

Ingo Müller

# Grundzüge der Thermodynamik

mit historischen Anmerkungen

Mit 164 Abbildungen

Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York

London Paris Tokyo

Hong Kong Barcelona Budapest

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabe der Thermodynamik und ihre Bilanzgleichungen . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Die Felder der Mechanik und Thermodynamik . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1.1	Massendichte, Geschwindigkeit und Temperatur . . . . .	1
1.1.2	Historisches zur Temperatur . . . . .	2
<b>1.2</b>	<b>Bilanzgleichungen . . . . .</b>	<b>5</b>
1.2.1	Die Erhaltungssätze der Thermodynamik . . . . .	5
1.2.2	Bilanzen für abgeschlossene und offene Systeme . . . . .	5
1.2.3	Lokale Bilanzen in regulären Punkten und auf singulären Flächen . . . . .	7
<b>1.3</b>	<b>Massenbilanz . . . . .</b>	<b>9</b>
1.3.1	Integrale und lokale Massenbilanzen . . . . .	9
1.3.2	Beispiel zur Massenbilanz: Düsenströmung . . . . .	9
<b>1.4</b>	<b>Impulsbilanz . . . . .</b>	<b>11</b>
1.4.1	Integrale und lokale Impulsbilanzen . . . . .	11
1.4.2	Druck . . . . .	13
1.4.3	Beispiel I zur Impulsbilanz: Druckverlauf in ruhender inkompressibler Flüssigkeit . . . . .	13
1.4.4	Historisches zu Druck und Luftdruck. Druckeinheiten . . . . .	14
1.4.5	Beispiel zum Druck: Auftriebsgesetz von Archimedes . . . . .	15
1.4.6	Beispiel II zur Impulsbilanz: Raketengrundgleichung . . . . .	16
1.4.7	Beispiel III zur Impulsbilanz: Konvektiver Impulsfluß . . . . .	17
1.4.8	Beispiel IV zur Impulsbilanz: Düsenströmung . . . . .	19
1.4.9	Beispiel V zur Impulsbilanz: Bernoulli-Gleichung . . . . .	20
<b>1.5</b>	<b>Energiebilanz . . . . .</b>	<b>22</b>
1.5.1	Kinetische Energie und innere Energie . . . . .	22
1.5.2	Integrale und lokale Energiebilanzen . . . . .	24
1.5.3	Beispiel I zum Energiesatz: Düsenströmung . . . . .	26
1.5.4	Beispiel II zum Energiesatz: Adiabate Drosselung . . . . .	27
1.5.5	Beispiel III zum Energiesatz: Verdampfung . . . . .	27

1.5.6	Beispiel IV zum Energiesatz: Fön . . . . .	29
1.5.7	Beispiel V zum Energiesatz: Turbine . . . . .	30
<b>1.6</b>	<b>Bilanz der inneren Energie . . . . .</b>	<b>31</b>
1.6.1	Ableitung aus Energie-, Impuls- und Massenbilanz . . . . .	31
1.6.2	Kurzform der Energiebilanzen für abgeschlossene Systeme . . . . .	33
<b>1.7</b>	<b>Erster Hauptsatz für reversible Prozesse. Grundlage der „pdV-Thermodynamik“ . . . . .</b>	<b>33</b>
1.7.1	Arbeitsleistung und innere Arbeitsleistung im reversiblen Prozeß . . . . .	33
1.7.2	Reversible Prozesse . . . . .	34
<b>1.8</b>	<b>Historisches zum ersten Hauptsatz . . . . .</b>	<b>35</b>
<b>1.9</b>	<b>Zusammenfassung der Bilanzgleichungen . . . . .</b>	<b>43</b>
<b>2</b>	<b>Materialgleichungen . . . . .</b>	<b>44</b>
<b>2.1</b>	<b>Allgemeine Form der Materialgleichungen in Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen . . . . .</b>	<b>44</b>
2.1.1	Notwendigkeit von Materialgleichungen . . . . .	44
2.1.2	Materialgleichungen für wärmeleitende Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase mit innerer Reibung . . . . .	45
<b>2.2</b>	<b>Bestimmung von Viskosität und Wärmeleitfähigkeit . . . . .</b>	<b>46</b>
2.2.1	Scherströmung zwischen zwei Platten. Newton'sches Reibungsgesetz . . . . .	46
2.2.2	Wärmeleitung an Fensterscheibe . . . . .	48
<b>2.3</b>	<b>Zustandsgleichungen idealer Gase . . . . .</b>	<b>51</b>
2.3.1	Thermische Zustandsgleichung idealer Gase . . . . .	51
2.3.2	Historisches zur thermischen Zustandsgleichung idealer Gase . . . . .	53
2.3.3	Kalorische Zustandsgleichung idealer Gase . . . . .	55
2.3.4	Historisches zur kalorischen Zustandsgleichung idealer Gase. Der Versuch von Gay-Lussac . . . . .	56
2.3.5	Eine instruktive Trivialform der kinetischen Gastheorie. Molekulare Deutung von Druck und Temperatur . . . . .	58
2.3.6	Beispiel I zum idealen Gas: Kolben fällt in Zylinder . . . . .	59
2.3.7	Beispiel II zum idealen Gas: Heizung eines Zimmers . . . . .	61
2.3.8	Beispiel III zum idealen Gas: Geschwindigkeit und Temperatur am Austritt eines Föns . . . . .	63

2.3.9	Beispiel IV zum idealen Gas: Düsenströmung . . . . .	64
2.3.10	Beispiel V zum idealen Gas: Barometrische Höhenstufe . . . . .	69
2.3.11	Beispiel VI zum idealen Gas: „Adiabatische Zustandsgleichung“ . . . . .	70
<b>2.4</b>	<b>Zustandsgleichungen von Flüssigkeiten und Dämpfen (ohne Phasenübergang) . . . . .</b>	<b>71</b>
2.4.1	Die Notwendigkeit von Messungen . . . . .	71
2.4.2	Thermische Zustandsgleichung . . . . .	72
2.4.3	Kalorische Zustandsgleichung . . . . .	73
2.4.4	Zustandsgleichungen von flüssigem Wasser . . . . .	76
<b>2.5</b>	<b>Zustandsdiagramme für Flüssigkeiten und Dämpfe (mit Phasenübergang) . . . . .</b>	<b>77</b>
2.5.1	Das Phänomen des Phasenübergangs „flüssig – dampfförmig“ . . . . .	77
2.5.2	Schmelzen und Sublimieren . . . . .	80
2.5.3	Dampfdruckkurve und (p, T)-Diagramm von Wasser . . . . .	80
2.5.4	Naßdampfgebiet und (p, v)-Diagramm von Wasser . . . . .	83
2.5.5	Verdampfungswärme und (h, T)-Diagramm von Wasser . . . . .	84
2.5.6	Beispiel I zur Verdampfung: Das Einweckglas . . . . .	85
2.5.7	Beispiel II zur Verdampfung: Der Dampfkochtopf . . . . .	86
2.5.8	Historisches zur Verflüssigung von Dämpfen und zur Erstarrung von Flüssigkeiten . . . . .	88
2.5.9	Van-der-Waals-Gleichung . . . . .	89
<b>3</b>	<b>Reversible Prozesse. Die „pdV-Thermodynamik“ bei der Berechnung thermodynamischer Maschinen . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>3.1</b>	<b>Kompressor und Preßluftmaschine. Heißluftmaschine . . . . .</b>	<b>92</b>
3.1.1	Die Arbeit am Kompressor . . . . .	92
3.1.2	Der zweistufige Kompressor . . . . .	94
3.1.3	Die Preßluftmaschine . . . . .	95
3.1.4	Die Heißluftmaschine . . . . .	95
3.1.5	Die Dampfmaschine . . . . .	97
<b>3.2</b>	<b>Arbeit und Wärme bei speziellen reversiblen Prozessen . . . . .</b>	<b>100</b>
3.2.1	Arbeit und Wärme im reversiblen Prozeß allgemein . . . . .	100
3.2.2	Arbeit und Wärme in irreversiblen „Isoprozessen“ und im adiabaten Prozeß für ideale Gase . . . . .	101
<b>3.3</b>	<b>Kreisprozesse . . . . .</b>	<b>103</b>
3.3.1	Wirkungsgrad bei der Umsetzung von Wärme in Arbeit . . . . .	103
3.3.2	Beispiel I zum Wirkungsgrad. Joule-Prozeß . . . . .	104
3.3.3	Beispiel II zum Wirkungsgrad. Carnot-Prozeß . . . . .	106
3.3.4	Beispiel III zum Wirkungsgrad. Ericson-Prozeß . . . . .	107

<b>3.4</b>	<b>Verbrennungsmotoren</b>	<b>109</b>
3.4.1	Ottomotor	109
3.4.2	Dieselmotor	112
<b>4</b>	<b>Entropie</b>	<b>115</b>
<b>4.1</b>	<b>Der zweite Hauptsatz</b>	<b>115</b>
4.1.1	Formulierung	115
4.1.2	Ergebnisse	115
4.1.3	Der universelle Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses	117
4.1.4	Absolute Temperatur als integrierender Faktor	118
4.1.5	Wachstum der Entropie	121
4.1.6	(T, S)-Diagramm und Maximaler Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses	123
<b>4.2</b>	<b>Auswertung des zweiten Hauptsatzes</b>	<b>124</b>
4.2.1	Integrabilitätsbedingung	124
4.2.2	Innere Energie und Entropie des Van-der-Waals-Gases und des idealen Gases	125
4.2.3	Alternativformen der Gibbs-Gleichung und der Integrabilitätsbedingung	127
4.2.4	Phasengleichgewicht. Gleichungen von Clausius-Clapeyron	129
4.2.5	Phasengleichgewicht im Van-der-Waals-Gas	131
4.2.6	Temperaturänderung bei adiabater Drosselung. Beispiel: Van-der-Waals-Gas	133
4.2.7	Thermodynamische Stabilitätskriterien	137
4.2.8	Stabilitätsbedingungen	138
<b>4.3</b>	<b>Historisches zum zweiten Hauptsatz</b>	<b>141</b>
<b>4.4</b>	<b>Die Entropie als <math>S = k \ln W</math></b>	<b>144</b>
4.4.1	Molekulare Deutung der Entropie	144
4.4.2	Entropie eines Gases und eines Polymermoleküls	145
4.4.3	Entropie als ein Maß für Unordnung	150
4.4.4	Das Wachstum der Unordnung	151
4.4.5	Maxwell'sche Verteilungsfunktion	151
4.4.6	Die Entropie eines Gummistabes	152
<b>4.5</b>	<b>Beispiel zu Entropie und zweitem Hauptsatz: Gas und Gummi</b>	<b>155</b>
4.5.1	Gibbs-Gleichung und Integrabilitätsbedingungen für Flüssigkeiten und Festkörper	155
4.5.2	Beispiele für entropische Elastizität	157
4.5.3	Reales Gas und kristallisiertes Gummi	159

4.5.4	Freie Energie von Gasen und Gummis. (p, V)- und (P, L)-Kurven . . . . .	161
4.5.5	Reversible und hysteretische Phasenübergänge . . . . .	163
4.6	<b>Historisches zur statistischen Interpretation der Entropie . . . . .</b>	167
5	<b>Dampfmaschine und Kältemaschinen . . . . .</b>	172
5.1	<b>Historisches zur Dampfmaschine . . . . .</b>	172
5.2	<b>Dampfmaschine . . . . .</b>	175
5.2.1	Das (T, s)-Diagramm . . . . .	175
5.2.2	Clausius-Rankine-Prozeß im (T, s)-Diagramm . . . . .	176
5.2.3	Das (h, s)-Diagramm . . . . .	179
5.2.4	Beispiel: Dampfdurchsatz und Wirkungsgrad einer Dampfkraftanlage . . . . .	180
5.2.5	Instruktive Versuche zur Erhöhung des Wirkungsgrades . . . . .	182
5.3	<b>Kältemaschine und Wärmepumpe . . . . .</b>	184
5.3.1	Prinzip einer Kompressionskältemaschine . . . . .	184
5.3.2	Beispiel: Berechnung einer Kompressionskältemaschine . . . . .	185
5.3.3	Wärmepumpe. Ein Beispiel . . . . .	186
6	<b>Wärmeübertragung . . . . .</b>	189
6.1	<b>Instationäre Wärmeleitung . . . . .</b>	189
6.1.1	Wärmeleitungsgleichung . . . . .	189
6.1.2	Trennung der Variablen . . . . .	190
6.1.3	Beispiel I: Wärmeleitung in einem Stab der Länge L . . . . .	191
6.1.4	Beispiel II: Wärmeleitung in einem unendlich langen Stab . . . . .	194
6.1.5	Beispiel III: Temperaturmaximum in der Nähe eines Wärmepols . . . . .	195
6.1.6	Historisches zur Wärmeleitung . . . . .	196
6.2	<b>Wärmetauscher . . . . .</b>	197
6.2.1	Wärmeübergangszahlen und Wärmedurchgangszahl . . . . .	197
6.2.2	Temperaturgleichungen in Strömungsrichtung . . . . .	199
6.2.3	Temperaturverläufe . . . . .	201
6.3	<b>Wärmestrahlung . . . . .</b>	203
6.3.1	Phänomene . . . . .	203
6.3.2	Stefan-Boltzmann-Gesetz . . . . .	205

6.3.3	Beispiel I zum Stefan-Boltzmann-Gesetz: Temperatur von Sonne und Planeten . . . . .	207
6.3.4	Beispiel II zum Stefan-Boltzmann-Gesetz: Wärmeaustausch durch Strahlung zwischen ebenen Platten . . .	209
6.3.5	Vergleich von Strahlung und Leitung . . . . .	210
6.3.6	Historisches zur Wärmestrahlung . . . . .	211
<b>7</b>	<b>Mischungen und Mischphasen . . . . .</b>	<b>213</b>
<b>7.1</b>	<b>Chemisches Potential . . . . .</b>	<b>213</b>
7.1.1	Charakterisierung von Mischungen, Lösungen und Legierungen . . . . .	213
7.1.2	Das chemische Potential . . . . .	214
7.1.3	Acht nützliche Eigenschaften des chemischen Potentials . . . . .	216
7.1.4	Die Meßbarkeit des chemischen Potentials . . . . .	218
<b>7.2</b>	<b>Mischungen idealer Gase und ideale Mischungen . . . . .</b>	<b>220</b>
7.2.1	Daltons Gesetz für ideale Gase . . . . .	220
7.2.2	Vermischungsgrößen $U_{\text{Mix}}$ , $H_{\text{Mix}}$ und $G_{\text{Mix}}$ , Mischungswärme .	222
7.2.3	Ideale Mischungen . . . . .	223
7.2.4	Chemische Potentialfunktionen idealer Mischungen . . . . .	224
<b>7.3</b>	<b>Osmose . . . . .</b>	<b>225</b>
7.3.1	Osmotischer Druck in verdünnten Lösungen. Van't Hoff'sches Gesetz . . . . .	225
7.3.2	Beispiel I zum osmotischen Druck: Pfeffer'sche Säule . . . . .	226
7.3.3	Beispiel II zum osmotischen Druck: Meerwasserentsalzung . . .	228
7.3.4	Beispiel III zum osmotischen Druck: Physiologische Kochsalzlösung . . . . .	230
7.3.5	Eine energetische Interpretation der Osmose . . . . .	231
<b>7.4</b>	<b>Mischphasen . . . . .</b>	<b>233</b>
7.4.1	Gibbs'sche Phasenregel . . . . .	233
7.4.2	Freiheitsgrade . . . . .	234
<b>7.5</b>	<b>Flüssig-Dampf-Gleichgewichte . . . . .</b>	<b>234</b>
7.5.1	Ideales Raoult'sches Gesetz . . . . .	234
7.5.2	Ideale Phasendiagramme binärer Mischungen . . . . .	236
7.5.3	Henry'sches Absorptionsgesetz . . . . .	238
7.5.4	Beispiel zum Flüssig-Dampf-Gleichgewicht: Binäre Mischung aus Propan und n-Butan . . . . .	238
7.5.5	Dampfdruckerniedrigung und Siedepunkterhöhung . . . . .	241

7.5.6	Aktivität und Fugazität . . . . .	242
7.5.7	Reales Raoult'sches Gesetz . . . . .	243
7.5.8	Aktivitätskoeffizient bei Mischungswärme . . . . .	244
7.5.9	Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten . . . . .	246
<b>7.6</b>	<b>Legierungen . . . . .</b>	<b>247</b>
7.6.1	Spezifische freie Enthalpie einer binären Legierung . . . . .	247
7.6.2	Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	249
7.6.3	Phasendiagramm bei lückenloser Mischbarkeit . . . . .	250
7.6.4	Mischungslücke in der festen Phase . . . . .	253
<b>7.7</b>	<b>Chemisch reagierende Mischungen . . . . .</b>	<b>255</b>
7.7.1	Stöchiometrie . . . . .	255
7.7.2	Massenwirkungsgesetz . . . . .	257
7.7.3	Massenwirkungsgesetz für ideale Mischungen und Mischungen idealer Gase . . . . .	258
7.7.4	Historisches zum Massenwirkungsgesetz . . . . .	259
7.7.5	Beispiel I zum Massenwirkungsgesetz idealer Gase: Haber-Bosch-Synthese . . . . .	260
7.7.6	Historisches zur Haber-Bosch-Synthese . . . . .	261
7.7.7	Beispiel II zum Massenwirkungsgesetz idealer Gase: Zerfall von Kohlendioxid . . . . .	262
7.7.8	Gleichgewicht in stöchiometrischen Mischungen idealer Gase . . . . .	264
7.7.9	Reaktionswärmen . . . . .	267
7.7.10	Prinzip vom kleinsten Zwang . . . . .	268
<b>8</b>	<b>Feuchte Luft . . . . .</b>	<b>270</b>
<b>8.1</b>	<b>Charakterisierung feuchter Luft . . . . .</b>	<b>270</b>
8.1.1	Feuchtegrad . . . . .	270
8.1.2	Enthalpie feuchter Luft . . . . .	271
8.1.3	Tabelle für feuchte Luft . . . . .	273
8.1.4	Das $(h_{1+x}, x)$ -Diagramm . . . . .	273
<b>8.2</b>	<b>Einfache Prozesse in feuchter Luft . . . . .</b>	<b>275</b>
8.2.1	Zufuhr von Wasser . . . . .	275
8.2.2	Erwärmung . . . . .	275
8.2.3	Mischen . . . . .	275
8.2.4	Mischung feuchter Luft mit Nebel . . . . .	276
<b>8.3</b>	<b>Verdampfungsgrenze und Kühlgrenze . . . . .</b>	<b>277</b>
8.3.1	Massenbilanz und Verdampfungsgrenze . . . . .	277
8.3.2	Energiebilanz und Kühlgrenze . . . . .	278



<b>8.4</b>	<b>Zwei instruktive Beispiele – Sauna und Wolkenuntergrenze . . . .</b>	<b>280</b>
8.4.1	Eine Sauna wird klimatisiert . . . . .	280
8.4.2	Wolkenuntergrenze . . . . .	282
<b>8.5</b>	<b>Faustregeln . . . . .</b>	<b>284</b>
8.5.1	Alternative Feuchteangaben . . . . .	284
8.5.2	Trocken-adiabatischer Temperaturgradient . . . . .	285
8.5.3	Die Wolkenuntergrenze. Abschätzung . . . . .	286
<b>8.6</b>	<b>Verdunstung . . . . .</b>	<b>287</b>
8.6.1	Der Druck von gesättigtem Dampf bei Gegenwart von Luft . .	287
8.6.2	Verdunstung . . . . .	289
8.6.3	Zwei Beispiele für Verdunstung . . . . .	290
<b>9</b>	<b>Ausgesuchte Probleme der Thermodynamik . . . . .</b>	<b>291</b>
<b>9.1</b>	<b>Tropfen und Blasen . . . . .</b>	<b>291</b>
9.1.1	Verfügbare freie Energie . . . . .	291
9.1.2	Notwendige und hinreichende Gleichgewichtsbedingungen . .	292
9.1.3	Verfügbare freie Energie als Funktion des Radius' . . . . .	293
9.1.4	Keimbildungsbarriere für Tropfen . . . . .	295
9.1.5	Keimbildungsbarriere für Blasen . . . . .	297
9.1.6	Bewertung . . . . .	298
<b>9.2</b>	<b>Nebel und Wolken. Tropfen in feuchter Luft . . . . .</b>	<b>298</b>
9.2.1	Problemstellung . . . . .	298
9.2.2	Verfügbare freie Energie, Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	299
9.2.3	Wasserdampfdruck im Phasengleichgewicht . . . . .	300
9.2.4	Die Form der verfügbaren freien Energie . . . . .	301
9.2.5	Keimbildungsbarriere und Tropfenradius . . . . .	304
<b>9.3</b>	<b>Luftballons . . . . .</b>	<b>305</b>
9.3.1	Druck-Radius-Charakteristik . . . . .	305
9.3.2	Stabilität eines Ballons . . . . .	309
9.3.3	Ein anschauliches Argument zur Stabilität des Ballons . . . . .	311
9.3.4	Gleichgewichte kommunizierender Ballons . . . . .	314
<b>9.4</b>	<b>Schall . . . . .</b>	<b>317</b>
9.4.1	Wellengleichung . . . . .	317
9.4.2	Lösung der Wellengleichung, d'Alembert-Methode . . . . .	319
9.4.3	Ebene harmonische Wellen . . . . .	322
9.4.4	Ebene harmonische Schallwellen . . . . .	323

<b>9.5</b>	<b>Landau-Theorie der Phasenübergänge</b>	325
9.5.1	Freie Energie und Last als Funktion von Temperatur und Dehnung	325
9.5.2	Phasenübergang erster Ordnung	326
9.5.3	Phasenübergang zweiter Ordnung	328
9.5.4	Phasenübergänge unter Last	330
9.5.5	Eine Bemerkung zur Klassifizierung von Phasenübergängen	331
<b>9.6</b>	<b>Schwellen und Schrumpfen von Gelen</b>	322
9.6.1	Phänomen	332
9.6.2	Freie Enthalpie	334
9.6.3	Schwellen und Schrumpfen als Funktion der Temperatur	337
<b>9.7</b>	<b>Gedächtnislegierungen</b>	340
9.7.1	Phänomene und Anwendungen	340
9.7.2	Ein Modell für Gedächtnislegierungen	344
9.7.3	Entropische Stabilisierung	347
9.7.4	Pseudoelastizität	350
9.7.5	Latente Wärme	355
9.7.6	Simulation einer Gedächtnislegierung	357
	<b>Namen- und Sachverzeichnis</b>	362