

Thermodynamik I

Sommersemester 2012

Kapitel 2, Teil 2

Prof. Dr.-Ing. Heinz Pitsch



2 Zustandsgrößen

2.3 Bestimmung von Zustandsgrößen

2.3.1 Bestimmung der Phase

2.3.2 Der Sättigungszustand

2.3.3 Bestimmung des Zustands im Nassdampfgebiet

2.3.4 Unterkühlte Flüssigkeit

2.3.5 Überhitzter Dampf

2.3.6 Näherung: Inkompressible Flüssigkeit

2.3.7 Näherung: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase

2.3.8 Thermische Zustandsgleichungen realer Gase

2.3.9 Beispiel: Thermodynamische Diagramme

2.4 Stoffmodelle für Gemische

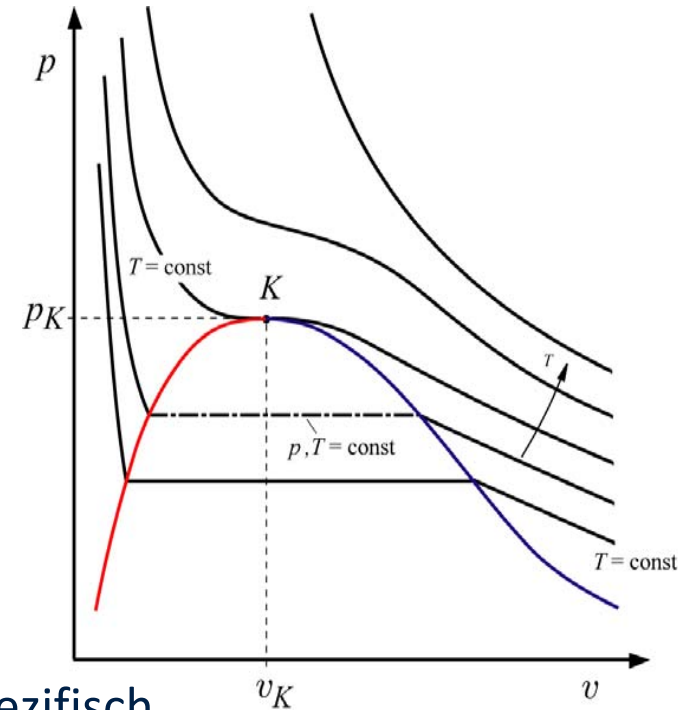
2.4.1 Gemisch idealer Gase

2.4.2 Gas-Dampf-Gemische: Feuchte Luft als Gemisch idealer Gase

2.4.3 Flüssige Gemische

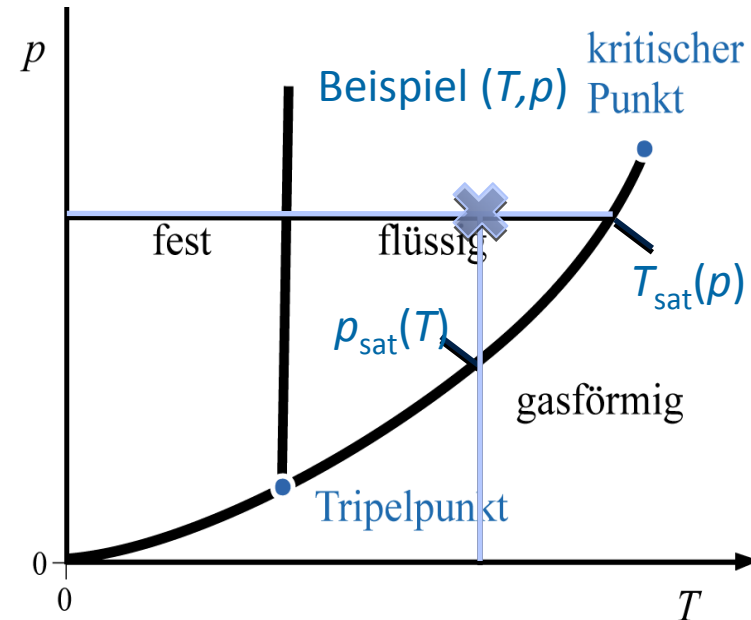
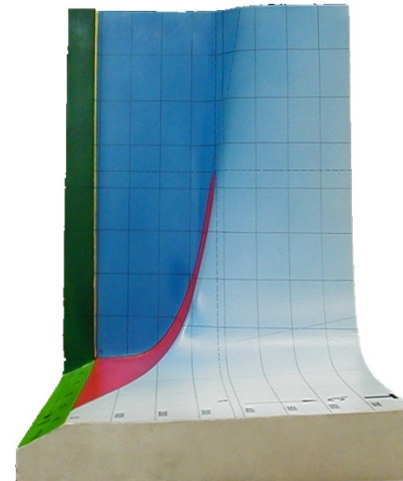
2.3 Bestimmung von Zustandsgrößen

- Zustand wird bestimmt durch **zwei unabhängige, intensive Zustandsgrößen**
- Bestimmung anderer Zustandsgrößen aus Stoffmodellen
→ **Zustandsgleichungen**
- Stoffmodelle aus
 - Experimenten
 - aus theoretischen Ansätzen
 - Approximationen
- Stoffmodelle gegeben als
 - Diagramme
 - Tabellen
 - analytische Gleichungen, besonders als **Approximation idealer Fluide**
- Tabellen und Diagramme üblicherweise phasenspezifisch
- **Zustandsbestimmung Vorgehensweise**
 1. Zunächst Bestimmung der Phase
 2. Wahl einer geeigneten Zustandsgleichung (analytisch oder Tabelle)



2.3.1 Bestimmung der Phase

- **Sättigungskurve** beschreibt p, T -Beziehung am Phasenübergang
 - **Temperaturtabelle** (p_{sat} als Funktion von T_{sat})
 - **Drucktabelle** (T_{sat} als Funktion von p_{sat})
- Für gegebenen Zustand (z. B. p, T) kann **Phase sofort mit Sättigungskurve bestimmt** werden
- Beispiel: Gegeben p_1, T_1
 - Temperaturtabelle ergibt $p_{\text{sat}}(T_1)$:
Zustand flüssig, wenn $p_1 > p_{\text{sat}}(T_1)$, sonst gasförmig
 - oder
 - Drucktabelle ergibt $T_{\text{sat}}(p_1)$:
Zustand flüssig, wenn $T_1 < T_{\text{sat}}(p_1)$, sonst gasförmig



2 Zustandsgrößen

2.3 Bestimmung von Zustandsgrößen

2.3.1 Bestimmung der Phase

2.3.2 Der Sättigungszustand

2.3.3 Bestimmung des Zustands im Nassdampfgebiet

2.3.4 Überhitzter Dampf

2.3.5 Unterkühlte Flüssigkeit

2.3.6 Näherung: Inkompressible Flüssigkeit

2.3.7 Näherung: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase

2.3.8 Thermische Zustandsgleichungen realer Gase

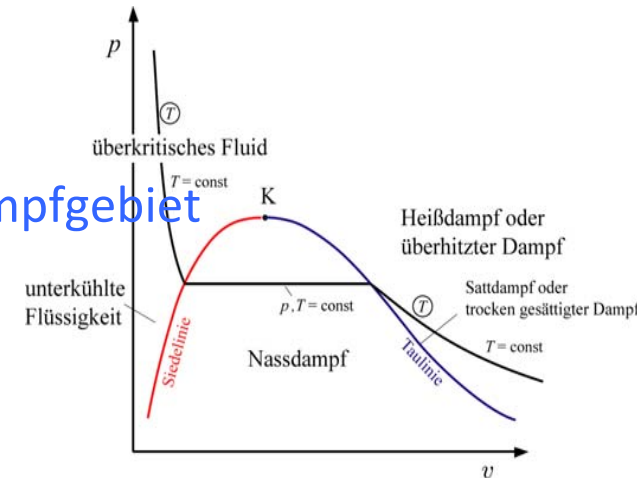
2.3.9 Beispiel: Thermodynamische Diagramme

2.4 Stoffmodelle für Gemische

2.4.1 Gemisch idealer Gase

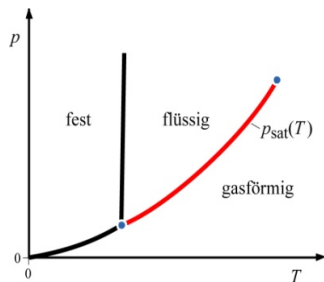
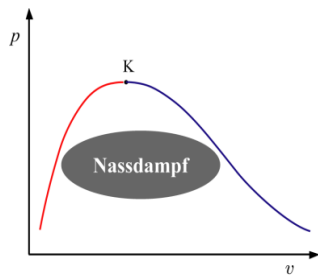
2.4.2 Gas-Dampf-Gemische: Feuchte Luft als Gemisch idealer Gase

2.4.3 Flüssige Gemische



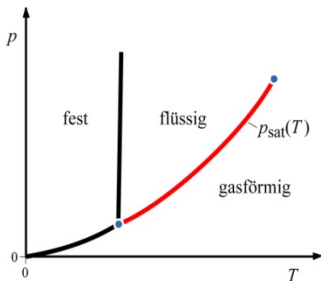
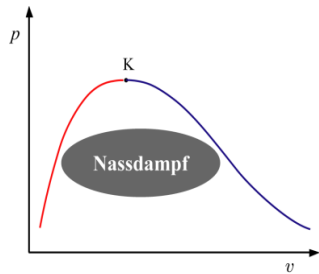
2.3.2 Der Sättigungszustand

Sättigungszustand Wasser: Temperaturtafel



ϑ °C	p bar	v' dm ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' kJ/kgK	s'' kJ/kgK
0,01	0,006112	1,0002	206,2	0,000	2501,6	2501,6	0,0000	9,1575
5	0,008718	1,0000	147,2	21,01	2510,7	2489,7	0,0762	9,0269
10	0,01227	1,0003	106,4	41,99	2519,9	2477,9	0,1510	8,9020
15	0,01704	1,0008	77,98	62,94	2529,1	2466,1	0,2243	8,7826
20	0,02337	1,0017	57,84	83,86	2538,2	2454,3	0,2963	8,6684
100	1,0133	1,0437	1,6730	419,1	2676,0	2256,9	1,3069	7,3554
120	1,9854	1,0606	0,8915	503,7	2706,0	2202,3	1,5276	7,1293
140	3,614	1,0800	0,5085	589,1	2733,1	2144,0	1,7390	6,9284
160	6,181	1,1022	0,3068	675,5	2756,7	2081,2	1,9425	6,7475
180	10,027	1,1275	0,1938	763,1	2776,3	2013,2	2,1393	6,5819
200	15,549	1,1565	0,1272	852,4	2790,9	1938,5	2,3307	6,4278
220	23,198	1,190	0,08604	943,7	2799,9	1856,2	2,5178	6,2817
240	33,478	1,229	0,05965	1037,6	2802,2	1764,6	2,7020	6,1406
260	46,934	1,276	0,04213	1134,9	2796,4	1661,5	2,8848	6,0010
280	64,202	1,332	0,03013	1236,8	2780,4	1543,6	3,0683	5,8586
300	85,927	1,404	0,02165	1345,0	2751,0	1406,0	3,2552	5,7081
320	112,89	1,500	0,01548	1462,6	2703,0	1241,1	3,4500	5,5423
340	146,05	1,639	0,01078	1595,5	2626,2	1030,7	3,6616	5,3427
360	186,75	1,896	0,00694	1764,2	2485,4	721,3	3,9210	5,0600
374,15	221,2	3,170	0,00317	2107,4	2107,4	0	4,4429	4,4229

Der Sättigungszustand



Wasserdampf tabel, Sättigungszustand (Drucktabel)

p bar	t °C	v' m ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' kJ/kg K	s'' kJ/kg K
0,01	6,98	0,0010001	129,20	29,34	2514,4	2485,0	0,1060	8,9767
0,05	32,90	0,0010052	28,19	137,77	2561,6	2423,8	0,4763	8,3960
0,10	45,83	0,0010101	14,67	191,83	2584,8	2392,9	0,6493	8,1511
0,50	81,35	0,0010301	3,240	340,56	2646,0	2305,4	1,0912	7,5947
1,00	99,63	0,0010434	1,694	417,51	2675,4	2257,9	1,3027	7,3598
2,00	120,23	0,0010608	0,8854	504,70	2706,3	2201,6	1,5301	7,1268
4,00	143,62	0,0010839	0,4622	604,67	2737,6	2133,0	1,7764	6,8943
6,00	158,84	0,0011009	0,3155	670,42	2755,5	2085,0	1,9308	6,7575
8,00	170,41	0,0011150	0,2403	720,94	2767,5	2046,5	2,0457	6,6594
10,00	179,88	0,0011274	0,1943	762,6	2776,2	2013,6	2,1382	6,5828
20,00	212,37	0,0011766	0,0995	908,6	2797,2	1888,6	2,4469	6,3367
30,00	233,84	0,0012163	0,0666	1008,4	2802,3	1793,9	2,6455	6,1837
40,00	250,33	0,0012521	0,0498	1087,4	2800,3	1712,9	2,7965	6,0685
50,00	263,91	0,0012858	0,0394	1154,5	2794,2	1639,7	2,9206	5,9735
60,00	275,55	0,0013187	0,0324	1213,7	2785,0	1571,3	3,0273	5,8908
70,00	285,79	0,0013513	0,0274	1267,4	2773,5	1506,0	3,1219	5,8162
80,00	294,97	0,0013842	0,0235	1317,1	2759,9	1442,8	3,2076	5,7471
90,00	303,31	0,001418	0,0205	1363,7	2744,6	1380,9	3,2867	5,6820
100,00	310,96	0,001453	0,0180	1408,0	2727,7	1319,7	3,3605	5,6198
150,00	342,13	0,001658	0,0103	1611,0	2615,0	1004,0	3,6859	5,3178
200,00	365,70	0,002037	0,0059	1826,5	2418,4	591,9	4,0149	4,9412
221,20	374,15	0,00317		2107,4		0	4,429	

2.3.3 Bestimmung des Zustands im Nassdampfgebiet

- Bei Dampfdruck (Sättigungszustand) liegen gesättigte Flüssigkeit und gesättigter Dampf gleichzeitig vor

- Definition des Dampfgehalts

Masse Wasser: m' Masse Dampf: m''

Masse nasser Dampf: $m = m' + m''$

- Dampfgehalt x

→ Masse des gesättigten Dampfes zur Gesamtmasse

$$x = \frac{m''}{m' + m''}$$

- Spezifisches Volumen

- Flüssiges Wasser im Siedezustand $v' = V'/m'$

- Dampf im Sättigungszustand $v'' = V''/m''$

- Verdampfungsvolumendifferenz $\Delta v_V = v'' - v'$

- Gesamtvolumen: $V = V' + V'' = m' v' + m'' v''$

- Mit $x = m''/m$

→ Spezifisches Volumen $v = \frac{V}{m} = \frac{m'}{m} v' + \frac{m''}{m} v'' = (1-x) v' + x v'' = v' + x \Delta v_V$

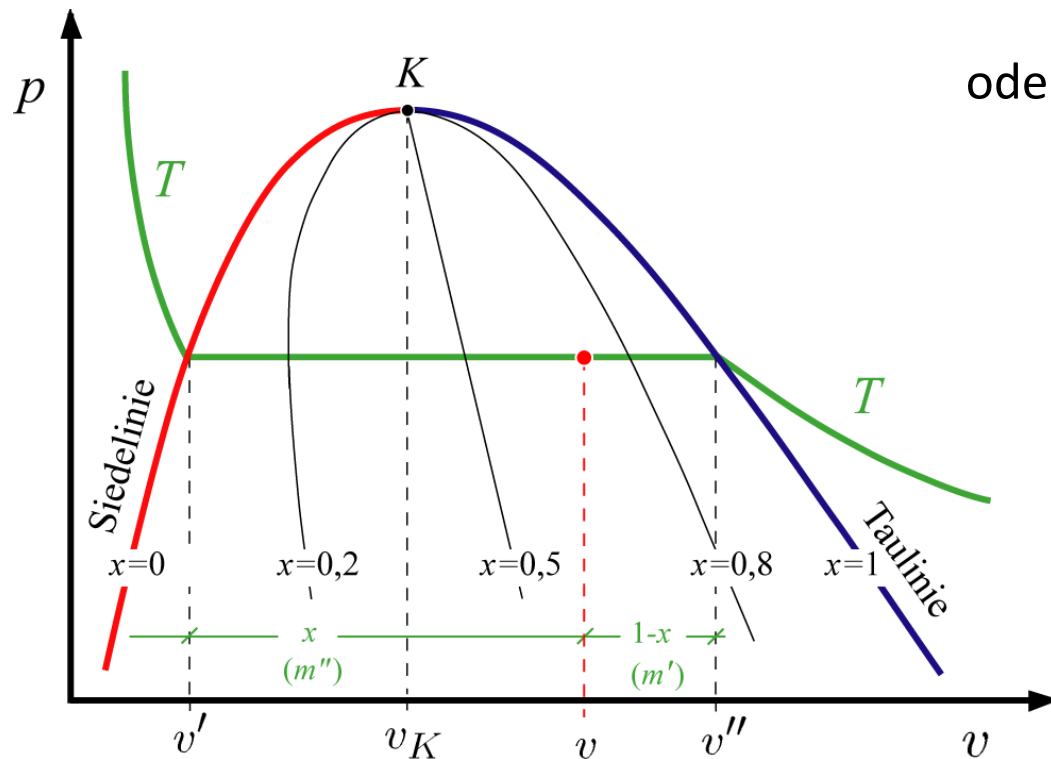
- Analog für andere spez. Größen, z. B. $u = (1-x) u' + x u''$

x ist eine Zustandsgröße!

- Nassdampfgebiet setzt sich anteilig je nach Dampfgehalt aus gesättigten Zuständen zusammen
- Aus $v = (1 - x)v' + xv''$ folgt das Hebelgesetz

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{v - v'}{v'' - v} = \frac{m''}{m'}$$

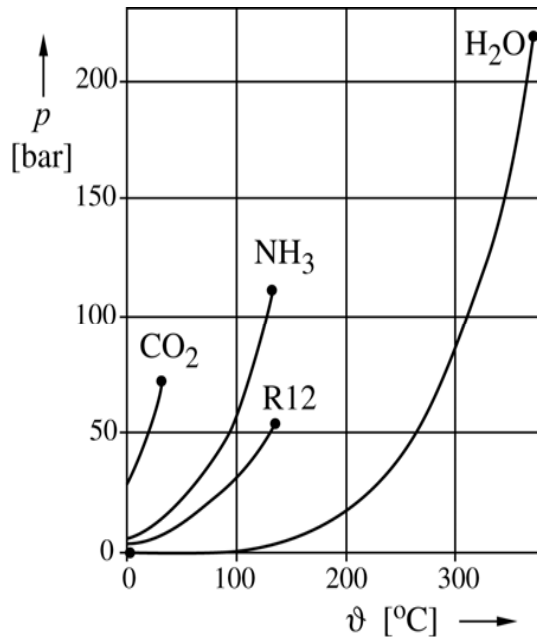
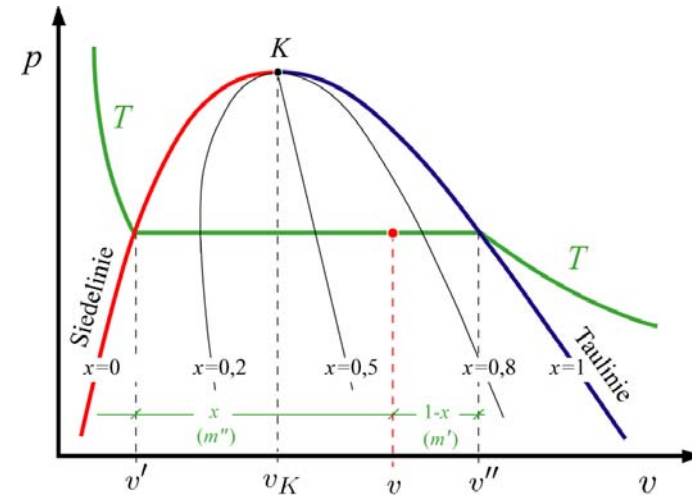
$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{m''}{m}$$



- Berechnung des Zustands im Nassdampfgebiet aus x und Sättigungszuständen

Beispiel: Wasser

- 60 kg Nassdampf bei $p = 2 \text{ bar} = 0,2 \text{ MPa}$ und $V = 3 \text{ m}^3$
- Frage: Dampfgehalt, Enthalpie?
- 1. Schritt: Drucktafeleintrag bei 0,2 MPa,
 - $v = V/m = 0,05 \text{ m}^3/\text{kg}$ zwischen v' und v''



Sättigungszustand: Drucktafel

p	T	v'	v''	...
MPa	°C	m^3/kg	m^3/kg	...
...
0,200	120,23	0,001061	0,8854	...
...

Beispiel: Wasser

- Dampfgehalt x

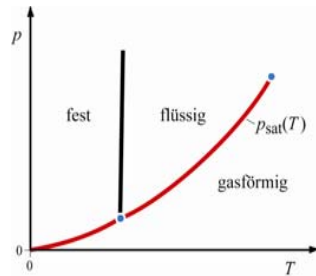
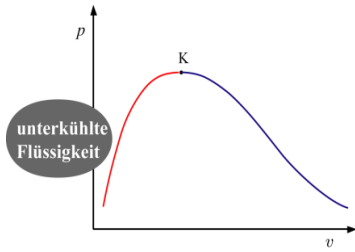
$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = 0,0553, \quad \frac{m''}{m'} = \frac{x}{1 - x} = 0,0585$$

- Enthalpie $h = h' + x(h'' - h') = 620.98 \text{ kJ/kg}$

Sättigungszustand: Drucktafel

p	T	v'	v''	...	h'	h''	...
MPa	°C	m ³ /kg	m ³ /kg	...	kJ/kg	kJ/kg	...
...
0,200	120,23	0,001061	0,8854	...	504.70	2607.3	...
...

2.3.4 Unterkühlte Flüssigkeit



Db a 2

Stoffwerte von Wasser

VDI-Wärmeatlas
9. Auflage 2002

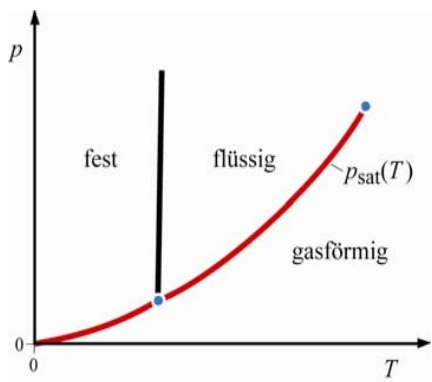
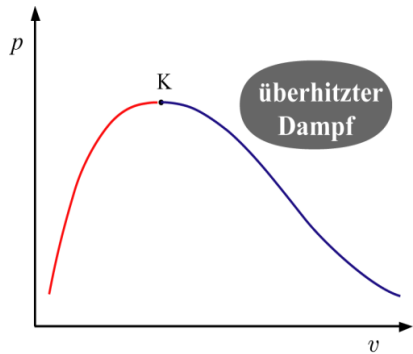
Tabelle 1. Stoffwerte von Wasser beim Druck $p = 1$ bar. Im Gegensatz zu allen anderen Tabellenwerten wurden die Werte für den Temperaturbereich $\vartheta < 0$ °C (unterkühlte Flüssigkeit) mit der IAPWS-95 Formulation [1] berechnet

- ϑ Temperatur
- ρ Dichte
- h spezifische Enthalpie
- s spezifische Entropie
- c_p spezifische isobare Wärmekapazität
- β isobarer Volumenausdehnungskoeffizient
- λ Wärmeleitfähigkeit
- η dynamische Viskosität
- ν kinematische Viskosität
- α Temperaturleitfähigkeit
- Pr Prandtl-Zahl

ϑ °C	ρ kg m ⁻³	h kJ kg ⁻¹	s kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	c_p kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	β 10 ⁻³ K ⁻¹	λ 10 ⁻³ W m ⁻¹ K ⁻¹	η 10 ⁻⁶ kg m ⁻¹ s ⁻¹	ν 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	α 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	Pr -
-30	983,83	-131,24	-0,50989	4,801	-1,4078	495,7	8653,0	8,795	0,1050	83,80
-25	989,60	-107,95	-0,41506	4,542	-0,9607	511,5	5961,3	6,024	0,1138	52,94
-20	993,57	-85,624	-0,32600	4,401	-0,6604	523,0	4361,9	4,390	0,1196	36,70
-15	996,30	-63,836	-0,24076	4,321	-0,4488	532,9	3338,0	3,350	0,1238	27,06
-14	996,73	-59,521	-0,22408	4,309	-0,4137	534,8	3178,1	3,188	0,1245	25,61
-13	997,13	-55,217	-0,20751	4,299	-0,3806	536,7	3029,8	3,038	0,1252	24,27
-12	997,49	-50,924	-0,19103	4,289	-0,3492	538,6	2892,0	2,899	0,1259	23,03
-11	997,82	-46,639	-0,17466	4,280	-0,3194	540,4	2763,8	2,770	0,1265	21,89
-10	998,13	-42,363	-0,15838	4,272	-0,2911	542,3	2644,2	2,649	0,1272	20,83
-9	998,40	-38,095	-0,14219	4,265	-0,2641	544,2	2532,6	2,537	0,1278	19,85
-8	998,66	-33,833	-0,12609	4,258	-0,2384	546,0	2428,2	2,432	0,1284	18,94
-7	998,88	-29,579	-0,11007	4,252	-0,2139	547,9	2330,5	2,333	0,1290	18,08
-6	999,08	-25,330	-0,09414	4,246	-0,1904	549,8	2238,8	2,241	0,1296	17,29
-5	999,26	-21,087	-0,07828	4,241	-0,1679	551,6	2152,7	2,154	0,1302	16,55
-4	999,42	-16,849	-0,06251	4,236	-0,1463	553,5	2071,7	2,073	0,1308	15,85
-3	999,55	-12,616	-0,04681	4,231	-0,1255	555,4	1995,4	1,996	0,1313	15,20
-2	999,67	-8,3865	-0,03118	4,227	-0,1055	557,3	1923,5	1,924	0,1319	14,59
-1	999,77	-4,1616	-0,01563	4,223	-0,0863	559,2	1855,7	1,856	0,1324	14,01
0	999,84	0,05966	-0,00015	4,219	-0,0677	561,1	1791,5	1,792	0,1330	13,47
1	999,90	4,2774	0,01526	4,216	-0,0497	563,0	1730,9	1,731	0,1335	12,96
2	999,94	8,4918	0,03061	4,213	-0,0324	564,9	1673,4	1,673	0,1341	12,48
3	999,97	12,703	0,04589	4,210	-0,0156	566,8	1618,9	1,619	0,1346	12,03
4	999,97	16,912	0,06110	4,207	0,0006	568,7	1567,2	1,567	0,1352	11,60
5	999,97	21,118	0,07625	4,205	0,0163	570,6	1518,1	1,518	0,1357	11,19
6	999,94	25,322	0,09134	4,203	0,0315	572,5	1471,4	1,472	0,1362	10,80
7	999,90	29,524	0,10636	4,201	0,0463	574,4	1427,0	1,427	0,1367	10,44
8	999,85	33,723	0,12133	4,199	0,0606	576,3	1384,7	1,385	0,1373	10,09
9	999,78	37,921	0,13623	4,197	0,0746	578,2	1344,4	1,345	0,1378	9,759
10	999,70	42,117	0,15108	4,195	0,0881	580,0	1305,9	1,306	0,1383	9,445

2.3.5 Überhitzter Dampf

- Beispiel: Daten für Wasser
- Zustandsbestimmung mit bilinearer Interpolation in Dampftafel



p bar	t °C	v m³/kg	h kJ/kg	s kJ/kg K	t °C	v m³/kg	h kJ/kg	s kJ/kg K
0,2	100	8,586	2686,2	8,1262	350	14,375	3177,4	9,1311
	150	9,749	2782,3	8,3680	400	15,530	3279,8	9,2892
	200	10,907	2879,1	8,5842	450	16,684	3383,8	9,4383
	250	12,064	2977,1	8,7811	500	17,839	3489,6	9,5797
	300	13,220	3076,5	8,9624	600	20,147	3706,2	9,8431
0,4	100	4,280	2683,7	7,8009	350	7,185	3177,0	8,8108
	150	4,866	2780,9	8,0455	400	7,763	3279,5	8,9690
	200	5,448	2878,2	8,2629	450	8,341	3383,6	9,1182
	250	6,028	2976,5	8,4602	500	8,918	3489,4	9,2596
	300	6,607	3076,0	8,6419	600	10,073	3706,0	9,5231
0,6	100	2,845	2681,1	7,6083	350	4,788	3176,6	8,6232
	150	3,239	2779,5	7,8557	400	5,174	3279,2	8,7815
	200	3,628	2877,3	8,0743	450	5,559	3383,3	8,9308
	250	4,016	2975,8	8,2722	500	5,944	3489,1	9,0722
	300	4,402	3075,5	8,4541	600	6,714	3705,9	9,3358
1,0	100	1,696	2675,8	7,3610	350	2,871	3175,8	8,3865
	150	1,937	2776,6	7,6147	400	3,103	3278,5	8,5451
	200	2,172	2875,5	7,8356	450	3,334	3382,8	8,6945
	250	2,406	2974,5	8,0346	500	3,566	3488,7	8,8361
	300	2,639	3074,5	8,2171	600	4,028	3705,6	9,0998
1,2	150	1,611	2775,1	7,5278	400	2,585	3278,2	8,4606
	200	1,809	2874,6	7,7499	450	2,778	3382,6	8,6101
	250	2,004	2973,9	7,9495	500	2,971	3488,5	8,7517
	300	2,198	3074,1	8,1323	550	3,164	3596,1	8,8866
	350	2,392	3175,4	8,3019	600	3,356	3705,4	9,0155
1,5	150	1,286	2772,9	7,4207	400	2,067	3277,8	8,3571
	200	1,445	2873,1	7,6447	450	2,222	3382,2	8,5067
	250	1,601	2972,9	7,8451	500	2,376	3488,2	8,6484
	300	1,757	3073,3	8,0284	550	2,530	3595,8	8,7833
	350	1,912	3174,9	8,1983	600	2,685	3705,2	8,9123
2,0	150	0,9599	2769,1	7,2809	400	1,5493	3277,0	8,2235
	200	1,0805	2870,8	7,5081	450	1,6655	3381,5	8,3733
	250	1,1989	2971,3	7,7100	500	1,7814	3487,6	8,5151
	300	1,3162	3072,1	7,8940	550	1,8973	3595,4	8,6501
	350	1,4330	3173,9	8,0643	600	2,0130	3704,8	8,7792
4,0	150	0,4709	2752,8	6,9305	400	0,7726	3273,9	7,9001
	200	0,5343	2861,0	7,1724	450	0,8311	3379,0	8,0507
	250	0,5952	2964,6	7,3805	500	0,8894	3485,5	8,1931
	300	0,6549	3067,1	7,5677	550	0,9475	3593,6	8,3286
	350	0,7139	3170,0	7,7398	600	1,0056	3703,2	8,4579
6,0	200	0,3521	2850,7	6,9684	450	0,5530	3376,4	7,8609
	250	0,3939	2957,7	7,1834	500	0,5920	3483,3	8,0039
	300	0,4344	3062,1	7,3740	550	0,6309	3591,7	8,1398
	350	0,4743	3166,1	7,5480	600	0,6698	3701,7	8,2694
	400	0,5137	3270,7	7,7095	650	0,7085	3813,2	8,3937
8,0	200	0,2609	2839,8	6,8176	450	0,4139	3373,8	7,7255
	250	0,2932	2950,5	7,0403	500	0,4433	3481,2	7,8690
	300	0,3242	3056,9	7,2345	550	0,4726	3589,9	8,0053
	350	0,3544	3162,2	7,4106	600	0,5019	3700,1	8,1353
	400	0,3843	3267,6	7,5733	650	0,5310	3811,9	8,2598

2 Zustandsgrößen

2.3 Bestimmung von Zustandsgrößen

2.3.1 Bestimmung der Phase

2.3.2 Der Sättigungszustand

2.3.3 Bestimmung des Zustands im Nassdampfgebiet

2.3.4 Unterkühlte Flüssigkeit

2.3.5 Überhitzter Dampf

2.3.6 Näherung: Inkompressible Flüssigkeit

2.3.7 Näherung: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase

2.3.8 Thermische Zustandsgleichungen realer Gase

2.3.9 Beispiel: Thermodynamische Diagramme

2.4 Stoffmodelle für Gemische

2.4.1 Gemisch idealer Gase

2.4.2 Gas-Dampf-Gemische: Feuchte Luft als Gemisch idealer Gase

2.4.3 Flüssige Gemische

2.3.6 Näherung: Inkompressible Flüssigkeit

- Häufig verwendete Näherung für Flüssigkeiten
- **Relative Volumenänderung** von Flüssigkeiten mit $V = V(T, p)$

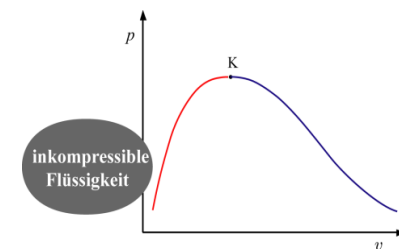
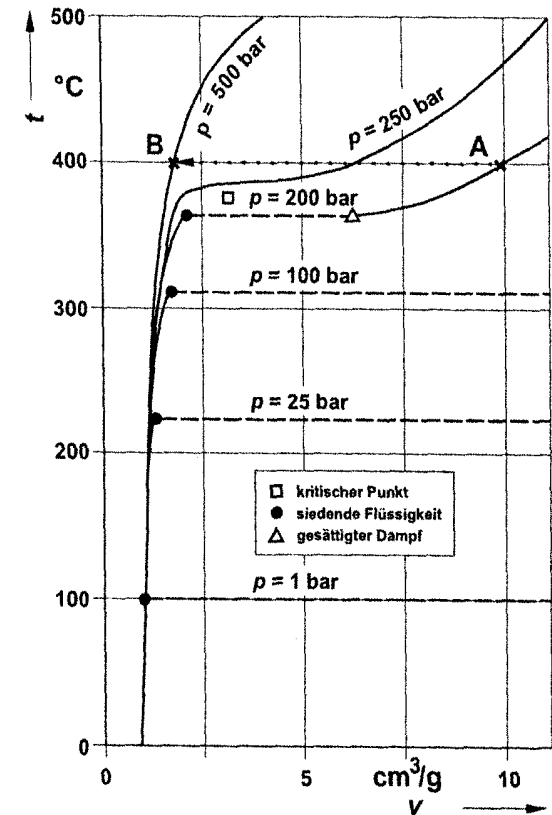
$$\frac{dV}{V} = \underbrace{\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{\gamma} dT + \underbrace{\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}_{-\kappa} dp$$

– Volumenausdehnungskoeffizient $\gamma = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

– Kompressibilitätskoeffizient $\kappa = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

- Druckänderungen beeinflusst spezifisches Volumen realer Flüssigkeiten nur sehr wenig (z.B. Anwendung Hydraulik):

$$\kappa \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad v \neq v(p)$$



Inkompressible Flüssigkeit

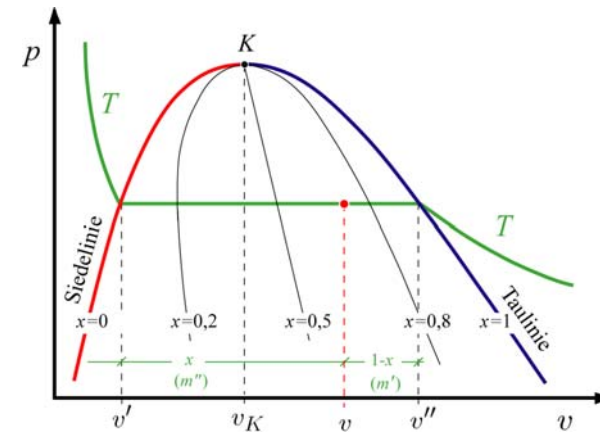
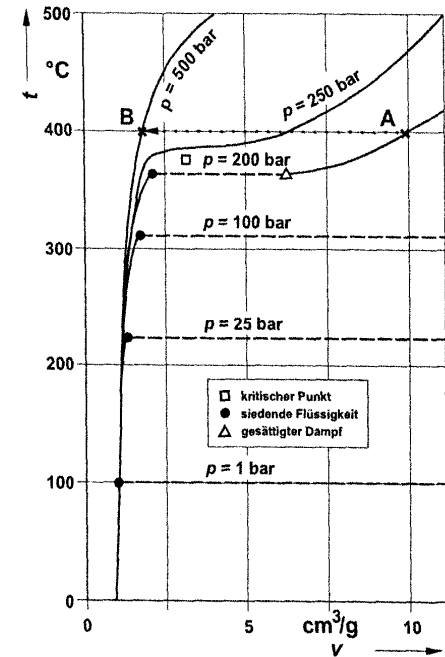
Mit der Annahme $v \neq v(p)$ folgt

- Spez. Volumen: $v = v(T) = v'(T)$
- Spez. Innere Energie: $u = u(T) = u'(T)$
- Spez. Enthalpie: $h = u + pv = u'(T) + pv'(T)$
 $= h'(T) + v'(T) (p - p'(T))$

•Für ideale Flüssigkeit gilt weiterhin

$$\gamma, \kappa \rightarrow 0 \Rightarrow v \neq v(p, T), \quad dv \equiv 0$$

Reale Flüssigkeiten nähern sich diesem Verhalten umso besser an je kleiner die Temperatur



2.3.7 Näherung: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase

- Ideales Verhalten für $p \rightarrow 0$:

Intermolekulare Kräfte und Ausdehnung sowie Interaktion der Moleküle klein

- Allgemeine Gaskonstante $\mathcal{R} = 8,3143 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$
- Verschiedene Formen der thermischen Zustandsgleichung

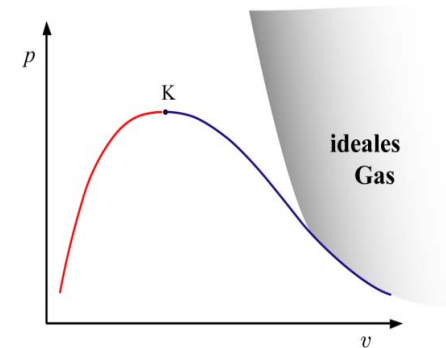
für ideale Gase $pV = n\mathcal{R}T$

$$p v_m = \mathcal{R}T$$

$$pV = m \frac{\mathcal{R}}{M} T$$

$$p v = \frac{\mathcal{R}}{M} T$$

$$p v = RT$$



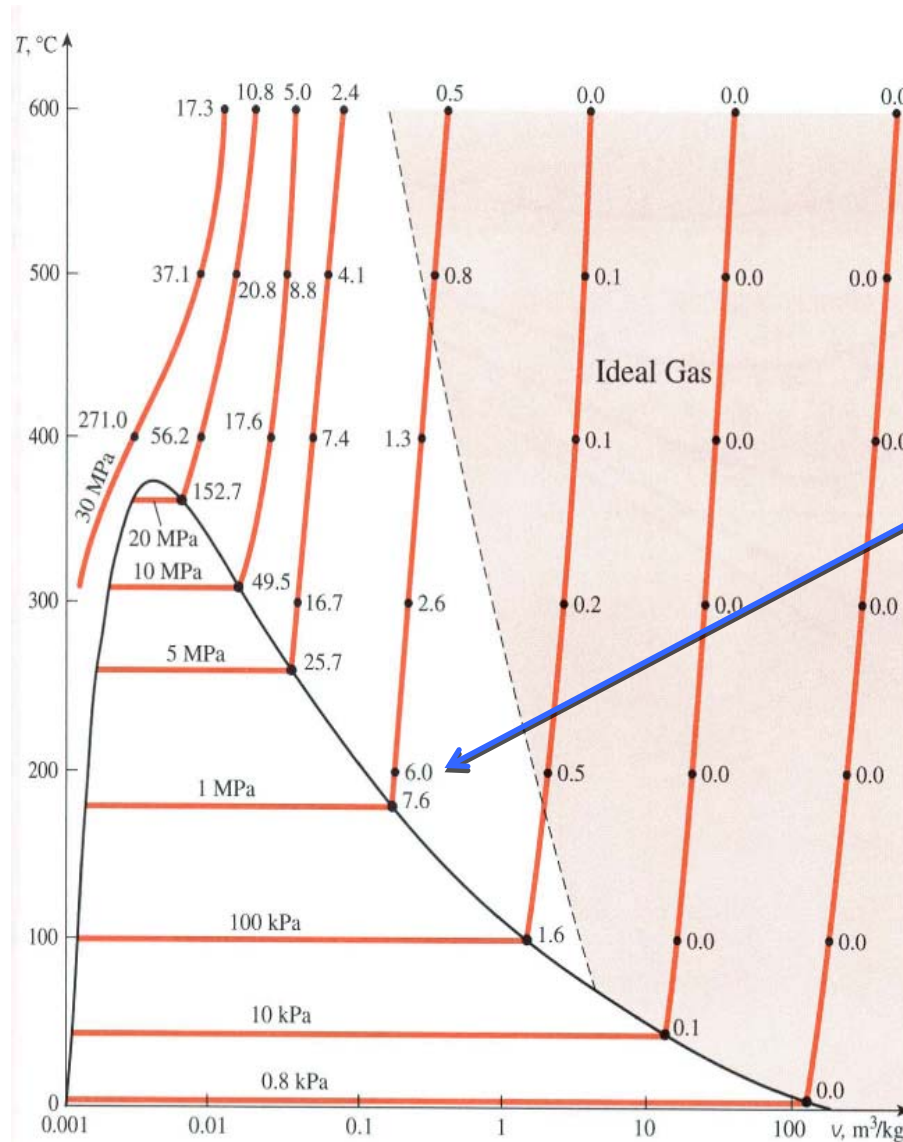
$$v_m = \frac{V}{n}$$

$$M = \frac{m}{n}$$

$$v = \frac{V}{m}$$

$$R = \frac{\mathcal{R}}{M}$$

Abweichung Wasserdampf / ideales Gasverhalten



Prozentualer
Fehler zum
idealen
Gasverhalten

Beispiel:

Druckausgleich (mechanisches Gleichgewicht) bei konstanter Temperatur

- Wärmedurchlässiger Kolben zwischen den Teilvolumen zunächst arretiert
- Frage: Welcher Endzustand stellt sich für ein ideales Gas ein?

Lösungsansatz:

→ Teilchenzahl in den Teilvolumen bleibt erhalten

• Vorher

$$p_a V_a = n_a \mathcal{R} T \Rightarrow n_a = 1082,4 \text{ mol}$$

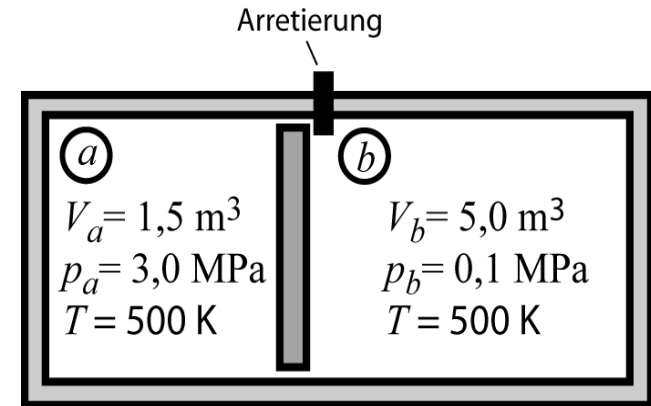
$$p_b V_b = n_b \mathcal{R} T \Rightarrow n_b = 120,3 \text{ mol}$$

• Nachher

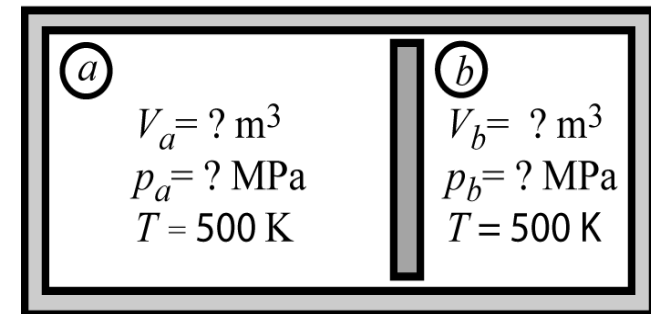
$$p_a = p_b, \quad T_a = T_b$$

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{n_a}{n_b} = \frac{V_a}{V - V_a} \Rightarrow V_a = 5,85 \text{ m}^3$$

$$p_a = p_b = \frac{n_a \mathcal{R} T}{V_a} = 0,769 \text{ MPa}$$



vorher



nachher

2 Zustandsgrößen

2.3 Bestimmung von Zustandsgrößen

2.3.1 Bestimmung der Phase

2.3.2 Der Sättigungszustand

2.3.3 Bestimmung des Zustands im Nassdampfgebiet

2.3.4 Unterkühlte Flüssigkeit

2.3.5 Überhitzter Dampf

2.3.6 Näherung: Inkompressible Flüssigkeit

2.3.7 Näherung: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase

2.3.8 Thermische Zustandsgleichungen realer Gase

2.3.9 Beispiel: Thermodynamische Diagramme

2.4 Stoffmodelle für Gemische

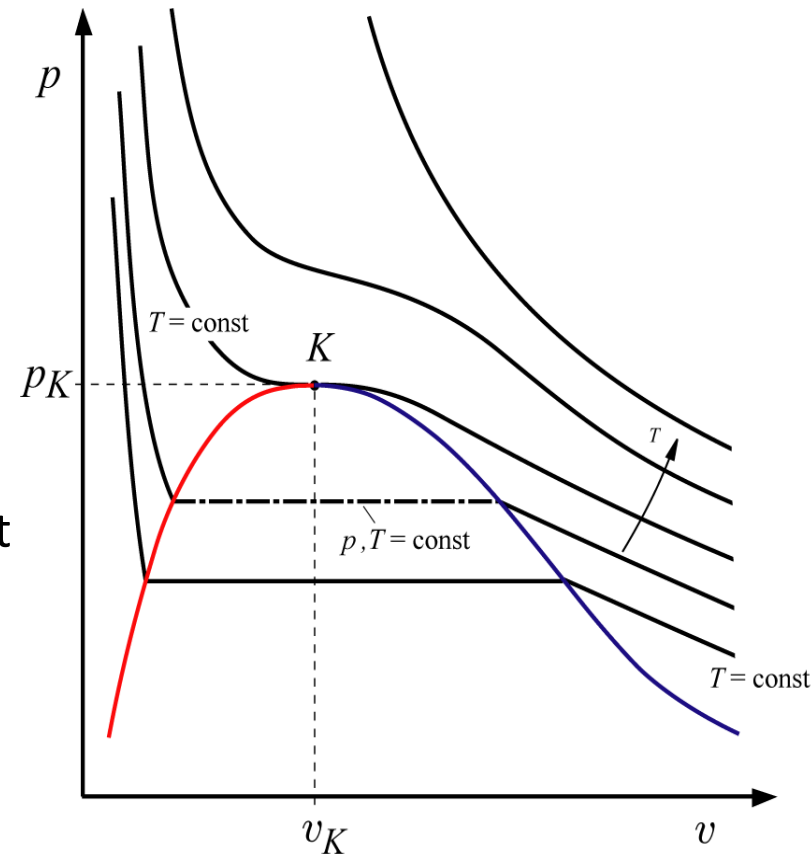
2.4.1 Gemisch idealer Gase

2.4.2 Gas-Dampf-Gemische: Feuchte Luft als Gemisch idealer Gase

2.4.3 Flüssige Gemische

2.3.8 Thermische Zustandsgleichungen realer Gase

- Allgemeine Formulierung einer Zustandsgleichung: $f(p, v, T) = 0$
- Grafik zeigt qualitativen Verlauf der Isothermen eines realen Gases
- Geschlossene theoretische Beschreibung des im Diagramm dargestellten funktionalen Zusammenhangs $p = p(v, T)$ ist bisher nicht gelungen
- Im kritischen Punkt gilt offensichtlich:



$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T} \Big|_K = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T} \Big|_K = 0$$

Van-der-Waals-Gleichung (1873)

- Erster Versuch der theoretischen Beschreibung geht auf holländischen Forscher J. D. van der Waals zurück
- Korrektur für **endliches Volumen der Atome**:

$$v_{real} = v_{ideal} + b$$

- Korrektur für **Anziehungskräfte zwischen den Atomen**, hervorgerufen durch unsymmetrische Ladungsverteilungen in der Elektronenhülle → **van-der-Waals Kräfte**

$$p_{real} = p_{ideal} - \frac{a}{v_{real}^2} \quad p_{real} = \frac{RT}{v_{real} - b} - \frac{a}{v_{real}^2}$$

oder

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$



Johannes Diderik
van der Waals
1837-1923,
Physiknobelpreis
1910



- Einführung von
 - Anziehenden Molekülkräften
 - Abstoßung durch endliches Volumen

in Van-der-Waalsscher Zustandsgleichung ermöglicht **Beschreibung des Phasenübergangs** Gas-Flüssigkeit

- Freie Parameter werden aus Bedingungen am kritischen Zustand ermittelt:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_K} = \frac{-RT_K}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_K} = \frac{2RT_K}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0$$

- Das liefert:

$$a = \frac{9}{8} RT_K v_K, \quad b = \frac{1}{3} v_K$$

- Einsetzen in Zustandsgleichung ergibt

$$p_K = \frac{RT_K}{v_K - b} - \frac{a}{v_K^2} = \frac{3RT_K}{8v_K}$$

- Daraus folgt der von van der Waals postulierte Zusammenhang zwischen kritischen Größen

$$\frac{p_K v_{mK}}{T_K} = \frac{3}{8} \mathcal{R}.$$

- Realgasfaktor Z definiert als

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{pv_m}{\mathcal{R}T}$$

- $Z = 1$ für ideales Gas

- Vergleich mit van-der-Waals Ergebnis am kritischen Punkt, $\frac{p_K v_{mK}}{\mathcal{R}T_K} = \frac{3}{8}$,
ergibt

$$Z_K = \frac{3}{8} = 0,375$$

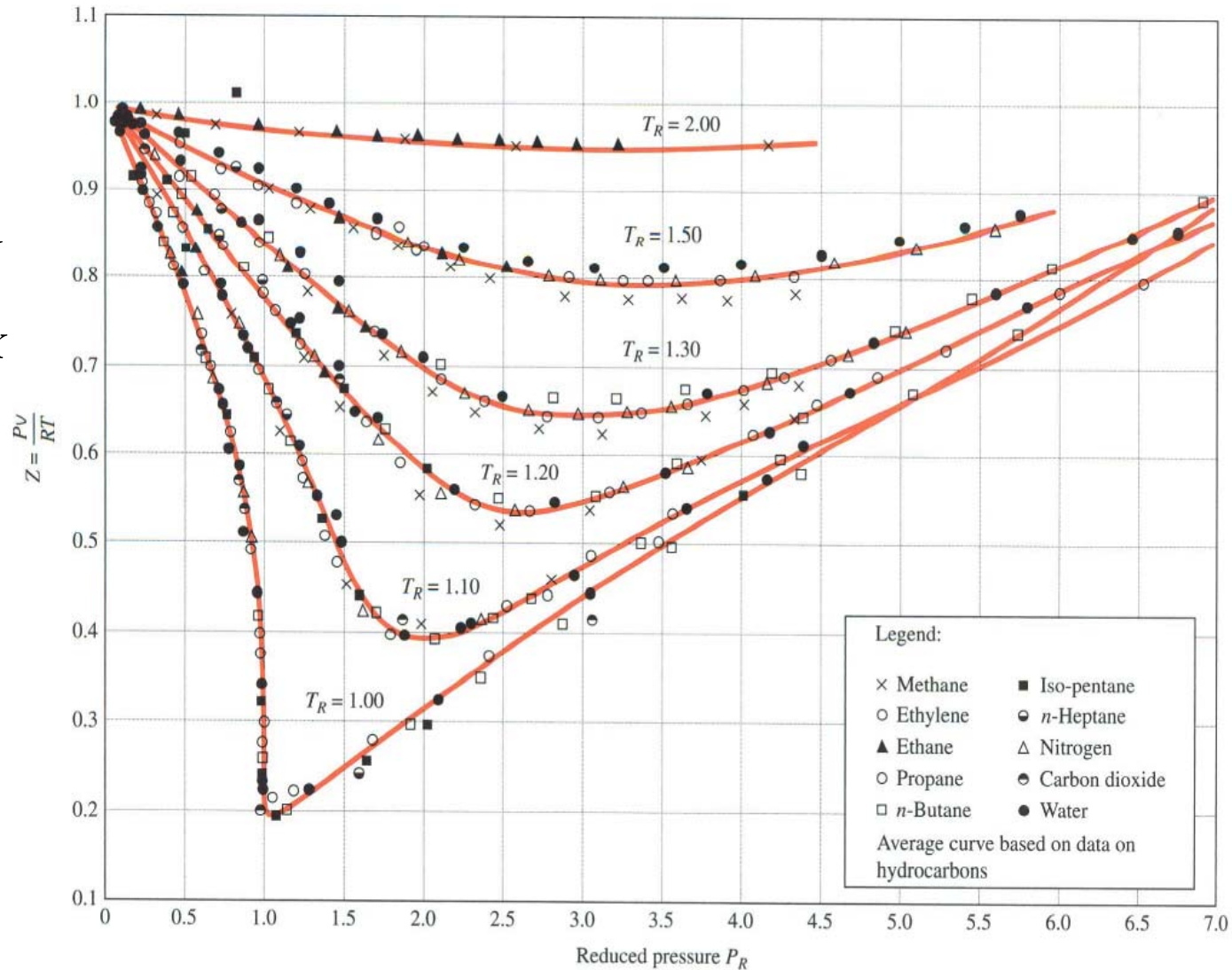
- Messwerte am kritischen Punkt ergeben

$$Z_K \approx 0.2 - 0.3$$

Prinzip der korrespondierenden Zustände

$$T_R = T/T_K$$

$$P_R = P/P_K$$



Virialzustandsgleichung

- Ausgangspunkt $p v_m = Z \mathcal{R} T$

- Ansatz $Z = 1 + \frac{B(T)}{v_m} + \frac{C(T)}{v_m^2} + \dots$

- Koeffizienten B, C, ... werden so bestimmt, dass Bedingungen wie

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_K} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_K} = 0$$

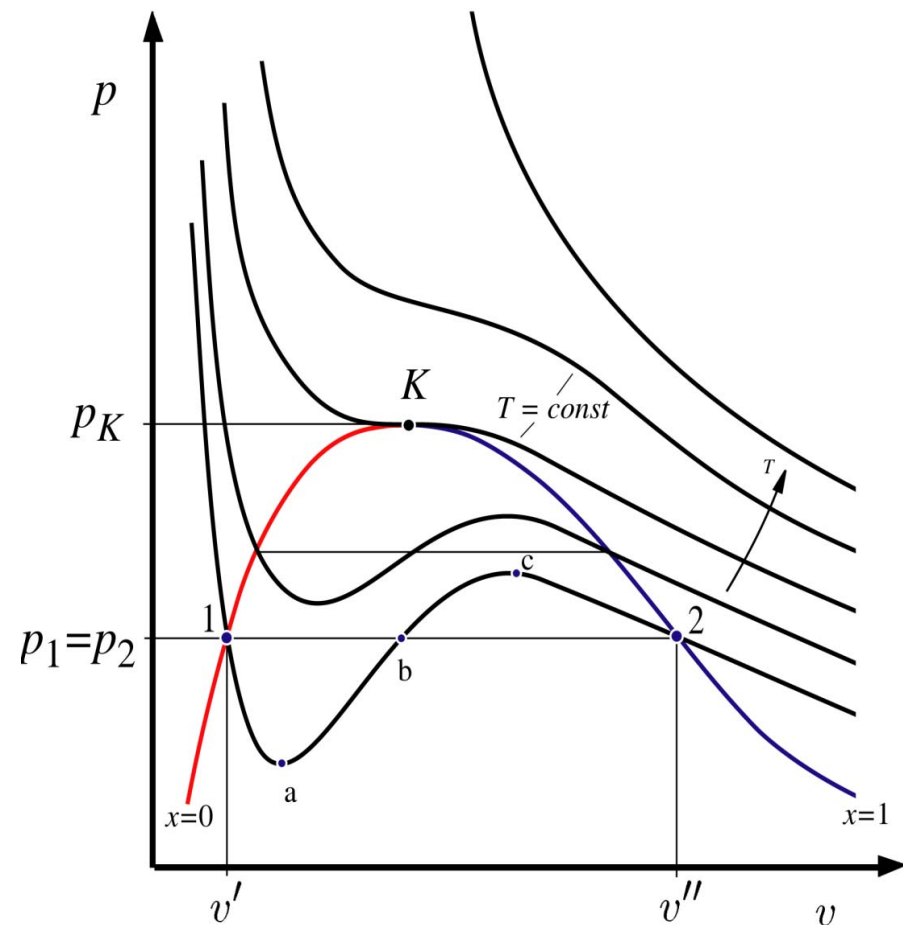
erfüllt sind

- Andere Beispiele für Realgasmodelle
 - Redlich-Kwong (1949)
 - Peng-Robinson (1976)

Übergang von Dampf zu Flüssigkeit

- Isothermen der van-der-Waals-Gleichung im p, v -Diagramm sind Funktionen dritten Grades
- Nassdampfgebiet: Zustandsgleichung definiert Zustände einer kontinuierlichen Phase entlang 1-a-b-c-2

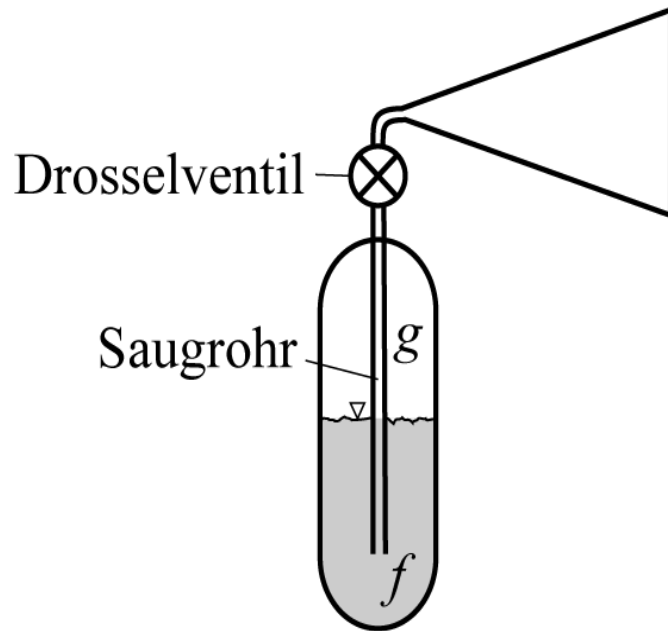
$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$



- Experimentell lassen sich die Zustände tatsächlich herstellen
 - Überhitzte Flüssigkeit, Kurvenast 1-a (Siedeverzug)
 - Unterkühlter Dampf, Kurvenast 2-c
- Beide Zustände sind metastabil
 - Zerfallen bei Störungen schnell in beide Phasen
 - Störungen sind z.B. Siede- und Kondensationskeime oder Erschütterungen
- Zustände auf Kurvenzweig a-c sind nicht experimentell darstellbar
 - Instabil, da hier mit Volumen auch Druck steigt

2.3.9 Beispiel: Thermodynamische Diagramme

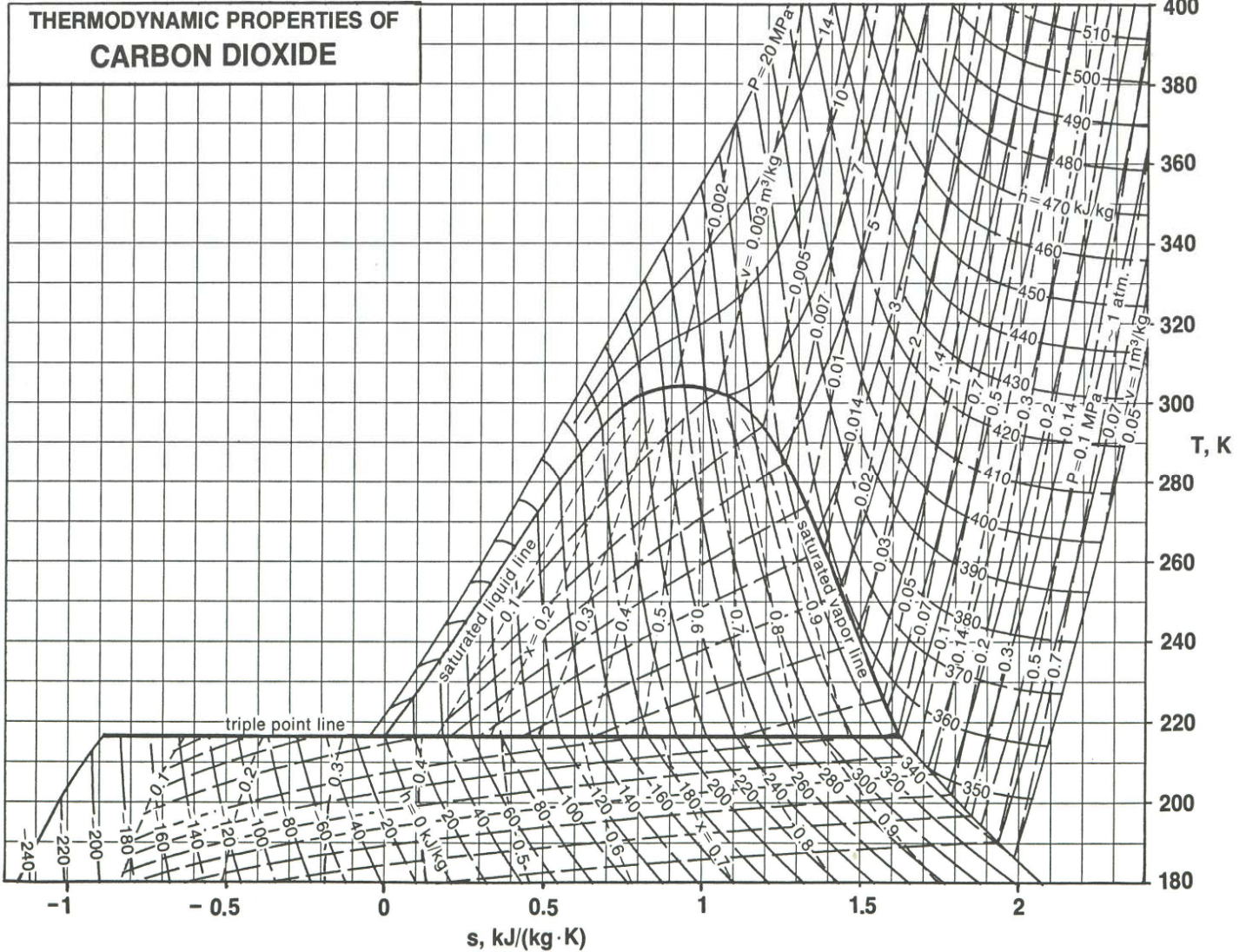
- CO₂-Feuerlöscher



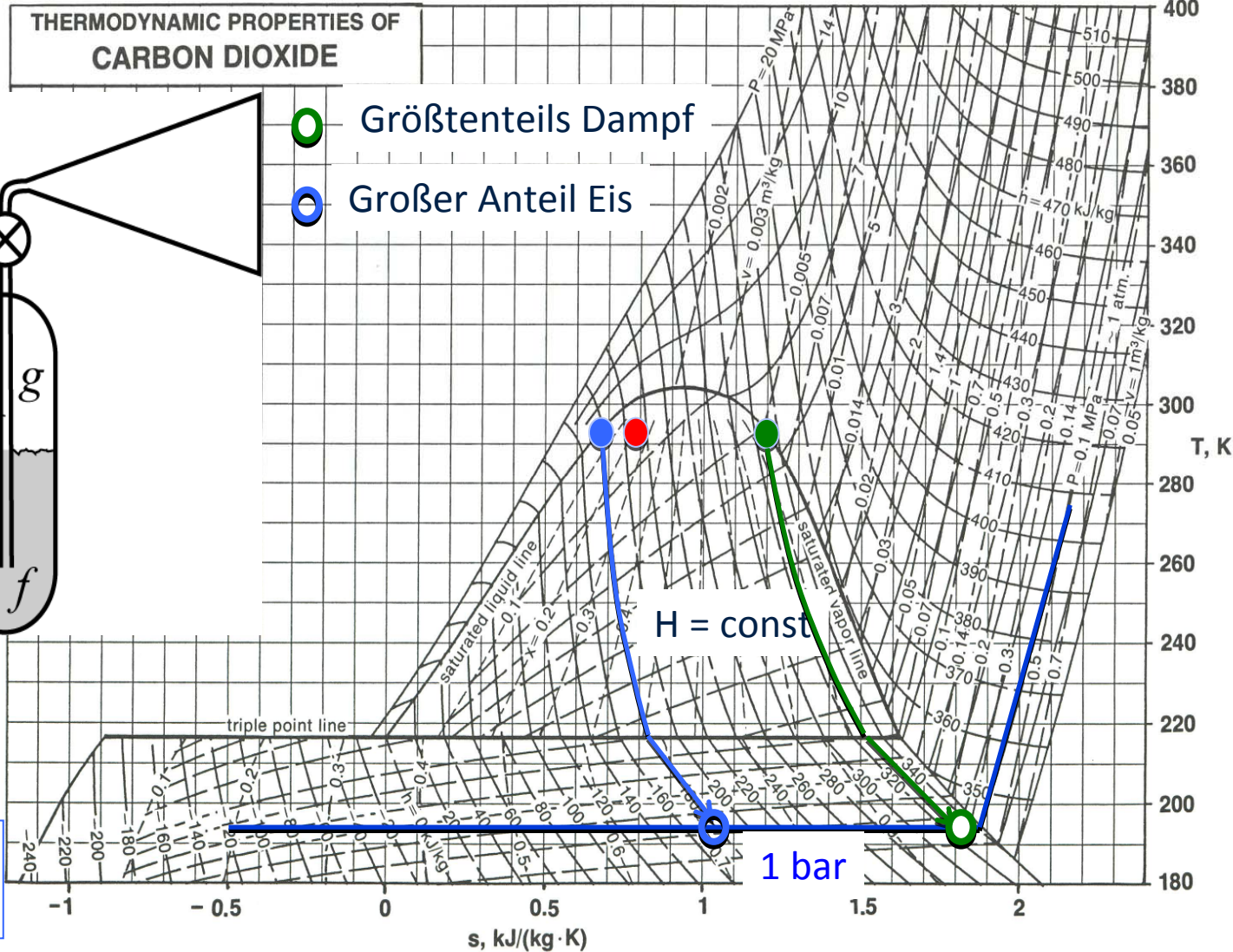
Frage:

Hat der Feuerlöscher
ein Saugrohr oder nicht?

© Department of Mechanical Engineering, Stanford University

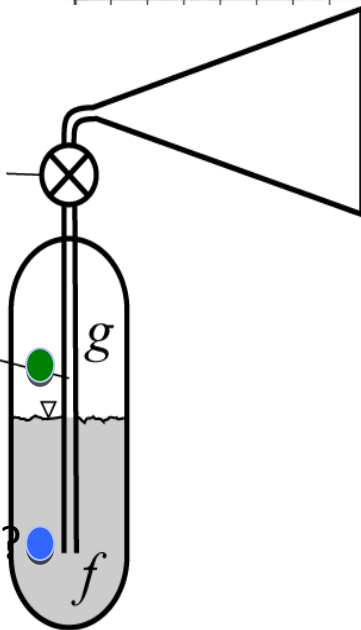


© Department of Mechanical Engineering, Stanford University



Drosselventil

Saugrohr



Zustand CO₂ innen: ?

$p_{\text{innen}} = ?$

$h_{\text{innen}} = ?$

Zustand CO₂ außen: ?

Zustand nach Austritt:

$h_2 = h_1$

2 Zustandsgrößen

2.3 Bestimmung von Zustandsgrößen

- 2.3.1 Bestimmung der Phase
- 2.3.2 Der Sättigungszustand
- 2.3.3 Bestimmung des Zustands im Nassdampfgebiet
- 2.3.4 Unterkühlte Flüssigkeit
- 2.3.5 Überhitzter Dampf
- 2.3.6 Näherung: Inkompressible Flüssigkeit
- 2.3.7 Näherung: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase
- 2.3.8 Thermische Zustandsgleichungen realer Gase
- 2.3.9 Beispiel: Thermodynamische Diagramme

2.4 Stoffmodelle für Gemische

- 2.4.1 Gemisch idealer Gase
- 2.4.2 Gas-Dampf-Gemische: Feuchte Luft als Gemisch idealer Gase
- 2.4.3 Flüssige Gemische

Dalton'sches Gesetz für Gemische idealer Gase

- Jede Gaskomponente füllt gesamten Raum aus, als ob sie allein wäre

$$p_i = X_i p = n_i \frac{\mathcal{R} T}{V} = m_i \frac{\mathcal{R}}{M_i} \frac{T}{V} = m_i \frac{R_i T}{V}$$

- Gesamtdruck

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i \frac{\mathcal{R} T}{V} = n \frac{\mathcal{R} T}{V}$$

- Volumen

$$V = n_i \frac{\mathcal{R} T}{p_i} = n \frac{\mathcal{R} T}{p}$$

2.4.2 Gas-Dampf-Gemische: Feuchte Luft als Gemisch idealer Gase

- Partialdruck von Dampf und Luft

$$p_D = m_D \frac{\mathcal{R}}{M_D} \frac{T}{V}, \quad p_L = m_L \frac{\mathcal{R}}{M_L} \frac{T}{V}, \quad p = p_D + p_L$$

- Für Sättigungszustand: $p_D = p_D^{sat}(T)$ (aus Wasserdampf tabel)
 - Dampfkomponente bildet Flüssigkeit (hier Wasser) bei Übersättigung
 - Im Sättigungszustand und $T = \text{const}$ ist auch $p_D = p_D^{sat}$ konstant
- Nur der Dampf soll bei Abkühlung kondensieren, nicht Bestandteile der Luft
→ Luftmasse als Referenzmasse sinnvoll
- Beladung x_D der Luft mit Dampf

$$x_D = \frac{m_D}{m_L} = \frac{M_D p_D}{M_L p_L} = \frac{M_D}{M_L} \frac{p_D}{p - p_D}, \quad x_D = x_D(p_D)$$

- Im Sättigungszustand

$$x_s = x_s(T) = \frac{M_D}{M_L} \frac{p_D^{sat}(T)}{p - p_D^{sat}(T)}, \quad x_s = x_s(T)$$

- Relative Feuchte

$$\varphi = \frac{p_D}{p_D^{sat}(T)}$$

- Beispiel: Luft bei $p = 1$ bar, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ und $\varphi = 0,7$ (70% Luftfeuchtigkeit),

$$M_D = 18 \text{ kg/kmol}, M_L = 28,8 \text{ kg/kmol}$$

- Wasserdampf tabel

$$p_D^{sat}(25^\circ\text{C}) = 0,03169 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow p_D = \varphi p_D^{sat} = 0,02218 \text{ bar}$$

$$x_D = \frac{M_D}{M_L} \frac{p_D}{p - p_D} = 0,625 \frac{p_D}{p - p_D} = 0,0141 \text{ kg Wasser/ kg trockene Luft}$$

2.4.3 Flüssige Gemische

- Ideales flüssiges Gemisch $V = \sum V_i = n \sum \frac{n_i}{n} \frac{V_i}{n_i} = n \sum X_i v_{m,i}$
 $v_m = \sum X_i v_{m,i}$

- Exkurs: Reales flüssiges Gemisch

Bei Mischung verändert sich

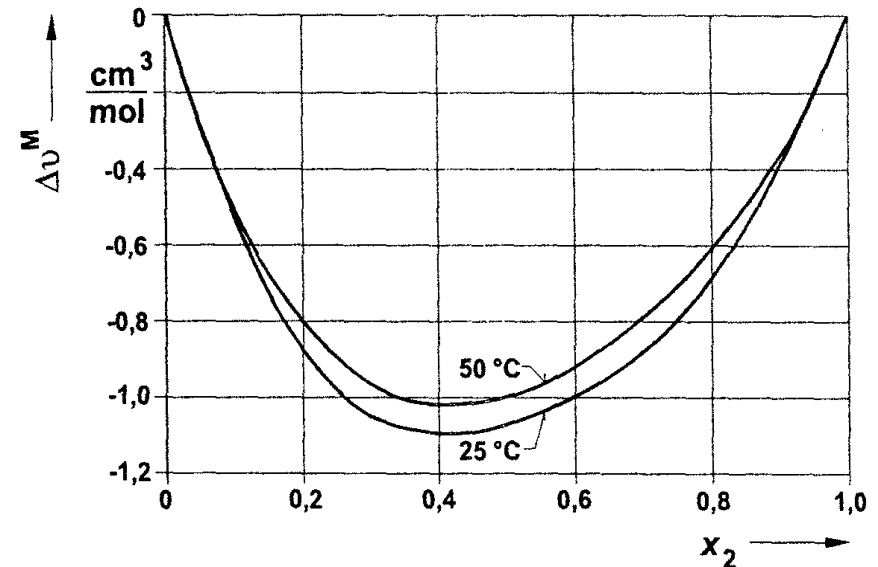
Volumen gegenüber reinen Stoffen

Dies wird berücksichtigt

durch das molare Mischungsvolumen

Zwei Komponenten:

$$v_m = X_1 v_{m,1} + X_2 v_{m,2} + \Delta v^M$$



Molares Mischungsvolumen für
Wasser(1)/Ethanol(2)