

Versuch W09: Kompressionswärmepumpe	
Physik, Studentenfassung(100000) vom 15. November 2018	
Gruppe/Versuchs–Nr.: /	Datum:
Name 1: Note Testat:	Name 2: Note Testat:
Note Protokoll:	Betreuer:

• **Versuchsziel**

Messung der Leistungszahl einer Wärmepumpe in Abhängigkeit von den Temperaturen der Wärmere-servoirs.

• **Themen zur Vorbereitung**

Hauptsätze der Thermodynamik (1. und 2.); Phasenumwandlung, Umwandlungswärme, Dampfdruckkurve, Enthalpie; Energiefluss bei Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen bzw. Kältemaschinen, Carnotscher Kreisprozess und Carnot–Wirkungsgrad, Leistungszahl einer Wärmepumpe und einer Kältemaschine, Funktion einer realen Wärmepumpe, Kreisprozess des Arbeitsmittels im Mollier–Diagramm

• **Messaufgaben**

Betreiben Sie die Wärmepumpe über eine Dauer von 20 min. Messen Sie während des Betriebs in Zeitabständen von 1 min folgende Größen:

W : Im Kompressor umgesetzte elektrische Energie, vom Anfangs– bis zum Messzeitpunkt (kumulativ).

ϑ_k, ϑ_w : Temperaturen vom kalten bzw. warmen Reservoir.

p_v^*, p_k^* : Relative Drücke (bez. Umgebungsdruck) des Arbeitsmittels im Verdampfer bzw. Kondensators.

Nutzen Sie zur Aufzeichnung die Tabelle auf S. 12.

• **Sicherheitshinweise**

Keine besonderen Gefahren.

• **Auswertung**

1. Approximieren Sie die beiden Temperaturverläufe $T_k(t)$ und $T_w(t)$ durch eine Regressionspolynom 2. Grades.
 Beachten Sie, dass mit ϑ Temperaturen in der Celsius bezeichnet werden und mit T die absolute Temperatur in Klevin, K. Weitere Hinweise finden sich auf S. 6.
2. Berechnen Sie aus den Verläufen der Temperaturen (Regressionspolynom) $T_k(t)$ und $T_w(t)$ unter Beachtung der Gleichungen (13) und (14), S. 6, die zeitlichen Verläufe $Q_k(t)$ und $Q_w(t)$ der aus den beiden Wärmereservoirs bis zum Zeitpunkt t transportierten Wärmemengen.
3. Tragen Sie in das obige Diagramm von $Q_k(t)$ und $Q_w(t)$ auch den Verlauf der bis zum Zeitpunkt t umgesetzten Elektroenergie $W(t)$ in ein, ebenfalls als Regressionspolynom 2. Grades, sowie Verlauf der Summe $W + Q_k$. Interpretieren Sie das Auftreten der Differenz von $W + Q_k$ und Q_w .
4. Berechnen Sie aus den Verläufen der (absoluten) Temperaturen (Regressionspolynom) $T_k(t)$ und $T_w(t)$ den zeitlichen Verlauf des CARNOT–Wirkungsgrads η_c nach (2), S. 2, und stellen Sie diesen in einem Diagramm dar. Welche praktische Bedeutung hat die Änderung dieses Wirkungsgrades?

5. Berechnen Sie aus den Verläufen der (absoluten) Temperaturen (Regressionspolynom) $T_k(t)$ und $T_w(t)$ die zeitlichen Verläufe der idealen Leistungszahlen ϵ_k^* und ϵ_w^* nach (7) bzw. (5), S. 3, und stellen Sie diese in einem Diagramm dar. Welche praktische Bedeutung hat die Änderung dieser Leistungszahlen?
6. Berechnen Sie aus den Verläufen der Wärmemengen $Q_k(t)$ und $Q_w(t)$ sowie aus dem Verlauf der elektrischen Energie $W(t)$ nach (18) und (17), S. 6, die zeitlichen Verläufe der realen Leistungszahlen $\epsilon_k(t)$ bzw. $\epsilon_w(t)$. Vergleichen Sie diese mit den idealen Verläufen der vorherigen Aufgabe.
7. Stellen Sie die zeitlichen Verläufe der gemessenen Drücke $p_V(t)$ und $p_K(t)$ dar. Interpretieren Sie diese in Zusammenhang mit den Phasenumwandlungen des Arbeitsmittels.

1 Grundlagen

1.1 Wärmekraftmaschine

Prinzip:

Stehen zwei Wärmereservoirs der Temperaturen T_w und T_k , mit $T_k < T_w$, in Kontakt, so dass ein Wärmetransport möglich ist, so gleichen sich ihre Temperaturen mit voranschreitender Zeit einander an. Dabei wird eine bestimmte Wärmeenergie Q_w vom wärmeren zum kälteren Reservoir transportiert, deren Betrag neben dem anfänglichen Temperaturunterschied wesentlich von den Wärmekapazitäten der Reservoirs abhängt. Die Geschwindigkeit des Temperaturangleichs wird vom Wärmeleitwert zwischen den Reservoirs bestimmt, Abb. 1 oben.

Sind die Wärmekapazitäten der Reservoirs groß oder auch der Wärmeleitwert zwischen ihnen klein, dann wird in einem nicht zu langen Zeitintervall die Wärmemenge Q_w transportiert, ohne dass sich die Temperaturen merklich ändern. Wird das wärmere Reservoir beheizt, so dass die Wärmeverluste kontinuierlich ausgeglichen werden, dann kann es als Reservoir mit einer unendlich großen Wärmekapazität aufgefasst werden. Analog verhält es sich mit dem kälteren Reservoir, wenn es permanent gekühlt wird. Dies

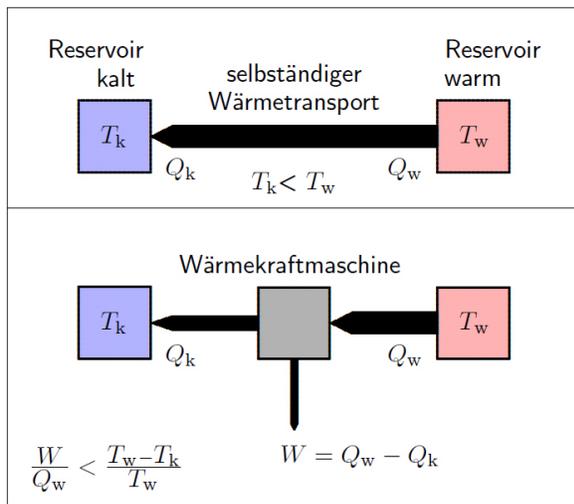


Abb. 1: Oben: Selbständiger Transport der Wärmemenge Q_w vom wärmeren zum kälteren Reservoir bei den Temperaturen T_w und T_k sowie der Energieerhaltung, $Q_w = Q_k$. Unten: Wärmetransport über die Zwischenstufe einer Wärmekraftmaschine, welche den Anteil W der Wärmemenge Q_w in Arbeit (mechanische oder elektrische Energie) wandelt und dementsprechend nur die geringere Wärmemenge $Q_k = Q_w - W$ dem kälteren Reservoir zuführt.

ist die Situation in einem Wärmekraftwerk, welches beispielsweise Kohle verbrennt um einen Dampfkessel zu heizen und mit Kühltürmen als Wärmesenke arbeitet. In solchen Anlagen ist zwischen den Wärmereservoirs eine Maschine installiert, die einen Teil der abgeführten Wärme Q_w in mechanische Energie W wandelt, Abb. 1 unten. Folglich wird nur die Differenz der Energien,

$$Q_k = Q_w - W ,$$

dem kälteren Reservoir zugeführt. Diese sogenannten *Wärmekraftmaschinen* nutzen also den Temperaturunterschied zwischen zwei Wärmereservoirs um (mechanische) Arbeit W zu verrichten. Dies ist in der Regel Rotationsenergie einer Turbine, die ihrerseits einen elektrischen Generator antreibt.

Generell gilt hierbei die Erhaltung des Gesamtenergie, also $Q_w = Q_k + W$, woraus für $Q_k \geq 0$ die Relation

$$W \leq Q_w$$

folgt. Praktisch wünschenswert ist es, dass W seiner oberen Grenze Q_w möglichst nahe kommt. Dann würde ein Kraftwerk, welches fossile Energieträger verbrennt, möglichst viel der bei der Verbrennung in Form von Wärme (Primärenergie) frei werdende chemische Energie in elektrische Energie (Sekundärenergie) zu wandeln. Real gilt jedoch immer

$$W < Q_w ,$$

was durch den CARNOTSchen Wirkungsgrad quantitativ beschrieben wird.

CARNOTScher Wirkungsgrad:

Die Wärmekapazitäten der Reservoirs mögen hinreichend groß sein, so dass sie bei der Wärmeentnahme bzw. -zufuhr ihre Temperaturen kaum ändern, und es gelte $0 K < T_k \leq T_w$. Dann verändert sich bei der Wärmeentnahme die Entropie des wärmeren Reservoirs um den Wert $S_w = -Q_w/T_w$, und die des kälteren Reservoirs erhöht sich um $S_k = Q_k/T_k$. Für das System, an welchem die Nutzarbeit W geleistet wurde, ändert sich die Entropie nicht. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre kann die gesamte Entropie nicht abnehmen. Es gilt also,

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

Daraus folgt für die transportierten Wärmemengen die Relation,

$$Q_k \geq Q_w \cdot \frac{T_k}{T_w} . \quad (1)$$

Unter dem *Wirkungsgrad* η einer Wärmekraftmaschine versteht man die geleistete Arbeit W bezüglich der eingesetzten Wärmemenge Q_w , welche dem Wärmereservoir mit der höheren Temperatur T_w entzogen werden muss,

$$\eta = \frac{W}{Q_w} = \frac{Q_w - Q_k}{Q_w} = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} .$$

Ersetzt man hier Q_k nach (1), so folgt,

$$\eta \leq \eta_c ,$$

wobei

$$\eta_c \equiv 1 - \frac{T_k}{T_w} \quad (2)$$

Der Wirkungsgrad wird also wesentlich durch die beiden Temperaturen vom Kälte- bzw. Wärmereservoir bestimmt.¹⁾ Im Idealfall gilt $\eta = \eta_c$, was für den nach Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832) benannten idealisierten Kreisprozess erreicht wird. In der Praxis gilt jedoch immer

$$\eta < \eta_c .$$

1.2 Wärmepumpe/Kältemaschine

Prinzip:

Eine Wärmepumpe wie auch eine Kältemaschine entzieht einem Wärmereservoir niedriger Temperatur T_k eine Wärmemenge Q_k und führt diese einem Reservoir höherer Temperatur $T_w \geq T_k$ zu.²⁾ Dieser Wärmetransport „von kalt nach warm“ kann nicht selbständig erfolgen, wie es im zweiten Hauptsatz der Wärmelehre zum Ausdruck kommt, Abb. 2 oben. Vielmehr muss dazu Arbeit geleistet werden, d.h., es muss

¹⁾ In Wärmekraftwerken, die fossile Brennstoffe verbrennen, versucht man, eine möglichst hohe Verbrennungstemperatur zu erreichen, um letztlich einen großen Wirkungsgrad zu erzielen. Dies gelingt beispielsweise besser mit Steinkohle als mit Braunkohle. Moderne Steinkohlekraftwerke erreichen $\eta \lesssim 0,5$. Koppelt man Gasturbinen mit einem Dampfprozess, der auch die Abwärme der Gasturbine nutzt (ein sog. Gas- und Dampfprozess, GuD-Kraftwerk), so erreicht man insgesamt einen Wirkungsgrad $\eta \approx 0,6$.

²⁾ Ist der Zweck der Anlage die weitere Erwärmung des wärmeren Reservoirs, wie etwa die Heizung eines Gebäudes, so spricht man von einer Wärmepumpe. Wird jedoch die weitere Kühlung des schon kalten Reservoirs angestrebt, wie z. B. das Innere eines Kühlschranks im Haushalt, so spricht man von einer Kältemaschine.

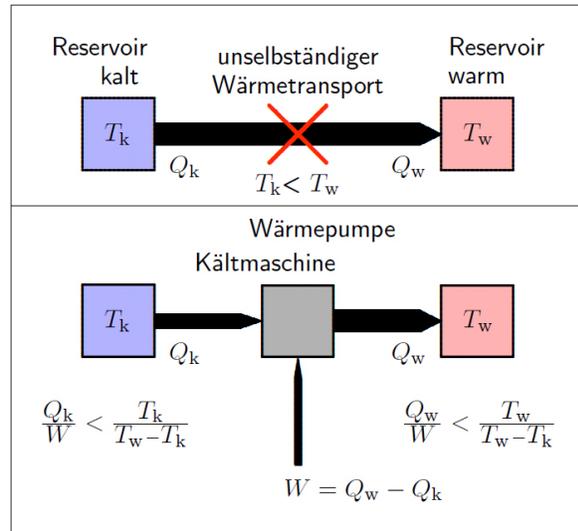


Abb. 2: Oben: Kein selbständiger Transport der Wärmemenge Q_k vom kälteren zum wärmeren Reservoir, bei den Temperaturen $T_w > T_k$. Unten: Durch die Aufwendung der Arbeit W (z. B. Elektroenergie) wird die Wärmemenge Q_k dem kälteren Reservoir entzogen und dem wärmeren Reservoir zugeführt. Oftmals gelangt (nahezu) die gesamte Arbeit auch in Form von Wärme in das wärmere Reservoir, $Q_w = W + Q_k$.

z. B. „hochwertige“ elektrische Energie W eingesetzt werden, die dabei schließlich auch in Wärme gewandelt wird, Abb. 2 unten. Im Idealfall kann man dies als inversen Carnotschen Kreisprozess auffassen. Dabei ändert sich die Entropie des kalten Reservoirs um den Wert $S_k = -Q_k/T_k$, und die des warmen um den Wert $S_w = +Q_w/T_w$. Die Änderung der Gesamtentropie kann wiederum nicht negativ sein, folglich gilt,

$$S_g = S_k + S_w = \frac{Q_w}{T_w} - \frac{Q_k}{T_k} \geq 0 ,$$

und somit,

$$Q_k \leq Q_w \cdot \frac{T_k}{T_w} . \quad (3)$$

Bei Wärmepumpen/Kältemaschinen verkehrt sich also die Relation (1) der Wärmekraftmaschinen.

Leistungszahl:

Bei Wärmepumpen verfolgt man das Ziel, dem warmen Reservoir mit möglichst wenig Arbeit W möglichst viel Wärme Q_w zuzuführen. Hier nennt man das Verhältnis

$$\epsilon_w = \frac{Q_w}{W} \quad (4)$$

Pumpfaktor oder auch *Leistungszahl*. Nimmt man an, dass die gesamte Energie W , gewandelt zu Wärme, auch dem wärmeren Reservoir zugeführt wird, also

Bestandteil von Q_w ist, so kann man in (4) $W = Q_w - Q_k$ setzen,

$$\epsilon_w = \frac{Q_w}{Q_w - Q_k} .$$

Unter Beachtung von (3) folgt daraus die Relation,

$$\epsilon_w \leq \frac{T_w}{T_w - T_k} \equiv \epsilon_w^* \quad (5)$$

Im Idealfall gilt, $\epsilon_w = \epsilon_w^* = \eta_c^{-1}$.

Verfolgt man jedoch andererseits das Ziel, dem kälteren Reservoir mit möglichst wenig Arbeit W möglichst viel Wärme Q_k zu entziehen (Kältemaschine), so führt man als Kennziffer den sogenannten *Kühlfaktor* (auch *Leistungszahl*) ein,

$$\epsilon_k = \frac{Q_k}{W} . \quad (6)$$

Setzt man wiederum $W = Q_w - Q_k$, so gilt

$$\epsilon_k = \frac{Q_k}{Q_w - Q_k} .$$

Aus (3) folgt,

$$Q_w \geq Q_k \cdot \frac{T_w}{T_k} ,$$

somit erfüllt der Kühlfaktor die Relation

$$\epsilon_k \leq \frac{T_k}{T_w - T_k} \equiv \epsilon_k^* \quad (7)$$

Beide Leistungszahlen (5) und (7) werden umso größer, je kleiner die Temperaturdifferenz $T_w - T_k$ ist.³⁾

³⁾ Praktisch bedeutet dies zum Beispiel, dass der „Verbrauch“ an Elektroenergie eines Kühlschranks im Haushalt geringer ausfällt, wenn er einen schon möglichst kühlen Standort hat und am Thermostat die Zieltemperatur T_k nicht unnötig niedrig eingestellt wird. Dass ein einmal heruntergekühlter Schrank überhaupt noch Elektroenergie zum Betrieb benötigt, liegt allein daran, dass das Innere nicht perfekt zur Umgebung kälteisoliert ist und bei normalem Gebrauch die Schranktür von Zeit zu Zeit zur Be- und Entladung geöffnet wird. Energetisch ungünstig und eigentlich überflüssig ist es, wenn etwa warme Speisen in den Schrank gestellt werden, die man besser zunächst außerhalb des Schrankes auf (nahezu) Zimmertemperatur abkühlen sollte.

Momentane Leistungszahl:

Ändern sich die Temperaturen T_w und T_k der Wärmereservoirs einer Wärmepumpe im Laufe der Zeit t , so ändern sich auch die momentanen Leistungszahlen. Seien $Q_w(t)$ und $W(t)$ die kumulativen Energien bis zum Zeitpunkt t , mit den Anfangswerten

$$Q_w(0) = W(0) = 0 . \quad (8)$$

Dann ist die dem warmen Reservoir im Zeitintervall $t \dots (t + \Delta t)$ zugeführte Wärmemenge sowie die dafür aufgewandte Arbeit gegeben durch,

$$\begin{aligned} \Delta Q_w(t) &\equiv Q_w(t + \Delta t) - Q_w(t) \\ \Delta W(t) &\equiv W(t + \Delta t) - W(t) . \end{aligned}$$

Man erhält dann zur Zeit t die Leistungszahl, $\epsilon_w(t) \approx \Delta Q_w(t) / \Delta W(t)$, was für $\Delta t \rightarrow 0$ in das Verhältnis von Differentialquotienten übergeht,

$$\epsilon_w(t) = \frac{dQ_w(t)/dt}{dW(t)/dt} . \quad (9)$$

Analog erhält man für eine Kältemaschine die momentane Leistungszahl,

$$\epsilon_k(t) = \frac{dQ_k(t)/dt}{dW(t)/dt} . \quad (10)$$

1.3 Kompressions-Wärmepumpe

Überblick:

Für die technische Realisierung einer Wärmepumpe gibt es verschiedene Möglichkeiten. Weit verbreitet in Gebäudeheizungen und Haushaltskühlschränken sind sogenannte *Kompressions-Wärmepumpen*. Sie nutzen zum Energietransport zwischen den Wärmereservoirs ein Arbeitsmittel, welches in einem stofflich geschlossenen Kreislauf zirkuliert und dabei von einem Kompressor angetrieben wird, Abb. 3. Die energetische Kopplung an die Wärmereservoirs erfolgt über Wärmeaustauscher. Der Wärmetransport wird dabei vor allem mittels latenter Wärmen bei der Umwandlung zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase eines Arbeitsmittels realisiert. Damit kann das Arbeitsmittel mit vergleichsweise großen Wärmemengen beladen werden, bei einem nur geringen Temperaturhub. In der hier verwendeten Anlage wird als Arbeitsmittel der Stoff *Tetrafluorethan* verwendet, mit der chemischen Formel $\text{CH}_2\text{F} - \text{CF}_3$. Seine Dampfdruckkurve zeigt Abb. 4.

Die Zustandsänderungen des Arbeitsmittels im Kreisprozess der Kompressionsmaschine von Abb. 3 kann

man übersichtlich in einem Zustandsraum darstellen, welcher durch die Enthalpie H (Einheit: $[H] = \text{J}$) und den (absoluten) Druck p aufgespannt wird, dem sogenannten *Mollier-Diagramm*, Abb. 5.⁴⁾

Im Folgenden werden die Komponenten der Wärmepumpe genauer beschrieben.⁵⁾

Verdampfer:

In den Verdampfer gelangt das Arbeitsmittel als ein Gemisch aus der flüssigen und gasförmigen Phase, beim Druck p_V . Der flüssige Anteil ist vergleichsweise hoch, weshalb man vom *Nassdampf* spricht. Im Diagramm wird davon ausgegangen, dass die Flüssigkeit vollständig verdampft und der Dampf sich darüber hinaus auf die Temperatur T_2 erwärmt, welche etwas über die beim Druck p_V gültige Siedetemperatur liegt. Dabei ändert sich die Enthalpie insgesamt um den Wert $H_2 - H_1$. Diese Änderung setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

- (i) die Umwandlungswärme (latente Wärme) von der flüssigen zur gasförmigen Phase,
- (ii) die Arbeit $p_V \cdot dV$ gegen den Druck p_V infolge der Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung, und schließlich
- (iii) die zugeführte Wärmemenge zur Temperatur-

⁴⁾ Jedes Zustandsdiagramm, welches auf einer Achse die Enthalpie darstellt, ist nach Richard Mollier (1863–1935) benannt. Zum Begriff der Enthalpie s. Anhang, S. 7.

⁵⁾ Noch detailliertere quantitative Erläuterungen zum Kreisprozess des Arbeitsmittels im Mollier-Diagramm werden in den Anhängen A.2 und A.3 auf S. 8 ff. gegeben.

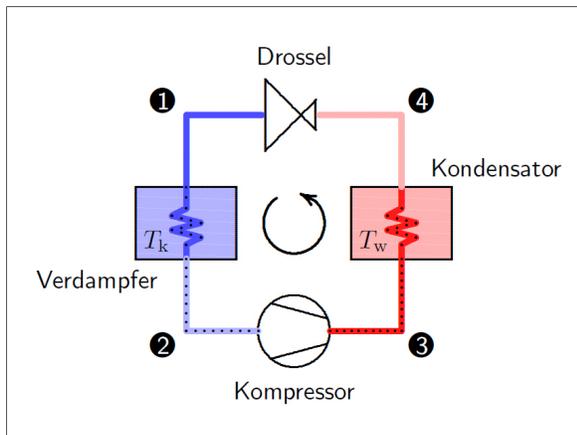


Abb. 3: Kreisprozess einer Kompressions-Wärmepumpe bzw. -kältemaschine (Umlauf entgegen dem Uhrzeigersinn).

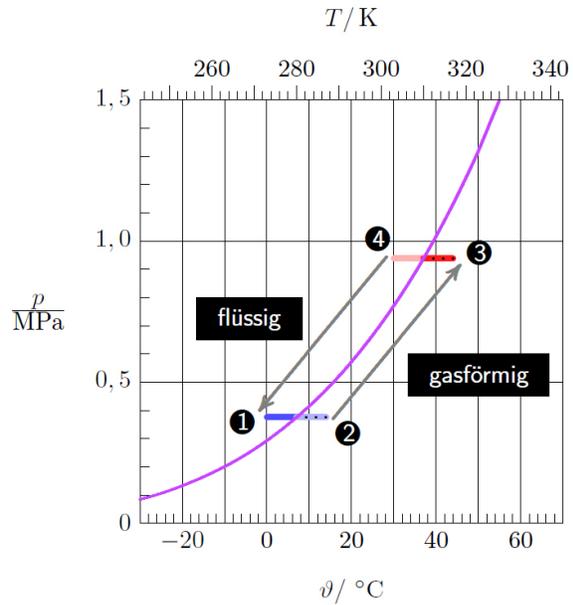


Abb. 4: Dampfdruckkurve (violett) des Arbeitsmittels Tetrafluorethan (Druck p , Temperatur T). Unterhalb der Kurve liegt das Arbeitsmittel in der gasförmigen Phase vor.

erhöhung des Trocken-Dampfes (nach vollständiger Verdampfung).

Die Energie für diese Enthalpieänderung wird dem Kältereservoir als Wärmemenge entzogen,

$$Q_k = H_2 - H_1 .$$

Die Zustandsänderung des Arbeitsmittels im Verdampfer erfolgt bei konstantem Druck (isobar), p_V . Voraussetzung für diesen Übergang ist es, dass die Durchflussrate im Verdampfer klein genug bzw. die Wärmeaustauschfläche mit dem Kältereservoir groß genug ist, damit die nötige Energie innerhalb der Verweilzeit des Arbeitsmittels übertragen werden kann. Bei ungünstiger Auslegung der Maschine würde keine vollständige Verdampfung der Arbeitsmittels erfolgen.

Kompressor:

Durch den Kompressor wird das Arbeitsmittel entlang einer Linie konstanter Entropie (*Isentrope*) auf einen höheren Druck $p_K > p_V$ gebracht, wobei es sich auf die Temperatur T_3 erwärmt. Dabei erhöht sich die Enthalpie um den Wert

$$H_3 - H_2 \lesssim W .$$

Dies ist ein wesentlicher Teil der „hochwertigen“ Elektroenergie W , die für den Betrieb der Wärmepumpe

eingesetzt werden muss. In der Praxis ist jedoch die pro Zeiteinheit umgesetzte Elektroenergie des Kompressors etwas größer als $H_3 - H_2$, weil über das Kompressorgehäuse und die Zuleitungen ein gewisser Anteil Wärme an die Umgebung verloren geht.

Kondensator:

Im Kondensator kühlt sich das Arbeitsmittel (Dampf) zunächst etwas ab, um nach Querung der Taulinie (100%–Isovapore vom Trockendampf) die durch Kondensation frei werdende latente Wärme an das wärmere Reservoir abzugeben. Nach vollständiger Kondensation jenseits der Siedelinie (0%–Isovapore vom Nassdampf) kann sich die Flüssigkeit noch etwas unter die beim Druck p_K gültige Siedetemperatur abkühlen. Dieser Übergang im Kondensator erfolgt wiederum isobar, beim Druck $p_K > p_V$. Alle drei Energieanteile werden dem wärmeren Reservoir über den entsprechenden Wärmeaustauscher zugeführt, sofern für seine Temperatur T_w die Relation $T_w < T_3$ gilt, worin T_3 die Ausgangstemperatur des Kompressor bezeichnet. Damit wird dem wärmeren Reservoir die Wärme

$$Q_w = H_3 - H_1 \approx Q_k + W$$

zugeführt. Ist jedoch der Wärmeaustauscher zu klein ausgelegt, so wird nicht die gesamte latente Wärme in das warme Reservoir eingetragen.

Drossel:

In der Drossel erfolgt eine Entspannung des Arbeitsmittels auf den niedrigeren Druck p_V , so dass die

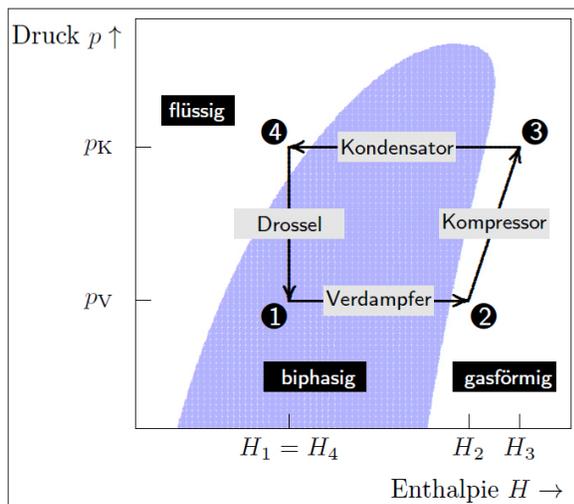


Abb. 5: Mollier-Diagramm des Arbeitsmittels einer Kompressions-Wärmepumpe (schematisch).

Ausgangstemperatur der Drossel T_1 unter der Siedetemperatur des Arbeitsmittels bei p_V liegt und somit ein gewisser Anteil des Arbeitsmittels wieder verdampft. Für die Volumenzunahme bei Verdampfung muss Arbeit geleistet werden, was die Wärmeenergie (Teil der inneren Energie) des Arbeitsmittels verringert und zur Abkühlung führt. Es entsteht somit kalter Nassdampf, womit sich der Kreislauf schließt.

2 Versuchsapparatur

In Abb. 6 ist die Versuchsapparatur dargestellt. Die Kälte- und Wärmereservoirs ① bzw. ② sind gefüllt

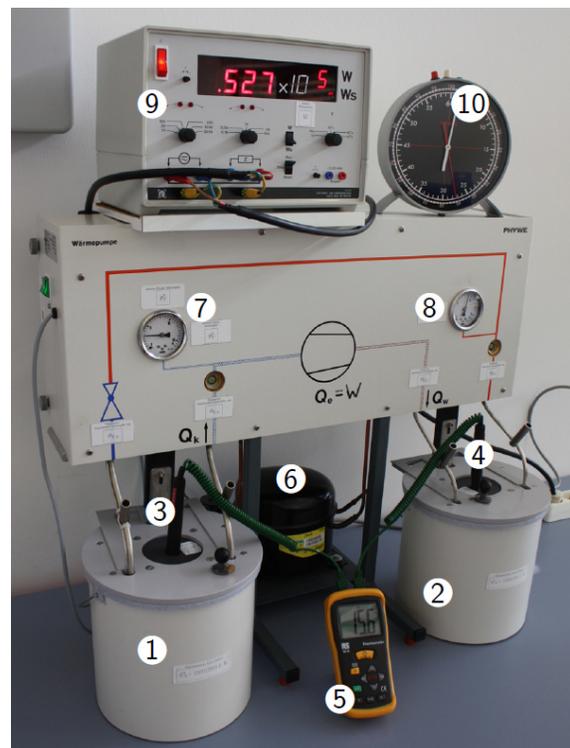


Abb. 6: Versuchsapparatur:

- ①, ② Kälte- bzw. Wärmereservoir (isoliert)
- ③, ④ Thermoelemente
- ⑤ 2-Kanal-Digitalthermometer
- ⑥ Kompressor
- ⑦, ⑧ Manometer für Arbeitsmittel
im Verdampfer bzw. Kondensator
- ⑨ kumulativer Energiemesser für W
- ⑩ Stoppuhr

Verdampfer und Kondensator sind verdeckt in den Behältern ① bzw. ②.

mit destilliertem Wasser der Massen

$$m_k = 3700(50)\text{g} , \quad m_w = 4000(50)\text{g} . \quad (11)$$

Diese Massen sind nicht gleich groß, weil die Wärmeaustauscher (Verdampfer bzw. Kondensator) innerhalb der (gleich großen) Behälter unterschiedliche Volumina haben. Mit den angeführten Wassermengen werden die Wärmeaustauscher gut bedeckt. Die Wärmekapazitäten der Behälter einschließlich der Wärmeaustauscher betragen

$$C_k = 2,10(20) \frac{\text{kJ}}{\text{K}} , \quad C_w = 1,20(15) \frac{\text{kJ}}{\text{K}} . \quad (12)$$

Zur Beschleunigung des Wärmeaustausches und zur Homogenisierung der Temperaturverteilung sind in die Deckel der Behälter Rührstäbe eingesetzt. Die Messung der Wassertemperaturen ϑ_k und ϑ_w in den beiden Reservoirs erfolgt mit Thermoelementen ③ und ④, welche an ein 2-Kanal-Digitalthermometer ⑤ angeschlossen sind (Anzeige 1/10 Grad wählen). Im Chassis sind die Manometer ⑦ und ⑧ für die relativen Drücke p_V^* und p_K^* des Arbeitsmittels im Verdampfer bzw. Kondensator. Sie zeigen den Druckunterschied zum Luftdruck p_L an. Die absoluten Drücke des Arbeitsmittels erhält man folglich aus,

$$p_V = p_V^* + p_L \quad \text{bzw.} \quad p_K = p_K^* + p_L .$$

Im Rahmen der erzielbaren Messgenauigkeit langt es, $p_L = 1\text{bar}$ zu setzen, unabhängig vom tatsächlich während des Experimentes herrschenden Luftdruck. Die umgesetzte Elektroenergie W des Kompressors ⑨ wird vom Energiemesser ⑩ angezeigt. Die Zeitpunkte der Messungen können an der Stoppuhr ⑪ abgelesen werden.

3 Hinweise

3.1 Kalorimetrie

Die von der Anfangszeit 0 bis zum Zeitpunkt $t > 0$ transportierten Wärmemengen erhält man wie folgt aus den gemessenen Temperaturen,

$$Q_k(t) = (C_k + m_k c_w) \cdot \Delta T_k(t) \quad (13)$$

$$Q_w(t) = (C_w + m_w c_w) \cdot \Delta T_w(t) , \quad (14)$$

mit den Temperaturänderungen

$$\Delta T_k(t) \equiv T_k(0) - T_k(t)$$

$$\Delta T_w(t) \equiv T_w(t) - T_w(0) .$$

Für die Wärmekapazitäten der Kalorimeter (Reservoirbehälter mit Wärmetauscher) sind die Werte aus (12) zu verwenden, und die Wassermassen nach (11). Die spezifische Wärme c_w vom Wasser ist temperaturabhängig. Für die hier erzielten Messgenauigkeiten langt es jedoch, einheitlich den Wert

$$c_w = 4,19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

zu verwenden.

3.2 Regression zweiter Ordnung

Ansatz: Die Zeitabhängigkeiten $Q_w(t)$ und $W(t)$ werden im Rahmen des Experimentes hinreichend genau durch Polynome 2. Ordnung approximiert,

$$Q_w(t) \approx c_{Qw} + a_{Qw} t + b_{Qw} t^2 \quad (15)$$

$$W(t) \approx c_w + a_w t + b_w t^2 , \quad (16)$$

wobei wegen (8) die absoluten Glieder verschwinden, $c_{Qw} = c_w = 0$. Damit lässt sich die momentane Leistungszahl (9) wie folgt schreiben,

$$\epsilon_w(t) \approx \frac{a_{Qw} + 2 b_{Qw} t}{a_w + 2 b_w t} . \quad (17)$$

Analog erhält man die momentane Leistungszahl (10) einer Kühlmaschine,

$$\epsilon_k(t) \approx \frac{a_{Qk} + 2 b_{Qk} t}{a_w + 2 b_w t} , \quad (18)$$

mit den Regressionsparametern a_{Qk} und b_{Qk} aus dem Ansatz,

$$Q_k(t) \approx c_{Qk} + a_{Qk} t + b_{Qk} t^2 . \quad (19)$$

Regressionsparameter aus diskreten Messwertepaaren: Aus dem Experiment erhält man Wertepaare

$$(t_k, z_k) ,$$

mit den geordneten Messzeitpunkten $t_k < t_{k+1}$, $k = 1, 2, \dots, K$, wobei $K > 2$. Die zugehörigen Messwerte werden nun mit z_k bezeichnet, was für die Werte $Q_w(t_k)$, $Q_k(t_k)$ oder $W(t_k)$ stehe. Gesucht ist nun

ein Polynom 2. Ordnung, welches den Zusammenhang $z(t)$ möglichst gut approximiert, das sogenannte *Regressionspolynom 2. Ordnung*. Man macht dazu den parametrischen Ansatz

$$z = c + a \cdot t + b \cdot t^2 ,$$

mit den zunächst unbekanntenen Parametern a , b und c . Wegen (8) kann $c = 0$ gesetzt werden. Somit brauchen nur noch a und b bestimmt werden, was auf eine lineare Regression zurückgeführt werden kann. Dazu betrachtet man die Ableitung des Regressionspolynoms,

$$z'(t) \equiv \frac{dz}{dt} = a + 2b \cdot t .$$

Hierin kann der Differentialquotient für alle

$$k = 1, 2, \dots, K - 1$$

approximiert werden durch

$$\frac{z_{k+1} - z_k}{t_{k+1} - t_k} \approx z' \left(\frac{t_k + t_{k+1}}{2} \right) = a + b \cdot (t_k + t_{k+1}) .$$

Zwischen den Werten

$$y_k \equiv \frac{z_{k+1} - z_k}{t_{k+1} - t_k}$$

und

$$x_k \equiv t_k + t_{k+1}$$

erwartet man also einen näherungsweise linearen Zusammenhang. Die lineare Regression für die Wertepaare (x_k, y_k) liefert folglich das absolute Glied a und den Anstieg b .

A Zusätze

A.1 Enthalpie

Die *Enthalpie* (auch *Wärmepotential*) H eines thermodynamischen Systems, welches aus nur einem chemischen Stoff besteht, ist definiert als die Summe aus innerer Energie U und dem Produkt aus Druck p und Volumen V ,

$$H = U + pV .$$

Sie ist eine Zustandsgröße des Systems und wird zweckmäßigerweise bei isobaren Prozessen (p konstant) betrachtet, wie es hier bei der Verdampfung und der Kondensation der Fall ist.

Die innere Energie U fasst alle Energieformen eines Vielteilchensystems zusammen, das sind unter anderen:

- thermische Energie (Bewegungs-, Rotations- und Schwingungsenergie der erratischen Teilchenbewegungen)
- chemische Bindungsenergie
- intermolekulare Bindungsenergie (u.a. Wechselwirkungsenergie von elektrischen und magnetischen Dipolen)
- Bindungsenergie innerhalb von Atomkernen

Zur inneren Energie zählen jedoch nicht jene Energien, welche das System als Ganzes (alle Teilchen gleichermaßen) betreffen, wie etwa die potentielle Energie im Gravitationsfeld der Erde. Praktisch lässt sich die innere Energie nur in Teilen genauer beschreiben. Deshalb werden in einem bestimmten Kontext in der Regel nur Änderungen ΔU von U betrachtet, insbesondere infinitesimale Änderungen dU . Die (absolute) Temperatur T ist proportional allein zur thermischen Energie.

Der Term pV wird *Verschiebearbeit* genannt, $[pV] = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{Ws} = \text{J}$. Sie beschreibt die Energie (Arbeit), die erforderlich ist, um dem System in seiner Umgebung beim Umgebungsdruck p den Raum V zu verschaffen. Denkt man sich beispielsweise einen Zylinderkolben mit der Querschnittsfläche A , so wirkt auf diese Fläche beim Außendruck p die Kraft $F = pA$. Eine Verschiebung des Kolbens gegen diese Kraft um den Weg dl schafft das Volumen $dV = A \cdot dl$, wozu die Arbeit $F \cdot dl = pA \cdot dl = p \cdot dV$ zu leisten ist.

Beschreibt man eine kleine (infinitesimale) Änderung der Enthalpie durch ihr totales Differential dH , so erhält man,

$$dH = dU + p dV + V dp . \quad (20)$$

Unter Beachtung der Gibbschen Fundamentalgleichung für das Differential der Entropie S ,

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV ,$$

folgt aus (20),

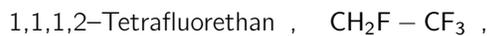
$$dH = T dS + V dp .$$

Daran sieht man, dass S und p die natürlichen Variablen der Enthalpie sind, $H = H(S, p)$. In dieser funktionalen Abhängigkeit enthält H die gesamte ther-

modynamische Information eines Einstoffsystems.⁶⁾ Wird das System von einem beliebigen Anfangszustand (S_1, p_1) in einen Zustand (S_2, p_2) überführt, so kann dies auf verschiedenen Wegen erfolgen, jedoch sind die entsprechenden Enthalpien $H_1 = H(S_1, p_1)$ bzw. $H_2 = H(S_2, p_2)$ vom Weg unabhängig. Deshalb nennt man H auch *thermodynamisches Potential*. Daraus folgt insbesondere, dass die Änderung der Enthalpie beim Umlauf in einem Kreisprozess, für den $(S_1, p_1) = (S_2, p_2)$ gilt, verschwindet, $\oint dH = 0$.

A.2 Mollier–Diagramm des Arbeitsmittels

Das hier verwendete Arbeitsmittel



zählt zu den *Fluor–Kohlenwasserstoffen*. Es wird unter dem Handelsnamen *R–134a* in verschiedensten Anlagen weltweit verwendet, insbesondere auch in Klimaanlageanlagen von Fahrzeugen und Kühlschränken. Im Unterschied zu den früher verbreiteten Fluor–Chlor–Kohlenwasserstoffen (FCKW) würde die Freisetzung von Tetrafluorethan nicht zum Abbau der atmosphärischen Ozonschicht beitragen, welche uns vor ultravioletter Strahlung schützt. Tetrafluorethan ist jedoch ein starkes Treibhausgas, mit einer etwa 1430-fachen Wirkung wie die gleiche Masse des Treibhausgases Kohlendioxid (CO_2). Deshalb gibt es insbesondere in der Europäischen Union Bestrebungen, zukünftig auch Tetrafluorethan durch ein diesbezüglich weniger wirksames Arbeitsmittel zu ersetzen. Einige wichtige thermodynamische Parameter von Tetrafluorethan finden sich in Tab. 1.

Das Mollierdiagramm von Tetrafluorethan zeigt Abb. 7. Die Zahlenwerte für die Enthalpie und die Entropie haben keine absolute Bedeutung, nur Differenzen auf den jeweiligen Skalen sind bedeutungsvoll. Deshalb kann für eine jede Skale ein Bezugspunkt beliebig festgelegt werden. Hier ist der Wert der spezifischen Enthalpie bei der Temperatur von 0°C auf der Siedelinie zu $h = 200\text{ kJ/kg}$ festgelegt, mit der spezifischen Entropie $s = 1\text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ (sog. IIR–Skalierung). In der Literatur findet man auch andere Festlegungen zum Bezugspunkt.

⁶⁾ In Mehrstoffsystemen muss H auch in Abhängigkeit von den Molzahlen der beteiligten Stoffe betrachtet werden. Dazu bezieht man die chemischen Potentiale der Stoffkomponenten mit ein.

Tab. 1: Thermodynamische Parameter von 1,1,1,2–Tetrafluorethan: Temperatur ϑ , Druck p , spezifisches Volumen v_D des Dampfes am Taupunkt, spezifische Enthalpie h_F und h_D der Flüssigkeit am Siedepunkt bzw. des Dampfes am Taupunkt.

ϑ $^\circ\text{C}$	p MPa	v_D l/kg	h_F kJ/kg	h_D kJ/kg
-50	0,02990	596,88	137,72	366,32
-45	0,03960	459,14	143,48	369,55
-40	0,05160	357,66	149,34	372,78
-35	0,06660	281,87	155,32	375,99
-30	0,08480	224,55	161,40	379,18
-25	0,10670	180,67	167,59	382,34
-20	0,13300	146,71	173,88	385,48
-15	0,16420	120,15	180,28	388,57
-10	0,20080	99,17	186,76	391,62
-5	0,24350	82,45	193,34	394,62
0	0,29290	69,01	200,00	397,56
5	0,34970	58,11	206,74	400,44
10	0,41460	49,22	213,57	403,26
15	0,48830	41,89	220,46	406,00
20	0,57160	35,83	227,44	408,66
25	0,66510	30,77	234,48	411,24
30	0,76980	26,52	241,61	413,71
35	0,88650	22,94	248,81	416,08
40	1,01600	19,89	256,11	418,33
45	1,15920	17,29	263,50	420,45
50	1,31710	15,05	271,02	422,41
55	1,49070	13,12	278,69	424,19
60	1,68110	11,44	286,53	425,76
65	1,88940	9,97	294,59	427,09
70	2,11700	8,68	302,95	428,10
75	2,36510	7,53	311,68	428,71
80	2,63530	6,50	320,93	428,81
85	2,92920	5,56	330,91	428,17
90	3,24870	4,68	342,02	426,40
95	3,59580	3,83	355,20	422,55
100	3,97280	2,80	374,97	411,79
kritischer Punkt				
101,15	4,10000	—	386,00	386,00

Im hellblauen Bereich liegt das Arbeitsmittel in beiden Phasen (flüssig und gasförmig) vor. Dieser Biphasenbereich wird links begrenzt durch die Siedelinie und rechts durch die Taulinie. Links der Siedelinie ist das Mittel flüssig und rechts der Taulinie gasförmig. Im Biphasenbereich sind Isovaporen eingezeichnet (hellblau), für die relativen Dampfgehalte von 0 (Siedelinie); 0,25; 0,50; 0,75 und 1 (Taulinie). Der Dampf- und Flüssigbereich wird darüber hinaus durch die kritische Isotherme bei der Temperatur $\vartheta_K \approx 100,95^\circ\text{C}$ begrenzt (rot). Auf dieser liegt der kritische Punkt K beim kritischen Druck $p_K = 4,06\text{MPa}$ ($\log_{10} p/\text{MPa} \approx 0,609$) und der kri-

tischen spezifischen Enthalpie $h_K \approx 390 \text{ kJ/kg}$. Für Temperaturen unter ϑ_K sind Isothermen im Bereich $(-40 \dots +90)^\circ\text{C}$ eingezeichnet (violett). Sie verlaufen im Flüssigbereich sehr steil (h nahezu konstant), im Biphasegebiet horizontal (p konstant) und in der Dampfphase etwas flacher als im Flüssigbereich. Einige *Isentropen* (Linien konstanter Entropie) sind grün gezeichnet. Die Zahlenangaben 1,6; 1,7 ... 2,0 beziehen sich auf die massespezifische Entropie s in Einheiten von $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

A.3 Arbeitszyklus

Das in Abb. 7, S. 11, schwarz ausgezeichnete Viereck gibt den Zustandsweg eines Arbeitszyklus der im Experiment verwendeten Wärmepumpe nach etwa 20 Minuten Betriebszeit wieder. Er wird entgegen dem Uhrzeigersinn durchlaufen. Dabei stellen sich die in Tab. 2. angegebenen Werte ein.

Die Temperaturen des Arbeitsmittels am Ein- und Ausgang des Verdampfers betragen $\vartheta_{V,e} \approx -1^\circ\text{C}$ bzw. $\vartheta_{V,a} \approx 4^\circ\text{C}$. Die Temperaturen $\vartheta_K \approx 6^\circ\text{C}$ vom kalten Reservoir liegt etwas über $\vartheta_{V,a}$, weil in der endlichen Durchlaufzeit des Arbeitsmittels durch den Wärmeaustauscher der Verdampfers kein vollständiges thermisches Gleichgewicht zwischen dem Kältereservoir und dem Arbeitsmittel erzielbar ist.

Die Temperaturen des Arbeitsmittels am Ein- und Ausgang des Kondensators betragen $\vartheta_{K,e} \approx 60^\circ\text{C}$ bzw. $\vartheta_{K,a} \approx 46^\circ\text{C}$. Die Temperaturen $\vartheta_W \approx 44^\circ\text{C}$ vom warmen Reservoir liegt etwas unter $\vartheta_{K,a}$, weil wiederum in der endlichen Durchlaufzeit des Arbeitsmittels durch den Wärmeaustauscher der Kondensators kein vollständiges thermisches Gleichgewicht zwischen dem Wärmereservoir und dem Arbeitsmittel erzielbar ist.

Beim Verdampfen erhöht sich die spez. Enthalpie des Arbeitsmittels um den Wert

$$\Delta h_V \equiv h_{V,a} - h_{V,e} \approx 136 \text{ kJ/kg} .$$

Die entsprechende Energie wird dem Kältereservoir entzogen. Durch die Kompression erfolgt eine Temperaturerhöhung auf den Wert $\vartheta_{K,e} \approx 60^\circ\text{C}$, wobei sich die Enthalpie des Arbeitsmittels weiter erhöht, um den Wert

$$\Delta h_K \equiv h_{K,e} - h_{V,a} \approx 33 \text{ kJ/kg} ,$$

worin $h_{K,e}$ die spez. Enthalpie am Ausgang des Kompressors bzw. Eingang des Kondensators ist. Die entsprechende Energie entstammt der Elektroenergie, welche zum Betrieb des Kompressors nötig ist. Die tatsächlich aufzuwendende Elektroenergie W ist jedoch größer als Δh_K , die Differenz $W - \Delta h_K$ geht an die Umwelt „verloren“, u.a. über die Verbindungsleitungen der Systemkomponenten. Die gesamte Erhöhung der Enthalpie vom Eingang des Verdampfers bis zum Ausgang des Kompressors ist somit

$$\Delta h = \Delta h_V + \Delta h_K = h_{K,e} - h_{V,e} \approx 169 \text{ kJ/kg} .$$

Bei der Kondensation wird diese Enthalpie dem Wärmereservoir zugeführt. Das Verhältnis

$$\left. \frac{\Delta h}{\Delta h_K} \right|_{20 \text{ min}} \approx 5,1 \quad (21)$$

besagt, dass auf diese Weise innerhalb einer bestimmten Zeitspanne etwa 5-mal soviel Energie dem Wärmereservoir zugeführt wird, wie an Kompressionsarbeit dem Arbeitsmittel zugeführt wird. Wegen der erwähnten Wärmeverluste und anderer Einflüsse ist jedoch die Leistungszahl der Wärmepumpe kleiner als der obige Quotient,

$$\epsilon_w < \frac{\Delta h}{\Delta h_K} .$$

Nach Gl. 5 erhält man für die beiden Reservoir-Temperaturen $T_k = (6 + 273) \text{ K}$ und $T_w = (44 + 273) \text{ K}$ die ideale Leistungszahl

$$\epsilon_w^* = 317/38 \approx 8,3 .$$

Sie liegt damit weit über dem real erreichbaren Wert $\epsilon_w \approx 2$. Ein weiterer Grund für die große Abweichung von Ideal- und Realwert der Leistungszahlen liegt darin, dass das Arbeitsmittel nicht lange genug im Kondensator bzw. Verdampfer verharret, um sich der Temperatur des Wärme- bzw. Kältereservoirs möglichst gut anzupassen. Darüber hinaus gelingt es in der Praxis nicht, dass die Zustandsänderung im Kompressor exakt entlang einer Isentrope erfolgt. Vielmehr wird hier praktisch immer auch eine gewisse Wärmemenge zugeführt, etwa durch dissipierende makroskopische Strömungsenergie in Folge des Stofftransportes, so dass die Temperaturerhöhung nicht allein auf der Kompression beruht. Folglich verläuft die Zustandsänderung im Kompressor tatsächlich etwas flacher, als im Mollier-Diagramm von Abb. 7 gezeichnet. Das bedeutet, dass der Wert $h_{K,e}$ etwas größer ausfällt, um den gleichen Temperaturhub zu

erhalten. Letztlich führt dies zu einer Verringerung der Leistungszahl.

Das schwarz gepunktete Viereck in Abb. 7 gibt den Zustandsweg eines Arbeitszyklus nach etwa 10 Minuten Betriebszeit wieder. Eine analoge quantitative Betrachtung liefert hier

$$\left. \frac{\Delta h}{\Delta h_K} \right|_{10 \text{ min}} \approx 6,9 .$$

Der Vergleich mit dem Wert in (21) macht deutlich, dass die erreichbaren Werte der Leistungszahl umso höher sind, je geringer die Temperaturdifferenz zwischen dem Wärme- und dem Kältereservoir ist. Im Versuch wird also das „Wärmepumpen“ mit zunehmender Zeit immer weniger effektiv.⁷⁾

⁷⁾ Praktisch bedeutet dies zum Beispiel, dass man bei einer Wärmepumpe zur Gebäudeheizung mit möglichst geringen Temperaturen im Heizkreislauf des Hauses arbeiten sollte, welcher in der Regel im Fußboden verlegt ist. Diese Temperaturen liegen deshalb oftmals bei nur etwas über 30 °C. Erzeugt die Wärmepumpe aber auch warmes Brauchwasser, so muss auf Temperaturen von über 50 °C geheizt werden. Dabei ist die Leistungszahl jedoch deutlich kleiner weil ein größerer Temperaturunterschied zum Kältereservoir besteht, dessen Temperatur bei einer Erdwärmepumpe im Bereich 0. 10 °C liegt.

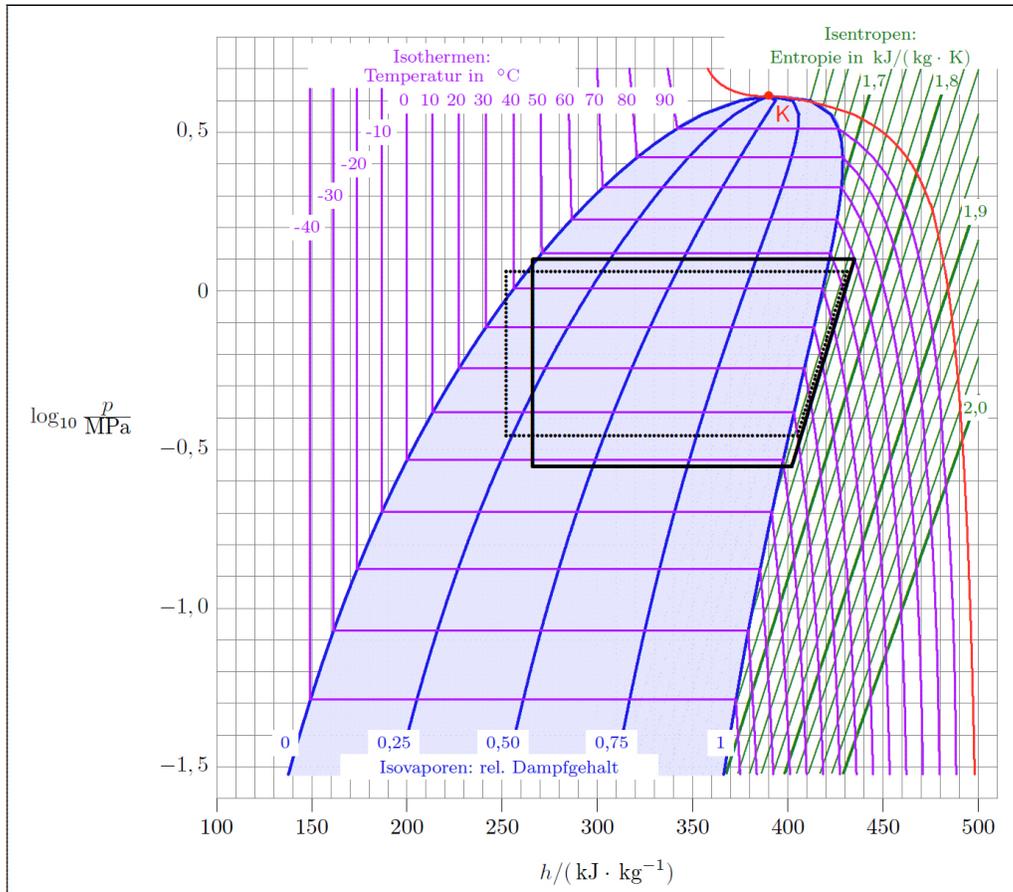


Abb. 7: Mollier-Diagramm des Arbeitsmittels 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($\text{CH}_2\text{F} - \text{CF}_3$). Hierbei ist der absolute Druck p dekadisch logarithmisch über der massspezifischen Enthalpie h dargestellt.

Der schwarz gezeichnete geschlossene Zustandspfad entspricht einem Arbeitszyklus der im Versuch verwendeten Wärmepumpe nach 10 min (gepunktet) bzw. 20 min (ausgezogen) Betriebszeit, wenn zu Beginn die gesamte Anlage die Zimmertemperatur von ca. 20 °C hat (weitere Erläuterungen im Text).

Tab. 2: Parameter der Arbeitszyklen im Mollier-Diagramm von Abb. 7.

Parameter Arbeitszyklus nach Betriebszeit	10 min	20 min
Temperatur am Eingang des Verdampfers $\vartheta_{V,e} / ^\circ\text{C}$	5	-1
Temperatur am Ausgang des Verdampfers $\vartheta_{V,a} / ^\circ\text{C}$	10	4
Temperaturen vom kalten Reservoir $\vartheta_K / ^\circ\text{C}$	12	6
Temperatur am Eingang des Kondensators $\vartheta_{K,e} / ^\circ\text{C}$	51	60
Temperatur am Ausgang des Kondensators $\vartheta_{K,a} / ^\circ\text{C}$	37	46
Temperaturen vom warmen Reservoir $\vartheta_w / ^\circ\text{C}$	35	44
absoluter Druck im Verdampfer p_V / MPa	0,35	0,28
absoluter Druck im Kondensator p_K / MPa	1,15	1,26
spez. Enthalpie am Eingang des Verdampfers $h_{V,e} / (\text{kJ} / \text{kg})$	252	266
spez. Enthalpie am Ausgang des Verdampfers $h_{V,a} / (\text{kJ} / \text{kg})$	405	402
spez. Enthalpie am Eingang des Kondensators $h_{K,e} / (\text{kJ} / \text{kg})$	431	435
spez. Enthalpie am Ausgang des Kondensators $h_{K,a} = h_{V,e}$		

Tab. 3: Messwerte bei halbstündigem Betrieb der Wärmepumpe, Start aus gleichtemperierter Anlage

$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{W}{10^5 \text{Ws}}$	$\frac{\vartheta_k}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\vartheta_w}{^\circ\text{C}}$	$\frac{p_V^*}{\text{bar}}$	$\frac{p_K^*}{\text{bar}}$
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					