

1.3 Thermodynamische Systeme

Das *thermodynamische System* ist ein abgegrenzter Kontrollbereich, umschlossen von seinen *Systemgrenzen*. Innerhalb der Systemgrenze befindet sich das System, außerhalb befindet sich die *Umgebung*.

Man unterscheidet:

- *Abgeschlossene Systeme*

Systeme, die mit der Umgebung weder Masse m , noch Wärme Q oder Arbeit W austauschen. Solche Systeme gibt es in der Realität nicht. Näherungsweise stellt z. B. eine Thermoskanne ein abgeschlossenes System dar.

- *Geschlossene Systeme*

Systeme, die Energien, z. B. Wärme und Arbeit, über die Systemgrenzen in das System ein- und austreten lassen.

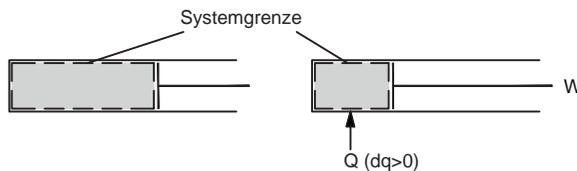


Abb. 1.2: Gas im Zylinder eines geschlossenen Systems mit verschiebbaren Systemgrenzen. Trotz Volumenänderung ist die Masse $m = \text{const.}$ (nicht adiabatisches $dq > 0$).

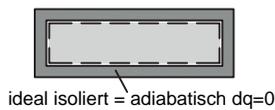


Abb. 1.3: Adiabatische starre Systemgrenze ($dq = 0$), es kommt keine Wärme heraus und keine hinein

- *Offene Systeme*

Systeme, die von Energien (Wärme und Arbeit) und von Stoffströmen durchflossen werden. Diese sind in der technischen Thermodynamik die wichtigsten Systeme.

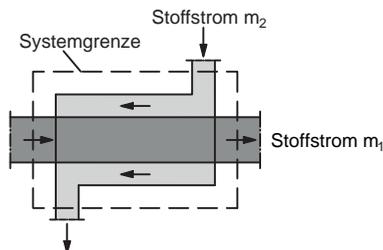


Abb. 1.4: Wärmeübertrager als offenes System

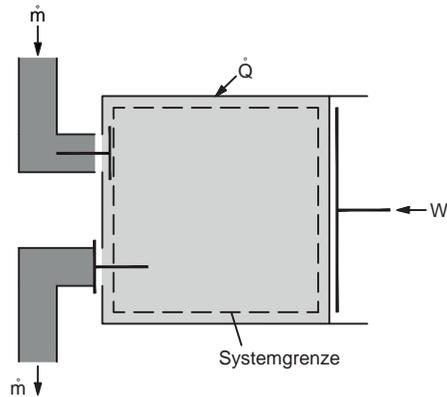


Abb. 1.5: Volumenänderungsarbeit (Kolbenverdichter)

Sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften im System überall gleich, so handelt es sich um ein *homogenes System* (z. B. Wasser bei 20 °C und Umgebungsdruck in einem verschlossenen Zylinder oder Luft in einem Hörsaal).

Weist ein System mehrere Phasen auf, so bezeichnet man es als *heterogenes System* (z. B. Nassgebiet von Wasser und Dampf).

Für Gase und Flüssigkeiten ist der gemeinsame Begriff *Fluid* üblich.

1.4 Prozesse

Thermodynamische Vorgänge (Prozesse) verändern den Zustand des thermodynamischen Systems und damit seine Zustandsgrößen.

Befindet sich ein System zum Zeitpunkt τ_1 in Zustand 1 (thermodynamisches Gleichgewicht), zu einem späteren Zeitpunkt τ_2 im Zustand 2 (thermodynamisches Gleichgewicht), der aber vom Zustand 1 verschieden ist, dann hat eine *Zustandsänderung* stattgefunden.

Der Zustandsänderung liegt ein *Prozess* zugrunde, er ist ein umfassender Begriff der Zustandsänderung.

Eine bestimmte Zustandsänderung kann durch unterschiedliche Prozesse realisiert werden.

Kann ein System, in dem ein Prozess von Zustand 1 zum Zustand 2 abgelaufen ist, wieder in seinen Ausgangszustand 1 überführt werden, ohne dass eine Änderung in der Umgebung zurückbleibt, so nennt man den Prozess *reversibel* oder umkehrbar. Ist aber der Ausgangszustand 1 des Systems nur mit einer Änderung in der Umgebung wiederherstellbar, so heißt der Prozess *irreversibel* oder nicht umkehrbar.

Im Allgemeinen wird das System während eines Prozesses keine Abfolge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen, so entsteht z. B. beim Erhitzen von Wasser in einem Behälter eine Temperaturverteilung. Nach Beendigung des Heizvorganges läuft ein *Ausgleichsprozess* ab, bis sich eine einheitliche Temperatur im Wasser und damit das Gleichgewicht eingestellt hat. Die

Zustandsänderung vollzieht sich bei diesem Ausgleichsvorgang *nicht statisch*. Bei hinreichend langsamer Prozessführung wird das System hingegen eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen. Die Zustandsänderung ist dann *quasistatisch*.

Erreicht ein System nach Durchlaufen einer Folge von Zustandsänderungen wieder den Ausgangszustand, so spricht man von einem *Kreisprozess*.

Alle *realen Prozesse* verlaufen nicht statisch und irreversibel!

Reversible Prozesse sind idealisierte Grenzfälle der *realen Prozesse* und sie dienen als Vergleichsprozesse zu den wirklichen Prozessen, um deren Güte zu beurteilen.

Stationäre Prozesse sind dadurch gekennzeichnet, dass die Zustandsgrößen unabhängig von der Zeit sind.

In *offenen Systemen* spricht man von *stationären Fließprozessen*. In ihnen bleiben die Zustandsgrößen beim Zu- und Abfluss, die zu- und abströmenden Stoffmengen, die im System befindliche Stoffmenge und die Energieübertragung über die Systemgrenze zeitlich konstant. Diese Vorgänge finden überwiegend in der Gebäudetechnik statt.

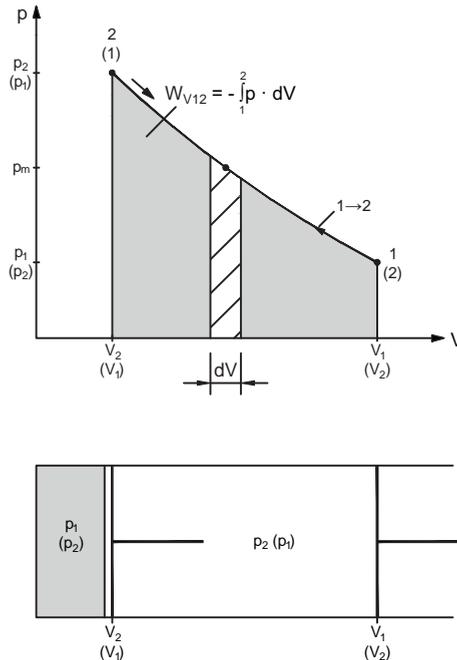


Abb. 2.2: Zugeführte Volumenänderungsarbeit (Kompression) Punkt 1 → 2; abgeführte Volumenänderungsarbeit (Expansion) Punkt 2 → 1 im p,V-Diagramm; reversible Zustandsänderung

Beispiel 2.1

Gegeben: Ein Kolben entsprechend Abbildung 2.2 mit $V_1 = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ enthält Luft (als ideales Gas angenommen) mit dem Druck $p_1 = 2 \text{ bar}$. Durch Verschieben (reibungsfrei) des Kolbens expandiert das Volumen $V_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ bei $T = \text{const.}$

Gesucht: p_2 und die Volumenänderungsarbeit $W_{V_{12}}$

Lösung: Gleichung (1.2) $p \cdot v = R \cdot T$ oder $p \cdot V = m \cdot R \cdot T$

$$\text{mit } T = \text{const.}: p_2 \cdot V_2 = p_1 \cdot V_1$$

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{V_2} = 2 \cdot 10^5 \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3}} \text{ Pa} = 0,333 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{0,333 \text{ bar}}$$

$$W_{V_{12}} = - \int_1^2 p \cdot dV = \int_1^2 \frac{p_1 \cdot V_1}{V} \cdot dV = -p_1 \cdot V_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = -p_1 \cdot V_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$= -2 \cdot 10^5 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \left(\frac{1,5}{0,25} \right) = \mathbf{-89,6 \text{ J}}$$

Neben den inneren Irreversibilitäten, der Reibung des Kolbens, treten *Dissipationseffekte* auf, d. h., es tritt die *Dissipationsenergie* J oder Dissipationsarbeit $W_{V_{12},dis}$ auf. Diese $W_{12,dis}$ wird dem System zugeführt, sodass

$$W_{12} = W_{V_{12}} - W_{12,dis} = -\int_1^2 p \cdot dV + W_{12,dis}$$

gilt.

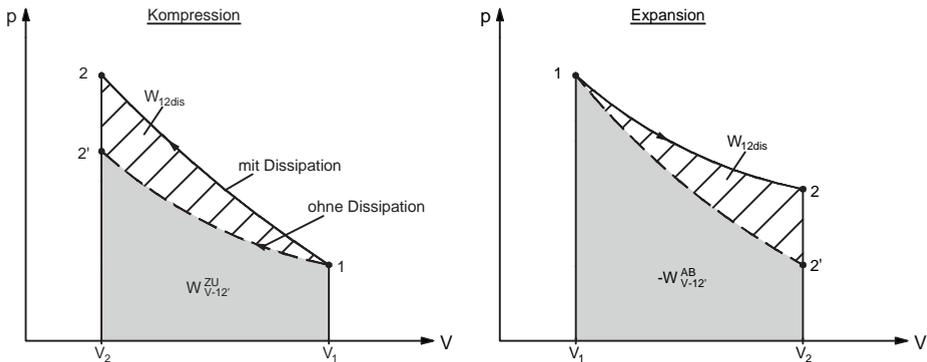


Abb. 2.3: Zustandsänderung und Volumenänderungsarbeit mit und ohne Dissipationsenergie bei adiabatem, geschlossenem System, irreversible Zustandsänderung (Erweiterung der Abbildung 2.2)

2.1.2 Energieart Wärme

Wärme ist die Energie, die bei einem System mit nichtadiabatischer Grenze allein aufgrund eines Temperaturunterschiedes zu seiner Umgebung über die Systemgrenze tritt.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 dargelegt:

Wärme ist die Differenz aus der Änderung der inneren Energie und der verrichteten Arbeit, wenn das System geschlossen ist ($\Delta Q = \Delta U - \Delta W$).

Für den *Wärmestrom* \dot{Q} , der vom System 2 mit T_2 zum System 1 mit T_1 ($T_2 > T_1$) strömt, gilt:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (T_2 - T_1) \text{ in Watt } W = J/s$$

k = Wärmedurchgangskoeffizient in $W/(m^2 \cdot K)$

Die *spezifische (spez.) Wärmekapazität* ist diejenige Wärme, die je kg eines Stoffes zugeführt werden muss, um dessen Temperatur um 1 K zu erhöhen.

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \text{ in } J/(kg \cdot K)$$

Feste und flüssige Körper, die ihr Volumen praktisch nicht ändern ($dV=0$), werden *inkompressibel* genannt. Ihre innere Energie hängt lediglich von der Temperatur ab und mit $dQ = dU + p \cdot dV$ erhält man die spez. Wärmekapazität

3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie

Laut dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik sind nur Vorgänge möglich, bei denen die Summe der Energie konstant bleibt. Der 1. Hauptsatz erfasst damit prinzipiell alle Prozesse, die das Energieerhaltungsgesetz erfüllen. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik schränkt die v. g. Prozesse hinsichtlich ihrer Realisierbarkeit ein.

Wie bereits in Abschnitt 1.4 erwähnt: Die Erfahrung zeigt, dass alle realen (natürlichen) Prozesse nur in einer bestimmten Richtung ablaufen und der reversible Prozess ein theoretischer Grenzfall ist.

Ein Beispiel für einen irreversiblen realen Prozess ist der Wärmeübergang zwischen zwei Systemen unterschiedlicher Temperatur, die durch eine diatherme Wand voneinander getrennt sind. Das Gesamtsystem sei abgeschlossen. Der Wärmestrom \dot{Q} fließt von selbst ausschließlich von dem System mit der höheren Temperatur in das System mit der niedrigeren Temperatur, aber nie umgekehrt. Dieses *Unmöglichkeitprinzip* ist eine wichtige Erfahrungsgrundlage des zweiten Hauptsatzes: *Wärme kann nie von selbst von einem Körper niedriger auf einen Körper höherer Temperatur übergehen.*

Analog sind alle *Ausgleichsprozesse*, die mit einem Druckausgleich oder Konzentrationsausgleich verbunden sind, irreversibel.

Betrachten wir den Vorgang *Arbeit* (Abschnitt 2.1.1, Abbildung 2.3), treten bei einem realen Prozess innere Irreversibilitäten, d. h. Dissipationseffekte, auf. Durch die Reibung des Kolbens entsteht die sogenannte *Dissipationsenergie* W_{diss} oder *Reibungsarbeit*.

Alle Prozesse, bei denen Reibung auftritt, sind irreversibel (alle natürlichen Prozesse sind irreversibel). Bei ihnen nimmt, verursacht durch die *Energiedissipation* (Reibung, plastische Verformung, elektrischer Widerstand etc.) der Anteil der in Arbeit umwandelbaren Energie ab. Die quantitative Formulierung dieser Zusammenhänge erfordert die Einführung einer weiteren energetischen Zustandsgröße, man nennt diese *Entropie*.

Allgemein gilt: Mit dem Wärmestrom \dot{Q} geht der *Entropiestrom* \dot{S}_q

$$\dot{S}_q = \frac{\dot{Q}}{T} \text{ in kJ}/(\text{s} \cdot \text{K}) \quad (3.1)$$

über die Systemgrenze. T ist die thermodynamische Temperatur in Kelvin.

Immer dann, wenn Energie dissipiert wird, wird gleichzeitig Entropie erzeugt, d. h., die erzeugte Entropie ist das Maß der Dissipation. Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird infolge der Energiedissipation eine positive Entropieproduktion im Inneren des Systems hervorgerufen.

Typische irreversible Vorgänge:

- a) Dissipationsprozesse
 - Strömungsprozesse mit Reibung
 - Verformung von Festkörpern

3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie

- elektrische Vorgänge
 - Reibungsarbeit
 - Verbrennung
- b) Ausgleichsprozesse
- Wärmeübertragung mit Temperatenausgleich
 - Mischung von Stoffen
 - Druckausgleich
 - Drosselung in Richtung Druckgefälle

Das Entscheidende an den irreversiblen Prozessen ist, dass bei ihnen Energie *entwertet* wird. Anschaulich ist das Beispiel 2.9: Um einen Raum zu beheizen, muss die Luft transportiert werden mit einem irreversibel arbeitenden Ventilator mit anschließendem Druckverlust (durch Reibung) im Kanalnetz, der in Dissipationsenergie (Wärme) umgewandelt wird. Die dem Raum zugeführte Wärme wird durch Transmission vernichtet. Diese Energie ist technisch nicht mehr nutzbar, sie ist verloren.

Die nachstehenden Beispiele dienen dazu, den Entropiebegriff verständlicher darzustellen.

Beispiel 3.1

1 kg Wasser wird bei konstantem Druck ($dp = 0$) einmal von 20 °C ($T_1 = 293\text{ K}$) auf 90 °C ($T_2 = 363\text{ K}$) erwärmt ($c_f = 4,2\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$) und einmal von 10 °C ($T_{1'} = 283\text{ K}$) auf 80 °C ($T_{2'} = 353\text{ K}$).

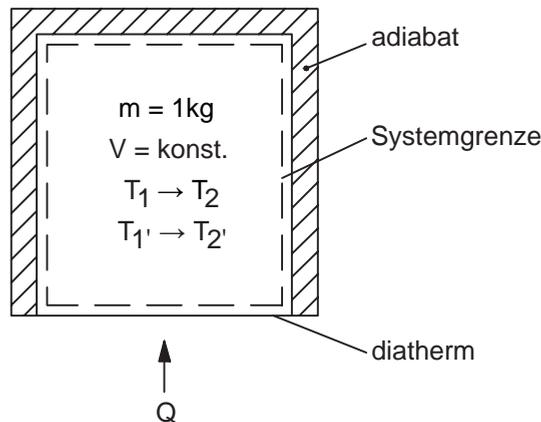


Abb. 3.1: Wärmezuführung über die Systemgrenze

Gesucht ist die zuzuführende Wärmemenge – bei adiabatischem Gesamtsystem – und deren Wertigkeit. Nach dem 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme: