

# 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.

# 1. Allgemeine Grundlagen

Unsere Gesellschaft beruht auf der Nutzung von Energie und Materie. Energie und Materie stehen uns als natürliche Ressourcen in ausreichender Menge zur Verfügung, allerdings nicht in den Formen, die wir benötigen. Die benötigten Formen müssen durch Energie- und Stoffumwandlungen aus natürlichen Ressourcen gewonnen werden. Die Planung und Optimierung technischer Energie- und Stoffumwandlungen ist in nahezu allen Prozessen unserer Industriegesellschaft von großer Bedeutung. Ihre vorrangigen Ziele sind die Schonung der natürlichen Rohstoffe und die Bereitstellung der gewünschten Energie- und Stoffformen mit einem Höchstmaß an Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit. Technikbereiche, in denen Energie- und Stoffumwandlungen über ihre allgemeine Bedeutung hinaus eine besondere Rolle spielen, sind die Energietechnik und die Verfahrenstechnik. Die Energietechnik befasst sich mit der Erzeugung der gewünschten Energieformen aus den natürlichen Energiespeichern der Erde sowie ihren Umwandlungen ineinander. Gegenstand der Verfahrenstechnik ist die Produktion gewünschter Stoffformen aus den natürlichen Materiespeichern der Erde und ihre Umwandlung ineinander. Die Prozesse der Energie- und Verfahrenstechnik sind nicht unabhängig voneinander. Energieumwandlungen werden von Stoffumwandlungen begleitet und Stoffumwandlungen von Energieumwandlungen. Auch prinzipiell hängen Energie- und Stoffumwandlungen eng zusammen. Sie unterliegen gemeinsamen Naturgesetzen. Diese gemeinsamen Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen werden in der Thermodynamik formuliert.

## 1.1 Energie- und Stoffumwandlungen

Energie- und Stoffumwandlungen sind im Detail vielfältig und komplex. Dennoch lassen sich bereits bei oberflächlicher Betrachtung einige Gesetzmäßigkeiten erkennen, die ihre Analyse erleichtern. Obwohl Energie- und Stoffumwandlungen in der Regel gekoppelt auftreten, ist es hierzu sinnvoll, sie getrennt zu betrachten.

### 1.1.1 Energieumwandlungen

In unserer Gesellschaft wird Energie im Wesentlichen in zweierlei Weise genutzt. Zum einen benötigen wir Energie in Form von Wärme, um begrenzte Teile unserer Umgebung, wie z.B. Häuser, auch im Winter auf einer angenehmen Temperatur zu halten oder technische Prozesse bei hohen Temperaturen ablaufen zu lassen. Wir sprechen von Raumwärme bzw. Prozesswärme. Zum anderen brauchen wir Energie in Form von mechanischer Arbeit zum Antrieb von Fahrzeugen oder Maschinen. Wärme und Arbeit sind also die beiden wesentlichen Nutzenergieformen. Die Energieformen Wärme und Arbeit kommen nur in unwesentlicher Menge in der Natur vor. Sie müssen daher aus Energievorräten der Natur, so genannter Primärenergie, durch Energieumwandlung erzeugt werden. Allgemein versteht man unter Energieumwandlungen Prozesse, in denen eine Energieform in eine oder mehrere andere umgewandelt wird. Die energiewirtschaftlichen Daten einer modernen Industriegesellschaft zeigen erhebliche Umwandlungsverluste bei der Bereitstellung der geforderten Nutzenergie aus Primärenergie. Abb. 1.1 ist ein so genanntes Sankey-Diagramm, in dem die Energiemengen durch die Dicke von Pfeilen dargestellt werden. Es entspricht in etwa den Verhältnissen der Bundesrepublik Deutschland. Primärenergieträger sind z.B. Erdöl, Erdgas, Kohle, Uran und regenerative Energieformen. Etwa 15 % der Primärenergieträger werden exportiert, gebunkert oder einer nichtenergetischen Nutzung, z.B. als Rohstoff für Stoffumwandlungen, zugeführt und damit der weiteren energiewirtschaftlichen Nutzung entzogen. Der Rest wird in einem ersten Umwandlungsschritt in so genannte Endenergie umgewandelt. Endenergie umfasst diejenigen Energieformen, mit denen der Verbraucher beliefert wird, z.B. elektrische Energie oder Raffinerieprodukte wie Heizöl, Treibstoffe und aufbereitete gasförmige Brennstoffe. Insgesamt bleiben etwa 30 % der zur Umwandlung in Endenergie eingesetzten Primärenergie ungenutzt. Dabei sind die hohen Verluste in Kraftwerken besonders auffällig. Bei der Umwandlung der Endenergie in Nutzenergie, also Raum- und Prozesswärme sowie mechanische Arbeit, ergeben sich weitere Umwandlungsverluste. Nur etwa 50 % der Endenergie werden als Nutzenergie zur Verfügung gestellt. Dabei ist für die hohen Umwandlungsverluste bei der Umwandlung von Endenergie in mechanische Arbeit im Wesentlichen die mangelhafte Energienutzung der Treibstoffe im Verkehrsbereich verantwortlich, während die Umwandlung von elektrischer Energie in mechanische Antriebsenergie nahezu verlustlos abläuft. Insgesamt kommen nur etwa 35 % der zur Erzeugung von Nutzenergie eingesetzten Primärenergie dem Verbraucher zugute. Es gehört zu den Aufgaben der Thermodynamik, die dafür verantwortlichen Umwandlungsverluste zu analysieren und Wege aufzuzeigen, sie im Rahmen der einschränkenden Naturgesetze zu minimieren.

Wärme und Arbeit gehören zur gleichen Größenart, nämlich Energie. Beide Energieformen haben gemeinsam, dass sie bei energetischen Wechselwirkungen zwischen zwei Objekten in Erscheinung treten. Wärme ist dabei die

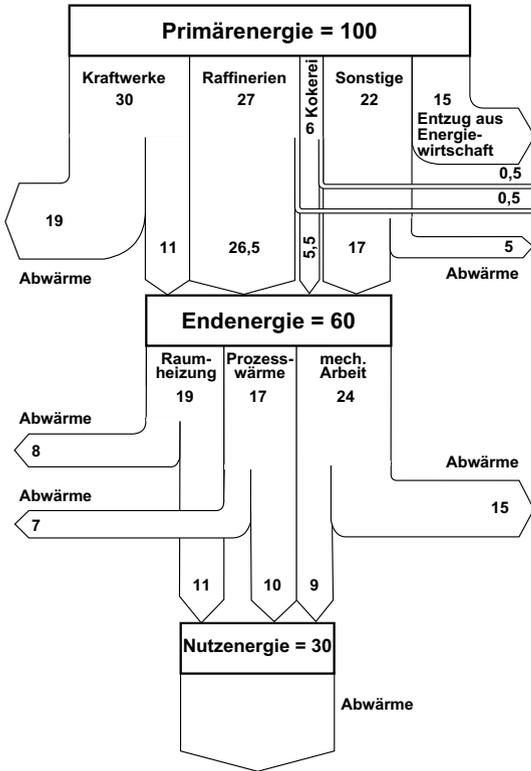
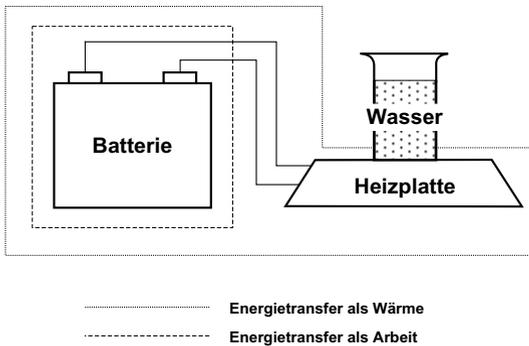


Abb. 1.1. Von der Primärenergie zur Nutzenergie

Energieform, die bei der Wechselwirkung zwischen Objekten unterschiedlicher Temperatur auftritt. Wenn z.B. ein Behälter mit heißem Wasser in einen kühlen Raum gestellt wird, dann fließt Wärme von dem heißen Wasser in den kühlen Raum, sofern dies nicht durch eine thermische Isolierung behindert wird. Jede andere energetische Wechselwirkung zwischen zwei Objekten bezeichnen wir als Arbeit. Mit dieser Definition gehen wir über die bekannte Definition der mechanischen Arbeit als Kraft multipliziert mit der Verschiebung des Kraftangriffspunktes hinaus. In der hier betrachteten Allgemeinheit sind die Energieformen Wärme und Arbeit nicht immer leicht zu unterscheiden. Jeder Zweifel, ob eine betrachtete energetische Wechselwirkung zwischen zwei Systemen Wärme oder Arbeit ist, kann aber durch ein einfaches Gedankenexperiment behoben werden. Wir wiederholen die Wechselwirkung gedanklich mit einem thermischen Isolator zwischen beiden Objekten. Wird der Vorgang durch den Isolator verändert, dann ist Wärme beteiligt. Wenn nicht, dann bezeichnen wir die energetische Wechselwirkung als Arbeit. Abb. 1.2 zeigt eine elektrische Batterie, die an eine Heizplatte angeschlossen ist, auf der ein Behälter mit kaltem Wasser steht. Es besteht offenbar eine energetische



**Abb. 1.2.** Zur Unterscheidung von Wärme und Arbeit

Wechselwirkung zwischen der Batterie und dem Wasser, denn die Batterie entlädt sich und das Wasser wird wärmer. Die Klassifizierung dieser Wechselwirkung als Wärme oder Arbeit hängt von der Definition der Objekte ab, die miteinander in Wechselwirkung treten. Definiert man als das eine Objekt die Batterie (gestrichelte Linie) und als das zweite Objekt den Rest, dann ist die Wechselwirkung Arbeit, insbesondere elektrische Arbeit. Der Vorgang wird nicht dadurch behindert, dass wir die Batterie durch einen thermischen Isolator vom restlichen System abschirmen. Definieren wir aber als das eine Objekt Batterie und Heizplatte (punktierte Linie) und als das andere den Wasserbehälter, so ist die Wechselwirkung als Wärme anzusehen. Eine thermische Isolierung um Batterie und Heizplatte würde die Aufwärmung des Wassers zweifellos behindern.

Die Umwandlung von Energieformen ineinander unterliegt einschränkenden Naturgesetzen, die die in Abb. 1.1 dargestellten Verhältnisse qualitativ erklären. Zunächst ist um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts erkannt worden, dass Energie insgesamt nicht produziert oder vernichtet werden kann. Die Gesamtenergie bleibt bei allen Umwandlungen erhalten, d.h. es gilt ein Erhaltungssatz der Energie. Die Entdeckung des Energieerhaltungssatzes wird häufig auf das Jahr 1842 datiert und R. Mayer zugeschrieben, obwohl zahlreiche Forscher unabhängig voneinander daran beteiligt waren. Das Prinzip der Energieerhaltung lässt sich qualitativ an einfachen Beispielen erläutern. Wenn ein Bohrer ein Loch in ein Stahlstück bohrt, so ist nach Ablauf dieses Prozesses die dazu als Arbeit der drehenden Bohrerwelle zugeführte Energie nicht vernichtet, sondern findet sich in anderer Form im Stahlstück und seiner Umgebung wieder. Stahlstück und Bohrer werden heiß und geben Wärme an die Umgebung ab. Würde diese Wärme z.B. in einem Kühlmittel ohne Verlust aufgefangen und gemessen, so würde man finden, dass sie mengenmäßig der der Bohrerwelle zugeführten Arbeit gleich

ist<sup>1</sup>. Wenn Brennstoff in einem Kraftwerk in Arbeit der Turbinenwelle umgewandelt wird, so kommt nicht der gesamte Energieinhalt des Brennstoffs als Arbeit an der Turbinenwelle an. Dennoch geht insgesamt keine Energie verloren. Der Teil der Brennstoffenergie, der nicht als Arbeit der Turbinenwelle wiedergefunden wird, geht als Abwärme des Kraftwerks über den Kühlturm an die Umgebung<sup>2</sup>. Das Prinzip der Energieerhaltung bedeutet, dass man bei Energieumwandlungen immer nur so viel Energie aus einem System gewinnen kann wie man zuvor in anderer Form hineingesteckt hat. Der Begriff der Energieerzeugung ist also insgesamt falsch und sollte nur in Bezug auf bestimmte Energieformen angewandt werden, z.B. die Erzeugung von Strom aus Brennstoff. Umgekehrt bedeutet das Prinzip der Energieerhaltung, dass man keine Energie verlieren kann. Man sollte daher nicht pauschal von Energieverlust oder Energieverbrauch sprechen, sondern auch diese Begriffe auf bestimmte Energieformen beschränken. So wird in der Tat beim Bohren eines Loches in ein Stahlstück elektrische Energie verbraucht, obwohl dabei insgesamt die Energie erhalten bleibt. In Abb. 1.1 kommt das Energieerhaltungsprinzip darin zum Ausdruck, dass sich alle normierten Energieströme zu den eingesetzten 100 Einheiten addieren.

Ein zweites einschränkendes Naturgesetz für die Energieumwandlungen besteht darin, dass sie nicht symmetrisch sind. Eine aus einer Energieumwandlung gewonnene Energieform reicht nicht aus, den Prozess umzukehren und die ursprüngliche Energieform wieder herzustellen. Schon bei dem einfachen Beispiel des Bohrers, der ein Loch in ein Stahlstück bohrt, wird dies deutlich. Die dem Bohrer als Arbeit zugeführte Energie bleibt zwar der Menge nach erhalten, wird aber durch Reibung vollständig als Wärme an die Umgebung abgegeben. Einmal in der Umgebung angekommen, steht sie offensichtlich nicht mehr zum Antrieb des Bohrers zur Verfügung. Selbst in der Form eines aufgeheizten Kühlmittels ließe sich aus ihr nicht die ursprünglich aufgewandte Arbeit zurückgewinnen. Dieses Beispiel lässt sich verallgemeinern. Arbeit verwandelt sich vollständig in Wärme, ohne dass es dazu einer besonderen Technologie bedürfte. Die Umwandlung von Arbeit in Wärme ist ganz allgemein ein primitiver Prozess, der schon den Urmenschen bekannt war. Er funktioniert so zu sagen von selbst und ohne Einschränkung. Ganz anders ist es mit der Umwandlung von Wärme in Arbeit. Eine Umwandlung von Wärme in Arbeit funktioniert keineswegs von selbst, sondern ist nur durch eine aufwändige Technologie zu realisieren, z.B. in einem Kraftwerk oder in einem Motor. Sie ist insbesondere beschränkt. Selbst bei Einsatz solcher Technologie gelingt die Umwandlung von Wärme in Arbeit nicht vollständig, wie die riesigen Kühltürme der Kraftwerke oder die Motorkühlung und die heißen Motorabgase deutlich zeigen. Stets muss ein großer Teil der eingesetz-

<sup>1</sup> Von kleinen Energiemengen wie Verformungsenergie, Schallenergie u.a.m. wird hierbei abgesehen.

<sup>2</sup> Eine kleinere Energiemenge geht zusätzlich mit dem Abgas der Feuerung und als Abwärme heißer Bauteile ungenutzt an die Umgebung.

ten Wärme als Abwärme bei niedriger Temperatur wieder abgeführt werden, und nur der Rest wird als Arbeit gewonnen. Diese Unsymmetrie führt zu Umwandlungsverlusten, die z.B. auch für einige der Abwärmeströme in Abb. 1.1 verantwortlich sind. Die Unsymmetrie der Energieumwandlung tritt bei den Energieformen Wärme und Arbeit besonders deutlich und prinzipiell in Erscheinung. Sie ist aber nicht auf diese Umwandlung beschränkt, sondern vielmehr ein allgemeines naturwissenschaftliches Prinzip. Auch bei der Umwandlung der Arbeit einer drehenden Welle in elektrische Arbeit in einem Generator treten Umwandlungsverluste auf, die u.a. durch Reibungsprozesse bedingt sind und verhindern, dass unter Einsatz derselben elektrischen Arbeit der gleiche Betrag an mechanischer Arbeit der Welle wieder zurückgewonnen werden kann. Allerdings sind diese Umwandlungsverluste wesentlich geringer als bei der Umwandlung von Arbeit in Wärme und im Gegensatz dazu durch sorgfältige Vermeidung von Reibung prinzipiell beliebig klein zu machen. Ein weiteres Beispiel für die Unsymmetrie von Energieumwandlungen ist die Verbrennung, z.B. von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Bei der gewöhnlichen Verbrennung mit einer Flamme bei hohen Temperaturen wird die chemische Energie des Wasserstoffs vollständig in die Energie eines heißen Verbrennungsgases, nämlich gasförmiges Wasser, umgewandelt. Dabei tritt die Unsymmetrie besonders stark in Erscheinung. Obwohl durch Energiezufuhr Wasser grundsätzlich in seine Elemente Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten werden kann, reicht die bei der Verbrennung gewonnene Wärmeenergie dazu nicht annähernd aus. Bei einer elektrochemischen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff in einer Brennstoffzelle bei viel niedrigeren Temperaturen wird hingegen die chemische Energie teilweise direkt in elektrische Energie umgewandelt. Hierbei können die Umwandlungsverluste, zumindest im Prinzip, beliebig klein gemacht werden. Praktisch ist man allerdings auch hier nicht in der Lage, den Prozess mit der aus der Brennstoffzelle gewonnenen elektrischen Energie durch eine Wasserelektrolyse wieder vollständig rückgängig zu machen.

### 1.1.2 Stoffumwandlungen

Stoffe sind Träger von Eigenschaften. Unsere Gesellschaft benutzt die Eigenschaften von Stoffen in vielfältiger Weise. Dabei sind sowohl die stofflichen Eigenschaften wie auch die energetischen Eigenschaften von Stoffströmen technisch interessant. Wasserdampf z.B. ist ein Träger thermischer Energie und wird als solcher bei zahlreichen Prozessen eingesetzt. Auch Mineralöle, Erdgas und Kohle sind Energieträger, nämlich chemisch gebundener Energie. Sie sind aber auch Träger von Elementen, aus denen z.B. Kunststoffe oder andere nützliche Produkte erzeugt werden können. Stahl und andere metallische Werkstoffe, oder auch Ton und Zement dienen als Konstruktionsmaterialien im Maschinenbau und im Bauwesen. Stoffe mit dem gewünschten stofflichen Eigenschaftsprofil, z.B. Stahl, Benzin oder Kunststoffe, aber auch Gase oder Flüssigkeiten wie reiner Sauerstoff oder Ammoniak, kommen in der

Natur nicht vor, sondern müssen durch Stoffumwandlungen aus den in der Natur gespeicherten Rohstoffen gewonnen werden. Diese Rohstoffe sind Ausgangsstoffe für die Gewinnung zahlreicher nützlicher Substanzen, die wesentlich zum Komfort einer modernen Industriegesellschaft beitragen. Allgemein sind Stoffumwandlungen solche Prozesse, in denen aus eintretenden Stoffen austretende Stoffe mit anderen Eigenschaften erzeugt werden. Grundsätzlich können diese Stoffumwandlungen physikalischer oder chemischer Natur sein. Bei physikalischen Stoffumwandlungen bleiben die chemischen Verbindungen erhalten, während sich bei chemischen Stoffumwandlungen aus den ursprünglich vorhandenen Verbindungen neue bilden. Diejenigen physikalischen Stoffumwandlungen, die durch Temperatur- und Druckänderungen in Gasen und Flüssigkeiten herbeigeführt werden, bezeichnet man als thermische Stoffumwandlungen. Handelt es sich dabei um Stoffumwandlungen ohne Änderung der Zusammensetzung, so spricht man auch einfach von Heiz- und Kühlprozessen, oder Entspannungs- und Verdichtungsprozessen. In der Regel sind an einem technischen Stoffumwandlungsprozess sowohl thermische als auch chemische Stoffumwandlungen beteiligt.

Die Stoffumwandlungen unterliegen wie die Energieumwandlungen einschränkenden Naturgesetzen. Ähnlich wie bei Energieumwandlungen die gesamte Energiemenge, so bleibt bei Stoffumwandlungen die gesamte Masse erhalten. Wenn in einem Ammoniak-Reaktor z.B. 28 kg Stickstoff und 6 kg Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden, so entsteht daraus ein Reaktionsprodukt von 34 kg, in der Regel ein Gemisch aus Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff. Man kann somit eine Masse nicht erzeugen oder verbrauchen. Diese Gesamtmassenerhaltung gilt auch für beliebig komplexe Prozesse. So müssen einem modernen Steinkohlekraftwerk von  $2 \times 600$  MW elektrischer Leistung pro Jahr etwa 3,22 Mio. t Steinkohle zugeführt werden. Die zur Verbrennung dieser Steinkohle ebenfalls zugeführte Luftmasse beträgt etwa 40,55 Mio. t. Die abgeführten Materieströme sind etwa 280000 t Asche und Stäube sowie etwa 43,49 Mio. t Rauchgas, vgl. Abb. 1.3. Dabei teilt sich das Rauchgas in die Hauptkomponenten Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf, sowie mengenmäßig kleine Anteile wie Sauerstoff, Schwefeldioxid und Stickoxide auf. Das Naturgesetz der Massenerhaltung ist eine wesentliche Einschränkung möglicher Stoffumwandlungen und eine der Grundlagen ihrer Analyse. Bei thermischen Stoffumwandlungen gilt die Massenerhaltung auch für die einzelnen Komponenten. Man kann daher aus einem System durch eine thermische Stoffumwandlung nur diejenigen Komponenten mit denjenigen Mengen gewinnen, die ursprünglich in ihm gespeichert sind. Bei chemischen Reaktionen bleiben zwar die Gesamtmasse, nicht aber die Massen der einzelnen Komponenten erhalten. Insbesondere gilt aber die Mengenerhaltung für die Elemente. So müssen zur Bildung eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff 1 Stickstoffatom und 3 Wasserstoffatome zusammengeführt werden. Diese Elementenerhaltung, die auch als stöchiometrische Bedingung oder einfach Stöchiometrie bezeichnet wird, schränkt die Vielfalt

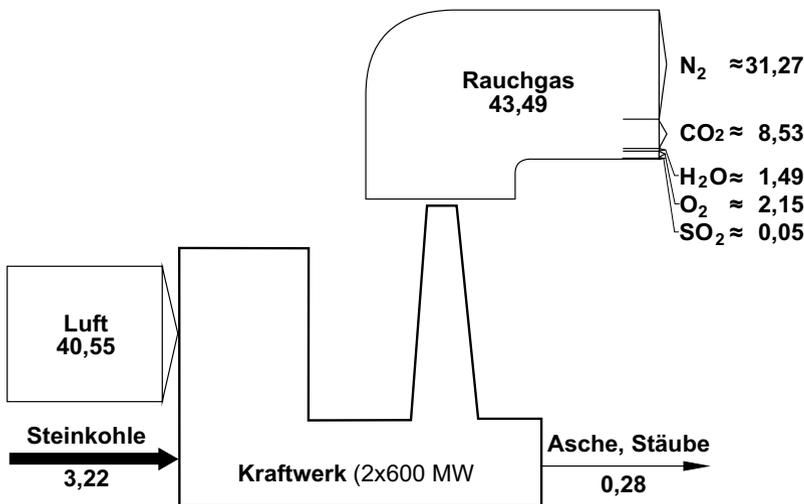


Abb. 1.3. Massenbilanz eines 2 × 600 MW-Steinkohlekraftwerks(in Mio t/a)

möglicher Reaktionen ein und erlaubt die Aufstellung so genannter Reaktionsgleichungen, aus denen die Massenbilanzen der einzelnen Komponenten bei einer chemischen Stoffumwandlung abgelesen werden können. Bei chemischen Stoffumwandlungen kann man daher aus einem System nur diejenigen Komponenten mit denjenigen Mengen gewinnen, für die ein entsprechender Elementenvorrat im System gespeichert ist.

Ein weiteres einschränkendes Naturgesetz für Stoffumwandlungen besteht darin, dass sie, ähnlich den Energieumwandlungen, nicht symmetrisch sind. Als Beispiel betrachten wir einen Prozess, bei dem die Inhaltsstoffe unserer Atemluft, also Stickstoff, Sauerstoff, Argon etc. als reine Stoffe aus Gasflaschen in den richtigen Mengenverhältnissen in einen Behälter einströmen. Wir erhalten dabei im Behälter ohne besonderen technologischen Aufwand und ohne Energiezufuhr das Gemisch Luft. Diese Stoffumwandlung läuft spontan, d.h. so zu sagen von selbst ab. Wenn wir nun umgekehrt aus Luft die Inhaltsstoffe Stickstoff, Sauerstoff, Argon etc. als reine Stoffe gewinnen wollen, so ist dazu eine technologisch aufwändige thermische Stoffumwandlung mit erheblicher Energiezufuhr, nämlich eine Luftzerlegung, erforderlich. Das Analoge gilt für chemische Stoffumwandlungen. Betrachten wir z.B. einen bestimmten Elementenvorrat aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff. Dieser Elementenvorrat kann bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in der Form eines Gemisches von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auftreten, oder aber in Form des flüssigen Reaktionsprodukts Wasser. Die Umwandlung beider Stoffformen ineinander ist nicht symmetrisch. Wenn reiner Wasserstoff und reiner Sauerstoff miteinander in Kontakt gebracht werden, dann entsteht Wasser, und zwar in einer sehr heftigen Reaktion, der so genannten Knallgas-

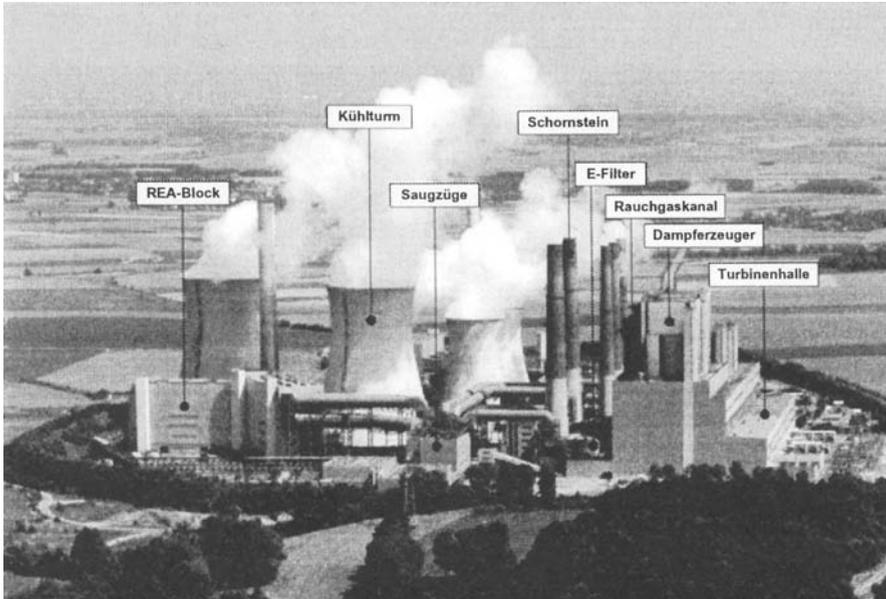


Abb. 1.4. Kraftwerk

reaktion. Zum Ablauf dieser chemischen Stoffumwandlung bedarf es keiner aufwändigen technologischen Maßnahmen und keiner Energiezufuhr. Sie läuft spontan ab. Ganz anders ist es mit der Stoffumwandlung von Wasser in die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Umwandlung ist bekanntlich nur durch eine aufwändige Technologie und unter Energiezufuhr, die nicht aus der bei der Knallgasreaktion freigesetzten Energie gedeckt werden kann, zu realisieren, z.B. in einer Elektrolyseapparatur.

### 1.1.3 Energie- und Stoffumwandlungen in technischen Prozessen

In allen technischen Prozessen laufen Energie- und Stoffumwandlungen ab. Die Thermodynamik als die Wissenschaft, die die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen bereitstellt, ist daher eine der Grundlagen der Ingenieurwissenschaften.

Energieumwandlungen sind solche Prozesse, bei denen aus einer Energieform eine andere erzeugt wird. Sie werden in sehr vielfältiger Weise gestaltet, wobei als beteiligte technische Einrichtungen ganz unterschiedliche Maschinen und Apparate in Betracht kommen. Ein allgemein bekanntes Beispiel für Energieumwandlungen ist der Kraftwerksprozess. Abb. 1.4 zeigt die äußere Erscheinung eines Kraftwerks. In seiner häufigsten Gestaltung wird aus Brennstoffenergie durch Verbrennung zunächst ein heißes Verbrennungsgas erzeugt. Dieses heiße Gas überträgt im Kessel Wärme an einen Wasserstrom bei hohem Druck, der dadurch verdampft. Der Dampf gibt seine

Energie an die Turbine ab, deren drehende Welle ihrerseits durch Kopplung mit einem Generator elektrische Energie erzeugt. Der aus der Turbine austretende Dampf wird im Kondensator durch Einsatz von Kühlwasser kondensiert und in den Kessel zurückgeführt. Das aufgeheizte Kühlwasser gibt in Kühltürmen seine Wärme an die Umgebung ab. Die zugeführte Brennstoffenergie wird also in elektrische Energie und Wärme aus dem Kühlturm umgewandelt.

Stoffumwandlungen sind solche Prozesse, bei denen aus einer Stoffform eine andere erzeugt wird. Unterschiedliche Stoffformen können sich bei ein- und demselben Stoff durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften ergeben, z.B. durch die Zustände Gas oder Flüssigkeit, oder durch unterschiedliche Werte von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Es können aber auch durch chemische Prozesse aus den ursprünglich vorhandenen Stoffen neue Verbindungen entstehen. Auch hier gibt es vielfältige technische Gestaltungen. Ein großtechnisches Beispiel für Stoffumwandlungen ist die Ammoniak-Synthese. Abb. 1.5 zeigt die äußere Erscheinung einer solchen chemischen Fabrik. Ammoniak, also die Verbindung  $\text{NH}_3$ , kann synthetisch aus den Gasen Stickstoff und Wasserstoff hergestellt werden. Hierzu wird im Teilprozess der Dampfspaltung in einem so genannten Reformier aus Wasserdampf Wasserstoff erzeugt. Durch eine Luftzerlegung oder durch Abtrennung des Sauerstoffs im Zuge einer Verbrennung von Brennstoff wird aus Luft Stickstoff gewonnen. Im Synthesereaktor entsteht dann aus Wasserstoff und Stickstoff

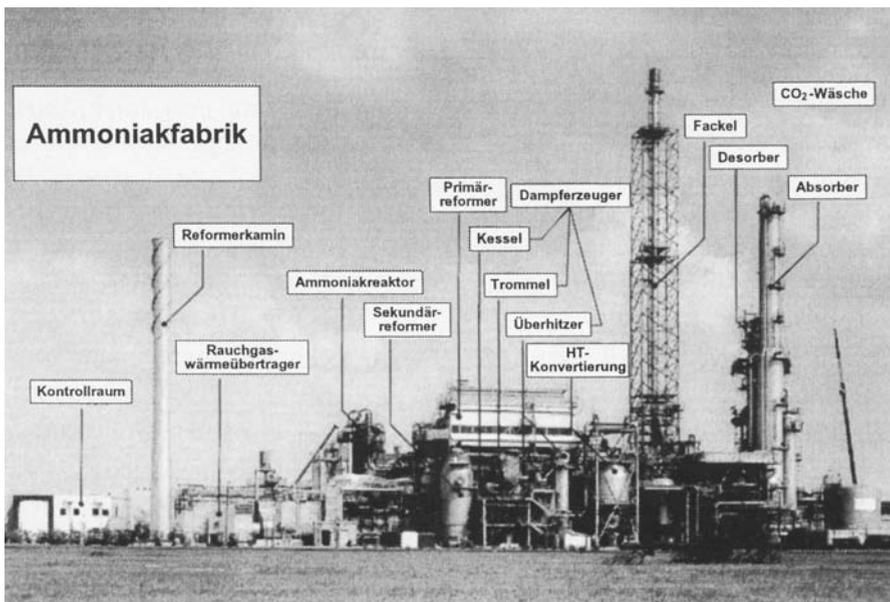


Abb. 1.5. Ammoniakfabrik

das gewünschte Ammoniak. Die dazu erforderlichen technischen Einrichtungen sind im Wesentlichen Behälter, die den Eingangsstoffen die nötigen Werte von Temperatur und Druck sowie Raum und Zeit geben, damit die Stoffumwandlungen ablaufen können.

Obwohl Energieumwandlungen und Stoffumwandlungen somit ihrem Wesen nach unterschiedliche Zielrichtungen haben und auch in unterschiedlichen technischen Anlagen ablaufen, hängen sie doch in vielfältiger Weise miteinander zusammen. So sind die Energieumwandlungen in einem Kraftwerk stets begleitet von einer Reihe von Stoffumwandlungen. Das dem Kessel bei hohem Druck zugeführte Wasser wird in Dampf umgewandelt. Bei dieser Stoffumwandlung ändert der Stoff Wasser seine Temperatur und sein Volumen. Bei der Entspannung in der Turbine ändert sich sein Druck und im Kondensator schließlich wird er in eine Flüssigkeit zurückverwandelt. Weitere Stoffumwandlungen im Kraftwerk laufen in der Rauchgasreinigung ab. Dort wird z.B. das Schwefeldioxid aus dem aus dem Kessel austretenden Verbrennungsgas durch Kontakt mit einer wässrigen Lösung, die Kalzium-Ionen enthält, in Gips umgewandelt. Andererseits sind die Stoffumwandlungen der Ammoniak-Synthese in vielfältiger Weise mit Energieumwandlungen verbunden. So läuft die Dampfspaltung im Reformier bei hohen Temperaturen ab, was eine Wärmezufuhr z.B. über die Verbrennung eines Brennstoffs erfordert. Die Synthese selbst verlangt hohe Drücke, die man durch Energiezufuhr in einem Verdichter erzeugt. Schließlich fordert die Abtrennung des im Synthesereaktor gebildeten Ammoniaks die Abfuhr von Wärme, insbesondere die Erzeugung von Kälte, also von Temperaturen unter der Umgebungstemperatur. Energie- und Stoffumwandlungen treten also stets gekoppelt auf, auch wenn der eigentliche Zweck eines Prozesses entweder eine Energieumwandlung oder eine Stoffumwandlung ist.

#### 1.1.4 Allgemeine Schlussfolgerungen

Die vorgestellten Naturgesetze, die Massenerhaltung, die Energieerhaltung und das Gesetz von der Unsymmetrie lassen einige allgemeine Schlussfolgerungen über Energie- und Stoffumwandlungen zu.

So führt das Gesetz von der Erhaltung der Masse auf die Erkenntnis, dass alle Prozesse, die mit einer Entnahme von Rohstoffen verbunden sind, einen gleich großen Massenstrom von Produkten und Abfällen abgeben. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass neben den gewünschten Produkten auch Abfallstoffe entstehen. Die Aufteilung der abgegebenen Stoffe in Produktstoffe und Abfallstoffe ist allerdings nicht durch das Gesetz der Massenerhaltung sondern durch die Prozessführung bestimmt. Beim Hochofen-Prozess zur Erzeugung von Roheisen aus dem natürlich vorkommenden Eisenerz, also im Wesentlichen einer Mischung aus Eisenoxiden und Begleitstoffen, gilt z.B. nur das Eisen als Produkt. Der abgespaltene Sauerstoff des Eisenoxids wird, gebunden in Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserdampf, als Gichtgas an die Umgebung abgegeben. Die Begleitstoffe bilden die Hochofenschlacke.

Alle betrachteten Stoffströme werden quantitativ durch die Materiemengenbilanzen beschrieben. Gichtgas und Schlacke sind allerdings nur dann Abfallströme, wenn sie nicht als Eingangsstoffe für andere technische Prozesse eingesetzt werden. In Prozessen der Lebensmittelindustrie oder auch der Textilindustrie werden große Wasserströme aus der Umgebung entnommen und für Spülzwecke bzw. Färbezwecke eingesetzt. Nach der Materiemengenbilanz werden diese Wasserströme, verunreinigt durch die prozessbedingten weiteren Stoffe, als Abwässer wieder an die Umgebung abgegeben oder nach Aufarbeitung wieder in den Prozess rückgeführt. Das Abfallproblem wird durch das Gesetz von der Massenerhaltung einer quantitativen Analyse zugänglich. Dabei können auf Grund von chemischen Reaktionen ganz neue Verbindungen als Bestandteile der Abfallströme auftreten. So werden z.B. in der Sinteranlage eines Hüttenwerks aus den im Koks, im Eisenerz und sonstigen Begleitstoffen vorhandenen Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor insbesondere Dioxine gebildet, von denen einige gefährliche Giftstoffe sind. Die Art und Menge der möglichen Komponenten sind durch die Massenbilanz der Elemente eingeschränkt.

Das Gesetz der Energieerhaltung führt auf die Erkenntnis, dass die einem technischen Prozess zugeführte Energie den Prozess im stationären Fall wieder verlassen muss. Dies kann in Form gezielt erzeugter Nutzenergie und/oder in Form von Abwärme bzw. in Form erhitzter Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe erfolgen. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass bei jeder Energieumwandlung neben Nutzenenergie auch Abfallenergie entsteht. Die Aufteilung der abgegebenen Energie in Nutz- und Abfallenergie ist nicht durch das Gesetz von der Energieerhaltung bestimmt, sondern durch die Prozessführung. In den zu- und abgeführten Stoffströmen kann ein Teil der Energie auch chemisch gespeichert sein. Beim Hochofenprozess z.B. wird chemisch gebundene Energie in Form von Koks zugeführt. Diese Energie verlässt den Prozess in Form von Stoffströmen, nämlich des heißen Roheisens, das neben seiner thermischen Energie chemisch gebundene Energie in Form des aufgenommenen Kohlenstoffs enthält, der heißen Schlacke, und des Gichtgases, das ebenfalls thermische und chemisch gebundene Energie mit sich trägt. Schließlich geht ein Teil der zugeführten Energie als Abwärme in das Kühlwasser des Hochofens. Die Energie der heißen Schlacke und die Abwärme machen zusammen die Abfallenergie aus. Im Kraftwerk ist die gezielt erzeugte Nutzenergie der elektrische Strom. Darüber hinaus findet sich ein großer Teil der zugeführten Brennstoffenergie in der Kühlturmabwärme wieder. Ein kleiner Teil steckt in der Energie der heißen Verbrennungsgase, die aus dem Kamin in die Umgebung entlassen werden. Abfallenergie ist ähnlich wie Abfallstoff nicht unproblematisch, denn sie muss wie dieser von der Umwelt aufgenommen werden. Dies kann kritisch werden, wenn z.B. Industrieunternehmen und/oder Kraftwerke die Flüsse der Umgebung so weit aufheizen, dass das biologische Gleichgewicht dort gestört wird.

Schließlich hat auch das Naturgesetz von der Unsymmetrie einige allgemeine Konsequenzen für Energie- und Stoffumwandlungen. Energieumwandlungen sind unsymmetrisch, denn die ursprünglich in einem Energieumwandlungsprozess eingesetzte Energieform lässt sich ohne äußere Energiezufuhr nicht wieder in die gleiche Menge derselben Energieform zurückverwandeln. Bei jeder Energieumwandlung treten Verluste auf, die sich nicht auf die Menge der Energie sondern auf ihre Qualität beziehen. Besonders deutlich sind diese Verluste bei der Umwandlung der Energieformen Wärme und Arbeit ineinander. Eine bestimmte Menge Arbeit, z.B. in Form einer drehenden Welle, kann zwar in eine gleiche Menge der Energieform Wärme, z.B. durch Reibung, umgewandelt werden. Aber diese Menge der Energieform Wärme kann auf keine Weise wieder zurück in eine gleiche Menge Arbeit umgewandelt werden. Arbeit repräsentiert damit offenbar eine höherwertige Energieform als Wärme. Die Umwandlung von Arbeit in Wärme ist also von einer Entwertung der Energie begleitet, einem Qualitätsverlust, den man auch als Umwandlungsverlust bezeichnet. Diese Schlussfolgerungen lassen sich verallgemeinern. Allgemein ist also einer Energieform neben einem Mengenmaß auch ein Qualitätsmaß zuzuordnen, und bei allen Energieumwandlungen treten Qualitätsverluste auf. Bei den Stoffumwandlungen beobachtet man ähnliche unsymmetrische Erscheinungen. Die Gesamtmasse und auch die Masse der Elemente bleiben erhalten, die Stoffformen wandeln sich aber in unsymmetrischer Weise ineinander um. Die reinen Luftinhaltsstoffe wie Stickstoff, Sauerstoff, Argon etc. vermischen sich spontan zu Luft, Wasserstoff und Sauerstoff reagieren spontan zu Wasser. Die umgekehrten Prozesse laufen nicht spontan ab. Nur unter Energiezufuhr und Aufwand einer Technologie trennt sich Luft in seine Inhaltsstoffe und zerlegt sich Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Das Gleiche gilt für rein makroskopische Stoffumwandlungen, die nicht die molekulare Ebene tangieren. Autoreifen wandeln sich beim Fahren durch Abrieb auf der Straße in Restreifen und kleine Reifenpartikel um. Aluminiumdosen verteilen sich durch Gebrauch mehr oder weniger weit in der Umgebung. Nur unter Energiezufuhr und mit technologischem Aufwand lassen sich aus den Restreifen und den abgeriebenen Reifenpartikeln neue Reifen und aus den nach Gebrauch verteilten Aluminiumdosen neue, befüllbare Aluminiumdosen gewinnen. Die zur Umkehrung der spontanen Stoffumwandlungen erforderliche Energie repräsentiert einen Wert. Somit sind auch spontane Stoffumwandlungen von einer Entwertung begleitet, die man durch den Wert des Energieaufwands messen kann, der die Stoffumwandlung gerade wieder rückgängig macht. Solche Umkehrprozesse unter Aufwand von Energie und Technologie sind immer möglich.

## 1.2 Die thermodynamische Analyse

Die Thermodynamik stellt die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen bereit. Energie- und Stoffumwandlungen laufen in vielfältigen

Maschinen und Anlagen ab, z.B. in Gasturbinen, Dampfkraftwerken, Kühlaggregaten, thermischen Trennanlagen und chemischen Reaktoren. Dementsprechend sind vielfältige Wissensgebiete gefordert, wenn es um die Entwicklung und den Bau solcher unterschiedlicher Maschinen und Anlagen geht. In der Regel stellt man fest, dass die ablaufenden realen Prozesse so komplex sind, dass sie sich einer detaillierten Beschreibung und quantitativen Analyse entziehen. Es ist daher in allen Wissensgebieten erforderlich, die realen Vorgänge zunächst durch geeignete Modellvorstellungen so weit zu vereinfachen, dass sie einer quantitativen Analyse zugänglich werden. Aus der Analyse am Modell sind schließlich Erkenntnisse für den realen Prozess abzuleiten. Die thermodynamische Analyse zeichnet sich durch eine Modellbildung von besonders hohem Abstraktionsgrad aus. Sie verzichtet auf die Berücksichtigung der apparativen und maschinellen Vielfalt technischer Anlagen und konzentriert sich statt dessen auf die wesentlichen, allgemeingültigen Vorgänge. Insbesondere beruht die thermodynamische Analyse auf der Definition des thermodynamischen Systems, der vereinfachten Beschreibung dieses Systems als fluide Phase und der Untersuchung idealisierter Prozesse dieser fluiden Phasen.

### 1.2.1 Das thermodynamische System

Eine thermodynamische Untersuchung beginnt mit der Festlegung des thermodynamischen Systems, d.h. mit der Abgrenzung des zu untersuchenden Objekts gegenüber seiner Umgebung. Dies geschieht durch Angabe der Systemgrenzen, die eine gedachte, also nicht notwendigerweise materiell vorhandene, geschlossene Fläche im Raum bilden. Innerhalb dieser Fläche liegt das System, das Äußere wird als Umgebung bezeichnet.

Wir betrachten als erstes Beispiel das thermodynamische System einer Luftpumpe. Ihr reales Aussehen ist jedermann bekannt. Sie besteht aus mehreren Objekten wie Kolben, Zylinder, Gehäuse, Gestänge und Luft. Die thermodynamische Analyse greift aus der Vielzahl der Objekte die für das Funktionsprinzip notwendigen heraus. Sie modelliert die Luftpumpe als Gas in einem Zylinder mit beweglichem Kolben, vgl. Abb. 1.6. Das der thermodynamischen Analyse zu Grunde liegende System ist das Gas im Zylinder. Die Systemgrenze ist gestrichelt eingetragen. Offenbar kann sich die Systemgrenze während der zu untersuchenden Prozesse verschieben, z.B. wenn sich der Kolben nach innen bewegt und damit ein kleineres Volumen Gegenstand der Betrachtungen wird. Wenn während des zu untersuchenden Prozesses, z.B. der Kompression der Luft im Zylinder bei geschlossenem Ventil, keine Masse über die Systemgrenzen transferiert wird, bezeichnet man ein solches thermodynamisches System auch als geschlossenes System oder als Kontrollmasse. Alle technischen Details der Luftpumpe, von der geometrischen Gestaltung des Zylinders über das Ventil bis zu Einzelheiten der Kraftübertragung, sind durch die Lage der Systemgrenze als Umgebung definiert und bleiben damit außerhalb der thermodynamischen Betrachtungen. Das gewählte ther-

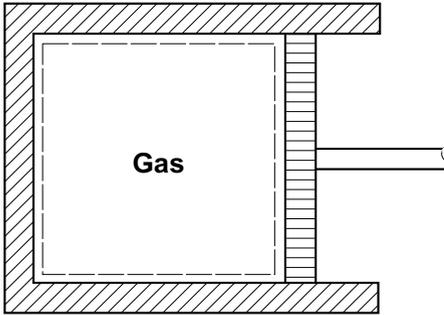


Abb. 1.6. Gas im Zylinder

modynamische System ist daher ein stark vereinfachtes und von den realen Verhältnissen abstrahiertes Modell für eine Luftpumpe. Dennoch führt die thermodynamische Analyse zu Erkenntnissen, die auf die reale Luftpumpe übertragen werden können, z.B. über die für eine bestimmte Druckerhöhung zuzuführende Kompressionsarbeit und die sich bei der Kompression ergebende Temperatur.

Als zweites grundsätzlich ähnliches Beispiel für ein thermodynamisches System betrachten wir eine technische Verdichteranlage. Verdichteranlagen dienen dazu, einen Gasstrom  $\dot{m}$  kontinuierlich von einem Anfangsdruck  $p_0$  auf einen höheren Enddruck  $p_1$  zu komprimieren. Sie können technologisch sehr unterschiedliche Ausführungen haben. Abb. 1.7 zeigt schematisch eine Kolbenverdichteranlage, zu der die Objekte Elektromotor, Schwungscheibe, Gestänge, Kolben, Zylinder, Rohrleitungen sowie das Gas gehören. Im Mittel-

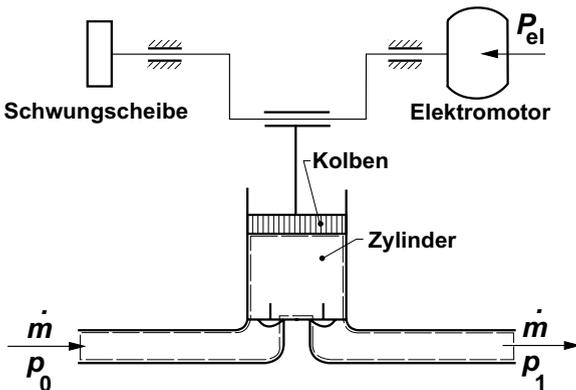


Abb. 1.7. Kolbenverdichter

punkt des Kolbenverdichters steht der Zylinder mit beweglichem Kolben, wie wir ihn bereits beim Modell für die Luftpumpe kennen gelernt haben. Eine

andere technologische Variante einer Verdichteranlage ist in Abb. 1.8 gezeigt. Hierbei handelt es sich um einen Turboverdichter, wie er z.B. als Bestandteil

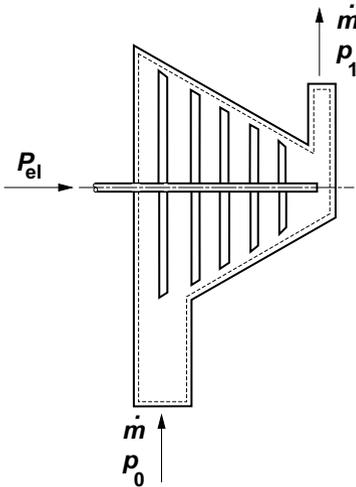


Abb. 1.8. Turboverdichter

von Gasturbinen Anwendung findet. Das Gas wird durch eine drehende Welle mit geeigneter Beschau felung in einen sich verengenden Kanal gefördert und dabei komprimiert. Schließlich zeigt Abb. 1.9 eine weitere, besonders einfache technologische Variante einer Verdichteranlage, einen so genannten Diffusor. In einem Diffusor wird der Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit in

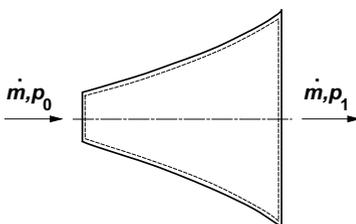
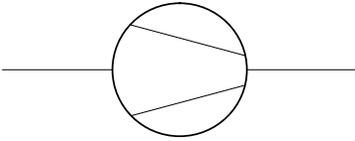


Abb. 1.9. Diffusor

einen sich erweiternden Strömungskanal geführt und dabei auf eine geringere Geschwindigkeit abgebremst. Hierbei steigt der Druck auf den gewünschten Wert  $p_1$  an. Da sich die thermodynamische Analyse von allen maschinellen und apparativen Details befreit, ist das thermodynamische System für alle drei technologischen Varianten gleich. Allgemein wird als thermodynamisches System einer Verdichteranlage das Gas gewählt. Diese Systemgrenze ist in den

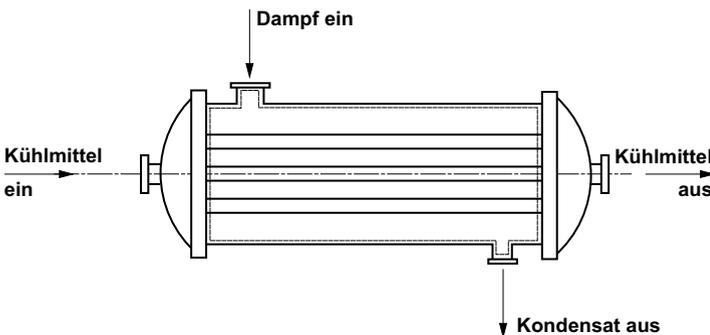
Abb. 1.7 bis 1.9 gestrichelt eingetragen. Die Abb. 1.10 zeigt das allgemeine Schaltschema einer Verdichteranlage. Da in den Verdichter ein Materiestrom



**Abb. 1.10.** Schaltschema einer Verdichteranlage

einströmt und ihn auch wieder verlässt, handelt es sich um ein offenes System. Das Volumen des thermodynamischen Systems bleibt während des Prozesses konstant. Man spricht daher auch von einem Kontrollvolumen. In allen Fällen ist das thermodynamische System ein stark abstrahiertes Modell einer realen Verdichteranlage. Man kann daher aus der thermodynamischen Analyse keine Hinweise auf die konstruktive Gestaltung erwarten. Dennoch ergeben sich grundlegende Erkenntnisse, z.B. über die einzusetzende elektrische Leistung für eine vorgegebene Druckerhöhung und die Temperatur des Gases bei Austritt aus der Anlage.

Als drittes Beispiel für die Definition eines thermodynamischen Systems betrachten wir einen Wärmeübertrager, insbesondere einen Kondensator. Allgemein hat ein Wärmeübertrager die Aufgabe, Wärme von einem fluiden Materiestrom auf einen anderen zu übertragen. Beim Kondensator kommt es insbesondere darauf an, einen Dampf durch Wärmeübertragung an ein Kühlmittel so weit abzukühlen, dass er kondensiert, d.h. in den flüssigen Zustand übergeht. Kondensatoren werden z.B. in Dampfkraftanlagen und Dampfkältemaschinen eingesetzt. Wie bei der Verdichteranlage, so gibt es auch für einen Kondensator unterschiedliche technische Systeme, die diesen Zweck erfüllen. Abb. 1.11 zeigt schematisch einen Röhrbündelkondensator,



**Abb. 1.11.** Röhrbündelkondensator (schematisch)

bei dem sich der kondensierende Dampf auf den Außenseiten von Rohren niederschlägt, während durch die Rohre eine kalte Flüssigkeit zur Aufnahme der abzuführenden Wärme geführt wird. Es ist leicht vorstellbar, dass auch ganz andere technologische Bauformen für einen Kondensator möglich sind. So werden häufig zur Industriekraftwerkskühlung luftgekühlte Kondensatoren eingesetzt, vgl. Abb. 1.12. Hier kondensiert der Dampf innerhalb der Rohre, und die dabei abzuführende Wärme wird von der durch einen Ventilator an den Rohren vorbei geförderten Luft aufgenommen. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs zwischen der Luft und den Rohren sind an deren Außenseiten Rippen angebracht. Die thermodynamische Analyse befreit sich von

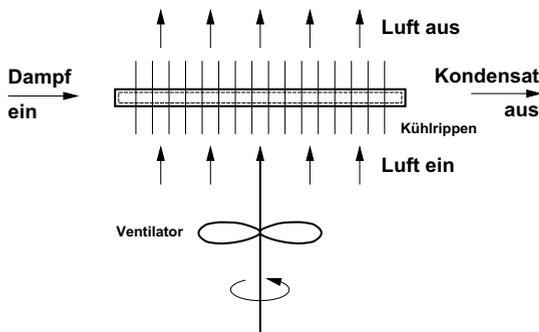


Abb. 1.12. Luftgekühlter Kondensator (schematisch)

allen technologischen Details, indem sie als System lediglich den kondensierenden Dampf betrachtet. Das Kühlmedium ist in der Regel uninteressant. Das den Kondensator beschreibende thermodynamische System ist in den Abb. 1.11 und 1.12 wieder gestrichelt eingetragen. Hierbei sind die Rohre ausgeschlossen, ohne dass dies in Abb. 1.11 im Einzelnen gezeigt ist. Analoge Betrachtungen gelten auch für andere Arten von Wärmeübertragern, insbesondere auch Verdampfer, in denen eine Flüssigkeit durch Wärmezufuhr in den dampfförmigen Zustand umgewandelt wird. Wärmeübertrager werden grundsätzlich durch offene thermodynamische Systeme modelliert, da Stoffströme ein- und austreten. Abb. 1.13 zeigt das abstrakte Schaltschema eines Wärmeübertragers, das für alle technologischen Formen gilt, bei



Abb. 1.13. Schaltschema eines Wärmeübertragers

denen nur eines der beiden Medien der thermodynamischen Betrachtung unterworfen wird. Soll auch das andere Medium betrachtet werden, so wird dies durch entsprechende Symbole, z.B. zwei weitere Pfeile für Ein- bzw. Austritt angedeutet. Trotz des hohen Abstraktionsgrades ergeben sich auch hier wieder einschlägige Erkenntnisse für die wesentlichen Prozesse in einem Wärmeübertrager, z.B. über den Wärmestrom, der für eine bestimmte Temperaturänderung eines beteiligten Stoffstromes zu- oder abgeführt werden muss.

Als viertes Beispiel für die Definition eines thermodynamischen Systems betrachten wir eine thermische Trennanlage, insbesondere eine Rektifizierkolonne. Eine Rektifizierkolonne dient zur Trennung eines flüssigen Gemisches durch Wärmezufuhr, z.B. zur Zerlegung eines flüssigen Gemisches aus Wasser und Alkohol in einen praktisch reinen Alkoholdampf am Kopf der Kolonne und praktisch reines flüssiges Wasser in ihrem Sumpf. Abb. 1.14 zeigt das Schema einer speziellen Ausführungsart, einer so genannten Siebbodenkolonne. Der Zulauf ist das zu trennende flüssige Gemisch aus Wasser

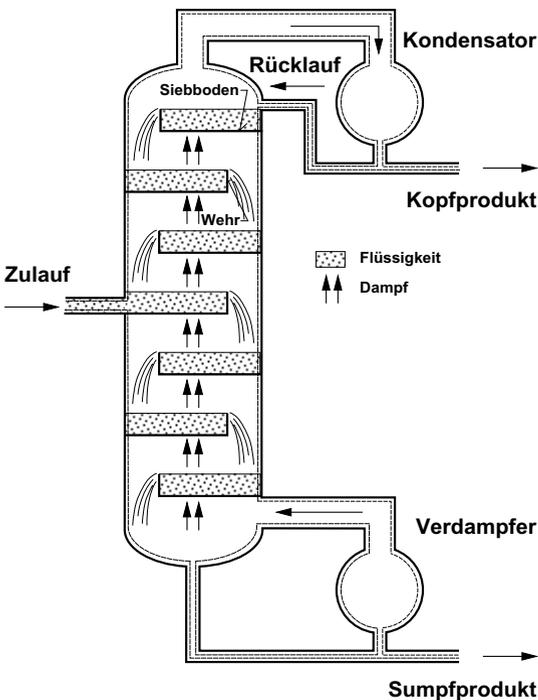


Abb. 1.14. Siebbodenkolonne

und Alkohol. Am Kopf der Kolonne wird Alkoholdampf abgezogen und dem Kondensator zugeführt. In dem Kondensator wird der Alkoholdampf kon-

densiert, d.h. flüssig niedergeschlagen. Ein Teil verlässt als Kopfprodukt die Kolonne, der Rest wird als Rücklauf am Kopf in die Kolonne zurückgeführt. Am Sumpf der Kolonne wird flüssiges Wasser abgezogen. Ein Teilstrom wird als Sumpfprodukt flüssig abgeführt, der Rest wird im Verdampfer verdampft und der Kolonne im Sumpf als Dampf wieder zugeführt. Die betrachtete Kolonne enthält so genannte Siebböden, d.h. Einbauten, auf denen sich die Flüssigkeit staut und von dem aufsteigenden Dampfstrom durchperlt wird, bevor sie über das Wehr zum nächst tiefer liegenden Boden abfließt, während der Dampf zum nächst höheren Boden aufsteigt. Die Siebböden haben den technischen Zweck, Dampf und Flüssigkeit für eine ausreichende Zeit miteinander in innigen Kontakt zu bringen. Während dieser Zeit finden zwischen Dampf und Flüssigkeit Prozesse statt, als deren Ergebnis sich der Alkohol bevorzugt im Dampf und das Wasser bevorzugt in der Flüssigkeit ansiedelt. Mit dieser bevorzugten Wanderung der Komponente Alkohol in den Dampf und der Komponente Wasser in die Flüssigkeit ist der gewünschte Trenneffekt verbunden. Zum selben Zweck können auch ganz andere technische Vorrichtungen in die Kolonne eingebaut werden, z.B. andere Bodentypen oder auch eine Schüttung von Füllkörpern. Für die thermodynamische Analyse wird die Rektifiziersäule von allen apparatetechnischen Details befreit. Die Analyse bezieht sich wiederum nur auf die fluide Materie, also die Flüssigkeit und den Dampf in der Kolonne. Je nach Untersuchungstiefe sind unterschiedliche thermodynamische Systeme angebracht. Interessiert man sich z.B. nur für die zur Stofftrennung in Verdampfer und Kondensator zu- bzw. abzuführenden Wärmeströme und die ein- und austretenden Stoffströme, so wird als thermodynamisches System das Fluid in der Kolonne als Ganzes betrachtet, vgl. die gestrichelte Systemgrenze in Abb. 1.14. Hierbei sind die Siebböden ausgeschlossen, ohne dass dies im Detail gezeigt ist. Interessiert man sich indessen für Details der thermischen Stoffumwandlungen, so wird als thermodynamisches System ein Teil aus der Fluidmenge in der Kolonne herausgegriffen, nämlich der Dampf und die Flüssigkeit auf einem Boden, auf dem die Stoffübertragung stattfindet, vgl. Abb. 1.15. In beiden

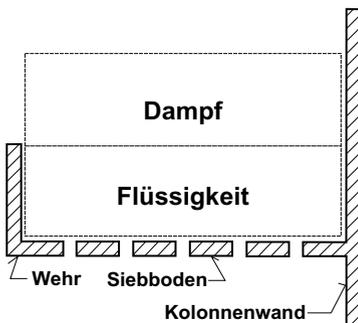


Abb. 1.15. Thermodynamisches System der Stofftrennung auf einem Siebboden

Fällen abstrahiert das thermodynamische System wieder weitgehend von der Realität einer Rektifizierkolonne. Wiederum erhält man aber schon durch die Analyse dieser einfachen thermodynamischen Systeme wertvolle Erkenntnisse über die Vorgänge in einer realen Rektifizieranlage, z.B. über die zu- und abzuführenden Wärmen, sowie die Temperaturen und Zusammensetzungen der Stoffströme. Da in die definierten Systeme Massenströme ein- und austreten, handelt es sich um offene Systeme.

Schließlich soll als letztes Beispiel für die Definition eines thermodynamischen Systems ein chemischer Reaktor betrachtet werden, insbesondere eine Verbrennungsanlage zur Dampferzeugung. Abb. 1.16 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Anlage. Sie hat die Aufgabe, die Kohle durch Verbrennung mit Luft in ein heißes Gas zu verwandeln, das dann durch Abkühlung Wärme abgibt und dadurch Wasser verdampft. Eine Verbrennungsanlage besteht aus mehreren Einheiten, die alle in technologisch vielfältigen Bauformen ausgeführt sein können. In Abb. 1.16 ist schematisch eine Rostfeuerung mit nachgeschaltetem Dampferzeuger, Elektrofilter zur Entstaubung des Rauchgases und nasser Rauchgaswäsche dargestellt. Die detaillierten technischen Einrichtungen sind nicht gezeigt. Die thermodynamische Analyse abstrahiert

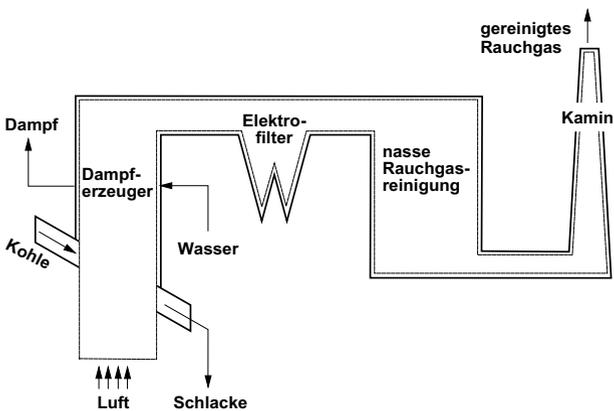


Abb. 1.16. Schema einer Verbrennungsanlage zur Dampferzeugung

wiederum von allen apparativen Details und konzentriert sich ausschließlich auf die an der Energie- und Stoffumwandlung beteiligten Stoffsysteme, hier die Kohle, die Verbrennungsluft und das daraus gebildete Rauchgas. Das zu Grunde gelegte thermodynamische System ist durch eine gestrichelte Linie kenntlich gemacht. In das System treten Luft und Kohle ein, Schlacke und Rauchgas verlassen es. Da Stoffströme ein- und austreten, handelt es sich um ein offenes System.

Aus den zuvor exemplarisch vorgestellten thermodynamischen Systemen lassen sich durch Zusammensetzung beliebig komplexe technische Anlagen

erfassen. Abb. 1.17 zeigt als Beispiel das vereinfachte Schaltbild eines fossil gefeuerten Heizkraftwerks. Es lässt sich grob in zwei Teilsysteme auf-

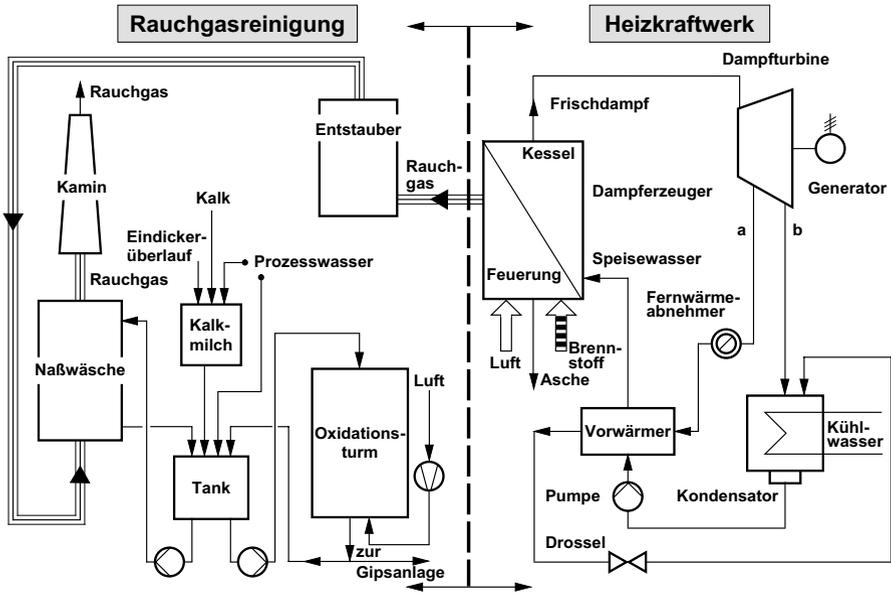


Abb. 1.17. Schaltbild eines fossil gefeuerten Heizkraftwerks

teilen, das eigentliche Heizkraftwerk und die Rauchgasreinigung, die hier als reine Entschwefelung abgebildet ist. Beide Teilsysteme sind durch den Rauchgasstrom gekoppelt. Dem System Heizkraftwerk werden der Brennstoff, z.B. Kohle, und die Verbrennungsluft zugeführt. Aus Kohle und Luft wird im Dampferzeuger ein heißes Gas erzeugt, das Rauchgas. Es dient dazu, das dem Kessel zugeführte Speisewasser in Frischdampf umzuwandeln. Der Frischdampf wird der Turbine zugeführt und dort auf zwei niedrigere Druckstufen entspannt. Er treibt dabei die Turbinenwelle an, die über einen Generator elektrische Energie erzeugt. Bei dem oberen Druck wird der Dampfstrom (a) aus der Turbine entnommen und einem Fernwärmeabnehmer zugeführt. Nach der Abgabe dieser Wärme ist der Dampfstrom kondensiert, d.h. er steht als heißer Flüssigkeitsstrom zur Verfügung. Durch Abkühlung im Vorwärmer gibt er weitere Wärme ab. In der Drossel, d.h. einem Druckminderungsventil, wird der Druck des kondensierten Stromes auf den Kondensatordruck gedrosselt, wobei die Flüssigkeit teilweise verdampft, und anschließend dem Dampfstrom (b) aus der Turbine beigemischt wird. Der bei dem Enddruck (b) die Turbine verlassende Dampf wird zusammen mit dem Strom (a) im Kondensator vollständig niedergeschlagen, wobei Wärme an das Kühlwasser abgegeben wird. Das Kondensat wird durch die Pumpe auf hohen Druck gefördert, im Vorwärmer erwärmt und als Speisewasser in den

Dampferzeuger zurückgeführt. Aus diesem Speisewasser wird im Dampferzeuger erneut Frischdampf produziert. Damit ist der Wasser-Dampf-Kreislauf geschlossen. Das aus dem Dampferzeuger austretende Rauchgas ist staubhaltig und enthält Schadstoffe, insbesondere auch Schwefeldioxid. Im Entstauber wird das Rauchgas zunächst von seiner Staubfracht befreit und gelangt dann in eine Nasswäsche, in der das  $\text{SO}_2$  durch Kontakt mit einer geeigneten Waschflüssigkeit ausgewaschen wird. Das gereinigte Rauchgas geht dann über den Kamin in die Umgebung. Als Waschflüssigkeit hat sich mit Kalk versetztes Wasser bewährt. Das  $\text{SO}_2$  wird von dieser Flüssigkeit aufgenommen und durch eine chemische Reaktion in Calciumsulfit umgewandelt. Im Oxidations-turm entsteht daraus unter Zusatz von Luft in einem weiteren chemischen Umwandschritt Gips. Es lassen sich mehrere thermodynamische Subsysteme definieren, z.B. der Kessel, die Feuerung, die Turbine, der Kondensator, der Vorwärmer, die Pumpe, die Drossel und der Fernwärmeabnehmer, oder auch, auf der Seite der Rauchgasreinigung, der Entstauber, die Nasswäsche und der Oxidationsturm. Alle Subsysteme werden durch Symbole, oft einfache Kästen, dargestellt. Die thermodynamische Analyse der Anlage konzentriert sich ausschließlich auf die an den Umwandlungen beteiligten Fluide. Die feste Kohle wird lediglich durch ihren Energieinhalt und ihre Zusammensetzung berücksichtigt, ihr Aggregatzustand ist für die thermodynamische Analyse belanglos.

Nicht nur einzelne technische Anlagen, auch z.B. ein ganzes kommunales Versorgungsgebiet lässt sich als thermodynamisches System modellieren, wie Abb. 1.18 zeigt. Das zu versorgende System ist eine Kommune mit Wohn-

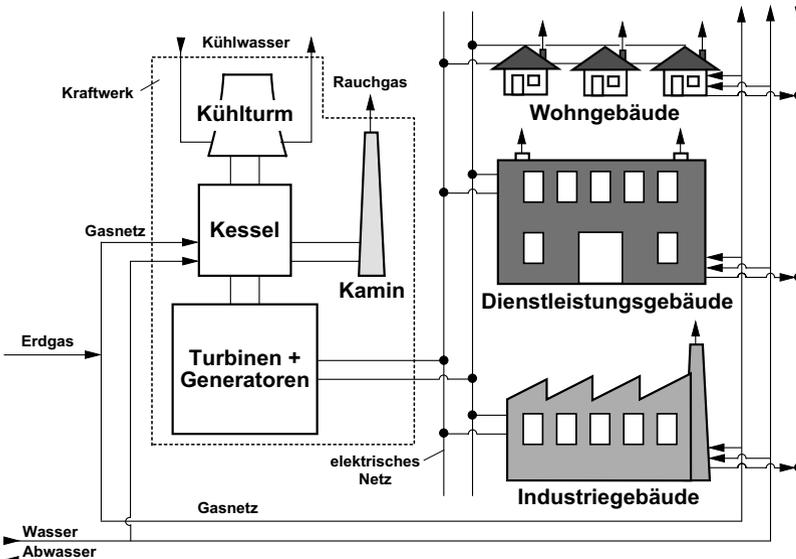


Abb. 1.18. Ein kommunales Versorgungsgebiet

gebäuden, Dienstleistungsgebäuden sowie Industrieansiedlungen. Sein Bedarf an Raumwärme, an Prozesswärme und an Strom wird durch die Verbrennung von Erdgas sowohl im Kraftwerk wie auch zur Wärmeerzeugung in dezentralen Anlagen in den Gebäuden gedeckt. Im Kraftwerk wird Strom erzeugt und an das elektrische Netz übergeben. Von dort wird der Strom an die Gebäude weitergeleitet. Das Erdgas gelangt über das Gasnetz sowohl in das Kraftwerk wie auch zu den Wärmeerzeugern in den Gebäuden. Das Versorgungsgebiet empfängt darüber hinaus Wasser, das an den beteiligten Energie- und Stoffumwandlungen teilnimmt. Aus dem System treten gasförmige Emissionen aus den Kaminen sowie Abwärme und Abwasser aus.

Diese Beispiele für thermodynamische Systeme zeigen den hohen Abstraktionsgrad thermodynamischer Analysen. Maschinen und Apparate oder auch ganze Anlagenkomplexe werden wie schwarze Kästen, d.h. ohne Einblick in ihre innere Struktur behandelt. Man spricht auch von einer „Black Box“-Betrachtungsweise. Das zu betrachtende System wird durch geeignet gewählte Systemgrenzen von seiner Umgebung getrennt. Diese Systemgrenzen können durch Linien hervorgehoben werden und brauchen nicht mit tatsächlich vorhandenen materiellen Flächen zusammenzufallen. Oft werden die Systemgrenzen einfach um eine ganze Maschine oder einen ganzen Apparat gelegt, obwohl streng nur das beteiligte Fluid Gegenstand der Analyse ist. Thermodynamische Analysen erfassen primär die Beziehungen zwischen zu- oder abgeführten Energie- und Stoffströmen und den dazugehörigen Änderungen in den Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten. Aus der Tatsache, dass dabei von allen maschinellen und apparativen Details abstrahiert wird, erklärt sich ihre Universalität. Energie- und Stoffumwandlungen, die in ganz unterschiedlichen Maschinen und Anlagen ablaufen, lassen sich durch wenige, einheitliche Konzepte beschreiben. Dabei werden wesentliche Erkenntnisse über die in realen Maschinen und Anlagen ablaufenden Vorgänge gewonnen. Allerdings wird dieses hohe Maß an Universalität mit Einschränkungen der Aussagekraft im Detail erkauft. Die thermodynamische Analyse sagt nichts über die Technik und das Betriebsverhalten von Maschinen und Apparaten aus. Für den Markterfolg eines technischen Produkts sind Aspekte wie konstruktive Gestaltung und Fertigung, Werkstoffwahl, Regelung und Sicherheitstechnik und schließlich auch das äußere Erscheinungsbild, das Design, entscheidend. Die Formgebung einer Turbinenschaufel entscheidet über den Wirkungsgrad der Turbine. Die Gestaltung des Brennraumes und der Gemischzuführung in einem Motor beeinflusst einschlägig den Verbrennungsverlauf und damit die Schadstoffbildung. Die Entwicklung technischer Produkte muss also die maschinellen und apparativen Details einbeziehen. Eine thermodynamische Analyse reicht daher nicht aus, um Maschinen und Anlagen detailliert zu entwickeln. Hierzu müssen vielfältige und spezialisierte Ingenieurwissenschaften hinzugezogen werden. Die thermodynamische Analyse stellt jedoch den ersten grundlegenden Schritt beim Bau einer energie- und stoffumwandelnden Maschine oder Anlage dar. Im Übrigen

spielen bei der Gestaltung technischer Prozesse oft nicht in erster Linie die Detaileigenschaften der einzelnen Maschinen und Anlagen, sondern deren optimale Zusammenfügung zu einem Gesamtsystem die maßgebende Rolle. Auf dieser Ebene ist der thermodynamische Systembegriff ohne Einschränkung adäquat.

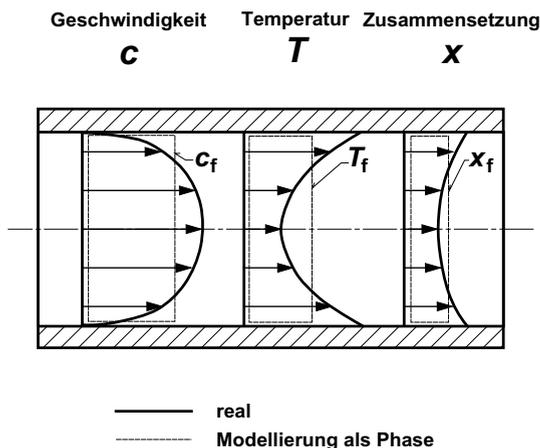
### 1.2.2 Das System als fluide Phase

Nachdem das thermodynamische System durch die Lage der Systemgrenzen definiert ist, kommt es darauf an, sein Verhalten bei Energie- und Stoffumwandlungen zu beschreiben. Gemäß den vereinbarten Systemgrenzen interessiert man sich nur für die an den Umwandlungen beteiligten Stoffströme. Insbesondere geht es daher um die Beschreibung der beteiligten Fluide, sei es als Arbeitsfluide bei Energieumwandlungen oder als Rohstoffe bzw. Produkte bei Stoffumwandlungen. Feststoffe sind nur in seltenen Fällen in die Betrachtungen einzubeziehen. Ihre in der Mechanik behandelten Festigkeits- und Spannungseigenschaften sind für die thermodynamische Analyse ohne Belang. Bei der Analyse thermodynamischer Systeme führen wir als bedeutsame Idealisierung den Begriff der Phase ein, insbesondere also den einer fluiden Phase. Eine Phase ist eine homogene Materiemenge, deren Eigenschaften wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung örtlich konstant, d.h. durch nur jeweils einen Zahlenwert zu beschreiben sind. Diese örtlich konstanten Eigenschaften einer Phase bezeichnet man als ihre Zustandsgrößen. Streng ist erst nach Ablauf aller Ausgleichsprozesse, im so genannten thermodynamischen Gleichgewichtszustand, vgl. Abschn. 7.1, ein Fluid als Phase anzusehen. Praktisch lassen sich jedoch auch Fluide mit örtlich variablen Eigenschaften oft näherungsweise als Phasen modellieren.

Das Gas im Zylinder nach Abb. 1.6 ist dann eine Phase, wenn es durch einheitliche Werte seiner Zustandsgrößen zu charakterisieren ist. Der durch die Zustandsgrößen definierte Zustand dieses Gases ist unabhängig von seiner Vorgeschichte, also z.B. unabhängig davon, ob er durch voran gegangene Expansion oder voran gegangene Kompression entstanden ist. Die Beschreibung des thermodynamischen Systems als Phase ist für das Gas im Zylinder eine Idealisierung. Während der Kompression oder Expansion hat das System als Phase örtlich konstante Zustandsgrößen, die sich während des Prozesses, also in Abhängigkeit von der Zeit verändern. In der Realität wird es demgegenüber in dem System lokale Inhomogenitäten von Temperatur, Druck und Zusammensetzung geben. Denkt man an das Gas in einem Verbrennungsmotor, so können diese Inhomogenitäten z.B. durch die Verbrennung und eine unvollständige Vermischung von Verbrennungsprodukten und unverbranntem Luft/Brennstoff-Gemisch hervorgerufen werden. Die Modellierung dieses thermodynamischen Systems als Phase abstrahiert von diesen Effekten. Damit werden die Prozesse in einem Motor einer sehr einfachen Beschreibung zugänglich gemacht. Allerdings werden dabei auch technisch wichtige Aspekte ignoriert, die für die Konstruktion und den Betrieb eines

Motors von einschlägiger Bedeutung sind. Die Übertragung der Erkenntnisse über ein thermodynamisches System, das als fluide Phase beschrieben wird, auf den realen Prozess ist für jeden technischen Anwendungsfall individuell und mit kritischem Abstand zu vollziehen. Beim Kolbenmotor ergeben sich daraus grundsätzliche Erkenntnisse über den Wirkungsgrad der Energieumwandlung und seine Abhängigkeit von den einschlägigen Prozessparametern, wie z.B. dem Druckverhältnis. Detaillierte Aussagen z.B. über die Schadstoffbildung, das Klopfen, die optimale Brennstoffnutzung u.a.m., sind hingegen aus der einfachen thermodynamischen Analyse des Systems als fluide Phase nicht zu gewinnen.

Das Gas in der Verdichteranlage oder auch die Fluide in einem Wärmeübertrager können insgesamt grundsätzlich nicht als Phase beschrieben werden. Sie erfahren auf ihren Wegen durch die Anlage, d.h. in Strömungsrichtung, örtliche Zustandsänderungen, die zum Wesen der Prozesse gehören und daher bei der Beschreibung nicht ignoriert werden können. Insbesondere bilden sich darüber hinaus bei Strömungen durch Rohre, Maschinen und Apparate im Fluid in jedem Querschnitt Profile der Strömungsgeschwindigkeit aus, bei Wärme- und Stoffübertragungen auch noch Temperatur- und Zusammensetzungsprofile. Die Abb. 1.19 zeigt für jeweils einen Ort des Strömungsweges die Profile von Geschwindigkeit, Temperatur und Zusammensetzung über dem Querschnitt eines Rohres. Die Ge-



**Abb. 1.19.** Profile von Geschwindigkeit, Temperatur und Zusammensetzung bei einer Rohrströmung mit Wärme- und Stoffübertragung

schwindigkeit des Fluids ist Null an der Rohrwand und maximal in der Mitte des Querschnitts. Im Übrigen bezieht sich die Darstellung auf den Fall, bei dem Wärme und die betrachtete Stoffkomponente von der Rohrwand in das Fluid hineintransportiert werden, sodass an der Wand die höchsten Werte der

Temperatur und des Gehaltes dieser Komponente vorliegen. Die thermodynamische Analyse solcher Prozesse unterteilt das Fluid in Strömungsrichtung in differenzielle Scheiben, die ihrerseits als Phasen modelliert werden. So ist jede einem bestimmten Querschnitt zuzuordnende Fluidscheibe durch einheitliche, d.h. mittlere Werte der Zustandsgrößen, z.B. der Geschwindigkeit oder der Temperatur, gekennzeichnet, vgl. die feinen Linien in Abb. 1.19. Wir bezeichnen die über den Querschnitt gemittelten Werte der Zustandsgrößen als ihre Phasenwerte, z.B. die Phasentemperatur  $T_f$ , wobei der Index  $f$  andeutet, dass es sich um die Temperatur des Fluids als Ganzes handelt. In den späteren Gleichungen lassen wir den Index  $f$  in der Regel weg, verstehen aber unter den Größen jeweils die Phasenwerte. In Strömungsrichtung aufeinander folgende Scheiben weisen prinzipiell differenzielle Sprünge zwischen den Phasenwerten der Zustandsgrößen auf. Wenn diese hinreichend klein sind, kann der Verlauf der Zustandsgrößen in Strömungsrichtung durch eine stetige Kurve approximiert werden, wie z.B. für den Phasendruck  $p_f$  in einer Verdichteranlage in Abb. 1.20 gezeigt. Unter diesen Bedingungen ist

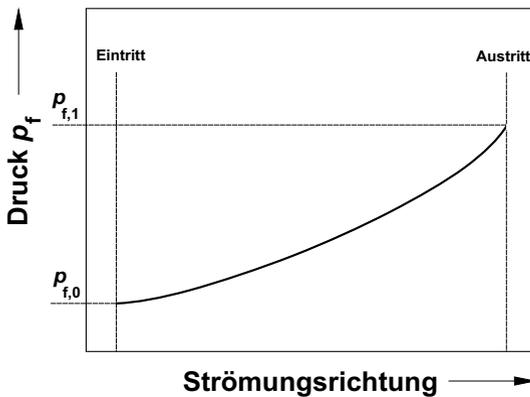


Abb. 1.20. Stetiger Anstieg des Phasendruckes im Gas einer Verdichteranlage

die Idealisierung eines Fluids als Phase auch in offenen Systemen berechtigt. In vielen Fällen sind die Strömungsverhältnisse in Maschinen oder Apparaten allerdings so ungleichförmig, dass die Aufteilung in aufeinander folgende Fluidscheiben mit einheitlichen Zustandsgrößen nicht möglich ist. Dann beschränkt sich das Phasenmodell auf die Ein- und Austrittsquerschnitte und die thermodynamische Analyse auf die Beziehung zwischen den Zustandsgrößen in diesen Querschnitten und den zu- oder abgeführten Energie- und Stoffströmen. Die Vorgänge im Fluid zwischen Ein- und Austrittsquerschnitt bleiben hierbei außerhalb der Betrachtungen. Für die Verdichteranlage und den Wärmeübertrager lassen sich aus einer thermodynamischen Analyse auf der Grundlage des Phasenmodells zwar keine Erkenntnisse über den örtlichen Druckverlust sowie über die örtliche Wärme- und Stoffübertragung ableiten,

denn diese Phänomene sind an die jeweiligen Profile von Geschwindigkeit, Temperatur und Zusammensetzung gebunden. Auch lokale Unterkühlungen oder Überhitzungen auf Grund von Wandeffekten sind durch das Phasenmodell nicht zu beschreiben. Dennoch erhält man grundlegende Informationen, z.B. über die für eine vorgegebene Druckerhöhung aufzuwärende technische Leistung, oder den für eine vorgegebene Temperaturänderung zu- oder abzuführenden Wärmestrom.

Das Fluid in einer Rektifizierkolonne besteht grundsätzlich aus zwei Phasen, einer Dampfphase und einer Flüssigkeitsphase. Bei einer globalen thermodynamischen Analyse betrachtet man nur die Ein- und Austrittsquerschnitte und ordnet diesen entsprechende Fluidscheiben als Phasen zu. So wird der flüssige Zulauf bei Eintritt in die Säule als eine Phase behandelt, das dampfförmige Kopfprodukt als eine zweite und der flüssige Sumpfablauf schließlich als eine dritte, vgl. Abb. 1.14. Die Vorgänge im Inneren der Rektifiziersäule bleiben dabei außerhalb der Betrachtungen. Sie lassen sich demgegenüber durch eine detaillierte Betrachtung des Fluids auf einem Boden als thermodynamisches System untersuchen, vgl. Abb. 1.15. Dampf und Flüssigkeit werden dabei jeweils als eine Phase modelliert, d.h. jeweils mit einheitlichen Werten der Zustandsgrößen. In der Realität verhalten sich Dampf und Flüssigkeit auf dem Boden nicht als Phasen. Es bestehen vielmehr Profile von Temperatur und Zusammensetzung, die die erwünschten Wärme- und Stoffübertragungsprozesse bewirken. Trotz dieser Abstraktion von der Realität liefert auch hier die thermodynamische Analyse mit der Modellierung des Systems als Phase bzw. als Zusammensetzung mehrerer Phasen wertvolle Erkenntnisse über die Energie- und Stoffumwandlungen bei der Rektifikation.

Auch für einen chemischen Reaktor, z.B. die Verbrennungsanlage in Abb. 1.16, lässt sich das zugehörige thermodynamische System als Phase bzw. als Kombination von Phasen beschreiben. Die feste Phase, die Kohle, geht nur mit ihrer Zusammensetzung und ihrem Energieinhalt in die Betrachtungen ein. Das aus ihr und der Luft gebildete Rauchgas ist das eigentliche thermodynamisch interessante System einer Verbrennungsanlage. Es wird wieder in Strömungsrichtung auf seinem Weg vom Entstehungsort zum Kaminaustritt in differenzielle Fluidscheiben aufgeteilt, die jeweils als Phasen modelliert werden. Aus der thermodynamischen Analyse einer Verbrennungsanlage erhält man keine Hinweise auf den Ausbrand der Kohle, auf lokale Inhomogenitäten des Rauchgases, auf Anbackungen an den festen Wänden oder auf Details des Schlackenabflusses. Alle diese wichtigen technologischen Effekte bleiben außerhalb der thermodynamischen Betrachtungen. Grundsätzliche Erkenntnisse über die Temperatur und die Zusammensetzung des Rauchgases sowie über die durch Abkühlung zu erzeugende Dampfmenge sind hingegen bereits aus der einfachen thermodynamischen Analyse auf der Grundlage des Phasenmodells zu gewinnen.

### 1.2.3 Prozess und Zustandsänderung

Bei der thermodynamischen Analyse von Energie- und Stoffumwandlungen interessieren wir uns für Veränderungen im Zustand eines Systems. Den Übergang eines Systems von einem Zustand zu einem anderen unter wohldefinierten inneren und äußeren Bedingungen bezeichnet man als Prozess. Bei einem Prozess durchläuft ein System eine Zustandsänderung, d.h. es ändern sich die Zustandsgrößen vom Anfangszustand zum Endzustand des Prozesses. Prozess und Zustandsänderung sind keine identischen Begriffe. Die Beschreibung der Zustandsänderung ist nur der Teil der Prozessbeschreibung, der sich auf die Vorgänge des Fluids im Inneren des Systems bezieht. Bei der Gas-kompression wäre die Zustandsänderung die Verkleinerung des Gasvolumens infolge einer Erhöhung des Druckes und einer weiteren Beschreibung der Temperaturänderung, etwa der Bedingung konstanter Temperatur. Die Prozessbeschreibung würde hingegen die Bedingungen außerhalb der Systemgrenzen zusätzlich festlegen. Sie würde z.B. sagen, dass diese Zustandsänderung im Zylinder eines Kolbenverdichters abläuft, vgl. Abb. 1.7, wobei der Kolben das Gas komprimiert und die Bedingung konstanter Temperatur durch thermischen Kontakt mit Kühlwasser erzwungen wird. Dieselbe Zustandsänderung könnte aber auch durch einen ganz anderen Prozess hervorgerufen werden, z.B. durch Kompression in einem gekühlten Turboverdichter, vgl. Abb. 1.8, oder auch durch die verzögerte Strömung des Gases durch einen gekühlten Diffusor, vgl. Abb. 1.9. Bei der vollständigen thermischen Stofftrennung eines flüssigen Gemisches aus Wasser und Alkohol in einer Rektifizieranlage besteht die Zustandsänderung in der Auftrennung des flüssigen Zulaufgemisches in einen dampfförmigen Alkoholstrom und einen flüssigen Wasserstrom bei bestimmten, i.a. unterschiedlichen Temperaturen und Drücken. Die Prozessbeschreibung würde die dazu benutzte Technologie, d.h. die Apparate und die technische Prozessführung, in die Betrachtungen einbeziehen. Sie würde z.B. den Prozess als Gegenstromrektifikation in einer Siebbodenkolonne mit einer bestimmten Bodenzahl sowie bestimmten Stoffströmen an Zulauf, Rücklauf und Produkt beschreiben. Schließlich besteht im chemischen Reaktor, z.B. einer Verbrennungsanlage, die Zustandsänderung aus dem Verbrauch der Kohle und Luft und der Bildung eines Rauchgases mit einer bestimmten Zusammensetzung und einer bestimmten Temperatur. Zur Prozessbeschreibung würde noch die technologische Beschreibung gehören, z.B. die Art der Feuerung als Rost- oder Wirbelschichtfeuerung.

Die thermodynamische Analyse behandelt nicht Prozesse, sondern beschränkt sich auf die Analyse von Zustandsänderungen. Dies entspricht dem Übergang von der technischen Anlage zum thermodynamischen System. Zustandsänderungen lassen sich in quasistatische und nicht-statische Zustandsänderungen einteilen. Quasistatische Zustandsänderungen laufen als zeitlich oder örtlich kontinuierliche Folge von Zuständen ab. Ein geschlossenes System verhält sich während einer quasistatischen Zustandsänderung wie eine Phase mit zeitlich veränderlichen Zustandsgrößen. Wir können das System

daher während einer quasistatischen Zustandsänderung zu jedem Zeitpunkt durch Zustandsgrößen beschreiben. In einem offenen, durchströmten System bedeutet eine quasistatische Zustandsänderung, dass Phasenwerte der Zustandsgrößen definiert werden können, deren Verlauf in Strömungsrichtung stetig ist, vgl. Abb. 1.20. Der Begriff der quasistatischen Zustandsänderung ist eine Idealisierung, die zu einer bemerkenswerten Vereinfachung bei der Analyse von Prozessen führt. Man kann damit einem räumlich ausgedehnten System auch während des Prozesses ortsunabhängige Eigenschaften, bei offenen Systemen zumindest senkrecht zur Strömungsrichtung, zuordnen. Nichtstatische Zustandsänderungen lassen sich durch die Methodik der Thermodynamik nicht im Detail behandeln. Wenn z.B. ein Gas in einem Zylinder durch sehr heftiges Zurückreißen des Kolbens zur Expansion gebracht wird, kommt es zur Ausbildung von Druckwellen, und das Gas lässt sich nicht mehr durch einen einheitlichen Druck beschreiben. Bei nichtstatischen Zustandsänderungen liegen somit zwischen Anfangs- und Endzustand bzw. Eintritts- und Austrittszustand keine definierten Phasen vor, und die Beschreibung durch Zustandsgrößen ist nicht mehr möglich. Entsprechend kommt es bei Strömungsprozessen häufig zu starken Verwirbelungen mit Ablösung der Strömung von den festen Berandungen. Auch in solchen Fällen können dem System keine einheitlichen Zustandsgrößen zugeordnet werden, auch nicht senkrecht zur Strömungsrichtung. Nur der Anfangs- und der Endzustand lassen sich dann thermodynamisch beschreiben. Die thermodynamische Analyse von Prozessen mit nicht-statischen Zustandsänderungen beschränkt sich somit auf Bilanzen zwischen Anfangs- und Endzustand bzw. zwischen Eintritts- und Austrittszustand und den zugehörigen Energie- und Stoffumsätzen.

### 1.3 Kontrollfragen

- 1.1 Beschreiben Sie die Fachgebiete Energietechnik und Verfahrenstechnik in jeweils einem Satz!
- 1.2 Welche wesentlichen Formen von Nutzenergie werden praktisch benötigt?
- 1.3 Was sind die wesentlichen Quellen von Abwärmeproduktion bei der Umwandlung von Primärenergie in Nutzenergie?
- 1.4 Was haben Wärme und Arbeit gemeinsam, worin unterscheiden sie sich?
- 1.5 Welchen einschränkenden Naturgesetzen unterliegen Energieumwandlungen?
- 1.6 Nennen Sie aus der alltäglichen Erfahrung zwei Beispiele für das Naturgesetz von der Unsymmetrie der Energieumwandlungen!
- 1.7 Wie lassen sich Stoffumwandlungen grundsätzlich klassifizieren?
- 1.8 Was sind thermische Stoffumwandlungen?
- 1.9 Welchen einschränkenden Naturgesetzen unterliegen Stoffumwandlungen?
- 1.10 Wie wird das Gesetz der Massenerhaltung bei chemischen Reaktionen formuliert?

- 1.11 Nennen Sie aus der alltäglichen Erfahrung zwei Beispiele für das Naturgesetz von der Unsymmetrie der Stoffumwandlungen!
- 1.12 Welches sind die wesentlichen Abstraktionsschritte einer thermodynamischen Analyse?
- 1.13 Wodurch unterscheiden sich ein geschlossenes und ein offenes thermodynamisches System?
- 1.14 Wodurch zeichnet sich der hohe Abstraktionsgrad und damit die Allgemeingültigkeit der thermodynamischen Analyse aus?
- 1.15 Was ist eine fluide Phase?
- 1.16 Wie wird eine Fluidströmung im Rahmen einer thermodynamischen Analyse modelliert?
- 1.17 Was sind Zustandsgrößen?
- 1.18 Was ist der Unterschied zwischen quasistatischen und nicht-statischen Zustandsänderungen?
- 1.19 Welche der folgenden aus der alltäglichen Erfahrung bekannten Größen Temperatur, Druck, Wärme, Arbeit sind Zustandsgrößen?
- 1.20 Welcher Unterschied besteht zwischen den Begriffen Prozess und Zustandsänderung?