

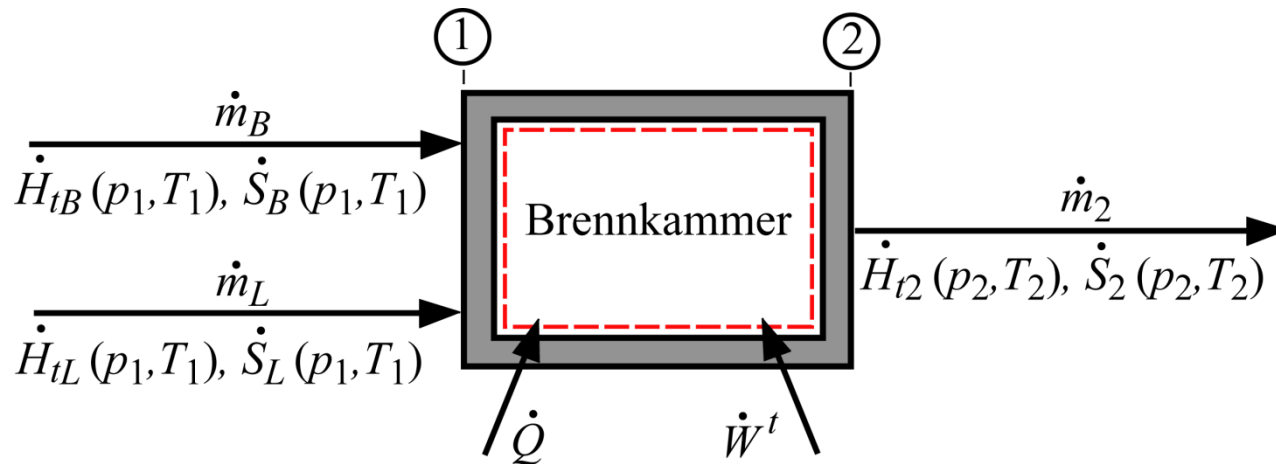
## 2.2 Energiebilanz bei chemischen Stoffumwandlungen

Betrachtung eines Reaktionsgefäßes mit eintretenden Edukten und austretenden Produkten am Beispiel der Verbrennung eines Brennstoffes mit Luft.

Massen-, Energie- und Entropieströme treten in die Kammer ein bzw. aus.

Indizes:

$B$  – Brennstoff,  $L$  – Luft,  $t$  – total



Energetische und entropische Zustände von Stoffgemischen sind im Allgemeinen kompliziert → [Mehrstoffthermodynamik](#) (siehe auch Kapitel 3)

Deshalb folgende Vereinfachungen:

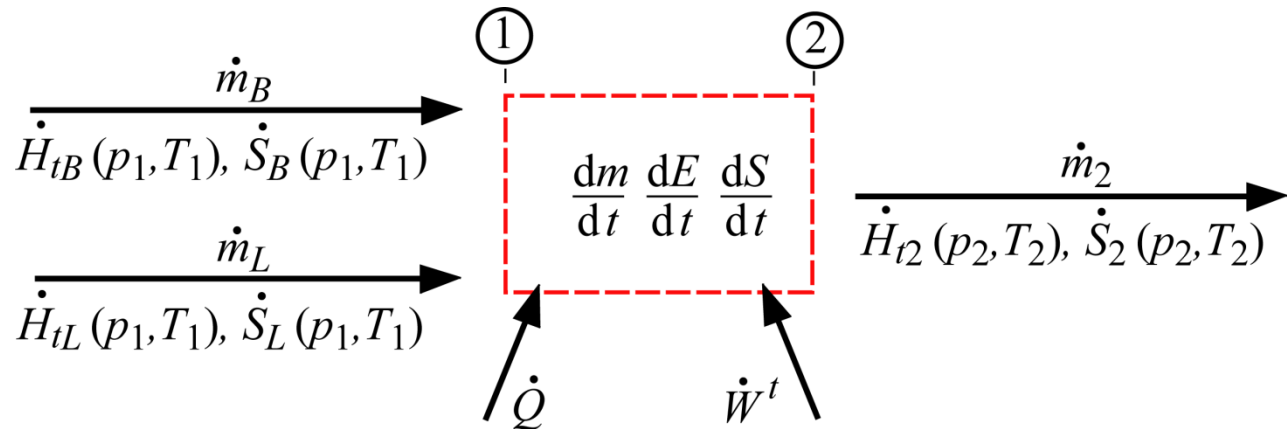
- chemische Reaktionen nur in der Gasphase
- Gasphase als Mischung idealer Gase

Jede Gaskomponente der Mischung verhält sich so, als ob die anderen Komponenten nicht anwesend wären, [Satz von Gibbs](#).

⇒ Enthalpie  $H$  einer Mischung aus  $k$  Gaskomponenten mit den spezifischen

Enthalpien  $h_i(T)$  der Komponenten:

$$H = \sum_{i=1}^k m_i h_i(T)$$

**Bilanzen**

Masse:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_B + \dot{m}_L - \dot{m}_2 \quad \text{stat.} \quad \rightarrow \quad \dot{m}_2 = \dot{m}_B + \dot{m}_L \stackrel{!}{=} \dot{m}$$

Energie:

(Annahme: Kinetische und potentielle Energien sollen vernachlässigt werden:  $\dot{H}_t \approx \dot{H} = \dot{m} h$ )

$$\frac{dE}{dt} = 0 = \dot{m} (h_1 - h_2) + \dot{Q}_{12} + \dot{W}_{12}^t \quad \text{stat.} \quad \rightarrow \quad \dot{Q}_{12} + \dot{W}_{12}^t = \dot{m} (h_2 - h_1)$$

Entropie:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{m} (s_1 - s_2) + \dot{S}_Q + \dot{S}_{\text{irr}} \quad \text{stat.} \quad \rightarrow \quad \dot{S}_Q + \dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m} (s_2 - s_1)$$

## 2.2.1 Energiebilanz

Am Eintritt:

$$h_1 = \frac{\dot{m}_B h_B(T_1) + \dot{m}_L h_L(T_1)}{\dot{m}}$$

$$= \frac{\dot{m}_B}{\dot{m}} h_B(T_1) + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}} \left( Y_{O_2,L} h_{O_2}(T_1) + Y_{N_2,L} h_{N_2}(T_1) \right)$$

Massenbrüche:

$$Y_{B,u} = \dot{m}_B / \dot{m}, \quad Y_{O_2,u} = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}} Y_{O_2,L}, \quad Y_{N_2,u} = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}} Y_{N_2,L}$$

$$h_1 = \sum_i Y_{i,1} h_i(T_1)$$

Am Austritt analog:

$$h_2 = \sum_i Y_{i,b} h_i(T_b)$$

Bei der Bestimmung der spezifischen Enthalpien  $h_i$  ist zu beachten, dass die stoffliche Zusammensetzung der beteiligten Massenströme verschieden ist, da chemische Komponenten gebildet und verbraucht werden.

Chemische Komponenten führen jedoch chemisch gebundene Energie als **Bindungsenergie** mit.

Es müssen deshalb spezifische Enthalpien  $h_i$  berücksichtigt werden, die die **chemisch gebundene Energie** berücksichtigen!

Die Berechnung von Enthalpiedifferenzen muss also auf untereinander konsistenten **Absolutwerten der Enthalpien** zurückgreifen!

Annahme: Enthalpie eines Gemisches idealer Gase

Molare Enthalpien

$$h_m = \sum_i X_i h_{m,i}(T), \quad h_{m,i}(T) = M_i h_i(T)$$

Mit den spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck gilt für **ideale Gase** bei der Temperatur  $T$ :

$$h_{m,i} = h_{m,i}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}} dT, \quad h_i = h_i^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p_i} dT,$$

Die einzelnen chemischen Komponenten besitzen unterschiedliche molare Referenzenthalpien  $h_{m,i}^\circ$  bzw.  $h_i^\circ$ , die in die Energiebilanz eingehen und deshalb nicht mehr willkürlich festgelegt werden können.

Die **Referenzenthalpien** werden in vielen Tabellenwerken bei einem Referenzzustand zum Beispiel

$$T^\circ = 298,15 \text{ K} \quad \text{und} \quad p^\circ = 1 \text{ bar festgelegt.}$$

Sie enthalten die chemisch gebundene Energie.

Wir werden die **Referenzenthalpien** deshalb im Folgenden mit der

Standard-Bildungsenthalpie

der chemischen Komponenten in direktem Zusammenhang setzen.

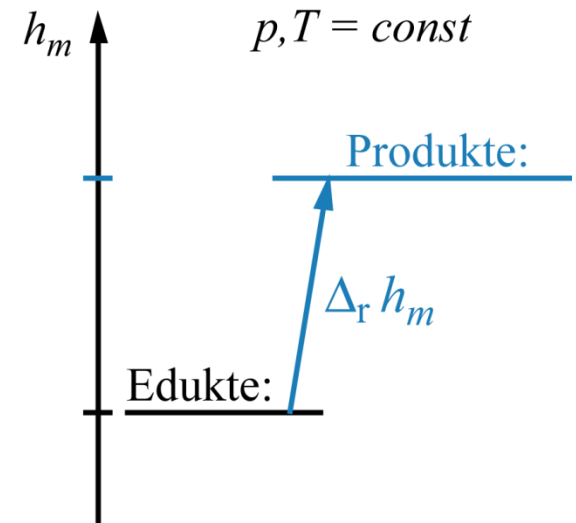


Differenz der Enthalpien der Stoffe:

$$\Delta_r h_m = \sum_{j, \text{Produkte}} \nu''_j h_{m,j} - \sum_{l, \text{Edukte}} \nu'_l h_{m,l}$$

Oder mit  $\nu_i = \nu''_i - \nu'_i$

$$\Delta_r h_m = \sum_i \nu_i h_{m,i}$$



Diese bei einer Reaktion umgesetzte Enthalpie heißt **molare Reaktionsenthalpie**.



Diese molare Reaktionsenthalpie wird bei isobarer und isothermer Zustandsänderung als nach Ablauf der chemischen Reaktion als abgegebene oder aufgenommene Wärme messbar,

Wärmeabgabe: **exotherme** Reaktion

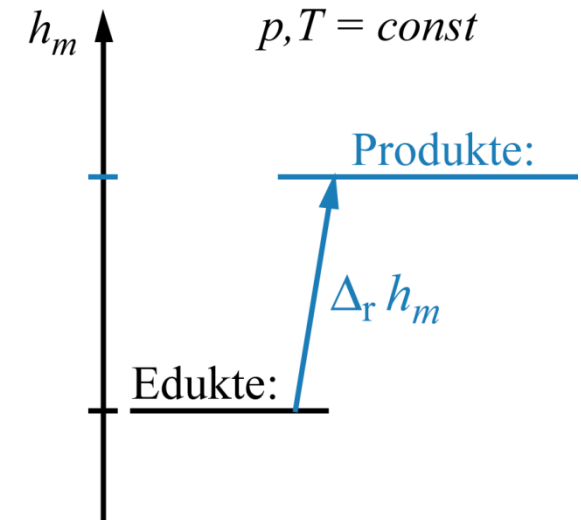
Wärmeaufnahme: **endotherme** Reaktion

Beispiel für  
endotherme Reaktion

Mit den Entropien idealen Gase folgt:

$$\Delta_r h_m = \sum_i \nu_i h_{m,i} = \sum_i \nu_i \left( h_{m,i}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}} dT \right)$$

Gesucht:

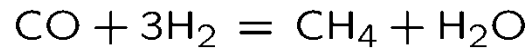


Die absoluten molaren Enthalpien  $h_{m,i}$  der Komponenten

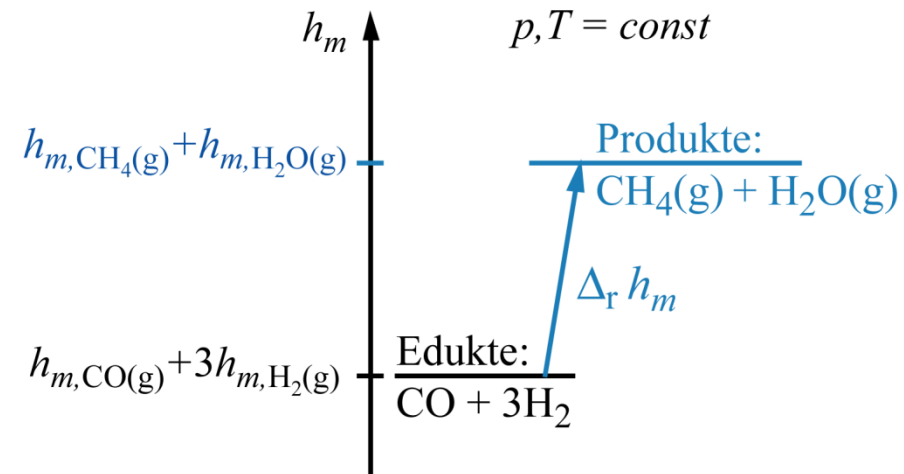
Beispiel:

Endotherme\*) Bildungsreaktion von Methan aus Synthesegas: CO und H<sub>2</sub>

Brutto/Reaktionsgleichung:



Reaktionsenthalpie:



$$\Delta_r h_m = h_{m,\text{CH}_4} + h_{m,\text{H}_2\text{O}} - h_{m,\text{CO}} - 3h_{m,\text{H}_2} > 0$$

## Nullpunkte (Referenzpunkte) der Elemente

Um die Absolutwerte der Enthalpie festlegen zu können, wird ein Baukastensystem eingeführt.

- Festlegung von Standardbedingungen  $T^\circ$  und  $p^\circ$
- Festlegung für Elemente

Die Referenzenthalpien von Elementen, wie Edelgasen, festem Kohlenstoff C(s) und gasförmigen  $H_2(g)$ ,  $N_2(g)$ , und  $O_2(g)$  . . . werden willkürlich zu Null festgesetzt.

- Die chemischen Komponenten werden durch einfache unter Umständen auch fiktive Reaktionen unter Standard-Bedingungen zusammengesetzt.

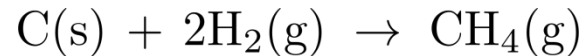
⇐ Fiktiver Chemiebaukasten

## Nullpunkte (Referenzpunkte) der Elemente (kont.)

Beispiel Methan CH<sub>4</sub>:

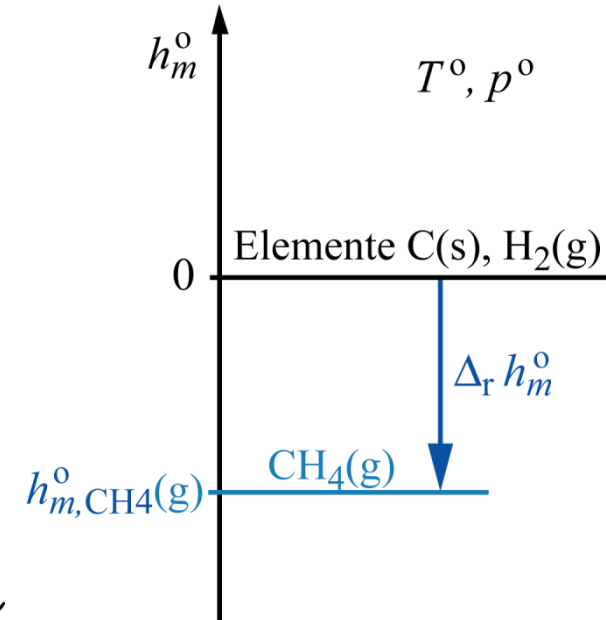
Enthaltene Elemente: C , H

Fiktive Brutto-Reaktionsgleichung:



Die Standard-Reaktionsenthalpie dieser Reaktion liefert die Standard-Bildungsenthalpie von Methan:

$$\begin{aligned} \Delta_r h_{m,\text{CH}_4(\text{g})}^\circ &= h_{m,\text{CH}_4(\text{g})}^\circ - \underbrace{h_{m,\text{C(s)}}^\circ - 2h_{m,\text{H}_2(\text{g})}^\circ}_0 \\ &= h_{m,\text{CH}_4(\text{g})}^\circ < 0 \end{aligned}$$



Die Standard-Reaktionsenthalpie ist negativ  $\Rightarrow$  **exotherme Reaktion**.

Würde Methan aus fester Kohle und Wasserstoff bei Standard-Druck und -Temperatur also isobar und isotherm synthetisiert, würde diese Reaktionsenthalpie als Wärme frei.

Ergebnis:

Die gesuchte Absolut-Enthalpie von Methan ist identisch mit der

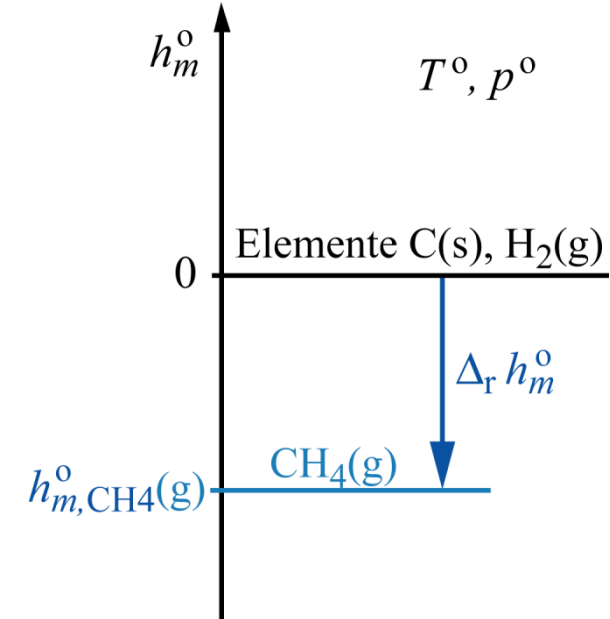
### Standard-Reaktionsenthalpie

bei der Bildung von Methan aus festem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff.

Die Standard-Reaktionsenthalpie wird deshalb auch als

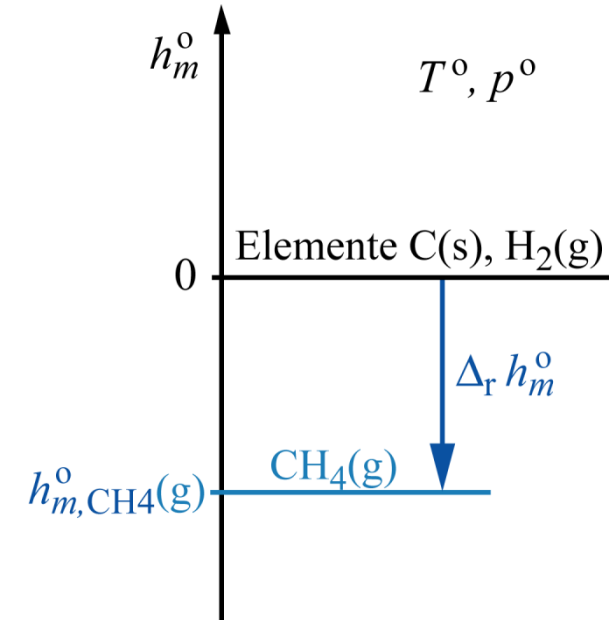
### Standard-Bildungsenthalpie

bezeichnet.



Experimentelle Bestimmung bei  $T^\circ, p^\circ$ :

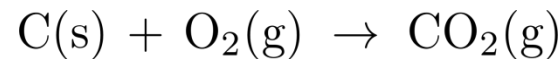
Standard-Reaktionsenthalpien lassen sich für real ablaufende Reaktionen messen, indem man zum Beispiel die Wärmemengen, die bei isobarer und isothermer Prozessführung frei werden, misst (z.B. im Kalorimeter).



Die theoretische Bestimmung von Standard-Reaktionsenthalpien erfordert rechenintensive quantenmechanische Methoden.

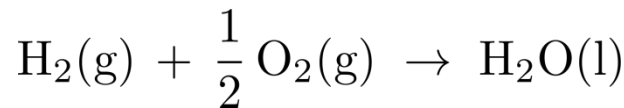
In ähnlicher Weise gilt bei  $p=p^\circ$  und  $T=T^\circ$

für  $\text{CO}_2$



$$\begin{aligned} \Delta_r h_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ &= h_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - \underbrace{h_{m,\text{C(s)}}^\circ - h_{m,\text{O}_2(\text{g})}^\circ}_0 \\ &= h_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ < 0 \end{aligned}$$

und  $\text{H}_2\text{O}$



$$\begin{aligned} \Delta_r h_{m,\text{H}_2\text{O(l)}}^\circ &= h_{m,\text{H}_2\text{O(l)}}^\circ - \underbrace{h_{m,\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \frac{1}{2} h_{m,\text{O}_2(\text{g})}^\circ}_0 \\ &= h_{m,\text{H}_2\text{O(l)}}^\circ < 0 \end{aligned}$$

## Hessscher Satz

Enthalpien sind Zustandsgrößen und damit vom Prozessweg unabhängig.

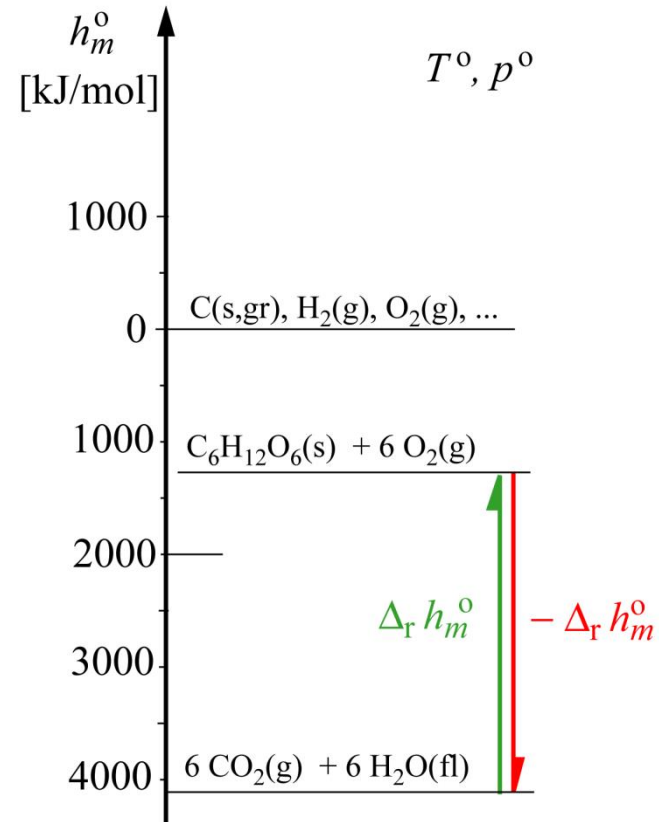
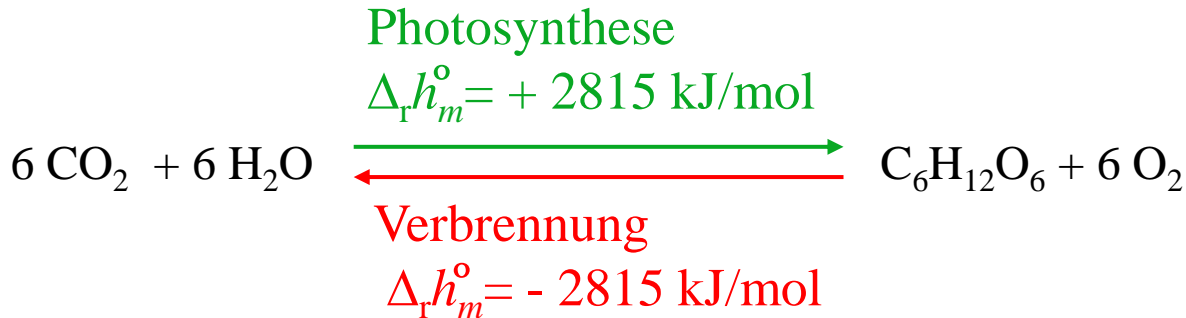
Wir können daher eine (Global-)Reaktion in mehrere beliebige Teilreaktionen aufteilen und Kenntnisse über die Enthalpiebilanz der Teilreaktionen für die Betrachtung der (Global-) Reaktion heranziehen.

Außerdem hat eine Reaktion bei Umkehr also die Rückreaktion genau die negative Reaktionsenthalpie



Beispiel:

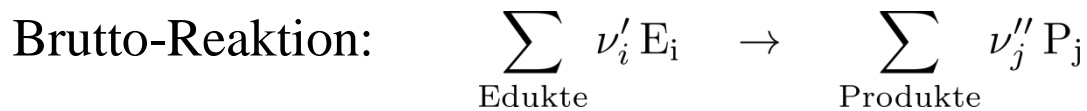
Glucosesynthese in Pflanzen durch **Photosynthese**  
 versus Glucoseabbau in Lebewesen durch **Verbrennung**  
 über die Atmung



Für den Energieumsatz spielt es auch keine Rolle, ob die Verbrennung durch „Feuer“ durchgeführt wird oder wie bei der Zellatmung über viele Stufen mittels enzymatische Prozesse in Lebewesen.

# Anwendungen des Hessschen Satzes

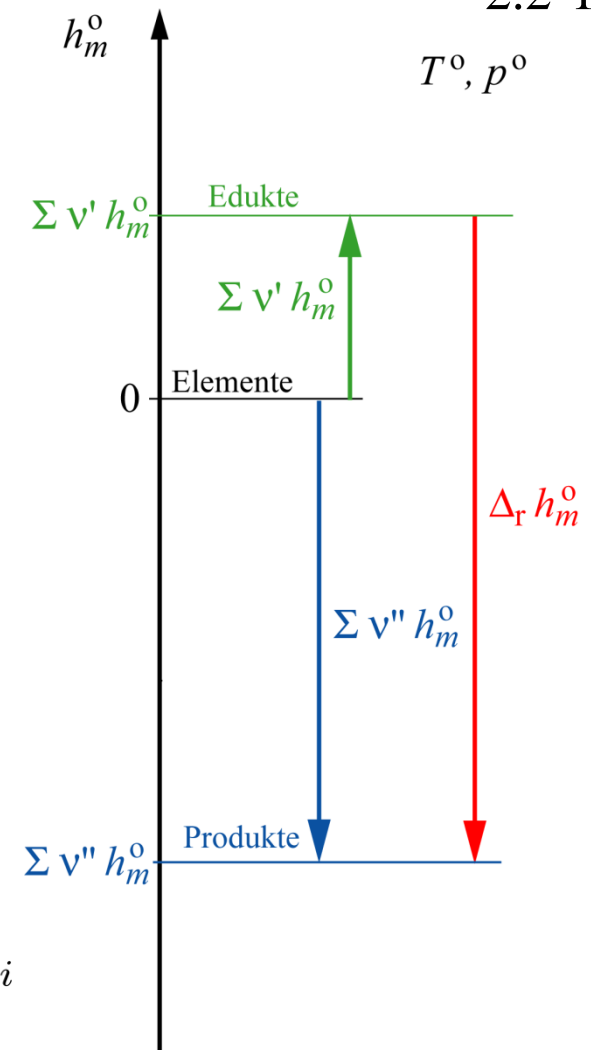
1. Standard-Reaktionsenthalpien von Reaktionen können aus den Standard-Bildungsenthalpien der beteiligten Komponenten berechnet werden.



Bilanz: 
$$\Delta_r h_m^\circ = \sum_{\text{Edukte+Produkte}} \nu_k h_{m,k}^\circ$$

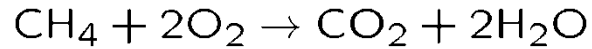
oder

$$\Delta_r h_m^\circ = \sum_{\text{Produkte}} \nu''_j h_{m,j}^\circ - \sum_{\text{Edukte}} \nu'_i h_{m,i}^\circ$$



Die Grafik zeigt einen Spezialfall, nämlich dass die Edukte in der Summe eine positive, die Produkte in der Summe eine negative Bildungsenthalpie aufweisen, so dass es sich insgesamt um eine exotherme Reaktion handelt.

## Beispiel: Verbrennungsreaktion von Methan

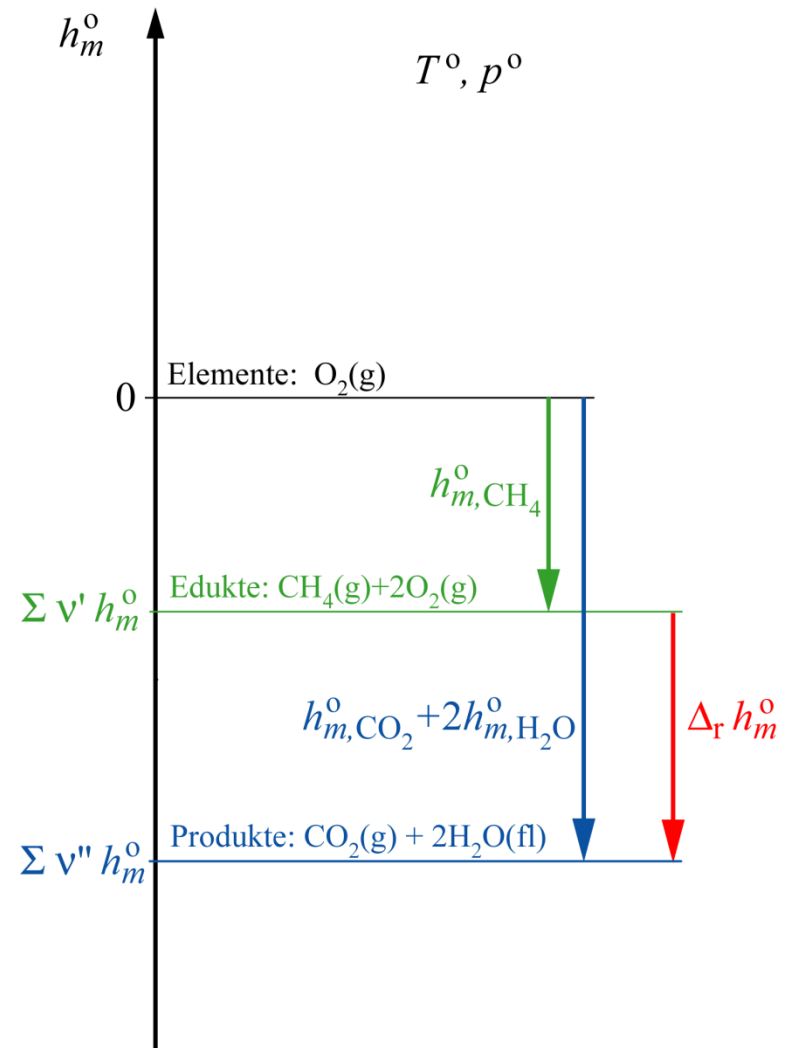


Bei  $p = p^\circ$  und  $T = T^\circ$  ist die  
molare Standard-Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r h_m^\circ = h_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 2 h_{m,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - h_{m,\text{CH}_4(\text{g})}^\circ - \underbrace{2 h_{m,\text{O}_2(\text{g})}^\circ}_0$$

$$\Delta_r h_m^\circ < 0$$

Dabei wird nochmals, wie schon bei der Bildung von  $\text{CH}_4(\text{g})$  aus  $\text{C}(\text{f})$  und  $\text{H}_2(\text{g})$ , Wärme frei  $\rightarrow$  **exotherme Reaktion**.



## Anwendungen des Hessschen Satzes (kont.)

### 2. Ermittlung unbekannter Standard-Bildungsenthalpien einer Komponente X

Ausgangspunkte:

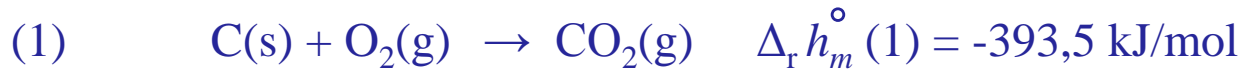
- *Bekannte Standard-Bildungsenthalpien anderer Komponenten, die aus denselben Elementen wie die Komponente X aufgebaut sind, und zugehörige Bruttoreaktionsgleichungen*
- Leicht messbare Standard-Reaktionsenthalpien bekannter Reaktionen, in denen die Komponente X auftaucht, und zugehörige Bruttoreaktionsgleichungen.

# Anwendungen des Hessschen Satzes (kont.)

Beispiel: Standard-Bildungsenthalpie von Kohlenmonoxid (CO)

Die Bildungsenthalpie von CO aus  $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$  ist experimentell nicht bestimmbar, da die Verbrennung von Kohlenstoff stets überwiegend zu  $\text{CO}_2$  führt.

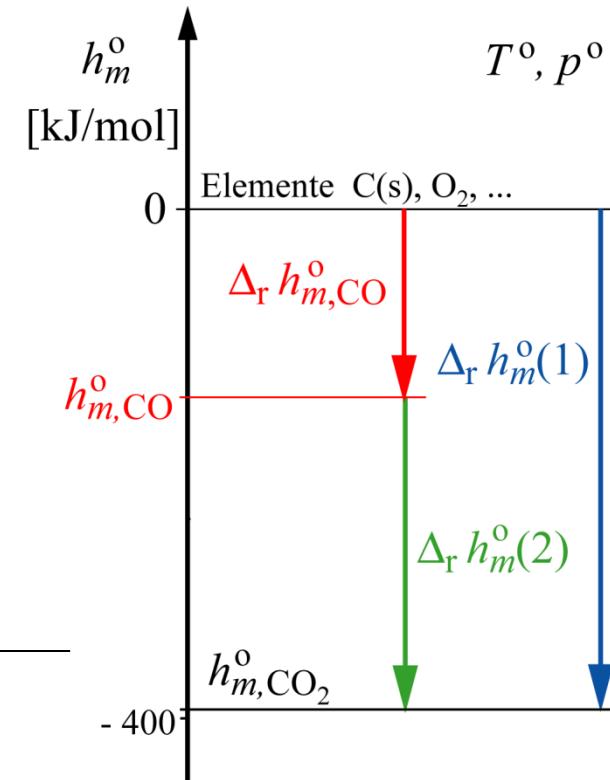
Aber: Standard-Reaktionsenthalpien folgender Reaktionen sind leicht aus Experimenten zugänglich:



(1) - (2):



$$\Delta_r h_{m,\text{CO}}^\circ = h_{m,\text{CO}}^\circ = \Delta_r h_m^\circ(1) - \Delta_r h_m^\circ(2) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$



# Referenzenthalpien für Gase bei $T^\circ = 298,15 \text{ K}$

		$M_i$ [kg/kmol]	$h_{m,i}^\circ$ [kJ/mol]
1	H <sub>2</sub> (g)	2,016	0
2	H <sub>2</sub> O(g)	18,016	-241,826
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	34,016	-187,78
4	NO(g)	30,008	90,290
5	NO <sub>2</sub> (g)	46,008	33,095
6	N <sub>2</sub> (g)	28,016	0
7	N <sub>2</sub> O(g)	44,016	82,048
8	O(g)	16,000	249,194
9	O <sub>2</sub> (g)	32,000	0
10	O <sub>3</sub> (g)	48,000	142,674

		$M_i$ [kg/kmol]	$h_{m,i}^\circ$ [kJ/mol]
11	CH <sub>2</sub> O(g)	30,027	-115,896
12	CH <sub>2</sub> OH(g)	31,035	-58,576
13	CH <sub>4</sub> (g)	16,043	-74,873
14	CH <sub>3</sub> OH(l)	32,043	-200,581
15	CO(g)	28,011	-110,529
16	CO <sub>2</sub> (g)	44,011	-393,522
17	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	30,070	-84,667
18	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	28,054	52,283
19	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	44,097	-103,847
20	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (l)	100,205	-197,652

Die Enthalpiedifferenz bei einer Temperatur  $T \neq T^\circ$  am Beispiel  $\text{CH}_4$ - Verbrennung

$$\Delta_r h_m = h_{m,\text{CO}_2(\text{g})} + 2 h_{m,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - h_{m,\text{CH}_4(\text{g})}$$

enthält den chemisch gebundenen und den thermischen Anteil der Enthalpiedifferenz.

Annahme:

Brennstoff ( $B$ ) und Luft ( $L$ ) im unverbrannten Zustand ( $u$ ) auf gleicher Temperatur  $T_u$

$$T_{B,u} = T_{L,u} = T_u$$

$$h_2 - h_1 = \sum_i Y_{i,b} h_i(T_b) - \sum_i Y_{i,u} h_i(T_u)$$

Aufteilung in Referenzanteil und fühlbaren Wärmen mit

$$h_i = h_i^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p_i} dT, \quad h_{m,i} = h_{m,i}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}} dT$$

liefert:

$$\begin{aligned} h_2 - h_1 &= \sum_i (Y_{i,b} - Y_{i,u}) h_i^\circ + \sum_i Y_{i,b} (h_i(T_b) - h_i(T^\circ)) - \sum_i Y_{i,u} (h_i(T_u) - h_i(T^\circ)) \\ &= \sum_i (Y_{i,b} - Y_{i,u}) h_i^\circ + \sum_i Y_{i,b} \int_{T^\circ}^{T_b} c_{p_i} dT - \sum_i Y_{i,u} \int_{T^\circ}^{T_u} c_{p_i} dT \\ &= \Delta h_{\text{chem}} + \Delta h_{\text{therm}} \end{aligned}$$

In  $\Delta h_{\text{chem}}$  gehen die Massenbrüche der an der Reaktion beteiligten chemischen Komponenten und deren Referenzenthalpien ein, während zu  $\Delta h_{\text{therm}}$  die Enthalpiedifferenzen gegenüber dem Referenzzustand beitragen.



## Berechnung von $\Delta h_{\text{chem}}$ bei vollständiger Verbrennung

Aus

$$\frac{dY_i}{\nu_i M_i} = \frac{dY_B}{\nu_B M_B} \quad (\text{vergl. 2.1-14})$$

folgt nach Integration zwischen den Zuständen  $u$  und  $b$  (vergl. 2.1-15)

$$Y_{i,b} - Y_{i,u} = (Y_{B,b} - Y_{B,u}) \frac{\nu_i M_i}{\nu_B M_B}.$$

Die Reaktionsgleichung kann so geschrieben werden, dass für den Brennstoff  $\nu_B = -\nu'_B = -1$  ist. Bei **vollständiger Verbrennung** von mageren Gemischen kann darüber hinaus  $Y_{B,b} = 0$  gesetzt werden.

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{chem}} = \frac{Y_{B,u}}{M_B} \left( \sum_i \nu_i M_i h_i^\circ \right) = \frac{Y_{B,u}}{M_B} \Delta_r h_m^\circ$$

(vollständige Verbrennung)

## Berechnung von $\Delta h_{\text{therm}}$ bei vollständiger Verbrennung (kont.)

$$\Delta h_{\text{therm}} = \sum_i Y_{i,b} \left( h_i(T_b) - h_i(T^\circ) \right) - \sum_i Y_{i,u} \left( h_i(T_u) - h_i(T^\circ) \right)$$

Im Allgemeinen aus Tabellen für  $h_i(T)$ .

Für ideale Gase oder bei isobaren Prozessen gilt:

$$\Delta h_{\text{therm}} = \int_{T^\circ}^{T_b} \sum_i Y_{i,b} c_{p_i}(T) dT - \int_{T^\circ}^{T_u} \sum_i Y_{i,u} c_{p_i}(T) dT$$

Bei der Verbrennung in Luft ist der Anteil des Stickstoffs (etwa 80%) dominierend. Näherungsweise können für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Luft temperatur- und speziesgemittelte Wärmekapazitäten eingesetzt werden.

$$\sum_i Y_{i,b} c_{p,i}(T) = \bar{c}_{p,b}, \quad \sum_i Y_{i,u} c_{p,i}(T) = \bar{c}_{p,u}, \quad \bar{c}_{p,u} \approx \bar{c}_{p,b} = \bar{c}_p$$

Als Zahlenwert ergibt sich:  $\bar{c}_p = 1,3 \dots 1,5 \text{ kJ}/(\text{kgK})$

## 2.2.3 Die adiabate Verbrennungstemperatur

Mit der Annahme  $q_{12} = 0$ ,  $w_{12}^t = 0$  und der erläuterten Näherung  $\bar{c}_p = const$  ergibt sich:

$$\begin{aligned} 0 &= h_2 - h_1 = \Delta h_{\text{chem}} + \Delta h_{\text{therm}} \\ &= \Delta h_{\text{chem}} + \bar{c}_p (T_b^{\text{ad}} - T_u) \end{aligned}$$

### Adiabate Verbrennungstemperatur

$$T_b^{\text{ad}} = T_u + \frac{-\Delta h_{\text{chem}}}{\bar{c}_p} = T_u + \frac{Y_{B,u}}{\bar{c}_p M_B} (-\Delta_r h_m^\circ) \quad \text{mit} \quad \nu'_B = 1$$

## 2.2.4 Der Heizwert

Unterer Heizwert (ohne Kondensation von H<sub>2</sub>O):

$$H_u(T) = \frac{Y_{B,u}}{M_B} \left( -\Delta_r h_m(T) \right) \quad \text{mit} \quad \nu'_B = 1 \quad \text{Einheit: } 10^3 \text{ kJ/kg}$$

Bei  $T=T^\circ$  gilt:

$$H_u(T^\circ) = \frac{Y_{B,u}}{M_B} \left( -\Delta_r h_m(T^\circ) \right) \quad \text{mit} \quad \nu'_B = 1$$

Der obere Heizwert  $H_o$  berücksichtigt auch die bei der Kondensation von H<sub>2</sub>O freiwerdende zusätzliche Enthalpie.

Beispiel:

Adiabate Verbrennungstemperatur von gasförmigem n-Heptan in Luft bei stöchiometrischer Zusammensetzung

Reaktionsgleichung:  $C_7H_{16} + 11O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O$

Reaktionsenthalpie:  $-\Delta_r h_m(T^\circ) = 4465 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$ ,  $T_u = T^\circ = 298,15 \text{ K}$

Adiabate Verbrennungstemperatur:

$$T_b^{\text{ad}} = T_u + \frac{Y_{B,u}|_{st}}{\bar{c}_p M_{C_7H_{16}}} (-\Delta_r h_m) \quad (*)$$

Stöchiometrischer Massenbruch (vgl. 2.1-13):

$$\frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{Y_{O_2,u}}{Y_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{\nu'_{O_2} M_{O_2}}{\nu'_B M_B} \stackrel{!}{=} \nu \quad (**)$$

Unverbranntes Gemisch (Näherung für Luft):

$$Y_{B,u} + Y_{O_2,u} + Y_{N_2,u} = 1, \quad Y_{O_2,L} + Y_{N_2,L} = 1 \quad \Rightarrow \quad Y_{B,u} + \frac{Y_{O_2,u}}{Y_{O_2,L}} = 1$$

Eingesetzt in (\*\*):

$$Y_{B,u} |_{st} \left( 1 + \frac{\nu}{Y_{O_2,L}} \right) = 1$$

$$Y_{B,u} |_{st} = \left[ 1 + \frac{\nu}{Y_{O_2,L}} \right]^{-1} = \left[ 1 + \frac{11 M_{O_2}}{M_{C_7H_{16}}} \frac{1}{0,232} \right]^{-1} = 0,062$$

Aus (\*):

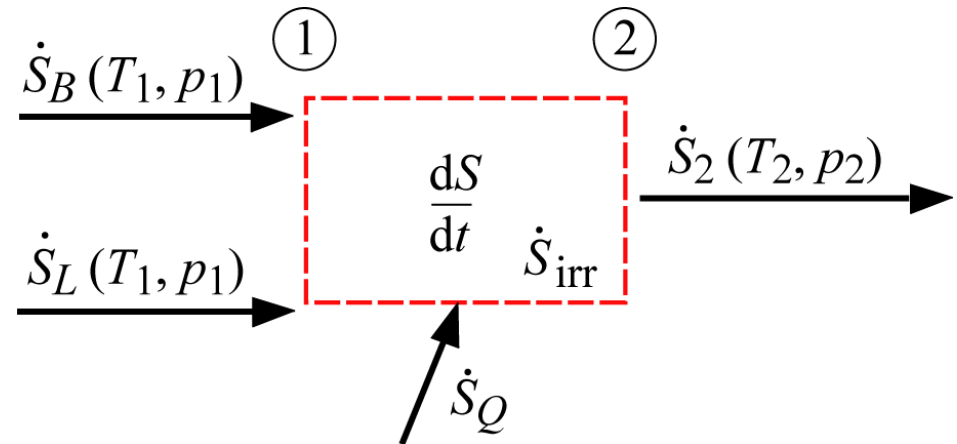
$$T_b = 298,15 \text{ K} + \frac{4465 \cdot 10^3 \cdot 0,062}{1,4 \cdot 100,2} \text{ K} = 2272 \text{ K}$$

Feuerungen erreichen demgegenüber typisch etwa 1500 K.

Das hat mehrere Ursachen: Die spezifische Wärmekapazitäten nehmen mit zunehmender Temperatur zu, die Verbrennung ist nicht vollständig, und es existieren Verluste, wie z.B. durch Strahlungswärmeaustausch der Flamme mit der Umgebung. Zudem werden technische Verbrennungsvorgänge meistens mager eingestellt.

## 2.3 Entropiebilanz bei chemischen Stoffumwandlungen, Irreversibilität der Verbrennung

Bilanz:



$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_B + \dot{S}_L - \dot{S}_2 + \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr} \quad \text{stat.} \rightarrow \quad \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr} = \dot{S}_2 - (\dot{S}_B + \dot{S}_L)$$

Vereinfachungen wie bisher:

- chemische Reaktionen nur in der Gasphase
- Gasphase als Mischung idealer Gase

Anders als die Enthalpien sind die Entropien der Gaskomponenten druckabhängig.

Gemische idealer Gase in einem Volumen  $V$  verhalten sich nun so, als ob jede Komponente des Gemisches das Volumen *alleine* ausfüllt ← **Satz von Gibbs**.

Das heißt, dass die Entropie jede Komponente  $i$  unter dem Partialdruck  $p_i$  steht:

$$s_i = s_i(T, p_i) = s_i^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p,i} \frac{dT}{T} - R_i \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

Entsprechend für molare Entropien:

$$s_{m,i} = s_{m,i}(T, p_i) = s_{m,i}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p,i} \frac{dT}{T} - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)$$



Die Partialdrücke  $p_i$  berechnen sich für ideale Gase aus dem Molenbruch der Mischung mit dem Gesamtdruck  $p$  (Daltonsches Gesetz):

$$\frac{p_i}{p^\circ} = \frac{p_i}{p} \frac{p}{p^\circ} = X_i \frac{p}{p^\circ}$$

Die Gesamtentropie der Mischung ergibt sich aus

$$S = \sum_{i=1}^k m_i s_i(T, p_i) \quad \text{bzw.} \quad S = \sum_{i=1}^k n_i s_{m,i}(T, p_i)$$

## Festlegung des Referenzpunktes $T^\circ$ , $p^\circ$ für die Entropie

### Referenztemperatur:

Für die Entropien wird der Referenzpunkt anders als bei den Enthalpien immer bei  $T^\circ = 0 \text{ K}$  festgesetzt.

Der Grund dafür, dass der absolute Nullpunkt gewählt wird, ist das **Nernstsches Wärmetheorem**, nach dem die Entropie aller Stoffe am absoluten Nullpunkt gleich Null ist ← **Quantenmechanik**.

$$s_i^\circ(0, p) = 0 \quad \text{bzw.} \quad s_{m,i}^\circ(0, p) = 0$$

Es entfällt die Notwendigkeit einer stoffabhängigen Festlegung der Referenzentropien, wie wir dies bei den Referenzenthalpien durchführen mussten!

**Referenzdruck:**

Als Referenzdruck wird  $p^\circ = 1$  bar beibehalten.

Damit erhalten wir

$$s_i^\circ = s_i(0, p^\circ) = 0 \quad \text{bzw.} \quad s_{m,i}^\circ = s_{m,i}(0, p^\circ) = 0$$

und

$$s_i(T, p_i) = \int_0^T c_{p_i} \frac{dT}{T} - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p_i}{p} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad \text{bzw.} \quad s_{m,i}(T, p_i) = \int_0^T c_{p_{m,i}} \frac{dT}{T} - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p_i}{p} \frac{p}{p^\circ} \right)$$

Die Integrale in

$$s_i(T, p_i) = \int_0^T c_{p_i} \frac{dT}{T} - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p_i}{p} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad \text{bzw.} \quad s_{m,i}(T, p_i) = \int_0^T c_{p_{m,i}} \frac{dT}{T} - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p_i}{p} \frac{p}{p^\circ} \right)$$

können *nicht* für konstante Wärmekapazität ausgewertet werden.

Mit Annäherung an den absoluten Nullpunkt frieren Freiheitsgrade ein, damit nimmt die Wärmekapazität notwendig ab.

Es gilt Nahe am absoluten Nullpunkt

$$c_{p_{m,i}} \propto T^3$$

Das Integral bleibt mit dieser Beziehung dann auch stets endlich.

Tabellenwerke liefern spezifische oder molare Entropien in Abhängigkeit von der Temperatur beim Referenzdruck also

$$s_i(T, p^\circ) = \int_0^T c_{p_i} \frac{dT}{T} \quad \text{bzw.} \quad s_{m,i}(T, p^\circ) = \int_0^T c_{p_{m,i}} \frac{dT}{T}$$

Man beachte, ob die bei verschiedenen Tabellenwerken angegebenen Referenzdrücke übereinstimmen.

Die Druckabhängigkeit wird durch die Formel

$$s_i(T, p) = s_i(T, p^\circ) - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right) \quad \text{bzw.} \quad s_{m,i}(T, p) = s_{m,i}(T, p^\circ) - \mathcal{R} \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right)$$

erfasst.

## Irreversibilität von Stoffumwandlungen

Die Betrachtung der Entropien ist wesentlich bei der Beurteilung, ob Stoffumwandlungsvorgänge unter gegebenen Bedingungen freiwillig ablaufen sowie bei der Bestimmung von Reaktionsgleichgewichten → Kapitel 3.

Hier wollen wir kurz die **Irreversibilitäten** von Verbrennungsprozessen und die damit verbundenen **Exergieverluste** ansprechen, die über

$$\dot{E}_V = T_u \dot{S}_{\text{irr}}$$

unmittelbar mit der irreversiblen Entropieproduktion verknüpft sind.

Der Verbrennungsprozess ist nicht umkehrbar, daher wird die Exergie von Brennstoff und Oxidator in die geringere Exergie der Produkte abgewertet.

Diese Exergiedifferenz stellt die aus dem Verbrennungsprozess maximal gewinnbare Arbeit dar.

Die Zusammenhänge können am  $h,s$ -Diagramm anschaulich dargestellt werden, wenn die Stoffdaten von Brennstoff-Luft-Gemisch zu Abgasstrom in einem gemeinsamen Diagramm aufgezeichnet werden.

# Darstellung der Exergieverluste im $h,s$ -Diagramm für adiabate Verbrennung<sup>2.3-10</sup>

$$\dot{S}_{\text{irr}} = \dot{S}_2 - (\dot{S}_B + \dot{S}_L), \quad \dot{E}_V = T_u \dot{S}_{\text{irr}}$$

Bezugsmasse: Masse des Gemisches vor oder nach der Verbrennung

Wir erhalten dann:

$$h_1 = \frac{\dot{H}_B + \dot{H}_L}{\dot{m}_B + \dot{m}_L}, \quad h_2 = \frac{\dot{H}_2}{\dot{m}_B + \dot{m}_L},$$

$$s_1 = \frac{\dot{S}_B + \dot{S}_L}{\dot{m}_B + \dot{m}_L}, \quad s_2 = \frac{\dot{S}_2}{\dot{m}_B + \dot{m}_L}, \quad s_{\text{irr}} = \frac{\dot{S}_{\text{irr}}}{\dot{m}_B + \dot{m}_L}$$

Maximal gewinnbare spezifische Arbeit  $w_{\text{rev}}$  entspricht dem Exergieunterschied zwischen Brennstoff-Luft-Gemisch und Abgas:

$$w_{\text{rev}} = e_{h_2} - e_{h_1}$$



# $h,s$ -Diagramm der adiabaten Verbrennung $h_1=h_2^*)$

Im Brenngas: Exergie der Enthalpie bei 1:  $h$

$$e_{h1} = h_1 - h_u - T_u (s_1 - s_u)$$

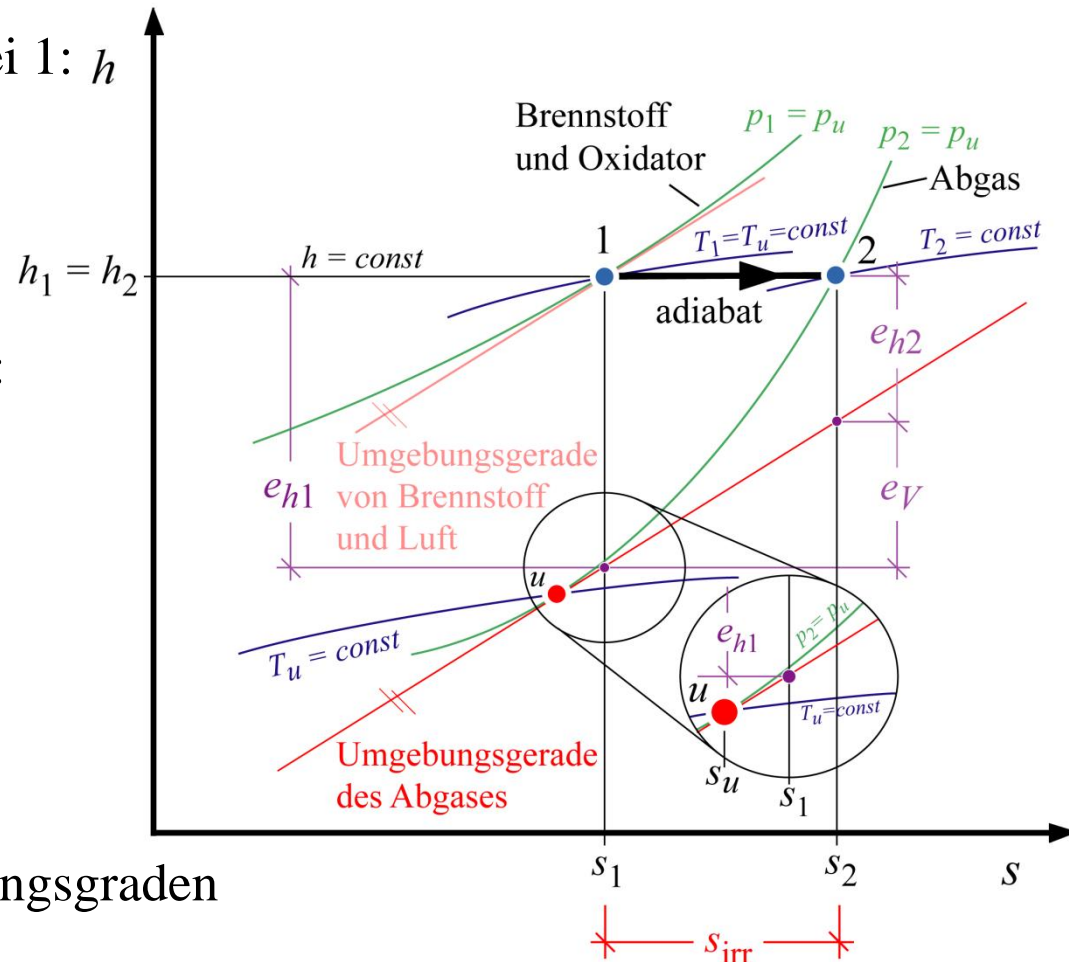
Im Abgas: Exergie der Enthalpie bei 2:

$$e_{h2} = h_2 - h_u - T_u (s_2 - s_u)$$

Exergieverlust:

$$e_V = T_u s_{\text{irr}} = T_u (s_2 - s_1)$$

Der Exergieverlust ist an der Umgebungsgeraden an die Isobare des Abgases ablesbar.



# Exergiebilanz für die adiabate Brennkammer

liefert:

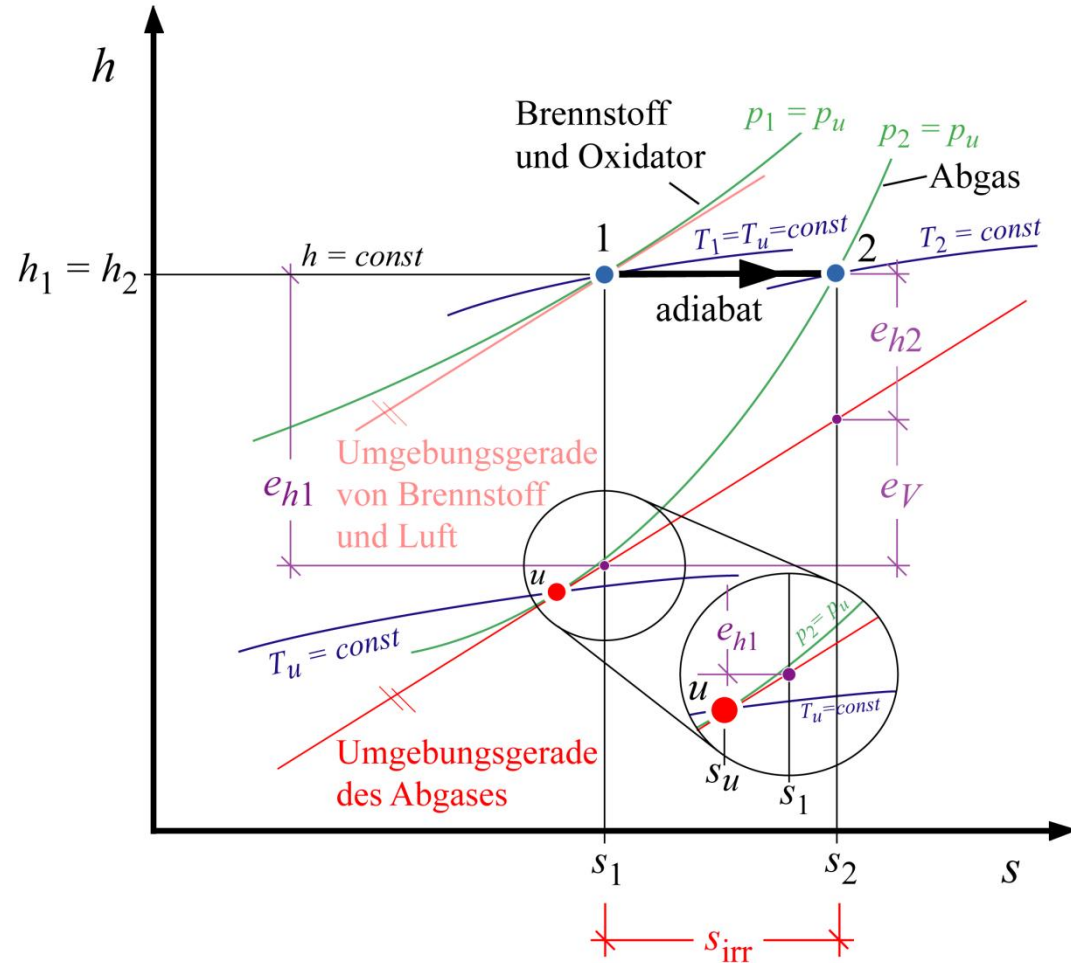
$$e_{h1} = e_{h2} + e_V$$

Der Exergieverlust aufgrund der Stoffumwandlung bei der Verbrennung liegt für übliche, im Umgebungszustand zugeführte Brennstoffe bei ca. 30% der eingesetzten Exergie  $e_{h1}$ :

$$e_{h2} \approx 0,7 e_{h1}$$

Darin ist nur die Änderung der

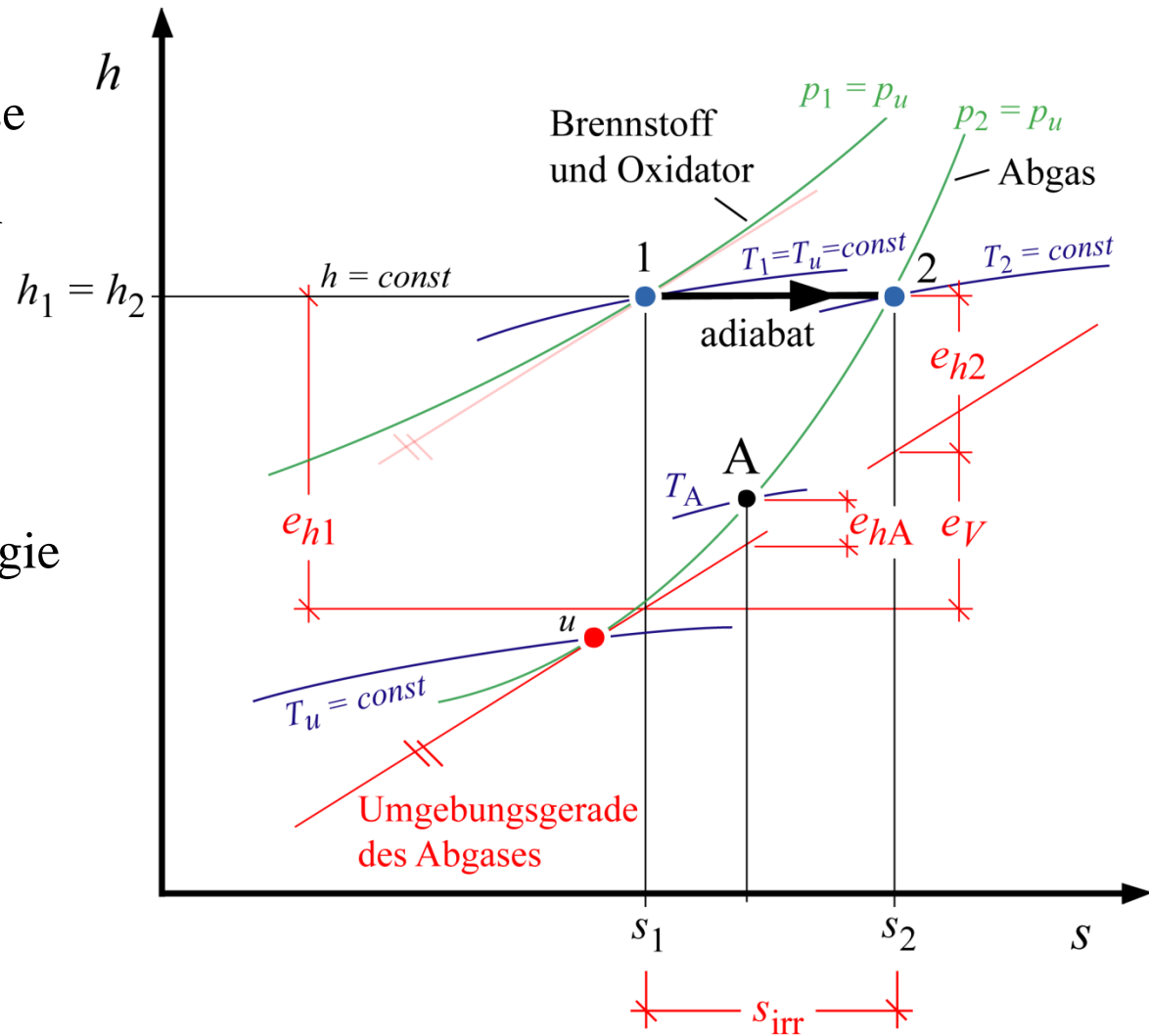
stofflichen Zusammensetzung, keine sonstigen Verluste berücksichtigt!



Das Abgas verlässt üblicherweise  
in einem abgekühlten Zustand A  
die Brennkammer:

$$T_A > T_u$$

Die dann noch mitgeführte Exergie  
ist durch  $e_{hA}$  gegeben.

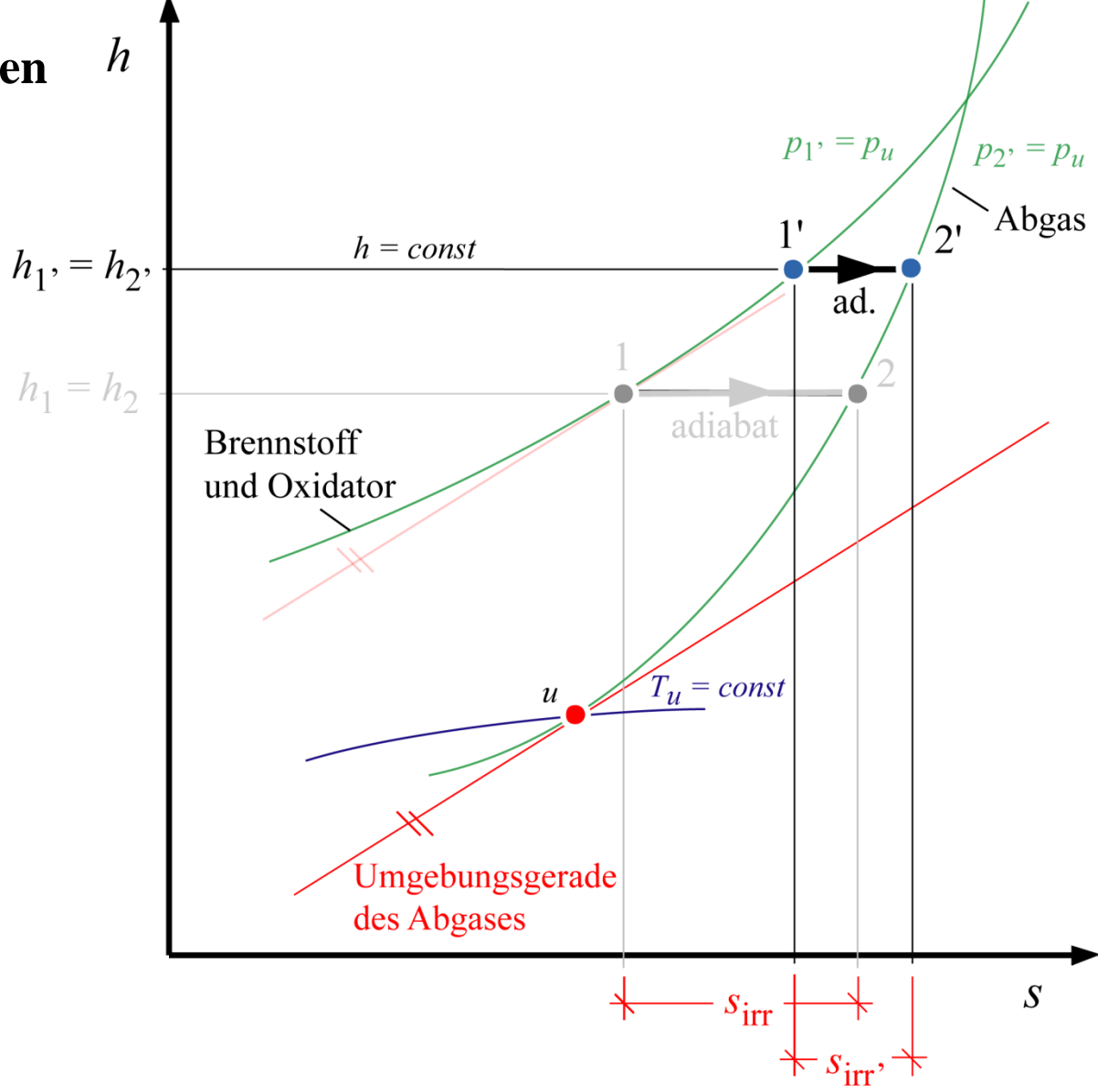


# Höheren Eingangstemperaturen

$$T_{1'} > T_u$$

Da die Isobare des Abgases stets steiler verläuft als die Isobare von Brennstoff und Oxidator,  $T_2 > T_1$ , verringert sich die Entropieproduktion und damit der Exergieverlust durch Vorwärmung der Brenngase:

$$e_{V'} = T_u s_{irr'} < e_V$$



Diesem Vorteil stehen Exergieverluste bei der Vorwärmung entgegen.