



Thermodynamik II - Übung 3

Nicolas Lanzetti

Heutige Themen

- Zusammenfassung letzter Woche;
- 2. Hauptsatz für chemische Systeme;
- Chemisches Gleichgewicht;
- Exergie.

Zusammenfassung letzter Woche

Die Reaktionswärme ist definiert als:

$$Q_R|_T = -\Delta H_R|_T \quad (1)$$

mit

- $T = T_{\text{ref}}$:

$$\Delta H_R|_{T_{\text{ref}}} = \sum (v'' - v') \cdot h_f^0 \quad (2)$$

- $T \neq T_{\text{ref}}$:

$$\begin{aligned} \Delta H_R|_T &= \Delta H_R|_{T_{\text{ref}}} + \Delta H_{\text{th}} \\ &= \Delta H_R|_{T_{\text{ref}}} + \sum (v'' - v') \cdot (h(T) - h(T_{\text{ref}})) \end{aligned} \quad (3)$$

Zusammenfassung letzter Woche

Die Temperatur die erreicht werden könnte wenn man einen Reaktor hat, der adiabat arbeitet und keine Arbeit leistet. Es gilt:

$$\Delta H = H_P - H_E = 0. \quad (4)$$

$$\underbrace{\sum v'' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_{f,\text{ad}}) - h(T_{\text{ref}}))}_{H_P} - \underbrace{\sum v' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_E) - h(T_{\text{ref}}))}_{H_E} = 0$$

und somit

$$\underbrace{-\sum (v'' - v') \cdot h_f^0(T_{\text{ref}})}_{\text{Chemische freigesetzte Energie} = Q_R} = \underbrace{\sum v'' \cdot (h(T_{f,\text{ad}}) - h(T_{\text{ref}})) - \sum v' \cdot (h(T_E) - h(T_{\text{ref}}))}_{\text{Thermische Energie}}$$

Zusammenfassung letzter Woche

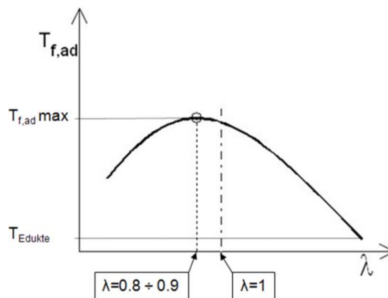
Das Finden der adiabaten Flammtemperatur ist ein iteratives Vorgehen:

- Erste Schätzung gemäss

$$T_{f,ad} - T_E = 1900 \text{ K} \dots 2300 \text{ K} \quad \text{bei } \lambda \approx 1.$$

- Schätzung in die Energiegleichung einsetzen;
- Zwei Szenarien:
 - $\Delta H_{th} > Q_R = -\Delta H_R$: eine kleinere adiabate Flammtemperatur muss gewählt werden;
 - $\Delta H_{th} < Q_R = -\Delta H_R$: eine grössere adiabate Flammtemperatur muss gewählt werden.
- Iterieren und schlussendlich interpolieren.

Zusammenfassung letzter Woche



- $\lambda < 1$: Weniger freigesetzte Wärme.
- $\lambda > 1$: Zu viel Luft zu erwärmen.
- **Wichtig:** Die Kurve ist **nicht** symmetrisch!

Zusammenfassung letzter Woche

Der untere/obere Heizwert stimmt mit der Reaktionswärme überein:

$$H_{u,o} = Q_R = -\Delta H_R \quad (5)$$

- unterer Heizwert H_u : Verbrennungsprodukt Wasser gasförmig;
- oberer Heizwert H_o : Verbrennungsprodukt Wasser flüssig.

Es gilt:

$$H_o > H_u, \quad (6)$$

da man bei dem oberen Heizwert auch die Verdampfungsenthalpie zur Verfügung hat.

Chemisches Gleichgewicht

Ein System ist dann und nur dann im Gleichgewicht, wenn die Entropie maximal, bzw. die Gibbs'sche freie Enthalpie minimal ist. Ist das der Fall, also der Gleichgewichtszustand erreicht, so gilt $dG|_{T,p} = 0$.

Gibb'sche freie Energie

- Die Gibb'sche freie Energie ist definiert als

$$G = H - T \cdot S. \quad (7)$$

- Qualitativ:

$$G = (\text{was wir haben}) - (\text{was wir nicht benutzen können}).$$

- Für ideale Gase

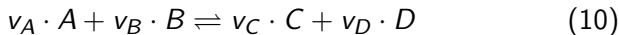
$$g_i(T, p) = g_{f,i}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_i}{p_{\text{ref}}} \right), \quad (8)$$

wobei p_i der Partialdruck ist:

$$p_i = X_i \cdot p_{\text{tot}}, \quad X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}. \quad (9)$$

Chemisches Gleichgewicht

Für eine Reaktion



gilt (mit $dG = 0$)

$$v_A \cdot \left(g_{f,A}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_{\text{ref}}} \right) \right) + v_B \cdot \left(g_{f,B}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_B}{p_{\text{ref}}} \right) \right) =$$

$$v_C \cdot \left(g_{f,C}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_C}{p_{\text{ref}}} \right) \right) + v_D \cdot \left(g_{f,D}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_D}{p_{\text{ref}}} \right) \right)$$

oder

$$\underbrace{(-v_A \cdot g_{f,A}^0 - v_B \cdot g_{f,B}^0 + v_C \cdot g_{f,C}^0 + v_D \cdot g_{f,D}^0)}_{\Delta G_0} =$$

$$-RT \left(v_C \cdot \ln \left(\frac{p_C}{p_{\text{ref}}} \right) + v_D \cdot \ln \left(\frac{p_D}{p_{\text{ref}}} \right) - v_A \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_{\text{ref}}} \right) - v_B \cdot \ln \left(\frac{p_B}{p_{\text{ref}}} \right) \right)$$

Chemisches Gleichgewicht

Daraus wird die **Gleichgewichtskonstante für Partialdrücke** K_p definiert:

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G_0}{R \cdot T} \quad (11)$$

oder

$$\begin{aligned} \ln K_p(T) &= \ln \left(\left(\frac{p_C}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_C} \cdot \left(\frac{p_D}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_D} \cdot \left(\frac{p_B}{p_{\text{ref}}} \right)^{-v_B} \cdot \left(\frac{p_A}{p_{\text{ref}}} \right)^{-v_A} \right) \\ &= \ln \left(\frac{X_C^{v_C} \cdot X_D^{v_D}}{X_A^{v_A} \cdot X_B^{v_B}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_C + v_D - v_B - v_A} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Im Allgemeinen gilt es:

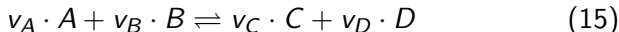
$$\ln K_p(T) = \ln \left(\prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \right). \quad (13)$$

Chemisches Gleichgewicht

Die **Gleichgewichtskonstante für Molekonzentrationen** K_c ist definiert als

$$\ln K_c = \ln \left(\prod_k c_k^{v_k'' - v_k'} \right), \quad c_k = \frac{n_k}{V}. \quad (14)$$

Für eine Reaktion



bekommt man

$$K_c = \frac{c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}}{c_B^{v_B} \cdot c_A^{v_A}}. \quad (16)$$

Für $v_C + v_D = v_A + v_B$ ($n_{\text{tot}} = \text{const}$) wird K_c zu

$$K_c = \frac{n_C^{v_C} \cdot n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} \cdot n_B^{v_B}} = \frac{X_C^{v_C} \cdot X_D^{v_D}}{X_A^{v_A} \cdot X_B^{v_B}}. \quad (17)$$

Chemisches Gleichgewicht

Was ist der Zusammenhang zwischen K_p und K_c ?

$$\begin{aligned}
 K_p &= \prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(\frac{X_k \cdot p}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(\frac{n_k}{n_{\text{tot}}} \cdot \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \\
 &= \prod_k \left(\frac{n_k}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(c_k \cdot \frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \\
 &= \prod_k c_k^{v_k'' - v_k'} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \underbrace{\prod_k c_k^{v_k'' - v_k'}}_{K_c} \cdot \prod_k \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'}
 \end{aligned}$$

Somit gilt

$$K_p = K_c \cdot \prod_k \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'}. \quad (18)$$

Bemerkungen zu dem chemischen Gleichgewicht

- Obwohl man von Gleichgewichtskonstante spricht, sind K_p und K_c keine Konstanten!
- K_p ist **nur** eine Funktion der Temperatur, d.h. wenn die Temperatur konstant ist, ist K_p konstant.
- K_c ist eine Funktion der Temperatur und des Drucks.
- Bedeutung von der Gleichgewichtskonstante:
 - $K \gg 1$: Mehr Produkte;
 - $K \approx 1$: Keine dominante Richtung;
 - $K \ll 1$: Mehr Edukte.

Bemerkungen zu dem chemischen Gleichgewicht

- Van t'Hoff Gleichung:**

$$d(\ln K_p) = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (19)$$

Mit $\Delta H_R = \text{konst.}$ folgt:

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (20)$$

endotherm ($\Delta H_R > 0$) esotherm ($\Delta H_R < 0$)

$dT > 0$

$dK_p > 0$

$dK_p < 0$

$dT < 0$

$dK_p < 0$

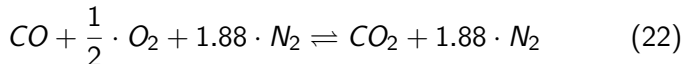
$dK_p > 0$

- Die Gleichgewichtskonstante einer inversen Reaktion ist

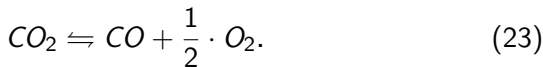
$$K_{\text{Inverse}} = \frac{1}{K}, \quad \ln(K_{\text{Inverse}}) = -\ln(K). \quad (21)$$

Beispiel

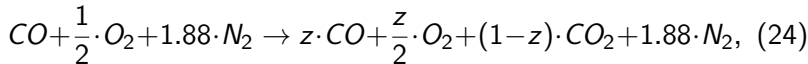
Man berechne die CO_2 Dissoziation (Molanteile) bei $p = p_{ref} = 1 \text{ bar}$, $T = 2500 \text{ K}$ für die folgende Reaktion.



Die Dissoziationreaktion ist



Das Reaktion kann also als



mit z Anteil dissoziierten CO_2 Moleküle, geschrieben werden.

Beispiel

Aus der Formel

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \right) \quad (25)$$

folgt

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\frac{X_{\text{CO}}^1 \cdot X_{\text{O}_2}^{0.5}}{X_{\text{CO}_2}^1} \right), \quad (26)$$

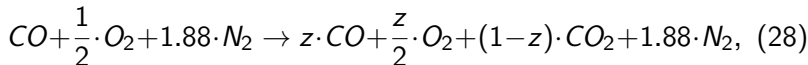
wobei

$$\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} = \frac{X_k \cdot p}{p_{\text{ref}}} = X_k. \quad (27)$$

Wichtig: In dieser v'' und v' aus der Dissoziationsreaktion und **nicht** aus der chemischen Reaktion!

Beispiel

Berechne X_i aus der chemischen Reaktion:



$$n_{CO} = z, n_{O_2} = \frac{z}{2}, n_{CO_2} = 1 - z, \quad (29)$$

$$n_{\text{tot}} = z + \frac{z}{2} + 1 - z + 1.88 = 2.88 + \frac{z}{2}. \quad (30)$$

Es folgt mit $X_i = n_i / n_{\text{tot}}$:

$$X_{CO} = \frac{z}{2.88 + \frac{z}{2}}, X_{O_2} = \frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}, X_{CO_2} = \frac{1 - z}{2.88 + \frac{z}{2}}. \quad (31)$$

Beispiel

Einsetzen in die Gleichung für K_p :

$$\begin{aligned}
 \ln K_p(T) &= \ln \left(\frac{X_{CO}^1 \cdot X_{O_2}^{0.5}}{X_{CO_2}^1} \right) \\
 &= \ln \left(\frac{\frac{z}{2.88 + \frac{z}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}}}{\frac{1-z}{2.88 + \frac{z}{2}}} \right) \quad (32) \\
 &= \ln \left(\frac{z}{1-z} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}} \right).
 \end{aligned}$$

Aus der Tabelle A32 ($T = 2500$ K):

$$K_p = 10^{\text{Tabellenwert}} = 10^{-1.44} = 0.0363. \quad (33)$$

Beispiel

Durch Lösen von

$$K_p = 0.0363 = \frac{z}{1-z} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}} \quad (34)$$

bekommt man $z = 0.175$. Daraus folgt:

$$n_{\text{tot}} = 2.88 + \frac{z}{2} = 2.9675. \quad (35)$$

Einsetzen in die Gleichungen für Molanteile:

$$\begin{aligned} X_{CO} &= \frac{z}{n_{\text{tot}}} = 0.059, & X_{O_2} &= \frac{\frac{z}{2}}{n_{\text{tot}}} = 0.029, \\ X_{CO_2} &= \frac{1-z}{n_{\text{tot}}} = 0.278, & X_{N_2} &= \frac{1.88}{n_{\text{tot}}} = 0.634. \end{aligned}$$

Kontrolle: $\sum_i X_i = 0.059 + 0.029 + 0.278 + 0.634 = 1 \checkmark$

Exergie

- **Definition:** Als Exergie bezeichnen wir den Anteil des Energieinhaltes eines Systems, der maximal in Arbeit umgewandelt werden könnte, bis zum vollständigen Ausgleich mit der Umgebung.
- Der Exergieinhalt eines geschl. Systems ist ($KE \approx PE \approx 0$):

$$E_x = W_{\text{nutz,rev}} = U - U_0 + p_0 \cdot (V - V_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad (36)$$

- Der Exergieinhalt einer Strömung ist ($KE \approx PE \approx 0$):

$$\dot{E}_{x,\text{str}} = \dot{W}_{\text{nutz,rev}} = \dot{m} \cdot (h - h_0 - T_0 \cdot (s - s_0)). \quad (37)$$

- Beweis: Siehe Thermodynamik I ([click here](#)).

Entropieänderung

- Enthalpieänderung bei idealen Gasen:

$$h_2 - h_1 = h(T_2) - h(T_1), \quad h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (38)$$

- Entropieänderung $s_2 - s_1 = s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1)$ bei idealen Gasen:

$$s_2 - s_1 = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (39)$$

Mit c_p und c_v gegeben (nicht unbedingt konstant!):

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp. \quad (40)$$

Mit c_p und R konstant:

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (41)$$

Exergiebilanz für offene Systeme

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_x = & \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot e_{x,i,e} - \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot e_{x,i,a} \\ & + \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \delta \dot{Q} - \left(\dot{W} - p_0 \cdot \frac{dV}{dt}\right) - T_0 \cdot \dot{S}_{\text{erz}}, \end{aligned} \quad (42)$$

wobei:

- $\int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \delta \dot{Q}$: Exergietransfer durch Wärme;
- $\dot{W} - p_0 \cdot \frac{dV}{dt}$: Exergietransfer durch Arbeit;
- $T_0 \cdot \dot{S}_{\text{erz}}$: Exergieverlust;
- T_0, p_0 : Umgebungsbedingungen;
- T (oder T_G): Temperatur am Systemgrenze.

Erzeugte Entropie

Zur Erinnerung, die erzeugte Entropie S_{erz} eines geschlossenen Systems ist gegeben durch:

$$S_{\text{erz}} = S_2 - S_1 - \sum_i \frac{Q_i}{T_{G,i}}. \quad (43)$$

Zur Erinnerung, die erzeugte Entropie \dot{S}_{erz} eines offenen Systems ist gegeben durch:

$$\dot{S}_{\text{erz}} = \frac{d}{dt}S - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_{G,i}} + \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot s_{i,a} - \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot s_{i,e}. \quad (44)$$

Fragen?