

Springer-Lehrbuch

Klaus Lucas

Thermodynamik

Die Grundgesetze
der Energie- und Stoffumwandlungen

7. korrigierte Auflage

 Springer

Prof. Dr. Klaus Lucas
Professor für Thermodynamik
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Schinkelstraße 8
52062 Aachen
Deutschland
lucas@ltt.rwth-aachen.de

ISBN 978-3-540-68645-3

e-ISBN 978-3-540-68648-4

DOI 10.1007/978-3-540-68648-4

Springer-Lehrbuch ISSN 0937-7433

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2008, 2007, 2006, 2004, 2001, 2000, 1995 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk- sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk be- rechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz: Digitale Druckvorlage des Autors
Herstellung: le-tex publishing services ohG
Einbandgestaltung: WMX Design GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

9 8 7 6 5 4 3 2 1

springer.de

Vorwort zur 7. Auflage

Energie- und Stoffumwandlungen sind die grundlegenden Prozesse, auf denen unsere Zivilisation beruht. Sie laufen in vielfältigen technischen Strukturen ab, deren Größenbereich sich von kleinen Anlagen im Labormaßstab bis hin zu großtechnischen Standorten erstreckt. Einen ersten Einstieg in die Analyse solcher Prozesse vermittelt die Thermodynamik. Sie beschreibt die Umwandlungen auf der Grundlage von allgemeinen Bilanzgleichungen sowie speziellen Modellansätzen für das Verhalten der beteiligten Stoffe, unabhängig von den vielfältigen technischen Aspekten der zugehörigen Maschinen und Apparate.

Der vorliegende, nunmehr in der siebten Auflage erscheinende Text betont die Rolle der Thermodynamik als systemanalytische Wissenschaft. Das erste Kapitel stellt die allgemeinen Erkenntnisse über Energie- und Stoffumwandlungen zusammen und erläutert die wesentlichen Abstraktionsschritte einer thermodynamischen Analyse. Im zweiten Kapitel werden die für die Anwendungen entscheidenden Eigenschaften fluider Materie zunächst phänomenologisch und darauf aufbauend durch Stoffmodelle beschrieben. In den anschließenden drei Kapiteln erfolgen die allgemeine Formulierung der Bilanzen für Materie, Energie und Entropie und ihre Anwendung auf exemplarische Prozesse. Es wird dabei deutlich, dass die Lösung eines praktischen Problems zunächst die darauf zugeschnittene Aufstellung der Bilanzgleichungen und danach ihre Auswertung mit Hilfe spezieller Stoffmodelle erfordert. Insbesondere die Diskussion der Entropiebilanz in Verbindung mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik führt auf zwei Grenzfälle der thermodynamischen Analyse, den reversiblen Prozess für Energieumwandlungen und den Gleichgewichtsprozess für Stoffumwandlungen. Beide Grenzfälle erlauben eine einfache und doch praktisch aussagefähige Analyse energie- und stoffumwandelnder Prozesse. Dies wird in jeweils eigenen Kapiteln an Hand ausgewählter Beispiele für Energieumwandlungen und für Stoffumwandlungen ausführlich dargestellt.

In der siebten Auflage habe ich einige kleinere Korrekturen und Ergänzungen vorgenommen. Für die Ausführung bin ich Frau I. Wallraven dankbar. Möge das Buch auch weiterhin Studenten und Ingenieuren in der Praxis helfen, die Nützlichkeit der thermodynamischen Analyse zu erkennen und in praktische Problemlösungen umzusetzen.

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Grundlagen	1
1.1 Energie- und Stoffumwandlungen	1
1.1.1 Energieumwandlungen	2
1.1.2 Stoffumwandlungen	6
1.1.3 Energie- und Stoffumwandlungen in technischen Pro- zessen	9
1.1.4 Allgemeine Schlussfolgerungen	11
1.2 Die thermodynamische Analyse	13
1.2.1 Das thermodynamische System	14
1.2.2 Das System als fluide Phase	25
1.2.3 Prozess und Zustandsänderung	29
1.3 Kontrollfragen	30
2. Fluide Phasen	33
2.1 Materiemenge und thermische Zustandsgrößen	34
2.1.1 Die Materiemenge	34
2.1.2 Das Volumen	38
2.1.3 Der Druck	38
2.1.4 Die Temperatur	42
2.2 Reinstoffe	50
2.2.1 Der Gaszustand	51
2.2.2 Verdampfung und Kondensation	53
2.2.3 Das Nassdampfgebiet	59
2.2.4 Kritischer Punkt und Tripelpunkt	60
2.2.5 Schmelzen und Erstarren	62
2.2.6 Das gesamte Zustandsgebiet	63
2.3 Gemische	65
2.3.1 Verdampfung und Kondensation	66
2.3.2 Verdunstung und Absorption	74
2.3.3 Entmischung in flüssigen Gemischen	76
2.3.4 Schmelzen und Erstarren in Gemischen	78
2.3.5 Chemische Eigenschaften	80
2.4 Stoffmodelle für Reinstoffe	84
2.4.1 Die Dampftafel	84

2.4.2	Gase bei niedrigen Drücken	85
2.4.3	Flüssigkeiten	87
2.5	Stoffmodelle für Gemische	88
2.5.1	Partielle Größen	88
2.5.2	Gasgemische	90
2.5.3	Gas/Dampf-Gemische	93
2.5.4	Flüssige Gemische	99
2.6	Kontrollfragen	104
2.7	Aufgaben	106
3.	Die Materiemengenbilanz	115
3.1	Materiemengenbilanz bei thermischen Energie- und Stoffumwandlungen	116
3.1.1	Umwandlungen reiner Stoffe	117
3.1.2	Umwandlungen von Gemischen	118
3.2	Materiemengenbilanz bei chemischen Energie- und Stoffumwandlungen	126
3.2.1	Vollständig ablaufende Reaktionen	127
3.2.2	Unvollständig ablaufende Reaktionen	133
3.2.3	Die Elementenbilanz	140
3.3	Kontrollfragen	143
3.4	Aufgaben	143
4.	Die Energiebilanz	147
4.1	Die Erscheinungsformen der Energie	148
4.1.1	Mechanische Energieformen	148
4.1.2	Innere Energie und Enthalpie	157
4.1.3	Die Energieform Wärme	162
4.2	Energiebilanzgleichungen	165
4.2.1	Geschlossene Systeme	165
4.2.2	Offene Systeme	168
4.2.3	Kreisprozesse	173
4.3	Energiebilanzen bei thermischen Zustandsänderungen	176
4.3.1	Prozesse mit reinen Stoffen	176
4.3.2	Prozesse mit Gemischen	189
4.4	Energiebilanzen bei chemischen Zustandsänderungen	218
4.4.1	Thermischer und chemischer Anteil	219
4.4.2	Die Standardbildungsenthalpie	223
4.4.3	Der Heizwert	230
4.5	Das Energieflussbild	242
4.6	Kontrollfragen	244
4.7	Aufgaben	246

5. Die Entropiebilanz	259
5.1 Das Naturgesetz der Unsymmetrie	259
5.1.1 Technische Konsequenzen	260
5.1.2 Dissipation	262
5.2 Die Zustandsgröße Entropie	278
5.2.1 Entropie und Dissipation	279
5.2.2 Entropie und Wärme	280
5.2.3 Entropieproduktion bei Energietransfer über Temperatur- und Druckdifferenzen	283
5.2.4 Atomistische Interpretation	286
5.3 Der 2. Hauptsatz	290
5.4 Die Berechnung der Entropie aus Stoffmodellen	293
5.4.1 Die Fundamentalgleichung	294
5.4.2 Die thermodynamische Temperatur	295
5.4.3 Reine Gase	298
5.4.4 Reine Flüssigkeiten	299
5.4.5 Reine Stoffe im gesamten Zustandsgebiet	299
5.4.6 Gasgemische	300
5.4.7 Gas/Dampf-Gemische	304
5.4.8 Flüssige Gemische	305
5.4.9 Chemische Zustandsänderungen	308
5.5 Energiequalität	311
5.5.1 Exergie und Anergie	313
5.5.2 Die Exergie eines Stoffstromes	313
5.5.3 Exergieverlust und Entropieproduktion	322
5.5.4 Exergetische Bewertung	323
5.6 Kontrollfragen	328
5.7 Aufgaben	330
6. Modellprozesse für Energieumwandlungen	335
6.1 Grundprozesse	336
6.1.1 Reversible Strömungsprozesse	336
6.1.2 Reversibel-isotherme Arbeitsprozesse	337
6.1.3 Reversibel-adiabate Prozesse	339
6.2 Die Umwandlung von Brennstoffenergie in Arbeit	347
6.2.1 Das Dampfkraftwerk	351
6.2.2 Die Gasturbine	366
6.2.3 Das Kombi-Kraftwerk	371
6.2.4 Das Strahltriebwerk	381
6.2.5 Verbrennungsmotoren	388
6.3 Wärme- und Kälteerzeugung	392
6.3.1 Die Wärmepumpe	392
6.3.2 Kraft-Wärme-Kopplung	400
6.4 Maschinenwirkungsgrade	410
6.4.1 Isentrope Wirkungsgrade	410

6.4.2	Polytrope Wirkungsgrade	418
6.5	Kontrollfragen	421
6.6	Aufgaben	422
7.	Modellprozesse für Stoffumwandlungen	431
7.1	Grundprozesse	431
7.1.1	Die Grundtypen der Ausgleichsprozesse	432
7.1.2	Das chemische Potenzial	440
7.1.3	Ausgleichsprozesse und Gleichgewicht in abgeschlosse- nen Systemen	443
7.1.4	Ausgleichsprozesse und Gleichgewicht in technischen Anlagen	446
7.2	Thermodynamische Gleichgewichte	452
7.2.1	Das Verdampfungs- und Kondensationsgleichgewicht ..	452
7.2.2	Das Verdunstungs- und Absorptionsgleichgewicht	462
7.2.3	Das Reaktionsgleichgewicht	469
7.3	Thermische Stoffumwandlungen	475
7.3.1	Wärmeübertragung	475
7.3.2	Die Verdunstung	489
7.3.3	Die Absorption	499
7.3.4	Die Rektifikation	510
7.4	Chemische Stoffumwandlungen	526
7.4.1	Der isotherme Reaktor	526
7.4.2	Der adiabate Reaktor	530
7.4.3	Reaktor mit Temperaturprofil	534
7.5	Apparatewirkungsgrade	539
7.5.1	Wirkungsgrad eines Wärmeübertragers	539
7.5.2	Wirkungsgrad einer thermischen Trennstufe	539
7.5.3	Wirkungsgrad einer chemischen Stoffumwandlung	540
7.6	Kontrollfragen	541
7.7	Aufgaben	542
Anhang A	Stoffdaten	547
Tabelle A1	547
Tabelle A2	566
Tabelle A3	568
Tabelle A4	572
Tabelle A5	572
Tabelle A6	573
Abbildung A1	574
Anhang B	Wichtige Formeln	575
B1	Stoffmodelle für Reinstoffe	575
B2	Stoffmodelle für Gemische	576
B3	Stoffmodelle für Phasen- und Reaktionsgleichgewichte	579

B4	Berechnung der Enthalpie und Entropie aus der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, v)$	580
B5	Materiemengenbilanzen	581
B6	Energiebilanzen	582
B7	Arbeit und Wärme bei quasistatischer Zustandsänderung	583
B8	Isentrope und polytrope Zustandsänderungen idealer Gase	583
B9	Verbrennung	584
B10	Beiträge zur irreversiblen Entropieproduktion	584
B11	Wirkungsgrade	585
B12	Exergieformeln	585
Anhang C Einheiten		586
Anhang D Antworten auf die Kontrollfragen		588
Anhang E Ergebnisse der Aufgaben		600
Sachverzeichnis		621

Formelzeichen

a) Lateinische Formelbuchstaben

A	Fläche; freie Energie
a	spezifische oder molare freie Energie
a_i	Aktivität der Komponente i
b	Beschleunigung; spezifische oder molare Anergie
\dot{B}_Q	Anergie eines Wärmestroms
c	Geschwindigkeit; spezifische oder molare Wärmekapazität
C_p, C_V	isobare bzw. isochore Wärmekapazität
c_p, c_v	spezifische oder molare isobare bzw. isochore Wärmekapazität
E	Energieinhalt, Gesamtenergie eines Systems, Exergie
E_Q	Exergie eines Wärmestromes
ΔE_V	Exergieverlust
e_h	spezifische oder molare Exergie der Enthalpie
Δe_V	spezifischer oder molarer Exergieverlust
F	Kraft
G	freie Enthalpie
g	spezifische oder molare freie Enthalpie; Erdbeschleunigung; gasförmig
H	Enthalpie
\dot{H}	Enthalpiestrom
H_i	Henry-Koeffizient der Komponente i
H_o	spezifischer oder molarer Brennwert
H_u	spezifischer oder molarer Heizwert
h	spezifische oder molare Enthalpie
$\Delta h^{f,0}(g)$	spezifische oder molare Standardbildungsenthalpie im Gaszustand
$\Delta h^{f,0}(l)$	spezifische oder molare Standardbildungsenthalpie im flüssigen Zustand
$\Delta h^{f,0}(aq)$	spezifische oder molare Standardbildungsenthalpie im Zustand der ideal verdünnten wässrigen Lösung
Δh_v	spezifische oder molare Verdampfungsenthalpie
Δh_m	spezifische oder molare Schmelzenthalpie
K	Gleichgewichtskonstante

k	Boltzmann-Konstante
k	Wärmedurchgangskoeffizient; Kondensatmenge im Rauchgas
l	bezogene Luftmenge; flüssig
M	Molmasse
M_d	Drehmoment
m	Masse
\dot{m}	Massenstrom
m_i	Molalität der Komponente i
N	Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
n	Stoffmenge; Polytropenexponent
\dot{n}	Stoffmengenstrom
n_d	Drehzahl
o_{\min}	spezifischer oder molarer Mindestsauerstoffbedarf
P	Leistung
p	Druck
Q	Wärme
\dot{Q}	Wärmestrom
q	spezifische oder molare Wärme
\dot{q}	Wärmestromdichte
R	allgemeine Gaskonstante
r	spezifische oder molare Verdampfungsenthalpie
S	Entropie
\dot{S}	Entropiestrom
$\Delta\dot{S}^{\text{irr}}$	Entropieproduktionsstrom
S_i	innere Entropieerzeugung
\dot{S}_i	Strom der inneren Entropieerzeugung
s	spezifische oder molare Entropie
Δs^{irr}	spezifische oder molare Entropieerzeugung
T	thermodynamische Temperatur
T_m	thermodynamische Mitteltemperatur
t	Celsius-Temperatur
U	Innere Energie
u	spezifische oder molare innere Energie
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
v	spezifisches oder molares Volumen; bezogene Abgasstoffmenge
W	Arbeit
w	spezifische oder molare Arbeit
w_t	spezifische oder molare technische Arbeit
w_i	Massenanteil der Komponente
x	Dampfgehalt; Wasserbeladung feuchter Luft
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i
z	Höhenkoordinate; Zustandsgröße

b) Griechische Formelbuchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient; relative Flüchtigkeit
β	Wärmeverhältnis; Stromausbeute
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
ε	Leistungszahl einer Wärmepumpe
ε_0	Leistungszahl einer Kältemaschine
ζ	exergetischer Wirkungsgrad
η	(energetischer) Wirkungsgrad
η_C	Carnot - Faktor
η_{th}	thermischer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine
η_S	isentropen Wirkungsgrad
Θ^{ig}	Temperatur des idealen Gasthermometers
κ	Isentropenexponent
λ	Luftverhältnis; Wärmeleitfähigkeit
μ_i	chemisches Potenzial der Komponente i
ν	Polytrophenverhältnis
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ρ	Dichte
ξ	Reaktionslaufzahl
τ	Zeit
φ	relative Feuchte
ω	Winkelgeschwindigkeit; Gesamtwirkungsgrad

c) Indizes

0	Bezugszustand
1, 2, 3 . . .	Zustände 1,2,3...
12	Doppelindex: Prozessgröße eines Prozesses, der vom Zustand 1 in den Zustand 2 führt
A,B,. . .	Systeme A,B,...
a	Austrittsquerschnitt
ad	adiabat
B	Brennstoff
e	Eintrittsquerschnitt
f	Phasenwert
i	Komponente i in einem Gemisch; im Systeminneren
K	Kessel, Kolben
k	kritisch
L	Luft
0_i	reine Komponente i
P	polytrop
S	isentrop
s	Sättigung

T	Taupunkt, Turbine
t	technisch
tr	Tripelpunkt
u	Umgebung
V	Verdichter; Verbrennungsgas; Volumenänderung

d) Suffices

0	Standardwert
irr	irreversibel
rev	reversibel
'	siedender Zustand
"	gesättigter Zustand
V	Verbrennungsgas
if	ideale Flüssigkeit
ig	ideales Gas
ivl	ideal verdünnte Lösung
l,L	flüssig
s	fest
g,G	gasförmig