

Thermodynamik II - Übung 1

Nicolas Lanzetti

Hinweise zu der Übung

- Name: Nicolas Lanzetti;
- 6. Semester Maschinenbau;
- Mail:

Inicolas@student.ethz.ch;

- Raum: ML F39;
- Zeit: Dienstag, 13:15-15:00;
- Alle Unterlagen:

n.ethz.ch/student/Inicolas.

Informationen zur Vorlesung

- Zwei obligatorischen Zwischenprüfungen:
 - am 19. April 2016 (LAV);
 - am 24. Mai 2016 (LTNT).
- Jede Zwischenprüfung zählt 15% der Endnote (in alle Fälle!);
- Es ist nicht möglich, die Zwischenprüfung als unbenotete Übung zu schreiben;
- Erlaubte Hilfsmitteln:
 - Tabellen:
 - Institutformelsammlung LAV und Institutformelsammlung LTNT;
 - 8 Blätter eingene Zusammenfassung (keine Müsterlösungen);
 - Taschenrechner gemäss Einschränkungen.
- Sprechstunde: Montag 12:15-13:00 im ML H34.3.

Taschenrechner

- Lange Ausdücke;
- Lösung von Gleichungen;
- Ableitungen und Integralen;
- Variablen;
- Einheiten;
- Graphen;
- Programmbarkeit;
- Nicht nur für Thermo.

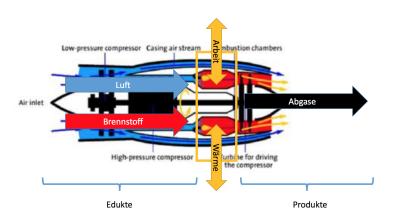
Liste der erlaubten Taschenrechner: Vorlesungsinformationen (Webseite der Vorlesung).



Heutige Themen

- Chemische Reaktionen;
- Allgemeine Oxidationsreaktion von Brennstoffen;
- Luftüberschussfaktor;
- 1. Hauptsatz für offene Systeme;
- Reaktionsenthalpie;
- Reaktionswärme.

Chemische Reaktionen



Chemische Reaktionen

Allgemeine Schreibweise:

$$\sum_{j} v'_{j} \cdot M_{j} \rightleftharpoons \sum_{j} v''_{j} \cdot M_{j}. \tag{1}$$

- Stöchiometrische Koeffizienten:
 - für die Edukte (Reaktanden):

$$v_j' \neq 0, \qquad v_j'' = 0. \tag{2}$$

– für die Produkte:

$$v_i'=0, \qquad v_i''\neq 0. \tag{3}$$

• Wichtig: Im Allgemeinen laufen chemische Reaktionen gleichzeitig in beiden Richtungen ab!

Chemische Reaktionen

Als einführendes Beispiel betrachten wir die **vollständige** Reaktion von Methan (CH_4) :

$$Methan + Luft \longrightarrow ?$$

$$CH_4 + a \cdot (O_2 + 3.76 \cdot N_2) \longrightarrow b \cdot CO_2 + c \cdot H_2O + d \cdot N_2$$

Bilanzierung liefert:

$$CH_4 + 2 \cdot (O_2 + 3.76 \cdot N_2) \longrightarrow 1 \cdot CO_2 + 2 \cdot H_2O + 7.52 \cdot N_2$$

Verbrennung von $C_x H_y O_z$ an Luft

• $\lambda > 1$:

$$C_{x}H_{y}O_{z} + \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \cdot \left(O_{2} + 3.76 \cdot N_{2}\right) \longrightarrow$$

$$\times \cdot CO_{2} + \frac{y}{2} \cdot H_{2}O + (\lambda - 1) \cdot \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \cdot O_{2} + 3.76 \cdot \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \cdot N_{2}$$

$$(4)$$

• $\lambda \leq 1$:

$$C_x H_y O_z + \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right) \cdot \left(O_2 + 3.76 \cdot N_2 \right) \longrightarrow \tag{5}$$

$$(1 - \lambda) \cdot C_x H_y O_z + \lambda \cdot x \cdot CO_2 + \lambda \cdot \frac{y}{2} H_2 O + 3.76 \cdot \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right) \cdot N_2$$

Luftüberschussfaktor

• Der Luftüberschussfaktor ist definiert als

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}}}{(\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}})_{\text{st\"{o}ch}}} = \frac{\dot{n}_{\text{Luft}}/\dot{n}_{\text{Brennstoff}}}{(\dot{n}_{\text{Luft}}/\dot{n}_{\text{Brennstoff}})_{\text{st\"{o}ch}}}.$$
 (6)

Qualititiv:

$$\lambda = \frac{\text{was wir (aus der Aufgabenstellung) haben}}{\text{was gemäss Stoffbilanz notwendig ist}}.$$
 (7)

- Man kann drei Fälle unterscheiden:
 - $-\lambda < 1$: Fettes Gemisch (zu wenig Luft);
 - $\lambda = 1$: Stochiometrisches Gemisch;
 - $-\lambda > 1$: Mageres Gemisch (zu viel Luft).

Luftüberschussfaktor

Als Beispiel betrachten wir wiederum die Verbrennung von CH4:

$$CH_4 + 2 \cdot (O_2 + 3.76 \cdot N_2) \longrightarrow 1 \cdot CO_2 + 2 \cdot H_2O + 7.52 \cdot N_2$$

Der Luftmassenstrom ist $51.48\,\mathrm{kg/s}$ und der Brennstoffmassenstrom ist $1\,\mathrm{kg/s}$. Man berechne den Luftüberschussfaktor.

Der stöchiometrische Massenstromverhältnis ist

$$\left(\frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_B}\right)_{\text{st\"{o}ch}} = \frac{M_L \cdot \dot{n}_L}{M_B \cdot \dot{n}_B} = \frac{2 \cdot 4.76 \cdot M_L}{M_B}
= \frac{2 \cdot 4.76 \cdot (M_{O_2} + 3.76 \cdot M_{N_2})/4.76}{M_{CH_4}} = 17.16.$$
(8)

Der Luftüberschussfaktor λ ist also:

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}}}{(\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}})_{\text{stöch}}} = \frac{51.48}{17.16} = 3.$$
 (9)

1. Hauptsatz für offene Systeme

Aus Thermodynamik I kennen wir

$$\frac{d}{dt}E = \dot{Q} - \dot{W}_{s} + \sum_{i} \dot{m}_{i,e} \cdot \left(h_{i,e} + \frac{w_{i,e}^{2}}{2} + g \cdot z_{i,e}\right) - \sum_{i} \dot{m}_{i,a} \cdot \left(h_{i,a} + \frac{w_{i,a}^{2}}{2} + g \cdot z_{i,a}\right).$$
(10)

Mit $KE \approx PE \approx 0$ und der Annahme eines stationären Systems kann die Gleichung zu

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_{s} + \sum_{i} \dot{m}_{i,e} \cdot h_{i,e} - \sum_{i} \dot{m}_{i,a} \cdot h_{i,a}$$
 (11)

vereinfacht werden.

1. Hauptsatz für offene Systeme

Diese Gleichung kann in

$$\sum_{i} \dot{m}_{i,a} \cdot h_{i,a} - \sum_{i} \dot{m}_{i,e} \cdot h_{i,e} = \dot{Q} - \dot{W}_{s}$$
 (12)

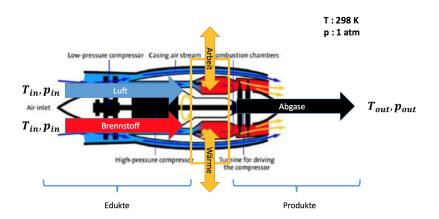
umgeformt werden und somit

$$\Delta \dot{H}\big|_{E \to P} = \dot{Q} - \dot{W}_s. \tag{13}$$

Zur Erinnerung: Vorzeichen:

- *W* > 0: Vom System geleistete Arbiet;
- W < 0: Am System geleistete Arbiet;
- *Q* > 0: Zum System zugeführte Wärme;
- Q < 0: Vom System abgegebene Wärme.

1. Hauptsatz für offene Systeme



Enthalpieänderung

• Es gilt:

 ${\sf Enthalpie} = {\sf Bildungsenthalpie} + {\sf Thermische} \ {\sf Bindung}$

$$h(T, p) = h_f^0(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}}) + (h(T, p) - h(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}})).$$
 (14)

• Bei idealen Gasen:

$$h(T) = h_f^0(T_{\text{ref}}) + (h(T) - h(T_{\text{ref}}))$$
 (15)

mit $T_{ref} = 298 \,\mathrm{K}$ und $p_{ref} = 1 \,\mathrm{bar}$.

• Die Enthalpieänderung ist somit

$$\Delta \dot{H}\big|_{E \to P} = \dot{H}_P - \dot{H}_E = \sum \dot{n}_P \cdot \bar{h}(T_P, p_P) - \sum \dot{n}_E \cdot \bar{h}(T_E, p_E). \tag{16}$$

Bei \dot{n}_P und \dot{n}_E : stöchiometrische Koeffizienten berücksichtigen!

Bildungsenthalpie h_f^0

- Differenz zwischen gebrauchte Enthalpie für das Aufbrechen von einer chemischer Bindung einer Molekül und die Enthalpie, die gewonnen wird bei der Herstellung von neuen chemischen Bindungen für eine neue Molekül.
- Die Energie die aufgenommen oder freisegetzt würde, wenn die elementare chemische Elementen sich zusammengebunden haben um eine Molekül zu produzieren.
- Mit der Energie, die eine Bindung hat, kann man die Bildungshentalpie schätzen.

Reaktionsenthalpie und Reaktionswärme

Mit der Annahme keine Arbeit folgt aus dem 1. Hauptsatz (molspezifisch)

$$\Delta H \big|_{E
ightarrow P} = Q \qquad [Q] = [\Delta H] = ext{kJ/kmol}$$

oder

$$\Delta H|_{E \to P} = H_P - H_E = \sum v'' \cdot h(T_P, p_P) - \sum v' \cdot h(T_E, p_E) = Q$$

$$\sum v'' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_P) - h(T_{\text{ref}})) - \sum v' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_E) - h(T_{\text{ref}})) = Q$$

Reaktionsenthalpie und Reaktionswärme

Die maximale Wärme bekommt man wenn $T_P = T_E = T$:

$$Q_{\text{max}} = \sum v'' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T) - h(T_{\text{ref}})) - \sum v' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T) - h(T_{\text{ref}}))$$
(17)

Diese maximale Wärme nennt man Reaktionswärme:

$$Q_R\big|_T = -Q_{\text{max}}\big|_T = -\Delta H_R\big|_T \tag{18}$$

mit

T = T_{ref}:

$$\Delta H_R \big|_{T_{\text{ref}}} = \sum (v'' - v') \cdot h_f^0 \tag{19}$$

• $T \neq T_{ref}$:

$$\Delta H_R \big|_T = \Delta H_R \big|_{T_{\text{ref}}} + \Delta H_{\text{th}}$$

$$= \Delta H_R \big|_{T_{\text{ref}}} + \sum (v'' - v') \cdot (h(T) - h(T_{\text{ref}}))$$

18

Reaktionsenthalpie und Reaktionswärme

- Die Reaktionswärme bei $T = T_{ref}$ ist die Wärme die durch die Verbrennung entsteht.
- Bei $T \neq T_{\text{ref}}$ muss diese Wärme mit der thermischen Entalpie korrigiert werden.
- Konvektion: Der stochiometrische Koeffiezient des Brennstoffes v_B' muss gleich 1 sein!

Fragen?