



150 Jahre
Wissen für die Zukunft
Oldenbourg Verlag

Thermodynamik

Ein Lehrbuch für Ingenieure

von

Prof. Dipl.-Ing. Herbert Windisch

3., verbesserte Auflage

Oldenbourg Verlag München

Prof. Dipl.-Ing. Herbert Windisch ist seit 1991 Professor für Kolbenmaschinen und Thermodynamik an der Hochschule Heilbronn im Studiengang Maschinenbau. Nach dem Studium an der Universität Kaiserslautern war er von 1981-1991 in der Serienmotorentwicklung bei der Fa. AUDI in Neckarsulm tätig.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2008 Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH
Rosenheimer Straße 145, D-81671 München
Telefon: (089) 450 51-0
oldenbourg.de

Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Lektorat: Anton Schmid
Herstellung: Anna Grosser
Coverentwurf: Kochan & Partner, München
Gedruckt auf säure- und chlorfreiem Papier
Gesamtherstellung: Druckhaus „Thomas Müntzer“ GmbH, Bad Langensalza

ISBN 978-3-486-58276-5

Vorwort

Noch ein Thermodynamikbuch, warum? Viele, die sich mit der Thermodynamik auseinandersetzen wollen oder müssen, sehen sich plötzlich einem Wust von neuen Begriffen und Definitionen gegenüber. Mal gilt diese Formel, mal die andere. In der Vorlesung war noch alles klar, aber bei der Prüfungsvorbereitung kommen Fragen über Fragen. Vielleicht hätte ich doch in alle Vorlesungen gehen sollen! Wer kann mir das noch einmal erklären?

Es gibt zur Thermodynamik viele hervorragende Sachbücher, aber kaum Lehrbücher, die konsequent didaktisch aufgebaut sind. In diesem Buch habe ich den Versuch unternommen dem Anspruch eines Lehrbuches gerecht zu werden. In jedem Kapitel werden Lernziele vereinbart, es wird beschrieben, wann und wozu man den nachfolgenden Stoff braucht. Dann folgen die Darlegung und die Herleitung der Zusammenhänge und am Schluss wird noch einmal das Allerwichtigste kurz zusammengefasst. Beispiele im Text zeigen, wie Aufgaben gelöst werden können. Am Ende eines jeden Kapitels sind viele Kontrollfragen und Übungsaufgaben zusammengestellt. Viele dieser Aufgaben sind ehemalige Klausuraufgaben und zeigen was erwartet wird. Für alle Kontrollfragen und Übungsaufgaben sind die Lösungen auf den Internetseiten des Verlages unter <http://www.oldenbourg-wissenschaftsverlag.de> nachzulesen. Die Lösungen sind absichtlich nicht im Buch, um die Bereitschaft zur Lösungsfindung zu unterstützen.

Das Buch wendet sich vorrangig an Studierende des Maschinenbaus und verwandter Fachdisziplinen, an Fachhochschulen, Universitäten und Berufsakademien. Ich lehre nun seit 1990 dieses Fach an der Hochschule Heilbronn und habe diese Vorlesung durch anonyme Fragebogenaktionen den studentischen Bedürfnissen angepasst. Bei der Auswahl der Beispiele habe ich deshalb bewusst, wenn es geht, keine Hightech-Apparate verwendet, sondern Einrichtungen und Nutzungen im Alltag, weil diese allen Studierenden im Grundstudium geläufig sind. Ein Stichwortverzeichnis führt Sie, wenn nötig, noch einmal zu den Definitionen und Herleitungen zurück. Bei den Herleitungen habe ich zuerst die Formel vorangestellt und dann hergeleitet, weil man so bei Prüfungen die richtige Formel schnell findet.

Die internationale Sprache der Technik ist Englisch. Das angehängte Wörterbuch soll Sie in die Lage versetzen, Sekundärliteratur, Veröffentlichungen oder auch Sachbücher zu lesen und zu studieren. Falls Sie ein Semester oder größere Teile des Studiums im Ausland absolvieren, leistet Ihnen diese Unterlage wertvolle Hilfe.

Für weitere Verbesserungen und Anregungen bin ich dankbar und würde mich freuen, wenn Sie über windisch@hs-heilbronn.de Kontakt mit mir aufnehmen.

Ein ganz dickes Dankeschön möchte ich an Birgid, Gordon und Paula Jo richten, die mich während der Arbeit an diesem Buch moralisch und logistisch unterstützten und viele Wochenenden und Abende auf mich verzichtet haben.

Ebenso bedanken will ich mich bei dem Herausgeber Prof. Dr. H. Geupel, der mich zu diesem Buch angeregt hat, und bei den Mitarbeitern im Verlag für die gute Zusammenarbeit. Mein weiterer Dank gehört Frau Barbara Goedeckemeyer für die Erstellung der Worddokumente, Herrn Ingo Roth für die Erarbeitung der Vektorgrafiken und Frau Hedwig Merettig, die die neue Rechtschreibung in dieses Buch gebracht hat.

Heilbronn, 2001

Herbert Windisch

Vorwort zur 2. Auflage

Einen besonderen Dank möchte ich gerne allen Studierenden der Studiengänge Maschinenbau und Automotive System Engineering der Hochschule Heilbronn aussprechen, die durch aufmerksame Mitarbeit und Diskussion unscharfe oder unglückliche Formulierungen aufgezeigt und mir Druckfehler mitgeteilt haben. Ebenso bedanken will ich mich bei den Kollegen, die die Belegexemplare studiert und mit ihrer Kritik und Anregungen zur Verbesserung dieser Auflage beigetragen haben. Ganz besonders gefreut habe ich mich über die vielen Anfragen von Studierenden aus dem In- und Ausland die von dem Angebot Gebrauch gemacht haben, sich Rat und Erklärungen ganz individuell einzuholen.

Heilbronn, 2006

Herbert Windisch

Vorwort zur 3. Auflage

Wer dieses Buch hat, scheint es zu behalten. Jedenfalls habe ich noch keines in ebay gefunden, ich schaue allerdings nicht jeden Tag rein. Vielleicht liegt es daran, dass das didaktische Konzept aufgeht und viele sich sagen: „so kann ich das später noch einmal nachlesen und wieder verstehen“. Vielen Dank den Kollegen, die mir Anregungen zur Weiterentwicklung dieses Buches gegeben haben. Vielen Dank will ich ebenfalls den Studierenden aussprechen, die mir mit ihren Anregungen halfen auch die Lösungen so zu gestalten, dass diese für eine selbständige Übungs- und Vorbereitungsarbeit besser geeignet sind. Herrn Anton Schmid von der Redaktion danke ich besonders für die mühevollen Kleinarbeit, die er sich zu Formattierungen über Zuordnungen im Text bis hin zu Formulierungen gemacht hat.

Heilbronn, 2008

Herbert Windisch

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einführung	1
1.1 Thermodynamik wozu?	1
1.2 Welche Aussagen macht die Thermodynamik?	1
1.3 Methoden der Thermodynamik	2
2 System und Zustand	5
2.1 System, Systemgrenze, Systemeigenschaften	5
2.1.1 Systeme	5
2.1.2 Systemeigenschaften	7
2.2 Zustand und Zustandsgrößen	9
2.2.1 Zustand und Prozess	10
2.2.2 Zustandsgrößen	10
2.3 Thermische Zustandsgleichung	19
2.3.1 Die individuelle Gaskonstante R_i	20
2.3.2 Die allgemeine Gaskonstante R	23
2.4 Zustandsdiagramme	24
3 Prozesse und Prozessgrößen	27
3.1 Prozesse	27
3.1.1 Zustandsänderungen durch Prozesse	28
3.2 Der Energieerhaltungssatz	32
3.3 Wärme, Wärmemenge, Wärmekapazität	33
3.3.1 Spezifische Wärmekapazität c	34
3.3.2 Spezifische Wärmekapazitäten von festen und flüssigen (gasförmigen) Stoffen in der Anwendung	39
3.3.3 Mischungstemperatur	41
3.3.4 Schmelz- und Verdampfungsenthalpie	43

3.4	Arbeit.....	47
3.4.1	Umwandlung mechanischer oder elektrischer Arbeit in thermische Energie.....	48
4	Der 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik	55
4.1	Die Innere Energie	55
4.2	Der 1. Hauptsatz für geschlossene Systeme.....	60
4.2.1	Ruhende Systeme	60
4.2.2	Bewegte Systeme	62
4.3	Der 1. Hauptsatz für offene Systeme	62
4.3.1	Stationäre Prozesse.....	63
4.4	Kalorische Zustandsgleichung	70
4.4.1	Innere Energie	70
4.4.2	Enthalpie	71
4.5	Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik.....	75
4.5.1	Die Entropie	77
4.6	Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik.....	87
5	Zustandsänderungen idealer Gase	89
5.1	Die isochore Zustandsänderung ($V = \text{konst.}$).....	91
5.2	Die isobare Zustandsänderung ($p = \text{konst.}$)	94
5.3	Die isotherme Zustandsänderung ($T = \text{konst.}$).....	99
5.4	Die isentrope Zustandsänderung ($s = \text{konst.}$).....	104
5.5	Die polytrope Zustandsänderung	110
6	Gasmischungen, feuchte Luft und Dampf	123
6.1	Gasmischungen idealer Gase	123
6.1.1	Der Raumanteil und das Partialvolumen	124
6.1.2	Der Massenanteil.....	125
6.1.3	Die Dichte einer Gasmischung.....	126
6.1.4	Die Molmasse einer Gasmischung.....	127
6.1.5	Umrechnung Massenanteil in Raumanteil	127
6.1.6	Der Partialdruck p_i	128
6.1.7	Die spezifischen Wärmekapazitäten c_p und c_v	128
6.2	Dampf.....	132
6.2.1	Das Verhalten von reinen Stoffen am Beispiel Wasser	132
6.2.2	Zustandsgrößen von Nassdampf	137
6.2.3	Das T,s - und h,s -Diagramm für Wasser	139

6.3	Feuchte Luft (Gas-Dampf-Gemisch).....	144
6.3.1	Absolute Feuchte.....	146
6.3.2	Relative Feuchte.....	147
6.3.3	Das spezifische Volumen feuchter Luft.....	148
6.3.4	Die spezifische Enthalpie feuchter Luft.....	149
6.3.5	Das h,x -Diagramm für feuchte Luft.....	152
7	Prozesse von Kraft- und Arbeitsmaschinen	157
7.1	Grundsätzliches zu Kreisprozessen.....	157
7.2	Vergleichsprozesse von Kraftmaschinen.....	163
7.2.1	Der Carnot-Prozess.....	164
7.2.2	Der Gleichraum-Prozess.....	170
7.2.3	Der Gleichdruck-Prozess.....	175
7.2.4	Der Seiliger-Prozess.....	181
7.2.5	Der Joule-Prozess.....	185
7.2.6	Der Stirling-Prozess.....	191
7.3	Kältemaschinen und Wärmepumpe.....	197
7.3.1	Gaskältemaschinen.....	200
7.3.2	Dampfkältemaschinen.....	202
7.4	Der Verdichter.....	204
7.4.1	Der verlustlose Verdichter.....	204
7.4.2	Der reale Verdichter.....	207
7.4.3	Isentroper Turbinen- und Verdichtewirkungsgrad.....	215
8	Ausgewählte adiabate, rigide Strömungsprozesse	223
8.1	Grundlagen.....	223
8.2	Die adiabate Drosselung.....	230
8.3	Die adiabate Düsen- und Diffusorströmung.....	233
8.3.1	Düse.....	233
8.3.2	Diffusor.....	238
8.4	Querschnittsflächen bei isentroper Düsen- und Diffusorströmung.....	242
9	Wärmeübertragung	249
9.1	Wärmeleitung.....	253
9.1.1	Wärmeleitung durch eine ebene Wand.....	254
9.1.2	Wärmeleitung durch mehrschichtige ebene Wände.....	259
9.1.3	Wärmeleitung durch zylindrische Wände.....	262
9.2	Wärmeübergang.....	266
9.2.1	Berechnung der Wärmeübergangszahl über die Nußelt-Zahl.....	269
9.2.2	Nußelt-Beziehungen beim Phasenwechsel.....	285

9.3	Wärmedurchgang	294
9.4	Temperaturstrahlung	300
9.4.1	Wärmeübertragung durch Strahlung	310
9.4.2	Das Strahlungsverhalten von Gasen.....	315
9.5	Wärmeübertrager.....	316
9.5.1	Berechnung von Rekuperatoren.....	319
10	Tabellen	341
11	Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen	355
12	Literaturverzeichnis	361
13	Fachwörterlexikon	365
	Deutsch – Englisch.....	365
	Englisch – Deutsch.....	374
Index		383

1 Einführung

1.1 Thermodynamik wozu?

Der Mensch hat als einziges Lebewesen auf dieser Erde die Fähigkeit, das Feuer zu bändigen und zu nutzen. Die Nutzung des „Feuers“ verbessert unsere Lebensqualität ungemein: Eine warme Wohnung, ein gekochtes Essen, Licht bei Dunkelheit und – herausragendes Merkmal des modernen Lebens – die Mobilität der Menschen und der Waren. Lkws, Busse, Autos und Flugzeuge werden durch Verbrennungsmotoren angetrieben. Es ist ein uraltes Bestreben, das Feuer und die dabei entstehende Wärme so effektiv wie möglich zu nutzen. Es ist also kein Zufall, dass die Wärmelehre, so nannte man die Thermodynamik früher, eine grundlegende Technikwissenschaft ist. Heute nutzen wir viel mehr Energieformen als nur die Wärme. Deshalb hat sich die Thermodynamik zur allgemeinen Energielehre entwickelt. Keine Technikdisziplin, ob nun Maschinenbau oder Elektrotechnik und deren Derivate, kommt daher ohne Thermodynamik als Grundlagenfach aus. Um effektive Maschinen und Anlagen zu konzipieren, ist die Kenntnis der Hauptsätze der Thermodynamik (grundlegende Gesetzmäßigkeiten) unerlässlich. Mit zunehmender Knappheit der fossilen Brennstoffe wird uns die Thermodynamik bei der Erschließung und der Nutzung anderer Energiequellen und Formen helfen müssen. Damit ist sie eine der Schlüsselwissenschaften für die Sicherung unseres Wohlstandes in der Zukunft.

1.2 Welche Aussagen macht die Thermodynamik?

Die Thermodynamik zeigt die Grenzen und Gesetzmäßigkeiten auf, die bei der Umwandlung von einer Energieform in die andere bestehen. So lässt sich elektrische Energie ohne weiteres zu nahezu 100 Prozent in thermische Energie, allgemein als Wärme bezeichnet, umwandeln. Der umgekehrte Weg dagegen, Strom aus Wärme zu erzeugen, erfordert aufwendige technische Prozesse und ist stark verlustbehaftet.

Für die Auslegung der Verfahren zur Energieumwandlung macht die Thermodynamik grundlegende Aussagen, die allerdings einen uralten Menschheitstraum, das Perpetuum mobile, als Seifenblase zerplatzen lassen. Diese Kenntnisse ermöglichen aber die Herstellung ressourcenschonender und umweltfreundlicher Produkte. Die Thermodynamik beschreibt auch das

Verhalten der Stoffe bei der Energieumwandlung: Warum ist es beim Haar-Trocknen effektiver, das Haar nicht nur anzublasen, sondern die Luft vorher zu erwärmen? Die Thermodynamik liefert Stabilitätskriterien, genauer gesagt Wahrscheinlichkeitsaussagen: Warum vermischen sich z.B. Milch und Kaffee dauerhaft, während sich Wasser und Öl sofort wieder entmischen? Für alle Technikdisziplinen sind auch die Gesetzmäßigkeiten zum Wärmetransport von großer Bedeutung. Überall in der technischen Anwendung tauchen die Aufgaben „Heizen, Kühlen, Isolieren und Klimatisieren“ auf. Das reicht vom Kühlen eines Hochleistungsprozessors auf einer Platine im PC über das Kochen im Haushalt bis hin zur komplexen Klimatisierung eines Gebäudes.

1.3 Methoden der Thermodynamik

Vielen Studierenden bereitet dieses Fach Mühe, weil sie sich nicht mit den Methoden und der Terminologie der Thermodynamik befasst haben. Dieses Kapitel soll zum besseren Verständnis beitragen und dazu motivieren, sich die Sprache der Thermodynamik anzueignen.

Grundsätzlich gibt es zwei Herangehensweisen an die Problematik. Die klassische oder phänomenologische Thermodynamik arbeitet mit den makroskopischen Größen, die an Stoffen beobachtet werden können, wie z.B. Temperatur, Druck und Volumen. Dabei wird immer die Stoffmenge als Gesamtheit betrachtet. Im Gegensatz dazu steht die statistische Thermodynamik, die sich selbst als statistische Mechanik beschreibt. Hier wird das Verhalten jedes einzelnen Atoms oder Moleküls einer Stoffmenge beschrieben, das heißt, die makroskopischen Größen der klassischen Thermodynamik werden auf das mechanische Verhalten (Bewegung) dieser Teilchen zurückgeführt. Dadurch werden die Aussagen allgemeiner als die der klassischen Thermodynamik.

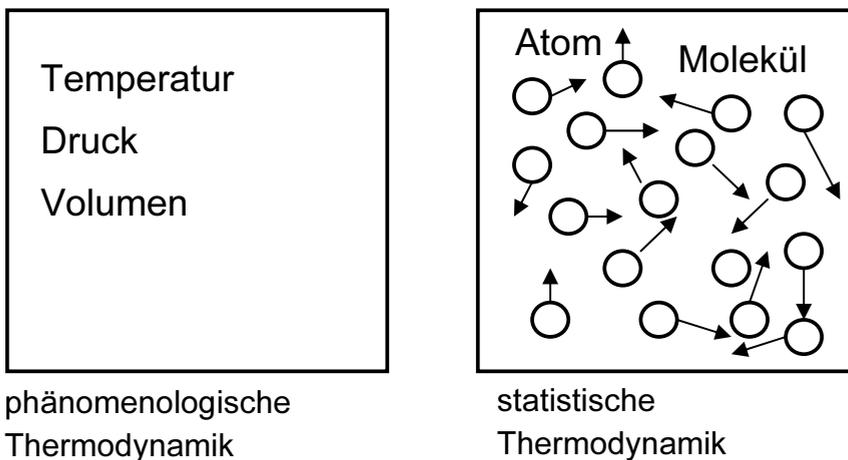


Abbildung 1-1: Betrachtungsweisen in der Thermodynamik

Da aber an technischen Vorgängen in der Regel sehr viele Teilchen beteiligt sind, kann deren Verhalten in der Gesamtheit nur mit den Methoden der Statistik beschrieben werden, was eine mathematische Behandlung sehr kompliziert macht und wodurch sie für eine breite Anwenderschaft unzugänglich wird. Es ist jedoch nicht zu unterschätzen, dass die Betrachtungsweisen der statistischen Thermodynamik für einige Phänomene sehr anschauliche Erklärungen liefern können. Deshalb wird auch in diesem Buch gelegentlich auf diese Betrachtungsweisen zurückgegriffen.

Im Bereich der ingenieurmäßigen Anwendung der Thermodynamik steht die phänomenologische Thermodynamik eindeutig im Vordergrund. Deshalb wird diese klassische Thermodynamik in diesem Buch vorrangig behandelt.

Auch wenn die Bezeichnung „**Thermodynamik**“ auf die Beschreibung instationärer, sich schnell ändernder Vorgänge schließen lässt, so ist oft das absolute Gegenteil der Fall. Für den Bereich der Grundlagen der Thermodynamik gilt eher das Wort „**Thermostatik**“. Dort werden verschiedene statische, also zeitlich unveränderliche Zustände miteinander verglichen. Veränderungsvorgänge werden idealisiert, damit sie einfach beschrieben werden können. Damit kommen wir zu einer der wesentlichen Methoden, die in der Thermodynamik benutzt wird. Komplizierte, unübersichtliche Vorgänge werden soweit idealisiert, bis sie einer einfachen Beschreibung genügen, die sozusagen im Kopf zu bewältigen ist. Hieraus können dann Kernaussagen abgeleitet werden. Durch schrittweise Annäherung dieses idealisierten Modells an die Realität kann dann auch das Realverhalten beschrieben werden.

Ein einfaches Beispiel hierfür ist das „ideale Gas“: Man denkt sich ein Gas, das sich streng an mathematische Gesetze hält. Eine Aussage für das ideale Gas ist z.B., dass sich die Volumina verschiedener Zustände wie deren absolute Temperaturen verhalten:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

Luft bei Umgebungsdruck und üblichen Temperaturen verhält sich ziemlich genau wie ein ideales Gas. Allerdings bedeutet das im Grenzfall auch: Bei einer Temperatur gleich null ist auch das Volumen gleich null, was bei Materie nie sein kann.

Wegen dieser Methode werden Begriffe aufgebaut, die genau definiert sind und daher auch strikt nur so verwendet werden dürfen. Dies ergibt eine Sprache, die dann konsequenterweise einem Laien nicht zugänglich ist. Einige Ausdrücke werden jedoch auch in der Umgangssprache verwendet, wobei dann die ursprüngliche Definition aufgehoben oder erweitert wird, was bei Anfängern oft Verwirrung stiftet. Begriffe wie Wärmehalt oder Energieerzeuger sind in der Thermodynamik verboten, weil sie gegen einen wichtigen Grundsatz der Thermodynamik verstoßen. Zum Beispiel muss der „Energieerzeuger“ in der Thermodynamik eigentlich „Energieumwandler“ heißen, weil Energie nicht erzeugt oder vernichtet, sondern nur umgewandelt werden kann.

Die ersten Kapitel dienen zur Darstellung und zur Definition dieser Sprache. Nur wenn Sie die Begriffe exakt verwenden, können Sie sich mit Fachleuten schnell und sicher verständigen. Für den Alltag ist diese Sprache untauglich.

2 System und Zustand

2.1 System, Systemgrenze, Systemeigenschaften

Lernziel Objekte oder Bereiche für energetische Untersuchungen müssen den Systemvarianten zugeordnet werden können. Die Systemgrenzen müssen sinnvoll gezogen und deren idealisierte Eigenschaften mit den hier definierten Fachausdrücken benannt werden können.

Um Maschinen, Anlagen oder einzelne Bereiche daraus zu untersuchen, ist es zweckmäßig, sich von einer detaillierten Betrachtung zu lösen. Zur besseren Übersicht wird eine idealisierte, vereinfachte Form eingeführt. Diese vereinfachten Systeme werden zur Kennzeichnung der örtlichen oder stofflichen Ausdehnung durch **Systemgrenzen** gegenüber der Umgebung eingegrenzt. Die Thermodynamik verwendet zwei Grundtypen von Systemen.

2.1.1 Systeme

Das offene System

Systeme, die mit Materie durchflossen werden, z.B. ein Wärmeaustauscher (Abbildung 2-1), nennt man offene Systeme.

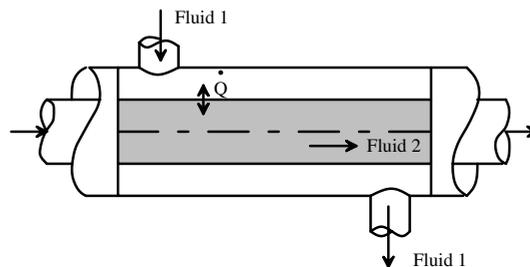


Abbildung 2-1: Wärmeaustauscher (Rekuperator)

Gase und Flüssigkeiten werden unter dem Begriff *Fluide* zusammengefasst.

Die Systemgrenze, die um ein offenes System gesetzt wird, ist in der Regel ortsfest. Das Innere des Systems ist meist nicht von Interesse. Lediglich an den Systemgrenzen werden Energiebilanzen erstellt. Man spricht deshalb auch von einem Bilanz- oder Kontrollraum. Das Ersatzbild für den Wärmeaustauscher aus Abbildung 2-1, z.B. ein Wasser/Öl-Kühler, wird wie folgt skizziert (Abbildung 2-2).

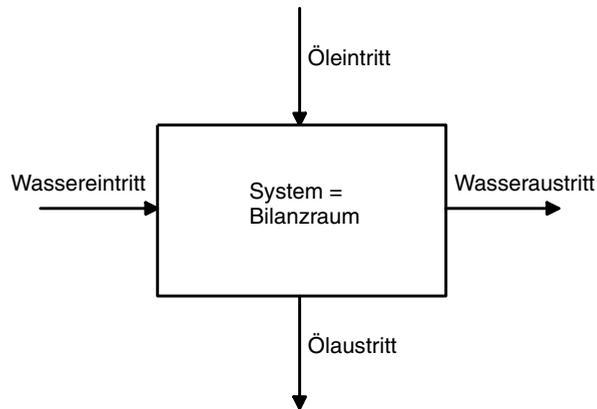


Abbildung 2-2: Ersatzbild Wasser/Öl-Kühler

Das geschlossene System

Systeme, die eine materiedurchlässige Systemgrenze haben, nennt man geschlossene Systeme. Das bedeutet, die Anzahl der im geschlossenen System vorhandenen Atome oder Moleküle ist immer konstant. Die Systemgrenzen sind verschiebbar. Ein geschlossenes System liegt z.B. beim Kompressionstakt eines 4-Takt-Verbrennungsmotors vor. Die Ventile sind geschlossen und der Kolben komprimiert das eingeschlossene Gas. Das Gas stellt das geschlossene System dar.

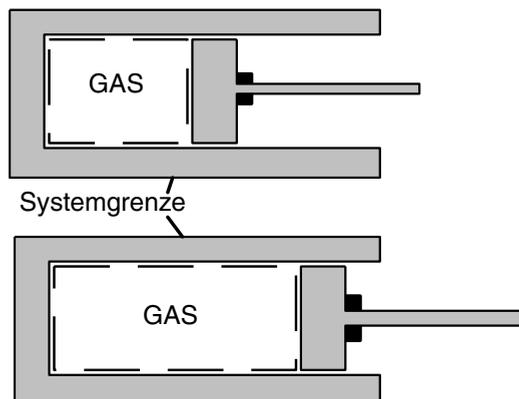


Abbildung 2-3: Zylinder mit beweglichen Kolben

2.1.2 Systemeigenschaften

Den beiden Systemen werden nun bestimmte Eigenschaften zugeordnet. Genauer gesagt, es wird definiert, welche Durchlässigkeit die Systemgrenzen haben. Der Energieinhalt eines Systems kann durch Wärmeaustausch oder durch Einwirkung von Arbeit verändert werden.

Ein System, das an den Systemgrenzen keinerlei Wärmeaustausch zulässt, nennt man ein **adiabates System**. Das Gegenteil einer adiabaten Systemgrenze ist eine **diatherme Wand**.

adiabat =	diatherm =
wärme <u>u</u> n n durchlässig	wärmedurchlässig

Ein ideal isoliertes Rohr, das durchflossen wird, stellt also ein „adiabates offenes System“ dar. Ein adiabates System lässt aber die Einwirkung von Arbeit zu. Abbildung 2-4 zeigt einen ideal isolierten Zylinder mit einem verschiebbaren Kolben, der ebenfalls ideal isoliert ist. Es liegt hier ein „geschlossenes adiabates System“ vor.

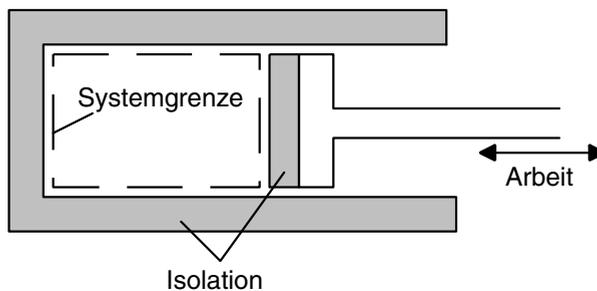


Abbildung 2-4: Geschlossenes adiabates System

Üblicherweise wird nur die Systemgrenzeigenschaft „wärmeundurchlässig“ gekennzeichnet. Es ist aber auch denkbar, dass über die Systemgrenzen zwar Wärme, aber keine Arbeit einwirken kann. In diesem Fall spricht man von einem „**rigiden System**“.

adiabat =	rigid =
wärme <u>u</u> n n durchlässig	arbeits <u>u</u> n n durchlässig

Ein **geschlossenes, adiabates und rigides System** bezeichnet man als „**abgeschlossenes System**“. Es wird gebraucht, wenn Wechselwirkungen im System ohne jeglichen Einfluss der Umgebung betrachtet werden sollen.

Eine weitere Systemeigenschaft beschreiben die Ausdrücke **homogen** und **heterogen**. Sind in einem System die Stoffeigenschaften an jeder Stelle im System gleich, so spricht man von einem „homogenen System“. Das Gegenteil davon ist ein „heterogenes System“. Heterogene Systeme sind mathematisch nicht oder nur mit großem Aufwand beschreibbar und daher nicht für unsere Untersuchungen geeignet. Ein Grenzfall, bezüglich der Beschreibbarkeit, zwischen einem homogenen und einem heterogenen System ist das „kontinuierliche System“. Hier verändern sich die Stoffgrößen oder Stoffeigenschaften kontinuierlich mit einer Koordinate oder über die Zeit.

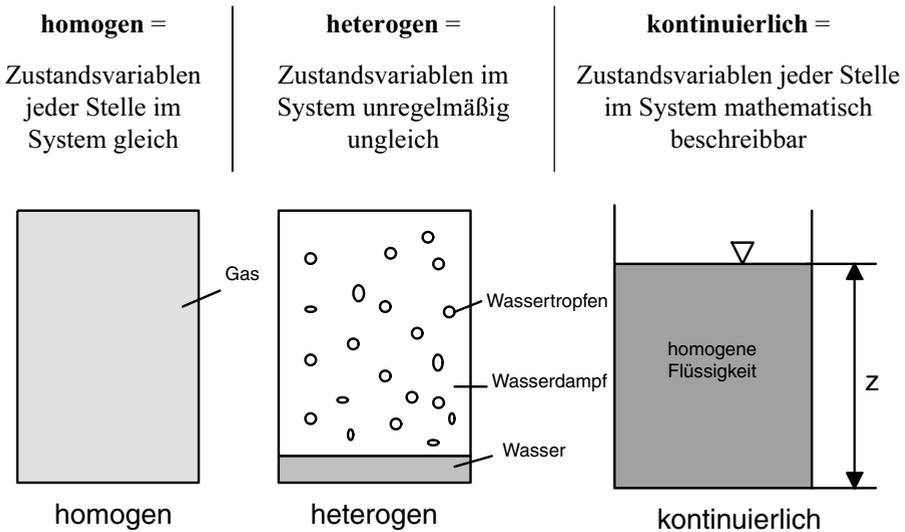


Abbildung 2-5: Homogenes, heterogenes, kontinuierliches System

Ein Behälter, der mit einem Gas gefüllt ist, das sich im Ruhezustand befindet, kann als Beispiel für ein homogenes System genannt werden. Bereiche, die in ihren physikalischen und chemischen Größen homogen sind, bezeichnen wir als **Phase**. Enthält z.B. ein Behälter eine gasförmige und eine flüssige Phase, so sprechen wir von einem Mehrphasensystem.

Ein Beispiel für ein heterogenes System ist ein Zylinder, dessen Boden mit siedendem Wasser bedeckt ist. Darüber befindet sich Wasserdampf mit schwebenden Wassertropfen, an den Wänden kondensiert Wasserdampf und bildet neue Tropfen.

Ein Behälter, der mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, stellt z.B. ein kontinuierliches System dar. Die Größe Druck ändert sich „kontinuierlich“ mit der Füllhöhe. In jeder Höhe z lässt sich der Druck p mit $p = \rho \cdot g \cdot z + p_{amb}$ berechnen (Abbildung 2-5).

Zusammenfassung Man unterscheidet offene und geschlossene Systeme. Ein offenes System wird von Materie durchflossen, in geschlossenen Systemen ist die Stoffmenge konstant.

Die Systemgrenzen sind adiabat, diatherm oder rigid. Ein geschlossenes, adiabates und rigides System wird als abgeschlossenes System bezeichnet. Die Materieeigenschaften im System sind homogen, kontinuierlich oder heterogen.

Einphasensysteme sind meist homogen oder kontinuierlich, Mehrphasensysteme immer heterogen.

Kontrollfragen:

Ordnen Sie folgende Systeme ein und geben Sie die Systemeigenschaften an:

1. Eine perfekte Thermoskanne, die bis zum Deckel mit Flüssigkeit gefüllt ist
2. Eine Sauerstoffflasche ohne Gasentnahme
3. Ein Kochtopf mit dichtem Deckel, gefüllt mit kaltem Wasser
4. Ein Kochtopf mit dichtem Deckel, teilweise gefüllt mit kochendem Wasser
5. Ein Kochtopf ohne Deckel mit kochendem Wasser
6. Ein mit Gas durchflossenes Rohr mit perfekter Isolierung
7. Ein Gasbehälter mit perfekt isolierten, ortsfesten Wänden, die keinerlei Möglichkeiten zulassen um Arbeit an dem System zu leisten.
8. Das Innenrohr des Wärmeaustauschers (Abb. 2-1, Rekuperator)

Lösungen unter <http://www.oldenbourg-wissenschaftsverlag.de>

2.2 Zustand und Zustandsgrößen

Lernziel Mit Hilfe der Zustandsgrößen soll der energetische Zustand vollständig beschrieben werden. Sie sollten Vorgänge im Inneren der Materie mit den Zustandsgrößen verbinden können und die Definition der Einheiten der Zustandsgrößen kennen. Weiterhin müssen Sie die verschiedenen Kategorien von Zustandsgrößen kennen und die verschiedenen Zustandsgrößen diesen zuordnen können. Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung müssen die abhängigen Zustandsgrößen berechnet werden können. Die individuelle Gaskonstante muss aus der universellen Gaskonstante bestimmt werden können. Die Darstellung von Zuständen in Zustandsdiagrammen muss beherrscht werden.

2.2.1 Zustand und Prozess

Der energetische Inhalt eines Systems lässt sich mit physikalisch messbaren Eigenschaften wie Druck, Temperatur, Geschwindigkeit usw. beschreiben. Dabei sind diese Eigenschaften variabel, d.h. der gleiche Energieinhalt kann z.B. durch verschiedene Anteile an kinetischer oder potentieller Energie in einem System vorhanden sein. Nehmen diese physikalischen Größen feste Werte an, so sprechen wir von einem bestimmten **Zustand** des Systems. Die physikalischen Größen, die den energetischen Inhalt des Systems beschreiben, sind die Zustandsvariablen oder Zustandsgrößen.

Den energetischen Zustand eines Automobils in einem bestimmten Augenblick kann man über seine Masse, die Fahrgeschwindigkeit (kinetische Energie), die Höhe über dem Meeresspiegel (potentielle Energie) und seinen Tankinhalt (innerer Energieinhalt) beschreiben. Den Pflegezustand oder Wertzustand dieses Automobils könnte man z.B. über Tachostand, Nutzungsdauer seit der Zulassung, Reifenprofiltiefe usw. beschreiben, wobei dann Letztere die Zustandsgrößen wären.

In der Thermodynamik interessieren nur die Zustandsgrößen, die uns helfen, den energetischen Zustand zu beschreiben. Den Vorgang, bei dem der Zustand eines Systems verändert wird, nennt man Prozess. Während eines Prozesses kann der Zustand nicht durch seine Zustandsgrößen beschrieben werden, weil diese sich dabei ständig ändern.

2.2.2 Zustandsgrößen

Den Zustand eines energetischen Systems kann man über den mechanischen (äußeren) Zustand und seinen inneren Zustand beschreiben. Nehmen wir z.B. ein Flugzeug. Fliegt das Flugzeug vorbei, so können wir von außen seinen Energieinhalt über die Fluggeschwindigkeit (kinetische Energie) und über seine Flughöhe (potentielle Energie) beschreiben. Befindet sich das Flugzeug voll getankt in Ruhe am Boden, so sind die äußeren Zustandsgrößen gleich null, aber der Energieinhalt im Flugzeug ist sehr groß. Aus dem Energieinhalt im Flugzeug (Kraftstoff = chemische Energie) kann z.B. ein Flug über den Atlantik bestritten werden. Auch der Energieinhalt einer ruhenden Sauerstoffflasche ist beträchtlich, wenn sie mit einem Druck von 15 MPa gefüllt ist. Diese Energien im System werden über die thermodynamischen Zustandsgrößen beschrieben.

Zusammenfassung Wir unterscheiden einen inneren und einen äußeren Energiezustand eines Systems. Diese Zustände werden über die inneren und äußeren Zustandsgrößen beschrieben.

Einige innere Zustandsgrößen sollen nun näher behandelt werden.

Masse und Molmasse

Ein System enthält eine bestimmte Menge eines Stoffes. Um diese Menge näher zu erfassen, kann man z.B. die **Masse m** benutzen, eine Vergleichszahl, die durch Wiegen (Vergleichen mit bekannten Gewichten) ermittelt wird.

Man kann jedoch auch jedes einzelne Molekül bzw. Atom zählen. Man erhält dann die **Teilchenzahl** N . Diese Teilchenzahl ist jedoch bei den bei der makroskopischen Betrachtungsweise auftretenden Mengen sehr groß ($N > \text{ca. } 10^{23}$ und mehr), so dass diese Mengenangabe schwer vorstellbar ist. Man benutzt daher die **Stoffmenge** n .

Die **Stoffmenge** n wird zur **Teilchenzahl** N über die so genannte

Avogadrokonstante: $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ mol} \quad (2.1)$$

streng proportional gesetzt d.h., die Stoffmenge n gibt an, das Wievielfache von N_A an Teilchen vorhanden ist. In der Regel wird die Stoffbezeichnung mit angegeben, z.B. $n_{\text{H}_2} \Rightarrow$ Stoffmenge von Wasserstoff.

Zwischen den Mengenmaßen **Stoffmenge** n und **Masse** m besteht nun eine Proportionalität. Ist nämlich m_T die Masse eines Teilchens des Stoffes, so gilt:

$$m = m_T \cdot N = m_T \cdot N_A \cdot n \quad (2.2)$$

Man bezeichnet nun

$$M = \frac{m}{n} = m_T \cdot N_A \quad \text{kg} / \text{kmol} \quad (2.3)$$

als **Molmasse** M des Stoffes.

Zusammenfassung Masse und Stoffmenge geben Auskunft über den Materieinhalt eines Systems. Über die Stoffmenge n wird die Teilchenzahl angegeben. Die Masse m ist über die Teilchenzahl und die Masse eines einzelnen Teilchens mit der Stoffmenge verknüpft.

Volumen V , spez. Volumen v ; Dichte ρ

Der Raum, den ein Stoff einnimmt, wird durch sein **Volumen** V gekennzeichnet. Es wird in m^3 oder entsprechenden Einheiten gemessen. Das **spezifische Volumen** v gibt an, welches Volumen ein Stoff pro Masseinheit einnimmt. Das spezifische Volumen ist abhängig von der Art des Stoffes, vom Aggregatzustand des Stoffes (fest, flüssig, gasförmig) und vom Zustand des Stoffes. Man erhält:

$$v = \frac{V}{m} \quad \text{m}^3 / \text{kg} \quad (2.4)$$

Die **Dichte** ρ gibt an, welche Masse ein Stoff pro Volumeneinheit hat. Die Dichte ist ebenso abhängig von der Art, vom Aggregatzustand und vom Zustand des Stoffes. Sie ist der reziproke Wert des spezifischen Volumens:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (2.5)$$

Beispiel 2-1: In einem geschlossenen System befindet sich ein Gas mit der Masse m . Die Systemgrenze wird so verschoben, dass sich das Volumen verdoppelt.

Wie haben sich Dichte und spez. Volumen verändert?

$$v_2 = \frac{V_2}{m_2} \quad \text{mit: } V_2 = 2 \cdot V_1 \quad \text{und: } m_2 = m_1 \quad \text{ist: } v_2 = \frac{2 \cdot V_1}{m_1} = 2 \cdot v_1$$

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{m_1}{2 \cdot V_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_1}{V_1} = \frac{\rho_1}{2}$$

Zusammenfassung Das Volumen V gibt die räumliche Ausdehnung einer Stoffmenge an. Das spezifische Volumen v gibt die räumliche Ausdehnung pro Masseinheit an und ist damit von der Gesamtmasse unabhängig. Die Dichte ρ ist der reziproke Wert des spezifischen Volumens v und gibt die Masse eines Stoffes pro Volumeneinheit an.

Druck p

Die Erfahrung lehrt, dass ein eingeschlossenes Gas auf Volumenveränderung mit Druckänderungen reagiert. Um zum Beispiel den Druck in einer Fahrradpumpe zu erhöhen, muss der Kolben unter Kraftaufwand nach innen gedrückt werden, bis der Gegendruck aus dem Schlauch überwunden wird. Dass der Druck zur Beschreibung des Energieinhaltes in einem System notwendig ist, ist anhand dieses Beispiels sofort einsichtig.

Aus der Physik ist die Definition des Druckes p :

$$p = \frac{F_N}{A} \quad \text{Pa} \quad (2.6)$$

(F_N = Normalkraft = senkrecht zur Fläche A gerichtete Kraft)

Heute wird der Druck nach Norm in Pascal (Pa) angegeben:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

Da diese Einheit sehr klein ist, arbeitet man auch mit dem 10. Teil eines Megapascals [MPa = 10^6 Pa] oder aber auch noch mit der traditionellen Einheit 1 bar = $1 \cdot 10^5$ N/m².

$$1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ N/mm}^2$$

In der Historie wurde mit Torr, mm Wassersäule oder Atmosphärendruck gearbeitet.

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Quecksilbersäule} = 13,1579 \text{ mm Wassersäule} = 0,001315 \text{ at}$$

$$1 \text{ at} = 1,01325 \text{ bar} = 0,101325 \text{ MPa}$$

Wichtig In der Thermodynamik arbeiten wir immer mit dem absoluten Druck.

In der Technik ist der Druck eine zentrale Größe. Dort verwendet man aber häufig den effektiven Druck, der auch als atmosphärische Druckdifferenz bezeichnet wird. Relativdruckaufnehmer oder -anzeigergeräte sind billiger, und häufig interessiert auch nur die Druckdifferenz zum Umgebungsdruck. Messgeräte, die diesen Relativdruck messen, werden als Manometer bezeichnet. Absolutdrücke werden mit Barometern gemessen. Für thermodynamische Berechnungen muss also zu den mit Manometern bestimmten Drücken noch der aktuelle umgebende Atmosphärendruck p_{amb} dazugerechnet werden.

Beispiel 2-2: An einem Manometer für einen Druckbehälter wird ein Druck von 0,45 MPa angezeigt. Am Barometer im umgebenden Raum wird ein Druck von 980 hPa abgelesen. Wie groß ist der absolute Druck p im Behälter?

$$p = p_e + p_{amb} = 0,45 \text{ MPa} + 0,098 \text{ MPa} = 0,548 \text{ MPa}$$

Sind Gasbehälter nicht allzu hoch, so lässt sich die Druckverteilung, die durch das Eigengewicht des Gases entsteht, vernachlässigen. Der Druck ist homogen im Behälter. Bei Flüssigkeiten darf das nicht vernachlässigt werden; der Druck verändert sich dann aber kontinuierlich (siehe 2.1.2):

$$p = \rho \cdot g \cdot z + p_{amb} \quad (2.7)$$

und ist damit an jeder Stelle im System beschreibbar.

Drücke, die sich unterhalb des Umgebungsdruckes p_{amb} befinden, werden als Unterdruck oder Vakuum bezeichnet. Ein vollkommenes Vakuum hat den absoluten Druck von null.

Zum besseren Verständnis des Druckes hilft die atomistische Betrachtung einer eingeschlossenen Gasmenge (Abb. 2-6)

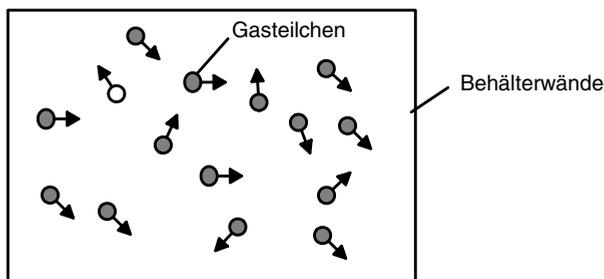


Abbildung 2-6: Druck und Teilchenimpuls

In dieser Gasmenge fliegen die Gasteilchen ungeordnet mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Trifft ein Teilchen auf die Behälterwand, so übt es einen Impuls auf die Wand aus. Der Impuls I ist das Produkt aus Masse m und Geschwindigkeit c , $I = m \cdot c$. Da aber alle Teilchen

auf alle Wände mit der gleichen Wahrscheinlichkeit treffen, ist die Impulshäufigkeit für alle Wände gleich groß. Die Kraftwirkung der Impulse entspricht dem Druck. Verringert sich das Volumen, so verringern sich auch die Oberfläche und die freie Weglänge der Teilchen bis zur nächsten Wand. Die Impulshäufigkeit pro Fläche steigt und damit der Druck. Umgekehrt verringert sich die Impulshäufigkeit bei einer Volumenvergrößerung, die auch gleichbedeutend mit einer Oberflächenvergrößerung ist, und der Druck sinkt.

Zusammenfassung Der Druck ist die Kraftwirkung eines Fluids pro Flächeneinheit. Verursacher dieser Kraftwirkung ist der Impulsaustausch der eingeschlossenen Teilchen mit den eingrenzenden Wänden. In einem homogenen System ist der Druck in alle Richtungen gleich groß. In einem kontinuierlichen System kann der Druck in Richtung der Raumkoordinaten eindeutig beschrieben werden.

Temperatur

Die Temperatur ist eine fundamentale Zustandsgröße, durch die sich die Thermodynamik von der Mechanik unterscheidet. Durch subjektives Empfinden sind uns aus dem täglichen Leben Begriffe wie warm und kalt geläufig. Sie sind eine, wenn auch ungenaue Aussage über den energetischen (thermischen) Zustand eines Systems. Eine genauere, messbare Zuordnung ist erst durch die Einführung und Definition des Temperaturbegriffes möglich. Betrachten wir zunächst einige Phänomene im Zusammenhang mit der Temperatur.

Das thermische Gleichgewicht

Betrachten wir zur Veranschaulichung des thermischen Gleichgewichtes das folgende abgeschlossene System (Abb. 2-7).

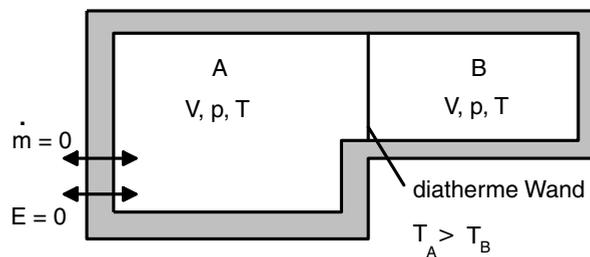


Abbildung 2-7: Thermisches Gleichgewicht

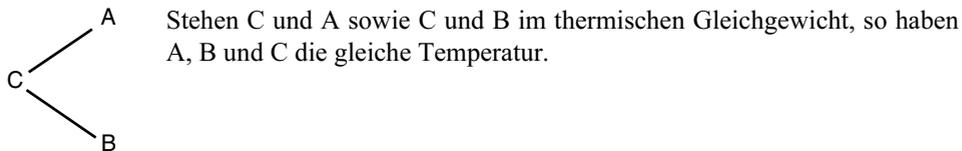
Das abgeschlossene System sei in zwei geschlossene Systeme unterteilt, die über eine ortsfeste diatherme Wand in Verbindung stehen. Diatherm bedeutet, die Wand lässt nur einen Austausch an Wärme zu und ist absolut gasdicht. Im Ausgangszustand des Gesamtsystems herrscht im System A ein Zustand, der mit V_A, p_A, T_A und im System B ebenfalls über die Zustandsgrößen V_B, p_B, T_B beschrieben ist. Dabei ist zu Beginn T_A größer als T_B . Über die diatherme Wand findet nun ein Wärmeaustausch statt und zwar so lange, bis sich das Ge-

samtsystem im thermischen Gleichgewicht befindet, d.h., in beiden Systemen herrscht die gleiche Temperatur.

Definition Zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht haben die gleiche Temperatur. Systeme, die nicht im thermischen Gleichgewicht sind, haben unterschiedliche Temperaturen.

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:

Zwei Systeme, die jedes für sich mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht sind, stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.



Die Temperaturskala des idealen Gases

Hierzu sei vorweggenommen: Wir sprechen von einem idealen Gas, wenn es den Gesetzen von *Boyle-Mariotte* und *Gay-Lussac* exakt folgt und beim Abkühlen nicht flüssig wird. Helium und Wasserstoff kommen bei niedrigem Druck diesem Verhalten sehr nahe.

Durch Messungen hat sich ergeben, dass sich das Volumen des idealen Gases bei konstantem Druck (isobar) je ein Grad ($^{\circ}\text{C}$ oder K) Temperaturänderung um $\frac{1}{273,15}$ des Volumens bei 0°C ändert, wobei die Temperatur 0°C durch den Eispunkt des Wassers bei einem Druck von $p = 0,101325 \text{ MPa}$ (760 Torr) willkürlich festgelegt wurde. Hält man das Volumen konstant, so ergibt sich eine Druckänderung von $\frac{1}{273,15}$ beim Eispunkt je 1 K Temperaturänderung. Wenn man also ein ideales Gas vom Eispunkt aus um $273,15^{\circ}\text{C}$ abkühlt, so stellt sich der Gasdruck null ein, d.h. dass die Moleküle bei dieser Temperatur ihre Beweglichkeit verloren haben.

Man bezeichnet deshalb die Temperatur bei $-273,15^{\circ}\text{C} = 0 \text{ K}$ als absoluten Nullpunkt, die vom absoluten Nullpunkt aus in positiver Richtung zählende Skala als absolute oder Kelvin-Skala. Die vom Eispunkt $\vartheta = 0^{\circ}\text{C}$ aus zählende Skala ist die Celsius-Skala.

Der Zusammenhang zwischen Celsius(ϑ)-Skala und Kelvin(T)-Skala ist:

$$T = 273,15 + \vartheta \quad (2.8)$$

Wichtig In der Thermodynamik arbeitet man bis auf wenige Ausnahmen mit der absoluten Temperatur!

Weil die Zweipunktkalibrierung am absoluten Nullpunkt und am Tripelpunkt des Wassers in der Praxis schlecht handhabbar ist, hat man Fixpunkte über den gesamten Skalenbereich festgelegt zwischen denen dann interpoliert wird. Gültig ist zur Zeit die **Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90)**. Festgelegt sind auch die Messverfahren für die einzelnen Bereiche und die Interpolationsformeln. Diese Skala soll künftig in weiteren Skalen verfeinert werden.

Tabelle 2-1: Kalibrierpunkte für ITS-90 [29]

Fixpunkt	Temperatur (K)	Temperatur (°C)
Tripelpunkt von Wasserstoff	13,8033	-259,3467
Wasserstoff bei 32,9 kPa	17	-256,15
Wasserstoff bei 102,2 kPa	20,3	-252,85
Tripelpunkt von Neon	24,5561	-248,5939
Tripelpunkt von Sauerstoff	54,3584	-218,7916
Tripelpunkt von Argon	83,8058	-189,3442
Tripelpunkt von Quecksilber	234,3156	-38,8344
Tripelpunkt von Wasser	273,16	0,01
Schmelzpunkt von Gallium	302,9146	29,7646
Gefrierpunkt von Indium	429,7485	156,5985
Gefrierpunkt von Zinn	505,1181	231,928
Gefrierpunkt von Zink	692,73	419,527
Gefrierpunkt von Aluminium	933,473	660,323
Gefrierpunkt von Silber	1234,93	961,78
Gefrierpunkt von Gold	1337,33	1064,18
Gefrierpunkt von Kupfer	1357,77	1084,62

In den angelsächsischen Ländern existieren noch die Fahrenheit(°F)- und die Rankine(°R)-Skala. Dort liegen die Nullpunkte der Skalen anders als bei der Celsius-Skala und es entsprechen 1,8 Einheiten einem Kelvin. Historisch gesehen gab es noch weitere Skalen wie „Réaumur“, „Delisle“, „Newton“ und „Rømer“. Diese haben jedoch heute keine Bedeutung mehr.

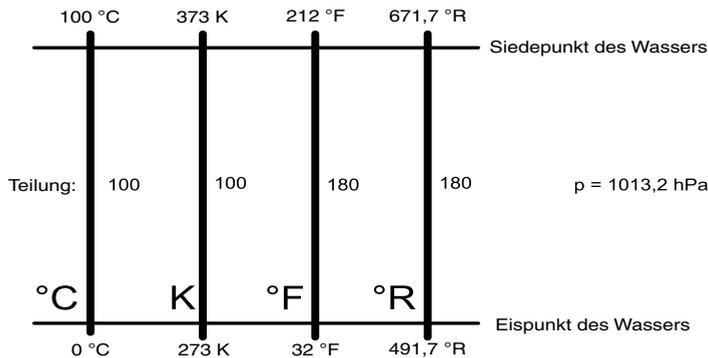


Abbildung 2-8: Temperaturskalen

Deutung der Temperatur aus der Sicht der statistischen Thermodynamik

Etwas mehr Gefühl für die Größe „Temperatur“ erhält man, wenn man wie bei der statistischen Thermodynamik eine atomistische Betrachtungsweise heranzieht. Nimmt man als Beispiel ein einatomiges Gas, so befinden sich die einzelnen Atome in einer dauernden ungeordneten Bewegung. Ein einatomiges Gas kann nur nennenswerte Energiebeträge in Form kinetischer Energie durch translatorische Bewegung speichern, man sagt es hat nur einen Freiheitsgrad.

Bezeichnet man die mittlere Geschwindigkeit eines jeden Atoms mit c_o , so hat jedes Atom

die mittlere kinetische Energie $E_{kin} = m \frac{c_o^2}{2}$ (mit m = Masse des Atoms). (2.9)

Zwischen der Temperatur des Gases und der kinetischen Energie der Teilchen in einem Gas gilt nun folgende Beziehung, die als Gleichverteilungssatz bekannt ist:

$$\frac{m \cdot c_o^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (2.10)$$

Dabei ist $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K die **Boltzmannkonstante**.

Hohe Temperatur bedeutet also hohe Teilchengeschwindigkeit (wobei bei mehratomigen Molekülen weitere Freiheitsgrade, z.B. Rotation um Achsen, hinzukommen). Zur Temperaturmessung werden die entsprechenden physikalischen und chemischen Phänomene herangezogen.

Mit diesem Bild lässt sich auch erklären, warum der Druck in einem System mit zunehmender Temperatur steigt. Denn mit höherer Teilchengeschwindigkeit steigen der Betrag des Impulses und die Impulshäufigkeit mit der Wand. Ebenfalls einsichtig wird das thermische Gleichgewicht. Schnellere Teilchen schieben langsamere an, die Folge ist ein Temperaturausgleich. Wenn alle Teilchen gleich schnell sind, ergibt sich keine Veränderung mehr. Langsamere Teilchen können niemals schnellere anschieben.

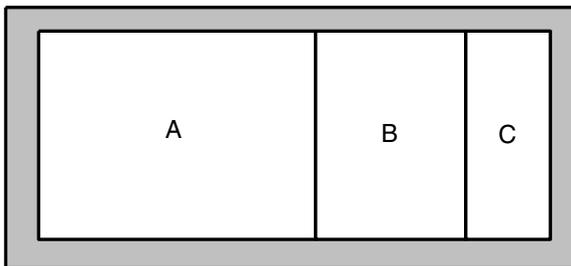
Dieses Bild vereinfacht die Zusammenhänge stark, reicht aber für eine Vorstellung des Temperaturbegriffes im Gas aus.

Zusammenfassung Die Temperatur ist in erster Näherung mit der Summe der kinetischen Energien der Moleküle gleichzusetzen. Bei der Geschwindigkeit gleich null liegt auch der Nullpunkt der absoluten Temperatur vor; von hier aus zählt die Kelvin-Skala. Zwischen dem Eispunkt und dem Siedepunkt des Wassers bei 0,10132 MPa liegen genau 100 Einheiten dieser Skala. Die im Alltag gebräuchliche Celsius-Skala zählt mit der gleichen Teilung der Skala ab dem Eispunkt des Wassers $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$. Kommen zwei Körper unterschiedlicher Temperatur direkt oder über eine diatherme Wand in Kontakt, so erfolgt ein Temperaturengleich. Am Ende haben beide die gleiche Temperatur. Von selbst erfolgt ein Wärmefluss nur vom Körper höherer Temperatur zum Körper mit niedrigerer Temperatur.

An dieser Stelle noch zwei Definitionen: Wir unterscheiden neben den äußeren und inneren Zustandsgrößen noch zwischen extensiven und intensiven Zustandsgrößen.

Extensive Zustandsgrößen sind Zustandsgrößen, deren Werte sich bei der gedachten Teilung eines Systems als Summe der Zustandsgrößen der einzelnen Systeme ergeben (Abb. 2-9).

Intensive Zustandsgrößen sind von der Größe des Systems unabhängig und behalten bei der gedachten Teilung eines homogenen Systems ihren Wert bei (Abb. 2-9).



Extensive Zustandsgrößen

$$V = V_A + V_B + V_C$$

$$m = m_A + m_B + m_C$$

$$n = n_A + n_B + n_C$$

Intensive Zustandsgrößen

$$T = T_A = T_B = T_C$$

$$p = p_A = p_B = p_C$$

$$\rho = \rho_A = \rho_B = \rho_C$$

Abbildung 2-9: Extensive und intensive Zustandsgrößen

Dividiert man eine extensive Zustandsgröße eines homogenen Systems durch seine Masse m , so entsteht eine spezifische Zustandsgröße. Spezifische Zustandsgrößen verhalten sich wie intensive Zustandsgrößen, z.B. das spez. Volumen: $v = v_A = v_B = v_C$.

Teilt man nun anstatt durch die Masse durch die Stoffmenge n , so erhält man die auf die Substanzmenge bezogene molare Zustandsgröße, zum Beispiel: die Molmasse M oder das Molvolumen V_M :

$$M = \frac{m}{n} \quad \text{kg/kmol} \qquad V_M = \frac{V}{n} \quad \text{m}^3/\text{kmol} \qquad (2.11)$$

Molare Zustandsgrößen verhalten sich wie intensive Zustandsgrößen.

Zusammenfassung Wir unterscheiden intensive und extensive Zustandsgrößen. Extensive Zustandsgrößen verändern ihren Wert bei der Teilung des Systems, intensive nicht. Spezifische und molare Zustandsgrößen verhalten sich wie intensive Zustandsgrößen.

Kontrollfragen:

1. Ordnen Sie folgende Zustandsgrößen nach inneren und äußeren, sowie intensiven und extensiven: Temperatur T , Druck p , Masse m , Geschwindigkeit c , Höhe z , Stoffmenge n , spezifisches Volumen v , Molmasse M , Volumen V .
2. Welche Zustandsgrößen ändern sich nicht bei der Teilung eines Systems?
3. Erklären Sie Druck und Temperatur mit Hilfe der statistischen Thermodynamik.
4. Was bedeutet es, wenn sich zwei Stoffmengen im thermischen Gleichgewicht befinden?
5. Was gibt die Avogadrokonstante an?
6. Wie groß ist das Volumen eines idealen und eines realen Gases am absoluten Nullpunkt?
7. Wie viel Kelvin entsprechen $27\text{ }^\circ\text{C}$?
8. Wann erhalten Sie spezifische und wann molare Zustandsgrößen?

Lösungen unter <http://www.oldenbourg-wissenschaftsverlag.de>

2.3 Thermische Zustandsgleichung

Wir haben bisher die Zustandsgrößen Masse m , Volumen V , Druck p und Temperatur T näher besprochen. Mit Hilfe dieser vier Zustandsgrößen lassen sich einfache thermodynamische Systeme beschreiben. Unter **einfach** ist zu verstehen, dass es sich um homogene Systeme in der gleichen Phase handelt. Bei Festkörpern und Flüssigkeiten setzt man auch noch isotropes Verhalten voraus, was bedeutet, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht von der Richtung abhängen. Gewalzte Bleche oder gesinterte Teile sind z.B. anisotrop, d.h., die Festigkeitseigenschaften sind z.B. in Walzrichtung oder quer zur Walzrichtung unterschiedlich.

Einfache thermodynamische Systeme sind oft Gase oder Flüssigkeiten, die in der Technik unter dem Begriff *Fluide* zusammengefasst werden. Das absolute Volumen ist eine extensive Zustandsgröße, da sie von der Ausdehnung des Systems abhängt. Deshalb verwendet man zur einfacheren Handhabung gerne das spezifische Volumen v :

$$v = \frac{V}{m} \quad \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (2.12)$$

Damit haben wir nur noch drei abhängige Zustandsgrößen. Betrachtet man nun eine eingeschlossene Gasmenge, so stellt man fest, dass sich immer eine der Zustandsgrößen p , v und T durch die zwei anderen eindeutig beschreiben lässt, Es ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$v = v(T, p) \quad ; \quad T = T(v, p) \quad ; \quad p = p(v, T)$$

2.3.1 Die individuelle Gaskonstante R_i

Für Gase unter niedrigem Druck und bei einer Temperatur, die weit über der Verflüssigungstemperatur liegt, hat man durch Messung festgestellt, dass der Ausdruck $\frac{p \cdot v}{T} = \text{konst.}$ für jedes Gas einen individuellen Wert einnimmt. Diesen konstanten Wert bezeichnen wir als die individuelle oder spezielle Gaskonstante R_i . Das bedeutet

$$p \cdot v = R_i \cdot T \quad \text{oder mit} \quad v = \frac{V}{m} : \quad p \cdot V = m \cdot R_i \cdot T \quad (2.13)$$

Diese Gleichung wird in der täglichen Arbeit sehr häufig verwendet. Diese thermische Zustandsgleichung bezeichnet man auch als die Zustandsgleichung für ideale Gase oder allgemeine Gasgleichung.

Historisch gesehen spielen zwei Randbedingungen ($p = \text{konst.}$ und $T = \text{konst.}$) eine Rolle. Sie haben zu Vorstufen dieser allgemeinen Gasgleichung geführt. Der französische Chemiker *Joseph Louis Gay-Lussac* (1778–1850) hatte Beobachtungen an Gasen bei konstantem Druck durchgeführt und dabei folgendes Gesetz formuliert:

Die Volumina eines idealen Gases verhalten sich wie die absoluten Temperaturen.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad \text{bei } p = \text{konst.} \quad (2.14)$$

Mit der Kenntnis der allgemeinen Gasgleichung ist dies auch leicht belegbar:

$$p \cdot v = R_i \cdot T \quad \text{umgestellt nach} \quad \frac{v}{T} = \frac{R_i}{p} = \text{konst.} \quad \text{muss für ein bestimmtes Gas gelten:}$$

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \quad \text{oder umgestellt} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.15)$$

Man nennt dies eine isobare Zustandsänderung.

Genauso verhält es sich mit dem Gesetz von Boyle-Mariotte (*Robert Boyle*, 1627–1691 und *Edmé Mariotte*, 1620–1684), das historisch gesehen sogar noch früher entstand. Es besagt: Bei konstanter Temperatur verhalten sich die Volumina umgekehrt proportional zu den Drücken. Bei einer Verringerung des Volumens steigt der Druck linear.

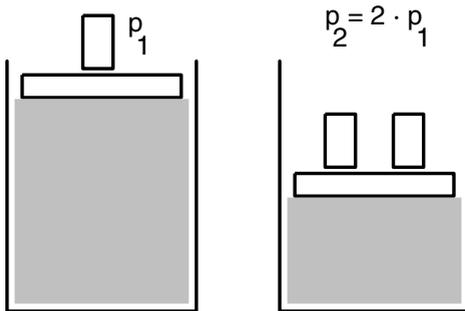


Abbildung 2-10: Boyle-Mariott'sches Gesetz

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad (2.16)$$

Auch hier die Ableitung aus der allgemeinen Gasgleichung:

$p \cdot v = R_i \cdot T$ für $T = \text{konst.}$ ist das Produkt $p \cdot v = \text{konst.}$ Man nennt dies eine isotherme Zustandsänderung. Es gilt dann:

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \quad \text{umgestellt} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (2.17)$$

Wichtig Die allgemeine Gasgleichung gilt wie die Gesetze von *Boyle-Mariotte* und *Gay-Lussac* streng genommen **nur für ideale Gase**.

Ein solches Gas hat bei $-273,15 \text{ °C} = 0 \text{ K}$ das Volumen $V = 0$ und den Druck $p = 0$. Tatsächlich ergeben sich bei den realen Gasen Abweichungen, die mit zunehmendem Druck immer stärker werden, wenn sich das Gas zunehmend dem flüssigen Zustand nähert. Es wird hierzu ein Korrekturwert K eingeführt:

$$p \cdot V = K \cdot m \cdot R_i \cdot T \quad (2.18)$$

nach K umgestellt:
$$K = \frac{p \cdot V}{m \cdot R_i \cdot T} \quad (2.19)$$

Tabelle 2-2: Korrekturfaktoren für Luft

K	0 °C	100 °C	200 °C
0,1 MPa	1	1	1
2,0 MPa	0,9699	1,0027	1,0064
10,0 MPa	0,9699	1,0235	1,0364

Aus der Tabelle 2-2 kann man sehen, dass sich Luft in weiten Bereichen der technischen Anwendung wie ein ideales Gas verhält und daher die thermische Zustandsgleichung mit gutem Erfolg angewendet werden kann.

Die Zustandsgleichung für reale Gase wurde 1873 durch van der Waals genauer beschrieben:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T \quad \text{wobei } a, b \text{ und } R \text{ stoffspezifische, konstante Größen sind.}$$

Am genauesten wird das Realgasverhalten durch so genannte Virialgleichungen beschrieben.

$$p = \frac{R_1 T}{v} + \frac{B(T)}{v^2} + \frac{C(T)}{v^3} + \frac{D(T)}{v^4} + \dots$$
, wobei B, C, D empirische, temperaturabhängige, stoffspezifische Virialkoeffizienten sind. Je mehr solche Glieder eingeführt werden, desto genauer wird das Realgasverhalten beschrieben [24].

Hier noch einige Bemerkungen zum idealen Gas:

Diese **gedachten Gase** erfüllen folgende Voraussetzungen:

Die Abmessungen der Gasteilchen sind im Vergleich zu den Teilchenabständen unendlich klein, das heißt, sie haben kein Eigenvolumen.

Sie üben keine Wechselwirkungen aufeinander aus. Dies ist für reale Gase, bei $p \rightarrow 0$ am ehesten erfüllt.

Zwischen den Teilchen herrschen keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte.

Die Stöße der Teilchen untereinander und mit den Wänden sind voll elastisch.

Sie sind einatomig und können daher weder Rotations- noch Schwingungsenergie aufnehmen.

Ein allgemein eingeführter Bezugszustand ist der Normzustand mit:

$$p_N = 0,101325 \text{ MPa}; \quad T_N = 273,15 \text{ K} = 0 \text{ °C}$$

Man verkauft z.B. Gase nach Normkubikmetern, d.h. ein entsprechendes Gasvolumen bei Normzustand.

Beispiel 2-3: Wie viel wiegt ein Normkubikmeter Luft? $R_{b, \text{Luft}} = 287 \text{ J/kgK}$.

Die Gleichung (2.13) umgestellt nach der Masse m ergibt:

$$m = \frac{p \cdot V}{R_i \cdot T} = \frac{0,101325 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 1 \text{ m}^3}{287 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \cdot 273 \text{ K}} = 1,293 \text{ kg}$$

Merken Sie sich: Ein Kubikmeter Luft wiegt ungefähr ein Kilogramm!

2.3.2 Die allgemeine Gaskonstante R

In Abschnitt 2.2.2 haben Sie bereits die Avogadrokonstante kennen gelernt. Das Gesetz von Avogadro besagt:

Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl von Molekülen.

D.h. für $n = 1 \text{ mol}$ sind das $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$ Teilchen

mit $m = n \cdot M$ wird $p \cdot V = n \cdot M \cdot R_i \cdot T$. (2.20)

Führt man nun das Molvolumen mit $V_M = V/n$ ein, so gilt:

$$p \cdot V_M = M \cdot R_i \cdot T \quad (2.21)$$

bzw. $\frac{p \cdot V_M}{T} = M \cdot R_i$

Bildet man nun bei allen idealen Gasen das Produkt aus Molmasse und spezieller Gaskonstante, so erhält man immer: $M \cdot R_i = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$.

Diese neue Konstante bezeichnet man als die **universelle** Gaskonstante R , weil sie universell, d.h. bei allen Gasen gilt.

Die individuelle Gaskonstante lässt sich danach umgekehrt einfach errechnen aus:

$$M \cdot R_i = R$$

$$R_i = \frac{R}{M} = \frac{8314 \text{ J/kmol K}}{32 \text{ kg/kmol}} = 259,8 \text{ J/kg K} \quad (2.22)$$

Die Molmasse finden Sie in jedem Periodensystem.

Beispiel 2-4: Berechnen Sie die spezielle Gaskonstante von Sauerstoff O_2 ! $M_{O_2} = 32 \text{ kg/kmol}$

$$R_{i,O_2} = \frac{R}{M_{O_2}} = \frac{8314 \text{ J/kmol K}}{32 \text{ kg/kmol}} = 259,8 \text{ J/kg K}$$

Aus den Gleichungen (2.21 und 2.22) und der Einführung des Normzustandes (T_N, p_N) lässt sich noch eine wichtige Tatsache ableiten.

$$p \cdot V_M = R \cdot T \quad (2.23)$$

Für den Normzustand gilt: $V_M = \frac{R \cdot T_N}{p_N}$. Daraus folgt, dass das Molvolumen

$$V_M = \frac{8314 \text{ Nm/kmol K} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,01325 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

für alle idealen Gase im Normzustand gleich groß ist.

Merke Das Molvolumen für alle idealen Gase im Normzustand beträgt $22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

2.4 Zustandsdiagramme

Um nun die Abhängigkeit dieser drei Zustandsgrößen voneinander zu zeigen, verwenden wir die grafische Darstellung. Die drei Zustandsgrößen führen zu einer räumlichen Darstellung durch die Koordinaten p , v und T . Solche räumlichen Darstellungen sind zwar sehr informativ für den Gesamtüberblick, aber das Ablesen konkreter Werte ist sehr schwierig. Man verwendet daher gerne eine zweidimensionale Darstellung mit der dritten Zustandsgröße als Parameter. In der Thermodynamik wird häufig das p,v -Diagramm benutzt, weil, wie später zu zeigen ist, daraus Arbeiten abgelesen werden können. Prinzipiell sind auch andere Kombinationen denkbar, wie z.B. T,v - oder T,p -Diagramme; diese werden jedoch selten verwendet. In diese Zustandsdiagramme werden Linien eingezeichnet, bei denen eine Zustandsgröße konstant bleibt. Das wären in unserem einfachen System die Linien (Abb. 2-11):

Isotherme	= Linie konstanter Temperatur (gleichseitige Hyperbel)
Isobare	= Linie konstanten Drucks
Isochore	= Linie konstanten Volumens

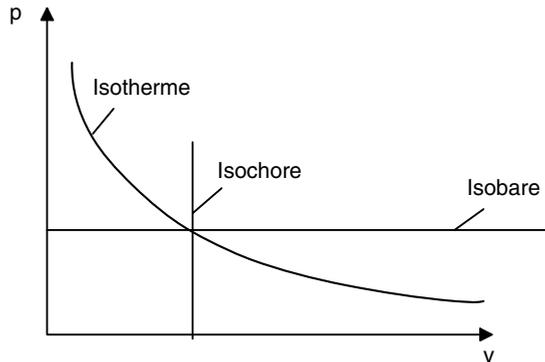


Abbildung 2-11: p,v -Diagramm mit Isolinien

Wir werden im Laufe dieses Buches noch weitere Zustandsgrößen wie die Enthalpie (h) und die Entropie (s) kennen lernen. In der Technik spielen das Temperatur-Entropie-Diagramm (T,s -Diagramm) und insbesondere bei Dampfprozessen (Dampfturbinen) das Enthalpie-Entropie-Diagramm (h,s -Diagramm) eine wichtige Rolle. Auf diese Zustandsdiagramme und die Arbeit damit wird im Weiteren noch näher eingegangen.

Zusammenfassung Die allgemeine Gasgleichung gilt für ideale Gase und beschreibt die Abhängigkeit von Masse, Druck, Volumen und Temperatur. Hält man Druck oder Temperatur konstant, so lassen sich mit Hilfe dieser allgemeinen Gasgleichung die Gesetze von Gay-Lussac und Boyle-Mariotte belegen. Die allgemeine Gaskonstante ist für alle Gase gleich. Die individuelle Gaskonstante erhält man, indem man die allgemeine Gaskonstante durch die Molmasse des jeweiligen Stoffes dividiert. Für reale Gase muss ein Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Der Normzustand für Gase ist $p_N = 0,101325 \text{ MPa}$ und $T_N = 273,15 \text{ K} = 0 \text{ °C}$. Bei Normzustand ist das Molvolumen für alle Gase mit $22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$ gleich. Mit Hilfe von Zustandsdiagrammen werden Verläufe von Zustandsänderungen gezeigt. Am häufigsten wird das p,v -Diagramm verwendet. Charakteristische Linien sind die Linien, bei denen eine Zustandsgröße unverändert bleibt.

Kontrollfragen

1. Für welche Gase gilt die allgemeine Gasgleichung?
2. Wie sind individuelle und universelle Gaskonstante verknüpft?
3. Was ist ein Zustandsdiagramm?
4. Skizzieren Sie in einem p,v -Diagramm Isochore, Isobare und Isotherme.

Übungen

1. Eine Sauerstoffflasche hat ein Volumen von 40 l. Bei einem Luftdruck von 1000 hPa und einer Temperatur von 20 °C beträgt der Überdruck in der Flasche 9 MPa. Wie groß ist die Sauerstoffmasse in der Flasche, wenn die Gaskonstante für Sauerstoff $R_i = 259,9 \text{ J/kgK}$ beträgt?
2. Berechnen Sie R_i für Propan C_3H_8 . Gegeben ist die Molmasse für C = 12 kg/kmol und für H = 1,008 kg/kmol.
3. 2 m³ Luft werden isobar von 20 °C auf 150 °C erwärmt. Wie groß ist das Volumen?
4. 15 dm³ Luft werden isotherm von 0,15 MPa auf 20 MPa komprimiert. Wie groß ist das Volumen?

Lösungen unter <http://www.oldenbourg-wissenschaftsverlag.de>

3 Prozesse und Prozessgrößen

Lernziel In diesem Kapitel sollen Sie lernen, die Prozessgrößen von Zustandsgrößen zu unterscheiden. Sie müssen in der Lage sein, verschiedene Formen von Arbeit zu unterscheiden, und das Wesen der Wärme lernen. Sie müssen Arbeiten und Wärmemengen berechnen können. Außerdem müssen Sie Mischungen von Stoffen unterschiedlicher Temperatur berechnen können. Die Methoden zur Bestimmung der Wärmekapazität müssen beherrscht werden. Wichtig ist auch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, und Sie müssen unterscheiden können zwischen wahrer und mittlerer spezifischer Wärmekapazität. Beherrschen müssen Sie auch den daraus resultierenden Umgang mit Wärmekapazitäten in der Praxis sowie die Berücksichtigung der Latentwärme.

3.1 Prozesse

Im vorangegangenen Kapitel haben wir Systeme, die sich in einem energetischen Beharrungszustand befinden, mit Hilfe der Zustandsgrößen beschrieben. Den Vorgang der Veränderung eines Zustandes bezeichnen wir als Prozess. Bei einem Prozess wird der Energieinhalt eines Systems verändert, d.h. das System geht von einem Zustand in einen anderen über. Dabei ist es meist auch von Bedeutung, unter welchen Randbedingungen dieser Prozess stattfindet. Die Veränderung des energetischen Inhalts wird durch die beiden Prozessgrößen Wärme und Arbeit herbeigeführt. Man bezeichnet sie auch als Energien beim Systemübergang. Dies bedeutet, immer wenn ein System verändert wird, ist Wärme oder Arbeit oder beides im Spiel. Wärme und Arbeit sind **keine** Zustandsgrößen, weil sie eine Veränderung bewirken. Die Quantifizierung von Wärme und Arbeit dient dazu, den Betrag der Energiezufuhr oder -abfuhr zu beschreiben.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das Internationale Einheitensystem (SI) mit der für alle Energieformen geltenden Einheitengleichung

$$1 \text{ Nm} = 1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} \quad (3.1)$$

die Umrechnung der Energieinhalte verschiedener Energieformen erheblich erleichtert, wobei für mechanische Arbeit meist die Einheit Nm, für elektrische Arbeit die Einheit Ws und für die Wärme die Einheit J verwendet wird.

Bevor wir uns den verschiedenen Prozessgrößen zuwenden, treffen wir folgende Vorzeichenvereinbarung:

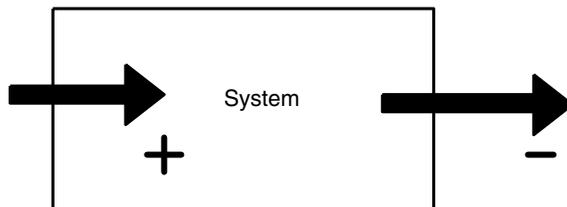


Abbildung 3-1: Vorzeichendefinition für Energieströme an Systemen

Die dem System zugeführten Energien sind vom Vorzeichen her positiv, die vom System abgegebenen Energien negativ.

Diese Vorzeichenregel wird zwar in den meisten Büchern verwendet, ist aber willkürlich und nicht bindend.

Hinweis Wenn Sie mehrere Bücher verwenden, prüfen Sie, ob alle die gleiche Vorzeichenregel verwenden, sonst kann es leicht zu Fehlern kommen. Im Bereich der Kraft- und Arbeitsmaschinen verwendet man gerne die umgekehrte Vorzeichenregel, denn dann ist der Betrachter außerhalb des Systems und interpretiert es als positiv, wenn die Maschine Energie abgibt.

3.1.1 Zustandsänderungen durch Prozesse

Wie bereits erwähnt, wird bei einem thermodynamischen Prozess der energetische Zustand eines Systems verändert. Dies geschieht durch äußere Einwirkungen, wie zum Beispiel Veränderung des Volumens oder Wärmezufuhr oder -abfuhr. Da sich bei jedem Prozess der Zustand des Systems ändert, durchläuft das System eine Zustandsänderung. Eine Zustandsänderung ist dadurch gekennzeichnet, dass man den Anfangszustand und den Endzustand kennt. Zur näheren Kennzeichnung eines Prozesses hingegen benötigen wir noch zusätzliche Informationen über das Verfahren und die näheren Umstände, unter denen die Zustandsänderung abläuft, z.B. konstantes Volumen (isochor), konstante Temperatur (isotherm) oder konstanter Druck (isobar).

Beispiel 3-1: In einem Föhn wird Luft erwärmt, d.h. die Zustandsänderung verläuft isobar, weil vor und nach dem Föhn der gleiche Druck herrscht. Wenn sich auch ein gleichbleibender Luftstrom einstellt und die Temperaturen vor und nach dem Föhn sich zeitlich nicht verändern, haben wir einen stationären Prozess.

Nichtstatische Zustandsänderung

Nichtstatische Zustandsänderungen sind Zustandsänderungen, die Nichtgleichgewichtszustände durchlaufen.

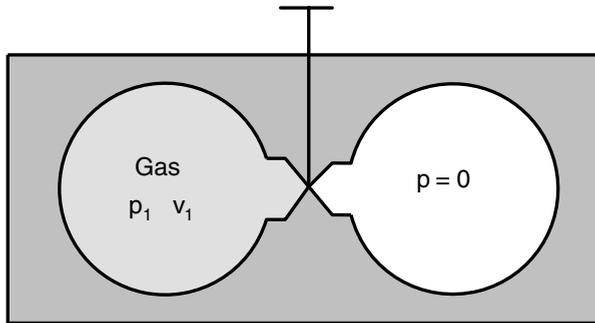


Abbildung 3-2: Nichtstatische Zustandsänderung

Betrachten wir ein System (siehe Abb. 3-2), das aus zwei Kammern besteht, die über ein absperres Ventil verbunden sind. Zu Beginn befindet sich in der linken Kammer ein Gas im Zustand 1, in der rechten Kammer herrscht absolutes Vakuum, d.h. $p = 0$. Beim Öffnen des Hahnes strömt nun Gas von der linken in die rechte Kammer. Dabei bilden sich im Gas Wirbel sowie Druck-, Dichte- und Temperaturunterschiede aus. Alle Werte für p , v und T sind variabel. Das Gas befindet sich beim Überströmen nicht im Gleichgewichtszustand, obwohl es anfangs im Gleichgewichtszustand war.

Durch die thermische Zustandsgleichung, die ja nur für Gleichgewichtszustände gilt, lässt sich die nichtstatische Zustandsänderung nicht beschreiben. Deshalb kann man sie in einem thermodynamischen Diagramm nicht darstellen. Man kann nur den Anfangs- und den Endzustand, welche Gleichgewichtszustände sind, angeben, nicht jedoch die Zwischenzustände. Deshalb kann im Diagramm (Abb. 3-3) der genaue Verlauf der Zustandsänderung nicht eingezeichnet werden:

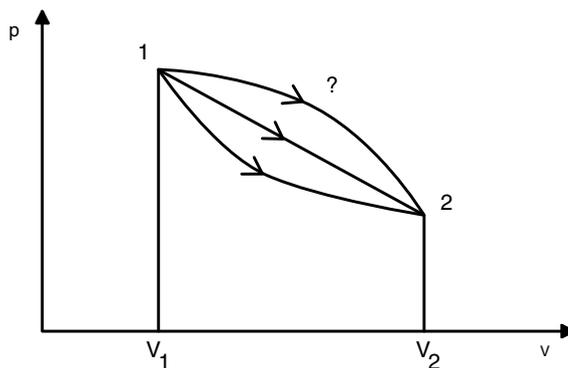


Abbildung 3-3: Nichtstatische Zustandsänderung im p,v -Diagramm

Quasistatische Zustandsänderung

Reihen sich mehrere Gleichgewichtszustände aneinander, so spricht man von einer quasistatischen Zustandsänderung. Bei genauerer Betrachtung ist eine quasistatische Zustandsänderung gar nicht möglich, sie ist ein idealisierter Grenzfall, in dem nicht exakt Gleichgewicht herrscht. Allerdings reicht die Beschreibung der Zustände durch die Zustandsgrößen gerade noch aus. Die mechanischen und thermischen Störungen im Gleichgewicht sind als vernachlässigbar klein anzusehen. Die Darstellung einer quasistatischen Zustandsänderung erfolgt durch eine stetige Kurve im p,v -Diagramm:

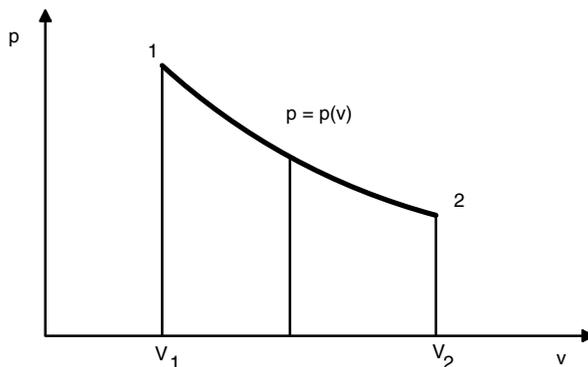


Abbildung 3-4: Quasistatische Zustandsänderung

Natürliche Prozesse

Als natürlichen Prozess bezeichnet man einen Prozess, in dem das System mindestens zu Beginn und zum Ende dieses Prozesses in einem Gleichgewichtszustand ist, über welchen sich genaue Aussagen machen lassen. Unter dieser Voraussetzung ist jeder Vorgang, der in der Natur auftritt oder in einer technischen Einrichtung abläuft, ein natürlicher Prozess, wenn das System aus einem definierten Anfangszustand in einen definierten Endzustand gebracht wird. Die Zwischenzustände brauchen keine Voraussetzungen zu erfüllen, wie etwa die des Gleichgewichtes.

Reversible und irreversible Prozesse

Reversible Prozesse sind Prozesse, die umkehrbar sind, d.h., dass man ein System, in dem ein Prozess abgelaufen ist, wieder in seinen Anfangszustand zurückbringen kann, ohne dass irgendwelche Änderungen in der Umgebung zurückbleiben.

Bleiben irgendwelche Änderungen in der Umgebung zurück, so ist der Prozess irreversibel, also nicht umkehrbar. Alle in der Natur oder Technik ablaufenden Prozesse der Energieumwandlung oder der Energieübertragung sind reibungsbehaftet, so dass die Energie nicht vollständig in die ursprünglich vorhandene Energieart zurückverwandelt werden kann. Sie sind also **irreversibel**. Darauf werden wir bei der Behandlung der Entropie noch näher eingehen.