

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

1	Aufgabe der Thermodynamik und ihre Bilanzgleichungen	1
1.1	Die Felder der Mechanik und Thermodynamik	1
1.1.1	Massendichte, Geschwindigkeit und Temperatur	1
1.1.2	Historisches zur Temperatur	2
1.2	Bilanzgleichungen	5
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
1.3	Massenbilanz	9
1.3.1	Integrale und lokale Massenbilanzen	9
1.3.2	Beispiel zur Massenbilanz: Düsenströmung	9
1.4	Impulsbilanz	11
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
1.5	Energiebilanz	22
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
1.6	Bilanz der inneren Energie	31
1.6.1	Ableitung aus Energie-, Impuls- und Massenbilanz	31
1.6.2	Kurzform der Energiebilanzen für abgeschlossene Systeme	33
1.7	Erster Hauptsatz für reversible Prozesse. Grundlage der „pdV-Thermodynamik“	33
1.7.1	Arbeitsleistung und innere Arbeitsleistung im reversiblen Prozeß	33
1.7.2	Reversible Prozesse	34
1.8	Historisches zum ersten Hauptsatz	35
1.9	Zusammenfassung der Bilanzgleichungen	43
2	Materialgleichungen	44
2.1	Allgemeine Form der Materialgleichungen in Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen	44
2.1.1	Notwendigkeit von Materialgleichungen	44
2.1.2	Materialgleichungen für wärmeleitende Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase mit innerer Reibung	45
2.2	Bestimmung von Viskosität und Wärmeleitfähigkeit	46
2.2.1	Scherströmung zwischen zwei Platten. Newton'sches Reibungsgesetz	46
2.2.2	Wärmeleitung an Fensterscheibe	48
2.3	Zustandsgleichungen idealer Gase	51
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
2.4	Zustandsgleichungen von Flüssigkeiten und Dämpfen (ohne Phasenübergang)	71
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
2.5	Zustandsdiagramme für Flüssigkeiten und Dämpfe (mit Phasenübergang)	77
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
3	Reversible Prozesse. Die „pdV-Thermodynamik“ bei der Berechnung thermodynamischer Maschinen	92
3.1	Kompressor und Preßluftmaschine. Heißluftmaschine	92
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
3.2	Arbeit und Wärme bei speziellen reversiblen Prozessen	100
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
3.3	Kreisprozesse	103
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

3.4	Verbrennungsmotoren	109
3.4.1	Ottomotor	109
3.4.2	Dieselmotor	112
4	Entropie	115
4.1	Der zweite Hauptsatz	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
4.2	Auswertung des zweiten Hauptsatzes	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
4.3	Historisches zum zweiten Hauptsatz	141
4.4	Die Entropie als $S = k \ln W$	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
4.5	Beispiel zu Entropie und zweitem Hauptsatz: Gas und Gummi	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	Historisches zur statistischen Interpretation der Entropie	167
5	Dampfmaschine und Kältemaschinen	172
5.1	Historisches zur Dampfmaschine	172
5.2	Dampfmaschine	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	Kältemaschine und Wärmepumpe	184
5.3.1	Prinzip einer Kompressionskältemaschine	184
5.3.2	Beispiel: Berechnung einer Kompressionskältemaschine	185
5.3.3	Wärmepumpe. Ein Beispiel	186
6	Wärmeübertragung	189
6.1	Instationäre Wärmeleitung	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	Wärmetauscher	197
6.2.1	Wärmeübergangszahlen und Wärmedurchgangszahl	197
6.2.2	Temperaturgleichungen in Strömungsrichtung	199
6.2.3	Temperaturverläufe	201
6.3	Wärmestrahlung	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
7	Mischungen und Mischphasen	213
7.1	Chemisches Potential	213
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
7.2	Mischungen idealer Gase und ideale Mischungen	220
7.2.1	Daltons Gesetz für ideale Gase	220
7.2.2	Vermischungsgrößen U_{Mix} , H_{Mix} und G_{Mix} , Mischungswärme .	222
7.2.3	Ideale Mischungen	223
7.2.4	Chemische Potentialfunktionen idealer Mischungen	224
7.3	Osmose	225
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
7.4	Mischphasen	233
7.4.1	Gibbs'sche Phasenregel	233
7.4.2	Freiheitsgrade	234
7.5	Flüssig-Dampf-Gleichgewichte	234
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
7.6	Legierungen	247
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
7.7	Chemisch reagierende Mischungen	255
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
8	Feuchte Luft	270
8.1	Charakterisierung feuchter Luft	270
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
8.2	Einfache Prozesse in feuchter Luft	275
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
8.3	Verdampfungsgrenze und Kühlgrenze	277
8.3.1	Massenbilanz und Verdampfungsgrenze	277
8.3.2	Energiebilanz und Kühlgrenze	278

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

9.5	Landau-Theorie der Phasenübergänge	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
9.6	Schwellen und Schrumpfen von Gelen	322
9.6.1	Phänomen	332
9.6.2	Freie Enthalpie	334
9.6.3	Schwellen und Schrumpfen als Funktion der Temperatur	337
9.7	Gedächtnislegierungen	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
	Namen- und Sachverzeichnis	362