

TU Dresden

Fakultät Maschinenwesen

Professur für Technische Thermodynamik

Prof.ⁱⁿ Cornelia Breilkopf



Vorbereitung für die mündliche Prüfung

Technische Thermodynamik

für die erste Staatsprüfung

Ausarbeitung von:

Tom Stieler

Lehramt für Berufsbildende Schulen

Metall- /Maschinentechnik und Physik

tom.stieler@tu-dresden.de

Inhalt

1 Einführung.....	3
2 Ausgewählte Grundbegriffe.....	5
3 Thermisches Zustandsverhalten.....	9
4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik.....	11
5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik.....	14

Ausarbeitungen auf Grundlage des Vorlesungsmanuskript zur Lehrveranstaltung „Thermodynamik“ im Wintersemester. Für das Grundstudium Maschinenbau / Verfahrenstechnik und Naturstofftechnik / Chemieingenieurwesen / Regenerative Energiesysteme / Lehramt. 17. überarbeitete Auflage, Wintersemester 2020/2021.

Autor:innen:

- Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Dittmann,
- Dr. Peter Böhmer,
- Prof. Dr. rer. nat. habil. Cornelia Breitkopf

1 Einführung

Abgrenzung zur „technischen“ Thermodynamik (TT)

Gegenstand der Thermodynamik

- = Energieumwandlungs- und -übertragungsvorgänge
- (intensive Zustandsgröße) Temperatur besitzt dominierende Bedeutung
 - bei der Quantifizierung der an einen Stoff gebundenen, temperaturabhängigen Energie
 - Beschreibung von Energietransportvorgängen, welche auf Temperaturunterschied beruhen

Technische Thermodynamik

- Anwendung des thermodynamischen Wissens auf *Energieumwandlungsvorgänge* in technisch relevanten Anlagen
- in endlich großen Systemen vorhandene Temperaturunterschiede und daraus resultierende Energietransportvorgänge werden nur mit summarischen Effekten berücksichtigt

Phänomenologisch

- = makroskopisch, mit ingenieurtechnischen Mitteln, messbare Größen
- Betrachtung der Materie als Kontinuum (ähnlich zur Mechanik)
 - p, V, T, m ... als makroskopische Messgrößen
- nur relevante Sachverhalte (modellmäßige Vereinfachung) werden beschrieben
- dies führt zu mathematischen Modellen für thermische Energieumwandlungsvorgänge
- Grundlage für analytische Betrachtung
 - 1. und 2. Hauptsatz als Erfahrungswissen, keine Rückführung auf einfachere Sachverhalte beweisbar (= Axiom)

- makroskopisch thermische und energetische Stoffeigenschaften liegen analytisch, numerisch oder grafisch vor

Unterschied zur Statistischen Thermodynamik

- Materie nicht mehr als Kontinuum, sondern als einzelne Atome / Moleküle, ...
- Beschreibung: statistische Methoden & kinetische Gastheorie (→ideales Gas)
- z.B Temperatur als Maß für mittlere kinetische Energie der Teilchen, Druck als Stöße gegen Behälterwand, ...

Axiom erklären

- Grundlegende Gesetzmäßigkeit / Erfahrungssatz, der nicht nochmal bewiesen wird
- „nicht abgeleitete Aussage eines Wissenschaftsbereiches, aus der andere Aussagen deduziert werden“ (DWDS)

2 Ausgewählte Grundbegriffe

System und Umgebung

- Um zu untersuchende Anlage (oder Teilbereich) eine geschlossene Fläche legen
= Bilanzhülle / Systemgrenze / Bilanzraum
- System = materielle Objekte innerhalb der Systemgrenze
- Umgebung = materielle Objekte außerhalb der Systemgrenze
- Systemgrenzen sind frei wählbar
- reale Anlagen haben keine „harte“ Grenzen
→ Abschätzung nötig, ob Abweichungen tolerierbar
→ z.B. Betrachtung der Wärmeverlusten von Langzeit- ggü. Kurzzeitspeichern

→ Ziel: quantitative Bilanzierung

Welche Arten von Systemen gibt es?

Einteilung von Systemen hinsichtlich der Eigenschaften der Systemgrenze

a) Stofftransport

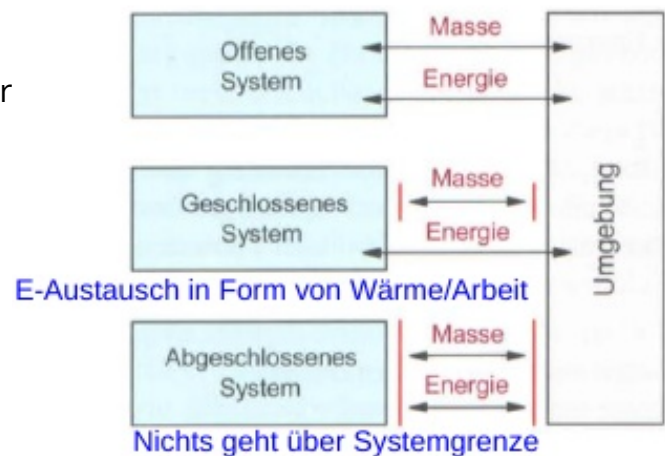
- geschlossen
- offen

b) Energietransport

- stoffgebunden
- nicht stoffgebunden

weitere Systembenennungen

- abgeschlossen = nichts geht über Systemgrenze
- adiabat = wärmedichte Systemgrenzen (kein Wärmestrom oder kein ΔT)
- diatherm = wärmedurchlässige Systemgrenzen



- arbeitsdicht = keine Vorrichtung zur Übertragung mech. Arbeit (Welle, Kolben)
- chemische Zusammensetzung des Inhalts → Ein- / Mehrkomponentensystem
- homogen = alle makroskopischen Größen sind ortsunabhängig
- heterogen = ortsabhängige Größe(n)
- Richtungsabhängigkeit → anisotrop (keine Richtungsabh. = isotrop)

	Bezeichnung	Eigenschaften der Systemgrenzen	Beispiele
massedicht	geschlossen	Energietransport in Form von Arbeit + Wärme	beheizter Rührkessel; Zylinder mit Kolben
	• adiabatisch ~	Energietransport nur in Form von Arbeit	Isolierter Zylinder, Kolben
	• arbeitsdicht ~	Energietransport nur in Form von Wärme	Bombenkalorimeter, druckfester Schnellkochtopf; starrer nicht isolierter Behälter
	• energiedicht ~ ↳ abgeschlossen	Energietransport weder in Form von Arbeit und Wärme	Thermosflasche; starrer isolierter Behälter
massedurchlässig	offen	Energietransport in Form von (techn.) Arbeit als auch von Wärme	Verbrennungsmotor
	• adiabatisch ~	neben Massetransport nur Transport von Arbeit	wärmeisolierte Turbine (isoliertes Gehäuse)
	• arbeitsdicht ~	neben Massetransport Transport von Wärme	Wärmeübertrager (Rekuperator) Dampferzeuger; beheiztes Rohr
	• arbeitsdicht, adiabatisch	nur Massetransport	Düse, Diffusor, Rohrleitung, Drossel – alle wärmeisoliert; Fernheizung

Energietransport über Grenzen

- stoffgebunden
- nicht stoffgebunden
- Begriff der → Enthalpie (siehe unten)

Zustände (Zustandsgrößen, Freiheitsgrade, Prozessgrößen)

Zustand = Gesamtheit der messbaren Eigenschaften eines Systems

Zustandsgröße = physikalische Größe, kennzeichnet Zustand unabhängig davon, wie Zustand erreicht wurde; Größe besitzt vollständiges Differenzial

- äußere Zustandsgröße (außerhalb des Systems)
- innere Zustandsgröße (im System)
 - extensiv = massenabhängig (in VL: Großbuchstaben) → z.B. Volumen V

- intensiv = massenunabhängig (in VL: Kleinbuchstaben)
 - intensive ZG, denen eine entsprechende extensive Größe zuzuordnen ist
→ intensive ZG = extensive ZG / Quantität
 - spezifisch ZG → Masse
 - molare ZG → Stoffmenge
 - intensive ZG, denen keine extensive Zustandsgröße zugeordnet werden kann → Temperatur (Maß für mittlere kinetische Energie)
- **0. Hauptsatz:** "Es gibt eine Zustandsgröße, die *Temperatur*. Ihre Gleichheit ist die Bedingung des thermischen Gleichgewichtes zweier Systeme oder zweier Teilsysteme."

Freiheitsgrad = Anzahl der unabhängigen Variablen

= intensive ZG oder Konzentrationsmaße, dessen Werte (in Grenzen) frei wählbar sind, ohne dass sich die Zahl der im System befindlichen Phasen P ändert.

- nicht alle Zustandsgrößen müssen bekannt sein, um Zustand zu bestimmen
- *Gibbsche Phasenregel* = „gibt an, wie viele Freiheitsgrade ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System in Abhängigkeit von der Zahl der enthaltenen Substanzen und der Zahl der gleichzeitig existierenden Phasen besitzt. [...] [F]ür die einfachsten [...] Systeme lässt sich ableiten, dass für die [...] Beschreibung der stofflichen Zusammensetzung nötigen Variablen [...] nur zwei intensive ZGs [...] sind.“ (→ [Wikipedia](#))
- Freiheitsgrade = Komponenten - Phasen + 2

Prozess = wird durch thermisches Nichtgleichgewicht (Temperaturunterschied) oder allg. durch Änderung einer Zustandsgröße ausgelöst, führt zu Energieübertragung / -transport über Systemgrenze

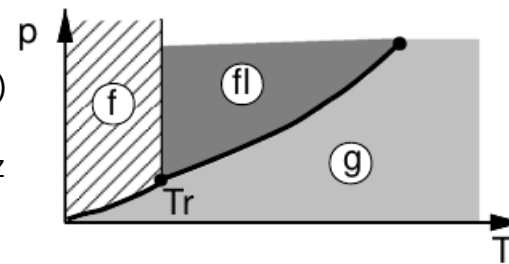
- *Prozessgröße* = Energietransportformen, nur an Systemgrenze wirksam
 - Wärme → Folge von Temperaturunterschied

- Arbeit → Folge von Kraftwirkungen zw. System und Umgebung
- Aus Art der Zustandsänderung kann nicht auf die verändernde Wechselwirkung geschlossen werden
- Zustandsänderung = Übergang von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen
 - Isobar $p = \text{const}$; T, V ändern sich
 - Isotherm $T = \text{const}$; p, V ändern sich
 - Isochor $V = \text{const}$; p, T ändern sich
 - Isenthalp $H = \text{const}$; p, V, T ändern sich
 - Isentrop $S = \text{const}$; p, V, T ändern sich
- reversibel = System und Umgebung können in Ausgangszustand überführt werden (ideale Prozesse)
- irreversibel = Ausgangszustand kann nicht wieder erreicht werden

3 Thermisches Zustandsverhalten

Reines reales Fluid

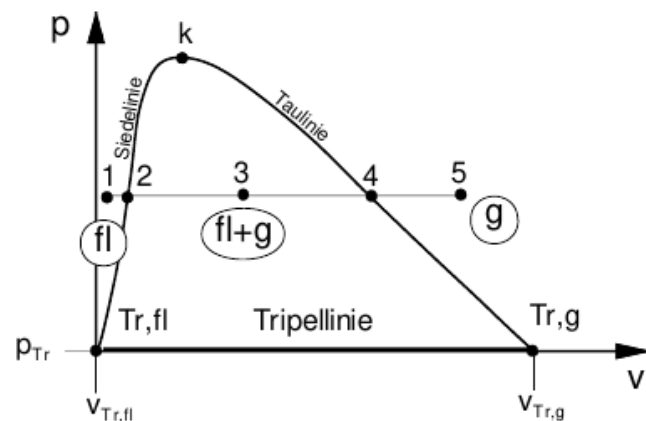
- Nur intensive ZG (p, T, v) relevant $\rightarrow F(p,v,T) = 0$
- besitzen nur zwei Freiheitsgrade \rightarrow Darstellung als Ebenen im p - v - T -Raum
- *kritischer Zustand* = stofftypische (intensive) ZGs, wenn $p > p_k$
 \rightarrow keine Unterscheidung zw. Flüssigkeit & Gas möglich (=Phasenkontinuität)
- Zweiphasengebiete sind im p - T -Diagramm nur noch Linien (Sublimations-, Schmelz- oder Dampfdruckkurve)
- *Tripelpunkt* = reale Stoffe im therm. GG, hier: Koexistenz aller Phasen



\rightarrow Nach der GIBBSschen Phasenregel besitzt ein solches System keinen Freiheitsgrad, d. h. für jede Phase sind die intensiven Zustandsgrößen eindeutig durch die Stoffart bestimmt.

p - T - v -Verläufe (isobare Erwärmung, Ursprung Stoffdaten)

- (1) unterkühlte Flüssigkeit
- (2) Siedelinie / siedende Flüssigkeit ($x=0!$)
- (3) Nassdampf mit steigendem Dampfmasseanteil (2-Phasengebiet)
- (4) Taulinie / trocken gesättigter Dampf ($x=1$)
- (5) überhitzter Dampf (1 Phase, 2 Freiheitsgrade)



Stoffdaten

- (1) aus Stoffdatentabellen (da zwei Freiheitsgrade), aber gute Näherung ist Zustand (2) $\rightarrow y(p,T) \approx y'(T)$
- (2), (3), (4) sind festgelegt
- (5) Stoffdatentabellen

- „Wertetripel der intensiven ZGs (p, v, T) für die reinen Phasen eines Stoffes müssen durch Messungen bestimmt werden. Für den ingenieurmäßigen Gebrauch werden die Messdaten als thermische Zustandsfunktionen analytisch approximiert oder numerisch bzw. grafisch dargestellt.“ (Skript)

→ Bei Bedarf Interpolation von Zwischenwerten → Annahme eines linearen Zusammenhanges

Ideales Gasmodell (Was ist ein „Modell“ / Modellvorstellung)

Was ist ein „Modell“

- ...

ideales Gas → $pV = mRT$ bzw. $pv = RT$

$$(v = V / m = 1 / \rho)$$

- Modellannahmen:
 - Teilchen als Massepunkte
 - keine Anziehungs- / Abstoßungskräfte zw. Teilchen
 - elastische Stöße (zw. Teilchen sowie zw. Teilchen und Wand)
 - Anwendung: $p < 10\text{bar}$ und $T > 200\text{ K}$
- bleibt immer Gas, wird nicht kondensieren
- messbarer Druck = Summe der Partialdrücke
→ Partialdruck des Gases würde man messen, wenn dieses Gas bei Gemischtemperatur allein im Gesamtvolumen V vorhanden wäre

4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Erster Hauptsatz für geschlossene Systeme

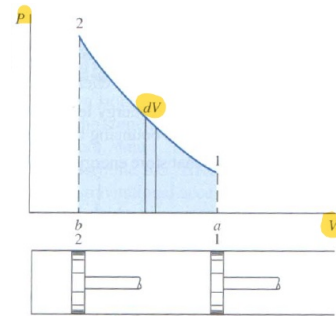
- Axiom, kann nicht hergeleitet werden, Erfahrungssatz
- *Energieerhaltungssatz* = Summe der Energien in einem abgeschlossenen System bleibt konstant → Umwandlung möglich
- Anders: Energie kann nicht verloren gehen / erzeugt werden
→ „erneuerbare Energien“ ist ähnlich falsch wie der Begriff „Kraftwerk“ ;-)
- es gibt kein *perpetuum mobile 1. Art*
 - liefert die zum eigenen Betrieb notwendige Energie (ggf. zusätzlich Nutzenergie) selbst. Eine solche Maschine würde Energie aus dem Nichts erzeugen und damit dem Energieerhaltungssatz widersprechen
 - Beispiel: Eine Pumpe, die Wasser nach oben pumpt und über ein Wasserrad von einem Teil dieses Wassers angetrieben wird.
- für ruhende Systeme $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$
- für bewegte Systeme: Änderung von kinetischer + potentieller Energie von Bedeutung
- für **offene Systeme**: Die Summe der dem System zufließenden Energieströme ist gleich dem Betrag der vom System zur Umgebung abfließenden Energieströme

innere Energie (extensive ZG)

- Struktur der Materie → potentielle + kinetische Energie der Moleküle → T
- abh. vom Aufbau der Moleküle (Freiheitsgrade: Rotation, Schwingungen, ...)
- System leistet Arbeit → innere Energie sinkt

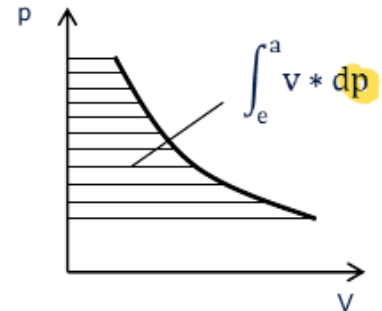
Volumenänderungsarbeit $dW = - p dV$

- an beweglichen Systemgrenzen, in geschlossenen Systemen
- Fläche unter der Kurve im p-V-Diagramm
- Expansion → negativer Wert → Energie vom System an Umgebung
- isochore Zustandsänderungen ($dV = 0$) → $W = 0$



Technische Arbeit $dW = V dp$

- auch Druckänderungsarbeit
- für offenes System über bewegliche Bauteile in Kontakt mit Fluid
- Fläche nach links



Nutzarbeit

- Anteil an Volumenänderungsarbeit bei geschlossenen Systemen, der nicht durch / gegen den Umgebungsdruck geleistet wird

Spezialfälle 1. HS für stoffdurchlässige Systeme:

$$P_{12} + \dot{Q}_{12} = \dot{m} \left[h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right]$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{=0} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{=0}$

$\underbrace{\hspace{10cm}}_{=0}$

→ bei **Vernachlässigung** der Änderung kinetischer und potenzieller Energien

→ wenn **kein** Wärmestrom über die Systemgrenze fließt (adiabat, thermisch ideal isoliert)

→ wenn **keine** mechanische Leistung übertragen wird (keine Welle, Kolbenstange, Lüfter, Verdichter, Pumpe ...)

5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Bedeutung für Technische Thermodynamik

- begrenzte Energieumwandelbarkeit
- Ausgleichsvorgänge mit bestimmten Richtungssinn
- Welcher Energieanteil kann in mechanische Arbeit umgewandelt werden?
(Exergie → günstigste Umstände, Anergie → unter keinen Umständen)

Definition Entropie

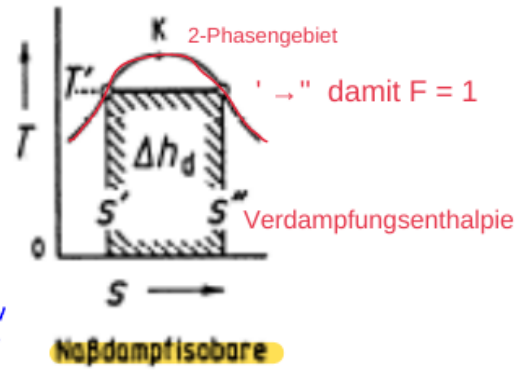
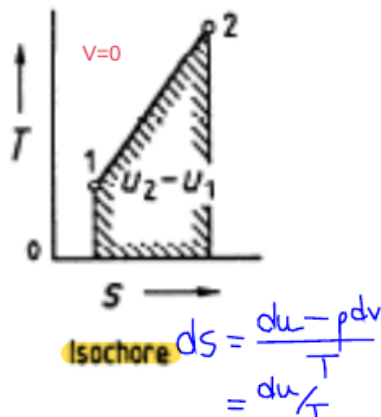
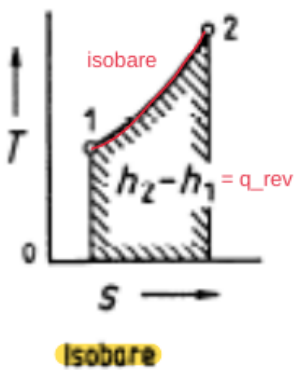
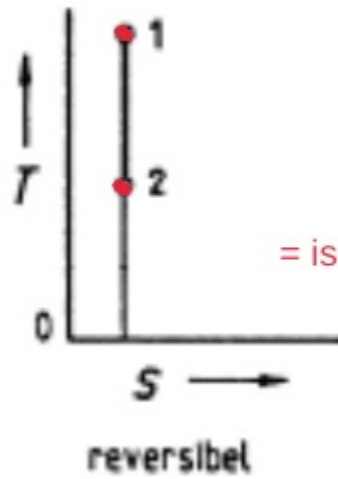
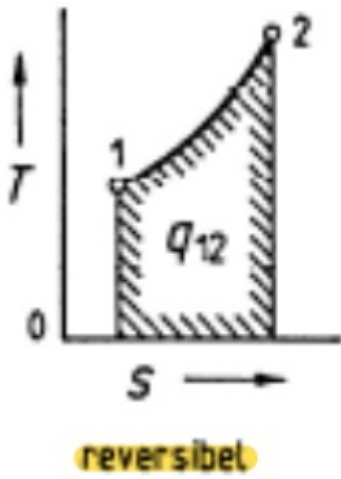
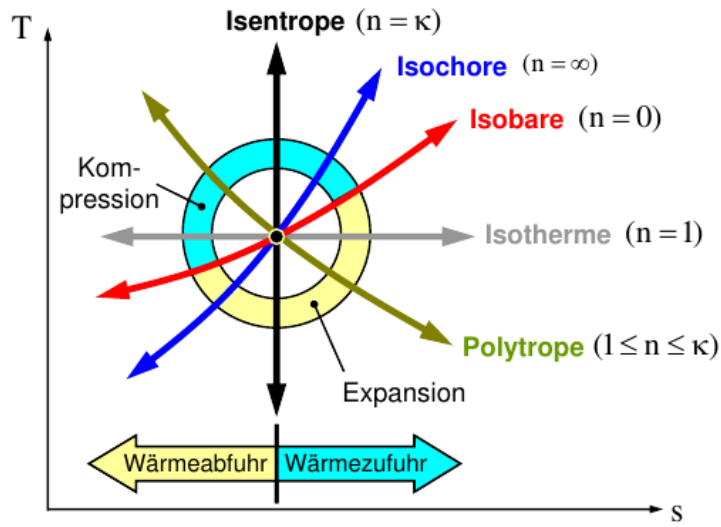
- extensive ZG, KEINE Erhaltungsgröße $[S] = \text{J} / \text{K}$
- durch Entropiebilanzen Kategorisierung von Prozessen
 - irreversibel (jeder reale Vorgang) $S_{\text{irr},12} > 0$
 - reversibel (theoretischer Grenzfall, ideal) $S_{\text{irr},12} = 0$
 - unmöglich $S_{\text{irr},12} < 0$ (→ p.m. 2. Art)
- *Entropieproduktion* = Prozessgröße, Maß für Nichtumkehrbarkeit
 - Entropieproduktion = Exergieverlust → Anteil kann nie wieder in Arbeit umgewandelt werden
- Definition: $dS = \frac{dU + p \cdot dV}{T}$ bzw. $dS = \frac{dH - V \cdot dp}{T}$
 - für einfache Systeme gilt: $s = s(p, T)$

Entropieverhalten geschlossener Systeme $dS = \frac{dQ + dW_{\text{Reibung}}}{T} = dS_Q + dS_{\text{irreversibel}}$

- $dS = \frac{dQ}{T}$ → Wärmetransport = Entropietransport
- $dS = \frac{dW_{\text{Reibung}}}{T}$ → Dissipation von Arbeit = Entropieproduktion;

z.B. Reibung innerhalb von realen Fluiden = Entropieproduktion

T-s-Indikatordiagramm



...