

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Wiederholung: Thermodynamik 1</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Jetzt wird es kalt: Linksläufige Kreislaufprozesse</b> .....	<b>11</b>
2.1	<b>Linksläufige Kreislaufprozesse</b> .....	<b>12</b>
2.2	<b>Kompressionskältemaschinen</b> .....	<b>20</b>
2.3	<b>Kompressionswärmemaschinen</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>In der Sauna: Feuchte Luft und das 1 + x-Konzept</b> .....	<b>27</b>
3.1	<b>Grundlagen und Definitionen</b> .....	<b>28</b>
3.2	<b>Das 1 + x-Konzept</b> .....	<b>30</b>
3.3	<b>Feuchte Luft darstellen: Das Mollier-Diagramm</b> .....	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Ein bisschen Chemie: Verbrennungsreaktionen</b> .....	<b>47</b>
4.1	<b>Grundlagen zu Kohlenwasserstoffen</b> .....	<b>47</b>
4.2	<b>Reaktionsgleichungen</b> .....	<b>49</b>
4.3	<b>Verbrennungsreaktionen</b> .....	<b>51</b>
4.4	<b>Was kommt dabei rum? Energetik von Verbrennungsreaktionen</b> .....	<b>54</b>
<b>A</b>	<b>Formelsammlung</b> .....	<b>61</b>
<b>B</b>	<b>Weiterführende Literatur</b> .....	<b>65</b>

# 1 Wiederholung: Thermodynamik 1

In diesem Kapitel möchte ich einen kurzen Überblick der Inhalte des ersten Heftes *Thermodynamik 1: vom idealen Gas bis zum Nassdampfgebiet* geben. Natürlich können wir nicht die Inhalte eines ganzen Heftes auf wenige Seiten komprimieren. Es geht darum, dass die in diesem Heft als bekannt vorausgesetzten Inhalte vorgestellt werden. Solltest du das erste Heft gelesen haben, kannst du dieses Kapitel getrost überspringen und mit linksläufigen Kreislaufprozessen weitermachen.

Thermodynamik beginnt in der Regel mit der Definition von Systemen, Zustandsgrößen und deren Änderungen. Wir unterscheiden **Systeme** danach, wie sie Stoff- und Energieflüsse mit ihrer Umgebung austauschen können. Den Zustand eines Systems können wir mit **Zustandsgrößen** wie Druck, Temperatur, dem spezifischem Volumen oder der inneren Energie beschreiben. Dementsprechend kann sich der Zustand eines Systems etwa bei konstanter Temperatur (isotherme **Zustandsänderung**), konstantem spezifischen Volumen (isochor) oder konstantem Druck (isobar) ändern.

Für die mathematische Beschreibung von Zustandsänderungen kann eine thermische Zustandsgleichung (z.B. die des idealen Gases) verwendet werden. Sie stellt unter Berücksichtigung einiger Vereinfachungen (die auf einige Gase zutreffen) einen Zusammenhang von Druck, spezifischem Volumen und Temperatur her. Hierfür benötigen wir eine stoffspezifische Größe: die **spezifische Gaskonstante  $R$** .

Zur Änderung des Zustands eines Systems müssen wir die Prozessgrößen **Arbeit** und oder **Wärme** zu- oder abführen. Arbeit ist die Kraft, die entlang eines bestimmten Weges in einem System verrichtet wird. Unter Wärme verstehen wir die Energie, die wir einem System zuführen, um seine Temperatur zu erhöhen. Die in einem System enthaltene innere Energie oder Enthalpie (das kommt auf das System an) bilanzieren wir bei Zustandsänderungen mit Hilfe des **ersten Hauptsatzes der Thermodynamik**.

Technische Prozesse unterliegen **Verlusten** (Dissipation). Streng genommen geht dabei die eingesetzte Energie nicht verloren, sondern wird nur unvollständig für eine technische Anwendung im System genutzt. Der ungenutzte Teil wird,



zum  
Thermo 1  
Lernheft

# 2 Jetzt wird es kalt: Linksläufige Kreislaufprozesse

In diesem Kapitel lernst du...

- wie im Stirling Prozess Wärme zwischen verschiedenen Temperaturniveaus bewegt wird,
- wie Kompressionskältemaschinen und Wärmemaschinen in technischen Anwendungen funktionieren und
- wie sich all diese Prozesse in ihrer Effizienz bewerten lassen.

In der *Thermodynamik 1* werden rechtsläufige Kreislaufprozesse behandelt. All diese Prozesse (egal ob Clausius Rankine, Otto- oder Dieselp Prozess, ...) haben eins gemein: sie wandeln die eingesetzte Wärme in technische Arbeit um. So wird im Kohlekraftwerk chemische Energie per Verbrennung zur Wasserverdampfung eingesetzt, um damit in einer Turbine ein Drehmoment zu erzeugen – dieses wiederum dreht dann einen Generator zur Stromerzeugung. Die in rechtsläufigen Kreislaufprozessen eingesetzten Turbinen bezeichnen wir deshalb im Folgenden als Wärmekraftmaschinen. Dieser Begriff hat sich zwar durchgesetzt, ist jedoch unpräzise. Turbinen stellen Energie in Form von Arbeit zur Verfügung und sollten deswegen sinnvollerweise Wärmearbeitsmaschinen genannt werden – das soll uns aber nicht weiter stören.

Ein roter Faden durch dieses Heft wird die Klimatechnik sein: wie wird eigentlich in einem geschlossenen System eine Temperatur erzeugt, die unterhalb der Umgebungstemperatur liegt? Hierfür müssen wir zunächst verstehen, wie die zugehörigen Kreislaufprozesse funktionieren. Da das Arbeitsmedium die Zustandsänderungen im  $p, v$ - und  $T, s$ -Diagramm entgegengesetzt zu den Wärmekraftmaschinen durchläuft, werden diese als linksläufige Kreislaufprozesse bezeichnet.

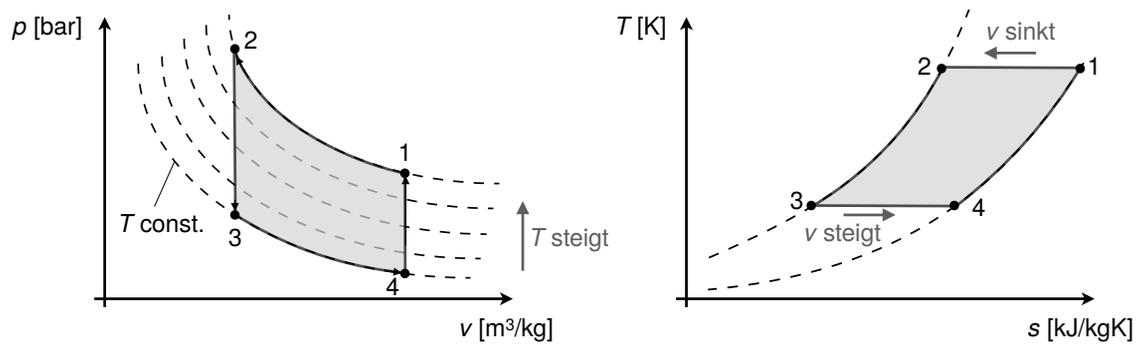


ABBILDUNG 2.3:  $p, v$ - UND  $T, s$ -DIAGRAMM VOM STIRLING PROZESS

Schauen wir uns nochmal den Regenerator an. Bei der Zustandsänderung von Zustand  $2 \rightarrow 3$  wird die warme Luft durch ein isochores Verschieben der Kolben durch den Regenerator geschoben. Dadurch verliert das Arbeitsmedium an Wärme, die der Regenerator speichert. Erst dadurch sinkt die Temperatur des Arbeitsmediums auf die des kalten Raumes, sodass eine isotherme Wärmezufuhr stattfinden kann! Würde dem Arbeitsmedium die Wärme nicht entzogen, müsste die anschließende Entspannung viel größer sein, um eine Temperaturänderung bis auf das Niveau des kalten Raumes zu erreichen. Analog verhält es sich bei der Erwärmung des Arbeitsmediums bis auf die Temperatur des wärmeren Raumes.

Wir müssen die Effizienz des Stirling Prozesses in Abhängigkeit seiner Parameter berechnen. Dafür nennen wir zunächst die Umgebungstemperatur  $T_u$  und die Temperatur des zu kühlenden Raumes  $T_k$ . Die Umgebungstemperatur ist gleich den Temperaturen 1 und 2 oben in den Gleichungen. Die Temperatur des kalten Raumes ist gleich den Temperaturen 3 und 4 oben.

$$T_1 = T_2 = T_u, \quad T_3 = T_4 = T_k \quad \text{mit } T_k < T_u \quad (2.1)$$

Da die Zustandsänderungen bei den inneren Wärmeübertragungen isochor ablaufen, findet der Prozess bei zwei spezifischen Volumenzuständen statt, die wir  $v_{\min}$  und  $v_{\max}$  nennen. Die dem System insgesamt zuzuführende Arbeit ist die Differenz aus der Kompressionsarbeit des Arbeitsmediums bei hoher Temperatur ( $1 \rightarrow 2$ ) und der Dekompressionsarbeit zur Wärmeabgabe ( $3 \rightarrow 4$ ). Ersetzen wir die Temperaturen aus den Gleichungen oben durch die Umgebungstemperatur und die des zu kühlenden Raumes, folgt für die zuzuführende technische Arbeit

$$w_t = R \cdot T_u \cdot \ln \left( \frac{v_{\max}}{v_{\min}} \right) - R \cdot T_k \cdot \ln \left( \frac{v_{\max}}{v_{\min}} \right) = R \cdot (T_u - T_k) \cdot \ln \left( \frac{v_{\max}}{v_{\min}} \right) \quad (2.2)$$

Um den Nutzen des Prozesses bewerten zu können, müssen wir die relevante Wärmeübertragung definieren. Der Nutzen des Prozesses liegt in der Wärme, die

dem kalten Raum entzogen wird (Zustandsänderung 3 → 4). Es ist nicht sinnvoll die Wärmeübertragung an den warmen Raum zu berücksichtigen. Der Nutzen der Kältemaschine liegt ja im Wärmetransport aus dem kalten Raum. Dass bei diesem Vorgang die Umgebung (z.B. die Wand hinter dem Kühlschranks) geheizt wird, ist für den Prozess nicht relevant. Die Nutzwärme des Stirling Prozesses ist also

$$q_{\text{nutz}} = R \cdot T_k \cdot \ln \left( \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}} \right) \quad (2.3)$$

Im  $T, s$ -Diagramm sehen wir, dass die abgeführte Wärme an den wärmeren Raum wesentlich größer ist als die dem kalten Raum entzogene Wärme. Je größer der Temperaturunterschied ist, desto mehr Kompressionsarbeit muss auf dem höheren Temperaturniveau verrichtet werden.

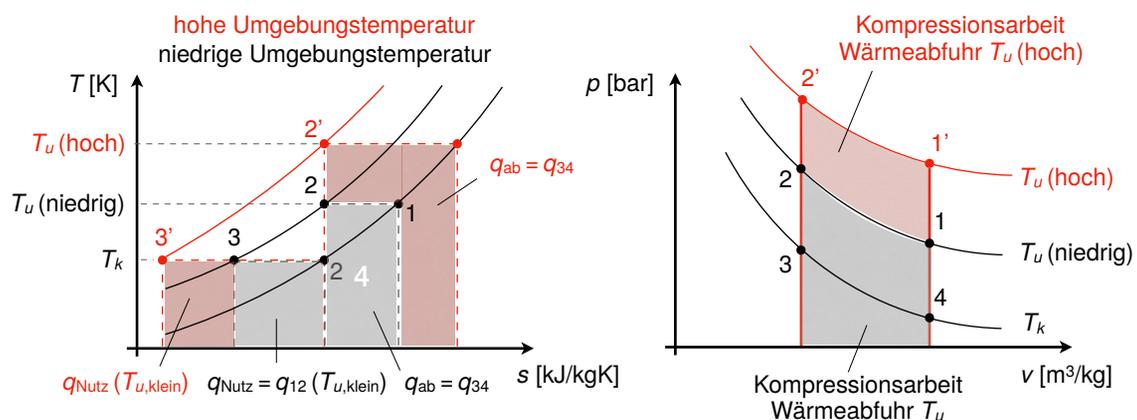


ABBILDUNG 2.4: EINFLUSS UMGEBUNGSTEMPERATUR AUF WÄRME UND ARBEIT

Wir können uns merken, dass für eine konstante Kühltemperatur bei steigender Umgebungstemperatur dem System mehr Arbeit zugeführt werden muss.

Die Effizienz einer Kältemaschine muss bewertbar sein. Wir verwenden hierfür den exergetischen Wirkungsgrad, den wir schon in *Thermodynamik 1* für rechtsläufige Kreislaufprozesse eingeführt haben.

### Exkurs: der exergetische Wirkungsgrad

Exergie ist der nutzbare Anteil von Wärme. Ein warmer Körper kann solange abgekühlt und dessen abgegebene Wärme genutzt werden, bis er Umgebungstemperatur erreicht. Diese abgeführte Wärme ist die Exergie des Körpers. Die dann noch gespeicherte Wärme ist technisch nicht nutzbar und wird als Anergie bezeichnet.

Wirkungsgrade bilden ein Verhältnis aus Nutzen pro Aufwand. Für den rechtsläufigen Kreislaufprozess kann ein thermischer Wirkungsgrad definiert werden.

- Rechtsläufige Kreislaufprozesse wandeln Wärme in Arbeit.
- Linksläufige Kreislaufprozesse transportieren Wärme unter Einsatz von Arbeit zwischen verschiedenen Temperaturniveaus. Dabei entziehen Kältemaschinen Wärme und Wärmemaschinen führen Wärme zu.

Kommen wir zurück zu den Kompressionswärmemaschinen. Die Zustandsänderungen der Kompressionswärmemaschine sind identisch zu denen der Kompressionskältemaschine, wie Abbildung 2.10 zeigt.

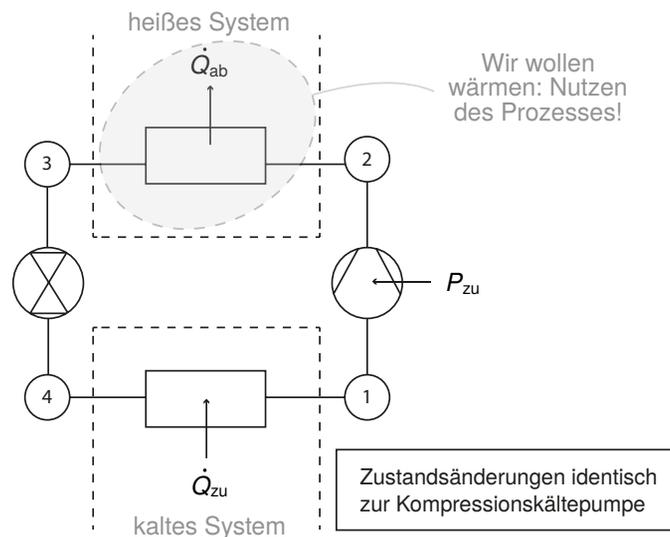


ABBILDUNG 2.10: ZUSTANDSÄNDERUNGEN KOMPRESSIOWÄRMEMASCHINE

Der Nutzen wird bei Kompressionswärmemaschinen jedoch anders definiert, da wir dem wärmeren System weitere Wärme hinzufügen wollen. Insofern ergibt sich für den exergetischen Wirkungsgrad und die Leistungszahl der Nutzen durch die abgeführte Wärme des Prozesses.

$$\eta_{WP,ex} = \frac{\left| \left( 1 - \frac{T_u}{T_{m,23}} \cdot q_{23} \right) \right|}{w_t} \quad \text{und} \quad \epsilon_{WP} = \frac{q_{23}}{w_t} \quad (2.13)$$

Im Grunde ist die Behandlung von Kompressionskälte- und wärmemaschinen also sehr ähnlich. Lediglich die Nutzwärme ist an einer anderen Stelle des Prozesses definiert. Wir schließen das Kapitel zu linksläufigen Kreislaufprozessen mit einem Beispiel zur Kompressionswärmemaschine.

### Beispiel 2: Kompressionswärmemaschine

In einer Kompressionswärmemaschine wird die Prozesswärme eines nahegelegenen Kraftwerks genutzt, um Wohnhäuser zu beheizen. Die Nutzung der Abwärme erfolgt durch Wasser, das mit  $6^\circ\text{C}$  in den Wärmeübertrager strömt. Die gewünschte Vorlauftemperatur der Heizung beträgt  $60^\circ\text{C}$ . Die minimale Differenz im Wärmeübertrager zwischen Wasser und Arbeitsmedium liegt technisch



Lösung  
zu Beispiel 2

Damit bleibt die Frage zu klären, von was denn der Sättigungswassergehalt abhängt. Der Nebel verschwindet in der Regel irgendwann wieder. Anscheinend hat Luft also die Fähigkeit, abhängig von ihrem Zustand unterschiedlich viel dampfförmiges Wasser zu speichern. Hinzu kommt natürlich, dass sich Wasser in der Umgebung frei bewegen (z.B. aufsteigen und wieder abregnen) kann. Ohne in die Meteorologie abzuschweifen, bleibt die Frage über die Bestimmung des Sättigungswassergehalts.

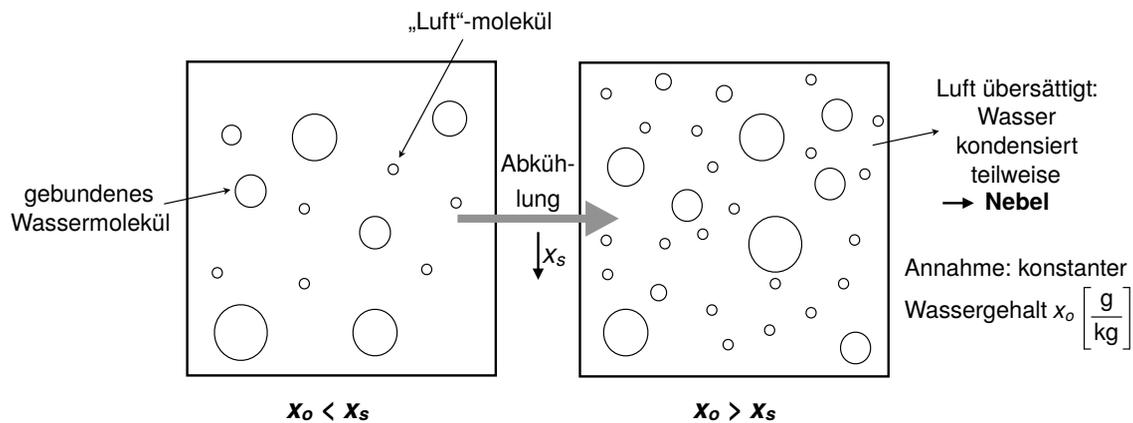


ABBILDUNG 3.3: SÄTTIGUNGSWASSERGEHALT

Der Zustand von Luft hängt von Druck und Temperatur ab. Dabei ist für technische Anwendungen die Temperatur der Luft relevanter, da sie in der Klimatechnik im Gegensatz zum Luftdruck geändert wird. Je höher die Temperatur, desto mehr Platz findet sich zwischen den Molekülen, um dort Dampf zu binden. Wärmere Luft kann also mehr Wasser speichern. Der Sättigungswassergehalt von Luft steigt also mit der Temperatur. Anders herum sinkt er mit steigendem Druck: der höhere Druck reduziert den Raum zwischen den Molekülen, um Dampf zu binden.

Der Sättigungswassergehalt lässt sich näherungsweise berechnen. Er ist abhängig von einer Größe, die wir noch nicht vorgestellt haben: dem Dampfdruck.

### 3.3 Feuchte Luft darstellen: Das Mollier-Diagramm

Das Mollier-Diagramm (nach *Richard Mollier*, einem Pionier der Thermodynamik feuchter Luft) oder auch  $h_{1+x}$ -Diagramm ist eine Darstellung der Enthalpie und Temperatur feuchter Luft in Abhängigkeit des Wassergehalts.

Das Mollier-Diagramm ist wie folgt aufgebaut:

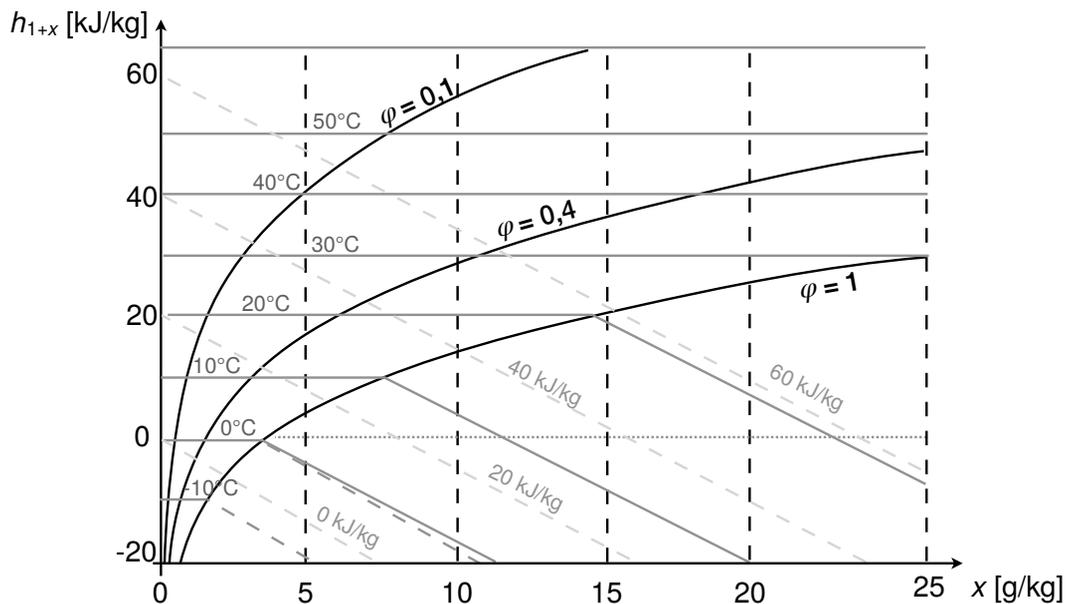


ABBILDUNG 3.6: MOLLIER-DIAGRAMM

Wie zu sehen, enthält das Diagramm jede Menge Informationen. Überblick:

- Auf der horizontalen Achse ist der Wassergehalt  $x$  der feuchten Luft in [g Wasser/kg trockener Luft] aufgetragen.
- Auf der vertikalen Achse findet sich die spezifische Enthalpie der feuchten Luft  $h_{1+x}$ .
- Isenthalpen im Mollier Diagramm sind **nicht** horizontal (obwohl das aufgrund der vertikalen Achse zu erwarten wäre), sondern verlaufen linear nach rechts unten.
- Alle Isothermen weisen bei  $x = 0$  g/kg (also dem Zustand perfekt trockener Luft) den gleichen Betrag wie Isenthalpen auf. Dies leuchtet ein, denn trockene Luft hat eine Wärmekapazität nahe bei 1 kJ/(kgK). 20°C warme trockene Luft hat also eine spezifische Enthalpie von 20 kJ/kg. Durch die Beladung der Luft mit Wasser verändert sich der Zusammenhang von Enthalpie und Wasser. Die Isothermen verlaufen bis zu einer relativen Feuchte von 1 leicht steigend (je wärmer, desto steiler) und fallen dann linear ab.

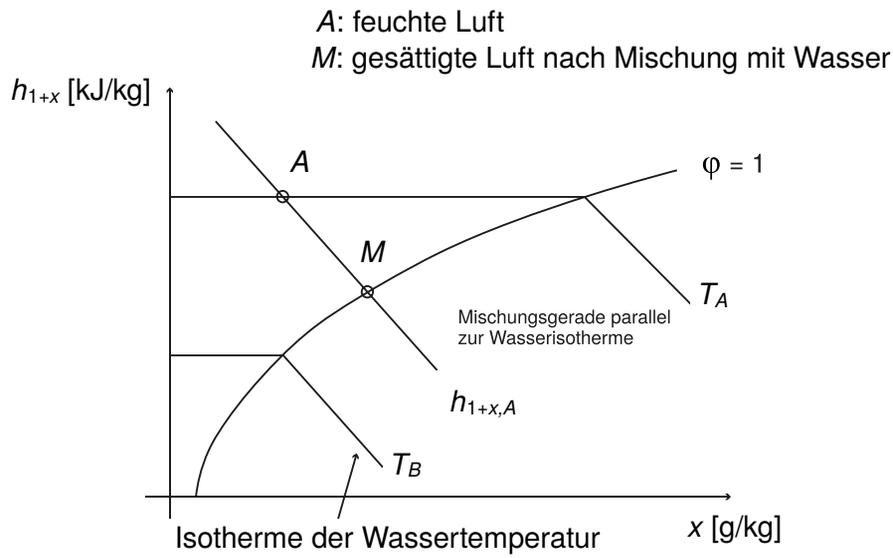


ABBILDUNG 3.9: MISCHUNG FEUCHTE LUFT MIT WASSER

Nach so vielen Mischungen wird es Zeit für ein Beispiel.

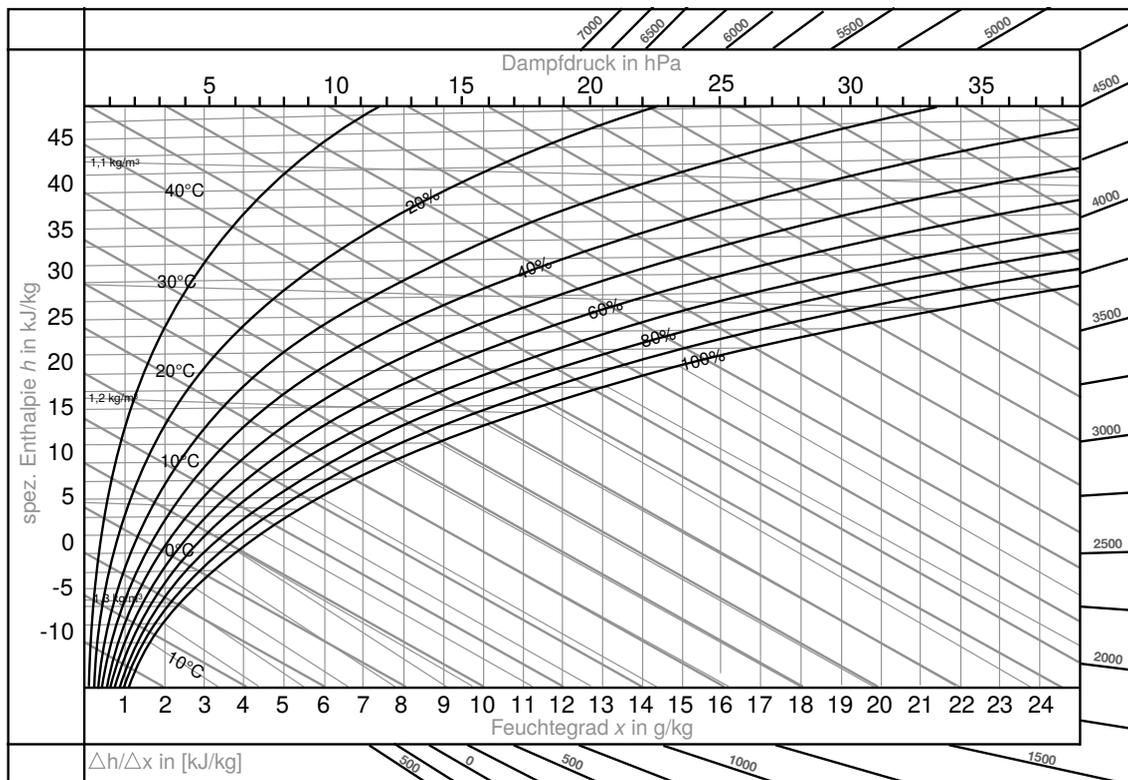


ABBILDUNG 3.10: MOLLIER-DIAGRAMM BEISPIEL

Leider sind wir damit noch nicht am Ziel. Die Differenz von Enthalpien bei der Umwandlung von Stoffen (und eben nicht nur bei deren Erwärmung) lassen sich **nicht** mit Hilfe der Wärmekapazitäten berechnen. Wir müssen unser Modell erweitern, wie Abbildung 4.2 zeigt.

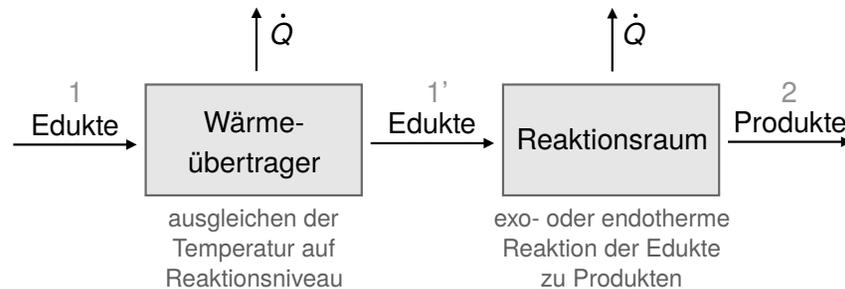


ABBILDUNG 4.2: ERWEITERUNG VERBRENNUNGSMODELL

Wir teilen die Reaktion gedanklich in zwei Teilschritte auf. Zunächst findet eine Erwärmung der Edukte auf die Reaktionstemperatur (oder Standardtemperatur) statt ( $1 \rightarrow 1'$ ). Dies ist unkritisch, weil es sich um die Erwärmung einzelner Stoffe handelt, die wir in gewohnter Weise mit dem ersten Hauptsatz berechnen dürfen.

$$Q_{11'} = \Delta H_{11'} = \sum \dot{n}_i h_i(T_{1'}) - \sum \dot{n}_i h_i(T_1) \quad (4.3)$$

Im zweiten Teilschritt ( $1' \rightarrow 2$ ) findet die Reaktion statt. Wichtig ist, dass diese Reaktion isotherm verläuft, weil wir die Edukte vorher erwärmen oder abkühlen. Die Enthalpie bei der isothermen Bildung von Stoffen wird als Bildungsenthalpie  $\Delta^B h(T, p)$  bezeichnet.

Die Reaktionsenthalpie ist wie jede Enthalpie temperaturabhängig. Die Druckabhängigkeit werden wir im Folgenden vernachlässigen, da hier betrachtete Verbrennungsreaktionen immer bei normalem Atmosphärendruck stattfinden. Für definierte Standardbedingungen ( $25^\circ\text{C}$  und 1 bar, gekennzeichnet durch das Formelzeichen  $\theta$ ) sprechen wir von der Standardbildungsenthalpie  $\Delta^B h_\theta$ .

$$\Delta^R h(25^\circ\text{C}, 1\text{bar}) = \Delta^B h_\theta \quad (4.4)$$

Gemäß der egoistischen Vorzeichenregel (vgl. *Thermodynamik 1*) ist eine abfließende Wärmemenge negativ. Dementsprechend zeigen negative Reaktionsenthalpien einen Wärmeabgang. Reaktionen, bei denen Wärme frei wird (wie bei Verbrennungen) werden als exotherm bezeichnet. Positive Reaktionsenthalpien zeichnen endotherme Reaktionen aus.

Für die Standardbildungsenthalpie liegen gemessene Werte für alle relevanten Reaktionspartner vor. Wir beschränken uns bei den Brennstoffen hier auf Methan und Ethan.