

Thermodynamik 1 Kapitel 3

Kapitel 3: 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- 3.1 Wesen der Dissipation
- 3.2 Einführung der Entropie
- 3.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
(für geschlossene Systeme und für stationäre Fließprozesse)
 - 3.3.1 Anwendung der 2. Hauptsatzes:
 - a) Vermischung zweier Substanzmengen
 - b) Entropie idealer Gase
 - c) Reversible und irreversible Wärmeübertragung
- 3.4 Energie, Exergie und Anergie
 - 3.4.1 Dissipation als Exergieverlust
 - 3.4.2 Exergiebilanzen, Exergetische Analyse von Prozessen
- 3.5 Wirkungsgrade
 - 3.5.1 Exergetischer Wirkungsgrad
 - 3.5.2 Thermischer Wirkungsgrad
 - 3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

3.1 Wesen der Dissipation

- **Reversible Arbeitsprozesse** sind idealisierte (Vergleichs-) Prozesse, bei denen keine Dissipation auftritt

$$w_{12} = (w_{12})_{\text{rev.}}$$

- Bei realen Arbeitsprozessen tritt stets **Dissipation** auf, die bei der Berechnung von w_{12} berücksichtigt werden muss

$$w_{12} = (w_{12})_{\text{rev.}} + (w_{12})_{\text{diss.}}$$

- Wird einem System Arbeit zugeführt ($w_{12} > 0$), führt die Dissipation dazu, dass mehr Arbeit aufgewendet werden muss als im reversiblen Fall

$$(w_{12})_{\text{diss.}} > 0$$

- Wird aus der Expansion eines Systems Arbeit gewonnen ($w_{12} < 0$), führt die Dissipation dazu, dass weniger Arbeit gewonnen werden kann als im reversiblen Fall

$$(w_{12})_{\text{diss.}} > 0$$

- Dissipierte Arbeit ist stets positiv und findet sich im Zustand des Systems wieder

3.1 Wesen der Dissipation

- Für ein geschlossenes System lautet der 1. Hauptsatz (unter Vernachlässigung von kinetischer und potentieller Energieänderung)

$$Q_{12} + W_{12} = Q_{12} + (W_{12})_{\text{rev.}} + (W_{12})_{\text{diss.}} = U_2 - U_1$$

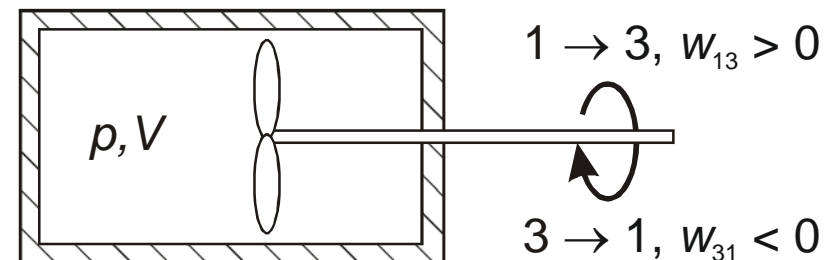
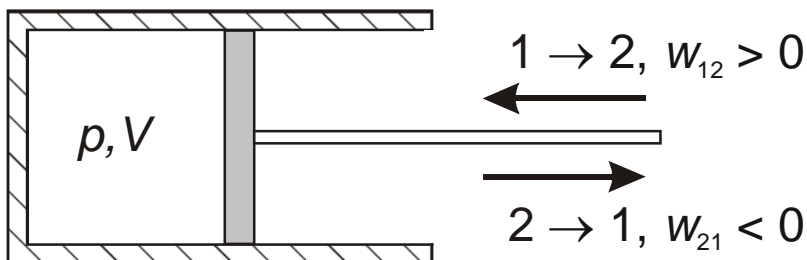
- Daraus folgt

$$Q_{12} + (W_{12})_{\text{diss.}} = U_2 - U_1 - \left(- \int_1^2 p dV \right)$$

oder in verallgemeinerter Schreibweise

$$Q_{12} + (W_{12})_{\text{diss.}} = U_2 - U_1 - \int_1^2 \underbrace{y_i}_{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{koeffizient,} \\ \text{intensiv}}} \underbrace{dX_i}_{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{koordinate,} \\ \text{extensiv}}$$

- Zwei (adiabate) Beispielsprozesse



3.1 Wesen der Dissipation

ZÄ	$U_{\text{nach}} - U_{\text{vor}}$	$-\int p dV$	W_{diss}	Bemerkung
1 → 2	> 0	> 0	= 0	reversibel
2 → 1	< 0	< 0	= 0	reversibel
1 → 3	> 0	= 0	> 0	irreversibel
3 → 1	< 0	= 0	< 0	unmöglich

- **Prozesse, bei denen die dissipierte Arbeit negativ wird, sind unmöglich**
- In Kombination mit dem 1. Hauptsatz genügt die Definition der dissipierten Arbeit, um den energetischen Einfluss von Irreversibilitäten zu beschreiben
- Aber: Wie lässt sich die Prozessgröße Dissipation mit den Zustandsgrößen des Systems verknüpfen?



3.2 Einführung der Entropie

- Die Einführung der Entropie gelingt über die Wärme, nicht über die Dissipation
- Für die reversible Arbeit wurde als allgemeiner Ausdruck eingeführt

$$(W_{12})_{\text{rev.}} = \int_1^2 \underbrace{y_i}_{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{koeffizient,} \\ \text{intensiv}}} \underbrace{dX_i}_{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{koordinate,} \\ \text{extensiv}}$$

- Auch die Wärme ist eine energetische Prozessgröße

Behauptung: $(Q_{12})_{\text{rev.}} = \int_1^2 \underbrace{y_Q}_{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{koeffizient,} \\ \text{intensiv}}} \underbrace{dX_Q}_{\substack{\text{Arbeits-} \\ \text{koordinate,} \\ \text{extensiv}}$

- Um die Behauptung zu erhärten, müssen Arbeitskoeffizient und Arbeitskoordinate identifiziert werden
- Erfahrungen und Folgerungen:
 - ⇒ Die Übertragung von Wärme hat etwas mit der Temperatur zu tun
 - ⇒ Jedes Temperaturmaß ϑ ist eine intensive Zustandsgröße, kann also nur der Arbeitskoeffizient y_Q sein
 - ⇒ X_Q muss eine extensive Zustandsgröße sein (die noch nicht bekannt ist)

3.2 Einführung der Entropie

- Identifikation des Temperaturmaßes ϑ

$$(Q_{12})_{\text{rev.}} = U_2 - U_1 - \left(- \int_1^2 p dV \right) \quad \Rightarrow \quad \underbrace{d(Q_{12})_{\text{rev.}}}_{\text{kein vollständiges Differential}} = dU + p dV$$

$$d(Q_{12})_{\text{rev.}} = y_Q dX_Q = \vartheta dX_Q = dU + p dV \quad \Rightarrow \quad dX_Q = \frac{dU + p dV}{\vartheta}$$

- $X_Q(T, V)$ ist eine extensive Zustandsgröße, hat also ein vollständiges Differential

$$\Rightarrow \text{Es gilt der Satz von Schwarz} \quad \frac{\partial^2 X_Q}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 X_Q}{\partial V \partial T}$$

- Der hergeleitete Zusammenhang gilt allgemein, also auch für ideale Gase, deren Zustandsgleichungen bekannt sind

$$dU = m c_v^o(T) dT \quad \text{und} \quad pV = mRT$$

3.2 Einführung der Entropie

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 X_Q}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial X_Q}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{m c_v^o(T)}{g} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 X_Q}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial X_Q}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{m R T / V}{g} \right) = \frac{\partial^2 X_Q}{\partial T \partial V} = 0$$

- Es muss also gelten: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{g} \right) = 0 \Rightarrow g = c \cdot T$ mit $c = \text{const.}$
- Mit $c = 1$ kann g als thermodynamische Temperatur T identifiziert werden, die Nullpunkte von g und T müssen identisch sein
- Bei der extensiven Arbeitskoordinate X_Q handelt es sich um eine Zustandsgröße, die offensichtlich noch nicht eingeführt wurde
- Es wird in diesem Zusammenhang vereinbart: $X_Q = S = \mathbf{Entropie}$
- Die Entropie ist die extensive Zustandsgröße des Systems, die bei der Wärmeübertragung als Arbeitskoordinate betätigt werden muss (analog zu V bei der Volumenänderungsarbeit)
 - \Rightarrow Die Wärmezufuhr bzw. -abfuhr ist mit einer Entropieänderung verbunden

3.2 Einführung der Entropie

Für einfache Systeme (ohne kinetische und potentielle Energieänderungen, keine anderen Feldkräfte und konstante Masse) gilt

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

bzw.

$$ds = \frac{du + pdv}{T}$$

- Für **reversibel adiabate** Prozesse gilt

$$dW_{\text{diss.}} = 0 \Rightarrow dU = -pdV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T} = 0$$

- Für **irreversible adiabate** Prozesse gilt

$$dW_{\text{diss.}} > 0 \Rightarrow dU = -pdV + dW_{\text{diss.}}$$

$$\Rightarrow dS_{\text{diss.}} = \frac{dW_{\text{diss.}}}{T} > 0$$

- Für adiabate Prozesse kann die Entropie eindeutig als die Zustandsgröße identifiziert werden, die mit der Dissipation verknüpft ist

⇒ Die Unumkehrbarkeit realer Prozesse kann für adiabate Systeme in Form von Entropieproduktion formuliert werden

3.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik

2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße, die Entropie S , deren Differential bei konstanter Masse durch folgende Beziehung gegeben ist

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad \text{bzw. allgemein} \quad dS = \frac{dU + \sum y_i dX_i}{T}$$

wobei T die stets positive thermodynamische Temperatur ist

- Die Entropie von adiabaten Systemen konstanter Masse kann nicht abnehmen

$$dS_{\text{ad.}} \geq 0$$

- Bei reversibel adiabaten Prozessen bleibt S gleich, bei irreversibel adiabaten Prozessen nimmt S zu

3.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Bei nicht reversiblen bzw. nicht adiabaten Prozessen hängt die Entropie von Dissipation und Wärmeübertragung ab

- Für die Dissipation gilt (s.o.)

$$dS_{\text{diss.}} = \frac{dW_{\text{diss.}}}{T} > 0$$

- Analog gilt für die Wärmeübertragung (aus der die Existenz der Entropie S hergeleitet ist)

$$dQ = T dS_Q \quad \Leftrightarrow \quad dS_Q = \frac{dQ}{T}$$

- Wärme kann zu- oder abgeführt werden

$$dS_Q = \frac{dQ}{T} \text{ kann also positiv oder negativ sein}$$

- Für die Änderung der Entropie gilt dann zusammengefasst

$$dS = dS_Q + dS_{\text{diss.}} = \frac{dQ}{T} + \frac{dW_{\text{diss.}}}{T} \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 0$$

3.3 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Befindet sich ein abgeschlossenes System nicht im Gleichgewicht, so verlaufen genau die Prozesse von selber, bei denen $dS \geq 0$ ist (2. Hauptsatz)
- ⇒ Im Gleichgewicht nimmt die Entropie ein Maximum an

- Übertragung des 2. Hauptsatzes auf stationäre Fließprozesse

$$H = U + pV \quad \Rightarrow \quad dH = \underbrace{dU + pdV + Vdp}_{T dS}$$

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} \quad \text{bzw.} \quad ds = \frac{dh - vdp}{T}$$

- Technische Arbeit in adiabaten Prozessen

$$W_{t,12} = \int_1^2 Vdp + W_{t,diss.} = H_2 - H_1 \quad \Rightarrow \quad dW_{t,diss.} = \underbrace{dH - Vdp}_{T dS}$$

$$dS = \frac{dW_{t,diss.}}{T} \quad \text{bzw.} \quad ds = \frac{dw_{t,diss.}}{T}$$

- ⇒ Der 2. Hauptsatz gilt für stationäre Fließprozesse völlig analog

3.3.1 a) Vermischung zweier Substanzmengen

- Für die adiabate Vermischung zweier Substanzmengen A und B im geschlossenen System gelten folgende Zusammenhänge

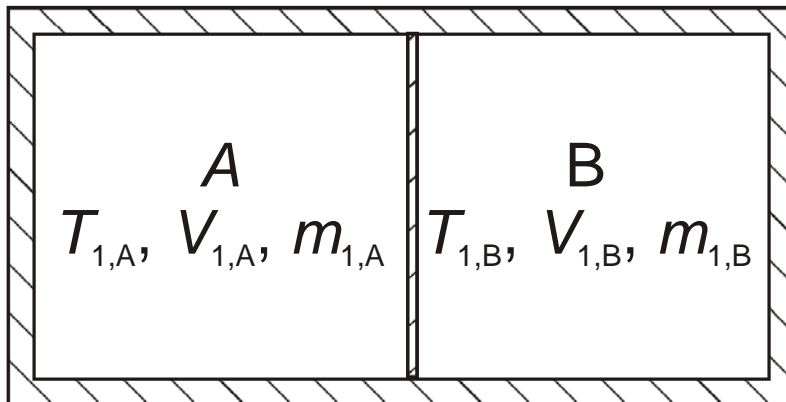
Massenerhaltung: $m_2 = m_{1,A} + m_{1,B}$

Energieerhaltung: $m_2 u_2 = m_{1,A} u_{1,A} + m_{1,B} u_{1,B}$

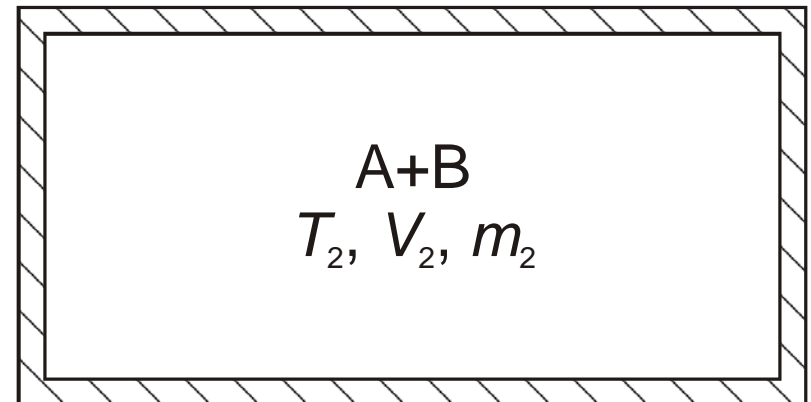
Volumenbilanz: $m_2 v_2 = m_{1,A} v_{1,A} + m_{1,B} v_{1,B}$

Adiabate Vermischung zweier Substanzmengen A + B

Zustand 1



Zustand 2



3.3.1 a) Vermischung zweier Substanzmengen

- Für die Entropie gilt kein Erhaltungssatz
- Aus dem 2. Hauptsatz ergibt sich

$$S_2 \geq S_{1,A} + S_{1,B} \quad \text{bzw.} \quad (m_1+m_2) \cdot s_2 \geq m_{1,A} \cdot s_{1,A} + m_{1,B} \cdot s_{1,B}$$

- Frage: Wann ist die Vermischung zweier Substanzmengen reversibel ($S_2 = S_{1,A} + S_{1,B}$)?
- Um diese Frage zu beantworten, muss zunächst $S(T, V)$ bzw. $s(T, v)$ berechnet werden

⇒ Hier für das ideale Gas

$$ds^o = \frac{c_v^o dT + p dv}{T} = \frac{c_p^o dT - v dp}{T}$$

$$\Rightarrow ds^o = \frac{c_v^o dT + \frac{RT}{v} dv}{T} = \frac{c_p^o dT - \frac{RT}{p} dp}{T}$$

$$\Rightarrow ds^o = c_v^o \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = c_p^o \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

3.3.1 b) Entropie idealer Gase

- Ausgehend von einem Bezugszustand $s_0^{\circ}(T_0, v_0)$ bzw. $s_0^{\circ}(T_0, p_0)$ ergibt sich durch Integration

$$s^{\circ}(T, v) - s_0^{\circ} = \int_{T_0}^T c_v^{\circ} \frac{dT}{T} + R \cdot \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) \underbrace{=}_{\text{für } c_v^{\circ} = \text{const.}} c_v^{\circ} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

$$s^{\circ}(T, p) - s_0^{\circ} = \int_{T_0}^T c_p^{\circ} \frac{dT}{T} - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \underbrace{=}_{\text{für } c_p^{\circ} = \text{const.}} c_p^{\circ} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

- Wie die innere Energie und die Enthalpie kann auch die Entropie nur relativ zu Entropie der eines Bezugszustands s_0° angegeben werde
- Die Entropie kann aus einer Kombination von thermischer und kalorischer Zustandsgleichung berechnet werden; abgesehen vom Bezugszustand werden keine zusätzlichen Informationen benötigt

3.3.1 a) Vermischung zweier Substanzmengen

Zurück zur Vermischung zweier Substanzmengen:

- Beide Stoffmengen bestehen aus dem gleichen idealen Gas
- Im betrachteten Temperaturbereich gelte $c_v^o = \text{const.}$

$$\begin{aligned}
 S_{1,A}^o + S_{1,B}^o &= m_A \cdot \left(c_v^o \cdot \ln\left(\frac{T_{1,A}}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_{1,A}}{V_0}\right) \right) \\
 &+ m_B \cdot \left(c_v^o \cdot \ln\left(\frac{T_{1,B}}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_{1,B}}{V_0}\right) \right) \\
 &= c_v^o \cdot \ln\left(\left(\frac{T_{1,A}}{T_0}\right)^{m_A} \cdot \left(\frac{T_{1,B}}{T_0}\right)^{m_B} \right) + R \cdot \ln\left(\left(\frac{V_{1,A}}{V_0}\right)^{m_A} \cdot \left(\frac{V_{1,B}}{V_0}\right)^{m_B} \right)
 \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow S_{1,A}^o + S_{1,B}^o = c_v^o \cdot \ln\left(\frac{T_{1,A}^{m_A} \cdot T_{1,B}^{m_B}}{T_0^{m_A+m_B}} \right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_{1,A}^{m_A} \cdot V_{1,B}^{m_B}}{V_0^{m_A+m_B}} \right)$$

3.3.1 a) Vermischung zweier Substanzmengen

- Aus dem Energieerhaltungssatz mit $c_v^o = \text{const.}$

$$T_2 = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot T_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot T_{1,B}$$

- Aus der Volumenbilanz

$$V_2 = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot V_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot V_{1,B} \quad S_2^o = (m_A + m_B) \cdot \left(c_v^o \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_0}\right) \right)$$

$$S_2^o = c_v^o \cdot \ln \left[\frac{\left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot T_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot T_{1,B} \right)^{m_A + m_B}}{T_0^{m_A + m_B}} \right] + R \cdot \ln \left[\frac{\left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot V_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot V_{1,B} \right)^{m_A + m_B}}{V_0^{m_A + m_B}} \right]$$

$\Rightarrow S_2 = S_{1,A} + S_{1,B}$ gilt genau dann, wenn $T_{1,A} = T_{1,B} (= T_2)$ und $V_{1,A} = V_{1,B} (= V_2)$

- Die Vermischung zweier Stoffmengen ist nur dann reversibel, wenn beide Ausgangssysteme die gleiche Temperatur und das gleiche spezifische Volumen haben
 \Rightarrow gleicher thermodynamischer Zustand

3.3.1 a) Vermischung zweier Substanzmengen

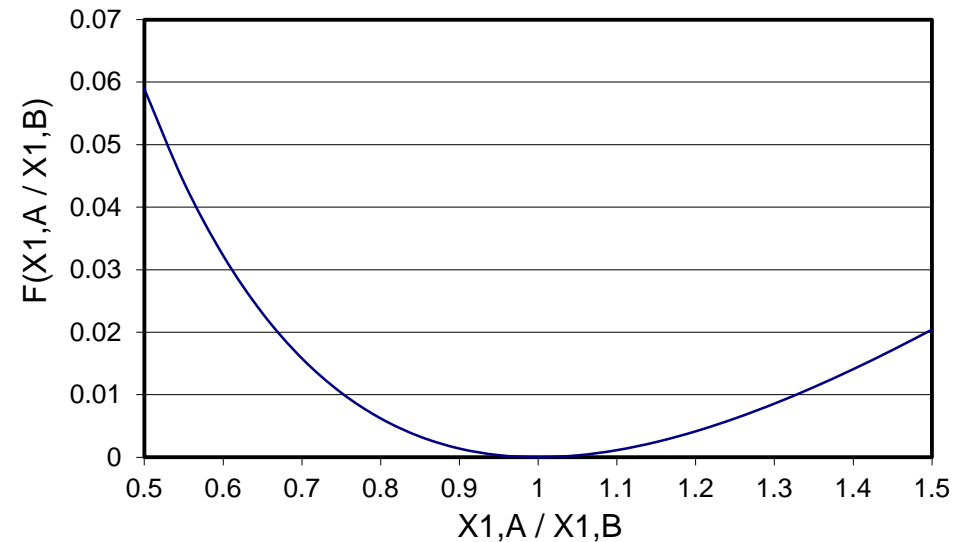
- Die gleiche Aussage gilt auch für Massenströme in stationären Fließprozessen (mit T, p statt T, v)
- Sind die Ausgangszustände nicht identisch, so gilt

$$\Delta S_{\text{irr.}}^{\circ} = S_2^{\circ} - (S_{1,A}^{\circ} + S_{1,B}^{\circ}) = c_v^{\circ} \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot T_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot T_{1,B} \right)^{m_A + m_B}}{T_{1,A}^{m_A} \cdot T_{1,B}^{m_B}} \right) + R \cdot \ln \left(\frac{\left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot v_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot v_{1,B} \right)^{m_A + m_B}}{v_{1,A}^{m_A} \cdot v_{1,B}^{m_B}} \right)$$

⇒ Grafische Darstellung für $\frac{m_A}{m_A + m_B} = 0,5$

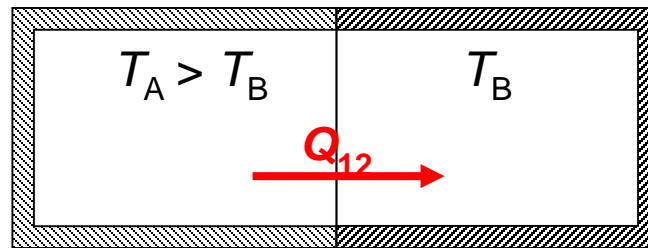
$$F(X_{1,A} / X_{1,B}) = \ln \left(\frac{\left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot X_{1,A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot X_{1,B} \right)^{m_A + m_B}}{X_{1,A}^{m_A} \cdot X_{1,B}^{m_B}} \right)$$

- $\Delta S_{\text{irr.}}$ ist stets positiv, die Aussage des 2. Hauptsatzes wird bestätigt



3.3.1 c) Reversible und irreversible Wärmeübertragung

- Es wird ein System betrachtet, bei dem Energie nur in Form von Wärme übertragen wird (Wärmeübertrager)



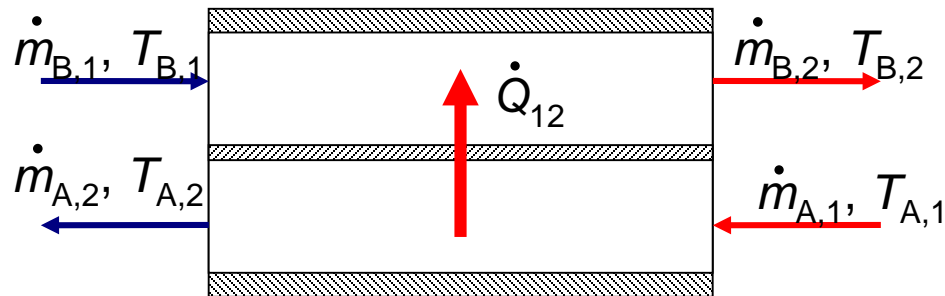
- Aus dem 1. Hauptsatz folgt: $Q_{12,A} = -Q_{12,B}, dQ_A = -dQ_B$
- Aus dem 2. Hauptsatz folgt: $dS_A = dQ_A/T_A, dS_B = dQ_B/T_B$

$$\Rightarrow dS_{\text{irr.}} = \underbrace{dS_B + dS_A}_{=dS_B - |dS_A|} = \frac{dQ_B}{T_B} + \frac{dQ_A}{T_A} = \frac{T_A - T_B}{T_A \cdot T_B} \cdot |dQ|$$

- ⇒ Wärmeübertragung ist nur dann reversibel, wenn in beiden Teilsystemen die gleiche Temperatur herrscht; in diesem Fall wird aber keine Wärme übertragen
- ⇒ Reale Wärmeübertragung ist immer irreversibel

3.3.1 c) Reversible und irreversible Wärmeübertragung

- In technischen Anwendungen überwiegen die stationären Fließprozesse



Außenwände adiabat

- Der Prozess des Wärmeübergangs an sich ist identisch mit dem im geschlossenen System

$$dS_{\text{irr.}} = \frac{dQ_B}{T_B} - \frac{|dQ_A|}{T_A} = \frac{T_A - T_B}{T_A \cdot T_B} \cdot |dQ|$$

⇒ T_A muss an jeder Stelle größer sein als T_B , damit dQ übertragen werden kann

3.3.1 c) Reversible und irreversible Wärmeübertragung

- Wenn für jeden der Ströme von konstanter Wärmekapazität ausgegangen werden kann, lässt sich über $dS_{\text{irr.}}$ integrieren

$$\dot{S}_{12,\text{irr.}} = \int_1^2 \frac{d\dot{Q}_B}{T_B} + \int_1^2 \frac{d\dot{Q}_A}{T_A} = \int_1^2 \dot{m}_B \cdot c_{p,B} \cdot \frac{dT_B}{T_B} + \int_1^2 \dot{m}_A \cdot c_{p,A} \cdot \frac{dT_A}{T_A}$$

$$\Rightarrow \dot{S}_{12,\text{irr.}} = \dot{m}_B \cdot c_{p,B} \cdot \ln\left(\frac{T_{B,2}}{T_{B,1}}\right) + \dot{m}_A \cdot c_{p,A} \cdot \ln\left(\frac{T_{A,2}}{T_{A,1}}\right)$$

- Für die Entropie lassen sich Bilanzen aufstellen, nur muss auch bei nach außen adiabaten Systemen die Entropieproduktion $\Delta S_{\text{irr.}}$ berücksichtigt werden

$$\Rightarrow \dot{m}_A \cdot (s_{A,1} - s_{A,2}) + \dot{m}_B \cdot (s_{B,1} - s_{B,2}) + \dot{S}_{12,\text{irr.}} = 0$$

- Wenn Wärme stets nur von hoher zu niedriger Temperatur übertragen werden kann, ist offensichtlich, dass die „**thermodynamische Qualität**“ der Energieform Wärme von der Temperatur abhängig ist

3.4 Energie, Exergie und Anergie

- Wärme ist ohne jeden Zweifel eine Energieform
- Aus dem 2. Hauptsatz folgt, dass die Umwandelbarkeit von Wärme in andere Energieformen (wegen ihrer Verknüpfung mit der Entropie, $dS_Q = dQ/T$) beschränkt ist
 - ⇒ Wärme kann immer nur in Richtung abnehmender Temperatur ($dT < 0$) übertragen werden
- Technische Arbeit oder elektrischer Strom können unbegrenzt in Wärme beliebiger Temperatur umgewandelt werden
 - ⇒ Auch die Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom oder in technische Arbeit muss begrenzt sein, weil sonst über diesen Umweg Wärme von niedriger zu hoher Temperatur übertragen werden könnte
- Für andere Energieformen gelten solche Beschränkungen nicht, z.B. kann potentielle Energie unbeschränkt in kinetische Energie umgewandelt werden und umgekehrt
- Wie lassen sich diese Beschränkungen quantifizieren?

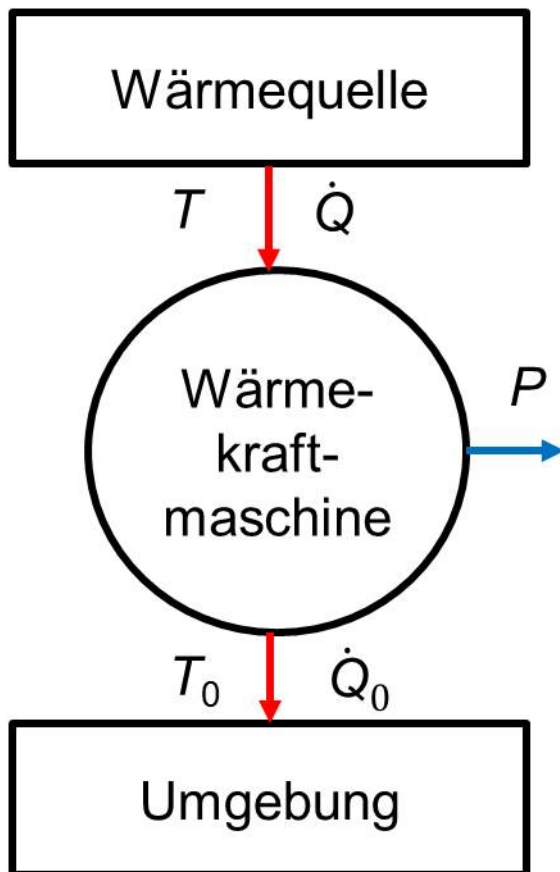
3.4 Energie, Exergie und Anergie

- Wärme wird in so genannten Wärmekraftmaschinen in technische Arbeit umgewandelt
- Der ungebräuchliche, aber physikalisch korrektere Begriff wäre Wärmearbeitsmaschine, bzw. Wärmestromleistungsmaschine



3.4 Energie, Exergie und Anergie

- Thermodynamische Darstellung dieses Prozesses



- Dem Prozess wird **Wärme** $\dot{Q} = \dot{m} \cdot q$ bei der Temperatur T aus der Wärmequelle zugeführt
- **Technische Arbeit** $P = \dot{m} \cdot w_t$ wird gewonnen (z.B. um einen Generator anzutreiben)
- **Abwärme** wird bei der Temperatur T_0 an die Umgebung abgegeben
- Der 1. Hauptsatz lässt $P = -\dot{Q}$ und $\dot{Q}_0 = 0$ als Lösung zu
- $P = \dot{Q}_0 - \dot{Q}$
- Für eine Entropiebilanz werden die Temperaturen benötigt, bei denen die Wärme zu- bzw. abgeführt wird

3.4 Energie, Exergie und Anergie

- Um differentielle Betrachtungen zu vermeiden, wird hier davon ausgegangen, dass T und T_0 konstant sind
- Aus der Entropiebilanz folgt dann

$$\dot{S}_Q + \underbrace{\dot{S}_{Q_0}}_{<0} + \dot{S}_{\text{irr.}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\dot{Q}}{T} + \underbrace{\frac{\dot{Q}_0}{T_0}}_{<0} + \dot{S}_{\text{irr.}} = 0$$

- Im günstigsten Fall kann
 - der Prozess reversibel sein, dann ist die Entropieproduktion $\dot{S}_{\text{irr.}} = 0$
 - die Wärme bei Umgebungstemperatur $T_0 = T_a$ abgegeben werden

$$\dot{Q}_{0,\text{min}} = -\frac{T_a}{T} \cdot \dot{Q}$$

- Aus dem 1. Hauptsatz folgt

$$P_{\text{max}} = \dot{Q} + \dot{Q}_{0,\text{min}} \quad \Leftrightarrow \quad P_{\text{max}} = \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \cdot \dot{Q}$$

⇒ Die Grenzen der Umwandelbarkeit von Wärme in technische Arbeit ergeben sich direkt aus dem 1. und 2. Hauptsatz

3.4 Energie, Exergie und Anergie

- Der frei umwandelbare Anteil der Energie wird in den Ingenieurwissenschaften als **Exergie** bezeichnet

$$E_Q = \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \cdot Q$$

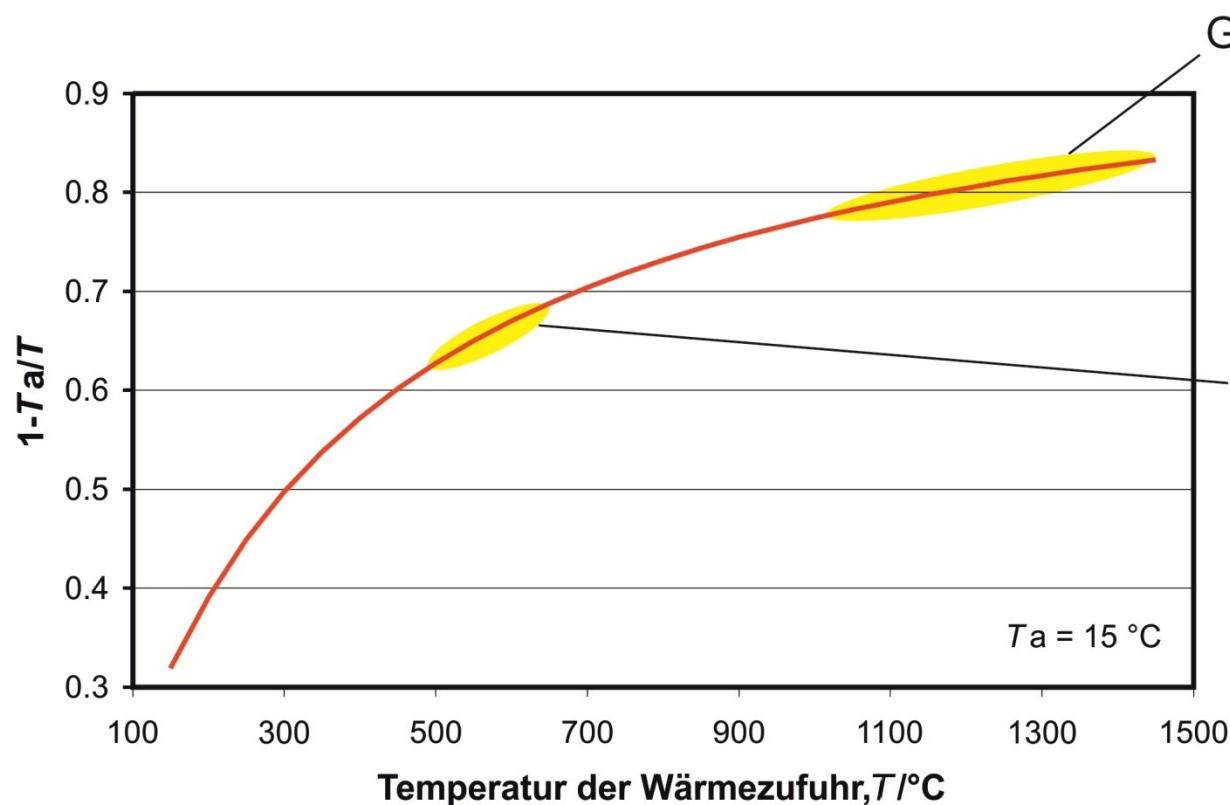
- Der nicht mehr in andere Energieformen umwandelbare Anteil wird als **Anergie** bezeichnet

$$A_Q = Q - E_Q = \frac{T_a}{T} \cdot Q$$

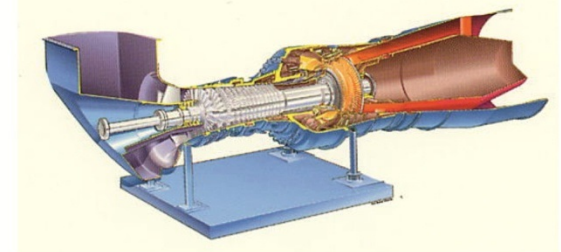
- Der thermodynamische Wert von Wärme hängt von der Temperatur ab, bei der sie übertragen wird
- Wärme bei Umgebungstemperatur ist für uns wertlos, ist Anergie
- Diese Aussagen haben unmittelbare technische Bedeutung

3.4 Energie, Exergie und Anergie

Bedeutung des Exergiegehalts der Wärme für den Wirkungsgrad von Kraftwerken



GT-Kombikraftwerke, η_{\max} ca. 60%



Dampfkraftwerke, η_{\max} ca. 50%

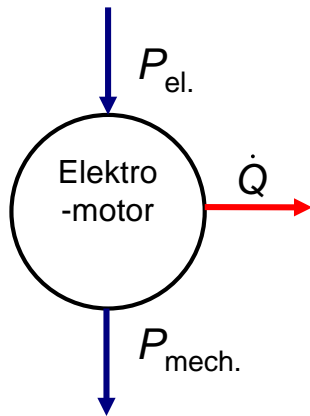


3.4 Energie, Exergie und Anergie

- Die meisten Energieformen, die bisher diskutiert wurden, sind frei ineinander umwandelbar und sind daher **reine Exergie** (und sind nicht entropiebehaftet)
 - ⇒ reversible Arbeit
 - ⇒ mechanische Arbeit
 - ⇒ kinetische Energie
 - ⇒ potentielle Energie
 - ⇒ elektrische Energie
- Aber: Dissipation ist wie Wärme entropiebehaftet, kann also keine rein exergetische Größe sein

3.4.1 Dissipation als Exergieverlust

- Betrachtung eines Prozesses, bei dem zwei rein exergetische Energieformen ineinander umgewandelt werden; die Dissipation wird als Wärme abgeführt



- Der 1. Hauptsatz liefert: $P_{el.} + P_{mech.} + \dot{Q} = 0$
- Exergetisch betrachtet: $\dot{E}_{el.} + \dot{E}_{mech.} + \dot{E}_Q + \dot{A}_Q = 0$
- \dot{A}_Q ist die durch Dissipation in Anergie umgewandelte Exergie, der **Exergieverluststrom**

- Die abgeführte Wärme ist gleich der Dissipation

$$\dot{Q} = \dot{E}_Q + \dot{A}_Q = P_{diss.} = T \cdot \dot{S}_{irr.}$$

$$\dot{E}_Q = \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \cdot \dot{Q} = (T - T_a) \cdot \dot{S}_{irr.} \quad \text{bzw.} \quad \dot{A}_Q = \left(\frac{T_a}{T}\right) \cdot \dot{Q} = T_a \cdot \dot{S}_{irr.}$$

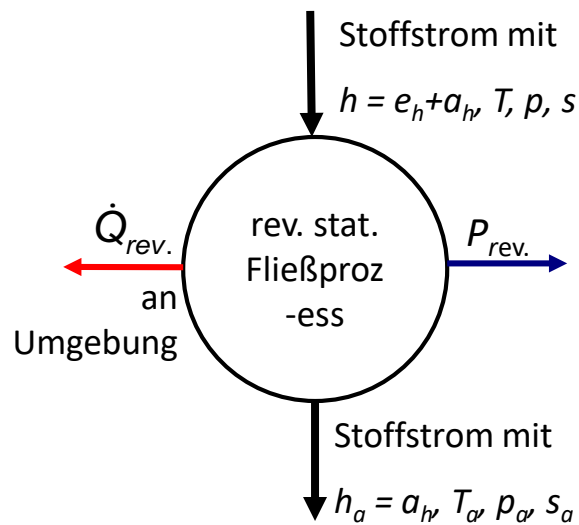
- Die Exergie der durch die Dissipation entstandenen Wärme lässt sich (theoretisch) noch Nutzen

3.4.1 Dissipation als Exergieverlust

- Der durch die Dissipation entstandene **Exergieverlust** ist gleich dem Produkt aus Umgebungstemperatur und der durch die Irreversibilität produzierte Entropie
- Der Exergieverlust ist ein wichtiges Instrument zur Beurteilung von Energieumwandlungen
- Verschiedene Energieformen lassen sich nicht vollständig ineinander umwandeln
- Der Exergieverlust ist ein geeignetes Maß dafür, wie nahe eine Energieumwandlung an das thermodynamische Optimum kommt
- Um den Exergiebegriff auf stationäre Fließprozesse anwenden zu können, fehlt jetzt noch die **Exergie von Stoffströmen**
- Enthalpie und innere Energie sind wie die Wärme mit der Entropie gekoppelt, können also keine reine Exergie sein
- Bei stationären Fließprozessen werden neben Massenströmen stets auch Enthalpieströme betrachtet $\dot{H} = \dot{m} \cdot h = \dot{m} \cdot (e_h + a_h)$

3.4.1 Exergie von Stoffströmen

- Wie für die Wärme muss auch für Stoffströme gelten, dass ihre **Exergie im Umgebungszustand Null** wird – sonst könnten aus der Umgebung ohne weiteres beliebige Energieformen gewonnen werden (Perpetuum Mobile 2. Art)
- Bilanz um einen reversiblen stationären Fließprozess



- Der 1. Hauptsatz liefert

$$\dot{m} \cdot (h - h_a) - \dot{m} \cdot q_{\text{rev.}} = \dot{m} \cdot w_{\text{t,rev.}}$$

- Der 2. Hauptsatz liefert

$$q_{\text{rev.}} = \int_{s_a}^s T_a ds = T_a (s - s_a)$$

- Die Exergiebilanz des reversiblen Prozesses liefert

$$\dot{m} \cdot e_h = P_{\text{rev.}} = \dot{m} \cdot w_{\text{t,rev.}}$$

- Aus Kombination der drei Gleichungen

$$w_{\text{t,rev.}} = (h - h_a) - q_{\text{rev.}} \quad \Rightarrow \quad e_h = (h - h_a) - T_a \cdot (s - s_a)$$

3.4.2 Exergiebilanz in stationären Fließprozessen

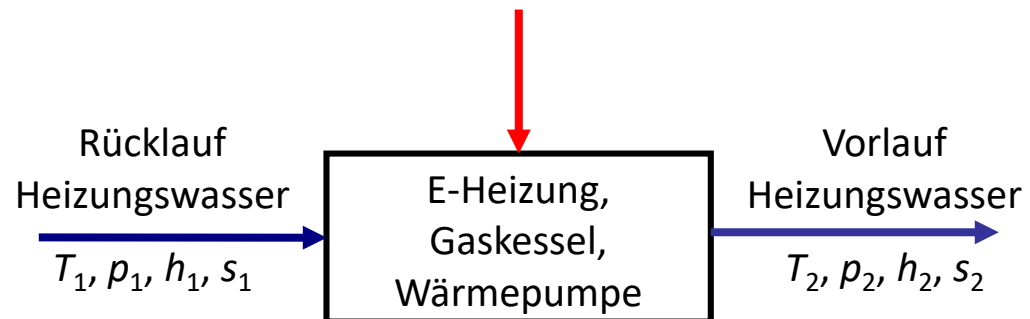
- Die Berechnung des Exergiestroms wird häufig durch s_a und h_a erschwert
- In der Regel interessieren aber nur Exergiedifferenzen, bei denen sich s_a und h_a herausheben
- Für die innere Energie ergibt sich aus ähnlichen Betrachtungen

$$e_u = (u - u_a) - T_a \cdot (s - s_a) + p_a \cdot (v - v_a)$$

- Ein Stoffstrom transportiert außer durch seine Enthalpie auch Exergie in Form von kinetischer und potentieller Energie

$$\dot{E}_{\text{St.}} = \dot{m} \cdot e_{\text{St.}} = \dot{m} \cdot \left\{ (h - h_a) - T_a \cdot (s - s_a) + \frac{1}{2} (c^2 - c_a^2) + g(z - z_a) \right\}$$

- Damit liegen Werkzeuge vor, die notwendig sind, um stationäre Fließprozesse exergetisch zu bewerten
- **Beispiel Heizung:**



3.4.2 Exergiebilanz in stationären Fließprozessen

- Aus dem 1. Hauptsatz folgt: $\dot{Q}_{12} = |\dot{H}_2| - \dot{H}_1 \Rightarrow q_{12} = h_2 - h_1$
- Für den reversiblen Prozess (kein Exergieverlust) folgt aus der Exergiebilanz

$$\dot{m} \cdot e_{q,\text{rev.}} = \dot{m} \cdot (e_{\text{St.,2}} - e_{\text{St.,1}}) \Rightarrow e_{q,\text{rev.}} = h_2 - h_1 - T_a \cdot (s_2 - s_1)$$

- Abgesehen von der Temperatur fallen die Umgebungsgrößen aus der Bilanz heraus
- Für einen isobaren Prozess gilt $dh = Tds \Rightarrow h_2 - h_1 = T_m \cdot (s_2 - s_1)$

wobei T_m die **Mitteltemperatur** der Wärmeübertragung ist

- T_m ist zunächst nur über die obige Beziehung definiert

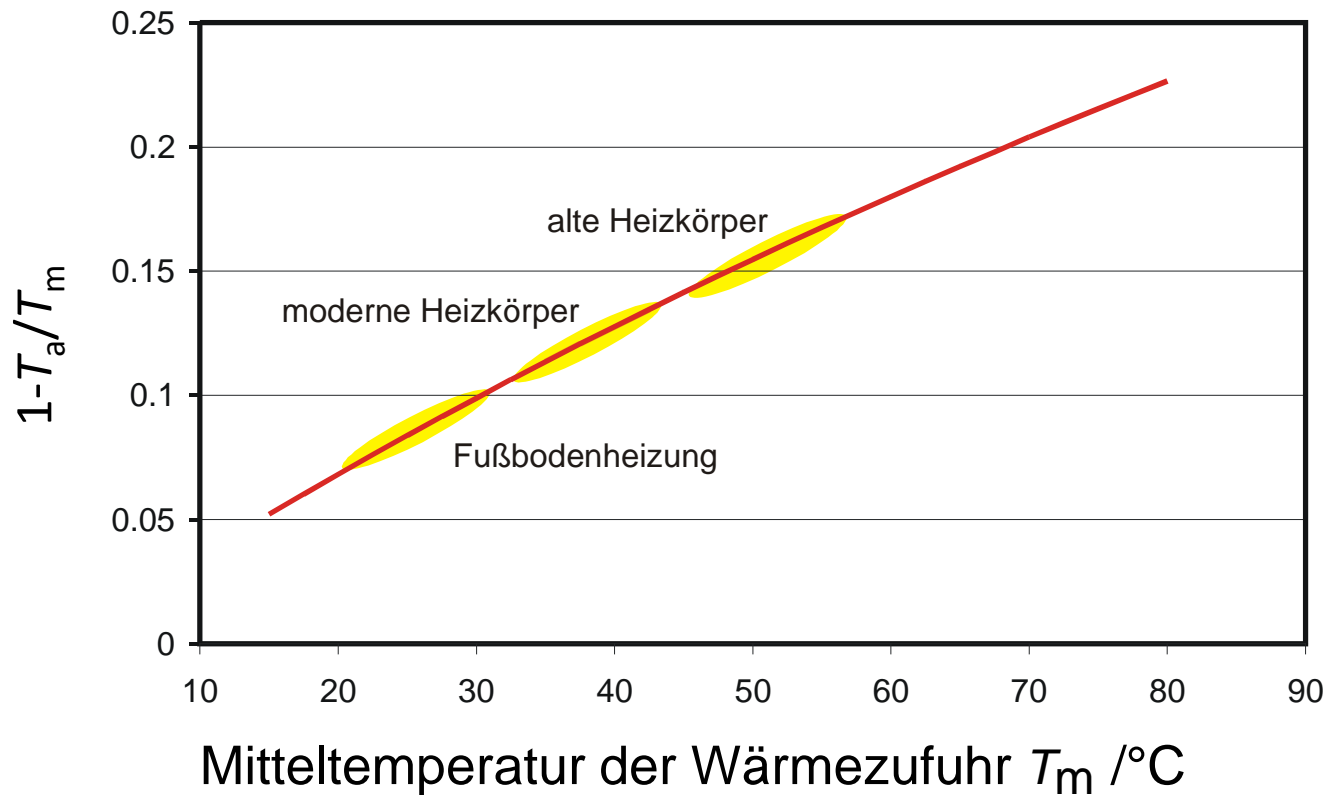
$$T_m = (h_2 - h_1) / (s_2 - s_1) \quad \text{für } p = \text{const.}$$

- Wird T_m in die Beziehung für den Exergiebedarf der Heizung eingesetzt, so ergibt sich

$$e_{q,\text{rev.}} = h_2 - h_1 - T_a \cdot \frac{(h_2 - h_1)}{T_m} = \left(1 - \frac{T_a}{T_m}\right) \cdot (h_2 - h_1)$$

$$\Rightarrow \frac{e_{q,\text{rev.}}}{q_{12}} = 1 - \frac{T_a}{T_m}$$

3.4.2 Exergiebilanz in stationären Fließprozessen



- Wird eine Fußbodenheizung elektrisch geheizt, gehen über 90% der eingesetzten Exergie verloren, die vor einigen Jahren aus dem Markt gegangenen Glühbirnen haben eine ebenso ungünstige Effizienz

3.4.2 Exergetische Analyse von Prozessen

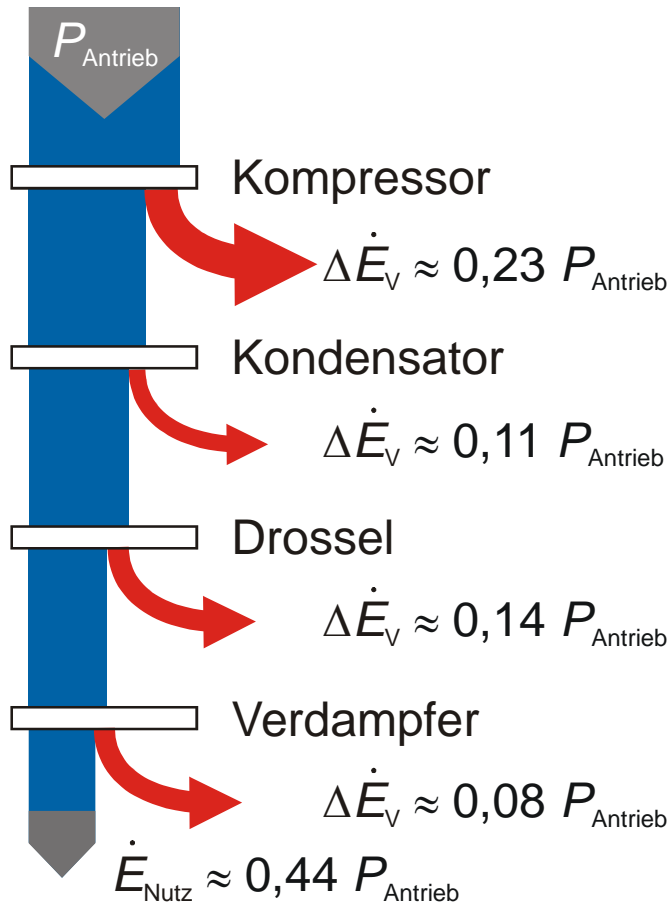
- Wird Erdgas als Energiequelle verwendet, werden bessere Ergebnisse erzielt; bis zu 60% der im Erdgas chemisch gebundenen Energie können in Strom umgewandelt werden
- Am besten schneiden **Wärmepumpen** ab – sie führen nur die benötigte Exergie i.d.R. in Form von elektrischem Strom zu und holen sich die nötige Anergie ($a_{q,rev.} = T_a/T_m \cdot q_{12}$) aus der Umgebung
- Für Wärmepumpen ist entscheidend, dass die Mitteltemperatur der Wärmeabgabe möglichst niedrig ist, damit möglichst wenig Exergie (elektrische Energie) benötigt wird
- \Rightarrow Fußbodenheizung
- Für den Exergieverlust gilt allgemein

$$\Delta \dot{E}_V = T_a \cdot \dot{S}_{irr.} = T_a \cdot \dot{m} \cdot \Delta s_{irr.}$$

- Exergieverluste lassen sich für jeden Apparat eines technischen Prozesses berechnen
- Die in Exergieflussbildern enthaltenen Informationen sind zum Teil komplex

3.4.2 Exergetische Analyse von Prozessen

Beispiel: Exergiestromflussbild eines einfachen Kältekreislaufs



- Der **exergetische Nutzen** des Kälteprozesses entspricht der Exergie der aus dem Kühlraum aufgenommenen Wärme
- Der exergetische Aufwand ist die Antriebsleistung des Kompressors
- 56% der zugeführten Leistung (Exergie) bleiben hier ungenutzt
- Der Kompressor bietet in diesem Beispiel das größte Potential für Verbesserungen
- Die exergetische Analyse und Exergiestromflussbilder sind wichtige Werkzeuge zur Prozessoptimierung

3.5 Wirkungsgrade

- Um Prozesse hinsichtlich ihrer Effizienz zu beurteilen werden Wirkungsgrade definiert
- Diese ermöglichen den qualitativen Vergleich von Prozessen, Anlagen oder einzelner Komponenten
- Wirkungsgrade können unterschiedlich definiert werden, z.B.:
 - Für einen Prozess
 - Erzeugter Nutzen bezogen auf den aufgebrauchten Aufwand
 - Nutzen und Aufwand können thermisch oder exergetisch betrachtet werden
 - Einzelne Komponenten
 - Vergleich der realen Zustandsänderung mit einer idealen (reversiblen) Zustandsänderung
 - siehe z.B. Turbine und Verdichter

3.5.1 Exergetischer Wirkungsgrad

- Definition einer einfachen exergetischen Kenngröße zur Beurteilung von Prozessen

Exergetischer Wirkungsgrad

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}_{\text{Nutz}}}{\dot{E}_{\text{Aufwand}}} = 1 - \frac{\Delta \dot{E}_V}{\dot{E}_{\text{Aufwand}}}$$

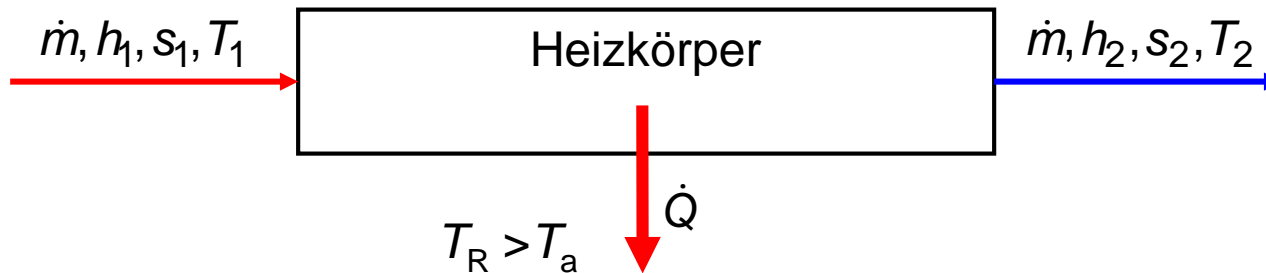
- Ist der Massenstrom in allen relevanten Teilprozessen gleich, so ergibt sich durch Division durch den Massenstrom

$$\eta_{ex} = \frac{e_{\text{Nutz}}}{e_{\text{Aufwand}}} = 1 - \frac{\Delta e_V}{e_{\text{Aufwand}}} = 1 - \frac{T_a \cdot \Delta s_{\text{irr.}}}{e_{\text{Aufwand}}}$$

- Der exergetische Wirkungsgrad ist der thermodynamisch sinnvollste Wirkungsgrad – er lastet unvermeidbare Irreversibilitäten nicht dem Prozess an
- In der Kältetechnik ist die Verwendung exergetischer Wirkungsgrade bei Abnahmeversuchen vorgeschrieben
- Die Verwendung exergetischer Wirkungsgrade bringt jedoch eine Reihe von Problemen mit sich

3.5.1 Exergetischer Wirkungsgrad

- Beispiel: Abgabe von Wärme an einem Heizkörper als exergetischer Nutzen



- Betrag der Exergie der vom Arbeitsmedium (Heizungswasser) abgegebenen Wärme

$$|\dot{E}'_Q| = \left(1 - \frac{T_a}{T_m}\right) \cdot |\dot{Q}| = \left(1 - \frac{T_a}{(h_2 - h_1)/(s_2 - s_1)}\right) \cdot |\dot{Q}|$$

- Exergie der vom Raum aufgenommenen Wärme

$$\dot{E}''_Q = \left(1 - \frac{T_a}{T_R}\right) \cdot |\dot{Q}|$$

- Wegen $T_m > T_R$ ist der Prozess irreversibel

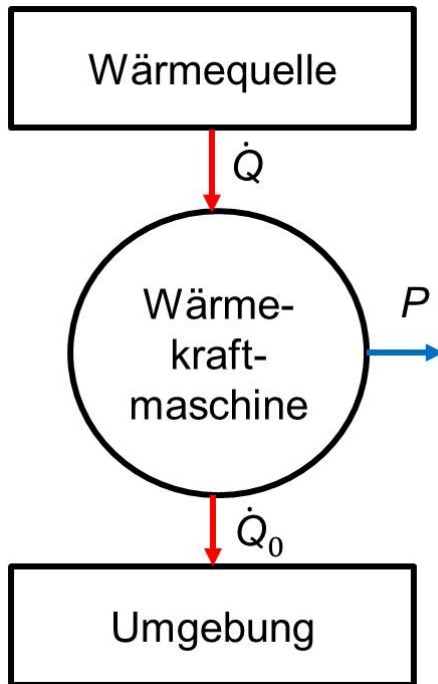
$$\dot{E}''_Q < |\dot{E}'_Q|$$

3.5.1 Exergetischer Wirkungsgrad

- Ein **Hersteller** der Heizung wird bei Streitigkeiten argumentieren, dass seine Heizung $|\dot{E}'_Q|$ abgibt – die Temperatur im Raum kann er nicht beeinflussen
- Ein **Käufer** der Heizung wird bei Streitigkeiten argumentieren, dass die Heizung \dot{E}''_Q abgibt – die Mitteltemperatur, für den der Hersteller seinen Heizkörper ausgelegt hat, interessiert ihn nicht
- In ähnlicher Weise interessiert den Käufer einer Gasturbine nicht, welche Turbineneintrittstemperatur der Hersteller realisiert – der exergetische Aufwand (die Exergie der zugeführten Wärme) hängt aber von diesem Parameter ab
- Die Verwendung **exergetischer Wirkungsgrade** erfordert eine sehr genaue Definition von Nutzen und Aufwand (wenn Wärme- bzw. Enthalpieströme eine Rolle spielen)
- In dieser Vorlesung (aber darüber hinaus nicht einheitlich)
 - η_{ex} des Prozesses: Bezug auf „innere“ Prozessgrößen (T_m)
 - η_{ex} der Anlage / Maschine: Bezug auf „äußere“ Größen (T_R)
- Zur Vereinfachung werden häufig **thermische Wirkungsgrade** verwendet, bei denen direkt der Wärmestrom \dot{Q} als Nutzen bzw. Aufwand definiert wird

3.5.2 Thermischer Wirkungsgrad

Thermischer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine



- Auch der **thermische Wirkungsgrad** ist als Nutzen / Aufwand definiert

$$\eta_{th} = P / \dot{Q} = 1 - \dot{Q}_0 / \dot{Q}$$
- Meist wird die Wärme nicht aus einer externen Wärmequelle zugeführt; in diesem Fall wird statt auf \dot{Q} auf die mit dem Brennstoff zugeführte chemische Energie bezogen
- Aus Überlegungen zur Exergie der Wärme ist klar, dass die zugeführte Wärme nicht vollständig in technische Arbeit umgesetzt werden kann

Der thermische Wirkungsgrad hat eine von der Temperatur der Wärmezufuhr abhängige Obergrenze

$$\eta_{th,max} = \dot{E}_Q / \dot{Q} = \left(1 - \frac{T_a}{T_{m,\dot{Q}}} \right)$$

3.5.2 Thermischer Wirkungsgrad

- Der **maximal** erreichbare thermische Wirkungsgrad jeder Wärmekraftmaschine ist der **Carnot-Wirkungsgrad**

$$\eta_c = \left(1 - T_a / T_{m, \dot{Q}}\right)$$

- Im Carnot-Wirkungsgrad findet sich der bereits diskutierte Einfluss der Mitteltemperatur der Wärmezufuhr auf den maximalen Wirkungsgrad von Wärmekraftanlagen wieder
- Die historische Entwicklung lief wie folgt:
 1824 hat **Carnot** die Bedeutung der Temperatur der Wärmezufuhr für die gewinnbare Leistung erkannt (und damit die Thermodynamik begründet)



Nicolas Léonard Sadi Carnot
[1796-1832](#)

Erst 1854 gelang **Clausius** die Formulierung des 2. Hauptsatzes unter Benutzung der Entropie (den Begriff „Entropie“ verwendete er erstmals 1865)

- Die Existenz des Carnot-Wirkungsgrads erklärt auch den großen theoretischen Vorteil von **Brennstoff-Zellen**: In der Brennstoff-Zelle wird elektrischer Strom (reine Exergie) ohne Umweg über die Erzeugung von Wärme produziert
 ⇒ Brennstoff-Zellen unterliegen nicht der Beschränkung durch den Carnot-Wirkungsgrad

3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

- Bisher wurden Prozesse betrachtet, die mit der Zu- oder Abfuhr von Wärme gekoppelt sind
- Wie sind Wirkungsgrade von Turbinen und Verdichtern bzw. Pumpen definiert?
- Exergetische Betrachtungsweise

	Exergetischer Aufwand	Exergetischer Nutzen
Verdichter / Pumpe	Antriebsleistung P	Erhöhung der Exergie des verdichteten Stoffstroms $\dot{E}_{St,2} - \dot{E}_{St,1}$
Turbine	Verminderung der Exergie des entspannten Stoffstroms $\dot{E}_{St,2} - \dot{E}_{St,1}$	Leistung P

3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

- Entsprechend lassen sich **exergetische Wirkungsgrade** definieren

$$\eta_{\text{ex,V}} = \frac{\dot{E}_{\text{St},2} - \dot{E}_{\text{St},1}}{P_{12}} = \frac{e_{\text{St},2} - e_{\text{St},1}}{w_{\text{t},12}}$$

$$\eta_{\text{ex,T}} = \frac{P_{12}}{\dot{E}_{\text{St},2} - \dot{E}_{\text{St},1}} = \frac{w_{\text{t},12}}{e_{\text{St},2} - e_{\text{St},1}}$$

- Für die **adiabate Prozessführung** gilt

$$\eta_{\text{ex,V,ad.}} = \frac{e_{\text{St},2} - e_{\text{St},1}}{w_{\text{t},12}} = 1 - \frac{T_a (s_2 - s_1)}{w_{\text{t},12}}$$

$$\eta_{\text{ex,T,ad.}} = \frac{w_{\text{t},12}}{e_{\text{St},2} - e_{\text{St},1}} = 1 - \frac{T_a (s_2 - s_1)}{e_{\text{St},2} - e_{\text{St},1}}$$

- Bei Turbinen und Verdichtern wird in der Praxis die exergetische Betrachtungsweise häufig vermieden
 - ⇒ Einführung **reversibler Vergleichsprozesse**

3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

- Der am häufigsten verwendete Vergleichsprozess ist der **reversibel adiabate Prozess**
- Für reale adiabate Entspannungsprozesse (**Turbinen**) gilt

$$|w_{t,12}| < |w_{t,12,\text{rev.ad.}}| = |w_{t,12^s}|$$

⇒ **Isentroper Wirkungsgrad** $\eta_{sT} = \frac{w_{t,12}}{w_{t,12,\text{rev.ad.}}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2^s} - h_1}$

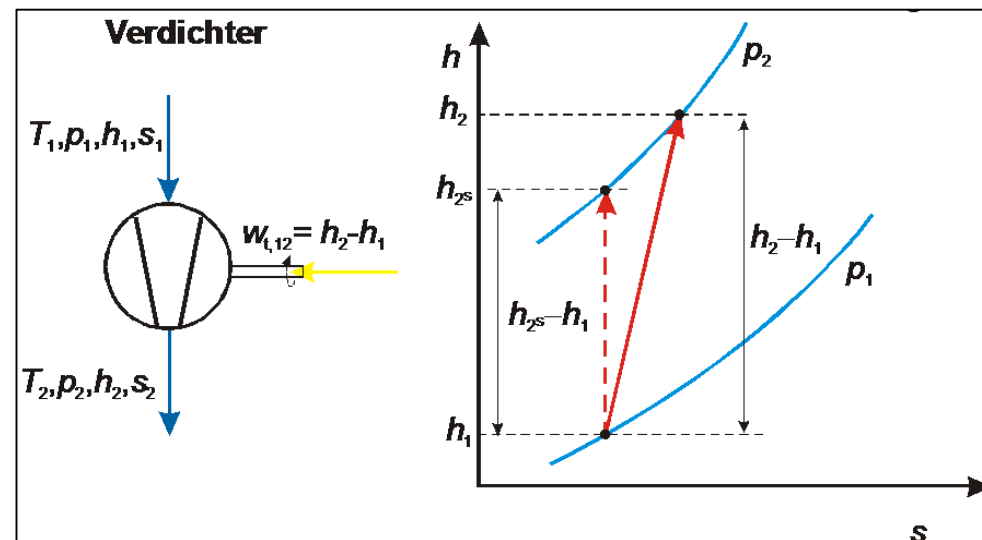
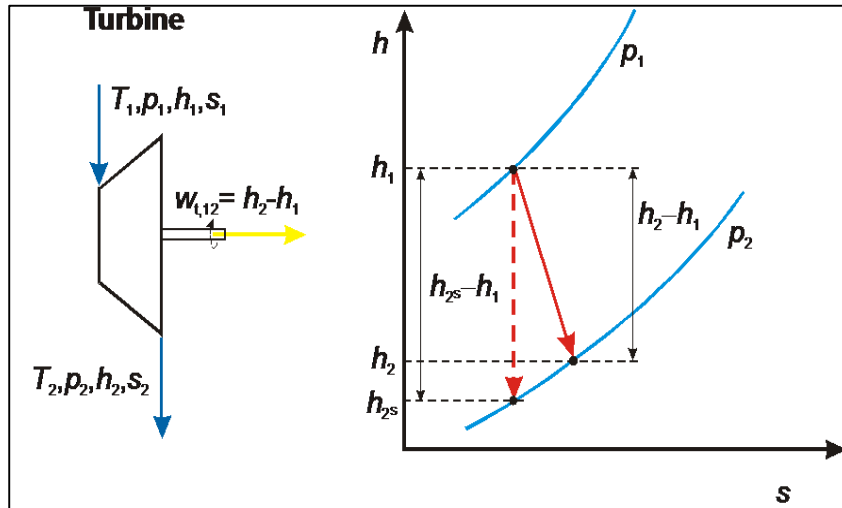
- Für reale adiabate Verdichtungsprozesse (**Verdichter bzw. Pumpen**) gilt

$$w_{t,12} > w_{t,12,\text{rev.ad.}} = w_{t,12^s}$$

⇒ **Isentroper Wirkungsgrad** $\eta_{sV} = \frac{w_{t,12,\text{rev.ad.}}}{w_{t,12}} = \frac{h_{2^s} - h_1}{h_2 - h_1}$

3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

- Darstellung dieser Wirkungsgrade im h,s -Diagramm



3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

- Im h,s -Diagramm gilt für den Verlauf von Isobaren $Tds = dh - vdp$ $(\partial h / \partial s)_p = T$
- Mit der Definition der isentropen Wirkungsgrade folgt für reale Prozesse

Turbine
$$W_{t,12} = \eta_{sT} \cdot W_{t,12,rev.ad.} = \eta_{sT} \cdot (h_{2^s} - h_1)$$

Pumpe / Verdichter
$$W_{t,12} = \frac{1}{\eta_{sV}} \cdot W_{t,12,rev.ad.} = \frac{1}{\eta_{sV}} \cdot (h_{2^s} - h_1)$$

- Die technische Arbeit bei isentroper Zustandsänderung lässt sich z.B. für ideale Gase leicht berechnen (siehe oben)

$$(W_{t,12})_{rev.ad.} = \frac{\kappa^0 p_1 V_1}{\kappa^0 - 1} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa^0 - 1} - 1 \right) = \frac{\kappa^0 RT_1}{\kappa^0 - 1} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa^0 - 1}{\kappa^0}} - 1 \right)$$

- Für bestimmte Anwendungen können auch andere Vergleichsprozesse für die Definition von Wirkungsgraden herangezogen werden, z.B.

⇒ **Gekühlte Verdichter:** Reversibel isotherme Verdichtung η_{TV}

⇒ **Mehrstufige Verdichtung bzw. Entspannung:**

Reversibel polytrope Verdichtung bzw. Entspannung $\eta_{pol.,V}$ bzw. $\eta_{pol.,T}$

3.5.3 Wirkungsgrade von Turbine und Verdichter

- Wie lautet der 2. Hauptsatz und welche Einheit hat die Entropie?
- Was folgt aus dem 2. Hauptsatz für reversibel adiabate Zustandsänderungen?
- Wie kann Entropie in einem System abnehmen?
- Wie und wodurch ändert sich die Entropie in einem geschlossenen adiabaten System?
- Wie ändert sich die Entropie bei einer isobaren Erwärmung eines idealen Gases in einem geschlossenen System? Geben sie die Gleichung ausgehend vom 2. HS an.
- Welche Energieform wird in Exergie und Anergie unterteilt und warum?
- Wann ist eine Wärmeübertragung reversibel, also ohne Exergieverluste?
- Was ist der Nutzen und was der Aufwand einer Wärmekraftmaschine und wie ist demnach der thermische Wirkungsgrad definiert?
- Was sagt der Carnot Wirkungsgrad aus?
- Worin besteht der Unterschied zwischen dem thermischen und dem exergetischen Wirkungsgrad?
- Wie sind die isentropen Wirkungsgrade für Turbine und Verdichter definiert und warum unterscheiden sie sich?