

Ingo Müller



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

Grundzüge der Thermodynamik

mit historischen Anmerkungen

Dritte Auflage

Mit 175 Abbildungen



Springer

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 Bilanz in regulären Punkten	6
1.3	Massenbilanz	7
1.3.1	Integrale und lokale Massenbilanzen	7
1.3.2	Beispiel zur Massenbilanz: Düsenströmung	8
1.4.	Impulsbilanz	9
1.4.1	Integrale und lokale Impulsbilanzen	9
1.4.2	Druck	11
1.4.3	Beispiel I zur Impulsbilanz: Druckverlauf in ruhender inkompressibler Flüssigkeit	11
1.4.4	Historisches zu Druck und Luftdruck. Druckeinheiten	12
1.4.5	Beispiel zum Druck: Auftriebsgesetz von Archimedes	14
1.4.6	Beispiel II zur Impulsbilanz: Raketengrundgleichung	14
1.4.7	Beispiel III zur Impulsbilanz: Konvektiver Impulsfluß	16
1.4.8	Beispiel IV zur Impulsbilanz: Düsenströmung	17
1.4.9	Beispiel V zur Impulsbilanz: Bernoulli-Gleichung	19
1.4.10	Beispiel zur Bernoulli-Gleichung: Auftriebsformel von Kutta-Joukovsky	20

1.5	Energiebilanz	22
1.5.1	Kinetische Energie, potentielle Energie und vier Arten der inneren Energie	22
1.5.2	Integrale und lokale Energiebilanzen	26
1.5.3	Potentielle Energie	28
1.5.4	Beispiel I zum Energiesatz: Düsenströmung	29
1.5.5	Beispiel II zum Energiesatz: Adiabate Drosselung	29
1.5.6	Beispiel III zum Energiesatz: Verdampfung	30
1.5.7	Beispiel IV zum Energiesatz: Fön	32
1.5.8	Beispiel V zum Energiesatz: Turbine	33
1.6	Bilanz der inneren Energie	34
1.6.1	Ableitung aus Energie-, Impuls- und Massenbilanz	34
1.6.2	Kurzform der Energiebilanzen für abgeschlossene Systeme	36
1.7	Erster Hauptsatz für reversible Prozesse. Grundlage der „pdV-Thermodynamik“	37
1.7.1	Arbeitsleistung und innere Arbeitsleistung im reversiblen Prozeß	37
1.7.2	Reversible Prozesse	37
1.8	Zusammenfassung der Bilanzgleichungen	38
1.9	Historisches zum ersten Hauptsatz	39
2	Materialgleichungen	47
2.1	Allgemeine Form der Materialgleichungen in Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen	47
2.1.1	Notwendigkeit von Materialgleichungen	47
2.1.2	Materialgleichungen für wärmeleitende Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase mit innerer Reibung	48

2.2	Bestimmung von Viskosität und Wärmeleitfähigkeit	49
2.2.1	Scherströmung zwischen zwei Platten.	
	Newton'sches Reibungsgesetz	49
2.2.2	Wärmeleitung an Fensterscheibe	51
2.3	Zustandsgleichung idealer Gase	54
2.3.1	Thermische Zustandsgleichung idealer Gase	54
2.3.2	Historisches zur thermischen Zustandsgleichung idealer Gase	56
2.3.3	Kalorische Zustandsgleichung idealer Gase	58
2.3.4	Historisches zur kalorischen Zustandsgleichung idealer Gase. Der Versuch von Gay-Lussac	59
2.3.5	Eine instruktive Trivialform der kinetischen Gastheorie. Molekulare Deutung von Druck und Temperatur	61
2.3.6	Beispiel I zum idealen Gas: Kolben fällt in Zylinder	63
2.3.7	Beispiel II zum idealen Gas: Heizung eines Zimmers	65
2.3.8	Beispiel III zum idealen Gas: Geschwindigkeit und Temperatur am Austritt eines Föns	67
2.3.9	Beispiel IV zum idealen Gas: Düsenströmung	68
2.3.10	Beispiel V zum idealen Gas: Barometrische Höhenstufe	73
2.3.11	Beispiel VI zum idealen Gas: „Adiabatische Zustandsgleichung“	74
2.3.12	Beispiel VII zum idealen Gas: Kaminströmung	75
2.3.13	Beispiel VIII zum idealen Gas: Aufwindkraftwerk	77
2.4	Zustandsgleichungen von Flüssigkeiten und Dämpfen (ohne Phasenübergang)	81
2.4.1	Die Notwendigkeit von Messungen	81
2.4.2	Thermische Zustandsgleichung	81
2.4.3	Kalorische Zustandsgleichung	83
2.4.4	Zustandsgleichungen von flüssigem Wasser	86
2.5	Zustandsdiagramme für Flüssigkeiten und Dämpfe (mit Phasenübergang)	86
2.5.1	Das Phänomen des Phasenübergangs „flüssig – dampfförmig“	86
2.5.2	Schmelzen und Sublimieren	89
2.5.3	Dampfdruckkurve und (p,T)-Diagramm von Wasser	89
2.5.4	Naßdampfgebiet und (p,v)-Diagramm von Wasser	92

2.5.5	3-D-Phasendiagramm	93
2.5.6	Verdampfungswärme und (h,T)-Diagramm von Wasser	94
2.5.7	Beispiel I zur Verdampfung: Das Einweckglas	95
2.5.8	Beispiel II zur Verdampfung: Der Dampfkochtopf	96
2.5.9	Historisches zur Verflüssigung von Dämpfen und zur Erstarrung von Flüssigkeiten	98
2.5.10	Van-der-Waals-Gleichung	99
3	Reversible Prozesse. Die „pdV-Thermodynamik“ bei der Berechnung thermodynamischer Maschinen	102
3.1	Kompressor und Preßluftmaschine. Heißluftmaschine	102
3.1.1	Die Arbeit am Kompressor	102
3.1.2	Der zweistufige Kompressor	104
3.1.3	Die Preßluftmaschine	105
3.1.4	Die Heißluftmaschine	106
3.1.5	Die Dampfmaschine	107
3.2	Arbeit und Wärme bei speziellen reversiblen Problemen	110
3.2.1	Arbeit und Wärme im reversiblen Prozeß allgemein	110
3.2.2	Arbeit und Wärme in irreversiblen „Isoprozessen“ und im adiabaten Prozeß für ideale Gase	111
3.3	Kreisprozesse	113
3.3.1	Wirkungsgrad bei der Umsetzung von Wärme in Arbeit	113
3.3.2	Beispiel I zum Wirkungsgrad. Joule-Prozeß	114
3.3.3	Beispiel II zum Wirkungsgrad. Carnot-Prozeß	116
3.3.4	Beispiel III zum Wirkungsgrad. Ericson-Prozeß	117
3.4	Verbrennungsmotoren	119
3.4.1	Ottomotoren	119
3.4.2	Dieselmotor	122

4	Entropie	126
4.1	Der zweite Hauptsatz	126
4.1.1	Formulierung	126
4.1.2	Ergebnisse	126
4.1.3	Der universelle Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses	128
4.1.4	Absolute Temperatur als integrierender Faktor	129
4.1.5	Wachstum der Entropie	133
4.1.6	(T,S)-Diagramm und Maximaler Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses	134
4.2	Auswertung des zweiten Hauptsatzes	136
4.2.1	Integrabilitätsbedingung	136
4.2.2	Innere Energie und Entropie des Van-der-Waals-Gases und des idealen Gases	137
4.2.3	Alternativformen der Gibbs-Gleichung und der Integrabilitätsbedingung	138
4.2.4	Phasengleichgewicht. Gleichungen von Clausius-Clapeyron	141
4.2.5	Phasengleichgewicht im Van-der Waals-Gas	143
4.2.6	Temperaturänderungen bei adiabater Drosselung. Beispiel: Van-der-Waals-Gas	145
4.2.7	Thermodynamische Stabilitätskriterien	149
4.2.8	Stabilitätsbedingungen	151
4.2.9	Legendre Transformationen	153
4.3	Historisches zum zweiten Hauptsatz	154
4.4	Die Entropie als $S = k \ln W$	158
4.4.1	Molekulare Deutung der Entropie	158
4.4.2	Entropie eines Gases und eines Polymermoleküls	159
4.4.3	Entropie als ein Maß für Unordnung	165
4.4.4	Das Wachstum der Unordnung	166
4.4.5	Maxwell'sche Verteilungsfunktion	166
4.4.6	Die Entropie eines Gummistabes	167
4.5	Beispiel zu Entropie und zweitem Hauptsatz: Gas und Gummi	170
4.5.1	Gibbs-Gleichung und Integrabilitätsbedingungen für Flüssigkeiten und Festkörper	170

4.5.2	Beispiele für entropische Elastizität	173
4.5.3	Reales Gas und kristallisiertes Gummi	174
4.5.4	Freie Energie von Gasen und Gummis. (p,V)- und (P,L)-Kurven	177
4.5.5	Reversible und hysteresische Phasenübergänge	179
4.6	Historisches zur statistischen Interpretation der Entropie	183
5	Dampfmaschine und Kältemaschinen	187
5.1	Historisches zur Dampfmaschine	187
5.2	Dampfmaschine	190
5.2.1	Das (T,s)-Diagramm	190
5.2.2	Clausius-Rankine-Prozeß im (T,s)-Diagramm	191
5.2.3	Das (h,s)-Diagramm	194
5.2.4	Beispiel: Dampfdurchsatz und Wirkungsgrad einer Dampfkraftanlage	195
5.2.5	Instruktive Versuche zur Erhöhung des Wirkungsgrades	197
5.3	Kältemaschine und Wärmepumpe	199
5.3.1	Prinzip einer Kompressionskältemaschine	199
5.3.2	Beispiel: Berechnung einer Kompressionskältemaschine	201
5.3.3	Wärmepumpe. Ein Beispiel	202
6	Wärmeübertragung	204
6.1	Instationäre Wärmeleitung	204
6.1.1	Wärmeleitungsgleichung	204
6.1.2	Trennung der Variablen	205
6.1.3	Beispiel I: Wärmeleitung in einem adiabaten Stab der Länge L ..	206
6.1.4	Beispiel II: Wärmeleitung in einem unendlich langen Stab ..	209
6.1.5	Beispiel III: Temperaturmaximum in der Nähe eines Wärmepols	211
6.1.6	Beispiel IV: Wärmewellen im Erdboden	211
6.1.7	Historisches zur Wärmeleitung	214

6.2	Wärmetauscher	215
6.2.1	Wärmeübergangszahlen und Wärmedurchgangszahl	215
6.2.2	Temperaturgleichungen in Strömungsrichtung	217
6.2.3	Temperaturverläufe	219
6.3	Wärmestrahlung	222
6.3.1	Spektrales Emissionsverhältnis und spektrale Absorptionszahl	222
6.3.2	Gemitteltes Emissionsverhältnis und gemittelte Absorptionszahl	225
6.3.3	Beispiel I zum Stefan-Boltzmann-Gesetz: Temperatur von Sonne und Planeten	228
6.3.4	Beispiel II zum Stefan-Boltzmann-Gesetz: Vergleich von Strahlung und Leitung	230
6.3.5	Historisches zur Wärmestrahlung	231
6.4	Nutzung der Sonnenenergie	234
6.4.1	Verfügbarkeit der Sonnenenergie	234
6.4.2	Thermosiphon	235
6.4.3	Treibhaus	238
6.4.4	Konzentrierende Kollektoren. Das Brennglas	239
7	Mischungen und Mischphasen	241
7.1	Chemisches Potential	241
7.1.1	Charakterisierung von Mischungen, Lösungen und Legierungen	241
7.1.2	Das chemische Potential	242
7.1.3	Acht nützliche Eigenschaften des chemischen Potentials	244
7.1.4	Die Meßbarkeit des chemischen Potentials	246
7.2	Vermischungsgrößen Chemisches Potential idealer Mischungen	248
7.2.1	Vermischungsgrößen allgemein	248
7.2.2	Vermischungsgrößen bei idealen Gasen	250
7.2.3	Ideale Mischungen	251
7.2.4	Chemische Potentialfunktionen idealer Mischungen	252

7.3	Osmose	253
7.3.1	Osmotischer Druck in verdünnten Lösungen.	
	Van't Hoff'sches Gesetz	253
7.3.2	Beispiel I zum osmotischen Druck Pfeffer'sche Säule	255
7.3.3	Beispiel II zum osmotischen Druck: Meerwasserentsalzung	258
7.3.4	Beispiel III zum osmotischen Druck: Physiologische Kochsalzlösung	259
7.3.5	Eine energetische Interpretation der Osmose	260
7.4	Mischphasen	262
7.4.1	Gibbs'sche Phasenregel	262
7.4.2	Freiheitsgrade	263
7.5	Flüssig-Dampf-Gleichgewichte (ideal)	264
7.5.1	Ideales Raoult'sches Gesetz	264
7.5.2	Ideale Phasendiagramme binärer Mischungen	265
7.5.3	Verdampfungsvorgang im Phasendiagramm	268
7.5.4	Beispiel I zum Raoult'schen Gesetz: CO ₂ in Atmosphäre und Meer	269
7.5.5	Beispiel II zum Raoult'schen Gesetz: Mineralwasser	270
7.5.6	Beispiel III zum Raoult'schen Gesetz: Dampfdruckerniedrigung und Siedepunktserhöhung	270
7.6	Weitere Beispiele zum Raoult'schen Gesetz	272
7.6.1	Molmasse – das mol als Einheit	272
7.6.2	Beispiel IV zum Raoult'schen Gesetz: Binäre Mischung aus Propan und Butan	273
7.6.3	Destillation im „Batch“ Verfahren	276
7.7	Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (Real)	279
7.7.1	Aktivität und Fugazität	279
7.7.2	Reales Raoult'sches Gesetz	280
7.7.3	Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten	281
7.7.4	Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten	283
7.7.5	Aktivitätskoeffizient bei Mischungswärme Konstruktion von Phasendiagrammen	283

7.8	Freie Enthalpie einer Phasenmischung	286
7.8.1	Graphische Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen	286
7.8.2	Phasendiagramm bei lückenloser Mischbarkeit	290
7.8.3	Mischungslücke in der flüssigen Phase	292
7.9	Legierungen	292
7.9.1	(T,c ₁)-Diagramme	292
7.9.2	Mischkristalle und Eutektikum	295
7.9.3	Gibbs'sche Phasenregel	296
7.9.4	Andere Phasendiagramme	296
8	Chemisch reagierende Mischungen	297
8.1	Stöchiometrie und Massenwirkungsgesetz	297
8.1.1	Stöchiometrie	297
8.1.2	Beispiel zur Stöchiometrie: Atmungsquotient RQ	299
8.1.3	Massenwirkungsgesetz	300
8.1.4	Massenwirkungsgesetz für ideale Mischungen und Mischungen idealer Gase	301
8.1.5	Historisches zum Massenwirkungsgesetz	302
8.1.6	Beispiel I zum Massenwirkungsgesetz idealer Gase: Haber-Bosch-Synthese	303
8.1.7	Historisches zur Haber-Bosch-Synthese	304
8.1.8	Beispiel II zum Massenwirkungsgesetz idealer Gase: Zerfall von Kohlendioxid	305
8.1.9	Gleichgewicht in stöchiometrischen Mischungen ideal Gase	307
8.2	Reaktionswärmen, Reaktionsentropie und absolute Entropiewerte	310
8.2.1	Die additiven Konstanten in u und s	310
8.2.2	Reaktionswärmen und Bindungsenergien	311
8.2.3	Reaktionsentropien	313
8.2.4	Prinzip vom kleinsten Zwang	314

8.3	Nernst'sches Wärmetheorem. Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	315
8.3.1	Dritter Hauptsatz in der Nernst'schen Formulierung	315
8.3.2	Beispiel zum 3. Hauptsatz: Umwandlungswärme von Zinn	316
8.3.3	Dritter Hauptsatz in der Planck'schen Formulierung	317
8.3.4	Absolutwerte von Energie und Entropie	319
8.4	Energetische und entropische Beiträge zum Gleichgewicht	319
8.4.1	Drei Anteile der freien Enthalpie	319
8.4.2	Beispiel I: Wasserstoffdissoziation	321
8.4.3	Beispiel II: Ammoniaksynthese	323
8.5	Die Brennstoffzelle	325
8.5.1	Chemische Reaktionen	325
8.5.2	Typenvielfalt	326
8.5.3	Thermodynamik	327
8.5.4	Effekt von Temperatur- und Druckänderungen	330
8.5.5	Leistung der Brennstoffzelle	331
8.5.6	Wirkungsgrad	332
8.6	Thermodynamik der Photosynthese	333
8.6.1	Das Dilemma der Glukose-Synthese	333
8.6.2	Massenbilanzen	334
8.6.3	Energiebilanz. Warum eine Pflanze viel Wasser braucht.	336
8.6.4	Entropiebilanz. Warum eine Pflanze viel Luft braucht.	338
8.6.5	Diskussion	340
9	Feuchte Luft	341
9.1	Charakterisierung feuchter Luft	341
9.1.1	Feuchtegrad	341
9.1.2	Enthalpie feuchter Luft	342
9.1.3	Tabelle für feuchte Luft	344
9.1.4	Das (h_{i+x}, x) -Diagramm	344

9.2	Einfache Prozesse in feuchter Luft	346
9.2.1	Zufuhr von Wasser	346
9.2.2	Erwärmung	346
9.2.3	Mischen	346
9.2.4	Mischung feuchter Luft mit Nebel	347
9.3	Verdampfungsgrenze und Kühlgrenze	348
9.3.1	Massenbilanz und Verdampfungsgrenze	348
9.3.2	Energiebilanz und Kühlgrenze	349
9.4	Zwei instruktive Beispiele - Sauna und Wolkenuntergrenze	351
9.4.1	Eine Sauna wird klimatisiert	351
9.4.2	Wolkenuntergrenze	353
9.5	Faustregeln	355
9.5.1	Alternative Feuchteangaben	355
9.5.2	Trocken-adiabatischer Temperaturgradient	356
9.5.3	Die Wolkenuntergrenze. Abschätzung	357
9.6	Verdunstung	358
9.6.1	Der Druck von gesättigtem Dampf bei Gegenwart von Luft	358
9.6.2	Verdunstung	360
9.6.3	Zwei Beispiele für Verdunstung	361
10	Ausgesuchte Probleme der Thermodynamik	362
10.1	Tropfen und Blasen	362
10.1.1	Verfügbare freie Energie	362
10.1.2	Notwendige und hinreichende Gleichgewichtsbedingungen	363
10.1.3	Verfügbare freie Energie als Funktion des Radius'	364
10.1.4	Keimbildungsbarriere für Tropfen	366
10.1.5	Keimbildungsbarriere für Blasen	368
10.1.6	Bewertung	368
10.2	Nebel und Wolken. Tropfen in feuchter Luft	369

10.2.1	Problemstellung	369
10.2.2	Verfügbare freie Energie, Gleichgewichtsbedingungen	369
10.2.3	Wasserdampfdruck im Phasengleichgewicht	371
10.2.4	Die Form der verfügbaren freien Energie	372
10.2.5	Keimbildungsbarriere und Tropfenradius	375
10.3	Luftballons	376
10.3.1	Druck-Radius-Charakteristik	376
10.3.2	Stabilität eines Ballons	380
10.3.3	Ein anschauliches Argument zur Stabilität des Ballons	383
10.3.4	Gleichgewichte kommunizierender Ballons	385
10.4	Schall	388
10.4.1	Wellengleichung	388
10.4.2	Lösung der Wellengleichung, d'Alembert-Methode	391
10.4.3	Ebene harmonische Wellen	394
10.4.4	Ebene harmonische Schallwellen	395
10.5	Landau-Theorie der Phasenübergänge	397
10.5.1	Freie Energie und Last als Funktion von Temperatur und Dehnung	397
10.5.2	Phasenübergang erster Ordnung	397
10.5.3	Phasenübergang zweiter Ordnung	400
10.5.4	Phasenübergänge unter Last	402
10.5.5	Eine Bemerkung zur Klassifizierung von Phasenübergängen	403
10.6	Schwellen und Schrumpfen von Gelenk	404
10.6.1	Phänomene	404
10.6.2	Freie Enthalpie	406
10.6.3	Schwellen und Schrumpfen als Funktion der Temperatur	409
10.7	Gedächtnislegierungen	412
10.7.1	Phänomene und Anwendungen	412
10.7.2	Ein Modell für Gedächtnislegierungen	416
10.7.3	Entropische Stabilisierung	420
10.7.4	Pseudoelastizität	423
10.7.5	Latente Wärme	428
10.7.6	Simulation einer Gedächtnislegierung	430

11	Thermodynamik irreversibler Prozesse	435
11.1	Reinstoffe	435
11.1.1	Die Gesetze von Fourier und Navier-Stokes.....	435
11.1.2	Scherströmung und Wärmeleitung zwischen zwei Platten	438
11.1.3	Absorption und Dispersion des Schalls	440
11.2	Mischungen	443
11.2.1	Die Gesetze von Fourier, Fick und Navier-Stokes.....	443
11.2.2	Difusionskoeffizienten und Diffusionsgleichung	447
11.2.3	Stationäre Wärmeleitung gekoppelt mit Diffusion und chemischer Reaktion	449
Namen- und Sachverzeichnis		455