

Technische Thermodynamik

von

Ulrich Grigull

Dritte, erweiterte Auflage

Mit 75 Abbildungen



1977

Walter de Gruyter · Berlin · New York

Dr.-Ing. *Ulrich Grigull*,
o. Professor an der Technischen Universität München

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Grigull, Ulrich

Technische Thermodynamik. — 3., erw. Aufl. — Berlin, New York : de Gruyter, 1977.

(Sammlung Göschchen; Bd. 2170)

ISBN 3-11-006405-7

© Copyright 1977 by Walter de Gruyter & Co., vormalig G. J. Göschchen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung, Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp., 1 Berlin 30 — Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden — Printed in Germany — Satz und Druck: Mercedes-Druck, 1 Berlin 61 — Bindearbeiten: Berliner Buchbinderei Wübben & Co., 1 Berlin 42

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Literaturübersicht	5
Häufig benutzte Formelzeichen	6
Konstanten der Physik	8
Einleitung	9
I Grundbegriffe	9
§ 1 Thermodynamisches System	10
§ 2 Temperatur, Gleichgewicht	12
§ 3 Energie, Wärme, Arbeit	17
§ 4 Größen und Einheiten	20
II Erster Hauptsatz	22
§ 1 Mathematische Formulierung	22
§ 2 Enthalpie	25
§ 3 Spezifische und molare Größen	28
§ 4 Kalorimetrie	31
§ 5 p, v -Diagramm	33
§ 6 Mathematische Beziehungen	35
III Ideales Gas	39
§ 1 Thermische Zustandsgleichung	39
§ 2 Kalorische Zustandsgleichung	44
§ 3 Molare Wärmekapazitäten	46
§ 4 Mischungen idealer Gase	48
§ 5 Einfache Zustandsänderungen	52
§ 6 Kreisprozesse, Carnot-Prozeß	59
IV Zweiter Hauptsatz	62
§ 1 Reversible und irreversible Zustandsänderungen	62
§ 2 Verallgemeinerung des Carnot-Prozesses	68
§ 3 Entropie	72
§ 4 Thermodynamische Potentiale	79
§ 5 Entropie bei irreversiblen Prozessen	83
§ 6 Maximale Arbeit	92
§ 7 Nernstscher Wärmesatz	100
V Mehrphasige Systeme	104
§ 1 Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase	104
§ 2 Dampfdruckkurve, Clausius-Clapeyron-Gleichung	107
§ 3 Van der Waals-Gleichung, Korrespondenzprinzip	111
§ 4 Schmelzen und Sublimieren, Tripelpunkt	114
§ 5 Oberflächenspannung	119

	Seite
VI Kreisprozesse mit idealen Gasen	122
§ 1 Otto- und Diesel-Prozeß	123
§ 2 Joule-Prozeß	125
§ 3 Ericsson- und Stirling-Prozeß	130
§ 4 Vergleich der Kreisprozesse	133
§ 5 Verdichten von Gas	135
VII Kreisprozesse mit Dämpfen	137
§ 1 Clausius-Rankine-Prozeß	138
§ 2 Zwischenüberhitzung und Carnotisierung	141
§ 3 Kälteprozesse mit Dämpfen	144
§ 4 Luftverflüssigung	147
VIII Gasdynamik	149
§ 1 Ausflußgleichung	150
§ 2 Laval-Düse	153
§ 3 Gerader Verdichtungsstoß	155
§ 4 p, w -Diagramm	158
IX Gas-Dampf-Gemische	159
§ 1 Konzentrationsmaße	159
§ 2 h, x -Diagramm	161
§ 3 Zustandsänderungen feuchter Luft	164
X. Verbrennungsvorgänge	168
§ 1 Brennwert und Heizwert	168
§ 2 Menge und Zusammensetzung der Rauchgase	174
§ 3 Reversible Verbrennung. Brennstoffelement	180
Anhang	186
Sachverzeichnis	193

Literaturübersicht

1. Lehrbücher

- M. Planck*: Vorlesungen über Thermodynamik. 11. Aufl. de Gruyter, Berlin 1964.
- D. B. Spalding, S. Traustel, E. H. Cole*: Grundlagen der technischen Thermodynamik. Vieweg, Braunschweig 1965.
- E. A. Guggenheim*: Thermodynamics. 5. Aufl. North-Holland-Publ. Co, Amsterdam 1967.
- M. W. Zemansky*: Heat and Thermodynamics. 5. Aufl. McGraw-Hill, New York 1968.
- H. J. Löffler*: Thermodynamik. 2 Bde. Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969.
- Fr. Bošnjaković*: Technische Thermodynamik. I. Teil 6. Aufl. 1972 und II. Teil 5. Aufl. 1971, Steinkopff, Dresden/Leipzig.
- H. D. Baehr*: Thermodynamik. 3. Aufl. Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973.
- M. Päsler*: Phänomenologische Thermodynamik. de Gruyter, Berlin/New York 1975.
- E. Schmidt, K. Stephan, F. Mayinger*: Technische Thermodynamik. 1. Bd. 11. Aufl. Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1975.

2. Tabellenwerke

- Landolt-Börnstein*: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. Springer, Berlin/Heidelberg/New York ab 1950.
- B. P. Nikolski*: Handbuch des Chemikers. 3 Bde., Verlag für Technik, Berlin 1956 bis 1958.
- D'Ans-Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 3 Bde. 3. Aufl. Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964 bis 1967.
- Properties of Water and Steam in SI-Units. Bearb. v. E. Schmidt. Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969.

3. Göschenbände mit verwandtem Inhalt

- W. Döring*: Einführung in die theoretische Physik. Bd 4: Thermodynamik. Berlin 1964.
- H. Bock*: Thermische Verfahrenstechnik. 3 Bde. Berlin 1963 bis 1965.
- W. Endres*: Verbrennungsmotoren. 2 Bde. Berlin 1968 u. 1966.

Häufig benutzte Formelzeichen

A	Arbeit
A_t	technische Arbeit
A_m	maximale Arbeit
A_{mt}	maximale technische Arbeit
a	Schallgeschwindigkeit
C	Wärmekapazität (C_v bei konstantem Volumen, C_p bei konstantem Druck)
E	Energie
F	freie Energie, Helmholtz-Funktion
F	Querschnitt einer Düse
G	freie Enthalpie, Gibbs-Funktion
g	lokale Fallbeschleunigung
H	Enthalpie
K	Kraft
M	molare Masse ($M = m/n$)
M_r	relative Molekülmasse
m	Masse
n	Stoffmenge
O	Oberfläche
p	Druck
Q	Wärme, Wärmemenge
R	spezifische Gaskonstante
R_0	molare Gaskonstante
r	spezifische Verdampfungsenthalpie
S	Entropie
T	thermodynamische oder Kelvin-Temperatur
t	Celsius-Temperatur
U	innere Energie

V	Volumen
w	Geschwindigkeit
x	Dampfgehalt
x	Wassergehalt (feuchter Luft)
z	Höhe
α	Ausdehnungskoeffizient
β	Spannungskoeffizient
γ	Molenbruch
ε	Leistungsziffer
η	Wirkungsgrad
κ	Isentropenexponent
ξ	Massenverhältnis
ρ	Dichte ($\rho = m/V = 1/v$)
σ	Oberflächenspannung
χ	Kompressibilität
ψ	Ausflußkoeffizient

Spezifische Größen sind durch Kleinbuchstaben (z. B. f , g , h , s , u , v), molare Größen durch überstrichene Großbuchstaben (z. B. \bar{F} , \bar{G} , \bar{H} , \bar{S} , \bar{U} , \bar{V}) gekennzeichnet. Ausnahmen sind die molare Masse M und die molare Gaskonstante R_0 . — Die Einheit der Kelvin-Temperatur T und der Temperaturdifferenzen ΔT und Δt ist das Kelvin (Einheitenzeichen K). Bei Angabe von Celsius-Temperaturen wird die Einheit Grad Celsius (Einheitenzeichen °C) als besonderer Name für das Kelvin verwendet (DIN 1345).

Konstanten der Physik

<i>Größe</i>	<i>Formelzeichen und Wert</i>	<i>Meß- unsicherheit (ppm)</i>
Vakuumlichtgeschwindigkeit	$c = 299\,792\,458\ (1,2)\ \text{m/s}$	0,004
Elementarladung	$e = 1,6021892(46) \cdot 10^{-19}\ \text{As}$	2,9
Planck-Konstante	$h = 6,626176(36) \cdot 10^{-34}\ \text{Js}$	5,4
Avogadro-Konstante	$N_A = 6,022045(31) \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$	5,1
Faraday-Konstante	$F = e N_A = 9,648456(27) \cdot 10^4\ \text{As/mol}$	2,8
Molare Gaskonstante	$R_0 = 8,31441(26)\ \text{J/(mol K)}$	31
Normtemperatur	$T_n = 273,15\ \text{K}$	—
Normdruck	$p_n = 101\,325\ \text{Pa}$	—
Molares Normvolumen des idealen Gases	$\bar{V}_n = R_0 T_n / p_n = 22,41383(70)\ \text{m}^3/\text{kmol}$	31
Boltzmann-Konstante	$k = R_0 / N_A = 1,380662(44) \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$	32
Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma = 2\pi^5 k^4 / (15 h^3 c^2) = 5,67032(71) \cdot 10^{-8}\ \text{W/(K}^4\ \text{m}^2)$	125
1. Strahlungskonstante	$c_1 = 2\pi h c^2 = 3,741832(20) \cdot 10^{-16}\ \text{W m}^2$	5,4
2. Strahlungskonstante	$c_2 = h c / k = 0,01438786(45)\ \text{K m}$	31
Gravitationskonstante	$G = 6,6720(41) \cdot 10^{-11}\ \text{Nm}^2/\text{kg}^2$	615
Normfallbeschleunigung	$g_n = 9,80665\ \text{m/s}^2$	—

Die in Klammern stehenden Ziffern, die einem Zahlenwert folgen, bedeuten die einfache Standardabweichung dieses Zahlenwerts, ausgedrückt in seinen letzten Ziffern.

Beispiel: $R_0 = 8,31441(26)\ \text{J/(mol K)} = (8,31441 \pm 0,00026)\ \text{J/(mol K)}$.

Quelle: Codata Bulletin 11. Recommended Consistent Values of the Fundamental Physical Constants, 1973.

Einleitung

Die technische Thermodynamik hat vor allem zwei Anwendungsgebiete: 1. sie liefert die Theorie der thermischen Kraft- und Arbeitsmaschinen, indem sie Wärme- und Arbeitsumsatz idealisierter Prozesse zu berechnen gestattet und so einen Vergleich mit den Vorgängen in der wirklichen Maschine möglich macht (äußere Thermodynamik); 2. sie ermöglicht es, Zustandsgleichungen oder Zustandsdiagramme der Arbeitsmedien mit einer verhältnismäßig geringen Zahl von experimentellen Ausgangsdaten unter Benutzung der thermodynamischen Konsistenz aufzustellen (innere Thermodynamik). — Die unter 1. genannte Fragestellung ist zugleich der historische Ausgangspunkt der Thermodynamik, denn Sadi Carnot (1824) wollte die theoretische Arbeit einer Dampfmaschine berechnen. Die Äquivalenz von Wärme und Arbeit wurde von Julius Robert Mayer (1842) zuerst erkannt und von James Prescott Joule (1843) experimentell nachgewiesen. — Eng verwandt mit der technischen ist die chemische Thermodynamik, die sich mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts und seiner Berechnung beschäftigt. Die Grundlagen der Thermodynamik in dem hier behandelten Sinne (klassische Thermodynamik) sind seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt. Der Anwendungsbereich ist seitdem stark erweitert worden und die Art, Thermodynamik zu lehren und zu lernen unterliegt einer ständigen Entwicklung.

I Grundbegriffe

„Thermodynamik ist die Lehre von den Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme unter dem Einfluß von Wärme und Arbeit“. Einzelne Teile dieses Satzes werden im folgenden erläutert.

§ 1 *Thermodynamisches System*

Ein thermodynamisches System ist eine Stoffmenge beliebiger Zusammensetzung, deren Zustand durch eine endliche Zahl von makroskopischen Parametern, den sogenannten Zustandsgrößen, eindeutig bestimmbar ist und die mit der Umgebung Wärme und Arbeit austauschen kann. — Aus dieser Erklärung geht hervor, daß Thermodynamik (im hier behandelten Sinne) eine Kontinuumswissenschaft ist, da sie nur mit makroskopischen Größen arbeitet. Der molekulare, atomare oder nukleare Aufbau der Materie bleibt unberücksichtigt, und die Aussagen der Thermodynamik hängen nicht vom Stand unserer Kenntnis über den Feinbau der Materie ab.

Unter dem Zustand eines thermodynamischen Systems versteht man die Gesamtheit der Zustandsgrößen. Häufig verwendete Zustandsgrößen sind z. B. Masse, Druck, Volumen, Temperatur.

Das sogenannte einfache thermodynamische System ist ein homogener und isotroper Körper, der aus einer einzigen Komponente besteht. Sein Zustand läßt sich erfahrungsgemäß durch drei Zustandsgrößen eindeutig kennzeichnen. Oft wird die Masse des Systems stillschweigend als bekannt vorausgesetzt; dann genügen zwei weitere Zustandsgrößen, z. B. Druck und Volumen oder Druck und Temperatur. Das einfache System kann auch aus mehreren miteinander chemisch nicht reagierenden Komponenten bestehen, die sich wie ein einheitlicher Stoff verhalten, z. B. Luft.

Ist das System nicht homogen, so kann man versuchen, es in mehrere homogene Teilsysteme, die sogenannten Phasen, zu zerlegen, z. B. Wasser und Wasserdampf in einem Kessel. Besitzt das System unbegrenzt viele Diskontinuitäten, so ist sein Zustand nicht mehr angebar und das System ist (u. U. vorübergehend) kein thermodynamisches System. Wir betrachten als Beispiel einen evakuierten Behälter, der plötzlich mit

der Außenluft verbunden wird. Während des Einströmens der Luft wird es im allgemeinen nicht möglich sein, den Zustand des Systems eindeutig zu beschreiben. Dies gelingt erst wieder, nachdem die eingeströmte Luft sich beruhigt hat. Die Thermodynamik kann nur Beziehungen zwischen eindeutig beschreibbaren Zuständen aufstellen. Der Übergang des Systems von einem derartigen Zustand in einen anderen ist eine Zustandsänderung.

Eine Folge von Zustandsänderungen nennt man einen Prozeß. Hat das System nach Durchlaufen mehrerer Zustandsänderungen wieder den ursprünglichen Zustand erreicht, so hat es einen Kreisprozeß durchgemacht. Dann müssen auch alle Zustandsgrößen des Systems wieder ihren alten Wert angenommen haben ohne Rücksicht auf die Art des Kreisprozesses. Bildet man das sogenannte Umlaufintegral einer Zustandsgröße Z , d. h. integriert man über einen geschlossenen Weg, so muß immer gelten

$$\oint dZ = 0 \quad (1) *$$

Zustandsgrößen sind demnach solche physikalischen Größen, für die Gl. (1) gilt.

An den Grenzen eines thermodynamischen Systems (das wir der Kürze halber mit System bezeichnen wollen), müssen definierte Bedingungen herrschen. Die Systemmasse kann während einer Zustandsänderung konstant bleiben (geschlossenes System), oder es kann über die Systemgrenzen Masse ein- oder ausströmen (offenes System). Das System kann während einer Zustandsänderung Wärme aufnehmen oder abgeben (diabates System) oder gegen Wärmefluß isoliert sein (adiabates System). Der Kürze halber spricht man auch von diabaten oder adiabaten Zustandsänderungen. Ferner kann das System aus der Umgebung Arbeit auf-

* Die Formelzählung beginnt in jedem Hauptabschnitt (gekennzeichnet durch römische Ziffern) mit Gl. (1). Nur bei Verweisung auf Gleichungen eines anderen Hauptabschnittes wird dessen Ziffer angegeben [z. B. Gl. (II 3)].

nehmen oder an diese abgeben, etwa durch Verschiebung der Systemgrenzen, oder es kann arbeitsdicht abgeschlossen sein, etwa durch starre Grenzen. Ein System, dessen Grenzen für Masse, Wärme und Arbeit dicht sind, nennen wir ein vollständig abgeschlossenes System.

Bei thermodynamischen Betrachtungen besteht in der Wahl der Systemgrenzen eine gewisse Freiheit. Man wird die Systeme so abzugrenzen versuchen, daß sich für die Zustandsänderungen möglichst einfache Ausdrücke ergeben. Die Systemgrenzen können etwa gelegt werden: um Zylinder und Kolben eines Dieselmotors; um ein Dampf- oder Gasturbinenkraftwerk; um Brennkammer und Düse einer Rakete; um Verdampfer, Verdichter und Kondensator einer Kälteanlage.

Teilt man ein homogenes System in zwei gleiche Teilsysteme, so findet man zwei Arten von Zustandsgrößen. Die einen, intensive oder Qualitätsgrößen genannt, haben ihren Wert behalten, wie Druck und Temperatur; die anderen, extensive oder Quantitätsgrößen genannt, haben in jedem Teilsystem nur noch den halben Wert, wie Masse oder Volumen. Eine extensive Zustandsgröße eines Systems ist demnach gleich der Summe dieser Zustandsgrößen in den Teilsystemen. Die extensive Zustandsgröße ist der Masse proportional, die intensive Zustandsgröße von der Masse unabhängig. Ursache von Zustandsänderungen können nur Unterschiede intensiver Zustandsgrößen sein, z. B. Druck- oder Temperaturunterschiede. Man bezeichnet solche Größenunterschiede auch als die „treibenden Kräfte“ von Zustandsänderungen.

§ 2 Temperatur, Gleichgewicht

Die Temperatur wird als neue Basisgröße der Thermodynamik eingeführt. Sie gilt damit ebenso als definiert wie die drei Basisgrößen der Mechanik Länge, Masse, Zeit, so daß wir nur die Eigenschaften der Größe Temperatur zu behandeln brauchen.

Folgende Beobachtungen führten dazu, eine neue Basisgröße einzuführen: Zwei Systeme, die durch eine diabate (wärmedurchlässige) Wand miteinander in Verbindung stehen, verändern ihren Zustand, sofern das eine System wärmer oder kälter als das andere ist. Für die Unterscheidung zwischen wärmer oder kälter genüge zunächst unser Tastsinn. Es gibt offenbar eine intensive Größe, die Zustandsänderungen verursacht, welche nicht mehr in den Bereich der Mechanik gehören. Diese Größe wird Temperatur genannt. Auf ihre genauere Bestimmung gehen wir später ein.

Überläßt man die beiden Systeme, die gegen die Umgebung adiabat (wärmedicht) abgeschlossen sein sollen, genügend lange sich selbst, so erlischt allmählich die Zustandsänderung und beide Systeme nehmen die gleiche Temperatur an. Man sagt, beide Systeme befinden sich miteinander im thermischen Gleichgewicht. Durch Fortsetzung dieses Experiments findet man, daß zwei Systeme, die mit einem dritten System im thermischen Gleichgewicht stehen, auch miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen. Die drei Systeme haben die gleiche Temperatur. Man nennt die Einführung des Gleichgewichtstaxioms und der Temperatur als Basisgröße auch den nullten Hauptsatz der Thermodynamik.

Zur Messung der Temperatur eines Systems benutzt man die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit dem Temperaturmeßgerät (Thermometer), das hier als zweites System anzusehen ist. Die gemeinsame Temperatur von System und Thermometer wird bestimmt, indem man eine physikalische Größe des Thermometers mißt, welche von der Temperatur abhängt, z. B. den elektrischen Widerstand, die Thermokraft oder das Volumen der Thermometersubstanz. Die so gemessenen Temperaturen nennt man empirische Temperaturen, weil ihr Wert von den Eigenschaften des Thermometers abhängt. Verwendet man als Thermometersubstanz ver-

dünnte Gase, insbesondere Wasserstoff oder Helium, so erhält man eine Temperaturanzeige, die bei hinreichend kleinen Drücken stoffunabhängig ist. Nur eine solche stoffunabhängige Temperatur ist für thermodynamische Ableitungen brauchbar, da auch diese Ableitungen für beliebige Stoffe gelten. Man nennt diese Temperatur die thermodynamische Temperatur (Formelzeichen T). Sie läßt sich, wie später gezeigt werden soll, auch allein aus den Gesetzen der Thermodynamik herleiten. Die oben erwähnten empirischen Temperaturen werden als Approximationen der thermodynamischen Temperatur angesehen.

Die Einheit der thermodynamischen Temperatur ist das Kelvin (Einheitenzeichen K). Es gilt nach Definition

$$1 \text{ K} = T_{\text{T}}/273,16 \quad (2)$$

Hierin bedeutet T_{T} die thermodynamische Temperatur des Tripelpunktes von reinem Wasser, das ist die Gleichgewichtstemperatur des dreiphasigen Systems Eis, Wasser, Dampf (vgl. V § 4). Der Zahlenwert in Gl. (2) ist so gewählt, daß der Temperaturunterschied zwischen Dampfdruck und Eisdruck (der früher sogenannte Fundamentalabstand) im Rahmen der Meßgenauigkeit 100 K beträgt. Dabei ist der Dampfdruck die Gleichgewichtstemperatur zwischen Wasser und Dampf beim Druck $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ und der Eisdruck die Gleichgewichtstemperatur zwischen Eis und luftgesättigtem Wasser beim Druck $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$.

Die thermodynamische Temperatur T , deren Nullpunkt mit dem sogenannten absoluten Nullpunkt der Temperatur zusammenfällt, wird auch Kelvin-Temperatur genannt. Mit der in Gl. (2) definierten Einheit ergeben sich im Bereich der Umgebungstemperatur unbequem hohe Zahlenwerte. Man verwendet daher eine zweite Temperatur mit verschobenem Nullpunkt, die

Celsius-Temperatur t . Es besteht die Beziehung

$$T - T_0 = t \quad (3)$$

Hierin ist $T_0 = 273,15$ K; dieser Wert entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der Temperatur des Eispunkts. Bei Angabe von Celsius-Temperaturen wird die Einheit Grad Celsius (Einheitenzeichen $^{\circ}\text{C}$), die gleich der Einheit Kelvin ist, verwendet (DIN 1345). Dagegen ist die Einheit Kelvin (K) auch die Einheit der Temperaturdifferenzen und -intervalle ΔT und Δt .

Die Verwirklichung der thermodynamischen Temperatur erfordert einen beträchtlichen Aufwand an Meßgeräten, der für praktische Zwecke nicht tragbar wäre. Man hat daher die Internationale Praktische Temperaturskala geschaffen, die im Rahmen der heute erreichbaren Meßunsicherheiten mit der thermodynamischen Temperatur übereinstimmt. Die neueste dieser Skalen stammt von 1968 (abgekürzt IPTS-68) und beruht auf 11 Fixpunkten (vgl. nachstehende Tabelle) und bestimmten Temperaturmeßverfahren mit festgelegten Interpolationsformeln für die Auswertung. Zwischen den Temperaturen $-259,34$ $^{\circ}\text{C}$ und $630,74$ $^{\circ}\text{C}$ (Erstarrungspunkt von Antimon als sekundärer Fixpunkt) ist ein Platinwiderstandsthermometer vorgeschrieben, von $630,74$ $^{\circ}\text{C}$ bis $1064,43$ $^{\circ}\text{C}$ dienen ein Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement und darüber ein Spektralpyrometer als Temperaturmeßgeräte. Die in der IPTS-68 bestimmten Werte der thermodynamischen und der Celsius-Temperatur werden mit T_{68} und t_{68} bezeichnet. Die Siede- und Erstarrungspunkte gelten, soweit nichts anderes vermerkt, beim Druck $p = 1$ atm = 101 325 Pa. Mit $\Delta T_{p8} = \Delta t_{p8}$ sind die geschätzten Unsicherheiten gegenüber der thermodynamischen Temperatur bezeichnet (vgl. PTB-Mitt. Bd. 79 (1969), S. 123/125 und Metrologia, Bd. 5 (1969), S. 35/44).

Wir gehen nochmals auf den Begriff des thermischen Gleichgewichts ein, das durch Gleichheit der intensiven

Internationale Praktische Temperaturskala von 1968 (IPTS-68)

Definierender Fixpunkt (Gleichgewichtszustand)	Zugeordneter Wert		Un- sicher- heit
	T_{68} in K	t_{68} in °C	$\Delta T_{68} =$ Δt_{68} in K
Tripelpunkt von Wasserstoff	13,81	— 259,34	$\pm 0,01$
Siedepunkt von Wasserstoff bei $p = 25/76 \text{ atm} =$ 33 330,6 Pa	17,042	— 256,108	$\pm 0,01$
Siedepunkt von Wasserstoff	20,28	— 252,87	$\pm 0,01$
Siedepunkt von Neon	27,102	— 246,048	$\pm 0,01$
Tripelpunkt von Sauerstoff	54,361	— 218,789	$\pm 0,01$
Siedepunkt von Sauerstoff	90,188	— 182,962	$\pm 0,01$
Tripelpunkt von Wasser	273,16	0,01	genau nach Def.
Siedepunkt von Wasser	373,15	100	$\pm 0,005$
Erstarrungspunkt von Zink	692,73	419,58	$\pm 0,03$
Erstarrungspunkt von Silber	1 235,08	961,93	$\pm 0,2$
Erstarrungspunkt von Gold	1 337,58	1 064,43	$\pm 0,2$

Zustandsgröße Temperatur innerhalb der Systemgrenzen gekennzeichnet war. Auch jede andere intensive Zustandsgröße kann einen Gleichgewichtszustand herstellen, wenn sie sich innerhalb der Systemgrenzen ausgleicht. So ist das mechanische Gleichgewicht durch den Ausgleich des Druckes, das chemische Gleichgewicht durch den Ausgleich des sogenannten chemischen Potentials (das auch „chemischer Druck“ genannt wird) gekennzeichnet. Ein System im Gleichgewicht verändert ohne Eingriff von außen seinen Zustand nicht mehr.

Den in § 1 erwähnten eindeutig beschreibbaren Zustand eines Systems können wir jetzt als Gleichgewichtszustand kennzeichnen. Eine Gleichung zwischen Zustandsgrößen nennen wir eine Zustandsgleichung. Eine derartige Gleichung ist der mathematische Ausdruck für die möglichen Gleichgewichtszustände eines Systems.

Die Einstellung eines Gleichgewichts, d. h. der Ausgleich der zugehörigen intensiven Zustandsgröße, kann gehindert sein. Wir sagen dann, das System befindet sich im gehemmten Gleichgewicht. Diese Hemmungen können von zweierlei Art sein. Eine feste Wand kann den Druckausgleich, eine adiabate Wand den Temperatureausgleich verhindern. Andererseits kann sich das Gleichgewicht so langsam einstellen, daß in den betrachteten Zeitabschnitten keine merkliche Zustandsänderung zu beobachten ist. Beispielsweise kann sich ein Knallgasgemisch (Wasserstoff und Sauerstoff) praktisch beliebig lange im mechanischen und thermischen Gleichgewicht befinden, ohne daß das chemische Gleichgewicht eingestellt ist. Beseitigt man die Hemmung (im letzten Beispiel etwa durch einen Zündfunken), so strebt das System oft sehr rasch einem neuen Gleichgewichtszustand zu. Sind sämtliche möglichen Teilgleichgewichte eingestellt, so befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht.

Greifen an dem System Massenkräfte an (z. B. Schwerkraft oder Zentrifugalkraft), so sind auch im Gleichgewichtszustand intensive Größen innerhalb des Systems nicht ausgeglichen. Ein Beispiel ist eine Gassäule (Atmosphäre) im Schwerfeld (vgl. III § 1), deren Druck bekanntlich nach oben abnimmt.

§ 3 Energie, Arbeit, Wärme

Aus der Mechanik sind uns die Begriffe kinetische und potentielle Energie eines Systems vertraut. Besitzt

das System die Masse m und bewegt es sich im ganzen mit der Geschwindigkeit w , so ist seine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = m w^2/2$. Befindet es sich im Schwerfeld mit der konstanten Fallbeschleunigung g in der Höhe z über einem Nullniveau, so ist seine potentielle Energie $E_{\text{pot}} = m g z$. Beide Energiearten sind der Masse proportional und damit extensive Größen. In der Thermodynamik wird eine weitere Energieart verwendet, die innere Energie U , die später durch den ersten Hauptsatz definiert werden wird. Während E_{kin} und E_{pot} von den sogenannten äußeren Parametern des Systems w und z abhängen, ist U allein eine Funktion der inneren Parameter, nämlich der thermodynamischen Zustandsgrößen. Die Gesamtenergie eines Systems ist danach

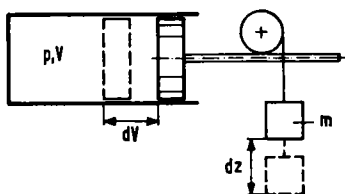
$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + U \quad (4)$$

Wenn diese Gleichung einen Sinn haben soll, muß auch U eine extensive Zustandsgröße, also der Masse proportional sein. Wir werden im folgenden vorwiegend Systeme betrachten, deren Gesamtenergie innere Energie ist. In dem Abschnitt über Gasdynamik werden Systeme mit kinetischer und innerer Energie behandelt. Systeme mit potentieller und innerer Energie treten z. B. in der Meteorologie auf.

Die Energie eines Systems kann durch Zu- oder Abfuhr von Arbeit und Wärme geändert werden. Danach sind Arbeit und Wärme Formen der Energie, die nur an den Systemgrenzen auftreten. Wir betrachten zunächst die Zu- und Abfuhr von Arbeit, und zwar die in der technischen Thermodynamik häufigste Art, die in Abb. 1 erläutert wird. In einem Zylinder, der von einem reibungsfrei beweglichen Kolben abgeschlossen wird, herrsche der Druck p (der Außendruck sei gleich Null angenommen). Wird das Zylindervolumen V durch die Bewegung des Kolbens um dV vergrößert, so gibt das System an die Umgebung die Arbeit $dA = p dV$ ab.

Zur besseren Veranschaulichung denken wir uns diese Arbeit über irgendeinen Mechanismus (hier Zahnrad) als potentielle Energie einer Masse m in der Umgebung gespeichert. Es gilt also auch $dA = m g dz$.

Abb. 1. Volumenarbeit



Das System kann auch auf andere Weise Arbeit mit der Umgebung austauschen, indem andere Koordinaten (d. h. Zustandsgrößen) betätigt werden. Einem gespannten Stab, der sich unter dem Einfluß der Kraft K (etwa in einer Zerreißmaschine) um den Betrag dl verlängert, wird die Arbeit $-dA = K dl$ zugeführt. Wird die Oberfläche O eines Systems, an der die Grenzflächen-
spannung σ herrscht, um den Betrag dO vergrößert, so führt man dem System die Arbeit $-dA = \sigma dO$ zu. Wir verstehen danach unter Zu- oder Abfuhr von Arbeit einen Energieaustausch mit der Umgebung derart, daß vom System geleistete (abgegebene) Arbeit als gehobenes Gewicht in der Umgebung gespeichert, dem System zugeführte (am System geleistete) Arbeit der Umgebung durch Senken eines Gewichts entnommen werden kann. Abgegebene Arbeit wird positiv gezählt. Es hängt vom System ab, welche seiner Koordinaten bei der Zu- oder Abfuhr von Arbeit betätigt werden.

Auch unter Wärme verstehen wir die Systemgrenze passierende Energie, jedoch mit der Besonderheit, daß diese Energieübertragung allein durch Temperaturunterschiede zustande kommt. Ein Temperaturunterschied ist demnach die treibende Kraft für eine Wärmeübertragung. Wärme ist die energetische Wechselwirkung zwischen zwei Systemen verschiedener Temperatur

(wobei das zweite System auch die Umgebung sein kann). Einem System zugeführte Wärme wird positiv gezählt.

Wir fassen zusammen: Energie ist eine Eigenschaft des Systems. Arbeit und Wärme sind keine Eigenschaften des Systems, sondern stellen Übertragungsformen von Energie an den Systemgrenzen dar. Wärmeübertragung kommt nur durch Temperaturunterschiede zustande. Die Übertragung von Arbeit durch Änderung des Systemvolumens ist der in der technischen Thermodynamik häufigste Fall. Geleistete (abgeführte) Arbeit und zugeführte Wärme werden positiv gezählt.

§ 4 Größen und Einheiten

Die Formelzeichen bedeuten in diesem Buche grundsätzlich physikalische Größen. Ausnahmen werden besonders gekennzeichnet. Physikalische Größen (kurz Größen genannt) sind meßbare Eigenschaften von Dingen, Vorgängen oder Zuständen, nicht aber Dinge, Vorgänge oder Zustände selbst (DIN 1313). Ein thermodynamisches System ist keine Größe, wohl aber Volumen, Masse, Temperatur. Eine Größe hat zwei wichtige Eigenschaften: der Wert einer Größe hängt nicht von der gewählten Einheit ab, d. h. die Größe ist invariant gegen Einheitenwechsel; eine Größe läßt sich als Produkt aus Zahlenwert und Einheit schreiben. Wir betrachten folgendes Beispiel. Die mittlere Geschwindigkeit w ist als Quotient aus dem zurückgelegten Weg s und der benötigten Zeit t definiert. Beträgt in einem bestimmten Fall $s = 200$ km und $t = 4$ h, so kann man schreiben

$$w = \frac{s}{t} = \frac{200 \text{ km}}{4 \text{ h}} = 50 \frac{\text{km}}{\text{h}} = 13,9 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 27,0 \frac{\text{sm}}{\text{h}} = \dots$$

Man gelangt von einer Einheit zur anderen durch Einsetzen der Einheitenbeziehungen, z. B. Seemeile (sm) = 1,852 km.