

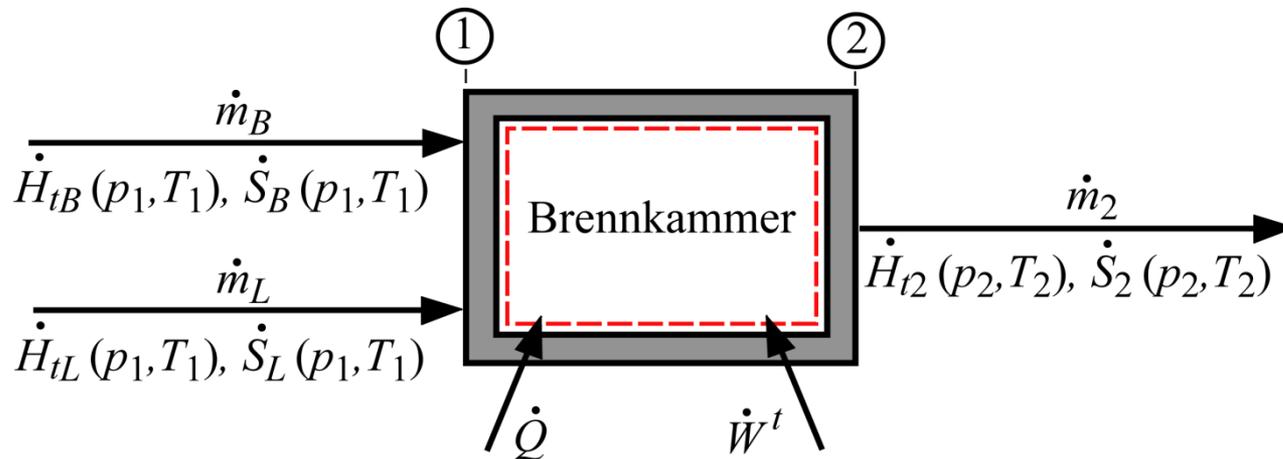
2.2 Energiebilanz bei chemischen Stoffumwandlungen

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:

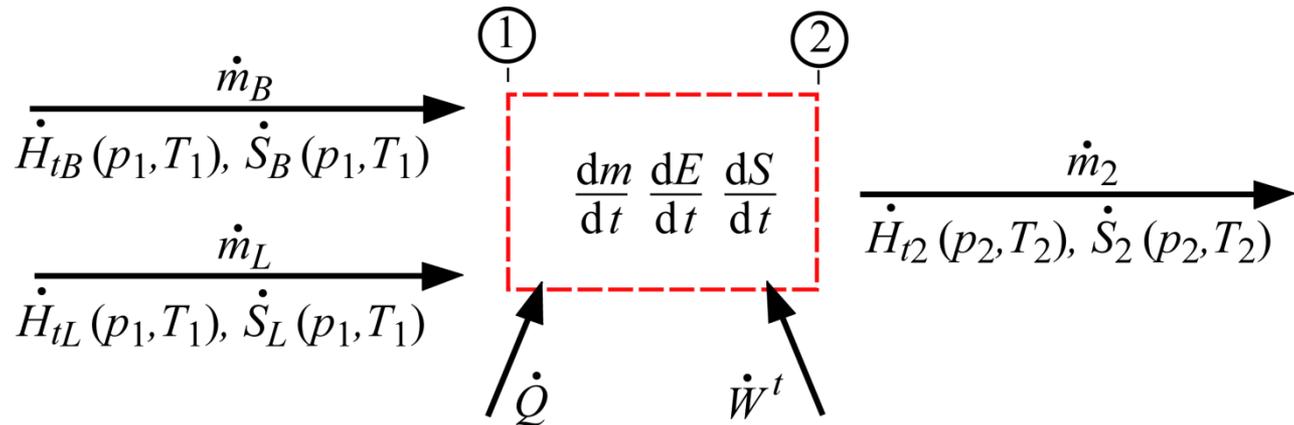
- chemische Reaktionen nur in der Gasphase
- Gasphase als Mischung idealer Gase

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:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_B + \dot{m}_L - \dot{m}_2 \xrightarrow{\text{stat.}} \dot{m}_1 = \dot{m}_B + \dot{m}_L \stackrel{!}{=} \dot{m}$$

Energie:

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

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

Entropie:

$$\frac{dS}{dt} \stackrel{\text{stat.}}{=} 0 = \dot{m} (s_1 - s_2) + \dot{S}_Q + \dot{S}_{\text{irr}} \rightarrow \dot{S}_Q + \dot{S}_{\text{irr}} = \dot{m} (s_2 - s_1)$$

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° , 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 direkten Zusammenhang setzen.

Reaktionsenthalpie bzw. Bildungsenthalpie

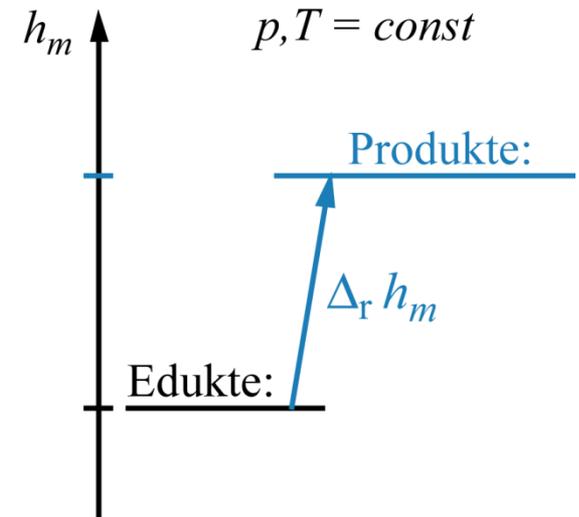


Differenz der Enthalpien der Stoffe:

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

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 nach Ablauf der chemischen Reaktion als abgegebene oder aufgenommene Wärme messbar:

Wärmeabgabe: **exotherme** Reaktion

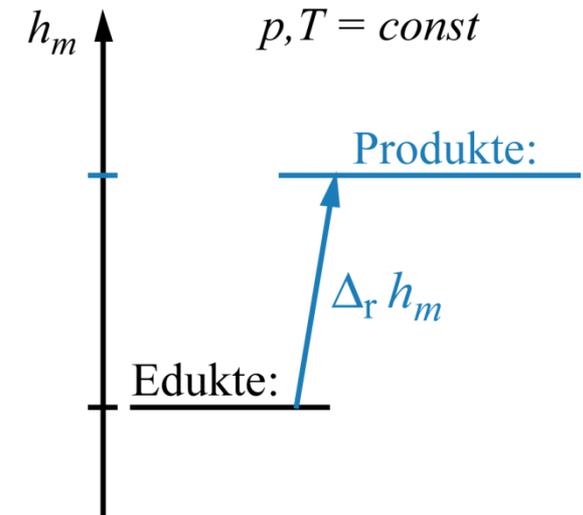
Wärmeaufnahme: **endotherme** Reaktion

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:

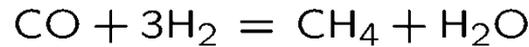


Die absoluten molaren Enthalpien $h_{m,i}$ der Komponenten bzw. die $h_{m,i}^\circ$

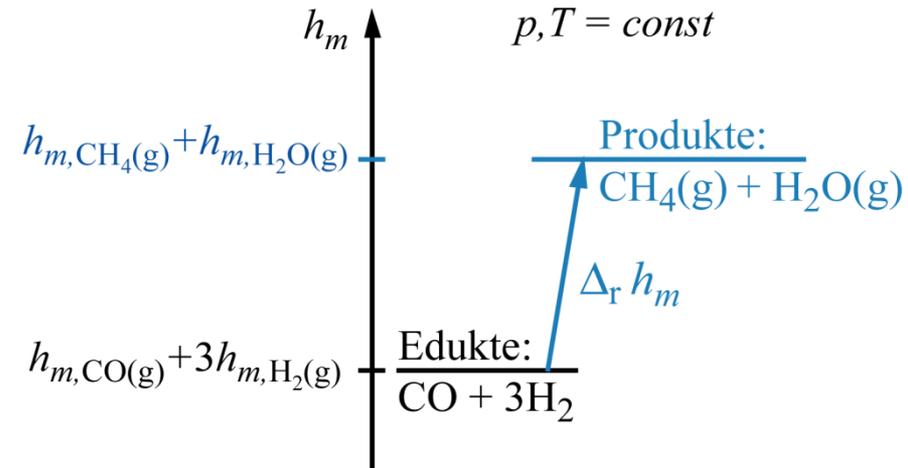
Beispiel:

Endotherme*) Bildungsreaktion von Methan aus Synthesegas: CO und H₂

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° und p°
- 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 (Forts.)

Beispiel Methan CH₄:

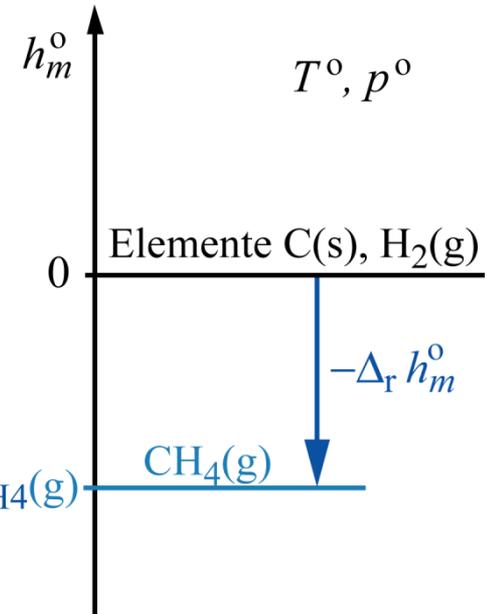
Enthaltene Elemente: C , H

Fiktive Brutto-Reaktionsgleichung:



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

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



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 bei Standard-Bedingungen ist identisch mit der

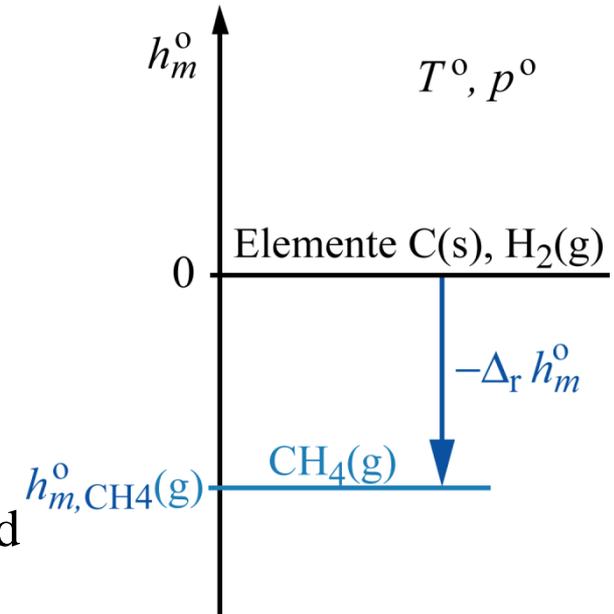
Standard-Reaktionsenthalpie

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

Die Standard-Reaktionsenthalpie solcher Reaktionen wird deshalb auch als

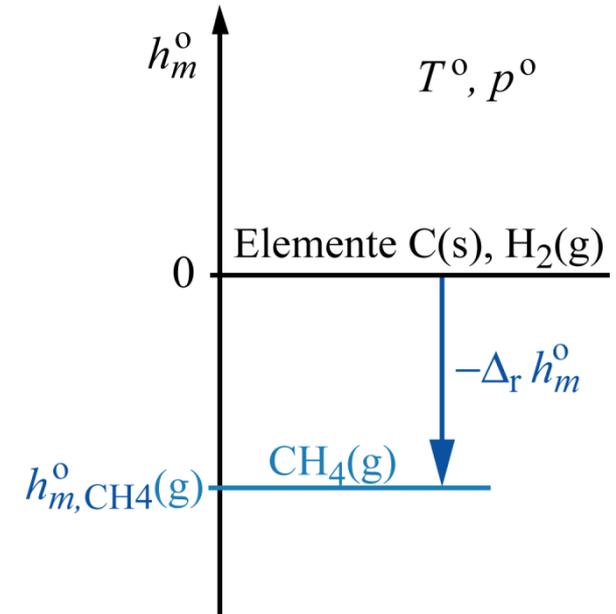
Standard-Bildungsenthalpie

bezeichnet.



Experimentelle Bestimmung bei T°, p° :

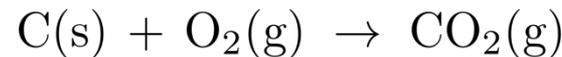
Standard-Reaktionsenthalpien lassen sich für real ablaufende Reaktionen messen, indem man die Wärmemengen, die bei isobarer und isothermer Prozessführung frei werden, misst (z.B. im Kalorimeter).



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

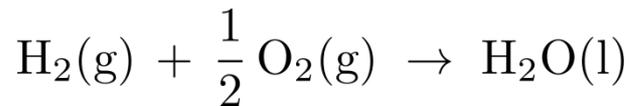
In ähnlicher Weise gilt bei $p = p^\circ$ und $T = T^\circ$

für 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 H_2O



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

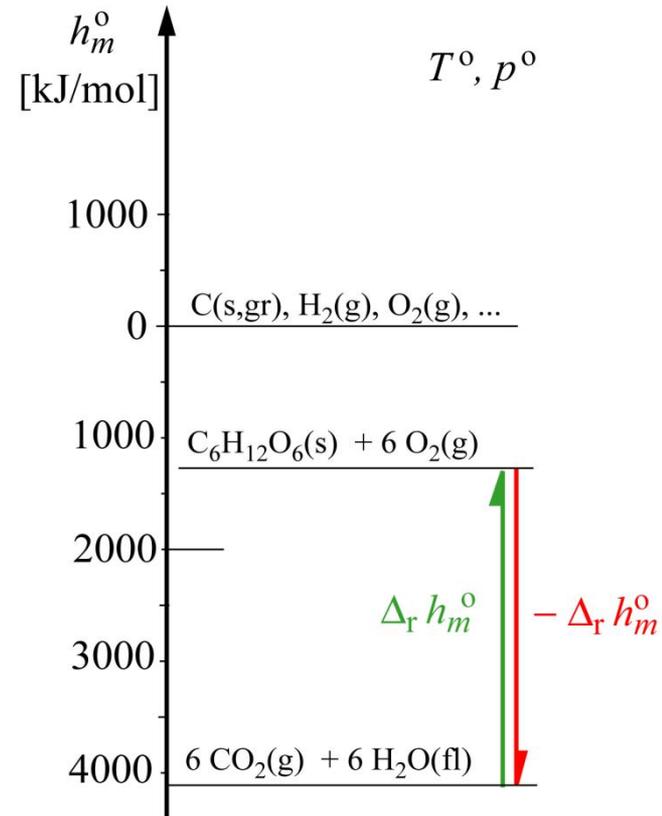
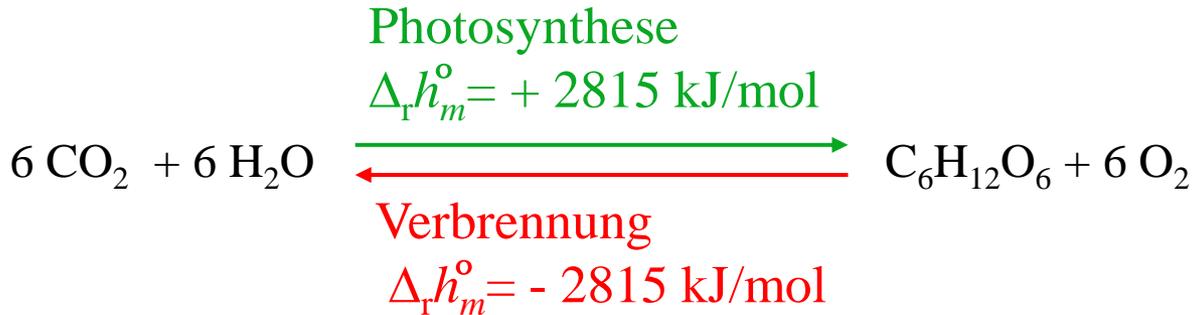
Hessscher Satz

Enthalpien sind Zustandsgrößen und damit vom Prozessweg unabhängig.

1. 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.
2. Außerdem hat eine Reaktion bei Umkehr, also die Rückreaktion, genau die negative Reaktionsenthalpie

Beispiel zu 2.:

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 enzymatischer Prozesse in Lebewesen.

Anwendungen des Hessschen Satzes

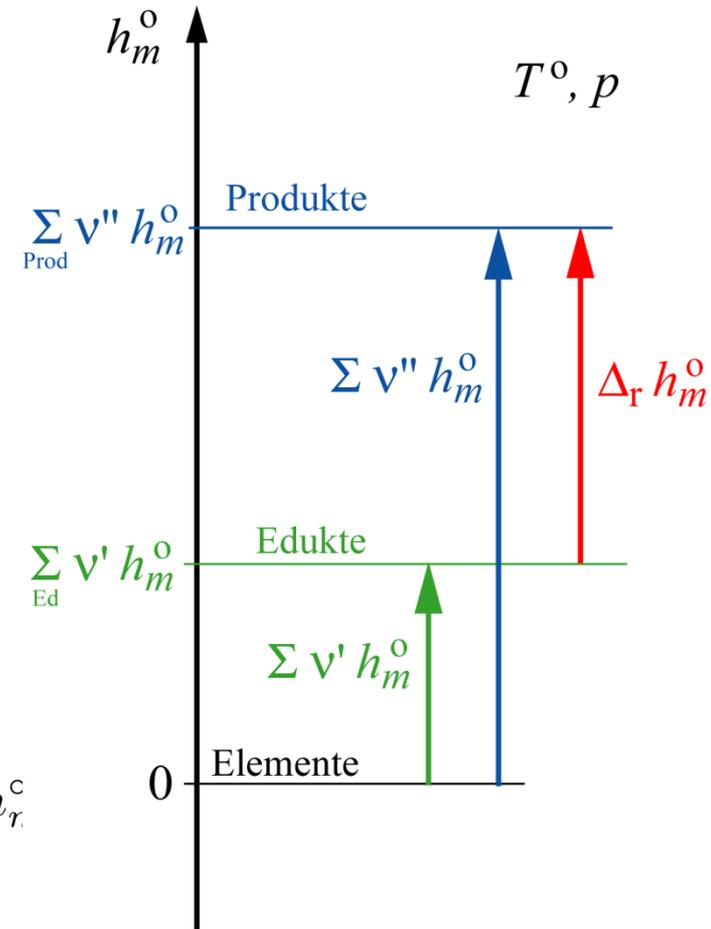
1. Standard-Reaktionsenthalpien von Reaktionen können aus den Standard-Bildungsenthalpien der beteiligten Komponenten berechnet werden.



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

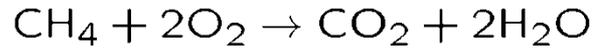
oder

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



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

Beispiel: Verbrennungsreaktion von Methan

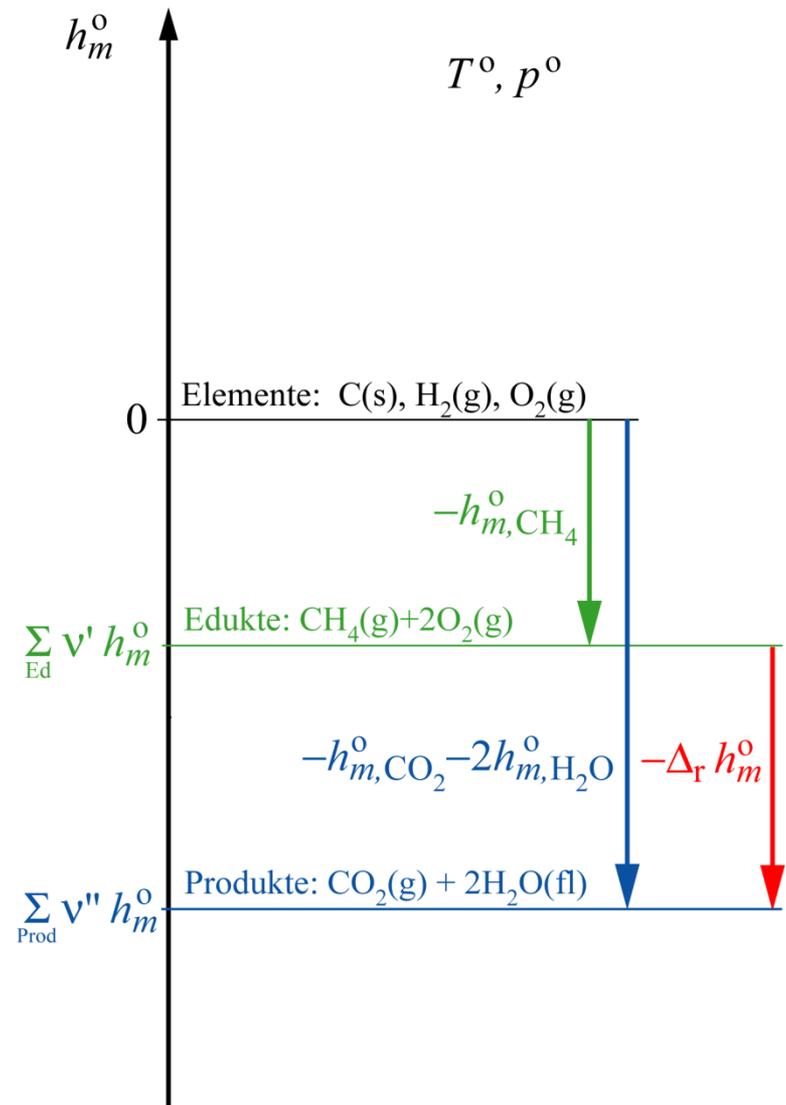


Bei $p = p^\circ$ und $T = T^\circ$ ist die
molare Standard-Reaktionsenthalpie

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

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

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 CO_2 führt.

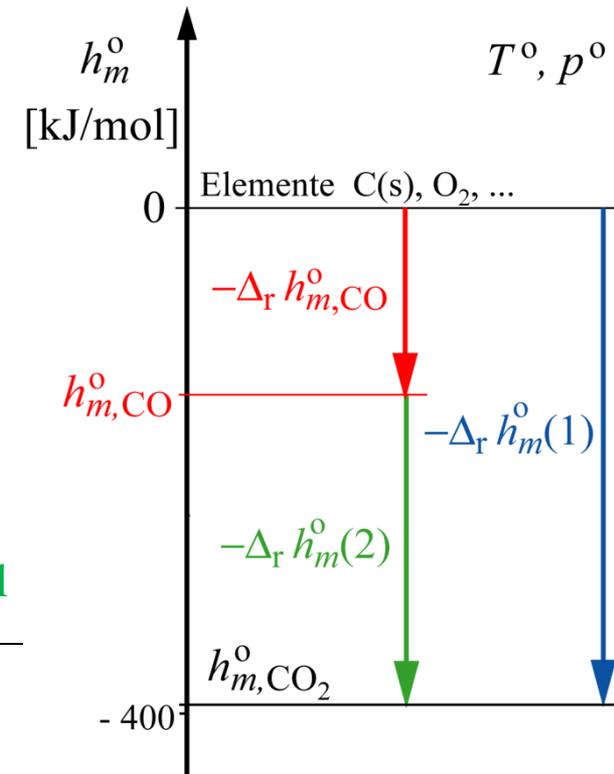
Aber: Standard-Reaktionsenthalpien folgender Reaktionen sind leicht aus Experimenten zugänglich:



(1) - (2):



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



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

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

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

Reaktionsenthalpien bei $T \neq T^\circ$

Beispiel der CH_4 - Verbrennung:

Die Reaktionsenthalpie

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

bei $T \neq T^\circ$ 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 fühlbare 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 Δh_{chem} gehen die Massenbrüche der an der Reaktion beteiligten chemischen Komponenten und deren Standard-Referenzenthalpien ein, während zu Δh_{therm} die Enthalpiedifferenzen gegenüber dem Referenzzustand beitragen.

Berechnung von Δh_{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 Δh_{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:

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

Spezielle Vereinfachung:

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 H₂O):

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

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 H₂O freiwerdende zusätzliche Enthalpie.

Beispiel:

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

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

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

Adiabate Verbrennungstemperatur:

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

Stöchiometrischer Massenbruch (vgl. 2.1-13):

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

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 (*):

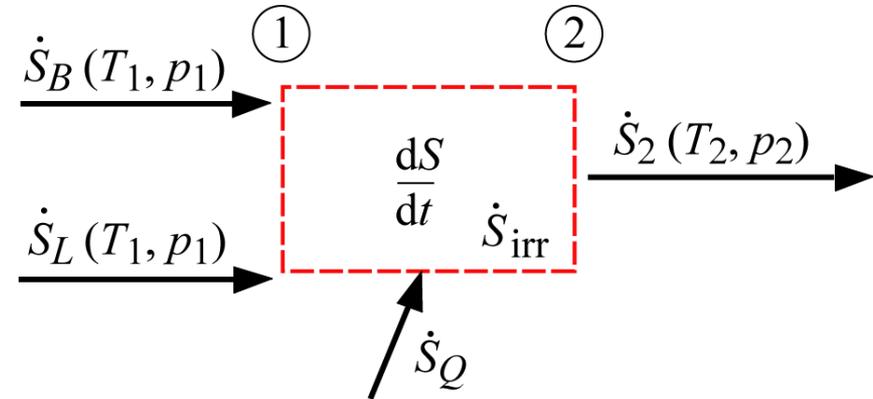
$$T_b = 298,15 \text{ K} + \frac{4465 \cdot 10^3 \cdot 0,062}{1,4 \cdot 100,2} \text{ K} = 2272 \text{ K}$$

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.

Irreversibilität der Verbrennung

Bilanz:



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

Wegen der Stoffumwandlung bei chemischen Reaktionen müssen wie bei den Enthalpien Absolutwerte der Entropien bestimmt werden.

Wie die Enthalpien werden die Entropien üblicherweise bei Standardtemperatur T° und Standarddruck p° tabelliert.

Festlegung des Referenzpunktes für die Absolutwerte der Entropie

Referenztemperatur:

Für die Absolutentropien wird der Referenzpunkt anders als bei den Enthalpien immer bei $T = 0$ 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!

Für unsere bisher gewählte Standardtemperatur T° sollen dann Absolutwerte für die Entropien tabelliert werden.

Falls ein Stoff bei Standardtemperatur gasförmig vorliegt, erhalten wir die Entropiewerte bei Standardtemperatur durch folgende Integration:

$$s_{i,m}^*(T^\circ, p) = s_{i,m}^*(0, p) + \int_0^{T_{s \rightarrow l}} \frac{c_{p m, i}^s}{T} dT + \left(\frac{\Delta h_{m, i}}{T} \right) \Big|_{s \rightarrow l} + \int_{T_{s \rightarrow l}}^{T_{l \rightarrow g}} \frac{c_{p m, i}^l}{T} dT + \left(\frac{\Delta h_{m, i}}{T} \right) \Big|_{l \rightarrow g} + \int_{T_{l \rightarrow g}}^{T^\circ} \frac{c_{p m, i}^g}{T} dT$$

Darin sind die $\Delta h_{m, i}$ die Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpien bei den Phasenübergängen $s \rightarrow l$ bzw. $l \rightarrow g$.

Die Integrale in

$$s_{i,m}^*(T^\circ, p) = s_{i,m}^*(0, p) + \int_0^{T_{s \rightarrow l}} \frac{c_{p_{m,i}}^s}{T} dT + \left(\frac{\Delta h_{m,i}}{T} \right) \Big|_{s \rightarrow l} +$$

$$\int_{T_{s \rightarrow l}}^{T_{l \rightarrow g}} \frac{c_{p_{m,i}}^l}{T} dT + \left(\frac{\Delta h_{m,i}}{T} \right) \Big|_{l \rightarrow g} + \int_{T_{l \rightarrow g}}^{T^\circ} \frac{c_{p_{m,i}}^g}{T} dT$$

können *nicht* für konstante Wärmekapazität ausgewertet werden.

Dies betrifft insbesondere das erste Integral, welches singular wird.

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

Es gilt nahe am absoluten Nullpunkt:

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

Das erste Integral bleibt mit dieser Beziehung dann auch stets endlich.

Referenzdruck:

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

Damit erhalten wir

$$s_{i,m}^{*\circ} = s_{i,m}^*(T^\circ, p^\circ) = \int_0^{T_{s \rightarrow l}} \frac{c_{p_{m,i}}^s}{T} dT + \left(\frac{\Delta h_{m,i}}{T} \right) \Big|_{s \rightarrow l} +$$

$$\int_{T_{s \rightarrow l}}^{T_{l \rightarrow g}} \frac{c_{p_{m,i}}^l}{T} dT + \left(\frac{\Delta h_{m,i}}{T} \right) \Big|_{l \rightarrow g} + \int_{T_{l \rightarrow g}}^{T^\circ} \frac{c_{p_{m,i}}^g}{T} dT$$

Diese Werte sollten für jede Komponente i tabelliert vorliegen.

Für unsere Bilanz müssen wir neben den Absolutwerten der Entropien noch berücksichtigen, dass die Stoffströme im Allgemeinen Gemische verschiedener Substanzen sind.

Um die Entropien der Stoffströme in Formeln zu fassen, wollen wir wie bisher folgende Vereinfachungen treffen:

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

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 jede Komponente i unter dem Partialdruck p_i steht.

Da die Entropie idealer Gase druckabhängig ist, ist mit dem Satz von Gibbs der Partialdruck für jede Komponente der relevante Druck in der Zustandsgleichung.

In einem Gemisch mit k Komponenten gilt für die partielle molare Entropie der Komponente i des idealen Gases deshalb für die partielle molare Entropie

$$s_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = s_{i,m}^*(T^\circ, p^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p,m,i}^g}{T} dT - \mathcal{R} \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

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

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

Wir erhalten also

$$s_{i,m}(T, p, n_1, \dots, n_k) = s_{i,m}^*(T^\circ, p^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p,m,i}^g}{T} dT - \mathcal{R} \ln X_i - \mathcal{R} \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

Die Entropie eines Stoffstromes aus k Komponenten erhalten wir dann aus

$$S = \sum_{i=1}^k n_i s_{m,i}(T, p_i)$$

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

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

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_{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

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

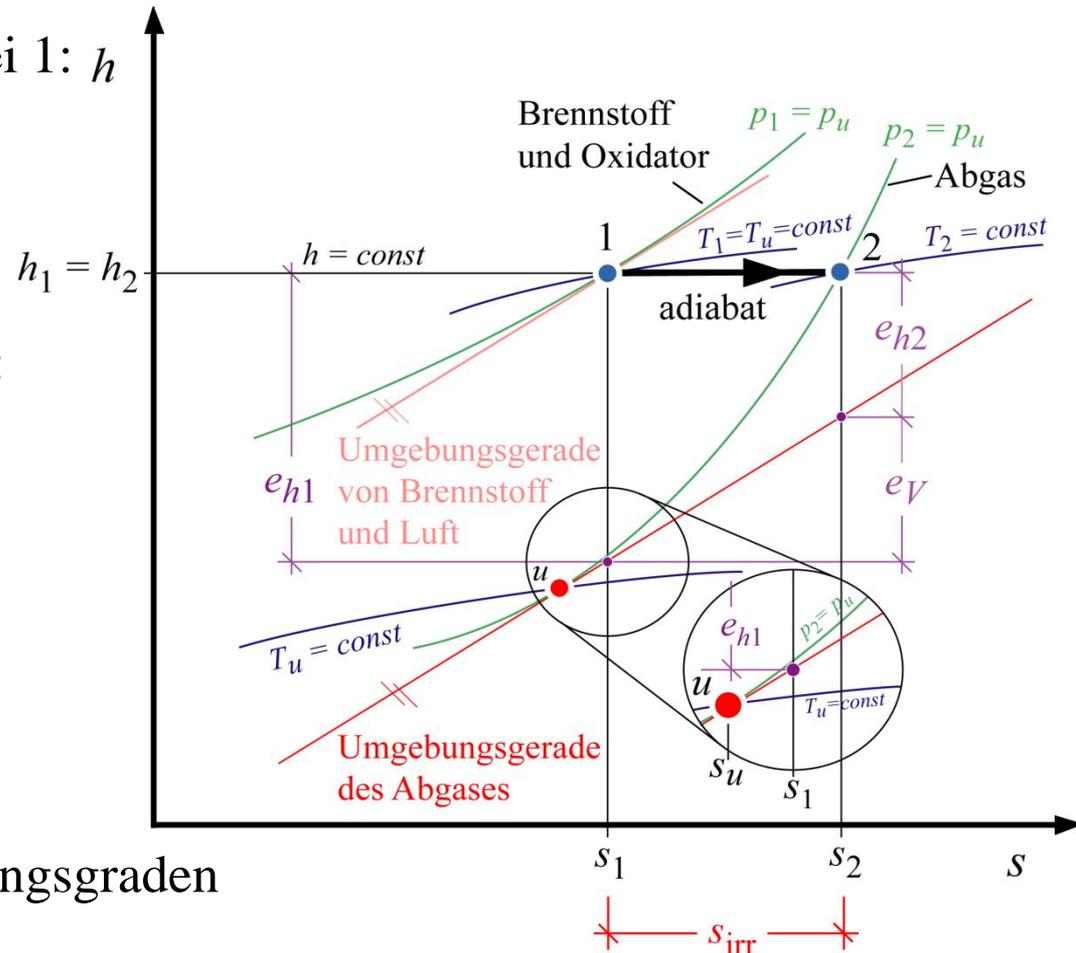
Im Abgas: Exergie der Enthalpie bei 2:

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

Exergieverlust:

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

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



Exergiebilanz für die adiabate Brennkammer

liefert:

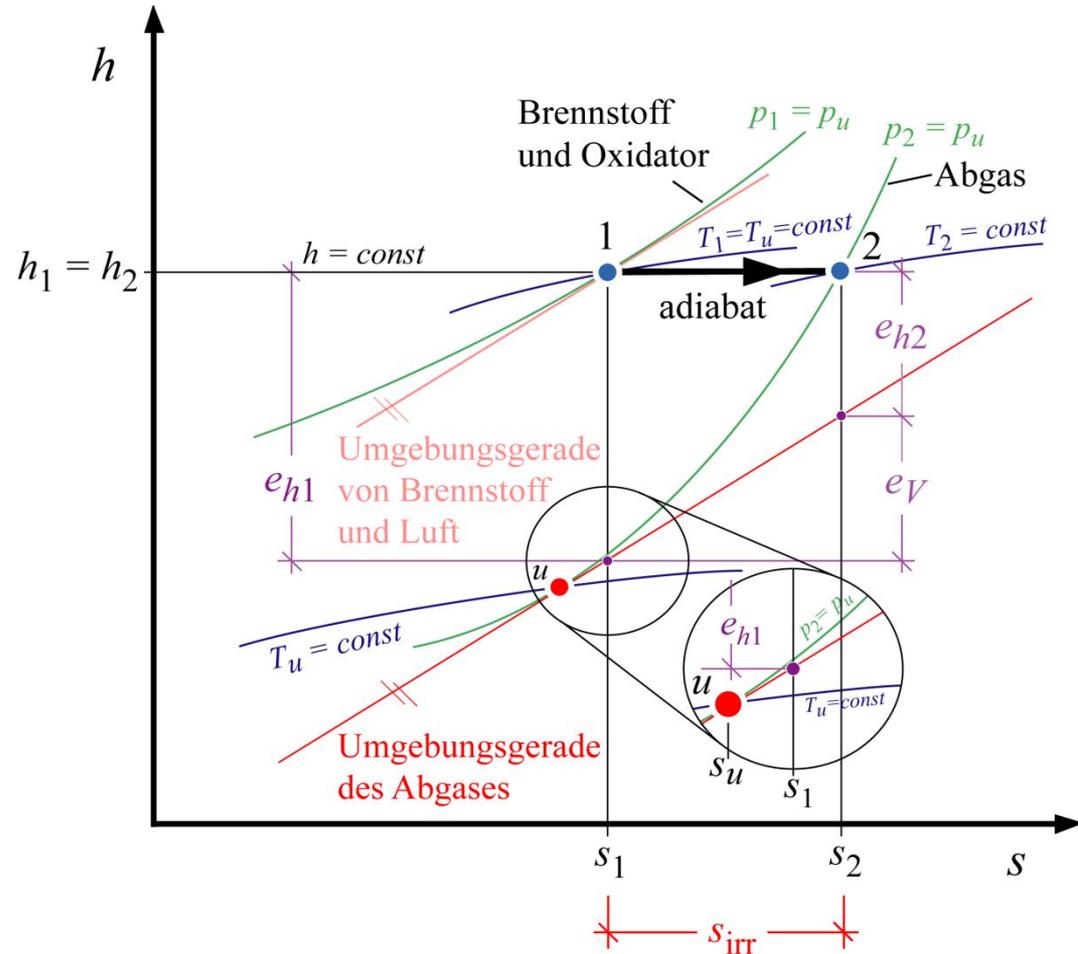
$$e_{h1} = e_{h2} + e_V$$

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

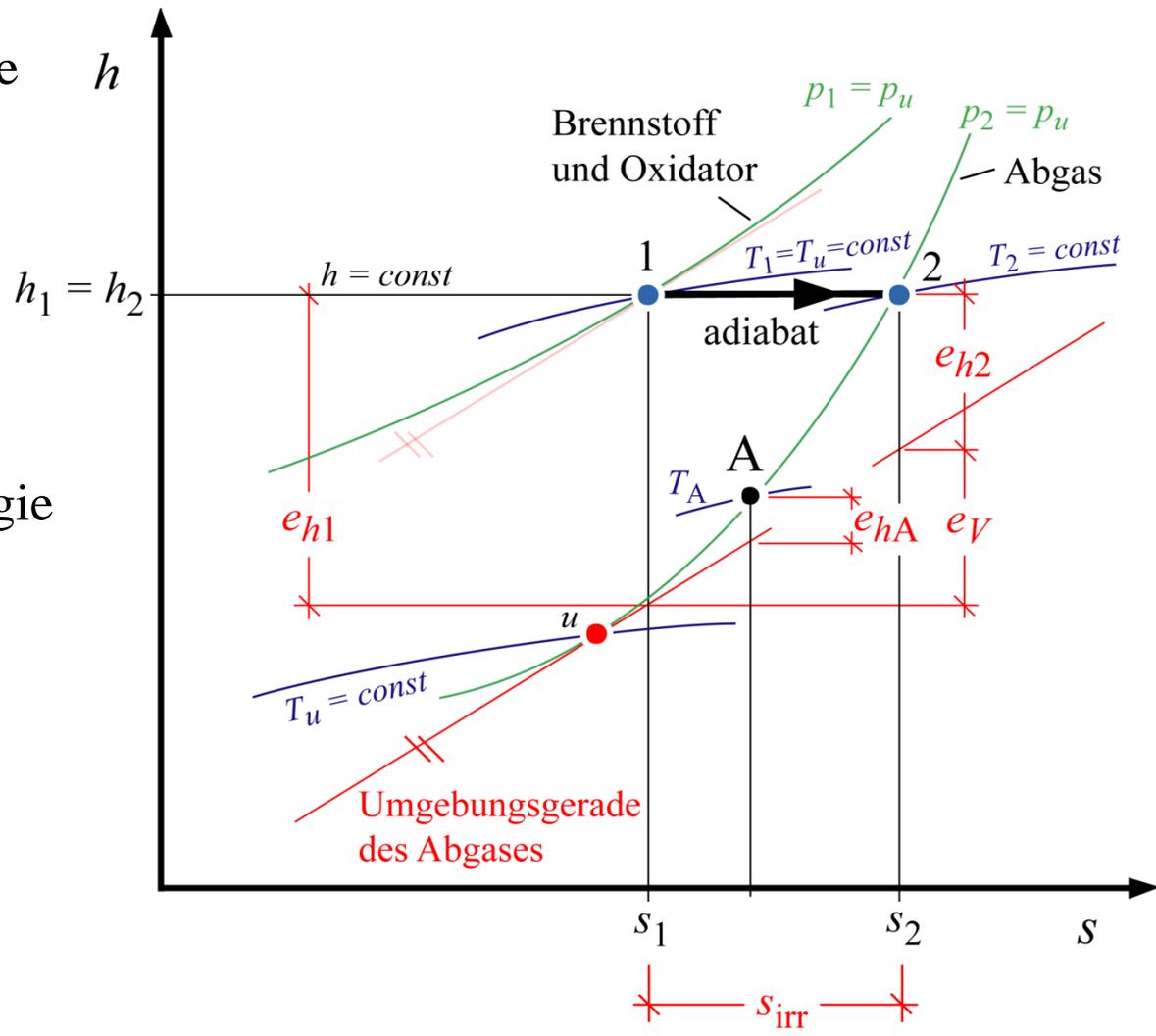
stofflichen Zusammensetzung, keine sonstigen Verluste berücksichtigt!



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.

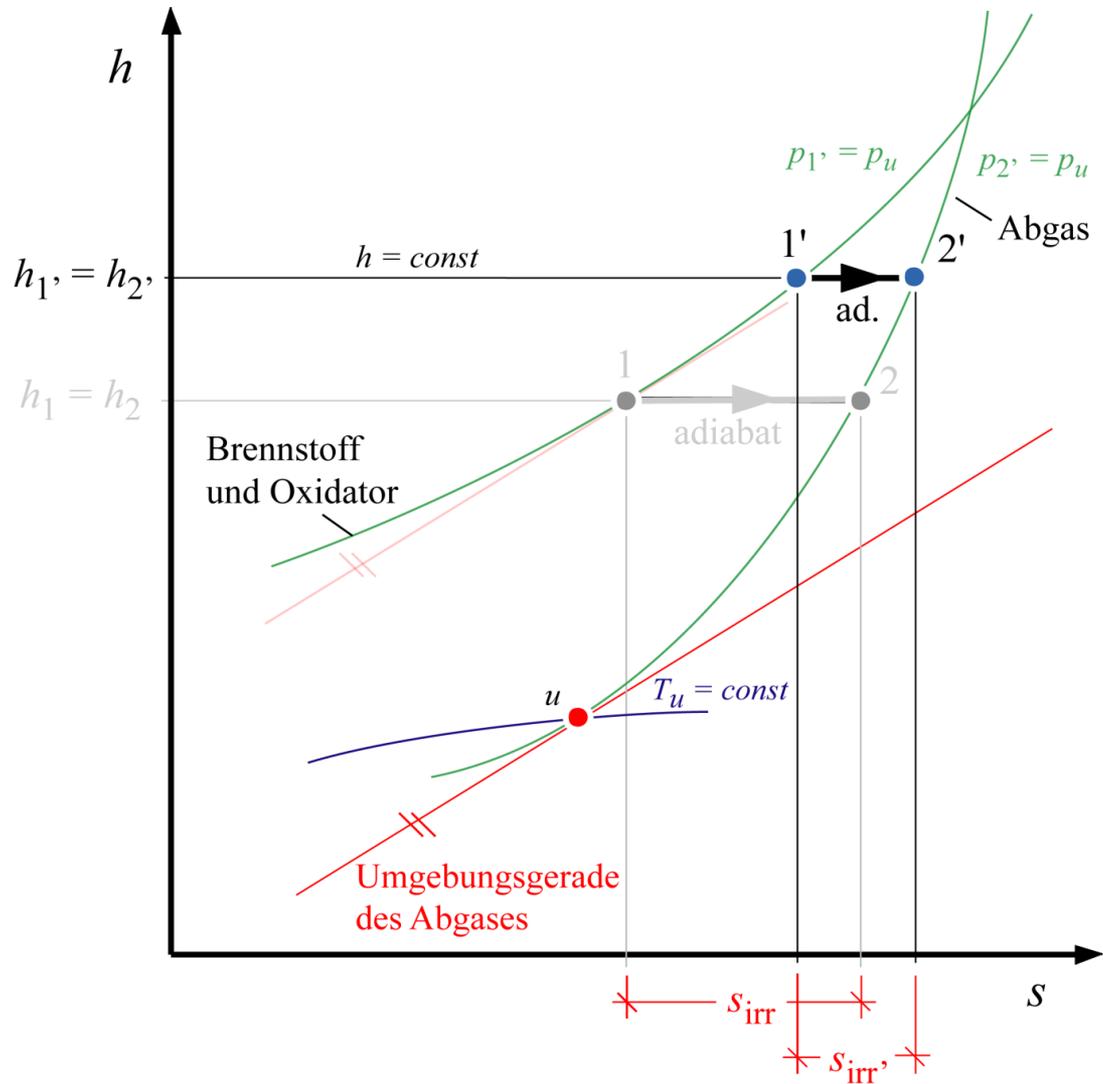


Höhere Eingangstemperaturen

$$T_{1'} > T_u$$

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:

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



Diesem Vorteil stehen Exergieverluste bei der Vorwärmung entgegen.