Ingo Müller

dandelon.com
© 2008 AGI-Information Management Consultants
May be used for personal purposes only or by
libraries associated to dandelon.com network.

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