

Jürgen U. Keller

Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

mit Aufgaben,
Rechenweg und Lösungen

Teil 1

Thermostatik und Grundbegriffe



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1977

Inhalt

Allgemeines und Historisches	1
A Erinnerung an die Thermostatik	7
A 1 Grundbegriffe	9
A 2 Der Nullte Hauptsatz	17
A 3 Allgemeines zum Ersten Hauptsatz für quasistatische Prozesse in einfachen thermodynamischen Systemen	18
A 4 Der Erste Hauptsatz für geschlossene Systeme ohne chemische Reaktionen	21
A 5 Der Erste Hauptsatz für geschlossene Systeme mit chemischen Reaktionen	30
A 6 Bemerkungen zum Ersten Hauptsatz für offene Systeme ohne chemische Reaktionen	37
A 6.1 Diskussion des Wärmedifferentials	41
A 6.2 Eine andere Wahl der unabhängigen Variablen	46
A 7 Bemerkungen zum Ersten Hauptsatz für offene Systeme mit chemischen Reaktionen	50
A 7.1 Diskussion des Wärmedifferentials	52
A 8 Zur Formulierung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für natürliche Vorgänge in einfachen Systemen	57
A 8.1 Der Erste Hauptsatz für stationäre Vorgänge in offenen Systemen	66
A 9 Vorbereitende Bemerkungen zum Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik	69
A 9.1 Verbale Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes nach R. Clausius und W. Thomson	75
A 9.2 Irreversible und reversible Vorgänge	77
A 10 Der Erste Teil des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik	85
A 10.1 Geschlossene Systeme ohne chemische Reaktionen	87
A 10.2 Geschlossene Systeme mit chemischen Reaktionen	91
A 10.3 Offene Systeme mit und ohne chemische Reaktionen	96
A 10.4 Bemerkungen zu den Maxwell-Relationen	105
A 10.5 Eine weitere Form der Gibbsschen Fundamentalgleichung	108
A 11 Der Zweite Teil des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik	111
A 11.1 Geschlossene Systeme	111
A 11.2 Natürliche Vorgänge in geschlossenen Systemen	113
A 11.3 Quasistatisch irreversible und reversible Vorgänge in geschlossenen Systemen	116
A 11.4 Anwendungsbeispiele	120
A 11.5 Eine mögliche Form des Zweiten Teils des Zweiten Hauptsatzes für offene Systeme	125

A 12	Gleichgewichtsbedingungen und thermostatische Stabilität	130
A 12.1	Das Extremalprinzip für die Entropie	130
A 12.2	Weitere Extremalprinzipien	133
A 12.3	Eine Anwendung des Extremalprinzips für die Entropie	138
A 12.4	Diskussion der Gleichgewichtsbedingungen fluider Mehrstoffsysteme .	140
A 12.5	Zur physikalischen Bedeutung der chemischen Potentiale eines Mehrstoffsystems	144
A 12.6	Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Systeme mit inneren Variablen	146
A 12.7	Thermostatische Stabilitätsbedingungen	154
A 12.8	Mathematische Vorbereitung: Der Satz von Sylvester	158
A 12.9	Formulierung und Anwendung differentieller Stabilitätsbedingungen .	159
A 12.10	Integrale Stabilitätsbedingungen	166
A 13	Einige Bemerkungen zu thermodynamischen Systemen mit chemischen Reaktionen	168
A 13.1	Linear abhängige und unabhängige chemische Reaktionen	170
A 13.2	Ein Satz über die Maximalzahl linear unabhängiger Reaktionen in einem Mehrstoffsystem	172
A 13.3	Die Laufzahl einer chemischen Reaktion	174
A 13.4	Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit einer Reaktion	175
A 13.5	Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit mehreren linear unabhängigen Reaktionen	179
A 14	Diskussion einiger Gleichgewichterscheinungen in speziellen thermodynamischen Systemen	184
A 14.1	Verhalten der Materie im elektrostatischen Feld	185
A 14.2	Elemente der Elektrostatik	186
A 14.3	Dielektrische Materie im elektrostatischen Feld	190
A 14.4	Die adiabate Elektrisierungsarbeit	193
A 14.5	Thermostatik isotroper fluider Dielektrika	196
A 14.6	Die elektrische Zustandsgleichung	202
A 14.7	Thermostatik anisotroper fluider Dielektrika	205
A 14.8	Einige elektro-thermostatische Effekte	209
A 14.9	Ein Gleichgewichtsprinzip für offene thermodynamische Systeme mit elektrostatischen Feldern	212
A 14.10	Die Bedingung für elektro-thermostatische Stabilität	219
A 14.11	Elektrochemische Systeme (Elektrolyte)	220
A 14.12	Der Erste Hauptsatz für elektrolytische Systeme	223
A 14.13	Der Zweite Hauptsatz für elektrolytische Systeme	224
A 14.14	Der Zusammenhang zwischen den elektrochemischen und den chemischen Potentialen eines Elektrolyten	228
A 14.15	Ein Ausdruck für das Wärmedifferential offener elektrolytischer Systeme	229
A 14.16	Ein Gleichgewichtsprinzip für elektrolytische Systeme	230
A 14.17	Die thermostatische Stabilitätsbedingung für Elektrolyte	232

A 14.18	Elemente der Magnetostatik	233
A 14.19	Bemerkungen zur mikroskopischen Deutung des Magnetismus der Materie	239
A 14.20	Die adiabate Magnetisierungsarbeit	241
A 14.21	Thermostatik isotroper fluider Stoffe in magnetostatischen Feldern . .	242
A 14.22	Die magnetostatische Zustandsgleichung	247
A 14.23	Zur Thermostatik anisotroper fluider Stoffe in homogenen Magnetfeldern	252
A 14.24	Einige magneto-thermostatische Effekte	256
A 14.25	Ein Gleichgewichtsprinzip für offene thermodynamische Systeme mit magnetostatischen Feldern	260
A 14.26	Die Bedingung für magneto-thermostatische Stabilität	266
A 14.27	Vorbereitende Bemerkungen zur Thermostatik offener Systeme in homogenen elektromagnetischen Feldern	267
A 14.28	Der Erste Hauptsatz für offene Systeme in elektromagnetischen Feldern	268
A 14.29	Der erste Teil des Zweiten Hauptsatzes für offene Systeme in elektromagnetischen Feldern	272
A 14.30	Ein Ausdruck für das Wärmedifferential	274
A 14.31	Der Zusammenhang zwischen den elektrochemischen und den chemischen Potentialen des Systems	276
A 14.32	Die Gibbs-Duhem-Relation offener Systeme in elektromagnetischen Feldern	277
A 14.33	Gleichgewichtszustände inhomogener Systeme in äußeren Kraftfeldern	278
A 14.34	Ein qualitatives Kriterium dafür, daß der Einfluß äußerer Kraftfelder auf ein thermodynamisches System vernachlässigt werden kann	279
A 14.35	Beschreibung des thermodynamischen Systems und der einwirkenden Kräfte	280
A 14.36	Mathematische Beschreibung des Zustandes eines inhomogenen thermodynamischen Systems	284
A 14.37	Ein Gleichgewichtsprinzip für inhomogene thermodynamische Systeme	287
A 14.38	Die Bedingungen für thermostatisches Gleichgewicht in inhomogenen fluiden elektrischen Leitern und Dielektrika	293
A 14.39	Eine Bedingung für mechanisches Gleichgewicht	295
A 14.40	Zusammenstellung aller Gleichgewichtsbedingungen.	298
A 14.41	Beispiele von Gleichgewichtszuständen inhomogener thermodynamischer Systeme in äußeren Kraftfeldern	300
A 15	Übungsaufgaben zur Thermostatik	312
Aufgabe A 1	Zum Ersten Hauptsatz der Thermodynamik	312
Aufgabe A 2	Wärmeaustausch eines offenen Systems	313
Aufgabe A 3	Zur Entropie eines thermodynamischen Systems	313

Aufgabe A 4	Isotherme Verdampfung von Stickstoff (N_2)	314
Aufgabe A 5	Das ideale Gas mit einer Komponente	315
Aufgabe A 6	Das ideale Gas mit mehreren Komponenten	315
Aufgabe A 7	Der elastokalorische Effekt	317
Aufgabe A 8	Ein technisches Beispiel für einen quasistatisch irreversiblen Kreisprozeß	318
Aufgabe A 9	Adiabate Kompressionsschwingungen eines idealen Gases	319
Aufgabe A 10	Der Versuch von Joule und Thomson	319
Aufgabe A 11	Ein Beispiel zur Mischungsentropie	320
Aufgabe A 12	Gleichgewicht zwischen zwei thermodynamischen Systemen	320
Aufgabe A 13	Gleichgewicht zwischen thermodynamischen Systemen	321
Aufgabe A 14	Gleichgewicht zwischen thermodynamischen Systemen	321
Aufgabe A 15	Thermodynamische Systeme mit Oberflächen	322
Aufgabe A 16	Thermische Ionisation	322
Aufgabe A 17	Chemisches Gleichgewicht der Wassergas-Reaktion	323
Aufgabe A 18	Dichte isothermer Dunkelsterne (Barometrische Höhenformel)	323
Aufgabe A 19	Differenz der Wärmekapazitäten eines Dielektrikums ($C_{VE} - C_{VD}$)	324
Aufgabe A 20	Bestimmung der Permittivität dielektrischer Flüssigkeiten nach der Steighöhenmethode	325
Aufgabe A 21	Gleichgewicht in einer Konzentrationskette (Donnan-Potential)	326
Aufgabe A 22	Thermostatik der elektrolytischen Zelle	327
Aufgabe A 23	Elektrostriktion von Festkörpern	328
Aufgabe A 24	Ideale paramagnetische Substanzen (Adiabate Entmagnetisierung)	328
Aufgabe A 25	Zustandsgleichungen eines elastischen und paramagnetischen Stabes	329
Aufgabe A 26	Temperaturverlauf in der „adiabaten“ Atmosphäre	330
Aufgabe A 27	Zustandsgleichungen fluider Materie im elektrostatischen Feld	330
Aufgabe A 28	Thermostatisches Gleichgewicht fluider Materie im homogenen elektrischen Feld	331
Aufgabe A 29	Thermostatisches Gleichgewicht fluider Materie im homogenen Magnetfeld	332
Aufgabe A 30	Dissoziationsgleichgewicht von Distickstofftetroxid in einer Ultra- zentrifuge	333
Aufgabe A 31	Thermostatisches Gleichgewicht fluider Materie im homogenen elektrischen Feld	334
Lösungen zu den Aufgaben A 1–31		336
A 16	Anhang: Abstrakte Formulierung der Thermostatik geschlossener Einphasensysteme	431
A 16.1	Gleichgewichtsprinzipien und thermostatische Stabilität	437

B	Darlegung von Grundbegriffen der klassischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	443
B 1	Arbeitsaustausch zwischen zwei idealen Gasen	446
B 1.1	Die Entropieproduktion des Vorgangs	451
B 2	Wärmeaustausch zwischen Festkörpern	454
B 2.1	Die Entropieproduktion des Vorgangs	460
B 3	Massenaustausch zwischen isothermen fluiden Stoffen	462
B 3.1	Die Entropieproduktion des Vorgangs	468
B 4	Massen- und Wärmeaustausch zwischen fluiden Systemen	470
B 4.1	Die phänomenologischen Transport- oder Verhaltensgleichungen des Systems	474
B 4.2	Zwei stationäre Zustände des Systems	478
B 4.3	Die Entropieproduktion des Vorgangs	479
B 4.4	Die Symmetriebeziehung von L. Onsager	482
B 5	Die elastische Spannungs-Dehnungs-Relaxation von Kork	484
B 5.1	Eine dynamische Materialgleichung für Kork	485
B 5.2	Thermostatik von Medien mit einer inneren Variablen	487
B 5.3	Die Entropieproduktion des Deformationsvorganges und die Materialgleichung von Thomson-Poynting	491
B 6	Übungsaufgaben zu Abschnitt B	494
Aufgabe B 1	Quasistatisch irreversible Expansion eines idealen Gases.	494
Aufgabe B 2	Ein Beispiel zur Wärmeleitung	494
Aufgabe B 3	Wärmeaustausch Wohnraum-Außenluft	495
Aufgabe B 4	Permeation	495
Aufgabe B 5	Ein Beispiel für Massenaustausch zwischen thermodynamischen Systemen	496
Aufgabe B 6	Die Überführungswärme bei isothermer Permeation	497
Aufgabe B 7	Thermoosmose von Kohlendioxid (CO ₂) durch Gummimembranen	498
Aufgabe B 8	Der kaloromechanische Effekt bei idealen Gasen	498
Aufgabe B 9	Mechanische Modelle für das elastische bzw. inelastische Verhalten fester Körper	499
Aufgabe B 10	Experimentelle Bestimmungen der Materialparameter eines Voigtschen Mediums mittels Biegeschwingungen	501
	Lösungen zu den Übungsaufgaben B 1–10	503
B 7	Der Formalismus der klassischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	526
	Bezeichnungen und Symbole	530
	Biographische Notizen	543
	Zeittafel	549
	Schrifttum	551
	Sachwortverzeichnis	565