

Reinhard Weiß

Funktionsprinzip der Wärmepumpe

am Beispiel der elektrisch angetriebenen Kompressionswärmepumpe
mit Propan als Kältemittel

08.08.2024

Inhaltsverzeichnis

1	Funktionsprinzip der Wärmepumpe (Kurzfassung)	3
2	Propan als Kältemittel	6
3	Funktionsprinzip der Kompressionswärmepumpe in fünf Schritten . . .	9
4	Energiebilanz und Effizienz	14
4.1	Energiebilanz unseres Modells	14
4.2	Allgemeines zu Wärmekraftmaschinen und Kraftwärmemaschinen	14
4.3	Effizienz: Wirkungsgrad, Leistungszahl, Heizzahl	16
5	Mathematisch-physikalische Grundlagen	19
5.1	Wichtige Konstanten, Größen und Daten zur Thermodynamik von Gasen	19
5.2	Isobare Zustandsänderung $P = \text{const}$	20
5.3	Isochore Zustandsänderung $V = \text{const}$	22
5.4	Isotherme Zustandsänderung $T = \text{const}$	22
5.5	Adiabatische Zustandsänderung $\dot{d}Q = 0$	23
5.6	Enthalpie	24
5.7	Joule-Thomson-Prozess und Joule-Thomson-Effekt	25

Wir werden das Funktionsprinzip der Wärmepumpe anhand eines sehr vereinfachten **Modells** veranschaulichen und verwenden als Kältemittel das gut bekannte „Flüssiggas“ Propan mit seinen im Kapitel 2 und insbesondere in der Tabelle 1 aufgelisteten (realen) Parametern. Allerdings betrachten wir das Propan bei den Berechnungen vereinfachend auch als ideales Gas mit konstanter spezifischer Wärmekapazität¹, indem wir die im Kapitel 5 dargestellten Gleichungen für die Zustandsänderungen des idealen Gases verwenden. Diese Vorgehensweise führt leider in den Ergebnissen zu Abweichungen von der Realität. Trotzdem wird das Funktionsprinzip deutlich zu erkennen sein.

Mathematisch-physikalische Grundlagen und Erläuterungen finden sich im Kapitel 5. Diese sind für das Verständnis des Funktionsprinzips aber nicht unbedingt erforderlich.

Quelle:

Versuch W09: Kompressionswärmepumpe, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Physik, 2018,
<https://physik.uni-greifswald.de/storages/uni-greifswald/fakultaet/mnf/physik/Studium/Grundpraktikum/W09-waermepumpe--punmbp100000.pdf>

¹Ein derartiges Gas mit $c_p = \text{const}$ und $c_v = \text{const}$ wird auch als perfektes Gas bezeichnet.

1 Funktionsprinzip der Wärmepumpe (Kurzfassung)

Kraftwärmemaschinen wie u. a. Kühlschränke und Wärmepumpen funktionieren mit einem Kältemittel und nach dem gleichen Prinzip. Dabei dient das Kältemittel wie beispielsweise Propan dem Transport von Wärmeenergie (kurz Wärme). Im Fall des Kühlschranks ist dies jedem klar:

Dem kalten Innern des Kühlschranks entzieht das Kältemittel die Wärme, transportiert diese nach außen und gibt sie schließlich an die warme Umgebungsluft ab. Wenn dieser Prozess geregelt und kontinuierlich verläuft, kann sich das Kühlschranninnere nicht erwärmen und bleibt kalt.

Der **Unterschied zwischen Kühlschrank und Wärmepumpe** besteht im Prinzip und kurz gesagt allein in dem folgenden Sachverhalt:

- Das kalte Innere beim Kühlschrank ist das kalte Äußere (Außenluft, Erdreich) bei der Wärmepumpe.
- Und das warme Äußere (Außenluft) beim Kühlschrank ist das warme Innere (Heizwasserkreislauf zur Beheizung der Wohnraumluft) bei der Wärmepumpe.

Das Funktionsprinzip der Kompressionswärmepumpe ist im Wesentlichen ein Kreisprozess, bei dem dasselbe Kältemittel ständig Wärmeenergie mittels Wärmetauscher aus einem nahezu unerschöpflichen **kalten Wärmeenergieservoir** (z. B. Außenluft oder Erdreich) aufnimmt und dann über einen weiteren Wärmetauscher an eine **wärmere Umgebung** (z. B. Luft im Wohnraum) abgibt. Dieser Kreisprozess kann nur dann ablaufen, wenn mechanische Energie z. B. durch eine elektrisch betriebene Kompressionspumpe in ihn hineingesteckt wird. Dafür „erntet“ man dann aber eine vergleichsweise größere Menge Wärmeenergie, nämlich die **Kondensationswärme** aus dem verwendeten Kältemittel. Die Kondensationswärme stellt den **Hauptanteil** der „gewonnenen“ Wärmeenergie (Heizenergie). Beim Einbau von Wärmepumpen ist zu berücksichtigen, dass dieser „Energiegewinn“ bzw. die Effizienz und damit die sog. **Heizzahl** von Wärmepumpen mit größer werdender Differenz zwischen der Vorlauftemperatur des Heizwasserkreislaufs und der Temperatur des kalten Wärmeenergieservoirs abnimmt.

Um die folgende Kurzfassung des Kreisprozesses zu verstehen, sollte man sich über die Siedepunkte des verwendeten Kältemittels Klarheit verschaffen und bedenken, dass die Siedetemperatur vom jeweiligen Druck abhängt, unter dem das Kältemittel steht – man erinnere sich an die Funktionsweise des Schnellkochtopfs.

Das Kältemittel Propan beispielsweise hat bei normalem Atmosphärendruck von 1,013 bar die Siedetemperatur von $-42,1^{\circ}\text{C}$ und bei einem Druck von 17,13 bar die Siedetemperatur von 50°C . Wie man sieht, ist das Kältemittel und sog. „Flüssiggas“ Propan bei Zimmertemperatur gasförmig.

- Wir haben also auf der kalten Seite ein extrem großes Wärmeenergieservoir (im Folgenden **Wärmereservoir** genannt) sowie den zugehörigen Wärmetauscher mit einer Temperatur von jeweils beispielsweise 5°C .
- Auf der warmen Seite haben wir die ca. 20°C warme Wohnraumluft, die über einen Heizwasserkreislauf mit einer **Vorlauftemperatur** von 50°C kontinuierlich beheizt werden soll.

- Das für den Wärmeenergie-transport in der Wärmepumpe erforderliche sog. Kältemittel muss einen für diesen Zweck geeigneten Siedepunkt besitzen. Es muss also bei der Wärmereservoirtemperatur und normalem Atmosphärendruck gasförmig sein und es muss bei der Vorlauftemperatur und hohem Druck kondensieren, also flüssig werden.

Der Wärmepumpen-Kreisprozess in fünf Schritten

1. Wir beginnen den Kreisprozess mit dem Kältemittel im gasförmigen Aggregatzustand bei normalem Atmosphärendruck (Normaldruck) und mit einer Temperatur von 5°C .

Dieses gasförmige Kältemittel gelangt zunächst in einen elektrisch betriebenen **Kompressor**. Dort wird es verdichtet, sodass es dann bei **hohem Druck** als „**überhitztes**“ Gas mit einer Temperatur oberhalb der Vorlauftemperatur, also bei einer Temperatur von $> 50^{\circ}\text{C}$ vorliegt.

2. Das überhitzte (gasförmige) Kältemittel strömt dann in einen **Kondensator**, in dem der hohe Gasdruck konstant gehalten wird. Außerdem ermöglicht der Kondensator den Wärmeenergieaustausch mit dem Heizwasserkreislauf. Weil dessen Vorlauftemperatur niedriger ist als die Temperatur des überhitzten Kältemittels, kühlt sich das Kältemittel bis auf die Vorlauftemperatur von 50°C ab. Dabei wird der Anteil der hineingesteckten (mechanischen) Kompressionsenergie, der für die Überhitzung verantwortlich war, in Form der „**Überhitzungsenergie**“ **an den Heizwasserkreislauf** abgegeben.

3. Das jetzt im **Kondensator** immer noch gasförmige Kältemittel besitzt dort bei dem konstant gehaltenen hohen Druck die Siedetemperatur bzw. Kondensationstemperatur von 50°C und kondensiert bei einem Absinken der Vorlauftemperatur unter 50°C durch Abgabe seiner **Kondensationswärme an den Heizwasserkreislauf**.

Der Heizwasserkreislauf „verliert“ bestimmungsgemäß ständig Wärmeenergie. Folglich hat die Vorlauftemperatur ständig die Tendenz, zu sinken. Mit einer geregelten Zufuhr von überhitztem Kältemittel lässt sich jedoch die Vorlauftemperatur durch entsprechende ständige Kondensation von Kältemittel, d. h. durch ständige Abgabe von Kondensationswärme an den Heizwasserkreislauf weitestgehend konstant halten.

Das Kältemittel verlässt den Kondensator sofort nach Abgabe seiner Kondensationswärme, also in kondensiertem bzw. in verflüssigtem Zustand.

4. Das flüssige, 50°C heiße und immer noch unter dem gleichen hohen Druck stehende Kältemittel quetscht sich jetzt durch ein enges **Expansionsventil**, wodurch der hohe Druck auf **Normaldruck** abfällt und das flüssige Kältemittel **teilweise verdampft**. Die dafür erforderliche Verdampfungswärme kommt aus dem Kältemittel selbst, sodass sich dieses auf die Siedetemperatur bei Normaldruck und damit auf eine Temperatur unterhalb der Temperatur des Wärmereservoirs von 5°C abkühlt.

5. Das bei Normaldruck und der zugehörigen Siedetemperatur von $< 5^{\circ}\text{C}$ vorliegende Gemisch aus flüssigem und gasförmigem Kältemittel befindet sich demzufolge im sog. Koexistenzbereich flüssig-gasförmig bei Normaldruck und wird schließlich in den **Verdampfer** geleitet, der als Wärmetauscher mit dem 5°C kalten Wärmereservoir dient. Dort erwärmt sich das Kältemittel folglich auf eine Temperatur von 5°C bei Normaldruck und nimmt dabei solange **Wärmeenergie aus dem Wärmereservoir** auf, bis das gesamte Kältemittel gasförmig ist.

Damit kann der Kreisprozess von vorn beginnen.

Wir betrachten hier in unserem Modell wegen der einfacheren Beschreibung nur den „Werdegang“ einer bestimmten Menge des Kältemittels während **eines** Umlaufs eines sich wiederholenden Kreisprozesses. Die Herausforderung bei der technischen Realisierung dieser Idee besteht nun darin, eine effiziente Wärmekraftmaschine mit gut regelbarem und **kontinuierlich** ablaufendem Kreisprozess zu entwickeln.

2 Propan als Kältemittel

Das Funktionieren einer Kompressionswärmepumpe hängt entscheidend von den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Kältemittels ab. Wir verwenden dafür in unserem Beispiel das allgemein als Heizgas bekannte „Flüssiggas“ **Propan**, welches als **Kältemittel R 290** geführt wird.

Wir beginnen mit der Auflistung einiger physikalischer Daten, die für unsere Thematik relevant sind.

- Es gilt: $0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K} \Leftrightarrow 0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$.
- Die wichtigsten von uns verwendeten physikalischen Größen sind der Druck P , das Volumen V , die Temperatur T , die Wärmeenergie Q , die Enthalpie H , die innere Energie U , die Entropie S und die mechanische Energie bzw. Arbeit W .
- Der (atmosphärische) **Normaldruck** P_N ist der mittlere Atmosphärendruck in Meeresspiegellhöhe und beträgt
$$P_N = 1\text{ atm} = 1013,25\text{ hPa} = 1,01325\text{ bar} \approx 1\text{ bar}.$$

Wichtige physikalische Eigenschaften von Propan :

- **Propan** (C_3H_8) ist das Kältemittel R 290.
- **Schmelztemperatur** bei Normaldruck: $T_S = -187,7^\circ\text{C} = 85,45\text{ K}$.
- Verdampfungs- oder **Siedetemperatur** bei Normaldruck: $T_{\text{sied}} = -42,1^\circ\text{C} = 231,05\text{ K}$.
- **kritischer Punkt**: $(T_{\text{krit}} = 369,82\text{ K} = 96,67^\circ\text{C}; P_{\text{krit}} = 42,48\text{ bar})$.
- **kritische Dichte**: $\rho_{\text{krit}} = 221 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.
- **Dichte** (gasförmig) bei Normalbedingungen (0°C und $1,013\text{ bar}$): $\rho = 2,011 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.
- **Dichte** (gasförmig) bei 5°C und $1,013\text{ bar}$: $\rho = 1,874 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.
- **molare Masse**: $M = 44,096 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,044096 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.
- **molares Volumen** bei Normalbedingungen (0°C und $1,013\text{ bar}$): $22,01 \frac{\text{Liter}}{\text{mol}}$.
- **molares Volumen** bei 5°C und $1,013\text{ bar}$: $22,34 \frac{\text{Liter}}{\text{mol}}$.
- **Verdampfungswärme** bei Normaldruck: $0,42547 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$ bzw. $425,47 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$.
- **spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck**: $c_p \approx 1,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} = 1600 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$.
- **spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen**: $c_v \approx 1,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} = 1400 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$.
- **Adiabatenkoeffizient**: $\kappa = \frac{c_p}{c_v} \approx 1,13$.
- **Ausdehnungskoeffizient** (gasförmig): $\gamma \approx 0,003\text{ K}^{-1}$.
- **allgemeine** (universelle, molare) **Gaskonstante**: $R = c_{p(\text{mol})} - c_{v(\text{mol})} \approx 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.
- **spezifische Gaskonstante von Propan**: $R_s = \frac{R}{M} = c_p - c_v = 188,5 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$.
- **Kohäsionsdruck** (Binnendruckkonstante):
$$a = 0,9385 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^6}{\text{mol}^2} = 0,9385 \frac{\text{J}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}^2} = 9,385 \frac{\text{bar}\cdot\text{dm}^6}{\text{mol}^2}.$$
- **Kovolumen**(Eigenvolumenkonstante): $b = 0,0904 \frac{\text{Liter}}{\text{mol}}$.

Druck bzw. Dampfdruck in bar	Siedetemperatur bzw. Temperatur	Enthalpie der flüssigen Phase in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	Enthalpie der Gasphase in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	Verdampfungs- enthalpie in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
$(P_N) 1,013$	$-42,1^\circ\text{C} = 231,05\text{ K}$	100,61	526,08	425,47
5,511	$5,0^\circ\text{C} = 278,15\text{ K}$	212,60	580,33	367,73
8,365	$20,0^\circ\text{C} = 293,15\text{ K}$	251,64	595,95	344,31
17,130	$50,0^\circ\text{C} = 323,15\text{ K}$	336,80	621,66	284,86
41,950	$96,0^\circ\text{C} = 369,15\text{ K}$	527,44	585,41	57,97

Tabelle 1 Auflistung von Enthalpien bzw. Wärmegehalten in kJ für 1 kg **Propan** bei den entsprechenden Drucken und den zugehörigen Siedetemperaturen. Die Verdampfungs- bzw. Kondensationsenergie ist die Differenz zwischen der Enthalpie der Gasphase und der Enthalpie der flüssigen Phase im Koexistenzbereich dieser Phasen. Im kritischen Punkt ($T = 96,67^\circ\text{C}$; $P = 42,48\text{ bar}$) ist die Verdampfungsenthalpie gleich $0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Die hier aufgeführten Werte wurden entnommen aus: https://www.tega.de/fileadmin/Downloads_und_Bilder/Kaeltemittel/Dampfdrucktabellen_DE/R_290_pT_DE.pdf

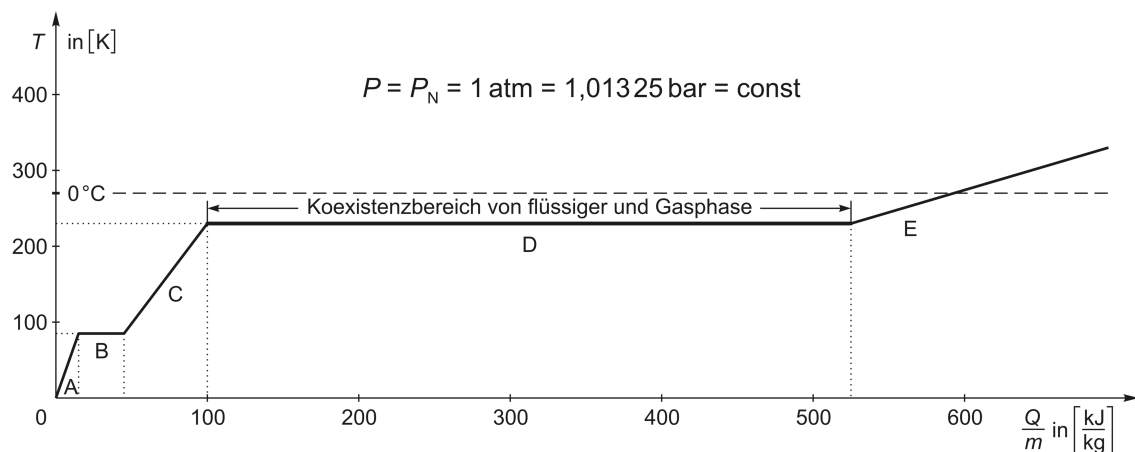


Abb. 1 In grober Näherung dargestellte Phasenübergänge erster Ordnung von Propan bei konstantem atmosphärischem Normaldruck $P_N = 1\text{ atm}$. Aufgetragen ist die Temperatur T in Kelvin über dem Wärmeinhalt Q in Joule für 1 kg Propan (Achse $\frac{Q}{m}$ in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$):

- A feste Phase, Schmelzpunkt $T_S(P_N) = -187,7^\circ\text{C} \approx 85,5\text{ K}$,
- B Koexistenzbereich von fester und flüssiger Phase,
- C flüssige Phase, Siedepunkt $T_{\text{sied}}(P_N) = -42,1^\circ\text{C} \approx 231,1\text{ K}$,
- D Koexistenzbereich von flüssiger Phase und Gasphase,
- E Gasphase.

Propan besitzt also bei (atmosphärischem) Normaldruck P_N die Siedetemperatur $T_{\text{sied}} = -42,1^\circ\text{C}$, ist also bei Normaldruck unterhalb von T_{sied} flüssig und oberhalb von T_{sied} gasförmig. Genau auf dem Siedepunkt kann das Propan teilweise im flüssigen Aggregatzustand und teilweise im gasförmigen Aggregatzustand vorliegen, d. h. beide Aggregatzustände **koexistieren**. Das liegt daran, dass beim Übergang vom

flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand **Verdampfungswärme** in das Propan hineingesteckt werden muss, die beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand als **Kondensationswärme** wieder freigesetzt wird.

Statt Aggregatzustand sagt man in der Physik kurz Phase und nennt deshalb die Änderung eines Aggregatzustands auch Phasenübergang. Mit der Abbildung 1 werden die **Phasenübergänge von Propan** bei normalem Atmosphärendruck P_N näher erläutert.

Die Phasenübergänge werden also charakterisiert durch Schmelzpunkt $T_s(P)$, Siedepunkt $T_{\text{sied}}(P)$ sowie die zugehörigen (erforderlichen) Übergangsenergien wie beispielsweise die in Tabelle 1 aufgeführten Verdampfungsenthalpien für Propan. Und aus der Abbildung 1 entnimmt man, dass die Größe des **Koexistenzbereichs** D bestimmt wird durch den Wärmeenergieinhalt bzw. die Enthalpie der koexistierenden Phasen des Propans. Bei Normaldruck $P_N \approx 1$ bar mit dem zugehörigen Siedepunkt $T_{\text{sied}}(P_N) = -42,1^\circ\text{C}$ beträgt dort der

Wärmeinhalt der flüssigen Phase $100,61 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, der
 Wärmeinhalt der gasförmigen Phase $526,08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ und folglich die
 Verdampfungsenergie bzw. Verdampfungsenthalpie $526,08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 100,61 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 425,47 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$.

Wie man sieht, entspricht die Verdampfungsenergie der Breite des entsprechenden Koexistenzbereichs. Ein weiterer Wert wird im Folgenden noch von Bedeutung sein: Der Dampfdruck von Propan bei 50°C beträgt $17,1$ bar.

Um Propan bei Temperaturen oberhalb von T_{sied} zu verflüssigen, muss es komprimiert, d. h. **zusammengedrückt** werden. Bei dieser Kompression steigt in jedem Fall der Druck im komprimierten Gas. Dessen Temperatur steigt dabei aber nur, wenn der Wärmeenergieaustausch mit der Umgebung nicht oder nicht schnell genug erfolgen kann (siehe Abschnitt 5.5 Adiabatische Zustandsänderung und Abschnitt 5.4 Isotherme Zustandsänderung).

Anmerkung

In der Regel sollte die kritische Temperatur des Kältemittels in Wärmepumpen nicht unter 75°C liegen. Der kritische Punkt von Propan ist gegeben durch die

kritische Temperatur $T_{\text{krit}} = 369,82 \text{ K} = 96,67^\circ\text{C}$ und durch den
 kritischen Druck $P_{\text{krit}} = 4,248 \text{ MPa} = 42,48 \text{ bar}$.

Das bedeutet, dass das Propan in der Wärmepumpe nicht den überkritischen Aggregatzustand annehmen kann. Ein Gas wird nämlich nur dann zu einem überkritischen oder superkritischen Fluid, wenn **sowohl** seine Temperatur **als auch** sein Druck den kritischen Punkt erreichen oder überschreiten.

3 Funktionsprinzip der Kompressionswärmepumpe in fünf Schritten

Die Wärmepumpe transportiert Wärmeenergie von einem kalten Wärmeenergieservoir (z. B. Außenluft oder Erdreich) zum wärmeren Heizwasserkreislauf zur Beheizung der Wohnraumluft. Nach dem **2. Hauptsatz der Wärmelehre** kann Wärmeenergie aber von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Wärmeenergieträger fließen. Dass die Wärmepumpe dennoch „gewinnbringend“ funktionieren kann, liegt einerseits an der mechanischen Energie, die von dem elektrisch betriebenen Kompressor in den Prozess hineingesteckt wird, und andererseits an der ergiebigen Kondensations- bzw. Verdampfungswärme² des Kältemittels Propan.

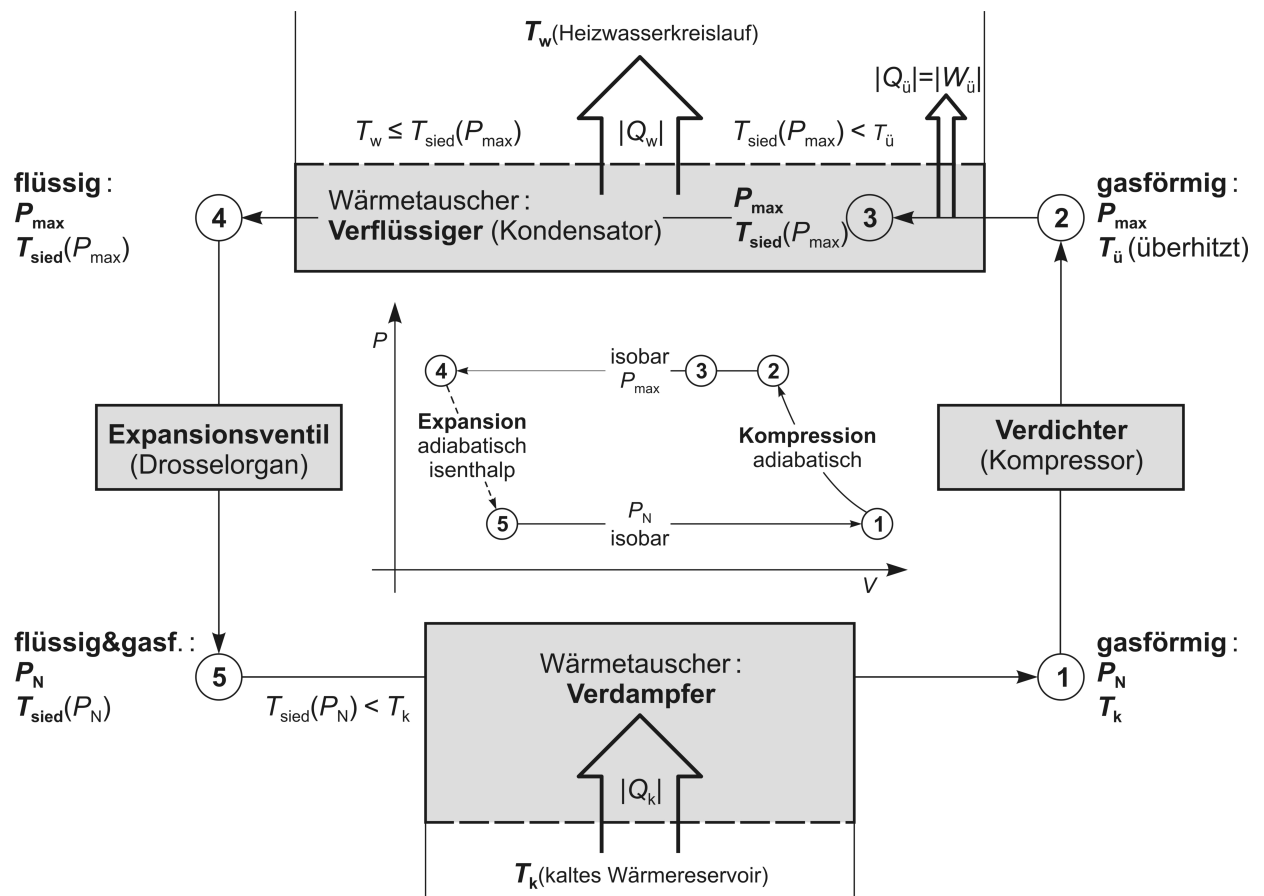


Abb. 2 Funktionsprinzip der Kompressionswärmepumpe mit zugehörigem (P, V) -Diagramm. Die eingekreisten Ziffern 1 bis 5 bezeichnen die während des Kreisprozesses durchlaufenen thermodynamischen Zustände. Die Temperatur T_w im Heizwasserkreislauf ist die sog. Vorlauftemperatur. Zur Bedeutung der Indices: N – normal. k – kalt: $|Q_k|$ ist somit die auf der „kalten Seite“ der Wärmepumpe aufgenommene Wärmeenergie. w – warm: $|Q_w|$ ist somit die auf der „warmen Seite“ der Wärmepumpe abgegebene Wärmeenergie. ü – überhitzt: $|Q_ü|$ ist somit die aus der Überhitzung des Gases stammende und auf der „warmen Seite“ der Wärmepumpe abgegebene Wärmeenergie.

²**Verdampfungswärme** (Verdampfungsenthalpie, Verdunstungskälte) ist die Wärmeenergie, die zur Verdampfung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge erforderlich ist. Umgekehrt ist die **Kondensationswärme** (Kondensationsenthalpie, latente Wärme) die Wärmeenergie, die bei der Kondensation einer bestimmten Gasmenge freigesetzt wird. Im Zweiphasengleichgewicht ist die Verdampfungswärme gleich der Kondensationswärme. **Die Kondensationswärme nimmt mit zunehmendem Druck und zunehmender Temperatur ab.**

Im Idealfall ist die Kompressionswärmepumpe eine reversibel arbeitende und beispielsweise elektrisch angetriebene Kraftwärmemaschine, deren Arbeitsweise durch den Kaltdampfprozess³ bzw. durch den linksläufigen Carnot-Prozess⁴ beschrieben werden kann.

Wir werden jetzt das Funktionsprinzip der Kompressionswärmepumpe Schritt für Schritt auf der Grundlage von Abbildung 2 beschreiben:

Zustand ① Propan **gasförmig**:

$$P = P_N = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}; \quad T = T_k = 5^\circ\text{C}.$$

Teilprozess ① → ②

Verdichter (Kompressor), adiabatisch:

Das 5°C kalte Gas wird in den Kompressor geleitet. Dort wird es in einem Arbeitsgang **adiabat**isch (ohne Wärmeenergieaustausch mit der Umgebung) und isentrop bis zum maximalen Druck $P = P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$ komprimiert und dabei gleichzeitig auf die Überhitzungstemperatur $T_{\ddot{u}} = 390,53 \text{ K} = 117,38^\circ\text{C}$ „überhitzt“ (siehe Abschnitt 5.5 Adiabatische Zustandsänderung).

Man spricht von überhitztem Gas, wenn seine Temperatur oberhalb der Siedetemperatur liegt. Bei dem in diesem Fall herrschenden Druck von $17,13 \text{ bar}$ ist

$$T_{\ddot{u}} = 117,38^\circ\text{C} > T_{\text{sied}}(P_{\max}) = 50^\circ\text{C}.$$

Mit der Näherung $\frac{\kappa-1}{\kappa} \approx 0,12$ berechnen wir die Temperatur $T_{\ddot{u}}$ des überhitzten Propan, nachdem es **adiabat**isch von Normaldruck und 5°C auf $17,13 \text{ bar}$ verdichtet wurde:

$$T_{\ddot{u}} = T_k \cdot \left(\frac{P_{\max}}{P_N} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 278,15 \text{ K} \cdot \left(\frac{17,130 \text{ bar}}{1,013 \text{ bar}} \right)^{\frac{1,13-1}{1,13}} = 390,53 \text{ K} = 117,38^\circ\text{C}.$$

Und mit $T_{\ddot{u}} - T_k = 390,53 \text{ K} - 278,15 \text{ K} = 112,38 \text{ K} = \Delta T$ können wir jetzt die vom elektrisch betriebenen Kompressor an **1 kg gasförmigem Propan** adiabatisch verrichtete Kompressionsarbeit berechnen:

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T = 1 \text{ kg} \cdot 1,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 112,38 \text{ K} = 157,33 \text{ kJ} = W.$$

Die Temperatur des überhitzten Gases liegt oberhalb der kritischen Temperatur:

$$T_{\ddot{u}} = 117,38^\circ\text{C} > T_{\text{krit}} = 96,67^\circ\text{C}.$$

Weil der zugehörige Druck $P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$ nicht oberhalb des kritischen Drucks liegt, befindet sich das überhitzte Gas noch nicht im überkritischen Aggregatzustand.

Zustand ② Propan **gasförmig**:

$$P = P_{\max} = 17,13 \text{ bar}; \quad T = T_{\ddot{u}} = 117,38^\circ\text{C} \text{ (überhitzt)}.$$

³Siehe unter dem Suchbegriff *Kaltdampfprozess – SystemPhysik* bzw.

<https://systemdesign.ch/wiki/Kaltdampfprozess>

⁴Siehe auch: Horst Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 16. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, 1999, Abschnitt 18.7 *Kreisprozesse*.

Teilprozess ② → ③

Verflüssiger (Kondensator), Wärmetauscher :

Der Kondensator ermöglicht den effizienten Wärmeenergieaustausch zwischen dem Kältemittel und dem Heizwasserkreislauf bei konstantem Druck $P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$ (isobar).

Das überhitzte Gas mit der Temperatur $T_{\text{ü}} = 117,38^\circ\text{C}$ wird mit dem Druck $P_{\max}$ in den Kondensator geleitet.

Die Siedetemperatur von Propan bei $P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$ ist $T_{\text{sied}}(P_{\max}) = 50^\circ\text{C}$ und somit gleich der Vorlauf-Solltemperatur im Heizwasserkreislauf.

Folglich kühlt sich das überhitzte Gas **isobar** von $117,38^\circ\text{C}$ auf seine Siedetemperatur von 50°C ab, indem es den Überhitzungsanteil der hineingesteckten (mechanischen) Kompressionsenergie in Form der Wärmeenergie $Q_{\text{ü}}$ an den Heizwasserkreislauf abgibt. Dabei verkleinert es sein Volumen (siehe Abschnitt 5.2 Isobare Zustandsänderung).

Wir berechnen die vom überhitzten gasförmigen Propan bei der **isobaren Abkühlung** bis zur Siedetemperatur an den Heizkreislauf abgegebene Wärmeenergie $|Q_{\text{ü}}|$:

$$Q_{\text{ü}} = m c_p \Delta T = m \cdot c_p \cdot [T_{\text{sied}}(P_{\max}) - T_{\text{ü}}] = 1 \text{ kg} \cdot 1,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \underbrace{[323,15 \text{ K} - 390,53 \text{ K}]}_{= -67,38 \text{ K}} \Rightarrow$$
$$|Q_{\text{ü}}| = |-107,81 \text{ kJ}| = 107,81 \text{ kJ}.$$

Zustand ③ Propan gasförmig:

$$P = P_{\max} = 17,13 \text{ bar}; \quad T = T_{\text{sied}} = 50^\circ\text{C}.$$

Teilprozess ③ → ④

Verflüssiger (Kondensator), Wärmetauscher :

Während dieses Teilprozesses befindet sich das Propan genau auf dem Siedepunkt, also im Koexistenzbereich von Gasphase und flüssiger Phase. Da das Wasser im Heizwasserkreislauf bestimmungsgemäß ständig zur Abkühlung neigt, die Vorlauftemperatur also ständig die Tendenz hat, unter 50°C abzusinken, gibt das ursprünglich gasförmige Propan auch ständig Wärmeenergie Q_{w} in Form von Kondensationswärme an den Heizwasserkreislauf ab. Dadurch wird einerseits die Vorlauftemperatur konstant gehalten. Andererseits kondensiert das Propan bei (konstanter) Siedetemperatur solange, bis es vollständig verflüssigt ist.

Die Kondensationswärme für 1 kg Propan im Siedepunkt ($T_{\text{sied}} = 50^\circ\text{C}$, $P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$) können wir direkt der Tabelle 1 entnehmen. Sie beträgt

$$|Q_{\text{w}}| = 284,86 \text{ kJ}.$$

Zustand ④ Propan flüssig:

$$P = P_{\max} = 17,13 \text{ bar}; \quad T = T_{\text{sied}} = 50^\circ\text{C}.$$

Teilprozess ④ → ⑤

Expansionsventil (Drosselorgan), **kein Wärmeaustausch** mit Umgebung :

Das 50 °C warme und immer noch unter dem hohen Druck von $P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$ stehende flüssige Propan quetscht sich jetzt durch das sog. Expansionsventil bzw. Drosselorgan.

„Expansionsventile arbeiten als verstellbare Drosseln und halten den Druckunterschied zwischen der Hoch- und der Niederdruckseite aufrecht. Sie regeln den Kältemittelstrom von Verflüssiger zum Verdampfer. Wenn das Kältemittel durch das Expansionsventil strömt, fällt der Druck ab und ein Teil des Kältemittels verdampft sofort zu Gas. Die für diese Verdampfung benötigte Wärme wird dem Kältemittel selbst entnommen, sodass die Temperatur des Gas- und Flüssigkeitsgemischs, das in den Verdampfer geführt wird, bis auf die Verdampfungstemperatur abfällt.“⁵

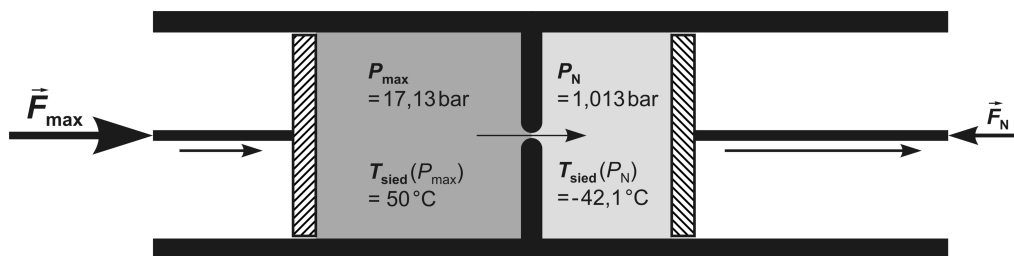


Abb. 3 Schematische Darstellung des Expansions- oder Drosselventils zur Veranschaulichung seines Funktionsprinzips. Sowohl der Druck $P_{\max}$ im linken Teil als auch der Druck P_N im rechten Teil werden konstant gehalten. Symbolisiert wird dies durch die entsprechenden Stempel, auf welche links die Kraft $|\vec{F}_{\max}| = A \cdot P_{\max} = \text{const}$ und rechts die Kraft $|\vec{F}_N| = A \cdot P_N = \text{const}$ wirkt. A ist dabei die Fläche der Stempel.

Durch das Drosselventil wird der Druck im Propan von $P_{\max} = 17,13 \text{ bar}$ auf den Normdruck $P_N = 1,013 \text{ bar}$ reduziert. Ein Wärmeenergieaustausch mit der Umgebung des Ventils findet dabei nicht statt. Während dieses Teilprozesses der Druckreduktion bzw. der Entspannung laufen theoretisch zwei Vorgänge **gleichzeitig** ab, nämlich der **Phasenübergang flüssig-gasförmig** und die **nicht quasistatische gedrosselte Expansion** des dabei entstehenden Gases.

Die Druckabnahme im flüssigen Propan bewirkt eine Erniedrigung des Siedepunkts. Das bedeutet, dass sofort mit dem Einsetzen der Druckabnahme die Verdampfung des Propans beginnt. Die dafür erforderliche Verdampfungsenthalpie kommt aus dem Propan selbst, was zu dessen Abkühlung führt. Das dabei entstehende Gas expandiert mit dem Druckabfall gedrosselt gemäß dem Joule-Thomson-Prozess, also **isenthalp und isotherm** (siehe Abschnitt 5.7) und hat somit keinen Einfluss auf die Energiebilanz. So gehen ungefähr 64 % des flüssigen Propans bei der Passage des Drosselventils sukzessive in die Gasphase bei Normdruck $P_N = 1,013 \text{ bar}$ über.

⁵Zitiert aus:

<https://www.e-genius.at/lernfelder/erneuerbare-energien/grundlagen-waermepumpen/hauptkomponenten-einer-waermepumpe/drosselorgan-expansionsventil>

Es resultiert demzufolge ein stark abgekühltes Gemisch aus gasförmigem und flüssigem Propan im Koexistenzbereich bei Normaldruck, d. h. mit einer Temperatur von $T_{\text{sied}}(P_N) = -42,1^\circ\text{C}$.

Achtung !

Die Abkühlung des Propans im Drosselventil resultiert allein aus dem Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand, denn hier wird die für die Verdampfung erforderliche Wärmeenergie (die Verdampfungswärme) der flüssigen Phase entzogen.

Dagegen verläuft die Expansion der Gasphase idealerweise isotherm gemäß dem Joule-Thomson-Prozess.

Dass der Vorrat an Verdampfungsenergie im insgesamt flüssigen Propan dabei für eine vollständige Verdampfung nicht ausreicht, können wir anhand der Tabelle 1 beispielsweise **für 1 kg Propan** wie folgt abschätzen:

Bei 17,13 bar und 50°C beträgt der Wärmeinhalt der flüssigen Phase 336,80 kJ. In der Gasphase bei Normaldruck P_N und $-42,1^\circ\text{C}$ ist der Wärmeinhalt jedoch deutlich größer, nämlich 526,08 kJ. Es fehlen der flüssigen Phase somit 189,28 kJ Verdampfungsenergie, um vollständig in die Gasphase übergehen zu können. Das sind 36 % der erforderlichen 526,08 kJ.

Zustand ⑤ Propan **gasförmig und flüssig**:

$$P = P_N = 1\,013\text{bar}; \quad T = T_{\text{sied}} = -42,1^\circ\text{C}.$$

Teilprozess ⑤ $\rightarrow$ **①**

Verdampfer, Wärmetauscher :

Das in den Verdampfer geleitete Propan befindet sich im Koexistenzbereich von flüssiger Phase und Gasphase bei der Temperatur $T_{\text{sied}}(P_N) = -42,1^\circ\text{C}$ und ist somit deutlich kälter als das kalte Wärmereservoir mit der Temperatur $T_k = 5^\circ\text{C}$. Folglich fließt solange Wärmeenergie vom nahezu unerschöpflichen kalten Wärmereservoir in das Kältemittel Propan, bis dieses vollständig verdampft ist und die Temperatur $T_k = 5^\circ\text{C}$ des Wärmereservoirs angenommen hat.

Die dabei vom Propan aufgenommene Wärmeenergie $|Q_k|$ setzt sich also zusammen aus der Verdampfungsenergie für die 36 % Flüssigpropan und aus der Energie zur Erwärmung der Gesamtmenge ($\hat{=}$ 100 %) Propan in der Gasphase von $-42,1^\circ\text{C}$ auf 5°C .

Anhand der Tabelle 1 berechnen wir die Energie, die im Verdampfer **von 1 kg Propan** aus dem kalten Wärmereservoir aufgenommen wird:

Für die Verdampfung der 0,36 kg Flüssigpropan ($\hat{=}$ 36 %) bei $T_{\text{sied}}(P_N) = -42,1^\circ\text{C}$ werden $0,36 \cdot 425,47\text{ kJ} = 153,1692\text{ kJ} \approx 153,17\text{ kJ}$ benötigt. Und für die Erwärmung von 1 kg gasförmigen Propans ($\hat{=}$ 100 %) von $-42,1^\circ\text{C}$ auf 5°C sind $580,33\text{ kJ} - 526,08\text{ kJ} = 54,25\text{ kJ}$ erforderlich. In der Summe sind das

$$|Q_k| \approx 153,17\text{ kJ} + 54,25\text{ kJ} = 207,42\text{ kJ}.$$

Das Propan liegt jetzt wieder vollständig in der Gasphase bei Normaldruck $P_N = 1,013\text{ bar}$ und der Temperatur $T_k = 5^\circ\text{C}$ vor. Dies ist aber der thermodynamische Zustand **①**, sodass der Kreisprozess von vorn beginnen kann.

4 Energiebilanz und Effizienz

Quelle: Paul A. Tipler, Spektrum-Lehrbuch *Physik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994, Abschnitt 17.1 *Wärme­kraft­ma­schinen und der Zweite Hauptsatz* bis Abschnitt 17.5 *Wärmepumpen*, Seite 586 bis Seite 599.

4.1 Energiebilanz unseres Modells

Die adiabatische (mechanische) Kompressionsarbeit W betrachten wir in unserer Energiebilanz als Wärmeenergieäquivalent gemäß $dW = dU = mc_v \cdot dT$.

- Dem Kreisprozess zugeführte Wärmeenergie :

$$|Q_k| + W = 204,42 \text{ kJ} + 157,33 \text{ kJ} = 364,75 \text{ kJ} .$$

- Vom Kreisprozess an den Heizkreis abgegebene Wärmeenergie :

$$|Q_w| + |Q_{\ddot{u}}| = 284,86 \text{ kJ} + 107,81 \text{ kJ} = 315,23 \text{ kJ} .$$

- Im Idealfall (u. a. mit dem idealen Gas) sollte wegen des Energieerhaltungssatzes gelten:

$$\text{zugeführte Energie} = \text{abgegebene Energie} ,$$

$$|Q_k| + W = |Q_{\ddot{u}}| + |Q_w| .$$

Obwohl wir aber die „Energieverluste“ insbesondere bei der Kompression nicht einberechnen und obwohl wir die realen Parameter von Propan aus der Tabelle 1 verwenden, resultiert das Energiedefizit

$$|Q_k| + W > |Q_{\ddot{u}}| + |Q_w|$$

$$\Rightarrow 364,75 \text{ kJ} - 315,23 \text{ kJ} = 49,52 \text{ kJ} .$$

4.2 Allgemeines zu Wärmekraftmaschinen und Kraftwärmemaschinen

- Wir unterscheiden zwischen **Wärmekraftmaschinen** (Abk. WKM, beispielsweise Verbrennungsmotoren und Turbinen) und **Kraftwärmemaschinen** (Abk. KWM).

Bei Kraftwärmemaschinen wiederum unterscheiden wir zwischen (mechanischen) **Kälteanlagen** (Abk. KA, beispielsweise Kühlschränke und Klimaanlage) und (mechanischen) **Wärmepumpen** (Abk. WP).

- **Wärmekraftmaschinen** funktionieren mit einem Arbeitsmittel wie beispielsweise dem gasförmigen Benzin-Luft-Gemisch im Ottomotor. Das Arbeitsmittel nimmt bei hoher Temperatur T_w die Wärmeenergie $Q_w = +|Q_w|$ auf, verrichtet dann die Volumenänderungsarbeit $W = -|W|$ und gibt bei tiefer Temperatur T_k die Wärmeenergie $Q_k = -|Q_k|$ ab.

- **Kraftwärmemaschinen** funktionieren mit einem Kältemittel wie beispielsweise dem „Flüssiggas“ Propan. Das Kältemittel nimmt bei tiefer Temperatur T_k die Wärmeenergie $Q_k = +|Q_k|$ auf. Dann wird beispielsweise durch Kompression die Volumenänderungsarbeit $W = +|W|$ am Kältemittel verrichtet. Schließlich gibt das Kältemittel bei hoher Temperatur T_w die Wärmeenergie $Q_w = -|Q_w|$ ab.
- Wärmekraftmaschinen mit ihrem Arbeitsmittel und Kraftwärmemaschinen mit ihrem Kältemittel bilden jeweils ein thermodynamisches System, dessen Funktion durch einen thermodynamischen Kreisprozess zwischen einem Energiereservoir hoher Temperatur (warme Seite des Kreisprozesses mit dem Index w) und einem Energiereservoir tiefer Temperatur (kalte Seite des Kreisprozesses mit dem Index k) beschrieben werden kann.

Kreisprozesse zeichnen sich (im Idealfall) dadurch aus, dass das System im Anfangszustand und im Endzustand die gleiche innere Energie besitzt, wodurch der **Erste Hauptsatz** der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz) diesbezüglich die folgende Form erhält:

$$\Delta U = Q + W = Q_w + Q_k + W = 0. \quad (1)$$

- Konventionsgemäß werden dem System zugeführte Energien positiv und vom System abgegebene Energien negativ gerechnet wie beispielsweise $Q_{zu} = |Q_{zu}|$, $Q_{ab} = -|Q_{ab}|$. Weil am System verrichtete Volumenänderungsarbeit äquivalent ist zu zugeführter (mechanischer) Energie, wird diese positiv gerechnet gemäß $W_{zu} = +|W_{zu}|$. Umgekehrt wird vom System verrichtete bzw. an die Umgebung abgegebene Volumenänderungsarbeit negativ gerechnet gemäß $W_{ab} = -|W_{ab}|$.
- Um Vorzeichenfehler zu vermeiden und weil wir bei der Bestimmung der Effizienz nur an den Energiebeträgen interessiert sind, werden wir im Folgenden sowohl dem System zugeführte als auch vom System abgegebene Energien als Absolutbeträge schreiben.
- Während die Bestimmung des Wirkungsgrads von Wärmekraftmaschinen allgemein auf der Grundlage zu- und abgeführter Energien erfolgt, verwendet man bei der Bestimmung der Effizienz von Kraftwärmemaschinen auch die entsprechenden zu- und abgeführten Leistungen, also die momentan pro Zeiteinheit zu- und abgeführten Energien wie beispielsweise $Q_{zu} \Rightarrow P_{zu} = \frac{d}{dt}Q_{zu} = \dot{Q}_{zu}$. Daher rührt auch die Bezeichnung „Leistungszahl“ bei Kälteanlagen. Weil dies aber für unser Modell von untergeordneter Bedeutung ist, werden wir nur die Energien verwenden.

4.3 Effizienz: Wirkungsgrad, Leistungszahl, Heizzahl

1. Wärmekraftmaschinen – Wirkungsgrad η :

Dem Arbeitsmittel der Wärmekraftmaschine wird auf der warmen Seite des Kreisprozesses bei der Temperatur T_w die Wärmeenergie $Q_w = +|Q_w|$ zugeführt. Dann verrichtet das Arbeitsmittel die Volumenänderungsarbeit $W = -|W|$ und gibt schließlich auf der kalten Seite des Kreisprozesses bei der Temperatur T_k die Wärmeenergie $Q_k = -|Q_k|$ ab. Aus dem Ersten Hauptsatz (1) folgt damit

$$\Delta U = |Q_w| - |Q_k| - |W| = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |W| = |Q_w| - |Q_k|. \quad (2)$$

Der Wirkungsgrad η von Wärmekraftmaschinen ist mit (2) wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{\text{verrichtete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{|W|}{|Q_w|},$$
$$\eta = \frac{|Q_w| - |Q_k|}{|Q_w|} = 1 - \frac{|Q_k|}{|Q_w|}, \quad 0 < \eta < 1. \quad (3)$$

Herleitung des Carnot'schen Wirkungsgrades:

Aus (2) resultiert

$$|Q_w| = |Q_k| + |W| \quad \Rightarrow \quad |W| \leq |Q_w|.$$

Je näher $|W|$ der oberen Grenze $|Q_w|$ kommt, desto größer ist der Wirkungsgrad, wobei real immer $|W| < |Q_w|$ gilt. Betrachten wir jetzt die

$$\text{Entropieänderungen } \Delta S = \frac{Q}{T}$$

in den Energiereservoirs, die den Kreisprozess der Wärmekraftmaschine ermöglichen. Die Entropie des warmen Reservoirs sinkt infolge der Wärmeenergieabgabe an das Arbeitsmittel bei der hohen Temperatur T_w gemäß

$$\Delta S_w = -\frac{|Q_w|}{T_w}.$$

Die Entropie des kalten Reservoirs erhöht sich infolge der Wärmeenergieaufnahme aus dem Arbeitsmittel bei der tiefen Temperatur T_k um

$$\Delta S_k = \frac{|Q_k|}{T_k}.$$

Die vom Arbeitsmittel verrichtete Volumenänderungsarbeit hat keine Entropieänderung zur Folge. Weil nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Gesamtentropie nicht abnehmen kann, also die Summe aller Entropieänderungen nicht negativ werden kann, gilt hier für die Summe der Entropieänderungen

$$\Delta S_k + \Delta S_w = \frac{|Q_k|}{T_k} - \frac{|Q_w|}{T_w} \geq 0.$$

Daraus erhalten wir für die ausgetauschten Wärmeenergien $|Q_w|$ und $|Q_k|$ die Relation

$$|Q_k| \geq |Q_w| \cdot \frac{T_k}{T_w} .$$

Setzen wir dies in die Gleichung (3) für den Wirkungsgrad ein, so folgt

$$\eta = 1 - \frac{|Q_k|}{|Q_w|} \leq 1 - \frac{|Q_w| \cdot \frac{T_k}{T_w}}{|Q_w|} = 1 - \frac{T_k}{T_w} ,$$

$$\boxed{\eta \leq \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_k}{T_w} = \frac{T_w - T_k}{T_w}} .$$

Der Carnot'sche Wirkungsgrad η_{Carnot} ist der im Idealfall, aber nicht in der Realität erreichbare Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine.⁶

2. Kälteanlagen – EER (engl. Energy Efficiency Ratio) bzw. Leistungszahl ε_{KA} :

Mit der aus dem Ersten Hauptsatz folgenden Gleichung (2) $|W| = |Q_w| - |Q_k|$ erhalten wir für die Leistungszahl ε_{KA} einer Kälteanlage

$$\varepsilon_{\text{KA}} := \frac{|Q_k|}{|W|} = \frac{|Q_k|}{|Q_w| - |Q_k|} > 0 .$$

Dabei ist $|Q_k|$ die auf der kalten Seite (Index k) der Umgebung bzw. dem Kühl-schrankinnern entzogene und **dem Kreisprozess zugeführte** Wärmeenergie. $|W|$ ist die beispielsweise durch einen Elektromotor aufgewandte (mechanische) Arbeit.

Die Carnot'sche Leistungszahl $\varepsilon_{\text{KA, Carnot}}$ für die Kälteanlage erhalten wir in der zur Wärmekraftmaschine analogen Weise mit

$$\Delta S_w + \Delta S_k = \frac{|Q_w|}{T_w} - \frac{|Q_k|}{T_k} \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad |Q_w| \geq |Q_k| \cdot \frac{T_w}{T_k}$$

wie folgt:

$$\varepsilon_{\text{KA}} \leq \frac{|Q_k|}{|Q_k| \cdot \frac{T_w}{T_k} - |Q_k|} ,$$

$$\boxed{\varepsilon_{\text{KA}} \leq \varepsilon_{\text{KA, Carnot}} = \frac{T_k}{T_w - T_k}} .$$

3. Wärmepumpen – COP (engl. Coefficient Of Performance) bzw. Heizzahl ε_{WP} :

Die Heizzahl wird oft auch – wie bei Kälteanlagen – Leistungszahl genannt.

Mit der aus dem Ersten Hauptsatz folgenden Gleichung (2) $|W| = |Q_w| - |Q_k|$ erhalten wir für die Heizzahl ε_{WP} einer Wärmepumpe

$$\varepsilon_{\text{WP}} := \frac{|Q_w|}{|W|} = \frac{|Q_w|}{|Q_w| - |Q_k|} > 1 .$$

⁶Siehe auch: Horst Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 16. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1999, Seite 291.

$|Q_w|$ ist die auf der warmen Seite (Index w) **vom Kreisprozess abgegebene** und der Umgebung bzw. dem Heizkreis zugeführte Wärmeenergie.
 $|W|$ ist die beispielsweise durch einen Elektromotor aufgewandte (mechanische) Arbeit.

Die Carnot'sche Heizzahl $\varepsilon_{WP, \text{Carnot}}$ für die Wärmepumpe erhalten wir in der zur Wärmekraftmaschine analogen Weise mit

$$\Delta S_w + \Delta S_k = \frac{|Q_w|}{T_w} - \frac{|Q_k|}{T_k} \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad |Q_k| \leq |Q_w| \cdot \frac{T_k}{T_w}$$

wie folgt:

$$\varepsilon_{WP} \leq \frac{|Q_w|}{|Q_w| - |Q_w| \cdot \frac{T_k}{T_w}},$$

$$\boxed{\varepsilon_{WP} \leq \varepsilon_{WP, \text{Carnot}} = \frac{T_w}{T_w - T_k}}.$$

Mit abnehmender Temperaturdifferenz $T_w - T_k$ werden die Carnot'sche Heizzahl $\varepsilon_{WP, \text{Carnot}}$ und auch die Heizzahl ε_{WP} größer.

Der Vergleich mit dem Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine zeigt:

$$\varepsilon_{WP} = \frac{1}{\eta} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{WP, \text{Carnot}} = \frac{1}{\eta_{\text{Carnot}}}.$$

η wird also mit zunehmender Effizienz der Wärmepumpe kleiner und wäre deshalb zur Beschreibung der Effizienz intuitiv wenig geeignet.

Effizienz bzw. Heizzahl der Wärmepumpe in unserem Modell:

Bei der Berechnung der Heizzahl unserer Modell-Wärmepumpe ist auf die Notation der vom System abgegebenen Wärmeenergie zu achten. Während wir bei der Herleitung der Heizzahl die abgegebene Wärmeenergie einfach mit Q_w bezeichnen konnten, setzt sich die abgegebene Wärmeenergie in unserem Modell aus der abgegebenen Kondensationswärme Q_w und der Überhitzungswärme $Q_{\ddot{u}}$ zusammen:

$$\text{COP} = \varepsilon_{WP} = \frac{|Q_{\text{abgegeben}}|}{|W|} = \frac{|Q_w| + |Q_{\ddot{u}}|}{|W|} = \frac{315,23 \text{ kJ}}{157,33 \text{ kJ}} = 2.$$

Für Wärmepumpen mit einer Quellentemperatur von 5°C und einer Vorlauftemperatur von 50°C werden in der Praxis Heizzahlen von bis zu 3,5 erzielt. Wie man sieht, steigt die Effizienz einer Wärmepumpe mit zunehmender Temperatur T_k des kalten Wärmereservoirs und mit abnehmender Heizkreis- bzw. Vorlauftemperatur T_w . Das bedeutet vereinfacht ausgedrückt: „Je kälter es ist, desto weniger effizient arbeitet eine Wärmepumpe.“ Und zu unrecht verunglimpfend gesagt heißt das: „Eine Wärmepumpe funktioniert nur, wenn es draußen warm ist.“

5 Mathematisch-physikalische Grundlagen

Vereinfachend verwenden wir bei der grundlegenden mathematischen Beschreibung die Thermodynamik quasistatischer Prozesse mit idealen Gasen, betrachten also in unserem Fall Propan als ideales Gas, was selbstverständlich eine gewisse Einschränkung hinsichtlich der realen Verhältnisse bedeutet.

Für zugeführte oder abgegebene infinitesimal kleine „Mengen“ der Nichtzustandsgrößen Wärmeenergie Q und Volumenänderungsarbeit W schreiben wir dQ und dW , weil es sich hierbei nicht um totale Differentiale handelt.

5.1 Wichtige Konstanten, Größen und Daten zur Thermodynamik von Gasen

N ist die **Teilchenzahl** (Atom-, Molekül- oder Ionenanzahl) mit der Maßeinheit $[N] = 1$.

$n = \frac{N}{N_A}$ ist die **Stoffmenge** (Anzahl der „Mole“) mit der SI-Einheit $[n] = 1 \text{ mol}$. Das Mol besitzt keinen Plural im eigentlichen Sinne, denn man sagt beispielsweise: „drei Mol“.

(Thermische) Zustandsgleichung des idealen Gases

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \text{const} = N \cdot k_B = n \cdot R = m \cdot R_s \Leftrightarrow PV = Nk_B T = nRT = mR_s T, \quad (4)$$

$$P = \frac{1}{V} \cdot nR \cdot T = \frac{1}{V} \cdot mR_s \cdot T. \quad (5)$$

Dabei sind:

P, V, T – Druck, Volumen, Temperatur eines beliebigen Zustands,

P_1, V_1, T_1 – Druck, Volumen, Temperatur des Anfangszustands,

N – Teilchenzahl,

n – Stoffmenge,

m – Gasmasse,

k_B – Boltzmann-Konstante,

R – allgemeine Gaskonstante,

R_s – spezifische Gaskonstante.

Ideales Gas – einige Konstanten bzw. Eigenschaften:

- **Avogadro-Konstante** (Loschmidt-Zahl): $N_A = \frac{R}{k_B} = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (exakt)
Teilchen pro Mol,

- **allgemeine** (universelle, molare) **Gaskonstante**:

$$R = N_A \cdot k_B = c_{p(\text{mol})} - c_{v(\text{mol})} = 8,314\,462\,618\,153\,24 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{exakt})$$

Energie pro Mol und Kelvin,

- **Boltzmann-Konstante**: $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ (exakt)
Energie pro Teilchen und Kelvin,

- **molares Volumen** (Molvolumen) unter **Normalbedingungen** (0°C ; $1,013 \text{ bar}$):

$$V_{\text{mol}} = 22,413\,996 \frac{\text{Liter}}{\text{mol}},$$

- **molares Volumen** (Molvolumen) unter **Standardbedingungen** (25°C ; $1,013 \text{ bar}$):

$$V_{\text{mol}} = 24,464\,042\,4 \frac{\text{Liter}}{\text{mol}},$$

- **spezifische Wärmekapazitäten** c_p und c_v in $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} = \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
Energie pro Masse und Kelvin, **Adiabatenkoeffizienten** $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$:

$$1\text{-atomiges ideales Gas: } c_p = \frac{5}{2} \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad c_v = \frac{3}{2} \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad \kappa = \frac{5}{3},$$

$$2\text{-atomiges ideales Gas: } c_p \approx \frac{7}{2} \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad c_v \approx \frac{5}{2} \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad \kappa \approx \frac{7}{5},$$

$$3\text{-atomiges ideales Gas: } c_p \approx 6 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad c_v \approx 5 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad \kappa \approx \frac{6}{5}.$$

5.2 Isobare Zustandsänderung $P = \text{const}$

Unser thermodynamisches System sei das ideale Gas der Masse m .

Aus der Zustandsgleichung (4) resultiert für die **quasistatische isobare Zustandsänderung** mit $P = \text{const} \Rightarrow dP = 0$:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \text{const} \Leftrightarrow V = \frac{V_1}{T_1} \cdot T \Rightarrow V \propto T,$$

$$V(T) = \frac{V_1}{T_1} \cdot T \Leftrightarrow T(V) = \frac{T_1}{V_1} \cdot V \Rightarrow \begin{cases} V_2(T_2) - V_1(T_1) = \frac{V_1}{T_1} \cdot (T_2 - T_1), \\ T_2(V_2) - T_1(V_1) = \frac{T_1}{V_1} \cdot (V_2 - V_1). \end{cases}$$

Aus der Zustandsgleichung der Form $PV = mR_s \cdot T$ erhalten wir das äquivalente Ergebnis

$$P = \text{const} \Rightarrow \begin{cases} V_2(T_2) - V_1(T_1) = \Delta V = \frac{mR_s}{P} \cdot \Delta T, \\ T_2(V_2) - T_1(V_1) = \Delta T = \frac{P}{mR_s} \cdot \Delta V. \end{cases} \quad (6)$$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = dQ + dW \Rightarrow \Delta U = Q + W$$

ergibt sich aus dem Energieerhaltungssatz und sagt im Zusammenhang mit den Zustandsänderungen des idealen Gases folgendes aus:

Die Änderung der inneren Energie dU einer bestimmten Masse m des idealen Gases, die zu ihrer Temperaturänderung dT führt, ist die Summe aus der zu- oder abgeführten Wärmeenergie dQ einerseits und der am Gas (durch Kompression) verrichteten oder vom Gas (durch Expansion) an der Umgebung verrichteten Volumenänderungsarbeit (mechanischen Energie) $dW = -P dV$ andererseits. Die innere Energie des idealen Gases hängt nur von seiner absoluten Temperatur ab, sodass mit der spezifischen Wärmekapazität c_v für konstantes Volumen gilt:

$$dU = c_v m \cdot dT \Rightarrow \Delta U = c_v m \cdot \Delta T.$$

Es gilt die folgenden Konvention: Dem System zugeführte Energien werden positiv gerechnet und vom System an die Umgebung abgegebene Energien werden negativ gerechnet. Folglich gilt für die Volumenänderungsarbeit allgemein

$$dW = -P(V) \cdot dV \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) \cdot dV$$

und bei $P = \text{const}$ (isobar)

$$dW = -P \cdot dV = -R_s m \cdot dT \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -P \cdot \Delta V = -R_s m \cdot \Delta T.$$

Bei der Kompression mit $V_2 < V_1$ wird am System Arbeit verrichtet bzw. dem System mechanische Energie zugeführt, sodass W positiv ist. Analog ist die Arbeit bei der Expansion negativ.

Wird dem idealen Gas bei konstantem Druck (isobar) die Wärmeenergie

$$dQ = dU - dW = dU + P dV \Rightarrow Q = \Delta U - W = \Delta U + P \Delta V$$

zugeführt, so erwärmt es sich und gleichzeitig expandiert es. Die Erwärmung bzw. Temperaturerhöhung entspricht dabei einer Zunahme der inneren Energie $dU = c_v m \cdot dT$. Die Expansion entspricht

dabei der an der Umgebung verrichteten Volumenänderungsarbeit, also der vom System an die Umgebung abgegebenen mechanischen Energie $\mathrm{d}W = -R_s m \cdot \mathrm{d}T$. Wie man sieht, steht die abgegebene mechanische Energie $\mathrm{d}W$ als Teil von $\mathrm{d}Q$ für die Temperaturerhöhung nicht zur Verfügung, sodass mehr Wärmeenergie zugeführt werden muss als bei konstantem Volumen gemäß $c_v m \cdot \mathrm{d}T$. Wir verwenden deshalb bei der isobaren Zustandsänderung die spezifische Wärmekapazität c_p für konstanten Druck. c_p ist genau so viel größer als c_v , nämlich um R_s , dass es die abgegebene mechanische Energie kompensiert:

$$\begin{aligned}\mathrm{d}Q &= \mathrm{d}U - \mathrm{d}W \\ &= c_v m \cdot \mathrm{d}T + P \cdot \mathrm{d}V = c_p m \cdot \mathrm{d}T \quad \text{mit} \quad c_p = c_v + R_s.\end{aligned}$$

Für die abgegebene mechanische Energie $\mathrm{d}W = -P \mathrm{d}V$ gilt damit

$$-\mathrm{d}W = P \mathrm{d}V = c_p m \cdot \mathrm{d}T - c_v m \cdot \mathrm{d}T = \underbrace{(c_p - c_v)}_{R_s} m \cdot \mathrm{d}T.$$

Mit der spezifischen Gaskonstante $R_s = \frac{R}{M} = c_p - c_v$ erhalten wir daraus für die isobare Zustandsänderung des idealen Gases der Masse m schließlich die drei Beziehungen

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U &= c_v \cdot m \cdot \mathrm{d}T & \Rightarrow \quad \Delta U &= c_v m \cdot \Delta T, \\ \mathrm{d}Q &= c_p \cdot m \cdot \mathrm{d}T = (c_v + R_s) m \cdot \mathrm{d}T & \Rightarrow \quad Q &= \underbrace{(c_v + R_s)}_{c_p} m \cdot \Delta T, \\ \mathrm{d}W &= -(c_p - c_v) \cdot m \cdot \mathrm{d}T = -R_s \cdot m \cdot \mathrm{d}T = -P \cdot \mathrm{d}V & \Rightarrow \quad W &= -R_s m \cdot \Delta T = -P \cdot \Delta V,\end{aligned}$$

$$\text{wobei sich hier } \Delta T = \frac{P}{m R_s} \cdot \Delta V \text{ aus (6) zeigt.}$$

Diese drei Beziehungen wurden für die isobare Zufuhr von Wärmeenergie mit der resultierenden Expansion des idealen Gases hergeleitet. Die Herleitung für die isobare Abgabe von Wärmeenergie mit resultierender Volumenabnahme des idealen Gases ist völlig analog und führt zu den gleichen Beziehungen.

Letzteres zeigen wir anhand der isobaren Volumenabnahme (Kompression) des idealen Gases. Diese geht einher mit der Abgabe von Wärmeenergie an die Umgebung, was zur Abkühlung bzw. zur Temperaturabnahme ($\Delta T < 0$) des Gases führt:

$$\begin{aligned}W &= -R_s m \cdot \Delta T > 0 & \text{Durch Kompression wird Arbeit am Gas verrichtet.} \\ \Delta U &= c_v m \cdot \Delta T < 0 & \Delta T < 0 \Rightarrow \text{Die innere Energie des idealen Gases nimmt ab.} \\ Q &= \underbrace{(c_v + R_s)}_{c_p} m \cdot \Delta T < 0 & \Rightarrow \quad Q = \Delta U - W = -|Q| = -|\Delta U| - |W| \Rightarrow \\ & & \text{Gas gibt die Wärmeenergie } |Q| = |\Delta U| + |W| \text{ an die Umgebung ab.}\end{aligned}$$

Zusammenfassung

Bei der isobaren Zustandsänderung des idealen Gases ändern sich dessen Volumen und dessen Temperatur

- durch **Wärmeenergiezufuhr** $Q = \underbrace{(c_v + R_s)}_{c_p} m \Delta T > 0$ **und isobare Expansion** $\Rightarrow$
 Temperaturzunahme $\Delta T > 0 \Rightarrow$ Zunahme der inneren Energie $\Delta U = c_v m \Delta T > 0$,
 Volumenzunahme $\Delta V > 0 \Rightarrow$ (neg.) Volumenänderungsarbeit $W = -R_s m \Delta T < 0$.
- durch **Wärmeenergieabgabe** $Q = \underbrace{(c_v + R_s)}_{c_p} m \Delta T < 0$ **und isobare Kompression** $\Rightarrow$
 Temperaturabnahme $\Delta T < 0 \Rightarrow$ Abnahme der inneren Energie $\Delta U = c_v m \Delta T < 0$,
 Volumenabnahme $\Delta V < 0 \Rightarrow$ (pos.) Volumenänderungsarbeit $W = -R_s m \Delta T > 0$.

Anmerkung

Bei isobaren Zustandsänderungen ist die zugeführte oder abgegebene Wärmeenergie $\mathrm{d}Q$ gleich der Enthalpieänderung $\mathrm{d}H$:

$$P = \text{const} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P \mathrm{d}V + \underbrace{V \mathrm{d}P}_{=0} = \mathrm{d}U + P \mathrm{d}V = \mathrm{d}Q.$$

5.3 Isochore Zustandsänderung $V = \text{const}$

Unser thermodynamisches System sei das ideale Gas der Masse m .

Aus der Zustandsgleichung (4) resultiert für die **quasistatische isochore Zustandsänderung** mit $V = \text{const} \Rightarrow \mathrm{d}V = 0$:

$$\frac{P}{T} = \frac{P_1}{T_1} = \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad P(T) = \frac{P_1}{T_1} \cdot T \quad \Rightarrow \quad P \propto T.$$

Bei der isochoren Zustandsänderung wird keine Volumenänderungsarbeit verrichtet, sodass mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt:

$$\boxed{\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q = c_v m \mathrm{d}T \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q = c_v m \Delta T}.$$

5.4 Isotherme Zustandsänderung $T = \text{const}$

Unser thermodynamisches System sei das ideale Gas der Masse m .

Aus der Zustandsgleichung (4) resultiert für die **quasistatische isotherme Zustandsänderung** mit $T = \text{const} \Rightarrow \mathrm{d}T = 0$:

$$PV = P_1 V_1 = \text{const} \quad \Leftrightarrow \quad P(V) = P_1 V_1 \frac{1}{V} \quad \text{bzw.} \quad V(P) = P_1 V_1 \frac{1}{P} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}.$$

Bei der isothermen Zustandsänderung ist wegen $T = \text{const}$ auch die innere Energie konstant, sodass mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt:

$$\mathrm{d}T = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}U = \mathrm{d}W + \mathrm{d}Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}Q = -\mathrm{d}W = P \mathrm{d}V.$$

Mit der idealen Gasgleichung der Form $P(V) = \frac{R_s m T}{V}$ erhalten wir daraus

$$T = \text{const} \quad \Rightarrow \quad P \propto \frac{1}{V}, \quad \mathrm{d}Q = P(V) \cdot \mathrm{d}V = \frac{R_s m T}{V} \cdot \mathrm{d}V = -\mathrm{d}W \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{Q = \int_{V_1}^{V_2} R_s m T \cdot \frac{\mathrm{d}V}{V} = R_s m T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = R_s m T \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = -W}.$$

Für die Volumenänderungsarbeit können wir demzufolge mit $R_s m T = PV$ auch schreiben:

$$W = PV \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad \text{wobei} \quad PV = P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_i V_i \quad \text{für} \quad T = \text{const}.$$

Wird dem idealen Gas isotherm die Wärmeenergie $Q = |Q|$ zugeführt, so expandiert es und verrichtet dabei an der Umgebung die zu Q äquivalente Volumenänderungsarbeit $R_s m T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -W = |-W|$. Wird umgekehrt ein ideales Gas isotherm komprimiert bzw. wird an einem idealen Gas isotherm die Volumenänderungsarbeit $W = |W|$ verrichtet, so gibt es dabei die zu W äquivalente Wärmeenergie $-Q = |-Q|$ an die Umgebung ab.

Es gilt nämlich folgende Konvention:

Die einem thermodynamischen System zugeführte Wärmeenergie und die an einem thermodynamischen System verrichtete Volumenänderungsarbeit werden positiv gerechnet. Umgekehrt werden die von einem thermodynamischen System abgegebene Wärmeenergie und die von einem thermodynamischen System an der Umgebung verrichtete Volumenänderungsarbeit negativ gerechnet.

5.5 Adiabatische Zustandsänderung $\delta Q = 0$

Die im Folgenden dargestellte adiabatische Zustandsänderung ist **quasistatisch** und **isentrop** und damit auch **reversibel**. Sie wird deshalb auch **isentropische Zustandsänderung** genannt.

Bei **adiabatischer Kompression** eines bestimmten Gasvolumens, also bei Kompression **ohne Wärmeenergieaustausch** ($\delta Q = 0$) mit der Umgebung, verbleibt die gesamte dabei aufgewandte mechanische Energie (Kompressionsenergie) ΔW als Zunahme der inneren Energie ΔU im komprimierten Gas, wodurch sich nicht nur der Druck P im schrumpfenden Gasvolumen V , sondern auch dessen Temperatur T erhöhen gemäß dem

$$\begin{aligned} \text{1. Hauptsatz: } dU &= \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV, \\ \delta Q = 0 &\Rightarrow dW = dU = -PdV = m \cdot c_v \cdot dT \Rightarrow \\ \Delta U &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_v \cdot dT = m \cdot c_v \cdot \Delta T = W. \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei ist c_v die spezifische Wärmekapazität für konstantes Volumen und m ist die Masse der Gasmenge. Ein anschauliches Beispiel für die adiabatische Zustandsänderung eines Gases ist näherungsweise die schnelle Kompression bzw. Expansion der Luft innerhalb einer Fahrradluftpumpe bei verschlossener Aus- bzw. Eintrittsöffnung.

Aus (7) erhalten wir mit (5) und den Beziehungen $R_s = c_p - c_v$ sowie $\frac{c_p}{c_v} = \kappa$

$$\begin{aligned} dU &= c_v m \cdot dT = -P \cdot dV, \\ c_v m \cdot dT &= - \overbrace{\frac{1}{V} \cdot m R_s \cdot T}^P \cdot dV \Leftrightarrow \\ -c_v \frac{dT}{T} &= \underbrace{(c_p - c_v)}_{R_s} \frac{dV}{V} \\ -c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= (c_p - c_v) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \left| \int \frac{dx}{x} = \ln x \right. \\ -c_v \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} &= -c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = (c_p - c_v) \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = (c_p - c_v) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{c_v} &= \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{c_p - c_v}, \\ \boxed{\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa - 1} \Leftrightarrow T \cdot V^{\kappa - 1} = \text{const}} &. \end{aligned} \quad (8)$$

Durch Äquivalenzumformung folgt aus (4) $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}$. Dies setzen wir in (8) ein:

$$\begin{aligned} \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \right)^{\kappa - 1} \quad \left| \cdot \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\kappa - 1} \right. \\ \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\kappa - 1} \cdot \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^1 &= \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\kappa} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\kappa - 1}, \\ \boxed{\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \Leftrightarrow T^{\kappa} \cdot P^{1 - \kappa} = \text{const}} &. \end{aligned} \quad (9)$$

Durch Gleichsetzen von (9) und (8) erhalten wir schließlich

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1},$$

$$\boxed{\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa} \Leftrightarrow P \cdot V^{\kappa}}. \quad (10)$$

Anmerkung

(Idealerweise) reversible Prozesse sind immer isentrop ($dS = 0$). Ein reversibler adiabatischer Prozess ist deshalb auch isentrop. Adiabatische Prozesse sind allgemein aber nicht reversibel und somit auch nicht isentrop wie beispielsweise die adiabatische Expansion des Gases beim Gay-Lussac'schen Versuch.

5.6 Enthalpie

$$\boxed{\text{Die Enthalpie } H := U + PV \Rightarrow dH = \overbrace{dU + P dV}^{dQ} + V dP} \quad (11)$$

eines thermodynamischen Systems ist eine abstrakte **extensive Zustandsgröße**. Messbar ist nicht die Enthalpie an sich, messbar sind nur Enthalpiedifferenzen. Nach dem

1. Hauptsatz der Thermodynamik $dU = dQ + dW \Leftrightarrow dQ = dU - dW = dU + P dV$ gilt

$$dH = dU + \underbrace{P dV}_{-dW} + V dP = dQ + V dP \Rightarrow \Delta H = Q + \int_{P_1}^{P_2} V(P) \cdot dP.$$

Die Enthalpieänderung ΔH ist die „Brutto-Energieänderung“, also die Summe aus der Änderung der allein temperaturabhängigen inneren Energie (dU), aus der Volumenänderungsarbeit ($P \cdot dV = -dW$) und aus der Energieänderung des Systems infolge einer eventuellen Druckänderung ($V \cdot dP$). Bei **isobaren Prozessen** ($dP = 0$) wie beispielsweise chemischen Prozessen unter Normalbedingungen und bei Phasenübergängen vereinfacht sich dH zu

$$\text{Enthalpieänderung } dH = dU + P dV = dQ = \text{Bruttoenergieumsatz}.$$

Von besonderer Bedeutung jedoch ist die **isotherme Enthalpieänderung bei Phasenübergängen** unter konstantem Druck.

Ausgehend von $U = U(S, V, n)$ und der daraus folgenden differentiellen Form der

$$\textbf{Gibbs'schen Fundamentalgleichung} \quad dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dn$$

führen wir für $dn = 0$ die Entropie S wie folgt in die Enthalpie (11) ein:

$$dH = \underbrace{T \cdot dS - P \cdot dV}_{=dU} + P dV + V dP,$$

$$\boxed{dH = dH(S, P) = T dS + V dP}.$$

S und P sind also die natürlichen Variablen der Enthalpie (vergleiche mit Abschnitt 5.7). Auch wenn es viele Wege von einem Zustand (S_1, P_1) in den Zustand (S_2, P_2) geben mag, so sind die zugehörigen Enthalpien $H(S_1, P_1) = H_1$ und $H(S_2, P_2) = H_2$ vom Weg unabhängig. Die Zustandsgröße Enthalpie gehört deshalb zu den thermodynamischen Potentialen.

5.7 Joule-Thomson-Prozess und Joule-Thomson-Effekt

Quelle: Torsten Fließbach, *Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*, 4. Auflage, Elsevier – Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, München, 2007, Kapitel 15 bis Kapitel 18 und insbesondere Thema *Expansion* von Seite 146 bis Seite 152.

Das abgeschlossene thermodynamische System bestehe aus einer bestimmten Menge des idealen Gases. Diese Gasmenge werde **adiabatisch** mit der in Abbildung 4 dargestellten Doppelkammer-Vorrichtung vom

Zustand 1 (Anfangszustand: gesamte Gasmenge in der linken Kammer, P_1, V_1, T_1, U_1) in den

Zustand 2 (Endzustand: gesamte Gasmenge in der rechten Kammer, P_2, V_2, T_2, U_2) überführt.

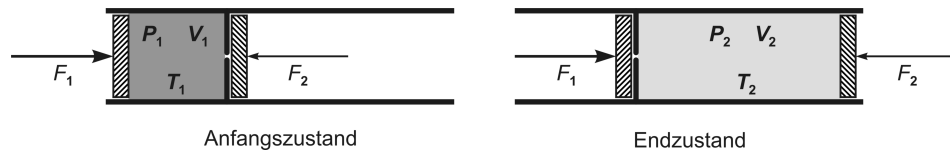


Abb. 4 Schematische Darstellung der Doppelkammer-Vorrichtung zur Veranschaulichung des Joule-Thomson-Prozesses und zur Herleitung des Joule-Thomson-Effekts. Wie man sieht, ist $V_2 > V_1$. Weiterhin gilt $F_2 < F_1 \Rightarrow P_2 < P_1$. Und es wird gezeigt werden, dass $T_2 = T_1$.

Mit der Kraft F_1 sorgt der linke Stempel dafür, dass die gesamte Gasmenge des Volumens V_1 unter dem konstanten Druck P_1 durch die kleine Öffnung in der Trennwand gedrückt wird.

Mit der entgegengerichteten Kraft F_2 sorgt der rechte Stempel dafür, dass das durch die Öffnung gedrückte Gas stets unter dem konstanten Druck $P_2 < P_1$ steht. Ist die gesamte Gasmenge durch die Öffnung gedrückt worden, befindet sich das System im Zustand 2, dem Endzustand, in dem die Gasmenge das Volumen $V_2 > V_1$ besitzt.

Ausgehend vom Zustand 1 wird während des Prozesses an der Gasmenge der linken Kammer die Arbeit $W_1 = P_1 V_1$ (Volumenabnahme) verrichtet. Gleichzeitig verrichtet das in der rechten Kammer angekommene Gas während des Prozesses Arbeit, sodass die gesamte Gasmenge am Ende des Prozesses in der rechten Kammer die Arbeit $W_2 = -P_2 V_2$ (Volumenzunahme) verrichtet hat. Weil der Prozess adiabatisch verläuft, sind Änderungen der inneren Energie des Systems und damit seiner Temperatur nur durch Volumenänderungsarbeit möglich. Unabhängig davon, ob die innere Energie U_2 des Systems im Endzustand von der inneren Energie U_1 des Systems im Anfangszustand verschieden ist oder nicht, muss deshalb die Differenz $U_2 - U_1$ der inneren Energien gleich der gesamten am System geleisteten Arbeit sein:

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \int_1^2 dE = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^0 -P_1 dV + \int_0^{V_2} -P_2 dV = W_1 + W_2 \\ &= P_1 V_1 - P_2 V_2 . \end{aligned}$$

Mit der Definition $H_i = U_i + P_i V_i$ für die Enthalpie folgt daraus, dass der Joule-Thomson-Prozess **isenthalp** ist gemäß

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 = H_1 \Rightarrow H = \text{const} .$$

Abschließend untersuchen wir, wie sich die Temperatur der Gasmenge beim Joule-Thomson-Prozess bzw. bei der gedrosselten Expansion mit dem entsprechenden Druckabfall verhält. Uns interessiert also die partielle Ableitung von T nach P bei konstant gehaltener Enthalpie, also der

$$\text{Joule-Thomson-Koeffizient } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H .$$

Dazu benötigen wir einige mathematische Hilfsmittel.

Um zu sehen, dass diese nicht „vom Himmel gefallen“ sind, werden wir sie jetzt ausführlich herleiten:

Betrachtet wird ein homogenes thermodynamisches System im Gleichgewichtszustand bei konstanter Stoffmenge bzw. eine bestimmte Gasmenge Nk_B . Thermodynamische Gleichgewichtszustände werden von Zustandsgrößen beschrieben, wobei in diesem Fall jede Zustandsgröße durch zwei andere Zustandsgrößen, also durch Paare von Zustandsvariablen festgelegt wird wie beispielsweise bei der

$$\text{Zustandsgleichung idealer Gase: } P = P(V, T) = Nk_B \cdot \frac{T}{V}.$$

Die Zustandsgrößen, welche in irgendeiner Weise die Energie eines Systems beschreiben, sind die folgenden sog. **thermodynamischen Potentiale**, dargestellt als Funktion des jeweils zugehörigen natürlichen Zustandsvariablenpaares:

$$\begin{aligned} \text{Innere Energie: } U &= U(S, V), \\ \text{Freie Energie: } F &= F(T, V) = U - TS, \\ \text{Enthalpie: } H &= H(S, P) = U + PV, \\ \text{Freie Enthalpie: } G &= G(T, P) = U - TS + PV. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mit dem 1. Hauptsatz } dU &= dQ + dW = dQ - PdV \\ \text{und dem 2. Hauptsatz } dS &= \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV, \quad dQ = T dS \end{aligned}$$

erhalten wir die vollständigen und die partiellen Differentiale der thermodynamischen Potentiale wie folgt:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P, \\ dF &= -S dT - P dV \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P, \\ dH &= T dS + V dP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V, \\ dG &= -S dT + V dP \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V. \end{aligned}$$

Die partiellen Differentiale der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen ergeben die **thermodynamischen Kräfte** $-P$, V , T und $-S$. Und schließlich liefern die gemischten zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen die **Maxwell-Relationen**:

$$\begin{aligned} \text{aus } U(S, V) \text{ bzw. } dU : \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \\ \text{aus } F(T, V) \text{ bzw. } dF : \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \\ \text{aus } H(S, P) \text{ bzw. } dH : \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \\ \text{aus } G(T, P) \text{ bzw. } dG : \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

Der (temperaturabhängige) **Ausdehnungskoeffizient** α bei konstantem Druck ist definiert durch

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Leftrightarrow V \cdot \alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (12)$$

Den Ausdehnungskoeffizienten für das ideale Gas erhalten wir aus dessen (thermischer) Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} V(T, P) = \frac{nR \cdot T}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{nR}{P} \Rightarrow \\ \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \alpha_{\text{ideales Gas}} \quad \left| \text{mit } V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \right. \end{aligned}$$

$$\boxed{\alpha_{\text{ideales Gas}} = \frac{1}{T}}.$$

Die **Wärmekapazität** C_p bei konstantem Druck ist definiert durch

$$\boxed{C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{P=\text{const}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \quad (13)$$

und erhält für $P = \text{const} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow dH = T dS + \underbrace{V dP}_{=0} = T dS$ auch die Form

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Das vollständige Differential von $S(T, P)$ kann dargestellt werden durch

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP.$$

Damit und mit (13) erhält

$$dH = T dS + V dP$$

die Gestalt

$$dH = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] + V dP,$$

$$dH = C_p dT + T \left(\frac{dS}{dP} \right)_T dP + V dP.$$

Den Term $T \left(\frac{dS}{dP} \right)_T dP$ können wir jetzt mit der Maxwell-Relation

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{aus } dG)$$

und mit (12) in eine einfachere, von dT und von dP abhängige Form bringen:

$$\begin{aligned} dH &= C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + V dP \\ &= C_p dT - T \cdot V \alpha \cdot dP + V dP, \end{aligned}$$

$$\boxed{dH(T, P) = C_p dT + (V - VT\alpha) dP} \quad (14)$$

Wir hatten aber gezeigt, dass der Joule-Thomson-Prozess isenthalp ist gemäß $H = \text{const}$. Wir setzen also dH in (14) gleich Null und erreichen so eine weitere Vereinfachung:

$$H = \text{const} \Rightarrow C_p dT = -(V - VT\alpha) dP = V(T\alpha - 1) dP \quad \left| \cdot \frac{1}{C_p dP} \right.$$

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1).$$

Für $\left(\frac{dT}{dP} \right)_H$ dürfen wir in diesem Fall $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ schreiben und erhalten so die Formel für den

Joule-Thomson-Koeffizienten:

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1).$$

Mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{ideales Gas}} = \frac{1}{T}$ für das ideale Gas resultiert der Joule-Thomson-Koeffizient für das ideale Gas

$$\mu_{\text{JT (ideales Gas)}} = 0 .$$

Das heißt aber, dass sich die Temperatur des idealen Gases beim Joule-Thomson-Prozess nicht ändert.

Der Joule-Thomson-Prozess ist adiabatisch, nicht quasistatisch und verläuft beim idealen Gas isenthalp und isotherm.

Reale Gase verhalten sich allgemein nicht wie das ideale Gas. Bei den meisten Gasen sinkt die Temperatur bei Druckabnahme ($\mu_{\text{JT}} > 0$) wie beispielsweise bei der Luft. Es gibt aber auch Gase wie beispielsweise Wasserstoff, Helium und Neon, bei denen die Temperatur bei Druckabnahme steigt ($\mu_{\text{JT}} < 0$).