

Technische Thermodynamik

J. Ahrendts
S. Kabelac

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

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

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

Der erste Teil führt die beiden Hauptsätze und, darauf aufbauend, die Energie- und die Entropie-

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

1 Grundlagen

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

1.1 Energie und Energieformen

1.1.1 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

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

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

$$E = E^\alpha + E^\beta + \dots + E^\omega. \quad (1-1)$$

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

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

$$E = E_k + E_p + U. \quad (1-2)$$

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

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

Die Energiebilanzgleichung, welche auf dem ersten hier formulierten Hauptsatz fusst, wird in Abschnitt 1.5 erläutert. Wenn ein System Energie

aufnimmt oder abgibt, wird dieses System einen Satz unabhängiger Zustandsgrößen verändern, die für seine innere Beschaffenheit charakteristisch sind. Im Folgenden soll ein solcher Variablensatz für fluide Nichtelektrolyt-Phasen zusammengestellt werden. Eine Phase ist ein homogener Bereich endlicher oder infinitesimaler Ausdehnung von Gasen und Flüssigkeiten aus ungeladenen Teilchen. Innerhalb einer Phase hängen die Zustandsgrößen nicht vom Ort ab. Schubspannungsfreie Festkörper, die weder magnetisierbar noch elektrisch polarisierbar sind, können wie fluide Phasen behandelt werden.

Wird eine Phase als Ganzes durch eine Kraft im Schwerfeld der Erde bewegt, so ist bei Ausschluss der Rotation die am System verrichtete äußere Arbeit

$$dW^a = c \cdot dI + mg \, dz. \quad (1-3)$$

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

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

d. h., die äußere Arbeit ist gleich der Zunahme der kinetischen und potenziellen Energie des Systems während der Bewegung.

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

$$dW^v = -p \, dV \quad (1-5)$$

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

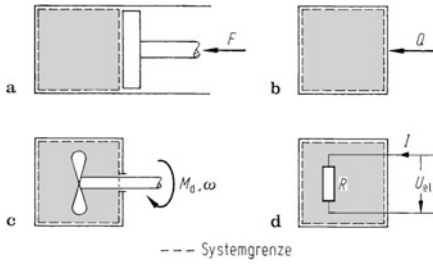


Bild 1-1. Mechanismen der Energiezufuhr an ruhende, geschlossene Phasen. **a** Volumenänderungsarbeit, **b** Wärme, **c** Wellenarbeit und **d** elektrische Arbeit

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

$$dW^w = M_d \omega d\tau \quad (1-6)$$

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

$$dW^{el} = I_{el} U_{el} d\tau \quad (1-7)$$

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

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

$$m_i = M_i n_i . \quad (1-8)$$

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

$$\mu_{i,\text{tot}} dn_i = [(\partial E_k / \partial n_i)_{I, n_{j \neq i}} + (\partial E_p / \partial n_i)_{z, n_{j \neq i}} + (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j \neq i}}] dn_i , \quad (1-9)$$

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

$$\mu_{i,\text{tot}} dn_i = \left[-\frac{1}{2} M_i c^2 + M_i gz + \mu_i \right] dn_i . \quad (1-10)$$

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

1.1.2 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

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

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

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

$$S = S^\alpha + S^\beta + \dots + S^\omega . \quad (1-11)$$

2. Die Entropie eines Systems ist eine monoton wachsende, differenzierbare Funktion der inneren Energie. Für eine Phase α mit konstantem Volumen und Stoffmengen gilt

$$\left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} \right)_{V,n} = 1/T^\alpha > 0. \quad (1-12)$$

Dabei ist T^α die mit dem Gasthermometer messbare thermodynamische Temperatur der Phase, vgl. 1.4. Die Entropie hat somit die Dimension einer auf die Temperatur bezogenen Energie.

3. Entropie kann nicht vernichtet werden, aber es wird bei allen ablaufenden Vorgängen Entropie erzeugt. Gleichgewichtszustände geschlossener Systeme sind bei einem festen Wert der Energie durch ein Maximum der Entropie gekennzeichnet. Dies ist gleichbedeutend mit einem Minimum der Energie bei einem festen Wert der Entropie [1]. Als Nebenbedingung sind dabei alle Arbeitskoordinaten, d. h. alle zur Abgabe von Arbeit geeigneten Variablen des Gesamtsystems, konstant zu halten.

Ein weiteres, oft als *dritter Hauptsatz* bezeichnetes Postulat lautet:

4. Die Entropie einer aus einem Reinstoff bestehenden Phase verschwindet in allen Gleichgewichtszuständen im Grenzfall $T \rightarrow 0$.

Die Entropie eines Systems kann durch Übergang von Wärme über die Systemgrenze, durch Übergang von Materie über die Systemgrenze sowie durch Erzeugung von Entropie im Inneren des Systems verändert werden. Die mit der Wärme über die Systemgrenze transportierte Entropie ist $dS_Q = dQ/T$. T ist die immer positive thermodynamische Temperatur des Systems an der Stelle, wo die Wärme die Systemgrenze überquert. Die mit der Materie zu- oder abfließende Entropie $\dot{S}$ ist eine Zustandsgröße, die anhand einer Zustandsgleichung für die Entropie z. B. in Abhängigkeit der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung der Materie berechnet werden kann, vgl. Abschnitt 2. Die im Inneren des Systems erzeugte Entropie wird im Folgenden mit S_{irr} bezeichnet, diese Größe ist niemals negativ. Mit dem hier formulierten zweiten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich für jedes System eine Entropiebilanzgleichung aufstellen, vgl. Abschnitt 1.5.3.

1.2 Fundamentalgleichungen

Die Summe der unabhängigen Energieformen einer einfachen Phase ist das totale Differenzial ihrer Energie

$$dE = c d\mathbf{I} + mg dz + T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{1}{2} M_i c^2 + M_i g z + \mu_i \right) dn_i. \quad (1-13)$$

Jeder Energieform entspricht eine unabhängige Variable in dieser Gibbs'schen Fundamentalform der Energie, der alle Prozesse genügen, die eine Phase überhaupt ausführen kann.

1.2.1 Innere Energie

Subtrahiert man von (1-13) die Differenziale der kinetischen und potenziellen Energie $dE_k = c d\mathbf{I} - (1/2)c^2 dm$ und $dE_p = mg dz + g z dm$, so erhält man mit (1-2) die Gibbs'sche Fundamentalform der inneren Energie

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (1-14)$$

Die Zerlegung der Energie nach (1-2) trennt eine Phase somit formal in zwei unabhängige Teilsysteme, von denen das äußere bei konstanter Masse von den Variablen $\mathbf{I}$ und z , das innere, für die Thermodynamik besonders interessante, von den Variablen S , V und n_i abhängt. Das Verhalten einer Phase bei inneren Zustandsänderungen, also z. B. bei einem ruhenden System, wird durch die Funktion

$$U = U(S, V, n_i), \quad (1-15)$$

der *Fundamentalgleichung für die innere Energie*, vollständig beschrieben. Alle thermodynamischen Eigenschaften lassen sich auf diese Funktion und ihre Ableitungen zurückführen. Aus (1-14) und (1-15) folgen durch Differenzieren zunächst die Zustandsgleichungen

$$(\partial U / \partial S)_{V, n_i} = T(S, V, n_i), \quad (1 \leq i \leq K), \quad (1-16)$$

$$(\partial U / \partial V)_{S, n_i} = -p(S, V, n_i), \quad (1 \leq i \leq K), \quad (1-17)$$

$$(\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i(S, V, n_j), \quad (1 \leq j \leq K). \quad (1-18)$$

Die explizite Form dieser Gleichungen ist stoffabhängig. Eliminiert man z. B. aus (1-16) und (1-17) die Entropie, erhält man die thermische Zustandsgleichung einer Phase,

$$p = p(T, V, n_i), \quad (1-19)$$

die ebenso der Messung zugänglich ist wie – vgl. 1.5.2 – die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V \equiv (\partial U / \partial T)_{V, n_i} = T(\partial S / \partial T)_{V, n_i}. \quad (1-20)$$

Nach (1-16) bis (1-18) hängen die intensiven Zustandsgrößen des inneren Teilsystems nicht allein von den konjugierten extensiven Variablen ab. Die Integrale über die Energieformen bei einer Zustandsänderung von 1 nach 2 sind daher keine Zustandsgrößen, sondern wegbabhängige Prozessgrößen, d. h. das innere Teilsystem speichert seine Energie nicht in den Energieformen Wärme oder Arbeit, sondern allein als innere Energie.

Denkt man sich eine Phase aus λ gleichen Teilen zusammengesetzt, dann sind die mengenartigen extensiven Zustandsgrößen das λ -fache der Zustandsgrößen der Teile. Die Fundamentalgleichung (1-15) ist daher wie jede Beziehung zwischen mengenartigen Variablen eine homogene Funktion erster Ordnung

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i). \quad (1-21)$$

Nach einem Satz von Euler [2] erfüllt eine in den Variablen $X_1, X_2, \dots$ homogene Funktion der Ordnung k

$$\begin{aligned} y(x_1, x_2, \dots, \lambda X_1, \lambda X_2, \dots) \\ = \lambda^k y(x_1, x_2, \dots, X_1, X_2, \dots) \end{aligned} \quad (1-22)$$

die Identität

$$ky(x_1, x_2, \dots, X_1, X_2, \dots) = X_1 \frac{\partial y}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial y}{\partial X_2} + \dots \quad (1-23)$$

Wendet man diese Beziehung auf (1-21) an, so folgt mit (1-16) bis (1-18) die *Euler'sche Gleichung*

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i. \quad (1-24)$$

Die Kenntnis der Fundamentalgleichung (1-15) ist danach der Kenntnis von $K + 2$ Zustandsgleichungen (1-16) bis (1-18) äquivalent. Eine weitere

Konsequenz der Homogenität der Fundamentalgleichung (1-15) ist die *Gleichung von Gibbs-Duhem*, die sich aus dem Differenzial von (1-24) in Verbindung mit (1-15) ergibt:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0. \quad (1-25)$$

Sie besagt, dass sich nur $K + 1$ intensive Variable einer Phase unabhängig voneinander verändern lassen.

1.2.2 Spezifische, molare und partielle molare Größen

Die intensiven Zustandsgrößen T, p und μ_i aus (1-16), (1-17), (1-18) hängen nicht von der Systemgröße ab und sind homogene Funktionen nullter Ordnung der extensiven Variablen. Dies gilt auch für die Massen- und Stoffmengenanteile der Substanzen:

$$\tilde{\xi}_i \equiv m_i / m \quad \text{mit} \quad m = \sum_j m_j, \quad (1-26)$$

$$x_i \equiv n_i / n \quad \text{mit} \quad n = \sum_j n_j, \quad (1-27)$$

die nach

$$\tilde{\xi}_i = x_i \mathbf{M}_i / \sum_j x_j \mathbf{M}_j \quad (1-28)$$

und

$$x_i = (\tilde{\xi}_i / \mathbf{M}_i) / \sum_j (\tilde{\xi}_j / \mathbf{M}_j) \quad (1-29)$$

ineinander umzurechnen sind. Es gelten die Summationsbedingungen

$$\sum_{i=1}^K \tilde{\xi}_i = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^K x_i = 1.$$

Unabhängig von der Systemgröße sind auch die durch die folgenden Gleichungen definierten spezifischen, molaren und partiellen molaren Zustandsgrößen, die sich – ohne Massen und Stoffmengen – aus jeder mengenartigen extensiven Zustandsgröße Z bilden lassen:

$$z \equiv Z / m, \quad (1-30)$$

$$Z_m \equiv Z / n, \quad (1-31)$$

$$Z_i \equiv (\partial Z / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (1-32)$$

Sie können daher in erweitertem Sinn als intensive Zustandsgrößen angesehen werden. Nach dem Euler'schen Satz (1-24) gilt für die partiellen molaren Größen

$$Z(T, p, n_i) = \sum_i n_i Z_i, \quad (1-33)$$

woraus sich durch Differenzieren der linken und rechten Seite

$$\sum_i n_i dZ_i = 0 \text{ für } T, p = \text{const} \quad (1-34)$$

herleiten lässt. Zwischen den molaren und den partiellen molaren Zustandsgrößen besteht der Zusammenhang [3]

$$Z_K = Z_m - \sum_{i=1}^{K-1} x_i \partial Z_m(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{K-1}) / \partial x_i. \quad (1-35)$$

Die Zahl der unabhängigen Variablen ist in homogenen Funktionen nullter Ordnung der extensiven Zustandsgrößen auf $K + 1$ reduziert. Für die Funktion $Z_m = Z_m(T, p, n_i)$ z. B. folgt mit $\lambda = 1/n$ aus (1-22)

$$Z_m = Z_m(T, p, n_i/n), \quad (1-36)$$

d. h., an die Stelle von K Stoffmengen treten wegen $x_k = 1 - \sum_{i=1}^{K-1} x_i$ $K - 1$ unabhängige Stoffmengenanteile. Die Verminderung der Zahl der unabhängigen Variablen der intensiven Zustandsgrößen auf $K + 1$ spiegelt sich auch in der Gibbs'schen Fundamentalform für die spezifische innere Energie wider:

$$du = T ds - p dv + \sum_{i=1}^{K-1} \left(\frac{\mu_i}{M_i} - \frac{\mu_K}{M_K} \right) d\tilde{x}_i, \quad (1-37)$$

die aus (1-11), (1-15), (1-25) und (1-31) abzuleiten ist. Für Systeme konstanter Zusammensetzung entfällt der letzte Term.

1.2.3 Legendre-Transformierte der inneren Energie

In der Praxis ist es häufig einfacher, anstelle von (1-15) mit den Veränderlichen S und V eine auf die gut messbaren Variablen Druck und Temperatur transformierte Fundamentalgleichung zu benutzen. Die Transformation, welche in der Funktion (1-15)

$U = U(X_1, \dots, X_{K+2})$ die extensive Größe X_j durch die konjugierte intensive Zustandsgröße $\zeta_j = \partial U / \partial X_j$ ersetzt, ist nach der Regel

$$U^{[j]} = U - X_j (\partial U / \partial X_j)_{X_{k \neq j}} \quad (1-38)$$

auszuführen und heißt Legendre-Transformation [4]. Eliminiert man in (1-38) die Größen U und X_j mithilfe von (1-15) und einer Zustandsgleichung (1-16), (1-17) bzw. (1-18), so erhält man die Legendre-Transformierte von U bezüglich der Variablen X_j in der gewünschten Form

$$U^{[j]} = U^{[j]}(X_1, \dots, X_{j-1}, \zeta_j, X_{j+1}, \dots). \quad (1-39)$$

Diese Funktion ist deshalb ebenfalls eine Fundamentalgleichung, weil sich die Ausgangsgleichung (1-15), welche die gesamte thermodynamische Information über eine Phase enthält, aus ihr rekonstruieren lässt. Hierzu ist die Legendre-Transformation nur erneut auf die Funktion $U^{[j]}$ bezüglich der Variablen ζ_j unter Beachtung der aus (1-38) folgenden Beziehung

$$\partial U^{[j]} / \partial \zeta_j = -X_j \quad (1-40)$$

anzuwenden. Keine Fundamentalgleichungen entstehen dagegen, wenn in (1-15) eine extensive Variable mithilfe einer Zustandsgleichung (1-16), (1-17), (1-18) durch die konjugierte intensive Zustandsgröße ersetzt wird. Die resultierenden Zustandsgleichungen sind Differenzialgleichungen für die Funktion (1-15), aus denen diese nicht vollständig wiederzugewinnen ist [4].

Diese Transformation wird nun auf die innere Energie U angewendet, um eine gleichwertige Funktion mit anderen unabhängigen Variablen zu erhalten. Wird die innere Energie (1-15) getrennt oder gleichzeitig einer Legendre-Transformation in Bezug auf das Volumen und die Entropie unterworfen, gelangt man zu den Fundamentalgleichungen für die Enthalpie $H = H(S, p, n_i)$, die freie Energie $F = F(T, V, n_i)$ und die freie Enthalpie $G = G(T, p, n_i)$. Wegen (1-16), (1-17), (1-24) und (1-38) gilt für diese extensiven, energieartigen Größen

$$H \equiv U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i, \quad (1-41)$$

$$F \equiv U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i, \quad (1-42)$$

$$G \equiv U + pV - TS = \sum_i \mu_i n_i. \quad (1-43)$$

Bildet man die totalen Differenziale, so folgen mit (1-15) die Gibbs'schen Fundamentalformen für die Enthalpie, die freie Energie und die freie Enthalpie:

$$dH = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1-44)$$

$$dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1-45)$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1-46)$$

Für die spezifischen Größen gelten zu (1-38) analoge Formulierungen. Nach (1-44), (1-45), (1-46) haben die partiellen Ableitungen der Fundamentalgleichungen nach „ihren“ Variablen eine konkrete physikalische Bedeutung. Insbesondere sind die partiellen molaren freien Enthalpien G_i , vgl. (1-33), gleich den chemischen Potenzialen $\mu_i = \mu_i(T, p, x_i)$, welche nach (1-46) die Fundamentalgleichung $G = G(T, p, n_i)$ vollständig bestimmen. Die Ableitung

$$C_p \equiv (\partial H / \partial T)_{p, n_i} = T(\partial S / \partial T)_{p, n_i} \quad (1-47)$$

heißt analog zu (1-20) Wärmekapazität bei konstantem Druck und ist wie C_V (vgl. 1.5.2) eine messbare Größe.

Die Zustandsgrößen, die in den Fundamentalformen (1-15), (1-44), (1-45) und (1-46) als Koeffizienten der Differenziale der unabhängigen Variablen auftreten, sind durch die Bedingung verknüpft, dass die gemischten partiellen Ableitungen zweiter Ordnung von Funktionen mehrerer Veränderlicher nicht von der Reihenfolge der Differentiation abhängen [5]. Die wichtigsten Zusammenhänge dieser Art, die als Maxwell-Beziehungen bekannt sind, können aus (1-45) und (1-46) abgelesen werden:

$$(\partial S / \partial V)_{T, n_i} = (\partial p / \partial T)_{V, n_i}, \quad (1-48)$$

$$(\partial S / \partial p)_{T, n_i} = -(\partial V / \partial T)_{p, n_i}, \quad (1-49)$$

$$V_i = (\partial \mu_i / \partial p)_{T, x_j}, \quad (1-50)$$

$$S_i = -(\partial \mu_i / \partial T)_{p, x_j}. \quad (1-51)$$

Hierin bedeuten V_i und S_i das partielle molare Volumen und die partielle molare Entropie der Substanz i , vgl. (1-33). Aus $G = H - TS$ nach (1-41) und (1-43)

Tabelle 1-1. Ableitungen thermodynamischer Funktionen bei konstanter Zusammensetzung, dargestellt durch spezifische Wärmen und die thermische Zustandsgleichung. Herleitung aus den Definitionen der spezifischen Wärmen c_v und c_p , den Gibbs'schen Fundamentalformen für u und h und den Maxwell-Beziehungen für s

$(\partial u / \partial T)_v = c_v(T, v)$	$(\partial u / \partial v)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p$
$(\partial h / \partial T)_p = c_p(T, p)$	$(\partial h / \partial p)_T = v - T(\partial v / \partial T)_p$
$(\partial s / \partial T)_v = c_v(T, v) / T$	$(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v$
$(\partial s / \partial T)_p = c_p(T, p) / T$	$(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$

folgt mit H_i als der partiellen molaren Enthalpie des Stoffes i

$$\mu_i = H_i - TS_i, \quad (1-52)$$

was in Verbindung mit (1-51) auf

$$H_i / T^2 = -(\partial(\mu_i / T) / \partial T)_{p, x_j}. \quad (1-53)$$

führt.

Obwohl Fundamentalgleichungen selten explizit bekannt sind, vgl. Kapitel 2, schafft ihre bloße Existenz ein Ordnungsschema, das Sätze experimentell bestimmbarer, unabhängiger Stoffeigenschaften aufzufinden gestattet, auf die sich alle weiteren thermodynamischen Größen zurückführen lassen. Für ein System konstanter Zusammensetzung können hierfür die zweiten Ableitungen der spezifischen freien Enthalpie $\partial^2 g / \partial T^2 = -c_p / T$, $\partial^2 g / \partial p \partial T = (\partial v / \partial T)_p$ und $\partial^2 g / \partial p^2 = (\partial v / \partial p)_T$, d. h. die isobare spezifische Wärmekapazität c_p und die thermische Zustandsgleichung (1-19), benutzt werden. Die systematische Reduktion thermodynamischer Eigenschaften auf diese Größen ist in [6] gezeigt und ergibt für die isochore, d. h. bei konstantem Volumen zu nehmende spezifische Wärmekapazität

$$c_v = c_p + T(\partial v / \partial T)_p^2 / (\partial v / \partial p)_T. \quad (1-54)$$

Einige häufig gebrauchte Beziehungen sind in Tabelle 1-1 zusammengestellt.

1.3 Gleichgewichte

Nicht immer sind die intensiven Zustandsgrößen in Fluiden räumlich homogen, d. h. sie können nicht mehr als eine einheitliche Phase betrachtet werden.

Die Medien müssen dann im Sinne der Thermodynamik als aus mehreren, im einfachsten Fall aus zwei Phasen zusammengesetzte Systeme aufgefasst werden. Dieses gilt z. B. für eine siedende Flüssigkeit, wo die sich bildenden Dampfblasen als eine zweite Phase zu betrachten sind. Wenn es die inneren Beschränkungen erlauben, können die Phasen α und β über ihre gleichartigen extensiven Variablen X_j^α und X_j^β in Wechselwirkung treten, was in der Regel in Form eines Austauschprozesses

$$X_j^\alpha + X_j^\beta = \text{const}, \quad X_{k \neq j}^\alpha = \text{const}, \quad X_{k \neq j}^\beta = \text{const} \quad (1-55)$$

geschieht. Eine Phase gewinnt dann so viel an der Größe X_j , z. B. an Masse, wie die andere abgibt. Die Zustandsmannigfaltigkeit, die durch die Prozessbedingungen (1-55) gegeben ist, enthält als ausgezeichneten Punkt den Gleichgewichtszustand, auf den der Austausch zwischen den Phasen α und β hinführt. Die Beschreibung dieser Gleichgewichtszustände zwischen zwei oder mehreren Phasen ist eine zentrale Aufgabe der Technischen Thermodynamik, vgl. Kapitel 3.

1.3.1 Extremalbedingungen

Eine grundlegende Erkenntnis aus dem zweiten Hauptsatz ist, dass das Gleichgewicht hinsichtlich der möglichen Austauschprozesse in einem geschlossenen System durch ein Maximum der Entropie bei einem festen Wert der Energie bzw. durch ein Minimum der Energie bei einem festen Wert der Entropie des Systems gekennzeichnet ist. Dabei sind die Arbeitskoordinaten, insbesondere das Volumen des Systems, konstant zu halten. Die an die Energie gestellten Forderungen übertragen sich bei ruhenden, geschlossenen Systemen geringer Höhenausdehnung auf die innere Energie. Aus diesem Gleichgewichtskriterium lassen sich weitere Minimalprinzipien herleiten [7]:

Wird einem ruhenden, geschlossenen System von dem als Umgebung wirkenden Reservoir R der konstante Druck p^R aufgeprägt, hat seine Enthalpie bei einem vorgegebenen Wert der Entropie im Gleichgewicht ein Minimum.

Denn aus

$$U + U^R = \text{Min}$$

unter den Nebenbedingungen des freien Volumenaustausches

$$V + V^R = \text{const} \quad \text{bei} \quad p^R = \text{const} \\ \text{und} \quad n_i^R = \text{const}$$

folgt wegen (1-15) mit V als unabhängiger Variablen

$$d(U + U^R) = dU + p^R dV \\ = d(U + p^R V) = dH = 0$$

und

$$d^2(U + U^R) = d^2U + d^2(U + p^R V) \\ = d^2H > 0.$$

Entsprechend besitzt ein ruhendes, geschlossenes System, das von der Umgebung auf der konstanten Temperatur T^R gehalten wird, im Gleichgewicht bei einem vorgegebenen Wert des Volumens ein Minimum seiner freien Energie.

Schließlich nimmt in einem ruhenden, geschlossenen System, dem von der Umgebung die festen Werte p^R und T^R von Druck und Temperatur vorgeschrieben werden, die freie Enthalpie im Gleichgewicht ein Minimum an.

Die genannten vier Funktionen $U = U(S, V, n_i)$, $H = H(S, p, n_i)$ sowie $F = F(T, V, n_i)$ und $G = G(T, p, n_i)$ heißen aufgrund der Minimalprinzipie thermodynamische Potenziale. Vorteilhaft anzuwenden ist das Extremalprinzip für die Funktion, mit deren Variablen die Prozessbedingungen für die Einstellung des Gleichgewichts formuliert sind. Unterschiedliche Prozessbedingungen führen auf unterschiedliche Gleichgewichtszustände. Mit den Werten der Variablen im Gleichgewicht sind aber alle Gleichgewichtskriterien gleichermaßen erfüllt. Es spielt keine Rolle, ob die Werte aufgezwungen oder frei eingestellt sind.

1.3.2 Notwendige Gleichgewichtsbedingungen

Aus den oben genannten Extremalprinzipien ergeben sich nach den Regeln der Differenzialrechnung die notwendigen Bedingungen für das gesuchte Gleichgewicht. Für ein ruhendes, geschlossenes Zweiphasensystem mit starren äußeren Wänden

verlangt das Minimumprinzip für die Energie wegen (1-1) und (1-2)

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta = 0. \quad (1-56)$$

Ist die Phasengrenze zwischen den Phasen α und β verschieblich, wärme- und stoffdurchlässig und werden keine Substanzen durch chemische Reaktionen erzeugt oder verbraucht, lauten die Nebenbedingungen für das Minimum:

$$\left. \begin{aligned} S^\alpha + S^\beta &= \text{const}, \\ V^\alpha + V^\beta &= \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (1-57)$$

$$n_i^\alpha + n_i^\beta = \text{const} \quad (1 \leq i \leq K). \quad (1-58)$$

Aus (1-15), (1-56), (1-57), (1-58) folgt

$$\begin{aligned} dU &= (T^\alpha - T^\beta) dS^\alpha - (p^\alpha - p^\beta) dV^\alpha \\ &+ \sum_{i=1}^K (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i = 0, \end{aligned} \quad (1-59)$$

d. h., notwendig für das Phasengleichgewicht bei freiem Entropie-, Volumen- und Stoffaustausch ohne chemische Reaktionen sind das thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewicht:

$$\left. \begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T, \\ p^\alpha &= p^\beta = p, \end{aligned} \right\} \quad (1-60)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i \quad (1 \leq i \leq K). \quad (1-61)$$

Eine Modifizierung dieser Bedingungen ergibt sich für chemisch reaktionsfähige Systeme, die im Folgenden betrachtet werden. In den Phasen α und β können dann verschiedene Reaktionen r der Gestalt

$$\sum_{j=1}^K \nu_{jr} A_j = 0 \quad (1-62)$$

mit ν_{jr} als den stöchiometrischen Zahlen der Substanzen A_j ablaufen. Vereinbarungsgemäß sind die ν_{jr} für die Reaktionsprodukte positiv und für die Ausgangsstoffe negativ. Für die Synthesereaktion $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ z. B. ist $\nu_{\text{CO}} = -1$, $\nu_{\text{H}_2} = -2$ und $\nu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$. Die ν_{jr} unterliegen der stöchiometrischen Bedingung, dass auf der linken und rechten Seite einer Reaktionsgleichung die Menge jedes Elements gleich groß sein muss. Bezeichnet man mit

a_{ij} die Stoffmenge des Elementes i bezogen auf die Stoffmenge der Verbindung j und mit L die Anzahl der Elemente im System, so gilt

$$\sum_{j=1}^K a_{ij} \nu_{jr} = 0 \quad \text{mit} \quad 1 \leq i \leq L. \quad (1-63)$$

Für NH_3 z. B. ist $a_{\text{N}, \text{NH}_3} = 1$ und $a_{\text{H}, \text{NH}_3} = 3$. Das homogene lineare Gleichungssystem (1-63) besitzt mit R als Rang der Matrix (a_{ij}) $K - R$ linear unabhängige Lösungen für die stöchiometrischen Koeffizienten ν_{jr} [8]. Häufig stimmt R mit der Zahl L der Elemente im System überein. In einer Phase gibt es somit nur $K - R$ unabhängige Reaktionen; alle anderen sind als Linearkombinationen der unabhängigen Reaktionen darstellbar.

Aufgrund des Stoffumsatzes wird in reagierenden Systemen die Austauschbedingung (1-59) ungültig. An ihre Stelle tritt die Forderung nach der Konstanz der Mengen n_i^0 der Elemente im System unabhängig von ihrer Verteilung auf die einzelnen Verbindungen, die mit den Mengen n_j^α und n_j^β im System enthalten sind:

$$\sum_{j=1}^K a_{ij} n_j^\alpha + \sum_{j=1}^K a_{ij} n_j^\beta = n_i^0 \quad 1 \leq i \leq L \quad (1-64)$$

$$\text{mit } n_j^\alpha \geq 0 \quad \text{und} \quad n_j^\beta \geq 0 \quad 1 \leq j \leq K. \quad (1-65)$$

Äquivalent hierzu sind Erhaltungssätze für die Mengen von R Basiskomponenten c , aus denen sich stöchiometrisch gesehen das reagierende Stoffgemisch herstellen lässt.

Die notwendigen Bedingungen für das Energieminimum der Phasen α und β unter den Beschränkungen (1-58) und (1-65) lassen sich vorteilhaft nach der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren [9] bestimmen. Das Ergebnis sind neben den Relationen (1-60) und (1-61) Gleichgewichtsbedingungen für die unabhängigen Reaktionen (1-62) einer Phase, z. B. α :

$$\sum_{j=1}^K \mu_j^\alpha \nu_{jr} = 0 \quad \text{für} \quad 1 \leq r \leq K - R. \quad (1-66)$$

Mit (1-61) und (1-66) sind entsprechende Gleichgewichtsbedingungen für alle homogenen und heterogenen Reaktionen erfüllt, die zwischen Stoffen einer oder beider Phasen ablaufen können. Sind die

im Gleichgewicht vorhandenen Phasen richtig angesetzt, trifft (1-66) von selbst zu. Wie sich mithilfe der Erhaltungssätze für die Basiskomponenten und der Gleichgewichtsbedingungen für die Bildung der Nichtbasis- aus Basiskomponenten zeigen lässt, reduziert sich für alle Zustände des chemischen Gleichgewichts die Gibbssche Fundamentalform (1-15) einer Phase auf

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_{c=1}^R \mu_c^\alpha dn_c^{0\alpha} . \quad (1-67)$$

Unabhängige Stoffmengen sind dann nur die rechnerisch-stöchiometrisch vorhandenen Mengen $n_c^{0\alpha}$ der Basiskomponenten. Die einzelnen im Gleichgewicht vorhandenen Teilchenarten brauchen nicht bekannt zu sein. Für das Phasengleichgewicht gilt die Austauschbedingung (1-59). Teilchenarten und Basiskomponenten werden häufig gemeinsam als Komponenten bezeichnet. Die in diesem Abschnitt dargestellten Gleichgewichtsbedingungen ermöglichen die Berechnung z. B. von Phasengleichgewichten oder von Reaktionsgleichgewichten, wie sie im Kapitel 3 vorgestellt werden.

1.3.3 Stabilitätsbedingungen und Phasenzerrfall

In einem Zustand, in dem die notwendigen Gleichgewichtsbedingungen (1-60) und (1-61) erfüllt sind, hat die innere Energie eines aus den Phasen α und β zusammengesetzten Systems ein Minimum, wenn die Funktion (1-15) für die innere Energie jeder Phase in der Umgebung dieses Zustands konvex ist [10]. Eine notwendige Bedingung hierfür ist

$$d^2U = (1/2) \sum_{i,j}^N (\partial^2 U / \partial X_i \partial X_j) dX_i dX_j \geq 0 , \quad (1-68)$$

wobei für die X_i die N extensiven Variablen S , V und n_i der Phasen einzusetzen sind. Die quadratische Form (1-68) ist positiv semidefinit, wenn für die innere Energie und ihre Legendre-Transformierten

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_1^2} \geq 0 , \quad \frac{\partial^2 U^{[1]}}{\partial X_2^2} \geq 0 , \dots , \quad \frac{\partial^2 U^{[1, \dots, N-2]}}{\partial X_{N-1}^2} \geq 0 \quad (1-69)$$

gilt [11]. Die Indizierung der Variablen ist dabei beliebig. Für ein Zweikomponentensystem mit der Variablenfolge (S, V, n_1, n_2) erhält man daraus

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, n_1, n_2} &\geq 0 ; & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T, n_1, n_2} &\geq 0 ; \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} \right)_{p, T, n_2} &\geq 0 . \end{aligned} \quad (1-70)$$

Dies geht mit (1-20), (1-45) und (1-46) in

$$C_v \geq 0 ; \quad (\partial p / \partial v)_T \leq 0 ; \quad (\partial \mu_i / \partial x_i)_{T, p} \leq 0 \quad (1-71)$$

über, was weitere Relationen, z. B. $c_p \geq c_v$ nach (1-55) einschließt.

Die Bedingungen (1-69) und (1-70) heißen Stabilitätsbedingungen. Denn kehrt eine der Ableitungen in (1-69) das Vorzeichen um, ändert ein zusammengesetztes System trotz Gültigkeit der Gleichgewichtsbedingungen (1-60) und (1-61) spontan seinen Zustand. Dies soll am Beispiel eines Einstoffsystems aus zwei identischen Phasen mit $(\partial p / \partial v)_T > 0$ an Bild 1-2 erläutert werden. Der Zustandspunkt beider Phasen soll anfänglich bei A_0 zwischen den Wendepunkten W_1 und W_2 der mit $T < T_k$ bezeichneten Isotherme im f, v -Diagramm liegen. Dem Minimumprinzip für die freie Energie folgend verlässt das System jedoch diesen Zustand und bildet bei konstantem Volumen zwei neue Phasen, deren Zustandspunkte A^α und A^β die Berührungspunkte der Doppeltangente sind, die an die Isotherme gelegt werden kann. Dabei nimmt die spezifische freie Energie des Systems von f_{A_0} auf f_A ab, wie aus den Bedingungen

$$\begin{aligned} F &= m^\alpha f^\alpha + m^\beta f^\beta ; & V &= m^\alpha v^\alpha + m^\beta v^\beta ; \\ m &= m^\alpha + m^\beta \\ f &= F/m \quad \text{und} \quad v = V/m \end{aligned}$$

herzuleiten ist. Die neuen Phasen sind im Gleichgewicht, denn neben $T^\alpha = T^\beta = T$ ist wegen $p = -(\partial f / \partial v)_T$ auch $p^\alpha = p^\beta = p_s$, und der geometrische Zusammenhang $f^\alpha - f^\beta = p_s(v^\beta - v^\alpha)$ sichert $\mu^\alpha = \mu^\beta$. Daraus folgt unmittelbar das Maxwell-Kriterium für das Phasengleichgewicht reiner Stoffe

$$p_s(v^\beta - v^\alpha) = \int_{v^\alpha}^{v^\beta} p(v, T) dv , \quad (1-72)$$

das die Gleichheit der schraffierten Flächen im p, v -Diagramm im unteren Teil von Bild 1-2 verlangt.

Das Ingenieurwissen: Technische Thermodynamik

Ahrendts, J.; Kabelac, S.

2014, VIII, 97 S. 27 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-41119-9