Beispiel:**

  Feuchte Luft von 20°C und p = 1 bar habe eine Taupunkttemperatur von 12°C.

  Wie groß sind absolute Feuchte x und relative Feuchte φ bei 20°C?

  $\varphi = p_W/p_S = p_W(20°C)/p_S(20°C) = p_S(12°C)/p_S(20°C) =$

  = 14,015 mbar/23,37 mbar = 0,6 (p_S-Werte aus Wasserdampftafel)

  $x = 0{,}622 p_W/(p-p_W) = 0{,}00915\ kg_{H2O}/kg_{tr.L.}$

  mit $p_W(20°C) = p_S(12°C)$ (isobare Erwärmung/Abkühlung)

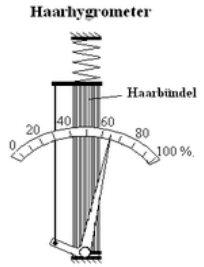
Hinweis: der Wert 0,622 ist dimensionsbehaftet, s. Folie178

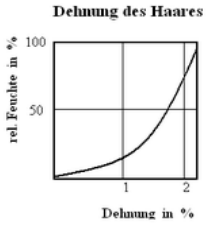
THERMODYNAMIK

- **Luftfeuchtemessung**

- Faden-(Haar)hygrometer

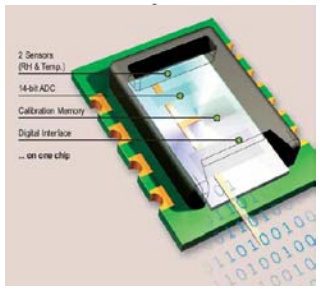
Änderung der Länge eines Fadens bei Feuchtigkeitsaufnahme





- Elektrische Feuchtemessung

Änderung von elektr. Widerstand, elektr. Kapazität oder elektr. Leitfähigkeit eines Materials durch Feuchte

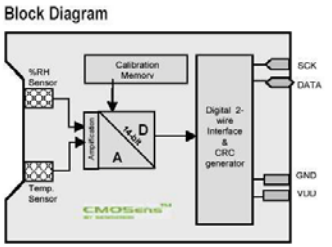


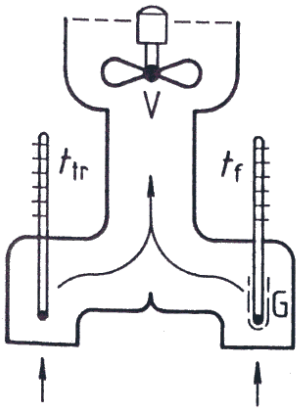
- Taupunktmessung

Prinzip: elektr. gekühlter Spiegel (Peltier-Effekt), Bestimmung der Taupunkttemperatur bei Beschlagen des Spiegels (z.B. über Lichtreflexion)

- Psychrometer

Bestimmung der relativen Feuchte über Differenz von Raumtemperatur und Kühlgrenztemperatur bei Verdunstungskühlung





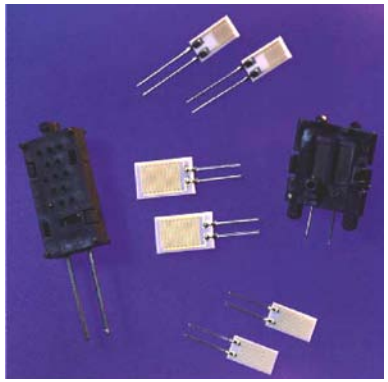
Aspirationspsychrometer nach ASSMANN

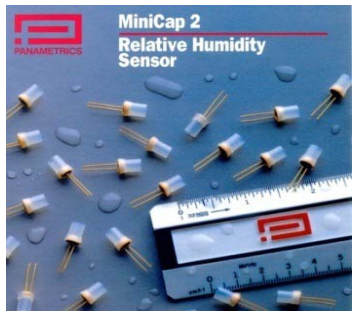
t_{tr} Trockenkugelthermometer
t_f Feuchtkugelthermometer
G feuchter Gewebestrumpf
V Ventilator

Taupunktmesssonde

Werkbild Michell Instr.

Elektr. Feuchtemessung





THERMODYNAMIK

- **Zustandsgrößen**

$m = m_L + m_W = m_L(1+x)$ Index $_{1+x}$ => Größe ist auf die Masse m_L bezogen

$v_{1+x} = V/m_L$ Volumen feuchte Luft/Masse trockene Luft

$v = V/m$ = Volumen feuchte Luft/Masse feuchte Luft = spezifisches Volumen

$v_{1+x} = v_L + x \cdot v_W = (1+x) \cdot v$ $\quad 1/\rho_{1+x} = 1/\rho_L + x/\rho_W$

$\rho_{1+x} = m_L/V = 1/v_{1+x} = \rho/(1+x)$ $\quad \rho = m/V$ = Dichte feuchter Luft

- **Zustandsgleichung für ungesättigte ($x<x_S$) feuchte Luft**

$p \cdot v_{1+x} = (R_{iL} + x \cdot R_{iW}) \cdot T$ $\quad v_{1+x} = (1+x/0{,}622) \cdot R_{iL} T/p$

- **Enthalpie**

$h_{1+x} = H/m_L$ Enthalpie der feuchten Luft/Masse trockene Luft

$h_{1+x} = h_L + x \cdot h_W = h \cdot (1+x)$ $\quad h = H/m$ spezif. Enthalpie der feuchten Luft

für $x \le x_S$: $\quad r_o = 2501\ kJ/kg_{H2O}$ => Verdampfungsenthalpie Wasser bei 0°C

$h_{1+x} = c_{pL}\vartheta + x(r_o + c_{pWdampf}\vartheta)$

trockene Luft Wasserdampf

für $x \ge x_S$: $\quad \sigma_o = 333{,}5\ kJ/kg_{H2O}$ => Schmelzenthalpie Wasser bei 0°C

$h_{1+x} = c_{pL}\vartheta + x_S(r_o + c_{pWdampf}\vartheta) + (x-x_S)c_{pWflüssig}\vartheta$ $\quad$ für $\vartheta \ge 0°C$

$h_{1+x} = c_{pL}\vartheta + x_S(r_o + c_{pWdampf}\vartheta) + (x-x_S)(c_{pWEis}\vartheta - \sigma_o)$ $\quad$ für $\vartheta \le 0°C$

THERMODYNAMIK

Ableitungen:

- $V = V_L + V_W = m_L v_L + m_w v_w$

  $\mathbf{v_{1+x}} = V/m_L = v_L + v_w m_w/m_L = \mathbf{v_L + x \cdot v_w}$
- $m = m_L(1+x)$ $\quad m_L = m/(1+x)$ $\quad v = V/m$

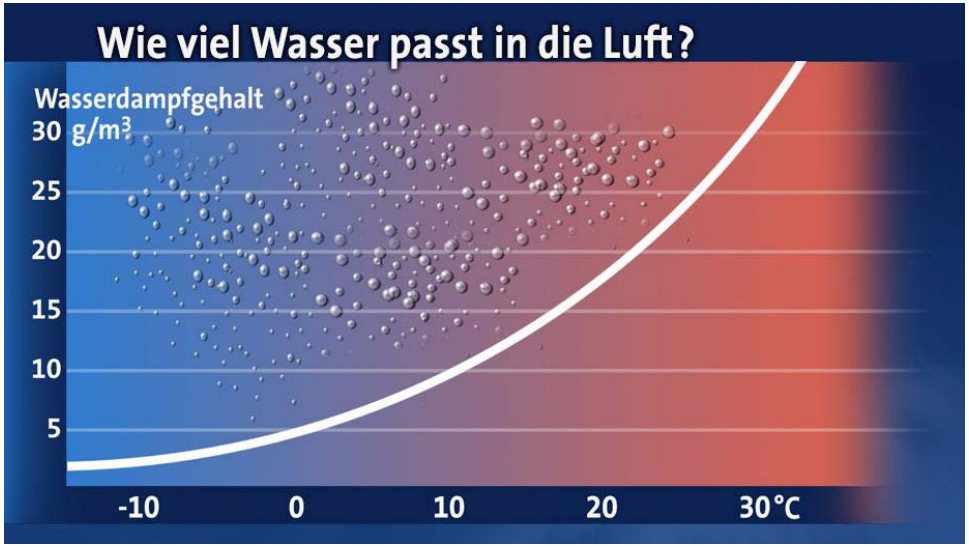
  $\mathbf{v_{1+x}} = V/m_L = (1+x) \cdot V/m = \mathbf{= (1+x) \cdot v}$
- analog dazu die Ableitung für $\mathbf{h_{1+x} = h_L + x \cdot h_W = h \cdot (1+x)}$
- $p_L V = m_L R_{iL} T$ $\quad p_W V = m_W R_{iW} T$

  $p_L V/m_L = R_{iL} T$ $\quad p_W V/m_L = m_W R_{iW} T/m_L = x \cdot R_{iW} T$

  $(p_L + p_W)\, V/m_L = pV/m_L = (R_{iL} + x\, R_{iW})\, T$

  $\mathbf{p v_{1+x} = (R_{iL} + x \cdot R_{iW})\, T}$
- h_{1+x} und x sind die beiden wesentlichen Größen, die den Zustand der feuchten Luft beschreiben. Es liegt deshalb nahe, das in einem Diagramm darzustellen (Mollier-Diagramm).

THERMODYNAMIK



Luftdruck: 1,013 bar

Hinweis: auf der senkrechten Achse ist nicht die absolute Feuchte x aufgetragen, sondern $g_{H2O}/m^3_{feuchte\ Luft}$
Umrechnung in x mit ρ_{1+x} möglich

Quelle:
Wetterthema tagesschau

Beispiel:

Spezifische Enthalpie von feuchter Luft bei 20°C, 35% relativer Feuchte und 1,01325 bar ?

$x = 0{,}622\varphi p_S/(p-\varphi p_S) = 0{,}00506\ kg_{H2O}/kg_{tr.L.}$

mit $\varphi = 0{,}35$ und $p_S = 0{,}02337$ bar (aus WD-Tafel)

$h_{1+x} = c_{pL}\vartheta + x(r_o + c_{pWdampf}\vartheta) = 32{,}93\ kJ/kg_{tr.L.}$

mit $c_{pL} = 1{,}004\ kJ/kg_{tr.L.}K$ $c_{pWdampf} = 1{,}86\ kJ/kg_{H2O}K$

$r_0 = 2501\ kJ/kg_{H2O}$ $\vartheta = 20°C$

THERMODYNAMIK

- **h_{1+x},x - Diagramm** (Mollier-Diagramm)
  Steigung einer Isothermen (s. Folie 191):
  $(dh_{1+x}/dx)_\vartheta = r_o + c_{pWdampf}\vartheta$ für $\varphi \leq 1$
  $= c_{pWflüsig}\vartheta$ für $\varphi > 1$
  $= -\sigma_o + c_{pWEis}\vartheta$ für $\varphi > 1$ und $\vartheta \leq 0°C$
  =>Isothermen bestehen aus 2 Geraden unterschiedlicher Steigung, die an der Sättigungslinie ($\varphi = 1$) zusammenstoßen
- Das rechtwinklige h_{1+x},x–Diagramm zeigt das technisch wichtige Gebiet für ungesättigte feuchte Luft nur als schmales Band
- Mollier: schiefwinkliges Koordinatensystem; Drehung der x-Achse nach unten, bis die 0°C-Isotherme horizontal verläuft

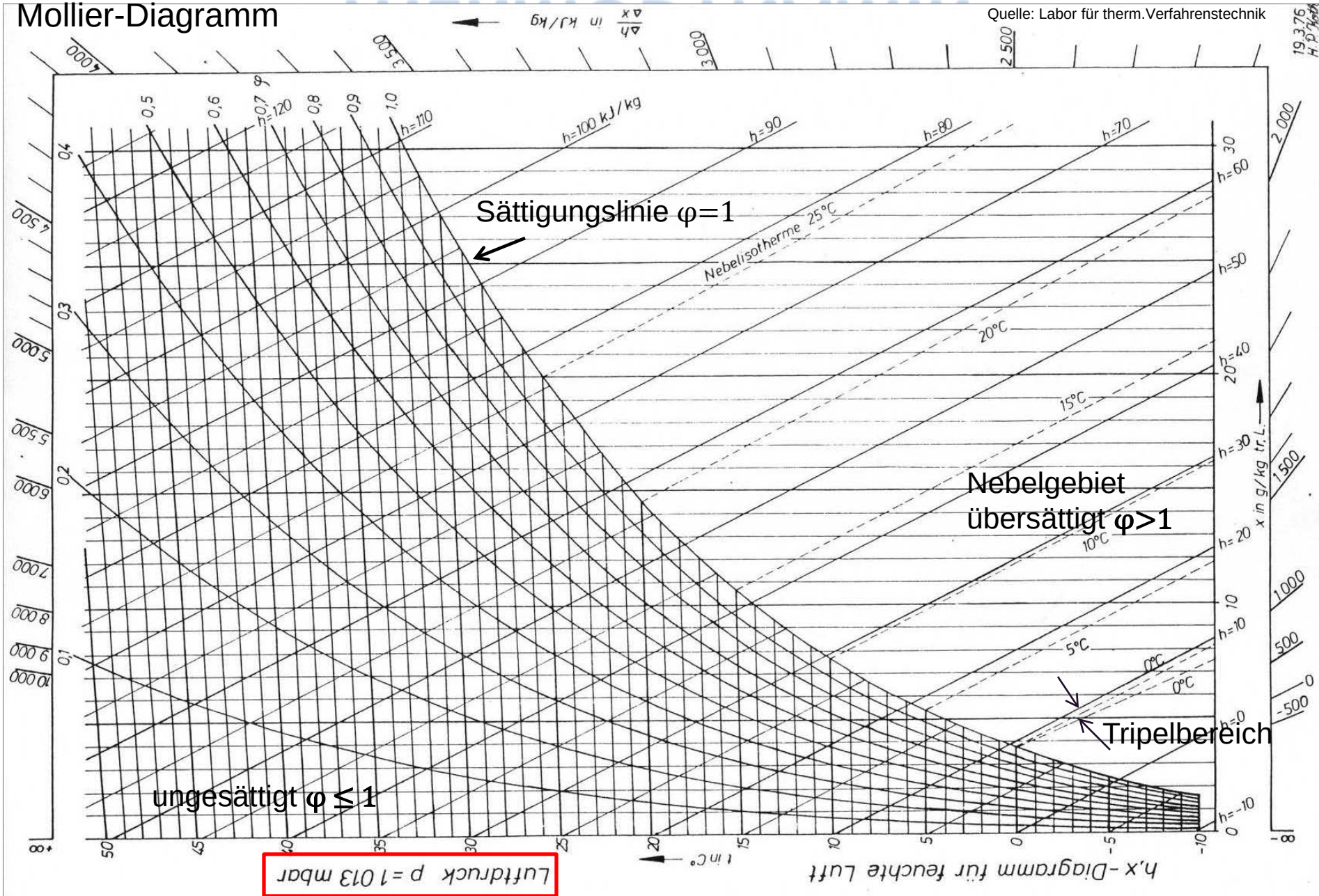
Hinweise:

-die h=const-Linien verlaufen dann nicht mehr horizontal sondern von links oben nach rechts unten
-das Diagramm gilt immer nur für einen bestimmten Gesamtdruck p (φ hängt vom Druck p ab)
-die Abszisse x ist im Diagramm nicht dargestellt, die horizontale x-Linie ist nur eine Ablesehilfe
-es existieren zwei Nebelisothermen unterschiedlicher Steigung für 0°C: für Wasser und für Eis, dazwischen ein „Tripelgebiet“ aus Luft, Wasserdampf und Eisnebel

THERMODYNAMIK

Mollier-Diagramm

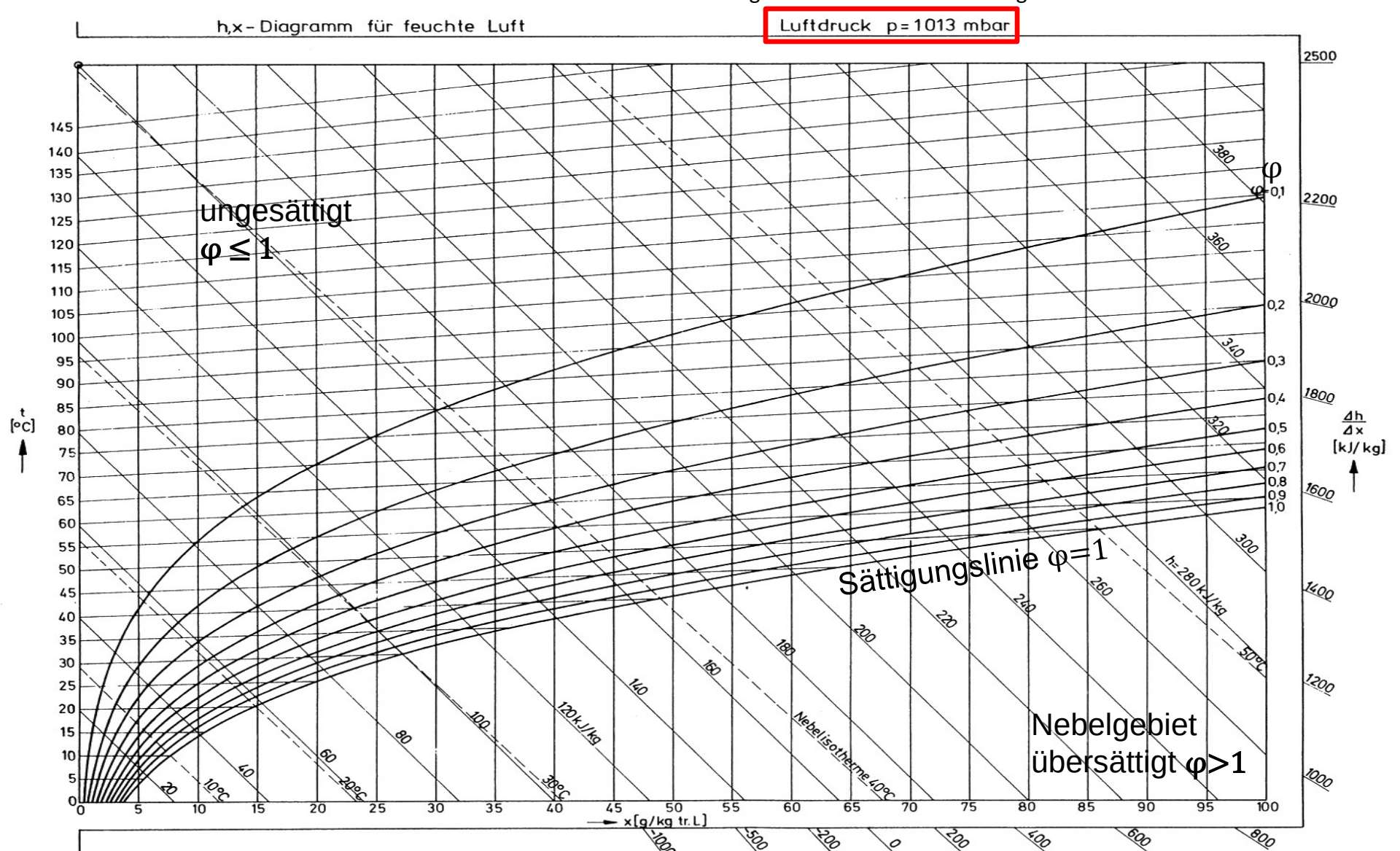
Quelle: Labor für therm.Verfahrenstechnik



THERMODYNAMIK

Mollier-Diagramm

Druckkorrektur des Diagramms: $\varphi_{tatsächlich} = \varphi_{Diagramm} \cdot p_{tatsächlich}/p_{Diagramm}$



THERMODYNAMIK

- **Beispiel:**

  Bei 929 hPa wird eine relative Feuchte von 55% in der Luft bei 20°C gemessen.

  Gesucht: absolute Feuchte x und spezif. Enthalpie h_{1+x} dieser Luft aus dem Mollier-Diagramm

  $\varphi_{Diagr} = \varphi_{tatsächlich}\, p_{Diagr}/p_{tatsächlich}$

  $= 0{,}55 \cdot 1{,}01325/0{,}929 = 0{,}6$

  für $\varphi_{Diagr} = 0{,}6$ und $\vartheta = 20$ C ergibt sich aus Diagramm

  $x = 8{,}9\ g_{H2O}/kg_{tr.L.}$ $\qquad h_{1+x} = 42{,}5\ kJ/kg_{tr.L.}$

  (Rechnerisch ergibt sich: $x = 0{,}622 \cdot \varphi p_S/(p-\varphi p_S) = 8{,}727\ g_{H2O}/kg_{tr.L.}$

  $h_{1+x} = c_{pL}\vartheta + x(r_o + c_{pWdampf}\vartheta) = 42{,}23\ kJ/kg_{tr.L.}$)

Tab. VII: Dampfdruck p_s, Wassergehalt x_s, Enthalpie $h_{(1+x)s}$ und Dichte ρ_s feuchter Luft bei verschiedenen Temperaturen im Sättigungszustand

t	p_S	x_S	$h_{(1+x)s}$	ρ_S	t	p_s	x_s	$h_{(1+x)s}$	ρ_s
°C	mbar	kg/kg	kJ/kg	kg/m³	°C	mbar	kg/kg	kJ/kg	kg/m³
- 20	1,029	0,000641	- 18,534	1,3764	20	23,37	0,014884	57,882	1,1785
- 19	1,133	0,000706	- 17,366	1,3709	21	24,85	0,015850	61,369	1,1738
- 18	1,246	0,000776	- 16,187	1,3655	22	26,42	0,016879	65,019	1,1691
- 17	1,369	0,000853	- 14,990	1,3601	23	28,08	0,017970	68,831	1,1644
- 16	1,503	0,000936	- 13,778	1,3547	24	29,82	0,019118	72,791	1,1597
- 15	1,649	0,001028	- 12,543	1,3494	25	31,67	0,020336	76,937	1,1550
- 14	1,808	0,001127	- 11,290	1,3441	26	33,60	0,021626	81,266	1,1503
- 13	1,980	0,001234	- 10,018	1,3389	27	35,64	0,022987	85,735	1,1459
- 12	2,169	0,001352	- 8,717	1,3337	28	37,78	0,024422	90,496	1,1408
- 11	2,373	0,001479	- 7,395	1,3284	29	40,04	0,025944	95,434	1,1361
- 10	2,595	0,001618	- 6,041	1,3233	30	42,41	0,027520	100,517	1,1313
- 9	2,833	0,001767	- 4,663	1,3182	31	44,91	0,029247	105,996	1,1265
- 8	3,095	0,001931	- 3,247	1,3131	32	47,53	0,031073	111,729	1,1216
- 7	3,376	0,002107	- 1,799	1,3080	33	50,29	0,032937	117,567	1,1168
- 6	3,681	0,002298	- 0,315	1,3029	34	53,18	0,034936	123,758	1,1119
- 5	4,011	0,002505	+ 1,211	1,2979	35	56,22	0,037052	130,257	1,1070
- 4	4,368	0,002729	+ 2,780	1,2929	36	59,40	0,039280	137,053	1,1021
- 3	4,754	0,002971	+ 4,393	1,2879	37	62,74	0,041636	144,190	1,0971
- 2	5,172	0,003233	+ 6,059	1,2830	38	66,24	0,044124	151,670	1,0921
- 1	5,621	0,003516	+ 7,778	1,2780	39	69,91	0,046752	159,520	1,0871
0	6,108	0,003822	9,555	1,2731	40	73,75	0,049518	167,732	1,0820
1	6,565	0,004110	11,289	1,2683	41	77,77	0,052452	176,390	1,0768
2	7,054	0,004419	13,074	1,2634	42	81,98	0,055545	185,469	1,0717
3	7,574	0,004747	14,910	1,2586	43	86,39	0,058816	195,022	1,0664
4	8,129	0,005098	16,804	1,2538	44	91,00	0,062261	205,033	1,0611
5	8,718	0,005470	18,755	1,2490	45	95,82	0,065916	218,599	1,0558
6	9,346	0,005868	20,769	1,2442	46	100,85	0,069764	226,680	1,0504
7	10,013	0,006290	22,848	1,2394	47	106,12	0,073843	238,369	1,0450
8	10,721	0,006741	24,998	1,2347	48	111,62	0,078151	250,671	1,0395
9	11,473	0,007219	27,219	1,2300	49	117,36	0,082704	263,628	1,0339
10	12,271	0,007727	29,519	1,2253	50	123,35	0,087519	277,275	1,0282
11	13,117	0,008267	31,900	1,2205	55	157,41	0,11691	357,749	0,9989
12	14,015	0,008841	34,368	1,2159	60	199,17	0,154723	464,522	0,9674
13	14,969	0,009450	36,929	1,2112	65	250,1	0,207444	609,206	0,9332
14	15,974	0,010097	39,587	1,2065	70	311,6	0,281544	811,142	0,8960
15	17,040	0,010783	42,344	1,2018	75	385,5	0,390205	1105,67	0,8552
16	18,169	0,011511	45,212	1,1971	80	473,6	0,55961	1563,24	0,8102
17	19,363	0,012280	48,168	1,1925	85	578,0	0,85193	2350,75	0,7605
18	20,620	0,013096	51,281	1,1878	90	701,1	1,45873	3983,04	0,7054
19	21,957	0,013966	54,493	1,1831	95	845,2	3,3961	9189,60	0,6442
					99	977,6	27,146	72995	0,5904

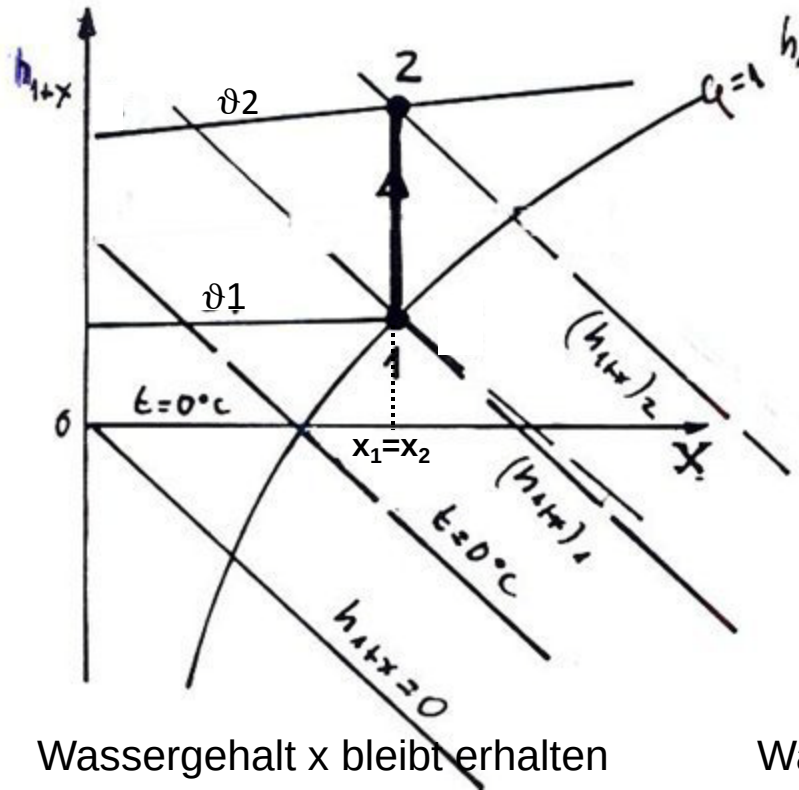
THERMODYNAMIK

Zustandsänderungen feuchter Luft

- **isobare Wärmezu- oder –abfuhr $Q_{1,2}$**

Wärmezufuhr

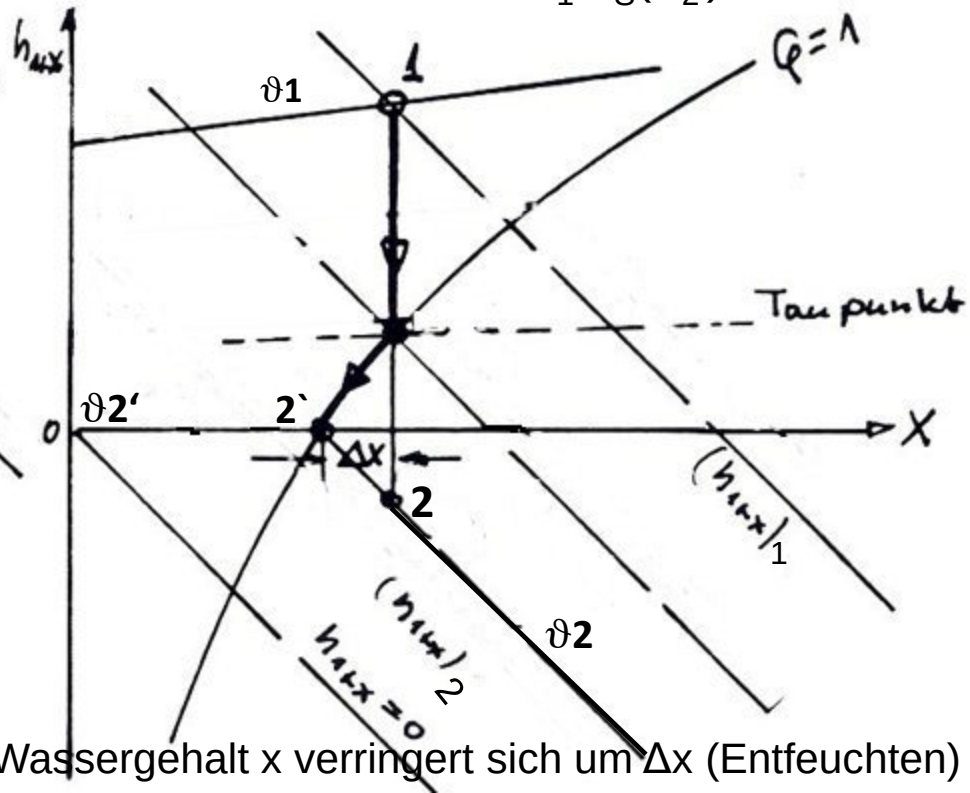
$x_1 = x_2 = x = \text{const.}$



Wassergehalt x bleibt erhalten

Wärmeabfuhr

$\Delta x = x_1 - x_S(\vartheta_{2'})$



Wassergehalt x verringert sich um Δx (Entfeuchten)

THERMODYNAMIK

isobare Wärmezu- oder –abfuhr (**ohne** Taupunktsunterschreitung)

- $h_{1+x,1} = c_{pL}\vartheta_1 + x_1(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_1)$
- $h_{1+x,2} = c_{pL}\vartheta_2 + x_2(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_2)$
- $Q_{1,2} = m_L(h_{1+x,2} - h_{1+x,1})$ Wärmezufuhr: Q>0 Wärmeabfuhr: Q<0

  $Q_{1,2} = m_L(c_{pL}(\vartheta_2 - \vartheta_1) + x\, c_{pWdampf}(\vartheta_2 - \vartheta_1))$

  $Q_{1,2} = m_L(c_{pL} + x\, c_{pWdampf})(\vartheta_2 - \vartheta_1)$
- $x_1 = x_2 = x = \text{const.}$
- $h_{1+x,2} = h_{1+x,1} + Q_{1,2}/m_L = c_{pL}\vartheta_2 + x_2(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_2)$
- $\vartheta_2 = (h_{1+x,2} - x_2 r_o)/(c_{pL} + x_2 c_{pWdampf})$

  $\vartheta_2 = (h_{1+x,1} + Q_{1,2}/m_L - x_2 r_o)/(c_{pL} + x_2 c_{pWdampf})$

  $\vartheta_2 = (\vartheta_1(c_{pL} + x_1 c_{pWdampf}) + Q_{1,2}/m_L)/(c_{pL} + x_2 c_{pWdampf})$
- $\vartheta_2 = \vartheta_1 + Q_{1,2}/(m_L(c_{pL} + x_2 c_{pWdampf}))$

THERMODYNAMIK

isobare Wärmeabfuhr (**mit** Taupunktsunterschreitung, Punkt 2 im übersättigten Gebiet)

- $Q_{1,2} = m_L(h_{1+x,2} - h_{1+x,1})$
- $h_{1+x,1} = c_{pL}\vartheta_1 + x_1(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_1)$
- $h_{1+x,2} = c_{pL}\vartheta_2 + x_s(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_2) + (x_2 - x_s)c_{pWflüssig}\vartheta_2$
- $h_{1+x,2} = h_{1+x,1} + Q_{1,2}/m_L \approx h_{1+x,2'}$ $\quad \vartheta_2 \approx \vartheta_{2'}$
- $x_1 = x_2$ $\quad x_S(\vartheta_2) \approx x_S(\vartheta_{2'}) = x_{2'}$ => Wasserdampftafel
- $\vartheta_2 = (h_{1+x,2} - x_s r_o)/(c_{pL} + x_s c_{pWdampf} + (x_2 - x_s)c_{pWflüssig})$
  $\approx (h_{1+x,2'} - x_s r_o)/(c_{pL} + x_s c_{pWdampf})$ (Wärmeinhalt von flüss. Wasser vernachlässigt)

$$\vartheta_2 = (h_{1+x,1} + Q_{1,2}/m_L - x_s r_o)/(c_{pL} + x_s c_{pWdampf} + (x_2 - x_s)c_{pWflüssig})$$

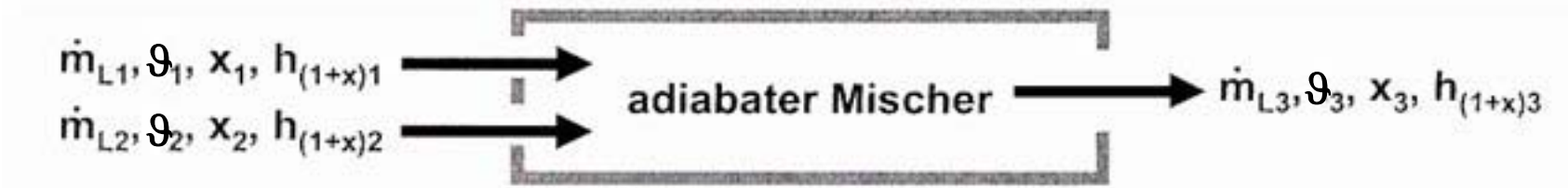
$$\vartheta_2 = (\vartheta_1(c_{pL} + x_1 c_{pWd}) + (x_1 - x_s)r_o + Q_{1,2}/m_L)/(c_{pL} + x_s c_{pWd} + (x_2 - x_s)c_{pWflüs})$$

$$\vartheta_{2'} \approx (h_{1+x,1} + Q_{1,2}/m_L - x_s r_o)/(c_{pL} + x_s c_{pWdampf})$$

- $\Delta m_w = m_L \Delta x = m_L(x_1 - x_{2'}) = m_L(x_1 - x_s(\vartheta_{2'}))$
  => **Entfeuchten durch Kühlen**

THERMODYNAMIK

- **Mischen von zwei feuchten Luftströmen** (isobar und adiabat)
  Bilanzen (Eintritt → Austritt, ohne kinet. und potentielle Energie; zur vereinfachten Schreibweise wird die Zeitabhängigkeit der Größen hier nicht dargestellt):
  $\Sigma m_L = \text{const.}$ $\Sigma m_W = \text{const.}$ $\Sigma h = \text{const.}$
  $m_{L3} = m_{L1} + m_{L2}$ $m_{W3} = m_{W1} + m_{W2} = (x_1 m_{L1} + x_2 m_{L2}) = x_3 m_{L3}$
- $x_3 = (x_1 m_{L1} + x_2 m_{L2})/(m_{L1} + m_{L2})$
  $h_{1+x,3}\, m_{L3} = h_{1+x,1} m_{L1} + h_{1+x,2} m_{L2}$
  $\Rightarrow h_{1+x,3} = (h_{1+x,1} m_{L1} + h_{1+x,2} m_{L2})/(m_{L1} + m_{L2})$

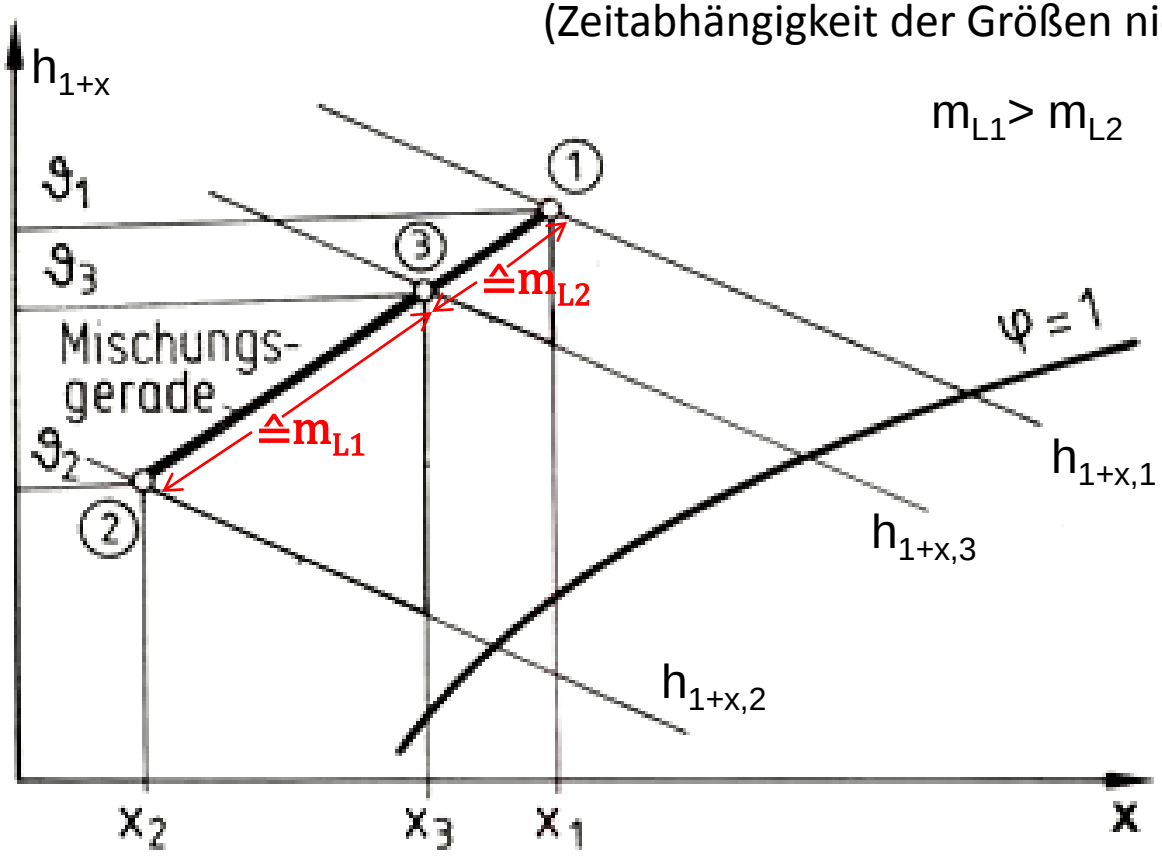


- Mischungspunkt ③ liegt im h_{1+x},x-Diagramm auf der Verbindungsgerade von ① und ② (Mischungsgerade), die im umgekehrten Verhältnis der Massenströme geteilt wird

THERMODYNAMIK

- **Mischen von zwei feuchten Luftströmen**

(Zeitabhängigkeit der Größen nicht dargestellt)



$m_{L1}/m_{L2} = (x_2 - x_3)/(x_3 - x_1)$

$m_{L1}/m_{L2} = (h_{1+x,2} - h_{1+x,3})/(h_{1+x,3} - h_{1+x,1})$

$$\vartheta_3 = (h_{1+x,3} - x_3 r_o)/(c_{pL} + x_3 c_{pWdampf})$$

Quelle: Hahne, Tech. Thermodynamik/Verfasser

THERMODYNAMIK

Mischen von zwei feuchten Luftströmen

(Zeitabhängigkeit der Größen nicht dargestellt)

- $h_{1+x,3} = (h_{1+x,1}m_{L1} + h_{1+x,2}m_{L2})/(m_{L1} + m_{L2})$

  $x_3 = (x_1 m_{L1} + x_2 m_{L2})/(m_{L1} + m_{L2})$

  $h_{1+x,1} = c_{pL}\vartheta_1 + x_1(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_1)$

  $h_{1+x,2} = c_{pL}\vartheta_2 + x_2(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_2)$

  Mischpunkt 3 im ungesättigten Gebiet ($x_3 \le x_S$ bei ϑ_3):

- $h_{1+x,3} = c_{pL}\vartheta_3 + x_3(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_3)$

  $h_{1+x,3} = (m_{L1}\vartheta_1(c_{pL}+x_1c_{pWdampf})+m_{L2}\vartheta_2(c_{pL}+x_2c_{pWdampf})+(x_1m_{L1}+x_2m_{L2})r_o)/(m_{L1}+m_{L2})$

- $\vartheta_3 = (h_{1+x,3} - x_3 r_o)/(c_{pL} + x_3 c_{pWdampf})$

  $\vartheta_3 = ((m_{L1}\vartheta_1(c_{pL}+x_1c_{pWdampf})+m_{L2}\vartheta_2(c_{pL}+x_2c_{pWdampf}))/((m_{L1}+m_{L2})c_{pL}+(x_1m_{L1}+x_2m_{L2})c_{pWdampf})$

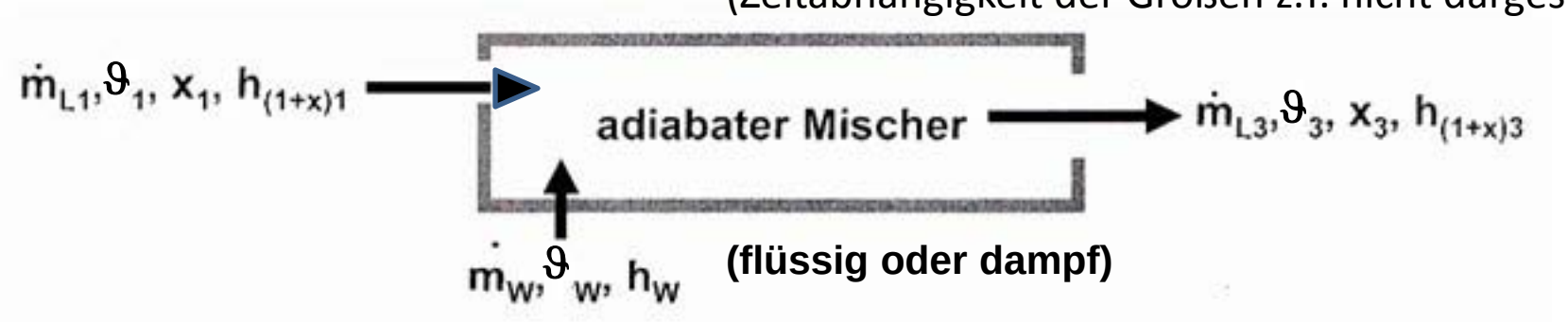
THERMODYNAMIK

- Bei der Mischung von zwei fast gesättigten Luftströmen ($\varphi \approx 1$), kann der Mischungspunkt aufgrund der Krümmung der Sättigungslinie $\varphi = 1$ im Nebelgebiet (=übersättigte feuchte Luft) liegen. Der Nebel kann dann durch Wärmezufuhr beseitigt werden.
- Die Mischung von zwei feuchten Luftströmen gleicher Temperatur ergibt ein Gemisch derselben Temperatur, wenn beide Ausgangsströme im ungesättigten oder beide im Nebelgebiet liegen.
- Beim Mischen von ungesättigter mit übersättigter feuchter Luft gleicher Temperatur sinkt die Gemisch-temperatur (ein Teil des Wassers verdampft, die dafür notwendige Verdampfungswärme führt zur Abkühlung des Gemisches).

THERMODYNAMIK

- **Mischen von feuchter Luft mit Wasser oder Wasserdampf** (Befeuchter, Luftwäscher, Trockner)

(Zeitabhängigkeit der Größen z.T. nicht dargestellt)



- zugeführtes Wasser/Dampf hat $x = \infty$, daher Mischungsgerade nicht direkt im Diagramm darstellbar, aber die Steigung $\Delta h_{1+x}/\Delta x$:

Massenbilanzen $m_{L3}x_3 = m_{L1}x_1 + m_W$ $m_{L1} = m_{L3} = m_L = \text{const.}$

$\Delta x = x_3 - x_1 = m_W/m_L$

Energiebilanz $m_L h_{1+x,1} + m_W h_W = m_L h_{1+x,3}$

$\Delta h_{1+x} = h_{1+x,3} - h_{1+x,1} = (m_W/m_L)h_W = \Delta x\, h_W$

$\Rightarrow \Delta h_{1+x}/\Delta x = h_W = r_o + c_{pWdampf}\vartheta_W$ bei Dampfzumischung

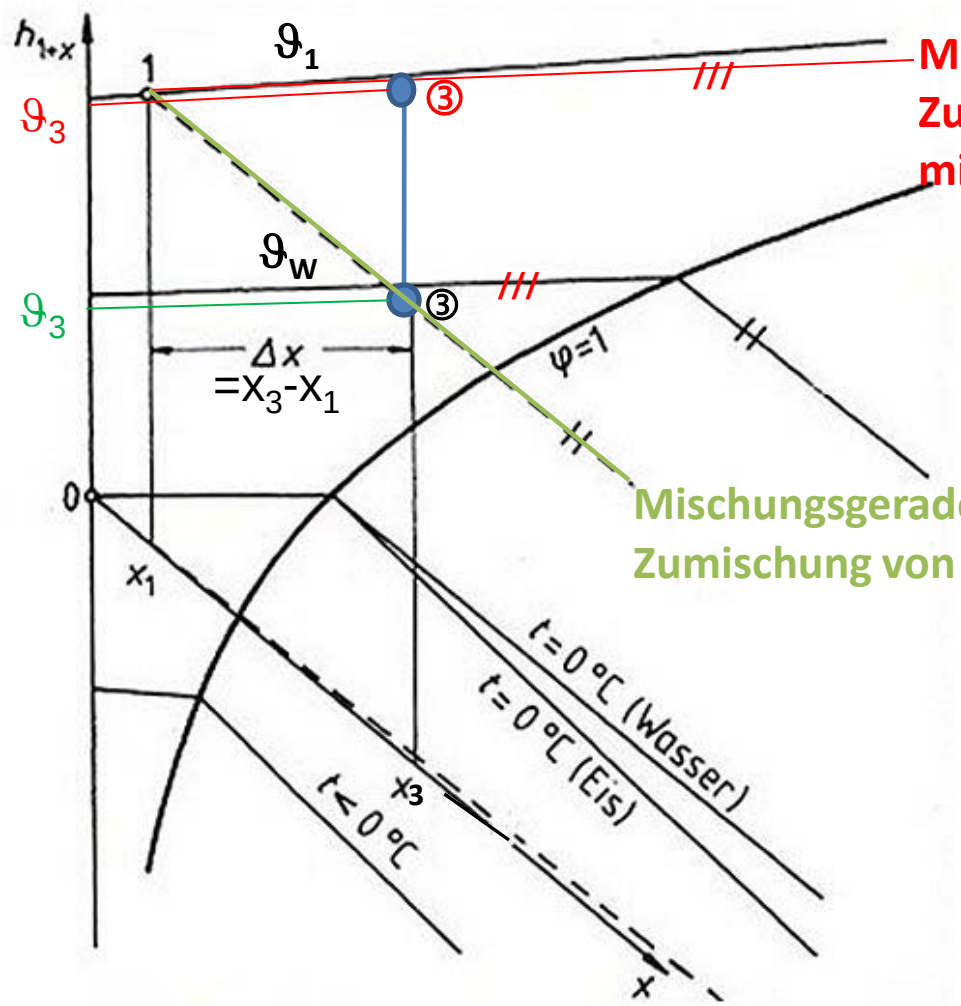
$= c_{pWflüssig}\vartheta_W$ bei Wasserzumischung

THERMODYNAMIK

- $\Delta h_{1+x} / \Delta x$ = Steigung der Bilanzgeraden (Mischungs-geraden) = Steigung der Isothermen im h,x-Diagramm
  (s. Folie 186)
- Der Mischungspunkt ③ muss also auf der Parallelen zur Isothermen ϑ_W durch den Punkt ① liegen, bei Zumischung von Wasser parallel zur Wasserisothermen (Nebelisotherme im übersättigten Gebiet), bei Zumischung von Dampf parallel zur Dampfisothermen (Isotherme im ungesättigten Gebiet)
- Die genaue Lage von Punkt ③ auf der Mischungsgeraden ergibt sich aus der Wasserbilanz mit $\Delta x = x_3 - x_1$ bei x_3

THERMODYNAMIK

- **Mischen von feuchter Luft mit Wasser oder Dampf**



Quelle: Cerbe/Wilhelms:Techn. Thermodynamik/Verfasser

THERMODYNAMIK

Mischen von feuchter Luft mit Wasser oder Dampf

$x_3 = x_1 + m_W/m_L \qquad \Delta x = m_W/m_L = x_3 - x_1$

Wenn Mischpunkt 3 im ungesättigten Gebiet liegt, also $x_3 \le x_s(\vartheta_3)$:

$$h_{1+x,3} = c_{pL}\vartheta_3 + x_3(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_3) = h_{1+x,1} + \Delta x \cdot h_W$$

- bei Dampfzumischung:

$$h_{1+x,3} = c_{pL}\vartheta_1 + x_1(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_1) + (r_o + c_{pWdampf}\vartheta_W)\cdot\Delta x$$

$$\vartheta_3 = (\vartheta_1(c_{pL} + x_1 c_{pWdampf}) + \Delta x \cdot c_{pWdampf}\vartheta_W)/(c_{pL} + x_3 c_{pWdampf})$$

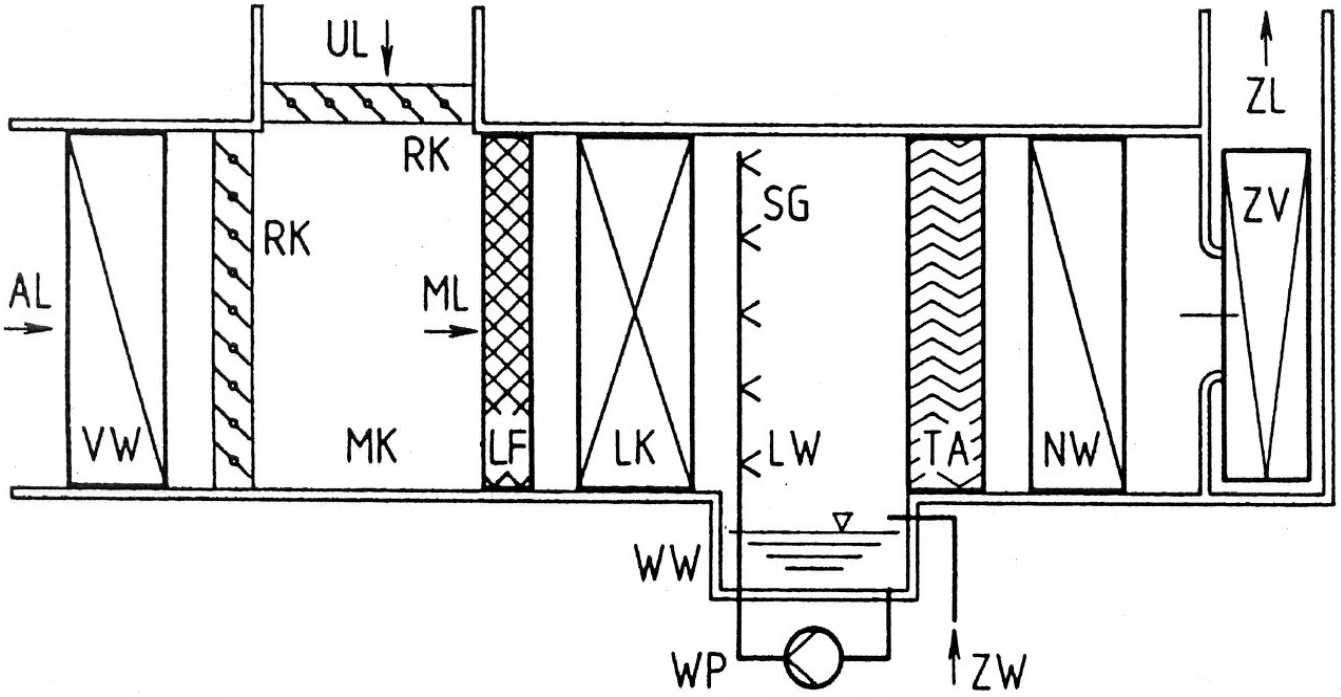
- bei Wasserzumischung:

$$h_{1+x,3} = c_{pL}\vartheta_1 + x_1(r_o + c_{pWdampf}\vartheta_1) + (c_{pWflüssig}\vartheta_W)\cdot\Delta x$$

$$\vartheta_3 = (\vartheta_1(c_{pL} + x_1 c_{pWdampf}) + \Delta x(c_{pWflüssig}\vartheta_W - r_o))/(c_{pL} + x_3 c_{pWdampf})$$

THERMODYNAMIK

- **Anwendungsbeispiel Klimaanlage**



Luftbehandlungszentrale (Klimazentrale)

VW	Vorwärmer	LW	Luftwäscher	SG	Sprühdüsengitter
MK	Mischkammer	NW	Nachwärmer	TA	Tropfenabscheider
RK	Regelklappen	WP	Wäscherpumpe	ZV	Zuluft-Ventilator
LF	Luftfilter	WW	Wäscherwanne	**AL**	**Außenluft**
LK	Luftkühler	ZW	Zusatzwasser	**UL**	**Umluft (aus Raum)**
				ZL	**Zuluft (in Raum)**
				ML	**Mischluft**

-Lufterwärmung
-Luftkühlung
-Entfeuchtung
-Befeuchtung

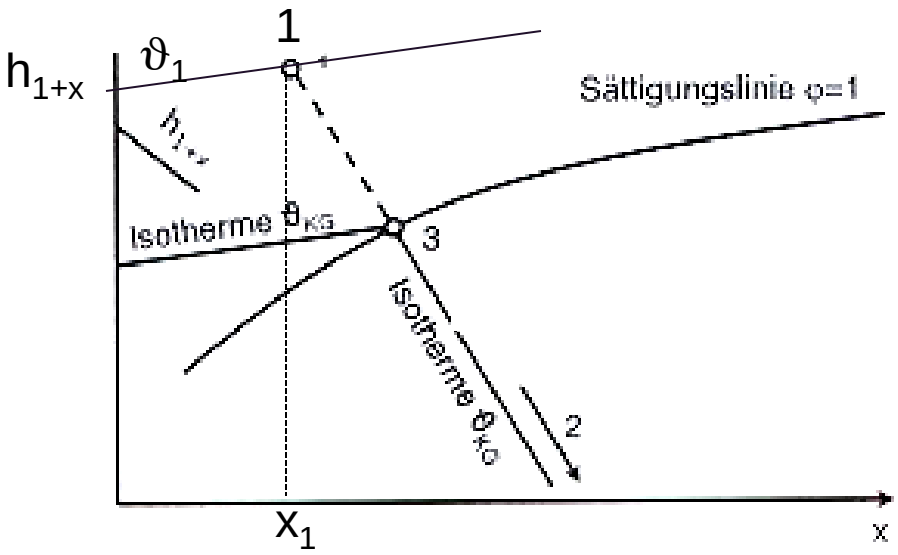
Quelle Langeheinecke, Thermodynamik/Verfasser

THERMODYNAMIK

- **Verdunstungskühlung**
  Feuchte (ungesättigte) Luft wird über eine Wasseroberfläche geblasen. In einer dünnen Grenzschicht nimmt die Luft die Wassertemperatur und $\varphi = 1$ (Sättigung) an. Dazu verdunstet Wasser, die notwendige Verdampfungswärme wird zunächst dem Wasser entzogen, das sich dabei abkühlt. Im Gleichgewichtszustand nimmt das Wasser (und die Luft in der Grenzschicht) die **Kühlgrenztemperatur** ϑ_{WG} an, das Wasser kühlt nicht weiter ab, die Verdampfungswärme wird nur noch der anströmenden feuchten Luft entzogen. Real wird die Kühlgrenztemperatur meist nicht erreicht, weil der Luft-Wasserkontakt zeitlich zu kurz ist.
  Anwendung: Kühlturm, Psychrometer, Regelung der Körpertemperatur durch Schwitzen, Kühlung mit Helium auf Temperaturen nahe 0°K (z.B. für Quantencomputer)

THERMODYNAMIK

- **Verdunstungskühlung im Mollier-Diagramm**



Vorgang entspricht einer adiabaten Mischung von feuchter Luft der Temperatur ϑ_1 mit Wasser der Temperatur ϑ_{KG}. Mischpunkt③ liegt auf der Sättigungslinie.

- Die Verlängerung der Nebelisothermen, die durch den Ausgangspunkt ① der anströmenden Luft mit ϑ_1 geht, definiert die Kühlgrenztemperatur $\vartheta_{WG} = \vartheta_{KG}$
  ③ Zustand der abströmenden Luft (gesättigt) mit $\vartheta_3 = \vartheta_{KG}$
- Kühlgrenztemperatur fällt mit abnehmendem x_1 (trockenere anströmende Luft)

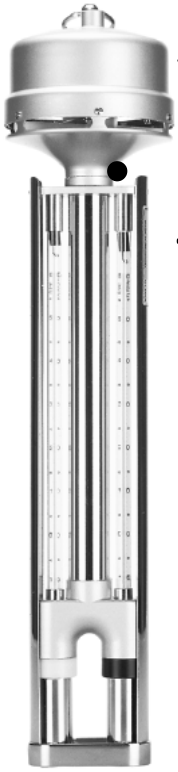
THERMODYNAMIK

- **Psychrometer**

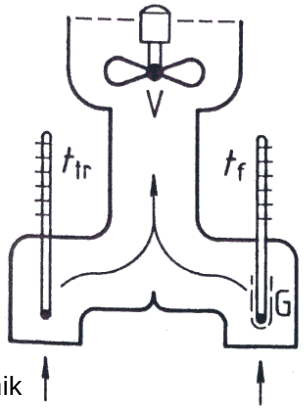
  Messgerät zur Bestimmung der Luftfeuchte, enthält zwei Thermometer, die die Temperatur der Umgebungsluft (Trockentemperatur) und die Kühlgrenztemperatur (Feuchttemparatur) nach Verdunstung von Wasser messen.

Werkbild Fa. Shenzhen

- Damit lassen sich aus dem Mollier-Diagramm oder aus Tabellen (von Hand oder vom Messgerät selbst) absolute und relative Feuchte der Luft bestimmen



Werkbild Fa. Fischer



Aspirationspsychrometer nach ASSMANN

t_{tr}	Trockenkugelthermometer
t_f	Feuchtkugelthermometer
G	feuchter Gewebestrumpf
V	Ventilator

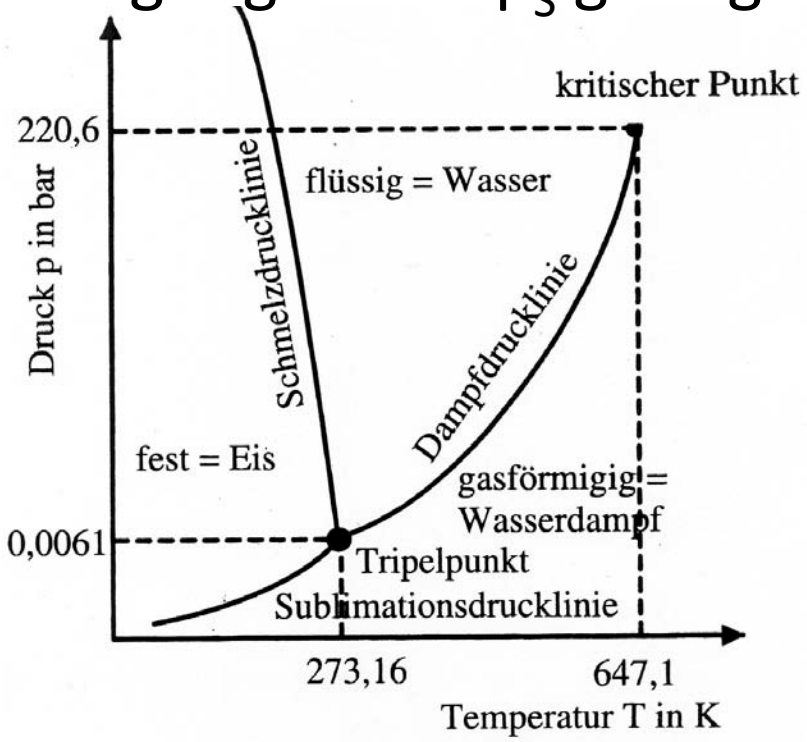
Quelle: Langeheinecke;Thermodynamik

DAMPFDRUCKKURVEN

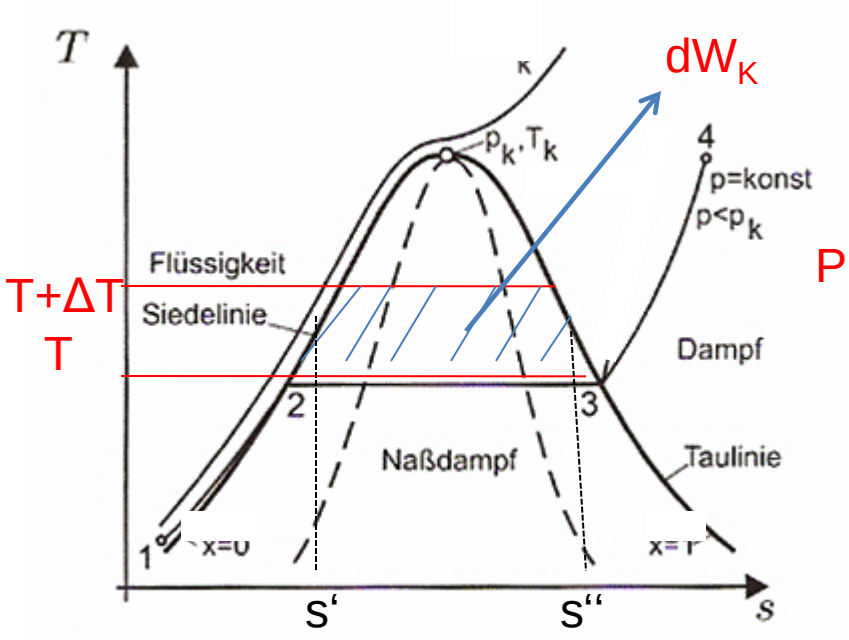
Formelzeichen	Größe	Einheit
A	Antoine-Parameter	
B	Antoine-Parameter	°C oder K
C	Antoine-Parameter	°C oder K
r	Verdampfungsenthalpie	J/kg
Z_f	Zahl der Freiheitsgrade	
K	Zahl der Komponenten	
P	Zahl der Phasen	
x_F	Molanteil des Leichtsieders in Flüssigkeit	
x_D	Molanteil des Leichtsieders im Dampf	
p_D	Partialdruck in der Dampfphase	bar
p_S	Sättigungsdruck des reinen Stoffes	bar
f_D	Fugazität	bar
Γ	Aktivitätskoeffizient	

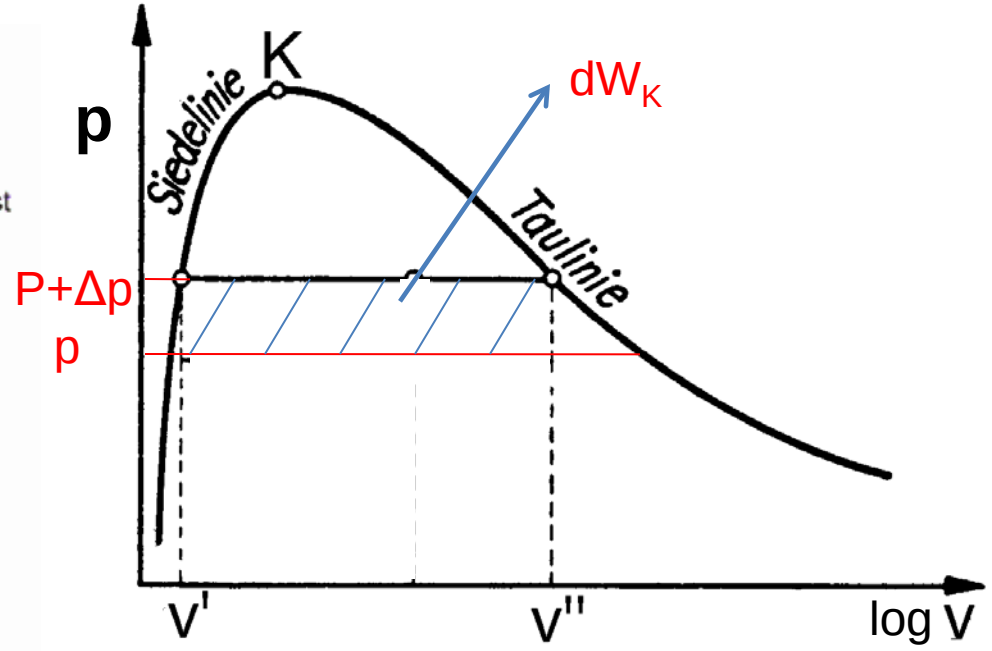
THERMODYNAMIK

- Die Werte der Dampfdruckkurve p = p(T) eines reinen Fluids können häufig der Dampftafel des betreffenden Stoffes entnommen werden. Sie lässt sich aber auch rechnerisch ermitteln. Die Werte der Dampfdrucklinie werden benötigt, wenn in Berechnungen der Sättigungsdruck p_S gefragt ist (z.B. absolute oder relative Feuchte der Luft, Berechnung von Phasengleichgewichten bei Mehrstoffsystemen).



Ableitung der Dampfdruckgleichung
virtueller Kreisprozess im Nassdampfgebiet, Nutzarbeit dW_K





$dW_K = dT.(s''-s')$

$dW_K = dp.(v''-v')$

Die Arbeiten dW_K müssen gleich sein, also
$dp/dT = (s''-s')/(v''-v') = r/T(v''-v')$ (2. H.S.)
Bei kleinen Drücken ist $v' \ll v''$ und $v'' \approx R_i.T/p$ und $r \approx$ const.
$dp/dT = r/T.v'' = r.p/R_iT^2$ bzw. $dp/p = r.dT/R_iT^2$ nach Integration:
$\ln(p/p_0) = r.(1/T_0 - 1/T)/R_i$ oder allgemein $\ln p = A - B/T$
A und B sind Stoffgrößen, in der Darstellung ln p über 1/T ergeben sich Geraden

THERMODYNAMIK

- **Berechnung von Dampfdruckkurven (Phasengrenze flüssig/dampf)**
  Clausius-Clapeyron: $\ln(p) = A - B/T$ ideale Gase
  Antoine-Gleichung : $\ln(p) = A - B/(C+T)$ reale Gase
  A, B, C Stoffkonstanten (aus Messungen)

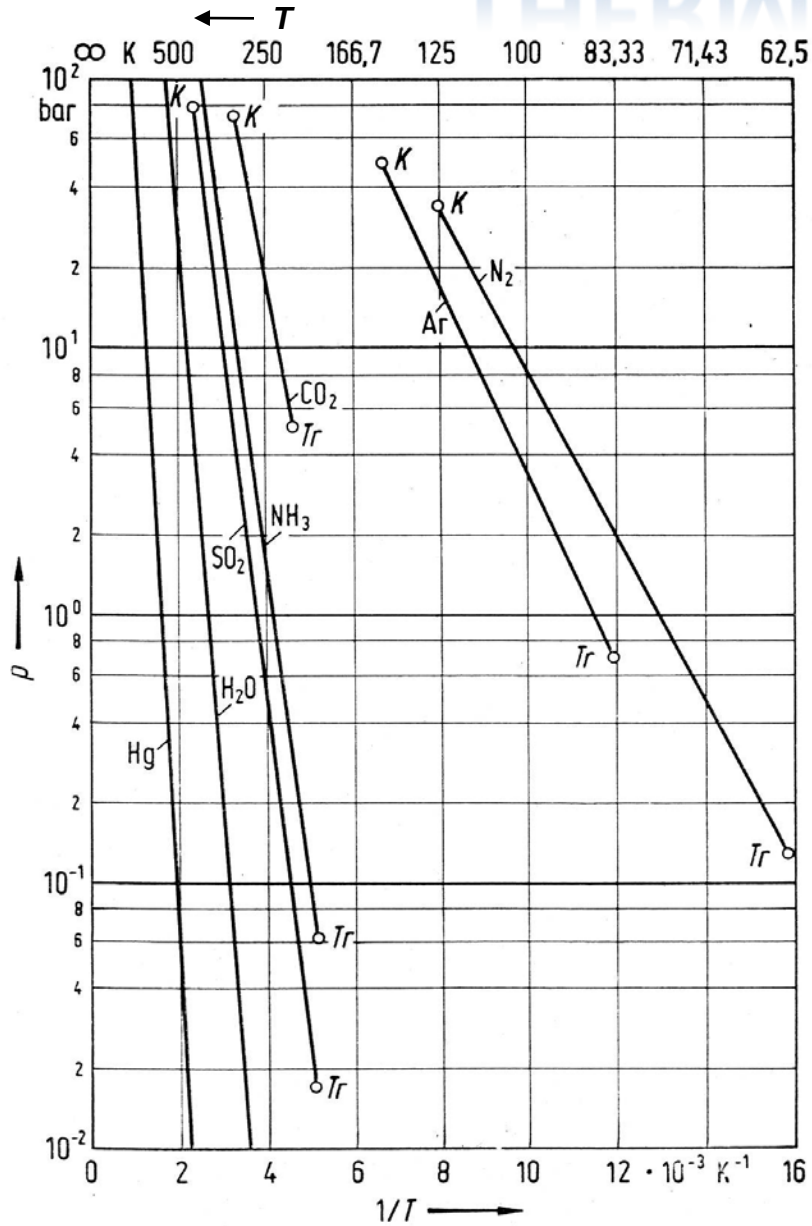
p ergibt sich in mbar, wenn T in °C eingesetzt und die ln - Funktion benutzt wird.

Stoff	Konstanten			Temperaturbereich	
	A	B in °C	C in °C	°C	
Ameisensäure	17,84410	3946,818	260,59	22,0	100,0
Ammoniak	17,02761	2026,099	235,00	-71,9	49,4
Benzol	16,27000	2817,290	221,37	6,0	140,0
Cyclohexan	15,90977	2700,352	219,57	19,3	183,5
1,2-Dichlor-ethan	19,26470	4350,505	295,27	0,0	100,0
Difluordichlor-methan (R 12)	15,73144	1814,553	235,82	-100,7	15,7
Essigsäure	17,80187	3858,164	235,87	28,7	213,2
Ethanol	18,93000	3665,400	226,37	-24,0	97,3
Hexan	15,03632	2605,098	220,03	-38,2	131,1
Methanol	19,22000	3845,700	247,38	-28,9	112,3
Methylenchlorid	17,25953	2914,962	241,79	-72,9	39,8
Schwefeldioxid	17,40257	2447,254	242,94	-70,4	83,4
Toluol	16,4387	3173,958	222,88	-18,4	177,8
Wasser	18,74449	3927,102	231,89	0,0	300,0
	18,85738	3981,168	233,53	0,0	100.0

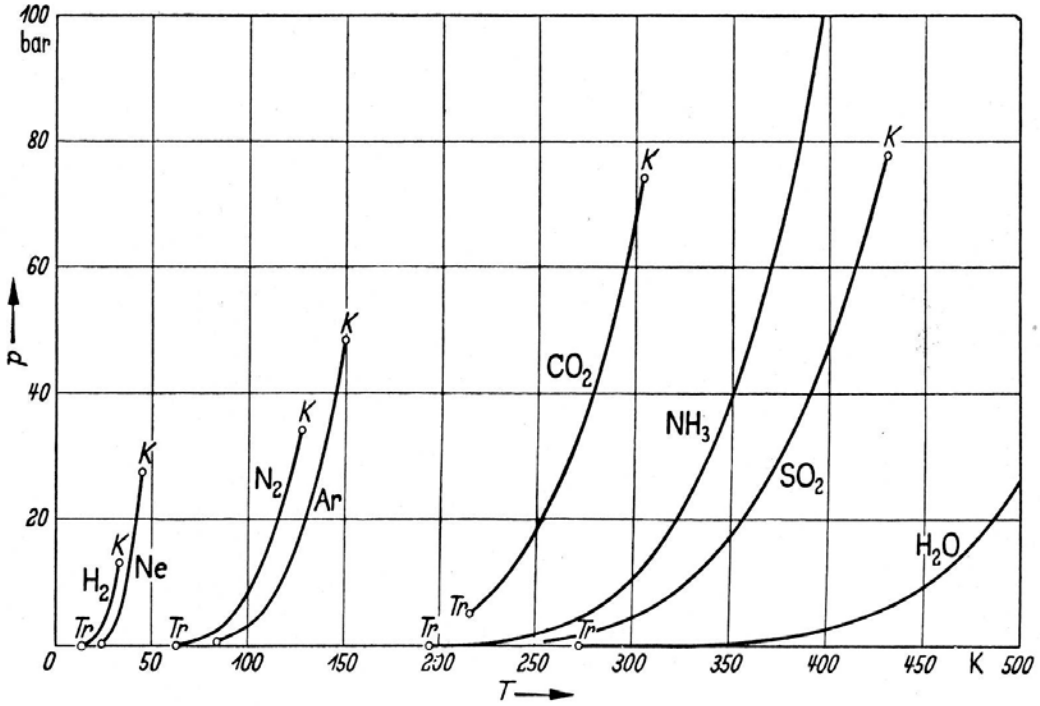
Quelle: Löwe, Destillation, Rektifikation

THERMODYNAMIK

Dampfdruckkurven



Quelle: Schmidt,Techn. Thermodynamik



Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe im p, T-Diagramm. K kritischer Punkt, Tr Tripelpunkt

Quelle: Baehr, Thermodynamik

Hinweis: bei halblogarithm. Auftragung über 1/T ergeben sich Geraden

THERMODYNAMIK

Antoine-Parameter

Antoine-Gleichung: $\ln(p) = A - B/(T + C)$ $\log(p) = A - B/(T + C)$

Antoine-Parameter

Stoff	Druck in [-]/ Temp in [-]	Funktion	A (-)	B ln °C oder K	C ln °C oder K	Temperaturbereich der Parameter von	bis
Aceton	bar/°K	ln	10,031	2940,46	-35,93	240°K	350°K
Aceton	Pa/°K	log	9,3	1210,6	-43,5	-30°C	10°C
Aceton	bar/°K	log	4,42448	1312,253	-32,445	259,16°K	507,6°K
Aceton	mmHg/°C	log	7,11714	1210,595	229,664		
Aceton	kPa/°C	log	6,58931	1840,79	216,923	50°C	184°C
Ameisensäure	mbar/°C	ln	17,8441	3946,818	260,59	22,0°C	100°C
Ammoniak	mbar/°C	ln	17,02761	2026,099	235	-71,5°C	49,4°C
Benzol	kPa/°C	ln	13,8265	2755,64	219,16		
Benzol	bar/°K	log	4,00477	1196,76	-53,909	8°C	80°C
Benzol	mmHg/°C	log	6,8927	1203,53	219,89	80°C	
Benzol	Pa/°K	ln	20,7936	2788,51	-52,36		
Benzol	mbar/°C	ln	16,27	2817,89	221,37	8°C	140°C
Benzol	mbar/°C	ln	16,1855	2788,51	220,79	80,1°C	
Butan	bar/°K	log	4,3442	1175,581	0		
Butanol	Pa/°K	log	9,49	1305,2	-99,7	-30°C	70°C
CO2/F2 (R12)	mbar/°C	ln	15,73144	1814,553	235,82	-100,7°C	15,7°C
CF4 (R14)	bar/°K	ln	9,4341	1244,55	-13,06		
Chlorbenzol	bar/°C	log	4,29768	1549,2	229,26		
Chloroform	bar/°K	log	4,56992	1486,455	-8,612	64,6°C	
Cyclohexan	mbar/°C	ln	15,90977	2700,352	219,57	19,3°C	183,5°C
Dichlorethan	mbar/°C	ln	19,2647	4350,505	295,27	0°C	100°C
Essigsäure	mbar/°C	ln	17,80187	3858,184	233,87	28,7°C	213,2°C
Ethan	Pa/°K	ln	20,6298	1528,22	-16,68		
Ethanol	bar/°K	ln	12,2917	3803,98	-41,68		
Ethanol	bar/°C	log	5,2879	1623,22	228,98		
Ethanol	mbar/°C	ln	18,93	3665,4	226,37	-24°C	97°C
Ethanol	Torr/°C	log	7,68117	1332,04	199,177	36°C	
Ethanol	mbar/°C	log	8,2371	1592,86	226,184	20°C	93°C
Ethanol	mbar/°C	log	7,7116	1281,59	193,768	90°C	203°C
Ethylbenzol	Pa/°K	ln	20,9123	3279,47	-59,95		
Glycerin	kPa/°K	log	3,93737	1411,531	-200,566	456,4°K	533,5°K
Heptan	Pa/°K	ln	20,7664	2911,32	-56,51		
Hexan	Pa/°K	ln	20,7121	2691,94	-48,94		
Hexan	mbar/°C	ln	15,0632	2605,098	220,03	-38,2°C	131,1°C
Isobutan	Pa/°K	ln	20,8047	2179,05	-26,47		
Kohlenmonoxid	Pa/°K	ln	19,08881	497,2608	-16,13833	-222°C	-141,9°C
Kohlendioxid	mmHg/°C	log	7,53220	835,06	268,223	-62°C	31°C
Kohlendioxid	mmHg/°C	log	7,81010	987,44	290,9	-57°C	31°C
Kohlendioxid	bar/°K	log	6,81228	1301,679	-3,494		
Kohlendioxid	bar/°K	log	4,68205	1642,54	-39,764	290,26°K	391,01°K
Methan	Pa/°K	ln	20,31	933,51	-5,37		
Methanol	mmHg/°C	log	8,20519	1582,271	239,726	15°C	84°C
Methanol	mmHg/°C	log	8,07717	1578,433	239,247	19,7°C	88,6°C
Methanol	mmHg/°C	log	8,08097	1582,271	239,726	65°C	
Methanol	mbar/°C	ln	19,22	3845,7	247,38	-28,9°C	112,3°C
Methylenchlorid	mbar/°C	ln	17,25953	2914,962	241,79	-72,9°C	39,8°C
n-Butan	mmHg/°C	log	6,82485	943,453	239,711	-45°C	
n-Hexan	bar/°C	log	3,9997	1171,53	224,37		
n-Oktan	bar/°K	ln	9,3224	3120,29	-63,63		
n-Pentan	bar/°K	ln	9,2131	2477,07	-39,94		
Oktan	Pa/°K	ln	20,8922	3108,07	-63,76		
Pentan	Pa/°K	ln	20,726	2477,07	-39,94		
Propan	mmHg/°C	log	6,84343	818,54	248,677	-45°C	
Propan	Pa/°K	ln	20,5595	1650,64	-26,16		
Propanol	mbar/°C	log	8,50385	1788,02	227,44		
Sauerstoff	bar/°C	log	3,812	318,692	226,683	-220°C	160°C
Schwefeldioxid	mbar/°C	ln	17,40257	2447,254	242,94	-70,4°C	83,4°C
Stickstoff	mbar/°C	log	6,957	306,254	273,195		
Toluol	kPa/°C	ln	13,9965	3096,52	219,48		
Toluol	bar/°K	log	4,07577	1342,31	-53,963	27°C	111°C
Toluol	mmHg/°C	log	6,9581	1345,77	219,69	80°C	
Toluol	Pa/°K	ln	20,9064	3096,51	-53,67		
Toluol	mbar/°C	ln	16,4387	3173,958	222,88	-18,4°C	177,8°C
Toluol	mbar/°C	ln	16,3014	3096,52	219,48	110,6°C	
Wasser	mmHg/°C	log	8,19625	1730,63	233,426	1°C	100°C
Wasser	mmHg/°C	log	8,07131	1730,63	233,426	65°C	
Wasser	Torr/°C	ln	18,5848	3984,92268	233,426	0°C	100°C
Wasser	atm/°C	ln	12,031	4026,42	235	0°C	100°C
Wasser	bar/°K	ln	11,6833	3816,44	-46,13		
Wasser	bar/°C	ln	11,7621	3874,61	229,73	10°C	290°C
Wasser	bar/°C	log	5,19625	1730,63	233,426		
Wasser	Pa/°K	ln	23,1945	3813,98	-46,29		
Wasser	Pa/°C	ln	23,462	3978,205	233,349	0°C	100°C
Wasser	mbar/°C	ln	18,74449	3927,102	231,89	0°C	300°C
Wasser	mbar/°C	ln	18,85738	3961,168	233,53	0°C	100°C
Wasser	mbar/°C	ln	19,016	4064,95	236,25	0°C	50°C
Wasser	kPa/°C	log	7,19621	1730,63	233,426	80°C	
Xylol (m-)	Pa/°K	ln	21,0318	3365,99	-58,04		
Xylol (p-)	Pa/°K	ln	20,989	3346,64	-47,84		

Benutzungshinweis: 2. Spalte Einheit für die Temp. (°C oder K) wählen, Druckeinheit ergibt sich daraus . Die 3. Spalte gibt an, ob der natürliche (ln) oder der dekadische (log) Logarithmus zur Berechnung benutzt werden muss

Quelle:Verfasser

ZWEISTOFF GEMISCHE

Formelzeichen	Größe	Einheit
A	Antoine-Parameter	
B	Antoine-Parameter	°C oder K
C	Antoine-Parameter	°C oder K
r	Verdampfungsenthalpie	J/kgK
Z_f	Zahl der Freiheitsgrade	
K	Zahl der Komponenten	
P	Zahl der Phasen	
x_F	Molanteil des Leichtsieders in Flüssigkeit	
x_D	Molanteil des Leichtsieders im Dampf	
n	Molanzahl	
M	Molmasse	g/mol
μ	Massenanteil	
r	Volumenanteil	
p	Gesamtdruck des Gemisches	bar
p_D	Partialdruck in der Dampfphase	bar
p_S	Sättigungsdruck des reinen Stoffes	bar
f_D	Fugazität	bar
Γ	Aktivitätskoeffizient	

THERMODYNAMIK

- **Mehrstoffgemische**
- **Phase** = homogener Bereich gleichartiger Moleküle (fest, flüssig, dampf);
  Phasen werden getrennt durch Phasengrenzflächen; jede Phase besteht aus reinem Stoff oder einem Gemisch;
  die physikalischen Eigenschaften (Dichte, Zähigkeit, Wärmeleitung, Wärmekapazität usw.) ändern sich an den Phasengrenzen sprunghaft;
  im thermodynamischen Gleichgewicht sind Druck und Temperatur in allen Phasen gleich
- **Phasenregel** (Gibbs)

  $Z_f = K + 2 - P$

  Z_f = Zahl der Freiheitsgrade (= frei wählbare Zustandsgrößen)
  K = Anzahl Komponenten im Gemisch P = Anzahl Phasen

THERMODYNAMIK

Beispiele zur Phasenregel

- reiner Stoff, gasförmig, K=1 , P=1 , => Z_f=2, also 2 Variable frei wählbar (z.B. p und T), weitere Variablen sind über die Zustandsgleichung festgelegt
- reiner Stoff, dampf und flüssig, K=1 , P=2 , =>Z_f=1 , Nassdampfgebiet, Druck und Temperatur sind gekoppelt, daher nur eine Größe frei wählbar
- reiner Stoff, fest+flüssig+gasförmig, K=1 , P=3 , =>Z_f=0 , Tripelpunkt, drei Phasen im Gleichgewicht, keine Variable frei wählbar
- Gasgemisch, 2 Komponenten, 1 Phase, =>Zf=3 , 3 Variable frei wählbar, z.B. p, T, y=Molanteile im Gemisch oder x=absolute Feuchte bei feuchter Luft
- Die maximale Zahl möglicher Phasen in einem System beträgt P_{max}= K+2 , also bei 2 Komponenten sind 4 Phasen möglich, z.B. => 1 feste, 2 flüssige (nicht mischbar) und 1 Dampfphase

THERMODYNAMIK

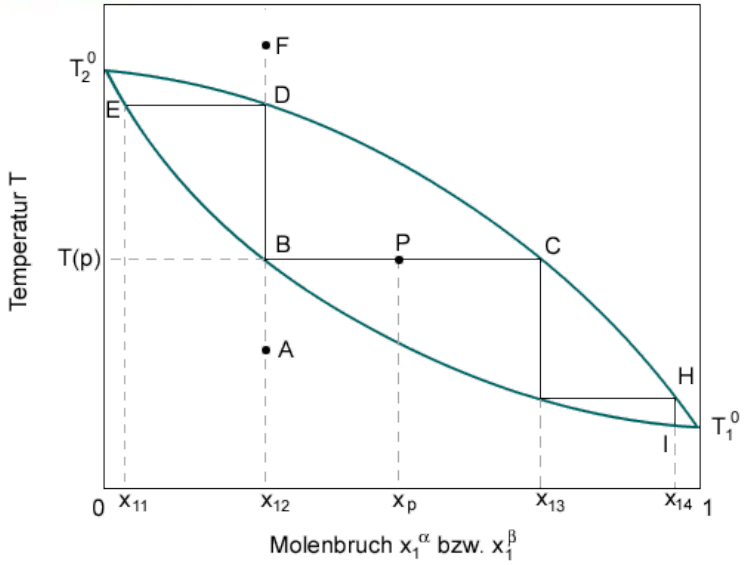
- Bei Stoffgemischen stellt sich ein Gleichgewicht hinsichtlich der Zusammensetzung (Konzentration) der Stoffe in den Phasen ein => **Phasengleichgewicht (PG)**. Es verändert sich nur bei Änderung von Druck oder Temperatur, nicht mit der Zeit oder der Masse (Stoffmenge)
- **Phasendiagramme** zeigen ein anschauliches Bild von diesem Gleichgewicht in Mehrphasensystemen (mit 2 oder 3 Gemisch-Komponenten)
  x_F = Molanteil der leichter siedenden Komponente in der Flüssigkeit (auch Konzentration benannt) = n_{F1}/n_{FGes}
  x_D = Molanteil der leichter siedenden Komponente im Dampf = n_{D1}/n_{DGes} n = Molanzahl

THERMODYNAMIK

Phasengleichgewicht bei Mehrstoffgemischen

Destillierapparate

Abbildung: Siedediagramm einer idealen binären Mischung



Phasendiagramm
(Prinzipdarstellung)

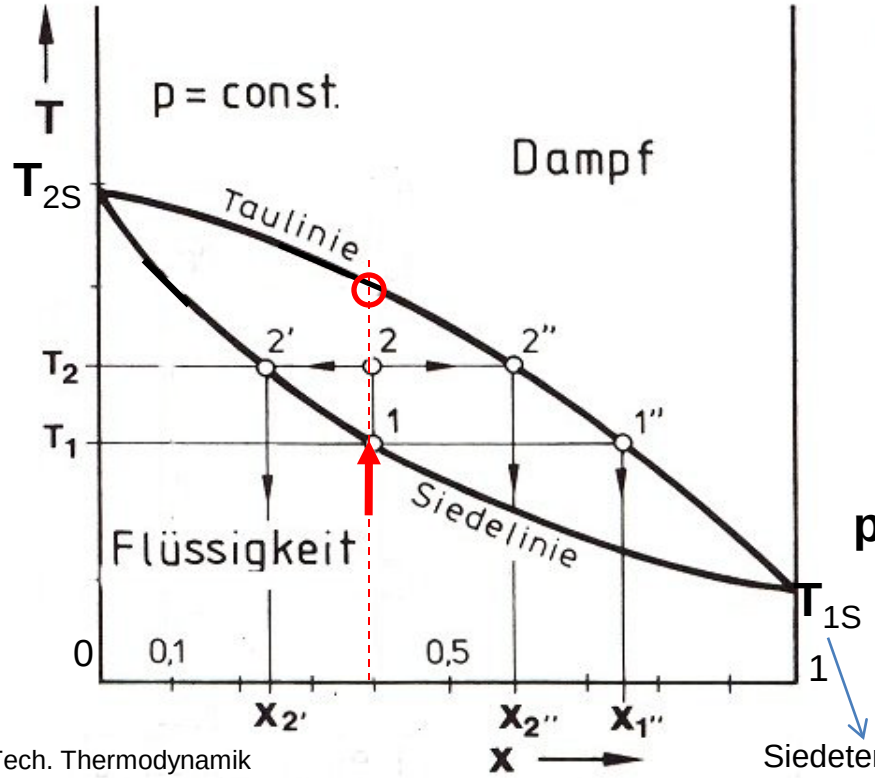
Quelle: wikipediea

THERMODYNAMIK

- **Phasendiagramme (Zweistoffgemische)**

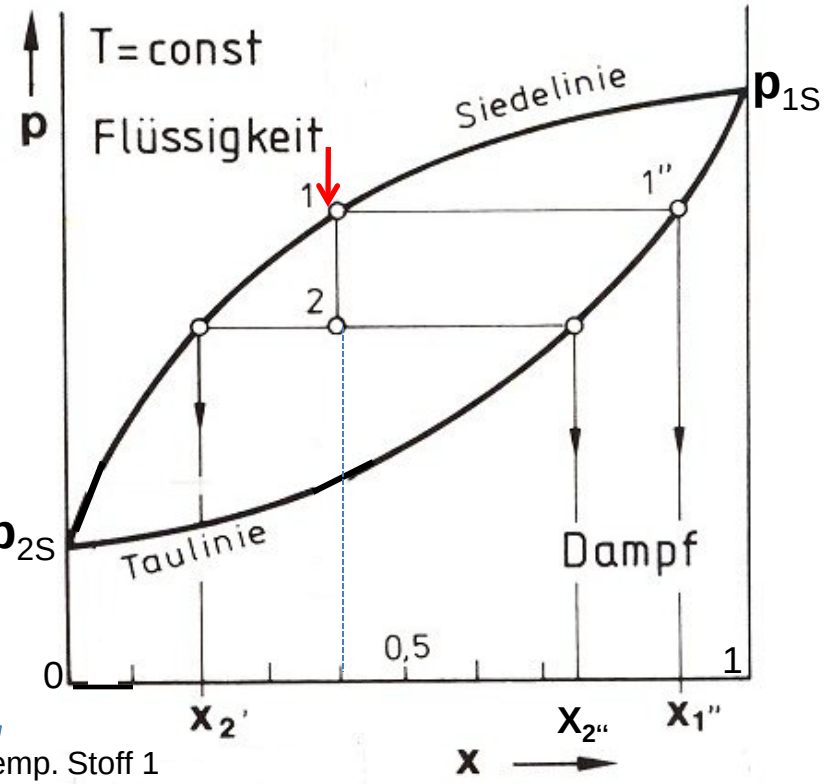
  Siedelinie (SL) und Taulinie (TL) treffen sich auf den Achsen (x=0 =>reiner Schwersieder und x=1 =>reiner Leichtsieder), da bei einem reinen Stoff keine Differenz von x_D und x_F möglich ist.

Isobare Verdampfung



Siedemtemp. Stoff 2

Isotherme Verdampfung



Siedetemp. Stoff 1

Quelle: Hahne, Tech. Thermodynamik

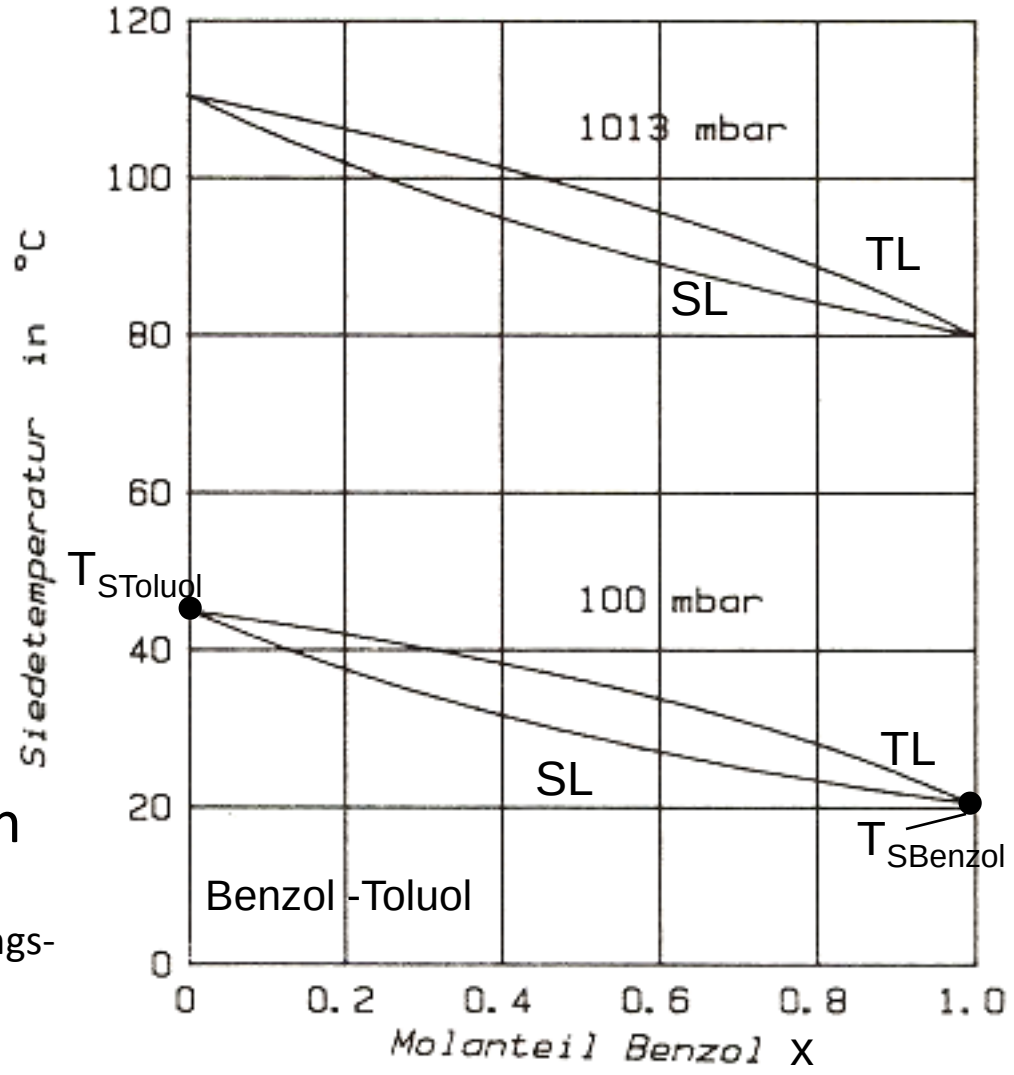
THERMODYNAMIK

- **Verdampfung im Phasendiagramm** (s. Folie 222)

  Wird ein Flüssigkeitsgemisch isobar erwärmt, erreicht es bei Temperatur T_1 die Siedelinie. Es bildet sich erster Dampf der Konzentration 1‘‘, die Flüssigkeit hat die Konzentration von Punkt 1. Bei weiterer Wärmezufuhr steigt die Temperatur auf T_2, dort bildet sich Dampf der Konzentration 2‘‘, die Flüssigkeit hat die Konzentration 2‘. Wird weiter erwärmt, erreicht die Flüssigkeit die Temperatur der Taulinie, alle Flüssigkeit verdampft, der letzte Dampf hat die Konzentration von Punkt 1 bzw. 2. Wird der Dampf von 1‘‘ oder 2‘‘ kondensiert, erhält man ein angereichertes (an Leichtsieder) Gemisch => Prinzip der Destillation

THERMODYNAMIK

Die Gleichgewichtskurve im Phasendiagramm ist druckabhängig (mit zunehmendem Druck steigen die Siedetemperaturen, s. auch Folie 225)

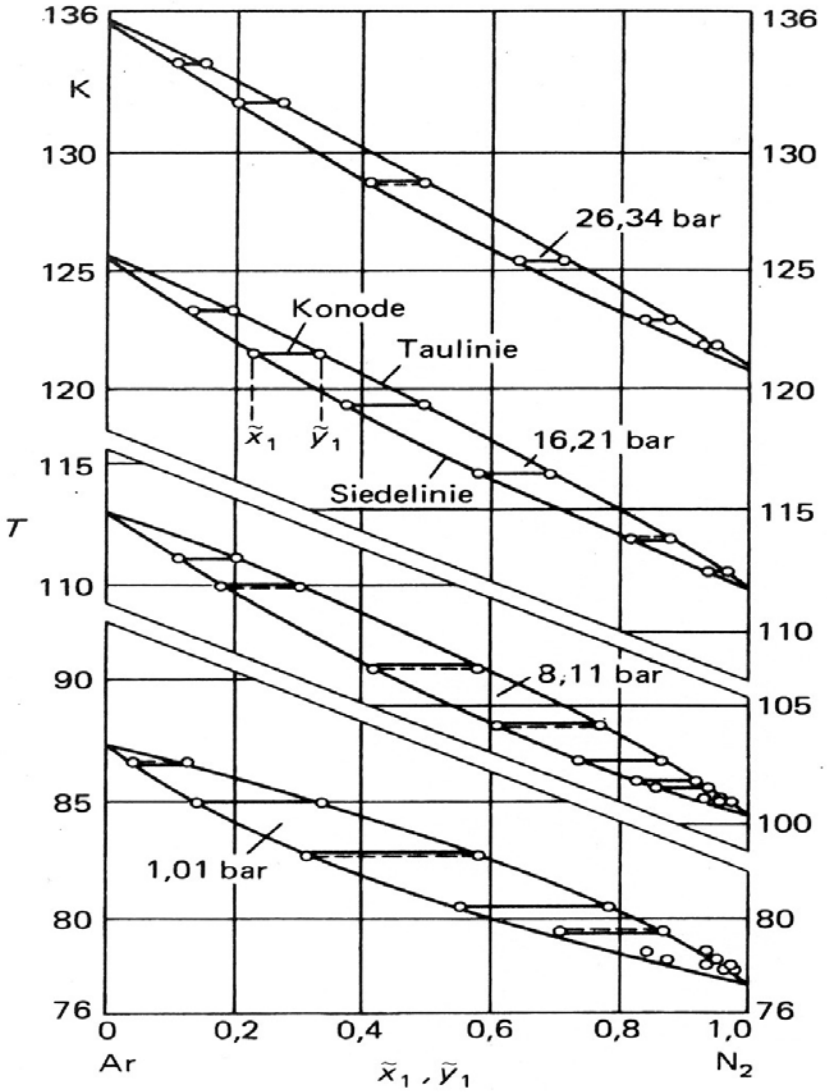


Phasengleichgewicht
Benzol – Toluol
bei verschiedenen Gesamtdrücken

Hinweis: bei binären Gemischen wird vereinbarungs-Gemäß der Leichtsieder zuerst genannt

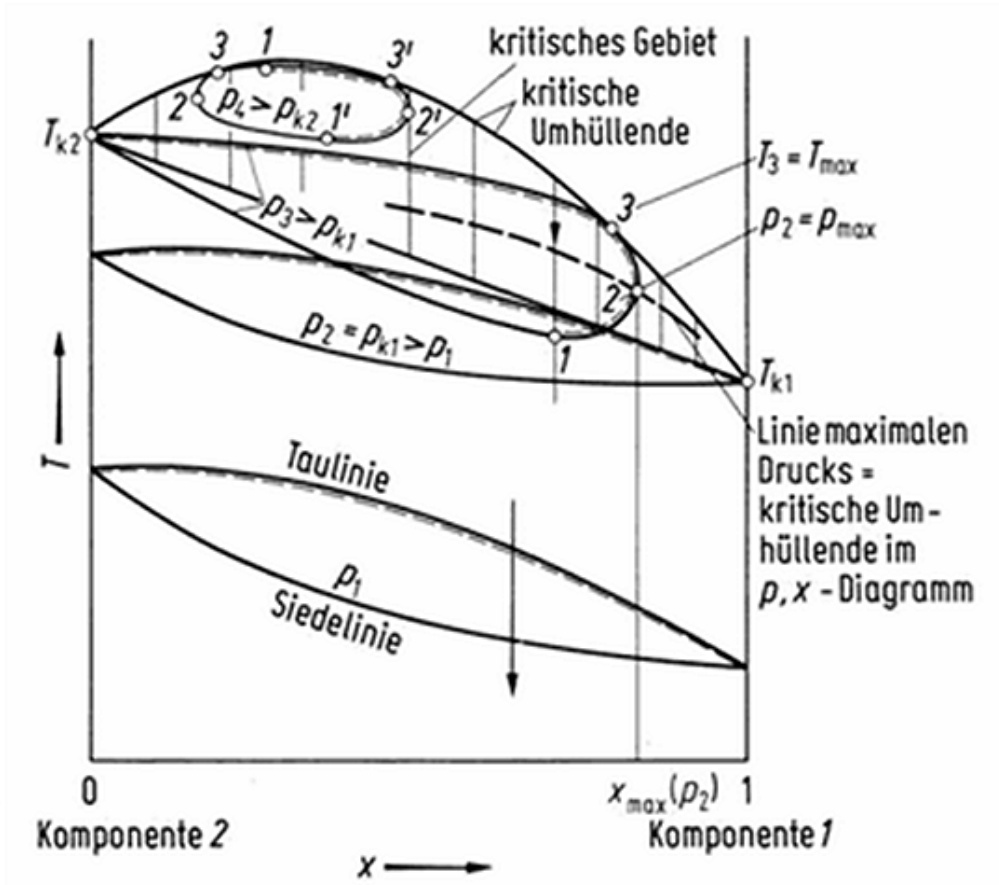
Quelle: Löwe: Destillation/Verfasser

THERMODYNAMIK



Siedediagramm des Systems Stickstoff (1) — Argon (2), berechnet nach der Zustandsgleichung von *Bender* [9].
○ Meßwerte von *Wilson* u. a. [93]

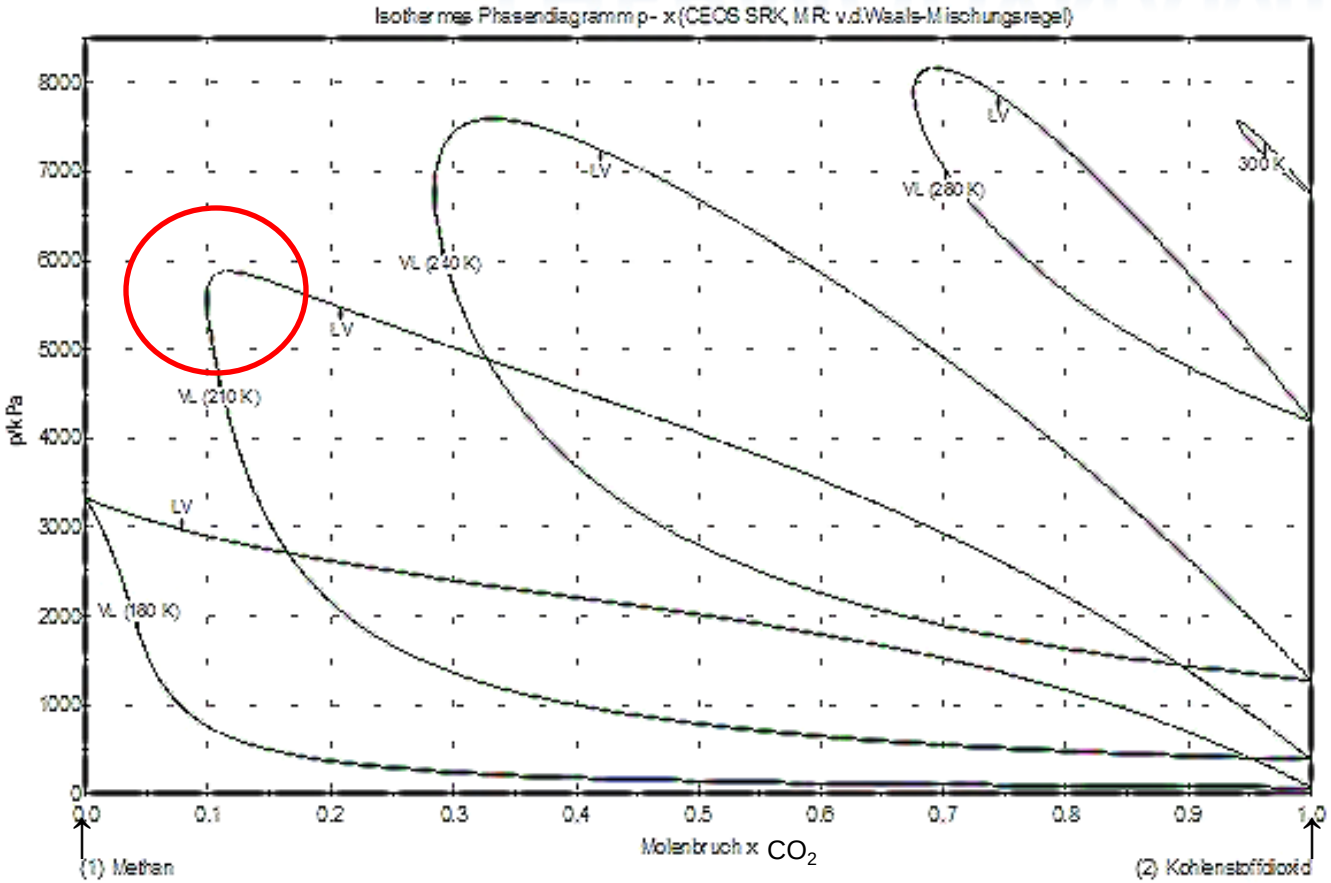
(Quelle: VDI-Wärmeatlas)



Binäres Gemisch mit krit. Gebiet

(Quelle: Stephan, Mayinger, Thermodynamik Band 2)

THERMODYNAMIK



Gleichgewichtskurven Methan-CO_2
(Quelle:HS-Merseburg)

Wird der krit. Druck einer Komponente überschritten, löst sich die Gleichgewichtskurve von der Achse. Nur innerhalb der Kurve ist noch ein Nassdampfgebiet möglich, außerhalb existieren die getrennten Phasen Dampf und Flüssigkeit nicht. Wird auch der krit. Druck der zweiten Komponente überschritten, löst sich die Phasenkurve vollständig von den Diagrammachsen. Bei weiter steigendem Druck verschwindet das Nassdampfgebiet, es ist kein Phasengleichgewicht mehr möglich (s. auch Folie 225).

THERMODYNAMIK

- **Umrechnung von Konzentrationsangaben**
- Bei Zweistoffgemischen (binäre Gemische) mit Phasenwechsel ist die Umrechnung von Massenanteilen μ in Volumen(Raum-)anteile r oder Molanteile x je Komponente und Phase komplexer als bei Gemischen idealer Gase (Molanteile dort „y“, s. Folien 70/71).
- Molanteil im Gemisch $x = 1/(1+((1-\mu)M_1)/(\mu M_2))$
  $= 1/(1+((1-r)\rho_2 M_1)/(r\rho_1 M_2))$
- Volumenanteil im Gemisch $r = 1/(1+((1-\mu)\rho_1)/(\mu\rho_2))$
  $= 1/(1+((1-x)\rho_1 M_2)/(x\rho_2 M_1))$
- Massenanteil im Gemisch $\mu = 1/(1+((1-r)\rho_2)/(r\rho_1))$
  $= 1/(1+((1-x)M_2)/(xM_1))$

M_1 = Molmasse Komponente 1 M_2 = Molmasse Komponente 2

ρ_1 = Dichte Komponente 1 ρ_2 = Dichte Komponente 2

THERMODYNAMIK

- **Gesetz von Raoult**

  $p_D = x_F\, p_S$

  Partialdruck einer Komponente (hier: Leichtsieder) des Gemisches in der Dampfphase ist kleiner als der Sättigungsdruck (Dampf-druck) p_S der reinen Gas-Phase (Leichtsieder als Einzelgas)

  x_F = Molanteil der Leichtsieder-Komponente in der Flüssigkeit

- **Dalton** für binäres (ideales) Gemisch

  $p = p_{D1} + p_{D2} \Rightarrow p_{D1} = x_{D1} p$ p_{D1} = Dampf-Partialdruck Leichtsieder

  x_D = Molanteil Leichtsieder im Dampf p = Gesamtdruck Gemisch

- **Berechnung des Phasengleichgewichts**

  $x_{F1} = (p - p_{S2})/(p_{S1} - p_{S2})$ $x_{D1} = x_{F1} p_{S1}/p$

  p_S z.B. aus Antoine-Gleichung oder Tabellen (Dampftafeln)

  Haben beide Komponenten gleiches Verhalten ($p_{S1} = p_{S2}$) folgt:

  $x_D = x_F$ d.h. gleiche Konzentration Leichtsieder in Flüssigkeit und Dampf, keine Anreicherung im Dampf, keine Trennwirkung

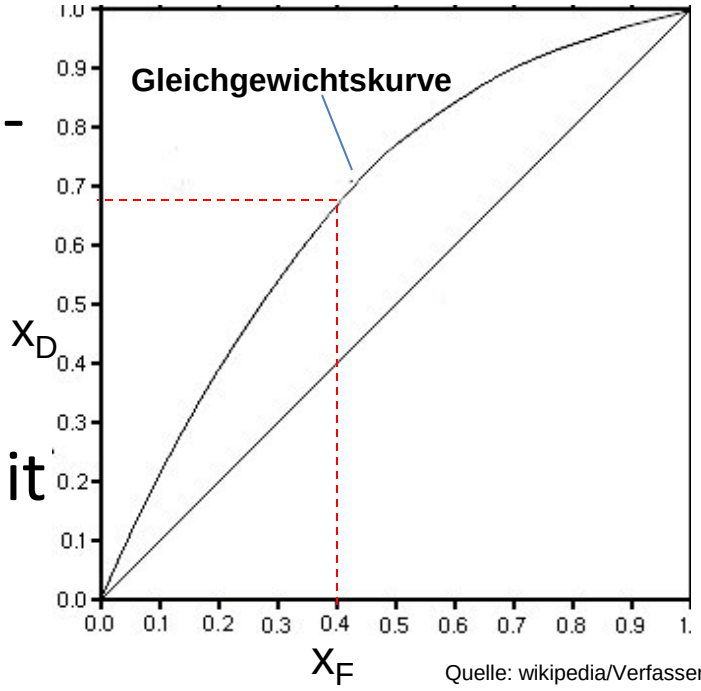
THERMODYNAMIK

- **Beispiel:**
  Gemisch Benzol-Toluol bei 1 bar;
  gesucht: Gleichgewichtszusammensetzung bei ϑ = 95°C
  Aus der Antoine-Gleichung folgt mit
  A = 16,27, B = 2817,29°C , C = 221,37°C
  ln(p)= 7,365 und $p_{SBenzol}$ = 1579,6 mbar
  und mit A = 16,4387, B = 3173,958°C, C = 222,85°C
  $p_{SToluol}$= 635,4 mbar
  Dann wird
  $x_F = (p-p_{SToluol})/(p_{SBenzol}-p_{SToluol}) = 0{,}4\ kmol_{Benzol}/kmol_{Gemisch}$
  $x_D = x_F \cdot p_{SBenzol}/p = 0{,}624\ kmol_{Benzol}/kmol_{Gemisch}$

  Bei 95°C ist also die Konzentration x_D von Benzol im Dampf höher als in der Flüssigkeit x_F (=>Anreicherung)

THERMODYNAMIK

- Wird x_D über x_F aufgetragen, ergibt sich das Mc.Cabe-Thiele-Diagramm als Gleichgewichtsdiagramm. Je weiter die Gleichgewichtskurve von der 45°-Linie abweicht (je „bauchiger“ das Diagramm ist), desto größer ist die Konzentrationsdifferenz des Leichtsieders in Dampf und Flüssigkeit, d.h. desto stärker ist die Anreicherung im Dampf.
- Das Diagramm eignet sich besonders zur Darstellung von Rektifikationsprozessen.
- Auch die Gleichgewichtskurve im Mc.Cabe-Thiele-Diagramm ist druckabhängig und nähert sich mit steigendem Druck der 45°-Linie (s. Folie 237); (Ausnahmen möglich)



Quelle: wikipedia/Verfasser

THERMODYNAMIK

- **<u>Reale</u> binäre Gemische**

  Berücksichtigung der Wechselwirkung der Moleküle untereinander

- Korrektur im Dalton Gesetz :

  $f_D = x_D \varphi\, p$ **f_D = Fugazität** φ = Korrekturfaktor

  Fugazität = fiktiver Druck in der Dampfphase (entspricht dem Partialdruck bei idealen Gemischen)

- Korrektur im Raoult Gesetz:

  in der flüssigen Phase ist Druckeinfluss gering, Mischungseinflüsse überwiegen Ansatz: $p_D = \Gamma \cdot x_F\, p_S$

  Γ = **Aktivitätskoeffizient** $1 < \Gamma < 1$ $\Gamma = 1$ ideales Gemisch

  Aktivitätskoeffizienten sind abhängig von Druck und Gemisch-zusammensetzung; Γ aus Messung oder Berechnung (Ansätze von Porter, Margules, van Laar, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC,…)

- Berechnung des Phasengleichgewichts

  $x_{F1} = (p - \Gamma_2 p_{S2})/(\Gamma_1 p_{S1} - \Gamma_2 p_{S2})$ $x_{D1} = \Gamma_1 x_{F1} p_{S1}/p$

THERMODYNAMIK

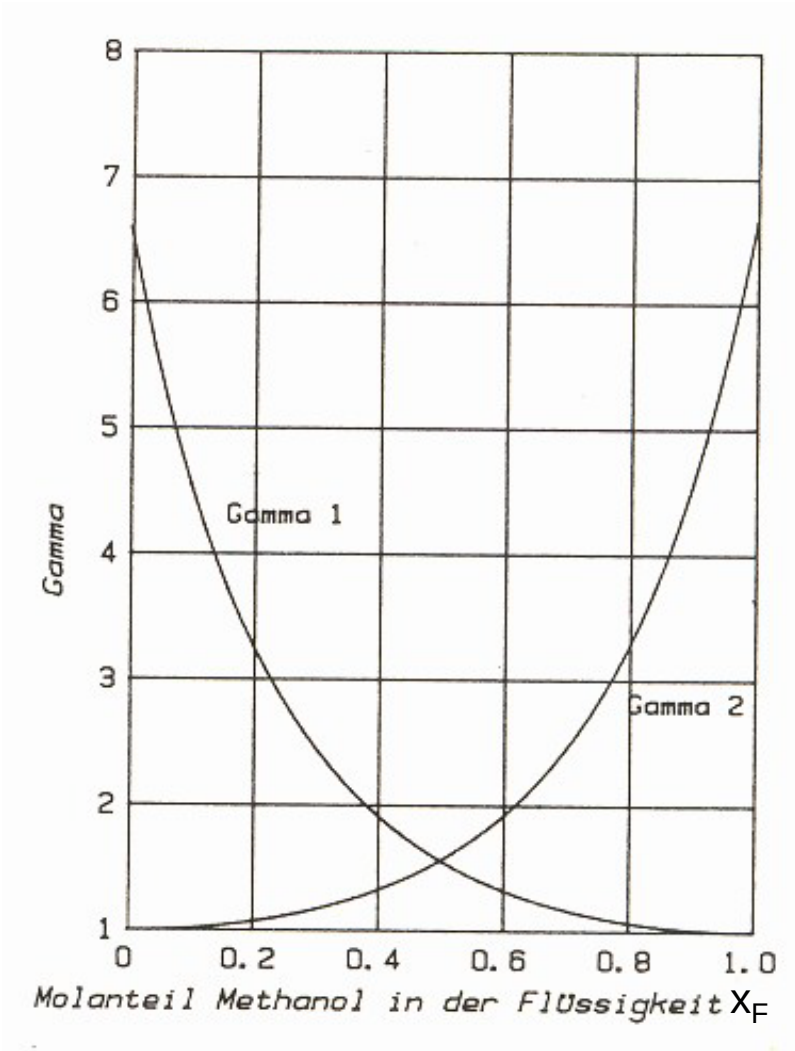
- Messtechnische

  Bestimmung von Γ

  $\Gamma_2 = (p - x_{F1}\Gamma_1 p_{S1})/(p_{S2} - x_{F1} p_{S2})$

  $\Gamma_1 = x_{D1} p / x_{F1} p_{S1}$

Gemisch Methanol-Benzol

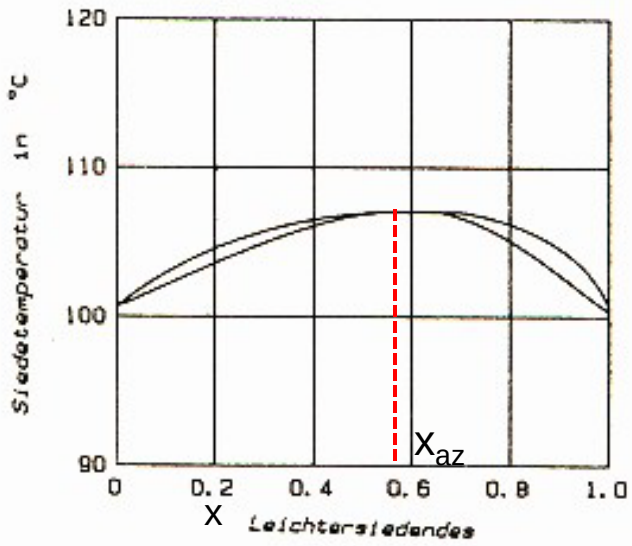


Quelle: Löwe, Destillation

THERMODYNAMIK

- Im Phasendiagramm können sich bei realen Stoffen SL und TL in einem Maximum oder Minimum berühren => **azeotrope Gemische**
  Für $\Gamma > 3 \div 5$ ergibt sich ein Minimum-Siedepunkt, für $\Gamma < 0{,}8$ ein Maximum-Siedepunkt (s. Folie 231)
- Im **azeotropen Punkt** (Berührungspunkt) sind die Gleichgewichtskonzentrationen in beiden Phasen gleich groß, d.h. das Gemisch hat in Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung $x_D = x_F$, es verhält sich wie reiner Stoff
- Die Lage des azeotropen Punkts ändert sich mit Druck und Temperatur, er kann auch ganz verschwinden.
  Beispiel: Vakuumdestillation von Ethylalkohol - Wasser
  $x_{az} = 0{,}895$ bei 1,013 bar; $x_{az} = 1$ bei 93,3 mbar

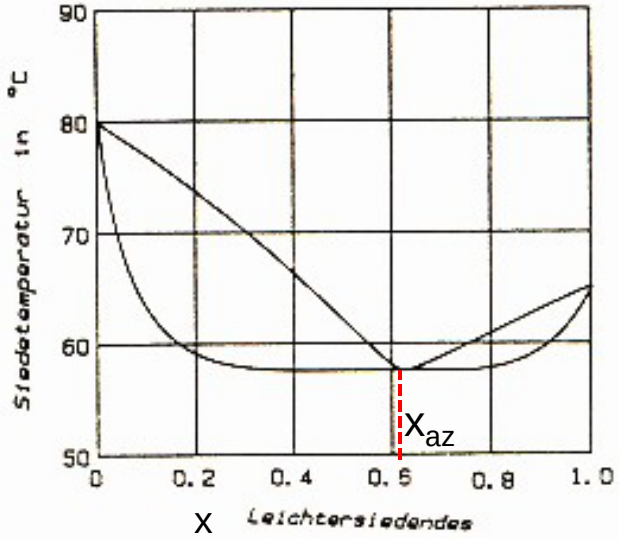
THERMODYNAMIK



Azeotrop
(Prinzipdarstellung, nicht maßstäblich)

$\Gamma < 1$
z.B. H_2O-Ameisensäure

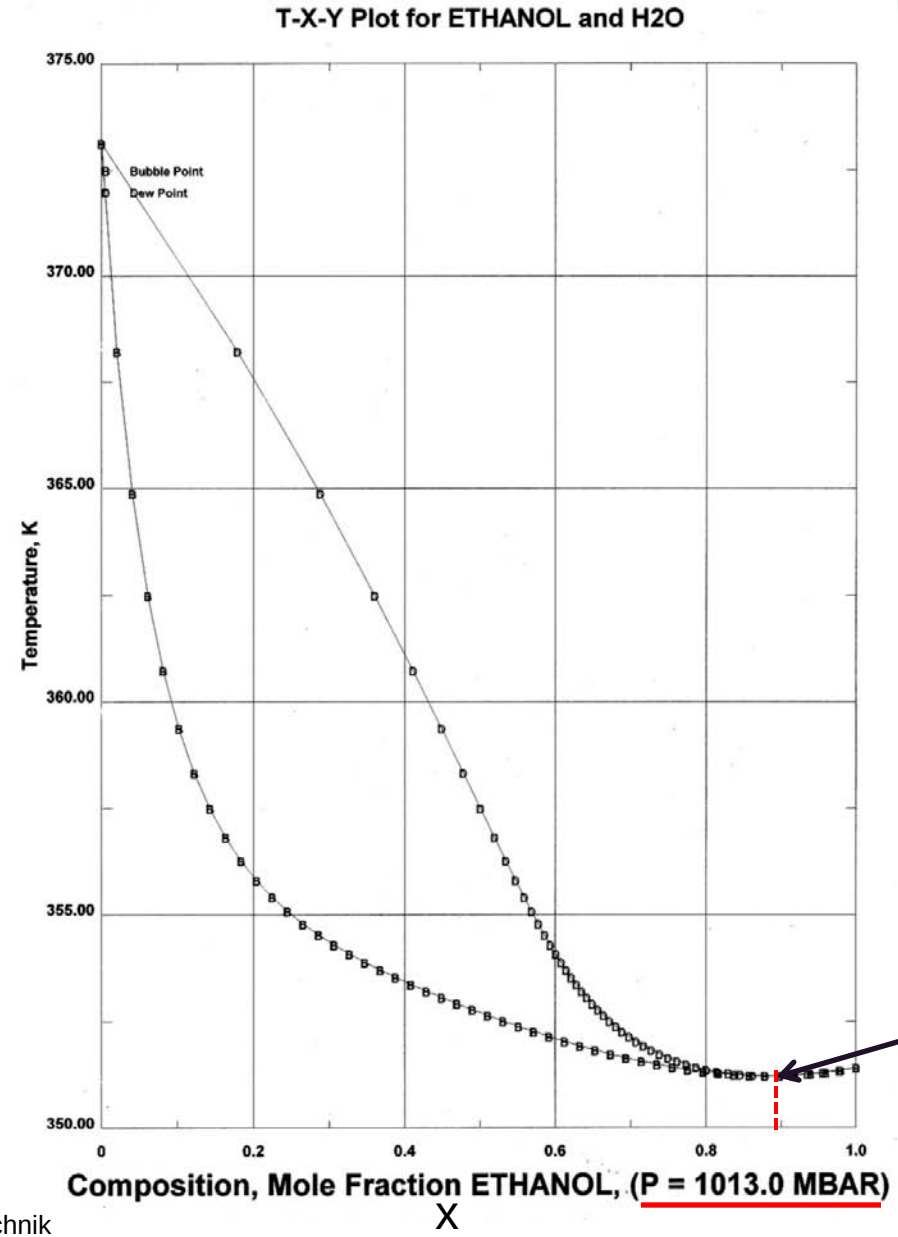
Anreicherung oder Trennung der Komponenten über den azeotropen Punkt hinaus sind durch Verdampfen nicht möglich
Abhilfe: Druckwechselrektifikation oder Einsatz von „Schleppmitteln“



$\Gamma > 1$
z.B. Ethanol-H_2O

Quelle: Löwe, Destillation

THERMODYNAMIK

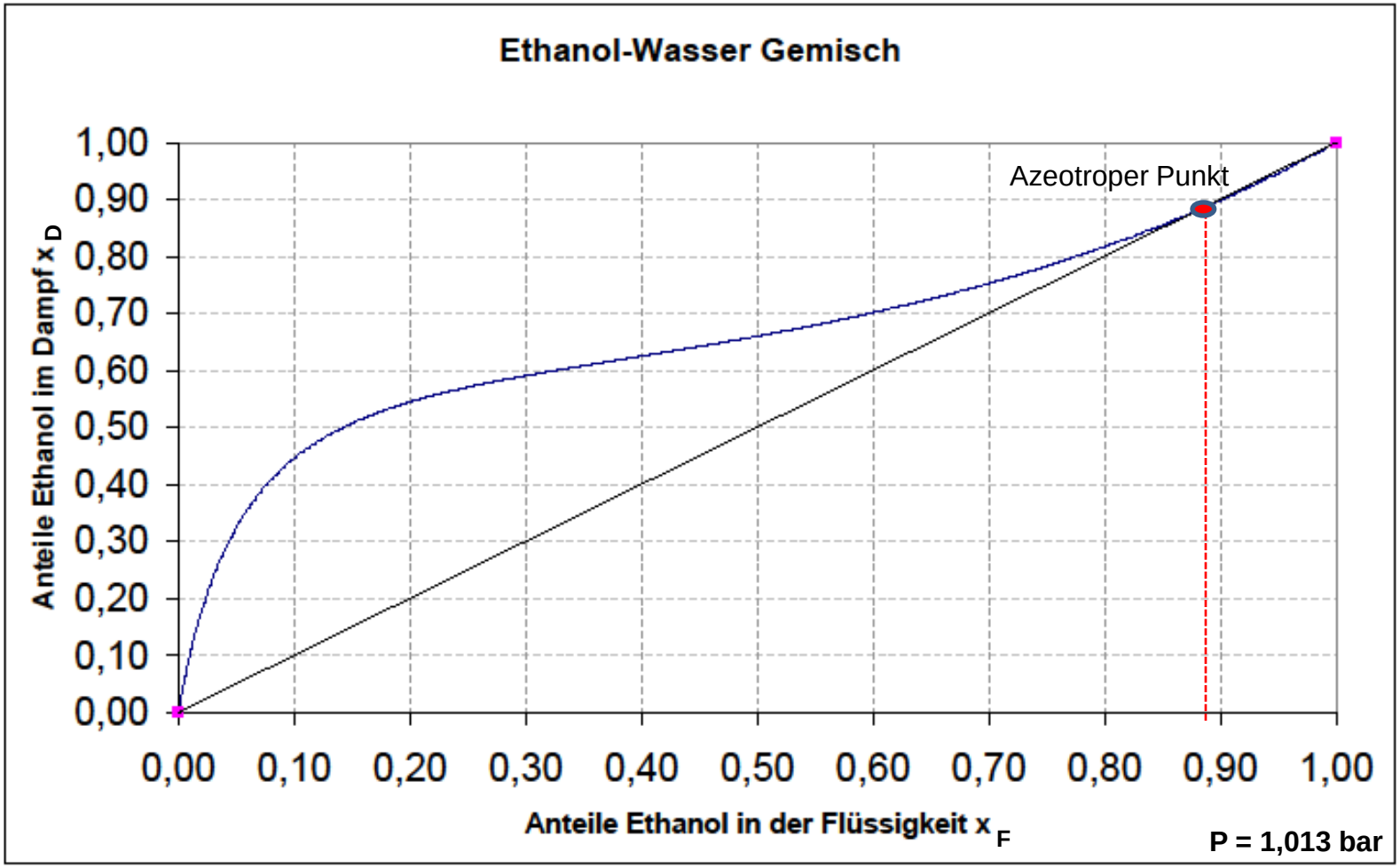


Phasendiagramm Ethanol-H_2O

Azeotroper Punkt bei x_{az} = 0,895

Quelle: Labor f. Therm. Verfahrenstechnik

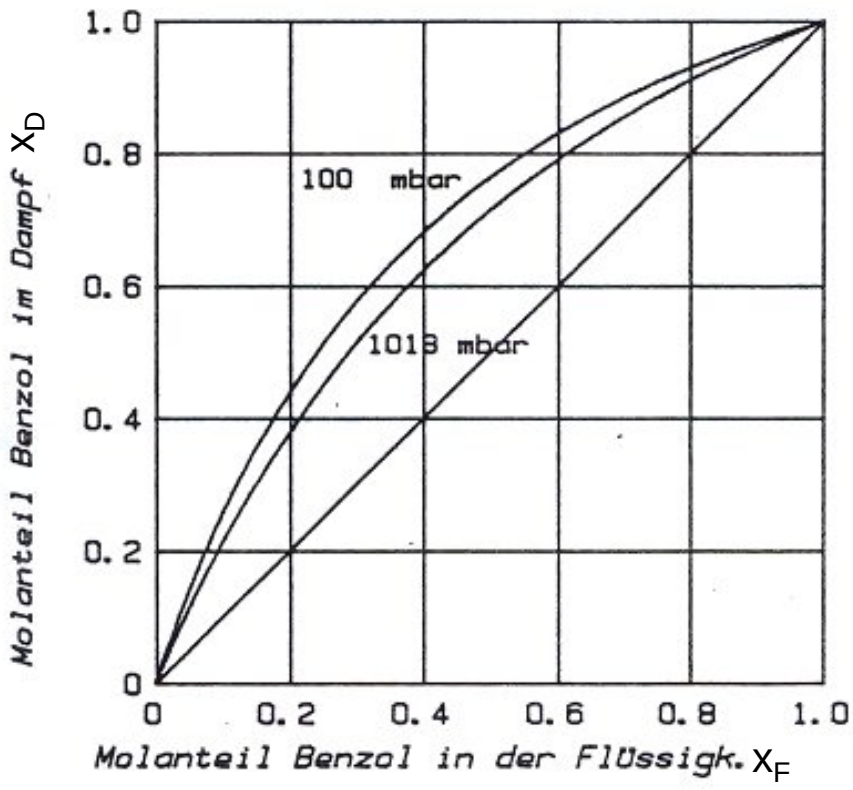
THERMODYNAMIK



Mc.Cabe-Thiele-Diagramm Ethanol-H_2O

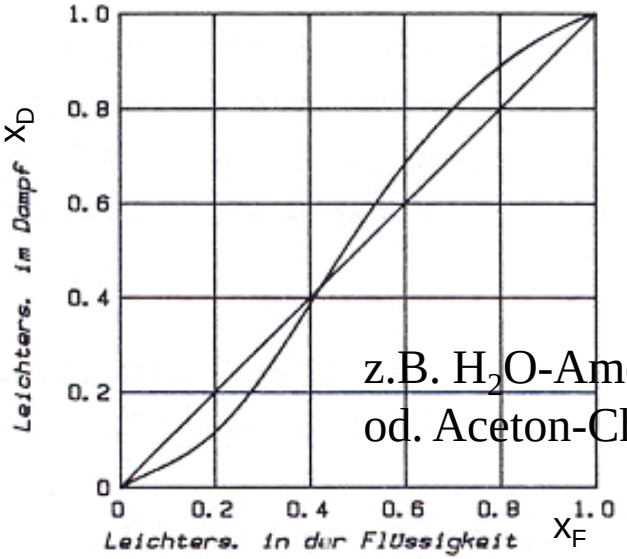
Quelle: Labor f. Therm. Verfahrenstechnik

THERMODYNAMIK



Druckabhängigkeit der Gleichgewichts-Kurve im Mc.Cabe-Thiele-Diagramm

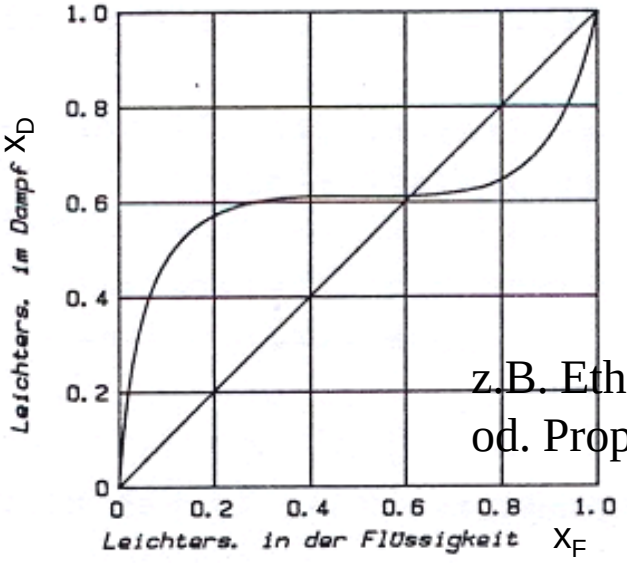
Prinzipskizzen
(nicht maßstäblich)



$\Gamma < 1$

z.B. H_2O-Ameisensäure
od. Aceton-Chloroform

Mc.Cabe-Thiele-Diagramme realer Gemische



$\Gamma > 1$

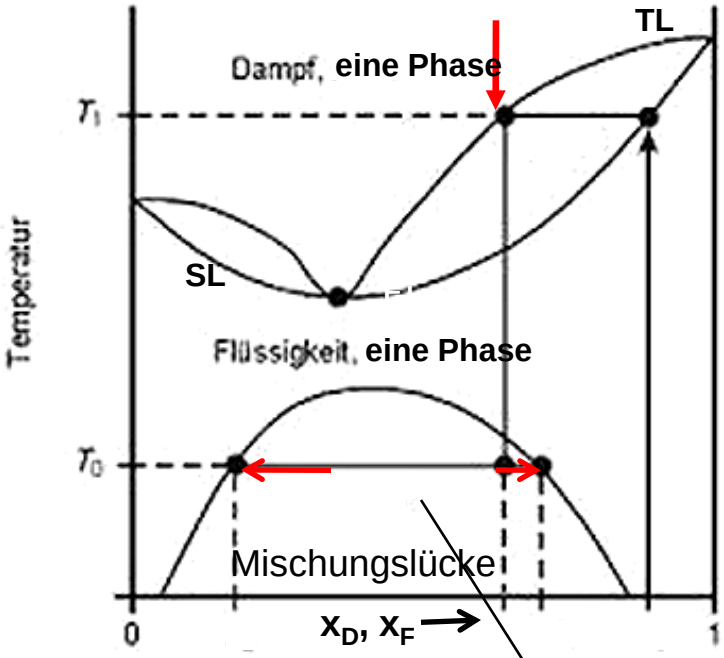
z.B. Ethanol-H_2O
od. Propanol-H_2O

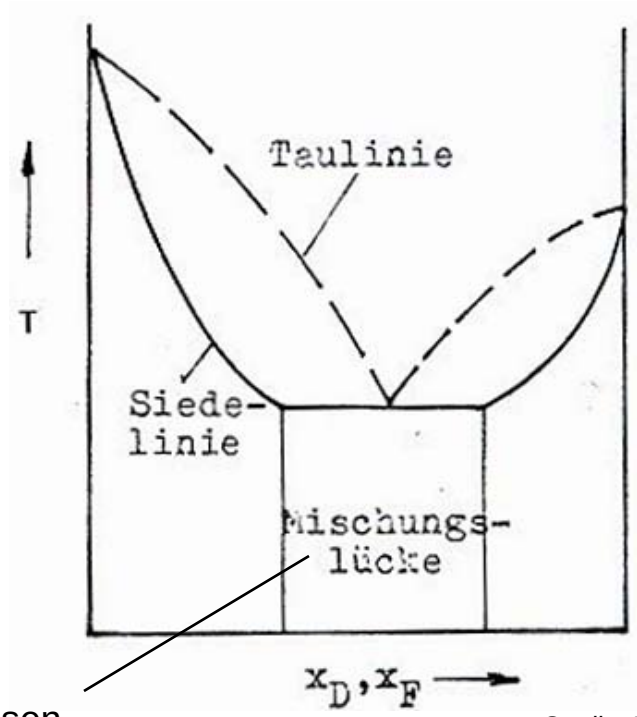
Quelle: Löwe, Destillation

THERMODYNAMIK

- Große Abweichungen vom Raoult-Gesetz ($\Gamma > 10$) können zur Ausbildung einer **Mischungslücke** führen, d.h. in einem bestimmten Konzentrationsbereich gibt es keine Mischbarkeit der Komponenten in der flüssigen Phase.

Heteroazeotrop





zwei flüssige Phasen

Quelle: Löwe, Destillation

THERMODYNAMIK

- Haben solche Stoffpaarungen auch einen azeotropen Punkt im Konzentrationsbereich der Mischungslücke entstehen bei der Kondensation des (homogenen) Dampfes zwei flüssige Phasen (Heteroazeotrop).
- In einem **unlöslichen Zweistoffgemisch** verhält sich jede Komponente so, als ob sie allein vorhanden wäre => d.h. $p_{D1} = p_{S1}$ und $p_{D2} = p_{S2}$ aber $p_{D1} + p_{D2} = p$
  => Siededruck und Siedetemperatur der Komponenten im Gemisch sind kleiner als die der reinen Komponenten. Das ermöglicht die schonende Verdampfung bei niedrigeren Temperaturen als Alternative zur Vakuumdestillation (bei Wasser als eine Komponente =>Wasserdampfdestillation).

THERMODYNAMIK