

2. Thermodynamik I: Grundbegriffe

2.1. Allgemeines

Die Thermodynamik ist das Wissensgebiet, welches sich mit Energieumwandlungen beschäftigt. Dies beinhaltet einerseits Energieflüsse vom oder in das betrachtete System und andererseits die Erscheinungsform und den Zustand des Systems selbst.

Die Beschreibung der Energieflüsse im Rahmen der Thermodynamik entspricht weitgehend den Energiebilanzen. Vielfach (z. B. [1]) wird auch die vollständige Energiebilanz als der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Im ersten Teil des Kapitels Thermodynamik I werden die wesentlichsten Energieformen und deren Berechnung erläutert. Die Anwendung auf Ingenieuraufgaben erfolgt im Kapitel Energiebilanzen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Zustände von Systemen behandelt, wobei darunter insbesondere Gleichgewichtszustände innerhalb oder zwischen Systemen verstanden werden³. Es werden nur idealisierte Bedingungen betrachtet (Fugazitätskoeffizient $\phi = 1$, Aktivitätskoeffizient $\gamma = 1$), reale Bedingungen im Kapitel 13, Thermodynamik II.

Basis für alle thermodynamischen Berechnungen sind die Begriffe eines Systems bzw. der Umgebung sowie die Zustandsgrößen.

System und Umgebung:

Wesentliche Aufgaben der Thermodynamik sind die Berechnung von ausgetauschten Wärmemengen (Energiebilanz) sowie die Berechnung von Gleichgewichten wie Phasen- und Reaktionsgleichgewichten als Basis zur Auslegung von Apparaten, Anlagen oder Anlagenkomponenten. Dazu ist es oft zweckmäßig, den Apparat oder die Anlage in verschiedene Teilbereiche zu unterteilen, welche dann als System bezeichnet werden. Der Bereich außerhalb des Systems wird als Umgebung definiert. Zwischen System und Umgebung können so lange Austauschvorgänge stattfinden bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, welcher durch fehlende (makroskopisch wahrnehmbare) Austauschvorgänge definiert ist. Der Gleichgewichtszustand und die ausgetauschten Wärmemengen können mit den Methoden der Thermodynamik berechnet werden, nicht aber die Geschwindigkeit, mit welcher die Austausch- und Ausgleichvorgänge stattfinden.

Es werden offene (open), geschlossene (closed) und abgeschlossene (isolated) Systeme definiert. Offene Systeme sind durch Stoff- und Wärmeaustauschvorgänge zwischen System und Umgebung charakterisiert, wobei der Stoffaustausch durch konvektive Massenströme stattfindet, geschlossene Systeme nur durch Wärmeaustausch ohne Stoffaustausch; in abgeschlossenen Systemen findet kein Austauschvorgang zwischen System und Umgebung statt.

Zustandsgrößen:

Die in der Thermodynamik verwendeten Variablen werden zweckmäßigerweise in zwei Gruppen unterteilt. Die Zustandsvariablen beschreiben den aktuellen Zustand (exakt: Gleichgewichtszustand) des Systems und/oder der Umgebung während die Transportvariablen die zwischen System und Umgebung ausgetauschten Größen benennen. Die wichtigsten Zustandsgrößen sind Druck p , Volumen V ,

³ Diese beiden Teile werden meist als technische Thermodynamik (Energieumwandlung) und chemische Thermodynamik (stoffliche Zustandsänderungen) bezeichnet;

Temperatur T , innere Energie U sowie die Hilfsgrößen Enthalpie H und Gibbsche freie Enthalpie G . Zu den Transportgrößen zählen z. B. ausgetauschte Wärme Q , geleistete Arbeit W .

2.2. Energieerhaltung und Energieumwandlung

2.2.1. Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme

Die Energieerhaltung wird durch den 1. Hauptsatz der Thermodynamik zum Ausdruck gebracht. Dabei ist aber zu beachten, dass die Energieerhaltung nicht für das betrachtete System oder Bilanzgebiet allein gilt, sondern nur für System und Umgebung. In der grundlegendsten Form kann der 1. Hauptsatz folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Delta(\text{Energie des Systems}) + \Delta(\text{Energie der Umgebung}) = 0 \quad (2.1)$$

Das Δ bezieht sich hier auf zwei unterschiedliche Zustände für einen beliebigen Betrachtungszeitraum (integrale Form).

Unter Energie der Umgebung sind nur jene Energieformen zu betrachten, welche die Systemgrenzen überschreiten (Energietransport, Energieaustausch) und somit die Energie des Systems beeinflussen.

In einem abgeschlossenen System finden kein Stoff- und kein Energietransport über die Systemgrenzen statt. Es gilt daher:

$$\Delta E_{\text{Umg}} (\text{Energieänderung der Umgebung}) = 0, \text{ und somit}$$

$$\Delta E_{\text{Sys}} (\text{Energieänderung des Systems}) = 0.$$

Die Gesamtenergie des Systems ändert sich in einem abgeschlossenen System nicht, es kann aber trotzdem innerhalb des Systems eine Umwandlung einer Energieform in eine andere statt finden (Beispiel 4-23).

In einem geschlossenen System (kein Stofftransport und daher kein Energietransport mit Materie) wird Energie vor allem durch Wärme Q und Arbeit W transportiert; andere Energieformen werden nicht betrachtet. Für die Energie der Umgebung ergibt sich daher:

$$\Delta E_{\text{Umg}} = \pm Q \pm W$$

Entsprechend der heute gültigen Vorzeichenkonvention ergibt sich ein positives Vorzeichen beim Transport von der Umgebung in das System.

Das System selbst kann drei verschiedene Energieformen aufweisen, und zwar innere Energie U , kinetische Energie E_{kin} und potentielle Energie E_{pot} . Die Energieänderung des Systems kann daher ausgedrückt werden mit:

$$\Delta E_{\text{Sys}} (\text{Energieänderung des Systems}) = \Delta U + \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}}$$

und der 1. Hauptsatz somit zu:

$$\Delta U + \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}} = Q + W \quad (2.2)$$

Der 1. Hauptsatz in Form von Gleichung (2.2) stellt somit die integrale Energiebilanz für ein geschlossenes System dar.

Für viele praktischen Anwendungen ist die kinetische und potentielle Energie des Systems vernachlässigbar, so dass sich ergibt:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.3)$$

bzw. in differentieller Form:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{bzw.} \quad \frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{\delta t} + \frac{\delta W}{\delta t} \quad (2.4)$$

Q und W stellen die Transportgrößen dar, während U die Wirkung, d. h. die Änderung des Systems angibt. Bleiben die Transportgrößen zeitlich konstant, kann Gleichung (2.4) auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.5)$$

2.2.2. Erster Hauptsatz für offene Systeme

Offene Systeme sind durch Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung charakterisiert. Da jeder Stoff einen bestimmten Wärmeinhalt aufweist, ist jeder Stofftransport mit einem gleichzeitigen Wärmetransport verbunden, welcher in der Energiebilanz berücksichtigt werden muss. Bezeichnet man mit \dot{M}_{ein} und \dot{M}_{aus} die in das System ein- und austretenden konstanten Massenströme und mit e_{ein} und e_{aus} den spezifischen Wärmeinhalt (kJ/kg) dieser Massenströme, so kann Gleichung (2.5) erweitert werden zu:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{M}_{\text{ein}} e_{\text{ein}} - \dot{M}_{\text{aus}} e_{\text{aus}} \quad (2.6)$$

Wie das System selbst, welches ja aus Materie besteht, setzt sich der Wärmeinhalt der ein- und austretenden Masseströme ebenfalls aus der inneren Energie u , kinetischer Energie e_{kin} und potentieller Energie e_{pot} zusammen. Für einen ein- und austretenden Strom lautet Gleichung (2.6) dann:

$$\frac{dU}{dt} + \dot{M} \cdot (\Delta u + \Delta e_{\text{kin}} + \Delta e_{\text{pot}}) = \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.7)$$

wobei sich in dieser Form das Δ immer auf austretende minus eintretende Ströme bezieht.

Bei bewegten Medien wird ein Teil der kinetischen Energie auf Grund von Reibungseffekten immer irreversibel in Wärmeenergie umgewandelt (Dissipationsenergie). Dies wird nicht betrachtet.

Da natürlich mehrere Massenströme in das Bilanzgebiet ein- und austreten können und Wärme und Arbeit auf mehrere Arten übertragen bzw. geleistet werden kann, müssen die Transportterme mit einem Summenzeichen versehen werden:

$$\frac{dU}{dt} + \sum_i \dot{M}_{i,\text{aus}} (\Delta u_i + e_{\text{kin},i} + \Delta e_{\text{pot},i}) - \sum_j \dot{M}_{j,\text{ein}} (\Delta u_j + e_{\text{kin},j} + \Delta e_{\text{pot},j}) = \sum \dot{Q} + \sum \dot{W}, \quad (2.8)$$

wobei sich die i auf die aus- und die j auf die eintretenden Ströme beziehen. Das Δ gibt hier die Differenz zum Bezugszustand an (null für e_{kin}).

Das Summenzeichen ist insbesondere auch für die Arbeit W von Bedeutung, da bei offenen Systemen im Gegensatz zu geschlossenen Systemen immer eine zusätzliche Form von Arbeit auftritt, siehe Abbildung 2-1.

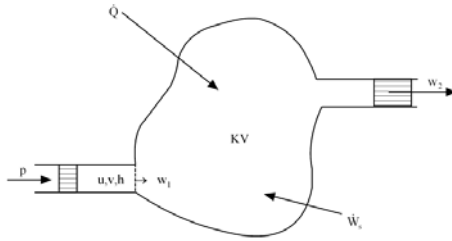


Abbildung 2-1: Kontrollvolumen für ein offenes System

Abbildung 2-1 zeigt das Fließbild eines beliebigen stationären Prozesses, $dU/dt = 0$. Das System sei ein Gas zwischen den Bilanzgrenzen 1 und 2, eine bestimmte Masse eines Gases tritt an der Stelle 1 mit u_1 , $e_{kin,1}$, $e_{pot,1}$ in den Bilanzraum ein und an der Stelle 2 mit u_2 , $e_{kin,2}$ und $e_{pot,2}$ aus. Wärme Q kann dem System zu- oder abgeführt werden, Arbeit W_s (z. B. Wellenarbeit, Index s = shaft work) kann vom oder am System geleistet werden. Es wird aber noch eine andere Arbeit geleistet und zwar von der Umgebung, um das Gas an der Stelle 1 in das Rohr einzubringen und vom System, wenn das Gas das Rohr verlässt. Man spricht von Einschiebearbeit (flow work). Wird das Gas mit einem bestimmten Druck p_1 in ein Rohr eingebracht, so muss zum Einbringen einer bestimmten Menge Gas mit dem Volumen V_1 eine Arbeit p_1V_1 am System geleistet werden, während am Austritt das Gas die Arbeit $-p_2V_2$ an der Umgebung leistet. Die gesamte Arbeit ergibt sich daher zu:

$$W = W_s + p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2 = W_s - \Delta(p \cdot V) \quad (2.9)$$

Gleichung (2.8) kann daher auch folgendermaßen geschrieben werden (wieder für einen ein- und austretenden Massenstrom):

$$\frac{dU}{dt} + \dot{M} \cdot (\Delta u + \Delta(p \cdot v) + \Delta e_{kin} + \Delta e_{pot}) = \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (2.10)^4$$

wobei v das spezifische Volumen $= 1/\rho$ darstellt.

Da $\Delta u + \Delta(p \cdot v)$ aber definitionsgemäß gleich Δh ist (Enthalpie $H \equiv U + p \cdot V$), wird der 1. Hauptsatz für offene Systeme meist in folgender Form unter Vernachlässigung der kinetischen und potentiellen Energie des Systems dargestellt:

$$\frac{dU}{dt} + \sum_i \dot{M}_{i,aus} (\Delta h_i + e_{kin,i} + \Delta e_{pot,i}) - \sum_j \dot{M}_{j,ein} (\Delta h_j + e_{kin,j} + \Delta e_{pot,j}) = \sum \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (2.11)$$

2.2.3. Energieformen und ihre Berechnung

2.2.3.1. Innere Energie U

Die innere Energie bezieht sich auf die Energie der einzelnen Moleküle, aus welchen die Substanz zusammengesetzt ist und welche in ständiger regelloser Bewegung sind. Die innere Energie setzt sich aus der kinetischen und potentiellen Energie der Einzelmoleküle zusammen; nicht zu verwechseln

⁴ Für einen stationären Prozess ohne Arbeitsleistung ergibt sich nach Division durch den Massenstrom:

$\frac{\Delta p}{\rho} + \frac{\Delta w^2}{2} + g \cdot \Delta h + \left(\Delta u - \frac{\dot{Q}}{\dot{M}} \right) = 0$, was die Energieform der Bernoulli-Gleichung darstellt, wobei der Klammerausdruck den Reibungsterm angibt.

damit ist die kinetische und potentielle Energie, welche sich für die Gesamtsubstanz auf Grund ihrer Bewegung und Position ergibt.

Alle Moleküle haben eine kinetische Energie der Translation, mehratomige Moleküle auch eine kinetische Energie der Rotation und Vibration. Die potentielle Energie stammt aus zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Die innere Energie U ist aus physikalischen Konzepten berechenbar und stellt somit die physikalisch sinnvolle Energieform der Materie dar. Im Gegensatz dazu stellen die Enthalpie H und die Gibbssche freie Enthalpie G Definitionsgrößen dar, die in der Praxis aber trotzdem größere Bedeutung haben als die innere Energie, weil damit Prozesse leichter verfolgt und berechnet werden können.

$$H \equiv U + p \cdot V \quad (2.12)$$

$$G \equiv H - T \cdot S \quad (2.13)$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist nur von der Temperatur abhängig (nur E_{kin} , $E_{\text{pot}} = 0$, da definitionsgemäß keine Wechselwirkungen), es lassen sich Änderungen der inneren Energie berechnen, wenn die Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen bekannt ist.

Mit der Definition der Wärmekapazität $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ folgt

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (2.14)$$

In guter Näherung kann diese Gleichung auch für Flüssigkeiten und Feststoffe verwendet werden. Bei Phasenübergängen ändert sich die Temperatur nicht, es ist die Phasenübergangswärme einzusetzen.

2.2.3.2. Potentielle Energie

Wird ein Körper der Masse M gegen die Erdbeschleunigung g um eine Höhe dl angehoben, so muss an dem Körper die Arbeit

$$dW = M \cdot g \cdot dl$$

geleistet werden. Integration über die gesamte Höhe z ergibt jetzt:

$$W = E_{\text{pot}} = M \cdot g \cdot z \quad (2.15)$$

Dieser Term wird potentielle Energie genannt (nach William Rankine).

2.2.3.3. Kinetische Energie

Wenn ein Körper der Masse M , auf den eine Kraft F wirkt, eine Strecke dl bewegt wird, wird nach Newtons zweitem Bewegungsgesetz eine Arbeit

$$dW = M \cdot a \cdot dl$$

an diesem Körper geleistet.

Die Beschleunigung a ist durch die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit w gegeben, $a = dw/dt$; damit erhält man

$$dW = M \cdot \frac{dw}{dt} dl = M \cdot \frac{dl}{dt} dw = M \cdot w \cdot dw$$

Integration ergibt⁵:

$$W = E_{\text{kin}} = \Delta \left(\frac{M \cdot w^2}{2} \right) \quad (2.16)$$

Der Term $M \cdot w^2/2$ wurde von Lord Kelvin kinetische Energie benannt.

In sehr vielen praktischen Fällen ist die Änderung der kinetischen und potentiellen Energie sehr klein im Vergleich zur Änderung der inneren Energie oder Enthalpie, Beispiel 2-1.

2.2.3.4. Enthalpie

Wenn dem System Wärme zugeführt und das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird, dann wird durch die Wärmezufuhr nicht nur die innere Energie erhöht, sondern ein Teil der zugeführten Wärmemenge wird als Volumenarbeit mit der Umgebung ausgetauscht. Die Enthalpie ist daher als innere Energie plus Volumenarbeit definiert, Gleichung (2.12).

Als Zustandsgröße ist die Enthalpie von Druck und Temperatur abhängig.

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \cdot dp \quad (2.17)$$

Analog zur Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V stellt $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$ die Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p dar.

Der Zweck von Energiebilanzen ist festzustellen, wie viel Energie in einem bestimmten Prozess zu- oder abgeführt werden muss. Es kommt also immer nur auf Differenzen zwischen End- und Anfangszustand an. Der Absolutwert des Wärmeinhaltes einer Substanz ist ohne Bedeutung und kann auch nicht berechnet werden. Man könnte daher die Enthalpie der Eingangsstoffe null setzen, dann ergibt die Enthalpie der Ausgangsstoffe direkt die zu- oder abzuführende Wärmemenge. Dies funktioniert jedoch nur, wenn alle Eingangsstoffe dieselbe Temperatur aufweisen und keine chemischen Reaktionen auftreten. Für den allgemeinen Fall ist es notwendig, die Enthalpie auf einen Referenzzustand (Bezugspunkt, Bezugszustand) zu beziehen. Dieser ist frei wählbar und wird zweckmäßigerweise so gewählt, dass die Berechnung möglichst einfach wird.

Ein Referenzzustand muss sich auf die zu untersuchende Substanz beziehen, wobei es zwei Möglichkeiten gibt; einmal die Komponente selbst, z. B. H_2O , in einem bestimmten Aggregatzustand, z. B. Eis oder Wasser, oder auf die Elemente bzw. Atome dieser Komponente, für Wasser also auf H_2 und O_2 . Des Weiteren muss sich ein Referenzzustand auf eine Temperatur und einen Druck beziehen, wobei für den Druck meist 1 bar oder 1 atm gewählt wird.

⁵ genau genommen müsste man die örtliche Geschwindigkeit einsetzen und über die Strömungsquerschnittsfläche integrieren. Es ergeben sich dann etwas höhere Werte im Vergleich zur mittleren Geschwindigkeit. Bei laminarer Rohrströmung beträgt der Erhöhungsfaktor 2 und nimmt mit zunehmender Turbulenz ab; 1 bei Propfenströmung, da $\bar{w} = w_{\text{max}}$.

Vom Referenzzustand zu unterscheiden sind Standardzustände. Ein Standardzustand bezieht sich in der Thermodynamik üblicherweise auf den reinen Stoff (ausgenommen bei Elektrolytlösungen) in einem bestimmten Aggregatzustand bei einem Druck von 1 atm.

Die Enthalpie eines Mols flüssigen Wassers, bezogen auf die Elemente und einen Druck von 1 atm, stellt genau diejenige Wärmemenge dar, welche bei der Bildung des Wassers aus den Elementen bei diesen Bedingungen frei gesetzt wird. Diese Enthalpie wird Standardbildungsenthalpie Δh_B^0 genannt. Man findet sie in vielen Tabellenwerken üblicherweise bei 25 °C tabelliert. Sie stellt die Reaktionswärme bei der Bildung der Stoffe aus den Elementen dar, z. B. für Wasser



Um diese Reaktions- oder Bildungswärme zu bestimmen, werden aber wiederum die Enthalpien der Elemente benötigt. Diese werden aber definitionsgemäß für alle Temperaturen $\Delta h_{B, \text{Elemente}}^0 = 0$ gesetzt (auch $\Delta g_{B, \text{Elemente}}^0 = 0$).

Standard- und Referenzzustände können auch hypothetische, nicht existierende Zustände sein, z. B. Standardbildungsenthalpie von Wasserdampf bei 25 °C (und 1 atm), oder Verdampfungswärme von Wasser bei 0 °C.

Die Enthalpie von flüssigem Wasser bei einer Temperatur T mit Bezug auf die Elemente bei 1 atm und $T_0 = 25 \text{ °C} = 298,15 \text{ K}$ ist daher

$$\Delta h_{\text{Wasser}}^0(T) = \Delta h_{B, \text{Wasser}}^0(T_0) + \int_{T_0}^T c_{p, \text{Wasser}} dT \quad (2.18)$$

wobei sich das Δ in Δh_B auf die Elemente und in Δh_{Wasser} auf den Referenzzustand bezieht.

In Beispiel 2-2 wird die Enthalpie von Wasser bei verschiedenen Referenzzuständen berechnet.

Zur Berechnung von Enthalpiedifferenzen ist meist die Wärmekapazität notwendig, welche im Folgenden näher betrachtet wird.

Die Wärmekapazität gibt die in einem Stoff speicherbare Wärme an und ist über die Änderung des Energieinhaltes eines Stoffes mit der Temperatur definiert. c_v gibt die Wärmekapazität bei der Änderung der Inneren Energie bei konstantem Volumen an und c_p die Änderung der Enthalpie bei konstantem Druck.

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \text{bzw.} \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.19)$$

Die Wärmekapazitäten werden hauptsächlich zur Berechnung der Enthalpieänderung bzw. der Änderung der Inneren Energie mit der Temperatur benötigt.

2.2.3.5. Wärmekapazität

Die Wärmekapazität idealer Gase kann näherungsweise mit der kinetischen Gastheorie berechnet werden. Daraus ergibt sich für einatomige Moleküle ein Wert von $c_p = 5/2 R$ bzw. $c_v = 3/2 R$. Die Differenz zwischen c_p und c_v beträgt R und ergibt sich aus der Definition von H :

$$H \equiv U + p \cdot V = U + R \cdot T \quad \text{für ein Mol eines idealen Gases.}$$

Ableitung nach der Temperatur ergibt somit $c_p = c_v + R$.

Für die praktische Anwendung sind die Werte aus der kinetischen Gastheorie zu ungenau; vor allem kann damit aber nicht die Temperaturabhängigkeit erfasst werden. Man ist auf Messwerte angewiesen, die aber leicht zugänglich sind. In den gängigen Stoffdatensammlungen wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p eines idealen Gases in Form von Polynomen dargestellt, z. B.:

$$c_p^{\text{id}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad \text{oder}$$

$$c_p^{\text{id}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2} \quad \text{oder}$$

$$c_p^{\text{id}} = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2},$$

mit a, b, c, d als experimentell zu bestimmenden Konstanten.

Wie bei allen empirischen Gleichungen sind auch hier der Gültigkeitsbereich und die Einheiten zu beachten. Man findet häufig den c_p -Wert in verschiedene Temperaturbereiche unterteilt. Die Einheit des c_p -Wertes wird meist in $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ angegeben, seltener in $\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$, Beispiel 2-3.

c_v -Werte findet man nicht tabelliert. Da aber die c_p -Werte immer für das ideale Gas tabelliert sind, können die c_v -Werte daraus leicht berechnet werden ($c_v = c_p - R$).

Bei realen Gasen ist der c_p -Wert noch vom Druck und der c_v -Wert vom Volumen abhängig. Die Berechnung kann über Zustandsgleichungen erfolgen, siehe Kapitel Thermodynamik II.

Wärmekapazität von Flüssigkeiten und Feststoffen

Die Wärmekapazität von Flüssigkeiten und Feststoffen wird meist bei 25°C in kJ pro kg oder kmol und Kelvin angegeben. Für viele praktische Anwendungen ist es ausreichend, diesen Wert auch bei anderen Temperaturen und Drücken zu verwenden. Die Temperaturabhängigkeit ist geringer als bei Gasen, ebenso der mögliche Temperaturbereich. Für Wasser kann fast immer mit einem konstanten Wert von $4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ oder $75,3 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ gerechnet werden. Es kann dann auch das Integral in Gleichung (2.18) durch $c_p \cdot \Delta T$ ersetzt und die Temperaturen in $^\circ\text{C}$ angegeben werden.

2.2.3.6. Weitere Wärmeformen

Die dargestellten Berechnungen für U und H gelten für Temperatur- und Druckänderungen reiner Stoffe in einem bestimmten Aggregatzustand. Wärmetönungen treten aber auch bei vielen anderen Vorgängen auf, die wichtigsten sind kurz dargestellt.

Phasenübergangswärme

Bei jedem Phasenübergang treten Wärmetönungen auf, z. B. s/s , s/l , s/g , l/g , besonders wichtig sind die Schmelz- und Verdampfungswärmen. Während für die Schmelzwärme $u_{\text{Schm}} \approx h_{\text{Schm}}$ gilt, muss der Unterschied bei der Verdampfungswärme berücksichtigt werden:

$h_{\text{verd}} = u_{\text{verd}} + p \cdot (v_g - v_l)$, wobei für p der Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur einzusetzen ist.

Für Wasser ist die Verdampfungsenthalpie über einen großen Temperaturbereich tabelliert (Dampfatafeln), für andere Stoffe aber meist nur bei ausgewählten Temperaturen. Aus der Dampfdruckkurve kann die Verdampfungswärme bei beliebigen Temperaturen berechnet werden, Beispiel 2-28, wobei aber für eine genügende Genauigkeit die Realität der Dampfphase berücksichtigt werden muss.

Beispiel 2-4 zeigt verschiedene Berechnungsmöglichkeiten beim Erwärmen und Verdampfen von Wasser und Beispiel 2-5 den Unterschied zwischen Δu_{verd} und Δh_{verd} .

Bildungsenthalpie Δh_B , Reaktionsenthalpie Δh_R , Verbrennungsenthalpie Δh_V

Bei jeder chemischen Reaktion treten Wärmetönungen auf, die negativ (Wärme wird freigesetzt, exotherm) oder positiv (Wärme wird verbraucht, endotherm) sein können. Die Bildungsenthalpie stellt die Reaktionsenthalpie bei der Bildung der Stoffe aus ihren Elementen dar, die Verbrennungsenthalpie stellt die Reaktionsenthalpie bei der Reaktion der Komponenten mit Sauerstoff dar. Die Bildungsenthalpie der Elemente in ihrer stabilen Form (bei Feststoffen) im Standardzustand ist mit 0 fest gelegt.

Standardzustand ist immer der reine Stoff im jeweiligen Aggregatzustand bei 1 atm. Die Temperatur ist kein Parameter für den Standardzustand, ist aber als Referenzpunkt notwendig. Meist wird 298,15 K gewählt, da die Bildungsenthalpien bei dieser Temperatur tabelliert sind.

Als Zustandsgröße ist die Enthalpie nicht vom Weg abhängig, was die Berechnung experimentell nicht zugänglicher Reaktionen ermöglicht. Beispiel 2-7 zeigt die Berechnung der Bildungsenthalpie von Butan aus den Verbrennungswärmen von C und H₂.

Sind die Bildungsenthalpien bekannt, kann jede Reaktion berechnet werden nach

$$\Delta h_R^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta h_{B,i}^0 \quad (2.20)$$

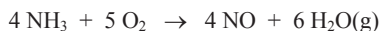
Achtung auf die Einheiten! Die Bildungsenthalpie ist für 1 Mol der jeweiligen Komponente gegeben, die Einheiten ist daher kJ/mol (oder J/mol, J/kmol). Bei der Verbrennungs- und insbesondere bei der Reaktionsenthalpie kann diese Angabe aber leicht zu Fehlern führen, da die Reaktionsgleichungen meist mit ganzzahligen Koeffizienten geschrieben werden.

Beispiel Ammoniak-Oxidation: schreibt man die Reaktionsgleichung



so bezieht sich die Reaktionsenthalpie auf die Oxidation von 1 mol NH₃.

Für die Reaktionswärme der Reaktion



ergibt sich aber nach Gleichung (2.20) die 4-fache Reaktionsenthalpie⁶. Die Einheit kann daher nicht lauten $\Delta h_R^0 = 904,7 \text{ kJ/mol}$, sondern 904,7 kJ pro 4 Mol NH₃. Am besten wird die Einheit der Reaktionswärme in kJ/mol Formelumsatz angegeben.

Mischungsenthalpie Δh_{mix} , Lösungsenthalpie Δh_{sol}

Die Mischungsenthalpie bezeichnet im Allgemeinen die Wärmetönung beim Mischen von Flüssigkeiten, die Lösungsenthalpie jene beim Lösen eines Feststoffes oder eines Gases in einer Flüssigkeit.

Beim Mischen von idealen Gasen treten keine Wärmeeffekte auf. Die Wärmekapazität einer Gas Mischung ergibt sich dann aus dem arithmetischen Mittelwert der Komponenten.

Bei einer idealen Mischung von realen Fluiden (reale Gase und Flüssigkeiten) tritt auch keine Mischungswärme auf. Bei einer realen Mischung von realen Gasen ist sie meist vernachlässigbar gering; bei einer realen Mischung von Flüssigkeiten kann sie aber beträchtlich und sowohl positiv wie auch negativ sein.

⁶ Vergleiche mit Normalpotential: $\Delta g^0 = -z \cdot F \cdot E^0$. E^0 hat einen konstanten Wert, Δg^0 hängt aber von der Anzahl z der übergehenden Elektronen ab.

Beim Lösen von Gasen und Dämpfen in Flüssigkeiten wird immer Wärme frei, Δh_{sol} ist negativ und entspricht ungefähr der Kondensationsenthalpie (Kondensieren + Mischen, wobei die Kondensationsenthalpie immer wesentlich größer ist als die Mischungsenthalpie).

Das Auflösen von Feststoffen ist jedenfalls mit einer Wärmetönung verbunden. Diese kann positiv oder negativ sein, je nach den Beiträgen der Einzelvorgänge; z. B. beträgt die Lösungsenthalpie von NaJ in Wasser bei 25 °C $\Delta h_{\text{sol}} = -7,5 \text{ kJ/mol}$, jene von KJ aber + 20 kJ/mol.

2.2.3.7. Wärme Q

Unter Q und \dot{Q} werden im Allgemeinen alle übertragenen Wärmemengen und Wärmeströme zusammengefasst, die nicht an Masseströme gebunden sind. Darunter versteht man vor allem jene Wärmemengen die durch Wärmeleitung (Konduktion) Q_{kond} , durch Konvektion Q_{konv} und durch Strahlung Q_{str} übertragen werden. Die Berechnung dieser Wärmeströme erfolgt in Kapitel 3. Wichtig ist das Vorzeichen der Wärmeströme: von der Umgebung in das System eintretende Wärmeströme sind positiv, austretende negativ.

Manchmal wird auch noch die durch elektrischen Strom transportierte Wärme dazugerechnet, Q_{elek} .

2.2.3.8. Arbeit, Leistung

Arbeit kann vom oder am System in vielfältiger Weise verrichtet werden. Am wichtigsten ist wohl die Volumenarbeit, die ein System z. B. durch Expansion und Antrieb eines Kolbens oder einer Welle verrichten kann (Wellenarbeit, shaft work). Am System kann Arbeit z. B. durch einen Rührer verrichtet werden. Joule bestimmte das mechanische Wärmeäquivalent, indem er durch einen Rührer Arbeit am System Wasser verrichtete und die Temperaturerhöhung des Wassers maß.

Andere Formen der Arbeit sind z. B. Oberflächenarbeit $\sigma \cdot dA$, die angibt, wie viel Energie zur Schaffung einer neuen Oberfläche erforderlich ist, oder elektrische Energie $\phi \cdot dq$ (ϕ = Potential, dq = Ladungsänderung).

Mechanische Arbeit ist ganz allgemein durch Kraft mal Weg gegeben, bzw. da Kraft auch Druck mal Fläche ist, durch Druck mal Volumen. Wird durch das System oder von der Umgebung am System Volumenarbeit, z. B. durch Schieben eines Kolbens ausgeübt, so ist die geleistete Arbeit in jedem Augenblick gegeben durch

$$dW = -p \cdot dV \quad (2.21)$$

Wird am System Arbeit geleistet, z. B. durch Kompression, so ist dV negativ und die Arbeit positiv (innere Energie des Systems nimmt zu), wie es der Vorzeichenkonvention entspricht. Leistet das System Arbeit, z. B. durch Expansion, so ist dV positiv und die Arbeit von System an die Umgebung negativ (innere Energie des Systems nimmt ab).

Integration von Gleichung (2.21) ist einfach für den Fall einer irreversiblen Arbeit, die auftritt, wenn System und Umgebung unterschiedliche Drücke aufweisen (mechanisches Ungleichgewicht). Verschiebt das System beispielsweise einen Kolben gegen einen konstanten Umgebungsdruck p_U , so ergibt die Integration ganz einfach

$$W = -p_U \cdot (V_2 - V_1). \quad (2.22)$$

Wenn sich die Drücke ändern (Grenzfall: reversible Expansion oder Kompression im mechanischen Gleichgewicht), so ist der Druck von der Volumenausdehnung abhängig und es muss vor der Integration zunächst eine Beziehung zwischen Druck und Volumen gefunden werden. Dieser Zusammenhang

Verfahrenstechnik in Beispielen

Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege

Draxler, J.; Siebenhofer, M.

2014, XI, 557 S. 280 Abb. Mit Online-Extras., Softcover

ISBN: 978-3-658-02739-1