

# Thermodynamik

Prof. Dr.-Ing. Peter Hakenesch

**peter.hakenesch@hm.edu**

**[www.lrz-muenchen.de/~hakenesch](http://www.lrz-muenchen.de/~hakenesch)**

---

- 1 Einleitung
- 2 Grundbegriffe
- 3 Systembeschreibung
- 4 Zustandsgleichungen
- 5 Kinetische Gastheorie
- 6 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik
- 7 Kalorische Zustandsgleichungen**
- 8 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik
- 9 Zustandsänderungen
- 10 Reversible Kreisprozesse
- 11 Kreisprozesse thermischer Maschinen
- 12 Kälteanlagen

## 7 Kalorische Zustandsgleichungen

### Innere Energie $U$ und Enthalpie $H$

- ⇒ Beschreibung des inneren energetischen Zustands eines Systems
- ⇒ Bezeichnung als **Kalorische Zustandsgrößen**
- ⇒ Nicht zu verwechseln mit den **thermischen Zustandsgrößen**  $p, V, T$

### 7.1 Kalorische Zustandsgleichungen der inneren Energie

Beschreibung des Gleichgewichtszustands bei einfachen Systemen durch zwei Zustandsgrößen:

Analog zur thermischen Zustandsgleichung

$$p = p(T, v)$$

Kalorische Zustandsgleichung zur Beschreibung der inneren Energie

$$u = u(T, v)$$

Vollständiges Differential der spezifischen inneren Energie

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

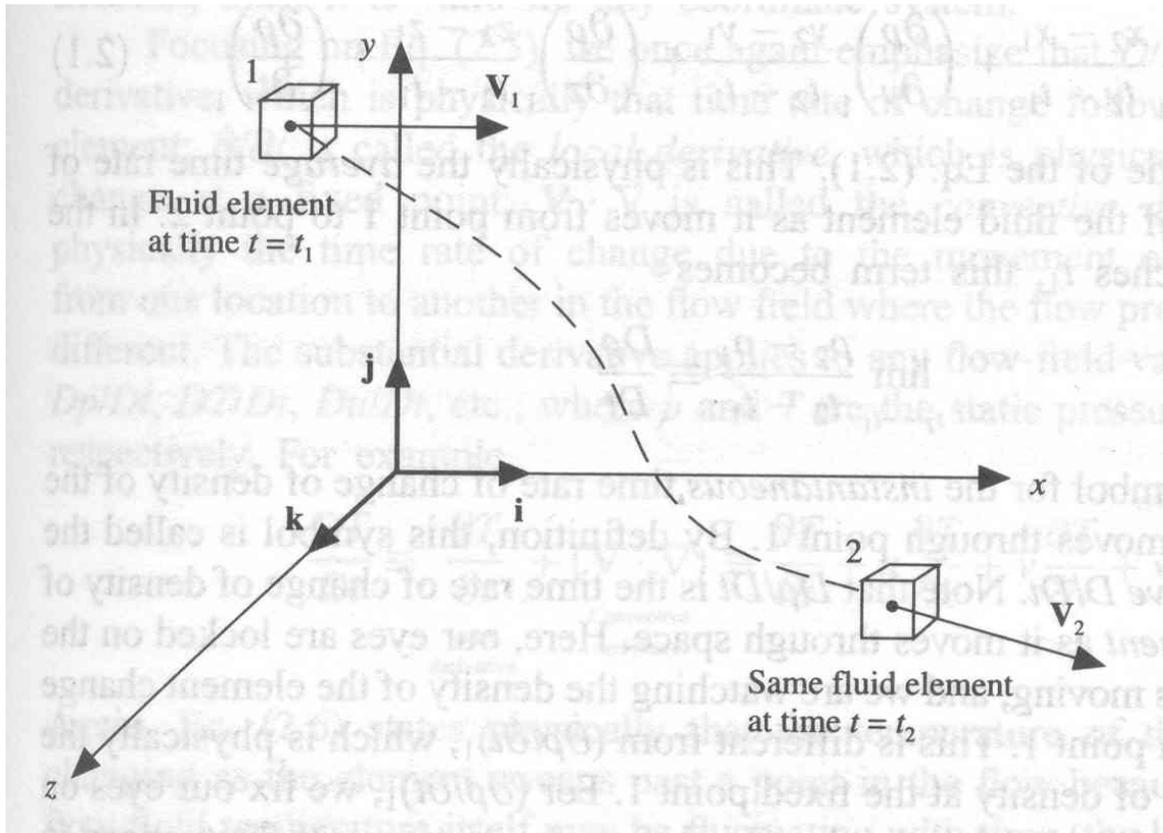
Der erste partielle Differentialquotient wird auch als *spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen*  $c_v$  bezeichnet

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v(T, v)$$

⇒ Bei gleicher Temperaturänderung kann ein Körper um so mehr Wärme aufnehmen, desto größer seine Wärmekapazität ist

**Exkurs: Bedeutung des vollständigen Differentials am Beispiel der Dichte  $\rho$** 

Infinitesimales Fluidelement bewegt sich im kartesischen Raum

Instationäres Geschwindigkeitsvektorfeld  $V$ 

$$\vec{V} = u \cdot \vec{i} + v \cdot \vec{j} + w \cdot \vec{k}$$

mit

$$u = u(x, y, z, t),$$

$$v = v(x, y, z, t),$$

$$w = w(x, y, z, t)$$

Dichte im Ausgangspunkt (1)

$$\rho = \rho(x, y, z, t) \text{ bei } t = 1: \rho_1 = \rho(x_1, y_1, z_1, t_1)$$

Dichte im Endpunkt (2)

$$\rho = \rho(x, y, z, t) \text{ bei } t = 2: \rho_2 = \rho(x_2, y_2, z_2, t_2)$$

Dichte im Punkt (2) aus Taylorentwicklung um Punkt (1)

$$\rho_2 = \rho_1 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_1 \cdot (x_2 - x_1) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial y}\right)_1 \cdot (y_2 - y_1) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_1 \cdot (z_2 - z_1) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_1 \cdot (t_2 - t_1) + \dots \dots \text{Terme höherer Ordnung}$$

Division durch  $t_2 - t_1$  ergibt die mittlere zeitliche Änderung der Dichte des Kontrollvolumens auf dem Weg von (1) nach (2)

$$\frac{\rho_2 - \rho_1}{t_2 - t_1} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_1 \cdot \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial y}\right)_1 \cdot \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_1 \cdot \frac{z_2 - z_1}{t_2 - t_1} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_1$$

Grenzübergang  $t_2 \rightarrow t_1$  ergibt **vollständiges** Differential  $\frac{d\rho}{dt}$

$$\lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{\rho_2 - \rho_1}{t_2 - t_1} = \frac{d\rho}{dt}$$

d.h. Änderung der Dichte des Fluidelements auf dem Weg von Punkt (1) nach Punkt (2)

Die **partielle** Ableitung  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  beschreibt die zeitliche Änderung der Dichte an einem fixen Ort

Vollständiges Differential der Dichte  $\rho = \rho(x, y, z, t)$  aus der Summe der partiellen Ableitungen

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial \rho}{\partial y} \cdot dy + \frac{\partial \rho}{\partial z} \cdot dz + \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dt$$

Division durch  $dt$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial z} \cdot \frac{dz}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

mit den Geschwindigkeiten in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung

$$u = \frac{dx}{dt}, \quad v = \frac{dy}{dt}, \quad w = \frac{dz}{dt}$$

folgt 
$$\frac{d\rho}{dt} = u \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial \rho}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

d.h. in einem ruhenden System mit  $u = v = w = 0$  gilt

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

## 7.2 Kalorische Zustandsgleichungen der Enthalpie

Spezifische Enthalpie  $h$  wird allgemein als Funktion von  $T$  und  $p$  angegeben

$$h = \frac{H}{m}$$

$$h = h(T, p)$$

Diese Form gilt nur für Einphasensysteme, da nur hier Druck und Temperatur voneinander unabhängig sind

**Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$** 

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

Der erste partielle Differentialquotient der spez. Enthalpie wird auch als *spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$*  bezeichnet

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p(T, p)$$

Zustandsgrößen sind unabhängig von dem Verlauf der Zustandsänderungen

- ⇒ Integrale sind wegunabhängig
- ⇒ Integrationsweg muß nicht mit dem Verlauf der Zustandsänderung übereinstimmen
- ⇒ Lediglich Anfangs- und Endpunkte müssen übereinstimmen

### 7.3 Innere Energie und Enthalpie fester und flüssiger Phasen

Aufgrund des inkompressiblen (d.h.  $\rho = \text{const.}$ ) Verhaltens von Festkörpern und Flüssigkeiten gilt

$$v = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad dv = 0$$

⇒ Innere Energie  $U$  und spezifische isochore Wärmekapazität  $c_v$  sind eine Funktion der Temperatur

$$c_v = \left( \frac{du}{dT} \right) = c_v(T)$$

Die Änderung der inneren Energie infolge einer Temperaturänderung von  $T_1$  auf  $T_2$  ergibt sich aus dem Differential der inneren Energie  $du$

$$du = \left( \frac{du}{dT} \right) \cdot dT = c_v(T) \cdot dT$$

$$\int_1^2 du = u(T_2) - u(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \cdot dT$$

**Enthalpiedifferenz** zwischen zwei Zuständen 1 ( $p_1, T_1$ ) und 2 ( $p_2, T_2$ )

$$\int_1^2 dh = h(T_2, p_2) - h(T_1, p_1) = \int_1^2 \left[ \left( \frac{\partial h(T, p)}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\partial h(T, p)}{\partial p} \right)_T \cdot dp \right]$$

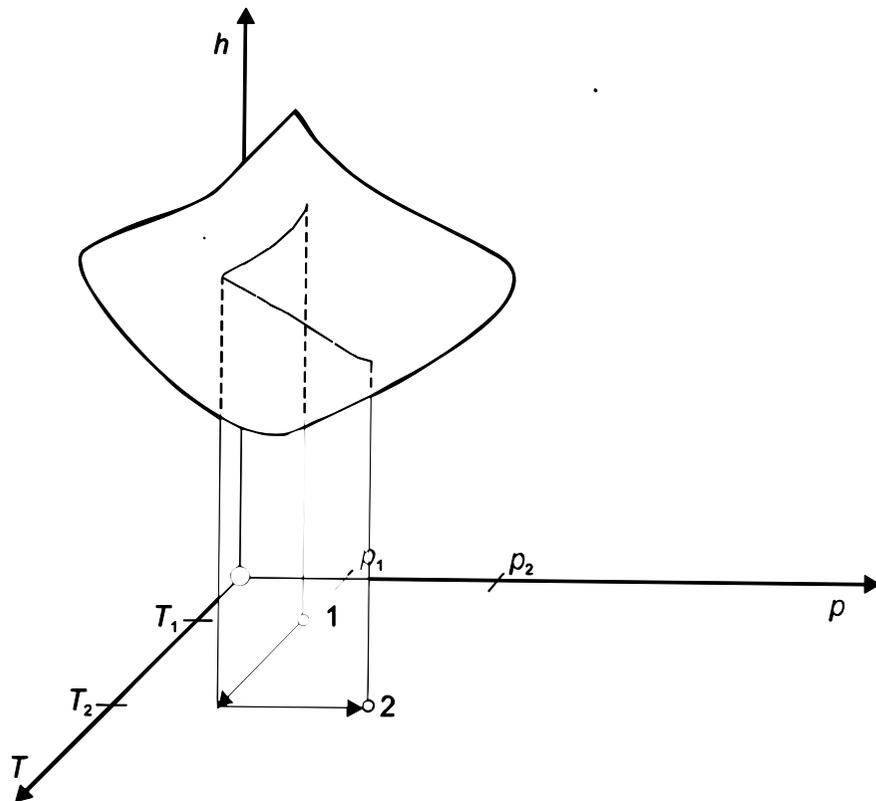
Integrationsweg der Zustandsgrößen ist wegunabhängig

1. Isobare Zustandsänderung,  $p_1 = \text{const}$ , d.h.  $dp = 0$

$$\int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial h(T, p_1)}{\partial T} \right)_p \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, p_1) \cdot dT$$

2. Isotherme Zustandsänderung,  $T_2 = \text{const}$ , d.h.  $dT = 0$

$$\int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial h(T_2, p)}{\partial p} \right)_T \cdot dp = h(T_2, p_2) - h(T_2, p_1)$$



**Integrationsweg zur Bestimmung der Enthalpiedifferenz  $h(p_1, T_1)$  und  $h(p_2, T_2)$**

**Enthalpiedifferenz** zwischen zwei Zuständen 1 ( $p_1, T_1$ ) und 2 ( $p_2, T_2$ )

Mit der Definition der Enthalpie  $h = u + p \cdot v$  folgt für die isotherme Zustandsänderung

$$\int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial h(T_2, p)}{\partial p} \right)_T \cdot dp = [u(T_2) + p_2 \cdot v] - [u(T_2) - p_1 \cdot v] = v \cdot (p_2 - p_1)$$

Aufsummieren der Teilergebnisse der isobaren Zustandsänderung (Schritt 1)

$$\int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial h(T, p_1)}{\partial T} \right)_p \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, p_1) \cdot dT$$

und der isothermen Zustandsänderung (Schritt 2)

$$\int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial h(T_2, p)}{\partial p} \right)_T \cdot dp = v \cdot (p_2 - p_1)$$

ergibt die Enthalpiedifferenz zwischen den Zuständen 1 und 2

$$h(T_2, p_2) - h(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, p_1) \cdot dT + v \cdot (p_2 - p_1)$$

**Enthalpiedifferenz für Festkörper und ideale Flüssigkeiten**

Isobare Zustandsänderung, d.h.  $p_1 = p_2 = p$  ergibt für die Enthalpiedifferenz

$$h(T_2, p) - h(T_1, p) = \int_T^{T_2} c_p(T, p) \cdot dT = u(T_2) - u(T_1) = \int_T^{T_2} c_v(T) \cdot dT$$

$$\Rightarrow \int_T^{T_2} c_p(T, p) \cdot dT = \int_T^{T_2} c_v(T) \cdot dT$$

d.h. die spezifische isobare und isochore Wärmekapazitäten stimmen überein

$$c_p(T) = c_v(T) = c(T)$$

Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit bei kleinen Temperaturdifferenzen

$\Rightarrow$  Differenz der spezifischen inneren Energie berechnet sich aus

$$u(T_2) - u(T_1) = c \cdot (T_2 - T_1)$$

Die spezifische Enthalpiedifferenz für Festkörper und ideale Flüssigkeiten ergibt sich zu

$$\boxed{h(T_2, p_2) - h(T_1, p_1) = c \cdot (T_2 - T_1) + (p_2 - p_1) \cdot v_1}$$

## 7.4 Innere Energie und Enthalpie idealer Gase

### Ideale Gase

Spezifische Wärmekapazität  $c_v$  ist eine reine Temperaturfunktion

$$c_v = c_v(T)$$

### Spezifische innere Energie idealer Gase

$$u = u(T) = \int_{T_0}^T c_v(T) \cdot dT + u_0$$

$u_0$  = spezifischen innere Energie bei der Temperatur  $T_0$

Vereinfachung für Gase deren Wärmekapazität über einen gewissen Temperaturbereich als konstant angenommen werden kann

$$u = c_v \cdot (T - T_0) + u_0$$

**Spezifische Enthalpie** idealer Gase

ebenfalls eine reine Temperaturfunktion, zusammen mit der thermischen Zustandsgleichung

$$p \cdot v = R \cdot T$$

ergibt sich für die spezifische Enthalpie  $h$

$$h(T) = u(T) + p \cdot v = u(T) + R \cdot T$$

Differenzierung der spezifischen Enthalpie nach der Temperatur  $T$  ergibt

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

mit  $c_v = \frac{du}{dT} = c_v(T)$  und  $c_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T)$

folgt  $\boxed{c_p(T) - c_v(T) = R}$

⇒ Spezifische Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$  sind temperaturabhängig, ihre Differenz ist jedoch konstant und entspricht der spezifischen Gaskonstante  $R$

**Ü 7.1: Adiabate Kompression von Luft**

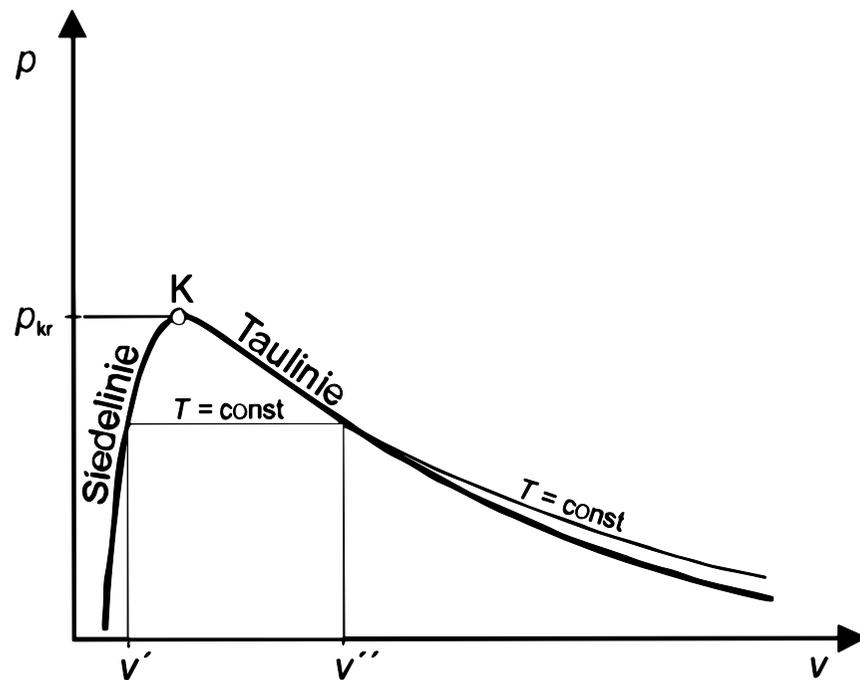
Luft wird in einem adiabaten Zylinder von  $p_1 = 1.2 \text{ bar}$ ,  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  solange verdichtet bis eine Endtemperatur von  $T_2 = 100^\circ\text{C}$  erreicht wird

Gesucht sind die zur Verdichtung erforderliche Arbeit  $w_{I2}$  und der Enddruck  $p_2$ , der höchstens erreicht werden kann.

## 7.5 Innere Energie und Enthalpie von Dämpfen

Dampf im Naßdampfgebiet = Zweiphasensystem

Koppelung von Druck und Temperatur über Dampfdruckkurve



### Dampf tabel

Auflistung der Werte auf der Siedelinie (') und Taulinie (") für

- spezifische Volumina  $v'$  und  $v''$
- spezifische Enthalpie  $h'$  und  $h''$
- die spezifische Entropie  $s'$  und  $s''$

in Tabellenform für die Sättigungstemperatur  $T_s$  bzw. den Sättigungsdruck  $p_s$

**Spezifische Enthalpie  $h$** 

Bei bekanntem Dampfgehalt  $x$  berechnet sich die spezifische Enthalpie  $h$  zu

$$h = h' + x \cdot (h'' - h')$$

**Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_D$** 

Differenz der spezifischen Enthalpien  $h'' - h'$  der flüssigen und gasförmigen Phase

$$\Delta h_D = h'' - h'$$

**Spezifische Volumen  $v$  des Zweiphasensystems**

analog zur spezifischen Enthalpie bei bekanntem Dampfgehalt  $x$

$$v = v' + x \cdot (v'' - v')$$

**Spezifische innere Energie  $u$** 

Berechnet sich zusammen mit dem Sättigungsdruck  $p_s$  und dem spezifischen Volumen  $v$

$$u = h - p_s \cdot v$$

## Ü 7.2 Ammoniak im Zweiphasengebiet

**geg.:**

Masse  $m_{NH_3} = 28.85$  [kg]

Dampfgehalt  $x = 0.28$

Temperatur  $T = -25$  [°C]

**ges.:**

Sättigungsdruck  $p_s$ , Sättigungstemperatur  $T_s$

Enthalpie  $H$  und innere Energie  $U$

		spezifisches Volumen		spezifische Enthalpie		spezifische Entropie	
$\vartheta$	$p$	$v'$	$v''$	$h'$	$h''$	$s'$	$s''$
[°C]	[bar]	[dm <sup>3</sup> /kg]	[m <sup>3</sup> /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg K)]	[kJ/(kg K)]
-30	1.195	1.475	0.9626	64.56	1423	0.4767	6.062
-25	1.515	1.489	0.7705	86.9	1430	0.5674	5.979
-20	1.901	1.504	0.6228	109.3	1437	0.6567	5.9
-15	2.362	1.518	0.5079	131.9	1443	0.7445	5.824
-10	2.908	1.534	0.4177	154.5	1449	0.831	5.752
-5	3.548	1.549	0.3462	177.2	1455	0.9161	5.683
0	4.294	1.566	0.289	200.00	1461	1.0000	5.616
5	5.158	1.583	0.2428	222.9	1466	1.083	5.552
10	6.15	1.601	0.2053	245.9	1471	1.164	5.489
15	7.284	1.619	0.1746	269.00	1475	1.244	5.429
20	8.573	1.639	0.1494	291.4	1479	1.321	5.372
25	10.03	1.659	0.1284	314.9	1482	1.399	5.315

Sättigungsdampf­tafel für Ammoniak (Auszug)

## 7.6 Spezifische Wärmekapazitäten

### 7.6.1 Wahre spezifische Wärmekapazitäten

#### Annahme

Gase sind einatomige Moleküle

⇒ **kinetischen Gastheorie** liefert folgende Ergebnisse

#### Spezifische innere Energie $u$

$$u = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$$

Differenzieren nach  $T$  ⇒ **spezifische isochore Wärmekapazität  $c_v$**

$$c_v = \frac{du}{dT} = \frac{3}{2} \cdot R$$

Definition der **spezifische Gaskonstante  $R$**

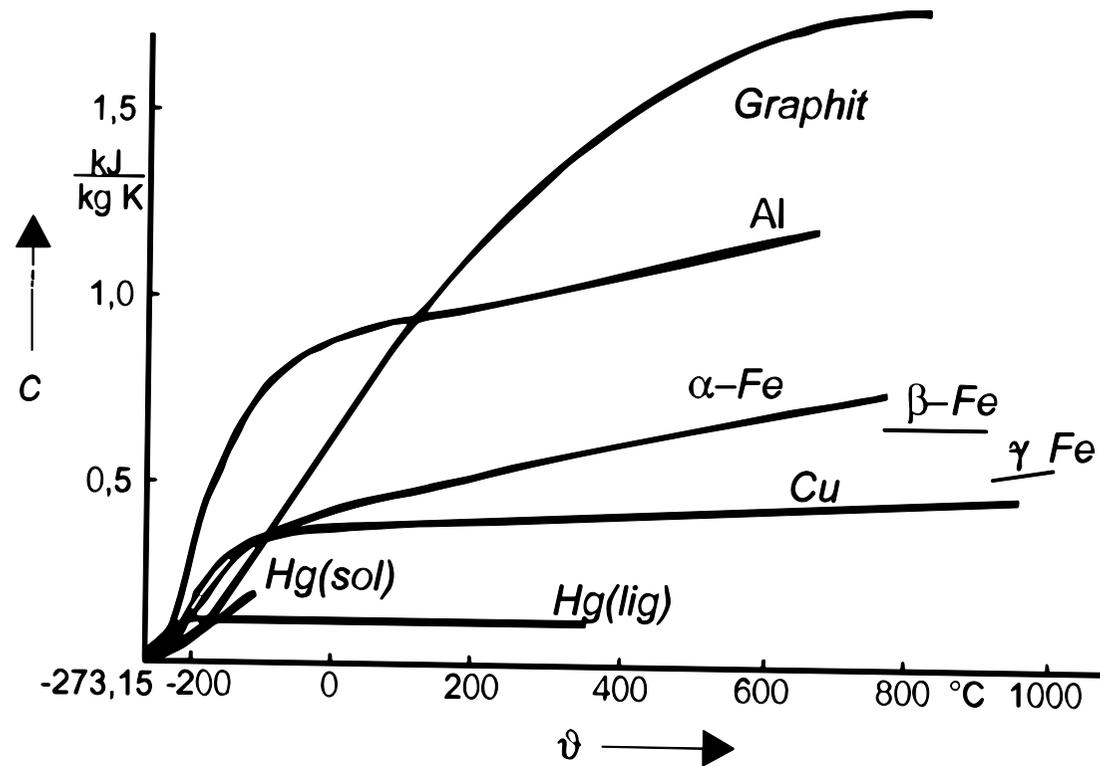
$$c_p - c_v = R$$

ergibt die **spezifische isobare Wärmekapazität  $c_p$**

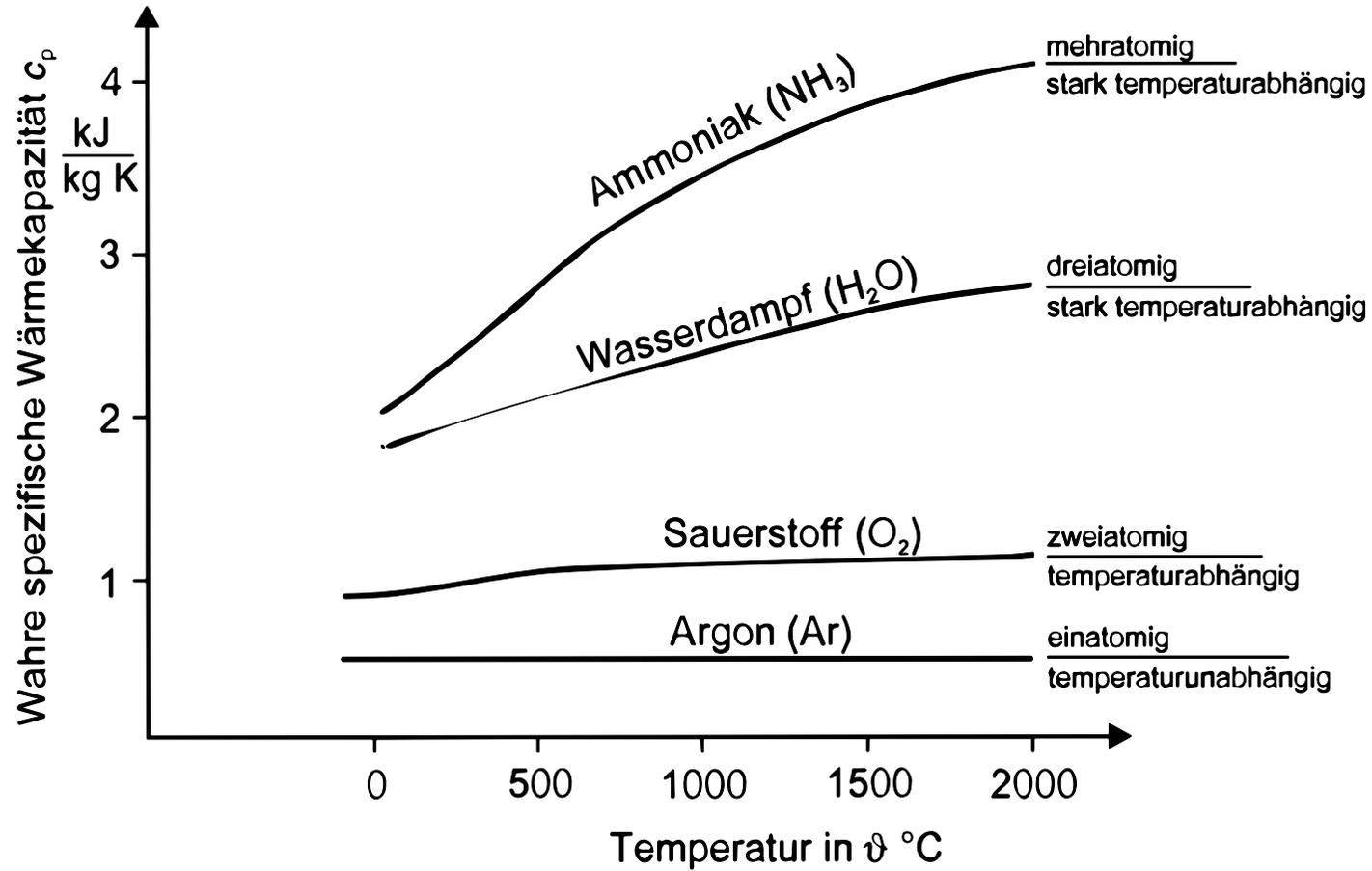
$$c_p = \frac{5}{2} \cdot R$$

⇒ Spezifischen Wärmekapazitäten einatomiger Gase, wie z.B. Edelgase (Helium, Argon) sind temperaturunabhängig

Bei Wärmekapazitäten von mehratomigen Gasen, Festkörpern und Flüssigkeiten liegt in der Regel eine Abhängigkeit von Druck und Temperatur vor



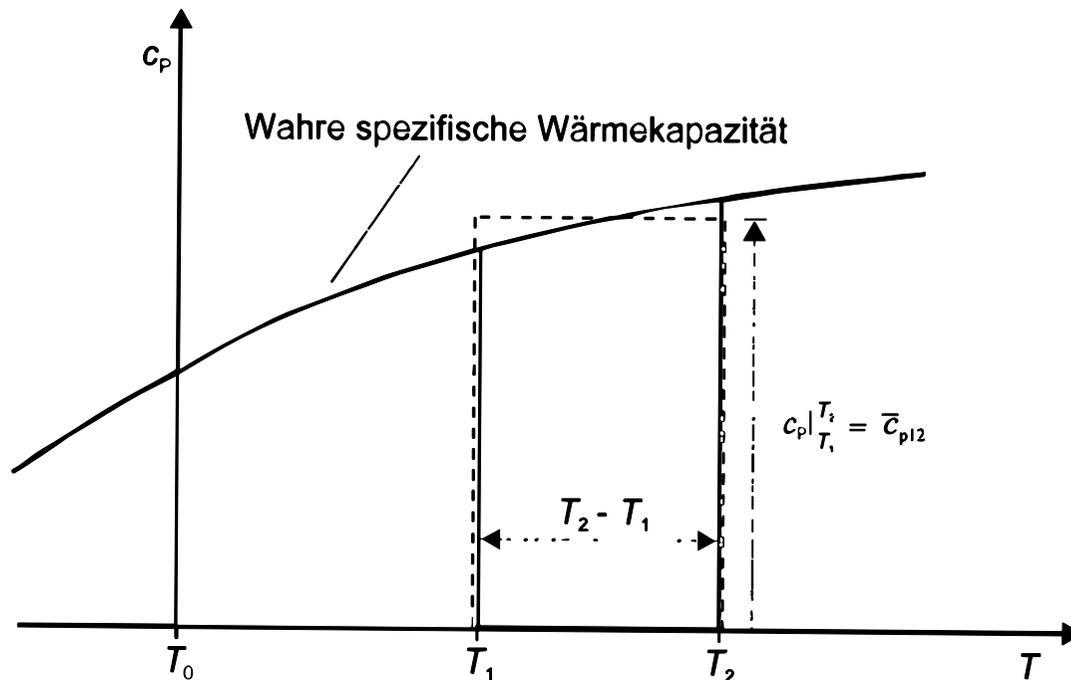
Spezifische Wärmekapazität von Kohlenstoff und Metallen



Spezifische isobare Wärmekapazität von Gasen

### 7.6.2 Mittlere spezifische Wärmekapazitäten

Berechnung der mittleren spezifischen isobaren und isochoren Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$  erfolgt über die Berechnung der Mittelwerte über das entsprechende Temperaturintervall



Berechnung der mittleren spezifischen Wärmekapazität

$$\overline{c_v} \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \cdot dT$$

bzw.

$$\overline{c_p} \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \cdot dT$$

## Näherungsverfahren

Lineare Interpolation der Wärmekapazitäten zwischen den beiden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$

Wasser läßt sich z.B. bis zu einer Sättigungstemperatur von  $T_s = 170^\circ\text{C}$  mit einer konstanten spezifischen Wärmekapazität von  $c = 4186 \text{ [J/kg}\cdot\text{K]}$  berechnen

⇒ Fehler liegt dabei unter einem Prozent