

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

## VIII Inhaltsverzeichnis

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

## X Inhaltsverzeichnis

<b>3.4 Verbrennungsmotoren</b> . . . . .	109
3.4.1 Ottomotor . . . . .	109
3.4.2 Dieselmotor . . . . .	112
<b>4 Entropie</b> . . . . .	115
<b>4.1 Der zweite Hauptsatz</b> . . . . .	115
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 Auswertung des zweiten Hauptsatzes</b> . . . . .	124
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 Historisches zum zweiten Hauptsatz</b> . . . . .	141
<b>4.4 Die Entropie als <math>S = k \ln W</math></b> . . . . .	144
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 Beispiel zu Entropie und zweitem Hauptsatz: Gas und Gummi</b> . .	155
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
<b>5</b>	<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
<b>6</b>	<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

## XII Inhaltsverzeichnis

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 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 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 Reaktionswärmnen . . . . .	267
7.7.10 Prinzip vom kleinsten Zwang . . . . .	268
<b>8 Feuchte Luft . . . . .</b>	<b>270</b>
<b>8.1 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 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 Verdampfungsgrenze und Kühlgrenze . . . . .</b>	<b>277</b>
8.3.1 Massenbilanz und Verdampfungsgrenze . . . . .	277
8.3.2 Energiebilanz und Kühlgrenze . . . . .	278

## XIV Inhaltsverzeichnis

<b>8.4 Zwei instruktive Beispiele – Sauna und Wolkenuntergrenze . . . . .</b>	280
8.4.1 Eine Sauna wird klimatisiert . . . . .	280
8.4.2 Wolkenuntergrenze . . . . .	282
<b>8.5 Faustregeln . . . . .</b>	284
8.5.1 Alternative Feuchteangaben . . . . .	284
8.5.2 Trocken-adiabatischer Temperaturgradient . . . . .	285
8.5.3 Die Wolkenuntergrenze. Abschätzung . . . . .	286
<b>8.6 Verdunstung . . . . .</b>	287
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 Ausgesuchte Probleme der Thermodynamik . . . . .</b>	291
<b>9.1 Tropfen und Blasen . . . . .</b>	291
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 Nebel und Wolken. Tropfen in feuchter Luft . . . . .</b>	298
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 Luftballons . . . . .</b>	305
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 Schall . . . . .</b>	317
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 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 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 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