

GPH2 Thermodynamik

Dieser Entwurf ist weder vollständig oder fehlerfrei noch ein offizielles Script zur Vorlesung.

Für Anregungen und Kritik: mail@sibbarp.de

27. September 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Definition der Begriffe	3
1.1	Thermodynamisches System	3
1.2	Temperatur und Gleichgewicht	3
1.3	Energie, Arbeit und Wärme	4
1.4	Größen und Einheiten	4
2	Erster Hauptsatz	4
2.1	1. HS für geschlossene Systeme (innere Energie)	4
2.2	1. HS für offene Systeme (Enthalpie)	5
2.3	Anwendungsbeispiele	6
2.4	Messung von Wärmemengen (Kalorimetrie)	6
3	Ideales Gas	9
3.1	Thermische Zustandsgleichung	9
3.2	Kalorische Zustandsgleichung	9
3.3	Zustandsgleichung von Gemischen idealer Gase	10
3.4	Einfache Zustandsänderungen	11
3.5	Kreisprozesse, Carnot-Prozess	11
4	Zweiter Hauptsatz	11
4.1	Reversible und irreversible Zustandsänderungen	11
4.2	Allgemeine Formulierung des zweiten Hauptsatzes	11
4.3	Entropie	11
4.4	Entropie idealer Gase	11
4.5	Exergie und Anergie	11
5	Mehrphasige Systeme, reale Fluide	11
6	Technische Kreisprozesse mit Gasen	11
6.1	Otto	11
6.2	Diesel	11
6.3	Seilinger	11
6.4	Joule	11
7	Kreisprozesse mit Phasenänderung (Dämpfe)	11
7.1	Clausius-Rankin-Prozeß	11
7.2	Kälte-Prozeß mit Dämpfen	11

1 Definition der Begriffe

Thermodynamik ist die Lehre von den Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme unter dem Einfluß von Wärme und Arbeit.

1.1 Thermodynamisches System

Ein thermodynamisches System ist ein Kontrollraum oder eine Stoffmenge beliebiger Zusammensetzung, deren Zustand durch Parameter (=Zustandsgrößen) eindeutig bestimmbar ist und die mit der Umgebung Wärme und Arbeit austauschen kann.

Es werden drei Systemarten definiert:

- abgeschlossenes System: kein Austausch von Masse, Wärme und Arbeit
- geschlossenen System: kein Massenaustausch, nur Austausch von Wärme und Arbeit
- offenes System: Austausch von Masse, Wärme und Arbeit möglich

Ein System ist durch extensive und intensive Zustandsgrößen gekennzeichnet. Extensive Zustandsgrößen sind proportional zur Masse. Intensive Zustandsgrößen sind unabhängig von der Masse.

Bezeichnung	Symbol	Einheit	Typ
Masse	m	kg	extensiv
Volumen	V	kg^3	extensiv
Stoffmenge	n	mol	extensiv
Dichte	ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	intensiv
Druck	p	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, 1 bar = $10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	intensiv
Temperatur	T, ϑ	K	intensiv

1.2 Temperatur und Gleichgewicht

Zwei Systeme A und B seien abgeschlossen, weiter seien A und B unterschiedlich warm. Beobachtung: Treten A und B in Kontakt, so sind beide Systeme nach einiger Zeit gleich warm.

Folgerung: Es muss eine intensive Zustandsgröße existieren, die den Ausgleich hervorruft, Temperatur genannt.

Thermisches Gleichgewicht: Nach langer Zeit wird System A im Gleichgewicht mit System B stehen. Sie haben die gleiche Temperatur. ("Nullter Hauptsatz der Thermodynamik")

Messung der Temperatur

1. Benutzung eines Temperaturmeßgeräts als zweites System
2. Physikalische Größe des Thermometers, z.B.
 - Volumenausdehnung des Quecksilbers
 - elektrischer Widerstand
 - Thermospannung eines Thermoelements
3. Einstellung des thermischen Gleichgewichts, d.h. das Thermometer hat die gleiche Temperatur wie das System.
 - Messwerte: "empirische" Temperatur (empirisch = aus Erfahrung, experimentell)
 - Wenn verdünnte Gase (z.B. Wasserstoff H_2 oder Helium He) als Thermosubstanz verwendet werden, so erhält man eine stoffunabhängige

- Thermodynamische Temperatur T , $[T] = K = \text{Kelvin}$
- Vergleich mit anderen Temperaturskalen

– Kelvin $T \leftrightarrow$ Celsius ϑ

$$T = \vartheta + 273,15 \text{ K}$$

$$\Delta T = \Delta \vartheta$$

– Celsius \leftrightarrow Fahrenheit

$$\vartheta = \frac{5}{9} (\vartheta_F - 32)$$

$$\vartheta_F = \frac{9}{5} \vartheta + 32$$

1.3 Energie, Arbeit und Wärme

$U =$ innere Energie

Gesamtenergie des Systems:

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + U$$

Da $E_{\text{kin}} \sim m$ und $E_{\text{pot}} \sim m$ sind, muß auch $U \sim m$ sein.

$W =$ Arbeit = Kraft \cdot Weg

Volumenarbeit (Volumenänderungsarbeit)

$$dW = -F ds = -p A ds = -p dV$$

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV$$

Arbeitszufuhr: $dV < 0: W_{12} > 0$

Arbeitsabfuhr: $dV > 0: W_{12} < 0$

technisch nutzbare Arbeit

$$W_{t12} = \int_1^2 V dp$$

$Q =$ Wärme = Wärmeübertragung allein durch Temperaturunterschiede

$\vartheta =$ Systemtemperatur

$\vartheta_u =$ Umgebungstemperatur

Wärmezufuhr: $\vartheta < \vartheta_u: Q_{12} > 0$

Wärmeabfuhr: $\vartheta > \vartheta_u: Q_{12} < 0$

1.4 Größen und Einheiten

2 Erster Hauptsatz

2.1 1. HS für geschlossene Systeme (innere Energie)

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

1. HS, spezifisch:

$$\frac{U_2}{m} - \frac{U_1}{m} = \frac{Q_{12}}{m} + \frac{W_{12}}{m}$$

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

1. HS, differentiell:

$$du = dq + dw$$

bei $V = const$:

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

bei $p = const$:

$$H_2 - H_1 = Q_{12}$$

2.2 1. HS für offene Systeme (Enthalpie)

Enthalpie:

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

spezifische Enthalpie:

$$\frac{H}{m} = \frac{U}{m} + p \cdot \frac{V}{m}$$

$$h = u + p \cdot v$$

1. HS:

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

mit der gesamten Arbeit (über das gesamte Kontrollvolumen):

$$W_{12} = W_{t12} + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{t12} + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_{12} + W_{t12}$$

$$H_2 - H_1 = Q_{12} + W_{t12}$$

1. HS für offene Systeme:

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 = \dot{Q}_{12} + \dot{W}_{t12}$$

Division durch Massenstrom \dot{m} :

$$\frac{\dot{H}_2}{\dot{m}} - \frac{\dot{H}_1}{\dot{m}} = \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}_{t12}}{\dot{m}}$$

1. HS für offene Systeme, spezifisch:

$$h_2 - h_1 = q_{12} + w_{t12}$$

1. HS für offene Systeme, differentiell:

$$dh = dq + dw_t$$

1. HS für offene Systeme, allgemein (wenn E_{pot} und E_{kin} berücksichtigt werden):

$$\left(\dot{H} - \dot{H} \right) + \frac{1}{2} \dot{m} (c_2^2 - c_1^2) + \dot{m} g (z_2 - z_1) = \dot{Q}_{12} + \dot{W}_{t12}$$

$$(h_2 - h_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g (z_2 - z_1) = q_{12} + w_{t12}$$

2.3 Anwendungsbeispiele

Beispiel 1: Verdichter, Turbine

1. HS für offene Systeme

$$(h_2 - h_1) + \frac{1}{2} \underbrace{(c_2^2 - c_1^2)}_{=0} + g \underbrace{(z_2 - z_1)}_{=0} = \underbrace{q_{12}}_{=0} + w_{t12}$$

Beim Verdichter kann man $(c_2^2 - c_1^2)$ und $(z_2 - z_1)$ vernachlässigen. $q_{12} = 0$ weil die Zustandsänderung adiabatisch erfolgt.

$$w_{t12} = h_2 - h_1$$

Leistung des Verdichters:

$$\dot{W}_{t12} = \dot{m} (h_2 - h_1)$$

Beispiel 2: adiabate Rohrströmung

1. HS für offene Systeme

$$(h_2 - h_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) = \underbrace{q_{12}}_{=0} + \underbrace{w_{t12}}_{=0}$$

$$h_2 + \frac{1}{2}c_2^2 + gz_2 = h_1 + \frac{1}{2}c_1^2 + gz_1$$

$$h + \frac{1}{2}c^2 + gz = \text{const}$$

$$u + pv + \frac{1}{2}c^2 + gz = \text{const}$$

Medium = Wasser = inkompressible Flüssigkeit, d.h. $du = 0$, d.h. $u = \text{const}$. $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$

$$p \frac{1}{\rho} + \frac{1}{2}c^2 + gz = \text{const}$$

$$p + \frac{1}{2}\rho c^2 + \rho gz = \text{const}$$

Diese Gleichung wird Bernoulli-Gleichung genannt.

2.4 Messung von Wärmemengen (Kalorimetrie)

Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme mit konstantem Volumen, $V = \text{const}$:

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

$$dU = dQ$$

Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$[C_v] = \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$\frac{1}{m} \cdot C_v = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$c_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v = \left(\frac{dq}{dT} \right)_v$$

$$[c_v] = \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$\frac{1}{n} \cdot C_v = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$c_{v,n} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$[c_{v,n}] = \frac{\text{kJ}}{\text{kmolK}}$$

Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme mit konstantem Druck, $p = \text{const}$:

$$H_2 - H_1 = Q_{12}$$

$$dH = dQ$$

Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$[C_p] = \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$\frac{1}{m} \cdot C_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$c_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p$$

$$[c_p] = \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

molare Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$\frac{1}{n} \cdot C_p = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$c_{p,n} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$[c_{p,n}] = \frac{\text{kJ}}{\text{kmolK}}$$

Allgemeine Eigenschaften von c_v und c_p

Für Feststoffe gilt:

$$c_v \approx c_p \rightarrow c$$

Für Gase gilt:

$$c_v > c_p$$

$$c_p - c_v = R$$

R = Gaskonstante

$$\begin{aligned} c_v &= \left(\frac{du}{dT} \right) \\ du &= c_v dT \\ \int_1^2 du &= \int_1^2 c_v dT \\ u_2 - u_1 &= c_v (T_2 - T_1) \\ U_2 - U_1 &= m \cdot c_v (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

analog gilt:

$$\begin{aligned} c_p &= \left(\frac{dh}{dT} \right) \\ dh &= c_p dT \\ \int_1^2 dh &= \int_1^2 c_p dT \\ h_2 - h_1 &= c_p (T_2 - T_1) \\ H_2 - H_1 &= m \cdot c_p (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

2.4.1 Stoffgemisch, Mischungsgleichung

Es gilt der 1. HS für abgeschlossene Systeme

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \underbrace{Q_{12}}_{=0} + \underbrace{W_{12}}_{=0} \\ U_2 - U_1 &= 0 \\ m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) &= 0 \\ m \cdot c \cdot T_1 &= m \cdot c \cdot T_2 \\ m_{AC} T_A + m_{BC} T_B &= m_{AC} T_M + m_{BC} T_M \\ T_M &= \frac{m_{AC} T_A + m_{BC} T_B}{m_{AC} + m_{BC}} \\ T_M &= \frac{\sum m_i c_i T_i}{\sum m_i c_i} \end{aligned}$$

3 Ideales Gas

3.1 Thermische Zustandsgleichung

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

$$p \frac{V}{m} = R \cdot T$$

$$p \cdot v = R \cdot T$$

$$p \frac{1}{\rho} = R \cdot T$$

$$p = \rho \cdot R \cdot T$$

$$p \cdot V = n \cdot R_0 \cdot T$$

R = Gaskonstante, R_0 = allgemeine Gaskonstante, $R_0 = 8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmolK}}$

3.2 Kalorische Zustandsgleichung

Für die spezifische innere Energie gilt:

$$du = c_v dT$$

$$u - u_0 = c_v (T - T_0)$$

$$u - u_0 = c_v (\vartheta - \vartheta_0)$$

$$u = c_v \vartheta$$

Für die spezifische Enthalpie gilt analog:

$$dh = c_p dT$$

$$h - h_0 = c_p (T - T_0)$$

$$h - h_0 = c_p (\vartheta - \vartheta_0)$$

$$h = c_p \vartheta$$

Definition der Enthalpie:

$$h = u + pv$$

Für ideale Gase gilt:

$$pV = mRT$$

bzw.

$$pv = RT$$

Daraus folgt:

$$h = u + RT$$

Ableitung nach der Temperatur:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$$c_p = c_v + R$$

$$C_p = C_v + R \cdot m$$

Das Verhältnis der Wärmekapazitäten

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

Folgende Beziehungen können abgeleitet werden:

$$\begin{aligned}c_p &= \kappa \cdot c_v \\c_v + R &= \kappa \cdot c_v \\(\kappa - 1) c_v &= R \\c_v &= \frac{R}{\kappa - 1} \\c_p &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} R\end{aligned}$$

3.3 Zustandsgleichung von Gemischen idealer Gase

Für Gemische können die selben Gleichungen wie für reine Gase angewandt werden.

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

$$p \cdot v = n \cdot R_0 \cdot T$$

$$u = c_v \cdot T$$

$$h = c_p \cdot T$$

Mit den folgenden Mischungsregeln

$$R = \sum_i \xi_i \cdot R_i$$

$$c_v = \sum_i \xi_i c_{v,i}$$

$$c_p = \sum_i \xi_i c_{p,i}$$

Molmasse

$$M = \frac{m}{n}$$

$$M = \sum_i \gamma_i M_i$$

$$[M] = \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

3.4 Einfache Zustandsänderungen

3.5 Kreisprozesse, Carnot-Prozess

4 Zweiter Hauptsatz

4.1 Reversible und irreversible Zustandsänderungen

4.2 Allgemeine Formulierung des zweiten Hauptsatzes

4.3 Entropie

4.4 Entropie idealer Gase

4.5 Exergie und Anergie

5 Mehrphasige Systeme, reale Fluide

6 Technische Kreisprozesse mit Gasen

6.1 Otto

6.2 Diesel

6.3 Seilinger

6.4 Joule

7 Kreisprozesse mit Phasenänderung (Dämpfe)

7.1 Clausius-Rankin-Prozeß

7.2 Kälte-Prozeß mit Dämpfen