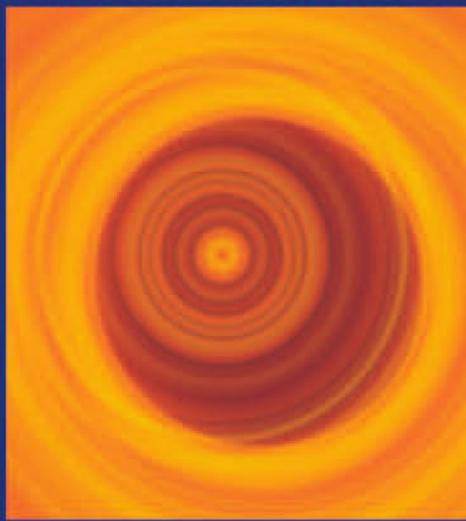




ing
maschinenbau



Heinz Herwig
Christian H. Kautz

Technische Thermodynamik

PEARSON
Studium

Das thermodynamische Verhalten von Stoffen

3

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen | 26 |
| 3.2 | Druck, spezifisches Volumen und Temperatur | 27 |
| 3.3 | Ideales Gas (Modellgas) | 30 |
| 3.4 | Reale Gase | 32 |
| 3.5 | Inkompressible Flüssigkeit (Modellflüssigkeit) | 33 |
| | Zusammenfassung | 35 |
| | Fragen – Stimmt es, dass ...? | 36 |
| | Diskussion der Fragen | 38 |

ÜBERBLICK

» Bei allen thermodynamischen Vorgängen sind Stoffe beteiligt, die in bestimmten Situationen jeweils feste Werte physikalischer Größen besitzen, wie einen Druck, ein spezifisches Volumen, eine Temperatur u. v. a. m. Dabei kommt es auf die Situation an, welche Eigenschaften von Bedeutung sind.

Im Folgenden wird erläutert, dass und wie solche Größen als sog. Zustandsgrößen in thermodynamischen Zustandsgleichungen auftreten. Neben der Definition des Druckes und des spezifischen Volumens wird die Temperatur eingeführt. Diese für die Thermodynamik zentrale Größe wird auf eine Weise definiert, dass damit der im Alltag gebräuchliche Temperaturbegriff „enthalten“ ist. Die Temperatur wird aber als eine allgemeine thermodynamische Größe eingeführt, die nicht an die Existenz von bestimmten Thermometern gebunden ist, mit denen man die Temperatur messen kann. Anschließend werden zwei Modellstoffe eingeführt, die ein besonders „einfaches“ Verhalten besitzen und denen sich reale Stoffe unter bestimmten Voraussetzungen in Ihrem Verhalten annähern. «

3.1 Zustandsgrößen, Zustandsgleichungen

Bestimmte thermodynamisch relevante physikalische Größen werden als *thermodynamische Zustandsgrößen* bezeichnet, weil sie die Zustände von Systemen beschreiben können, wie in der Definition in Abschnitt 4.3 ausgeführt wird. Die (stoffspezifischen) Verknüpfungen untereinander charakterisieren die einzelnen Stoffe. Eine mathematische Beziehung zwischen verschiedenen thermodynamischen Zustandsgrößen wird *thermodynamische Zustandsgleichung* genannt.

DEFINITION: Thermodynamische Zustandsgleichung

Der mathematische Zusammenhang thermodynamisch relevanter physikalischer Größen eines bestimmten Stoffes wird als thermodynamische Zustandsgleichung dieses Stoffes bezeichnet, wenn mit den darin auftretenden Größen der thermodynamische Zustand eines Systems (teilweise) beschrieben werden kann.

Es stellt sich heraus, dass bei Reinstoffen der Zustand eines durch sie gebildeten Systems mit der Festlegung von zwei unabhängigen Zustandsgrößen¹ eindeutig festliegt. Deshalb bilden drei Größen eine Zustandsgleichung des Reinstoffes, wobei die dritte Größe als abhängige Variable betrachtet wird. Weil damit in *einer* Zustandsgleichung aber nicht alle relevanten thermodynamischen Größen vorkommen, gibt es insgesamt *drei* Zustandsgleichungen, die gemeinsam den Zustand eines von dem betreffenden Stoff gebildeten Systems eindeutig beschreiben. Wenn der Druck, das spezifische Volumen und die Temperatur in einer Zustandsgleichung vorkommen, handelt es sich um die sog. *thermische Zustandsgleichung*. Zwei weitere Zustandsgleichungen werden später eingeführt (Abschnitt 4.4.1: kalorische Zustandsgleichung, Abschnitt 5.1: Entropie-Zustandsgleichung). Eine ausführliche Behandlung der thermodynamischen Zustandsgleichungen erfolgt in Kapitel 6.

¹ Dabei muss es sich um sog. *intensive* Zustandsgrößen handeln, siehe dazu die spätere Definition in Abschnitt 4.3.

DEFINITION: Thermische Zustandsgleichung

Der stoffspezifische Zusammenhang zwischen den drei Größen p (Druck), v (spezifisches Volumen) und T (Temperatur) wird *thermische Zustandsgleichung* genannt. Ihre konkrete Form, d. h. der mathematische Zusammenhang z. B. als $p = p(v, T)$ muss für jeden Stoff getrennt ermittelt werden.

Solange Stoffe als Gase und bei kleinen Drücken vorliegen, können ihre thermischen Zustandsgleichungen durch eine besonders einfache Gleichung approximiert werden; siehe dazu Abschnitt 3.3.

3.2 Druck, spezifisches Volumen und Temperatur

Bevor anschließend für eine Modellsituation mit großem Anwendungsbezug („ideales Gas“) die thermische Zustandsgleichung als Zusammenhang von p (Druck), v (spezifisches Volumen) und T (Temperatur) angegeben wird, sollen diese Größen, die für thermodynamische Analysen fundamentale Bedeutung haben, definiert werden.

DEFINITION: Druck p

Der Druck stellt als skalare Größe das lokale Verhältnis aus dem Betrag einer Kraft, F , senkrecht auf einer Fläche und dem Betrag dieser Fläche, A , dar. Im Sinne eines Grenzprozesses, der auf eine lokale Größe führt, gilt damit:

$$p = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Die Druckeinheit ist das *Pascal*, mit $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ und $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.

DEFINITION: Spezifisches Volumen v und Dichte ρ

Ebenfalls im Sinne einer lokalen Größe gilt:

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{V}{m} = v \quad (\text{spezifisches Volumen}) \quad (3.2)$$

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{m}{V} = \rho \quad (\text{Dichte}) \quad (3.3)$$

Die Einheit des spezifischen Volumens ist m^3/kg , die der Dichte kg/m^3 .

Die Definition der Temperatur hat für die Thermodynamik eine besondere Bedeutung und weicht von der üblicherweise mit Hilfe eines bestimmten Thermometers definierten Temperatur ab.

In Abgrenzung zu thermometerbezogenen sog. *empirischen Temperaturen* wird in der Thermodynamik eine *thermodynamische Temperatur* eingeführt. Sie zeichnet sich durch eine Definition aus, die nicht auf eine bestimmte „thermometrische Eigenschaft“ ausgesuchter Stoffe zurückgreifen muss (wie z. B. das temperaturabhängige spezifische Volumen von Quecksilber), sondern eine gemeinsame Eigenschaft aller Stoffe ausnutzt. Anschließend (d. h. nach der prinzipiellen Definition) werden grundsätzlich frei wählbare Temperaturskalen aber so aneinander angepasst, dass im „normalen“ Gebrauch keine unterschiedlichen Zahlenangaben entstehen, wenn einerseits eine empirische und andererseits die thermodynamische Temperatur benutzt wird.

Die Definition greift dabei auf gemeinsame Eigenschaften aller Stoffe in ihrer Gasphase zurück, die auch Hintergrund der Modellvorstellung des „idealen Gases“ sind, die anschließend eingeführt wird. Es handelt sich dabei um das universelle Verhalten aller gasförmigen Stoffe in folgendem Prozess, der in vier Teilschritten abläuft:

- 1 Man bringt eine kleine Menge eines beliebigen Gases in einem konstanten Messvolumen mit einem ganz bestimmten Referenzsystem in Kontakt und wartet, bis sich in Bezug auf das Gesamtsystem, bestehend aus beiden Teilsystemen, ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand eingestellt hat (siehe dazu Abschnitt 2.4). Als Referenzsystem wird Wasser gewählt, das einen ganz bestimmten Zustand besitzt, weil in diesem Referenzsystem flüssiges, festes und gasförmiges Wasser koexistiert. Dieser sog. *Tripelzustand* eines Stoffes ist eindeutig.
- Man bestimmt den Druck im Messvolumen und trennt dieses wieder vom Referenzsystem. Dieser wird im Folgenden als Referenz p_{ref} verwendet.
- 2 Dasselbe Messvolumen wird anschließend mit einem beliebigen Körper in Kontakt gebracht, dem man eine Temperatur zuschreiben möchte. Nachdem sich auch hier thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, bestimmt man den Druck p .
- 3 Die Schritte 1 und 2 werden mit einer schrittweise geringer werdenden Gasfüllung des Messvolumens wiederholt, wobei jedes Mal die Druckwerte p_{ref} und p bestimmt werden.
- 4 Das Verhältnis p/p_{ref} wird für $p \rightarrow 0$ auf den sich dann ergebenden Wert bei $p = 0$ extrapoliert.

Wenn man diesen Prozess mit unterschiedlichen Gasen durchführt, erhält man stets denselben extrapolierten Zahlenwert. Dieser Wert eignet sich deshalb dazu, dem Körper einen Zahlenwert im Sinne einer Temperatur zuzuweisen. Dabei kann man den sich jeweils ergebenden Zahlenwert mit einem festen Faktor versehen, um die neue thermodynamische Temperaturskala an bestehende Skalen (zugehörig zu „empirischen“, thermometergebundenen Temperaturen) anzupassen. Dieses Vorgehen wird „Messprinzip des idealen Gasthermometers“ genannt. Die Definition der *thermodynamischen Temperatur* findet sich auf der nachfolgenden Seite.

Der Zahlenwert 273,16 wurde eingeführt, um damit den Temperaturbereich zwischen dem Siede- und dem Erstarrungspunkt von Wasser (bei 1,01325 bar) in 100 Einheiten einzuteilen und auf diese Weise die Temperatureinheit 1 K an die schon benutzte (empirische) Temperatureinheit 1 °C anzupassen. ► Abbildung 3.1 zeigt das Messprinzip sowie andere (gleichwertige) Skalen, die ebenfalls gebräuchlich sind.

DEFINITION: Thermodynamische Temperatur

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}} \right) \text{ K} \quad (3.4)$$

gemessen nach dem Prinzip des idealen Gasthermometers. Die Temperatureinheit ist das Kelvin (K). Es gilt stets $T \geq 0 \text{ K}$. $T = 0 \text{ K}$ ist ein absoluter Temperatur-Nullpunkt.

Wesentlich für die Definition der thermodynamischen Temperatur ist also das thermodynamische Gleichgewicht zwischen einem Körper und dem Messvolumen (= Thermometer). Körper besitzen danach dieselbe Temperatur, wenn sie im thermischen Gleichgewicht mit demselben Messvolumen stehen (würden).

Der darin zum Ausdruck kommende Sachverhalt wird gelegentlich *nullter Hauptsatz der Thermodynamik* genannt.

0. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

Zwei Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht mit einem anderen System befinden, stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

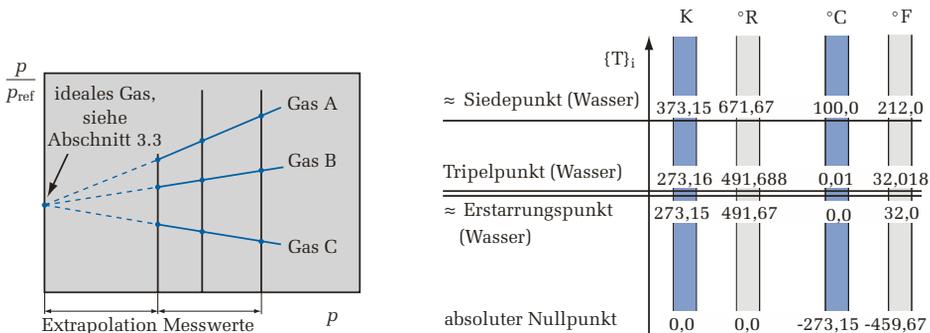


Abb. 3.1: Links: Messprinzip des idealen Gasthermometers

p_{ref} : Druck im Tripelzustand von Wasser

rechts: weitere gebräuchliche Skalen

(blau: in diesem Buch verwendete Skalen)

°R: Rankine

°C: Celsius

°F: Fahrenheit

Siedepunkt: Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf bei $p = 1,01325 \text{ bar}$

Tripelpunkt: Gleichgewicht von Festkörper, Flüssigkeit und Dampf

Erstarungspunkt: Gleichgewicht von Festkörper und (luftgesättigter) Flüssigkeit in einer Atmosphäre feuchter Luft bei $p = 1,01325 \text{ bar}$

Alle Zahlenwerte sind exakt, d. h. nicht gerundet. Bezüglich des Siede- bzw. Erstarungspunktes bedeutet dies, dass die angegebenen Werte „in der Nähe“ der tatsächlichen Werte liegen, dargestellt durch (≈).

Diese Aussage gilt insbesondere auch dann, wenn die beiden betrachteten Systeme nicht im thermischen Kontakt zueinander stehen (sich aber keine Veränderung ergäbe, wenn sie in Kontakt gebracht würden).

3.3 Ideales Gas (Modellgas)

Da Gase im Vergleich zu Flüssigkeiten und Festkörpern ein sehr großes spezifisches Volumen besitzen, ist ihr molekularer Aufbau durch sehr große Abstände der einzelnen Moleküle voneinander gekennzeichnet. Diese Abstände sind so groß, dass die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander für die Ausprägung der makroskopischen physikalischen Eigenschaften, wie den Druck und die Temperatur, keine entscheidende Rolle spielen. Je größer das spezifische Volumen ist, umso unbedeutender werden die gegenseitigen Wechselwirkungen.

Deshalb ist es sinnvoll, ein Modellgas einzuführen, bei dem alle intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Wenn zusätzlich angenommen wird, dass die einzelnen Moleküle Massepunkte (ohne Eigenvolumen) darstellen, lässt sich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik die für diesen Modellstoff geltende thermische Zustandsgleichung auf einfache Weise ableiten.²

DEFINITION: Ideales Gas und thermische Zustandsgleichung

Das Modellgas „ideales Gas“ besteht aus Molekülen ohne Eigenvolumen, die untereinander keinerlei Wechselwirkung aufweisen. Für dieses Modellgas gilt die thermische Zustandsgleichung

$$pV_m = R_m T \quad (3.5)$$

mit $R_m = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol K})$ als *universeller Gaskonstante*.

Dabei ist es zunächst durchaus erstaunlich, dass die Masse der Moleküle keine Rolle spielt. Diese ist in (3.5) nur indirekt enthalten, weil die thermische Zustandsgleichung des Modellgases nicht mit dem spezifischen Volumen v , sondern mit dem sog. *molaren Volumen* V_m gebildet worden ist. Dabei wird das Volumen auf die Stoffmenge n bezogen.

DEFINITION: Stoffmenge n und molare Größen

Die Stoffmenge n gibt an, wie viele Moleküle in einer damit bezeichneten Menge eines Stoffes enthalten sind. Die Maßeinheit von n ist das mol, wobei gilt:

$$1 \text{ mol} \hat{=} 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen} \quad (3.6)$$

Eine thermodynamische Größe wird zur molaren Größe, indem sie auf die Stoffmenge bezogen wird.

² siehe dazu z. B.: Laurendeau, N.M. (2005): „Statistical Thermodynamics“, Cambridge University Press, Cambridge

Für die Umrechnung zwischen spezifischen Größen (bezogen auf m) und molaren Größen (bezogen auf n) wird die sog. *Molmasse* M eingeführt.

DEFINITION: Molmasse M

Die Molmasse M entspricht der Masse, bezogen auf die zugehörige Stoffmenge. Damit gilt:

$$M = \frac{m}{n} \quad (3.7)$$

mit der Maßeinheit g/mol.

Die Molmasse M ist damit auch ein Maß für die Masse des Einzelmoleküls, da sie angibt, welche Masse $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen besitzen.

Die im Zusammenhang mit der Stoffmenge auftretende Teilchenzahl ist in der Physik unter dem Namen *Avogadro-Konstante* bekannt. Sie lautet:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (3.8)$$

Mit Hilfe der Molmasse M kann die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases auch mit dem spezifischen Volumen anstelle des molaren Volumens geschrieben werden. Diese Darstellung lässt dann aber nicht mehr auf Anhieb erkennen, dass die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases eine universelle, nicht stoffspezifische Form besitzt.

DEFINITION: Spezielle thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases

Für ein Gas, das sich verhält wie das Modellgas „ideales Gas“, gilt die folgende thermische Zustandsgleichung:

$$pV = RT \quad \text{oder auch:} \quad pV = mRT = nR_m T \quad (3.9)$$

Die dann auftretende Kombination R_m/M wird als *spezielle Gaskonstante*

$$R = \frac{R_m}{M} \quad (3.10)$$

bezeichnet. ► Tabelle 3.1 zeigt Zahlenwerte für die Molmasse einiger Stoffe sowie die daraus folgenden Werte für die spezielle Gaskonstante R .³

³ Neben den Mengenangaben *Masse* (in kg) und *Stoffmenge* (in mol) wird für Gase gelegentlich auch das sog. *Normvolumen* verwendet. Nach DIN 1343 handelt es sich um das Volumen eines Gases im sog. Normzustand, d. h. bei $T = 273,15 \text{ K}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$. Die Maßeinheit des Normvolumens ist m^3 , gelegentlich geschrieben als m_n^3 . Um das Normvolumen von Gasen in ihre Masse oder ihre Stoffmenge umzurechnen, benötigt man das spezifische Volumen v bzw. das molare Volumen V_m , jeweils im Normzustand. Für ideale Gase lauten diese Werte einheitlich $v_n = 2,69578 (\text{m}^3\text{K}/\text{kg})R$ mit der speziellen Gaskonstante R in kJ/kgK bzw. $V_{m,n} = 22,41399 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

| Gas | Molmasse M g/mol | Gaskonstante R kJ/(kg K) |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Helium (He) | 4,003 | 2,077 |
| Methan (CH ₄) | 16,042 | 0,518 |
| Ammoniak (NH ₃) | 17,031 | 0,488 |
| Stickstoff (N ₂) | 28,014 | 0,297 |
| Sauerstoff (O ₂) | 31,999 | 0,260 |
| Kohlendioxid (CO ₂) | 44,010 | 0,189 |
| Luft, trocken | 28,966 | 0,287 |

Tabelle 3.1: Molmasse und spezielle Gaskonstante ausgewählter Stoffe (aus: Baehr, Kabelac (2006))

Es sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich bei dem „idealen Gas“ um eine Modellvorstellung handelt. Insofern „gibt es kein ideales Gas“, wohl aber kann sich ein reales Gas in guter Näherung „wie ein ideales Gas verhalten“, was anschließend erläutert werden soll.

3.4 Reale Gase

Reale (tatsächlich existierende) Gase verhalten sich für abnehmenden Druck immer mehr wie das Modellgas „ideales Gas“, weil mit sinkendem Druck eine Zunahme des spezifischen Volumens verbunden ist. Damit wächst aber auch der mittlere Molekül-Abstand im Gas und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verlieren immer mehr an Bedeutung. ► Abbildung 3.1 zeigt, dass in der Tat das Verhalten unterschiedlicher Gase für $p \rightarrow 0$ auf ein universelles Modellgas-Verhalten extrapoliert werden kann.

Deshalb stellt die thermische Zustandsgleichung (3.5) bzw. (3.9) eine gute erste Näherung an das wirkliche Verhalten eines realen Gases dar, solange der Druck klein ist. Für viele Anwendungen reicht die Genauigkeit, die mit (3.9) als thermische Zustandsgleichung verbunden ist, bis zu Drücken von etwa 10 bar aus. Wenn höhere Genauigkeiten erforderlich sind oder Drücke deutlich größer als 10 bar auftreten, müssen bessere Näherungsbeziehungen für die thermische Zustandsgleichung gefunden werden. Hierfür hat es historisch gesehen eine ganze Reihe von Ansätzen gegeben. Bevor einige Angaben dazu gemacht werden, soll zunächst auf der nachfolgenden Seite eine systematische Verbesserung der Modellvorstellung des idealen Gases eingeführt werden.

Eine thermische Zustandsgleichung in Form von (3.11) wird als *Virialform* der Zustandsgleichung bezeichnet. Mit der Reihenentwicklung des Realgasfaktors Z verbindet sich eine physikalische Modellvorstellung, bei der lineare Terme (B' , B) im Zusammenhang mit molekularen Wechselwirkungen von je zwei Teilchen stehen. Dreier-Wechselwirkungen werden durch die quadratischen Terme (C' , C) erfasst. Mit mehreren Termen in der Entwicklung für Z kann (3.11) als Näherungsgleichung im gesamten fluiden Gebiet (Gas und Flüssigkeit) verwendet werden.

Erweiterungen der Modellvorstellung vom idealen Gas sind schon vor langer Zeit in vielfältiger Form entwickelt worden. Sie sind heute fast nur noch von historischer Bedeutung, weil inzwischen umfangreiche Datensammlungen zum Verhalten realer Stoffe existieren, auf die elektronisch zugegriffen werden kann.

DEFINITION: Realgasfaktor Z

Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases (Modellgas) werden mit einer Größe

$$Z = \frac{pV}{RT} \quad (\text{Realgasfaktor}) \quad (3.11)$$

erfasst. Diese kann für $p \rightarrow 0$ oder $\rho = 1/v \rightarrow 0$ entwickelt werden:

$$Z = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots \quad \text{für } p \rightarrow 0 \quad (3.12)$$

oder:

$$Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots \quad \text{für } \rho \rightarrow 0 \quad (3.13)$$

Eine solche „historische“, gegenüber der thermischen Zustandsgleichung (3.9) „verbesserte“ Zustandsgleichung ist die *Van-der-Waals-Gleichung* (eingeführt 1873) als ein Beispiel für sog. *kubische Zustandsgleichungen* (die eine prinzipiell ähnliche mathematische Form mit einem kubischen Polynom im Nenner einer Partialbruchdarstellung aufweisen, Details in Baehr, Kabelac (2006)). Sie lautet

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT \quad (3.14)$$

und geht für $a = 0$, $b = 0$ in (3.9) über. Den beiden Konstanten kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie eine physikalische Bedeutung zugeschrieben werden. Dabei wird b als *Kovolumen* bezeichnet und beschreibt die Reduktion des Volumens, das den Molekülen zur freien Bewegung verbleibt, weil die Moleküle selbst ein endliches Volumen besitzen. Mit der Konstante a entsteht ein Term a/v^2 , der als sog. *Kohäsionsdruck* die Verminderung des Druckes auf begrenzende Wände beschreibt, die eine Folge intermolekularer Anziehungskräfte ist.

Eine Näherung für die Konstanten ist $a = 3 \cdot p_K \cdot v_K^2$ und $b = v_K/3$, wobei p_K und v_K die Druck- und spezifischen Volumenwerte im sog. kritischen Zustand sind (siehe dazu Abschnitt 6.1.1).

3.5 Inkompressible Flüssigkeit (Modellflüssigkeit)

Bei Flüssigkeiten sind die Molekülabstände erheblich geringer als bei Gasen. Eine grobe Abschätzung ergibt, dass Moleküle in Flüssigkeiten einen etwa zehnfach kleineren Abstand als in Gasen bei Umgebungsdruck besitzen. Damit ist die Anzahl von Molekülen in vergleichbaren Volumen bei Flüssigkeiten etwa um den Faktor 10^3 größer als bei Gasen (unter Umgebungsdruck). Dies äußert sich unmittelbar in der etwa 1000-mal größeren Dichte von Flüssigkeiten im Vergleich zu derjenigen von Gasen.

Im Gegensatz zu Gasen sind Flüssigkeiten durch starke Wechselwirkungen der Moleküle untereinander gekennzeichnet. Diese bestimmen den konkreten Molekül-Abstand, so dass makroskopisch aufgeprägte Veränderungen von Kräften (etwa in Form einer Druckerhöhung) nur einen sehr geringen Einfluss auf den Molekül-Abstand

und damit auf die Dichte (bzw. das spezifische Volumen) der Flüssigkeit haben. Gleiches gilt für den Einfluss der makroskopischen Größe Temperatur.

Ähnlich wie bei Gasen ein Modellgas eingeführt wird, indem molekulare Wechselwirkungen vollständig vernachlässigt werden, wird bei Flüssigkeiten eine Modellflüssigkeit eingeführt, bei der die makroskopischen Größen Druck und Temperatur keinen Einfluss auf das spezifische Volumen haben.

DEFINITION: Inkompressible Flüssigkeit

Die Modellflüssigkeit „inkompressible Flüssigkeit“ weist bezüglich der molekularen Wechselwirkungen keine Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur auf, so dass für diese Flüssigkeit gilt:

$$v = \text{const} \quad (3.15)$$

Die Gleichung (3.15) kann als thermische Zustandsgleichung der inkompressiblen Flüssigkeit interpretiert werden. Reale Flüssigkeiten verhalten sich für relativ große Druckänderungen und moderate Temperaturänderungen in guter Näherung wie diese Modellflüssigkeit. Dies zeigt folgende Reihenentwicklung von $\varrho = 1/v$ nach dem Druck und der Temperatur in einem beliebig wählbaren Bezugszustand (Index „0“):

$$\varrho = \varrho_0 + \left. \frac{\partial \varrho}{\partial p} \right|_0 dp + \left. \frac{\partial \varrho}{\partial T} \right|_0 dT + \dots \quad (3.16)$$

bzw.

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = 1 + \underbrace{\left[\frac{\partial \varrho}{\partial p} \frac{p}{\varrho} \right]_0}_{K_p} \frac{dp}{p_0} + \underbrace{\left[\frac{\partial \varrho}{\partial T} \frac{T}{\varrho} \right]_0}_{K_T} \frac{dT}{T_0} + \dots \quad (3.17)$$

zusammen mit den Zahlenwerten der dimensionslosen Koeffizienten in ► Tabelle 3.2. Für $\varrho = 1/v = \text{const}$ gilt $K_p = 0$ und $K_T = 0$. Wie ► Tabelle 3.2 zeigt, verhält sich Wasser (im Gegensatz zu Luft) nahezu wie eine inkompressible Flüssigkeit. Die Zahlenwerte für Luft sind mit aufgenommen worden um zu zeigen, dass die Koeffizienten K_p und K_T für kompressible Stoffe in der Nähe von eins liegen. Die exakten Werte 1 bzw. -1 sind eine Folge des idealen Gasgesetzes (3.9), das für Luft bei $p = 1$ bar und $T = 293$ K in sehr guter Näherung gilt.

| | K_p | K_T |
|------------------------------------|-------------------|-------|
| Luft (ideales Gas, kompressibel) | 1 | -1 |
| Wasser (\approx inkompressibel) | $5 \cdot 10^{-5}$ | -0,06 |
| inkompressible Flüssigkeit | 0 | 0 |

Tabelle 3.2: Zahlenwerte der Koeffizienten K_p und K_T in (3.17) für Luft und Wasser bei $p = 1$ bar, $T = 293$ K im Vergleich zu den Werten der inkompressiblen Flüssigkeit

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde

- die thermische Zustandsgleichung als eine von drei Zustandsgleichungen (eines Reinstoffes) eingeführt.
- der Druck, das spezifische Volumen und die Temperatur definiert. Dabei wurde die Temperatur als sog. thermodynamische Temperatur mit Hilfe des universellen Verhaltens aller gasförmigen Stoffe im Grenzfall $p \rightarrow 0$ definiert. Auf diese Weise kann die Temperatur von der Existenz eines bestimmten Thermometers entkoppelt, andererseits bzgl. ihrer Zahlenwerte aber an die im Alltag üblichen Temperaturangaben angepasst werden.
- ein Modellgas, das *ideale Gas*, eingeführt, an dessen „einfaches“ Verhalten sich reale Gase im Grenzfall $p \rightarrow 0$ immer mehr annähern. Das Verhalten realer Gase kann deshalb näherungsweise mit Hilfe des idealen Gasgesetzes beschrieben oder exakt als Abweichung von seinem Verhalten formuliert werden.
- eine Modellflüssigkeit, die *inkompressible Flüssigkeit*, eingeführt. Es wurde gezeigt, dass sich reale Flüssigkeiten in guter Näherung wie diese Modellflüssigkeit verhalten.

Im folgenden Abschnitt möchten wir anhand einiger konkreter Beispielsituationen dem Leser Gelegenheit zur kritischen Überprüfung des eigenen Verständnisses der Inhalte von Kapitel 3 geben. Dazu stellen wir zunächst mehrere allgemeine Fragen, die im Kontext bestimmter thermodynamischer Stoffe, Systeme oder Prozesse konkretisiert werden. Eine Diskussion möglicher Antworten findet sich im Anschluss daran.

Fragen – Stimmt es, dass ...?

- 1** *Stimmt es, dass bei der Verdichtung eines Gases (gemeint ist hier eine Verringerung des Volumens bei gleichzeitiger Zunahme des Druckes) die Temperatur zunehmen muss?*

Diese Frage stellt sich aufgrund der Erfahrung, dass man beim Verdichten von Luft (z.B. beim Aufpumpen eines Fahrradreifens) häufig eine Temperaturzunahme beobachten kann. Setzen Sie ideales Gasverhalten voraus und untersuchen Sie, was sich aus einer Verringerung des Volumens bei gleichzeitiger Druckzunahme für die Temperatur ergibt.

- 2** *Stimmt es, dass sich ein reales Gas bei abnehmendem Druck immer mehr wie ein ideales Gas verhält?*

Diese Frage stellt sich bei der Betrachtung der in ► Abbildung 3.1 dargestellten asymptotischen Übereinstimmung verschiedener Gase im Grenzfall $p \rightarrow 0$ sowie der in (3.12) angegebenen Reihenentwicklung des Realgasfaktors in Potenzen von p , die für $p \rightarrow 0$ mit $Z = 1$ ebenfalls ideales Gasverhalten suggeriert. An dieser Stelle soll nun untersucht werden, ob dieses Ergebnis von der Temperatur abhängt.

- a. Machen Sie sich z.B. anhand der Konstanten in der *Van-der-Waals*-Gleichung (3.14) bewusst, welche physikalischen Effekte für die Abweichung vom idealen Gasverhalten verantwortlich sind. Hängen diese Effekte primär vom Druck oder von der Dichte des Gases ab?
- b. Bei einem nahezu idealen Gas lässt sich eine Druckabnahme durch Vergrößerung des spezifischen Volumens (bei konstanter Temperatur) oder durch Verringerung der Temperatur (bei konstantem spezifischen Volumen) erreichen. Führen beide Vorgänge gleichermaßen zu einer weiteren Annäherung an ideales Gasverhalten?
- c. Betrachten Sie noch einmal die Darstellung des asymptotischen Verhaltens realer Gase in ► Abbildung 3.1 und die Beschreibung des Messprozesses beim Gasthermometer. Wie soll nach der Messvorschrift das spezifische Volumen praktisch verändert werden, um dem Grenzfall $p \rightarrow 0$ näher zu kommen? Wie ist also die Abszisse in ► Abbildung 3.1 zu interpretieren?

Die nachfolgende Frage zum Teilchenmodell des idealen Gases geht über den üblichen Stoffumfang der *Technischen Thermodynamik* hinaus. Sie soll jedoch helfen, Zusammenhänge zwischen der hier gewählten Betrachtungsweise und der in der Physik häufig zu findenden mikroskopischen Darstellung zu erkennen.

- 3** *Stimmt es, dass bei gleicher Temperatur und Teilchenzahl pro Volumen die Masse der Moleküle keinen Einfluss auf den Druck hat?*

Diese Frage stellt sich aufgrund der Tatsache, dass die molare Form des idealen Gasgesetzes, $pV_m = R_m T$ (3.5), keinen Bezug zur Molekülmasse enthält. Andererseits sollte man erwarten, dass sich die Molekülmasse über die Größen Impuls und Kraft auch auf den Druck auswirkt. Eine detaillierte Herleitung des Zusammenhanges zwischen den relevanten Größen liefert die kinetische Gastheorie, die nicht Gegenstand dieses Buches ist. Mit Hilfe einiger hier nicht wei-

ter begründeter Annahmen sowie einiger Vereinfachungen lassen sich jedoch einige wesentliche Ergebnisse leicht nachvollziehen.

Gehen Sie im Folgenden davon aus, dass die mittlere kinetische Energie ($1/2mc^2$) der Gasteilchen proportional zur Temperatur ist (mit gleicher Proportionalitätskonstante für alle Gase) und dass der Druck vom Produkt zweier Faktoren abhängt: der Anzahl der Moleküle, die im Mittel pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Behälterwand auftreffen, und dem mittleren Impuls (mc) beim Auftreffen. Betrachten Sie dazu anhand der unten gestellten Fragen die nachfolgend beschriebene Situation.

Zwei starre Behälter von gleicher Form und Größe enthalten die gleiche Anzahl von Molekülen verschiedener als *ideal* angenommener Gase. Der linke Behälter enthält Sauerstoff (O_2), der rechte Wasserstoff (H_2). Die Molmasse von Sauerstoff beträgt 32 g, die von Wasserstoff 2 g.

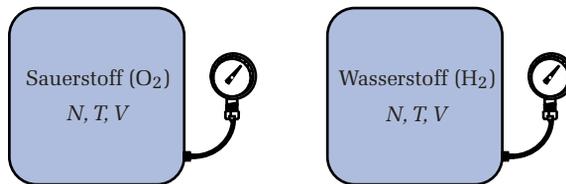


Abb. 3.2: Zwei Behälter mit gleicher Anzahl an Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmolekülen (N steht für die Anzahl von Molekülen)

- Wie viel mal schneller müssen sich die Wasserstoffmoleküle im Mittel bewegen, um die gleiche mittlere kinetische Energie (und damit die gleiche Temperatur) zu haben wie die Sauerstoffmoleküle?
- Wie viel mal größer ist der mittlere Impuls der Sauerstoffmoleküle im Vergleich zu den Wasserstoffmolekülen (trotz geringerer Geschwindigkeit) kurz vor dem Auftreffen auf eine Behälterwand?
- Wie viel mal häufiger trifft ein bestimmtes Wasserstoffmolekül im Vergleich zu einem Sauerstoffmolekül in einem festen Zeitintervall auf eine Behälterwand? Setzen Sie zur Vereinfachung voraus, dass sich die Moleküle ohne gegenseitige Stöße senkrecht zu den Behälterwänden hin und her bewegen.
- Was folgt aus Teilfrage (c) für die Anzahl der Wasserstoffmoleküle, die im Mittel pro Zeit- und Flächeneinheit auf eine Behälterwand auftreffen, im Vergleich zur entsprechenden Anzahl von Sauerstoffmolekülen?
- Vergleichen Sie mit Hilfe der oben eingeführten Modellvorstellung für den Druck und unter Verwendung der Ergebnisse aus den Teilfragen (b) und (d) den Druck in den beiden Behältern. Ist das Ergebnis, das Sie aufgrund der mikroskopischen Betrachtung des Gases erhalten haben, mit dem idealen Gasgesetz vereinbar?

Diskussion der Fragen

- 1** *Stimmt es, dass bei der Verdichtung eines Gases (gemeint ist hier eine Verringerung des Volumens bei gleichzeitiger Zunahme des Druckes) die Temperatur zunehmen muss?*

Nach dem idealen Gasgesetz, $pV = nR_m T$ oder $p v = RT$ gemäß (3.9), ist die Temperatur einer festen Gasmenge proportional zum Produkt aus Druck und Volumen. Dieses Produkt kann während der Verdichtung bei entsprechend gewählten Verhältnissen von Enddruck zu Anfangsdruck und von Endvolumen zu Anfangsvolumen zunehmen, abnehmen oder gleich bleiben. Allein aufgrund der qualitativen Angabe einer Druckzunahme und Volumenabnahme (oder umgekehrt) lässt sich also mathematisch keine Aussage über das Verhalten der Temperatur ableiten. Da das ideale Gasgesetz (oder die entsprechende thermische Zustandsgleichung für ein reales Gas) nur Informationen zum Stoffverhalten wiedergibt, kann es keine vollständige Beschreibung des Vorgangs darstellen. Es müssen also zusätzliche Bedingungen angegeben werden, die den konkreten Ablauf der Verdichtung festlegen und damit die Bestimmung der Endtemperatur ermöglichen. Wie in Kapitel 4 deutlich wird, ist eine mögliche Bedingung der Ausschluss einer Energieübertragung in Form von Wärme, was praktisch durch eine thermische Isolierung (näherungsweise) realisiert werden kann. Dies äußert sich dann, wie mit Hilfe des in Kapitel 4 eingeführten ersten Hauptsatzes der Thermodynamik gezeigt werden kann, in einer Zunahme der Temperatur. Dieser Effekt lässt sich z. B. beim Verdichten von Luft in einer verschlossenen Luftpumpe beobachten. Es ist jedoch durchaus auch möglich, durch die Wahl anderer Bedingungen ein Gas so zu verdichten, dass seine Temperatur konstant bleibt. Auch eine Verringerung der Temperatur bei der Verdichtung würde dem idealen Gasgesetz nicht widersprechen.

Fazit: Die gestellte Frage muss mit „Nein“ beantwortet werden. Bei einer Verringerung des Volumens bei gleichzeitiger Zunahme des Druckes kann allein aufgrund des idealen Gasgesetzes keine Aussage über die Temperatur gemacht werden.

- 2** *Stimmt es, dass sich ein reales Gas bei abnehmendem Druck immer mehr wie ein ideales Gas verhält?*

- a. In der Van-der-Waals-Gleichung (3.14) beschreiben sowohl das Kovolumen b als auch der Kohäsionsdruck a/v^2 Effekte, deren relative Größe (b/v bzw. $a/pv^2 \approx a/RTv$) wesentlich von der Dichte bzw. vom spezifischen Volumen abhängt. Dies ist auch aus physikalischer Sicht verständlich, da die (beim idealen Gas vernachlässigte) Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen eine umso größere Rolle spielt, je mehr Teilchen in einem bestimmten Volumenelement vorhanden sind. Demnach ist die primär relevante Größe also die Teilchendichte bzw. (bei gegebener Molmasse) die Dichte des Gases.
- b. Demzufolge führt eine Verringerung des Druckes durch Absenken der Temperatur bei konstantem spezifischen Volumen im Allgemeinen nicht zu einer Annäherung an ideales Gasverhalten. Dies wird auch anhand der in Kapitel 6 dargestellten p, v, T -Zustandsflächen deutlich, die zeigen, dass eine Verringerung der Temperatur bei konstantem Volumen letztendlich zur Kondensation oder Desublimation des Gases führt, also zu Zuständen, die

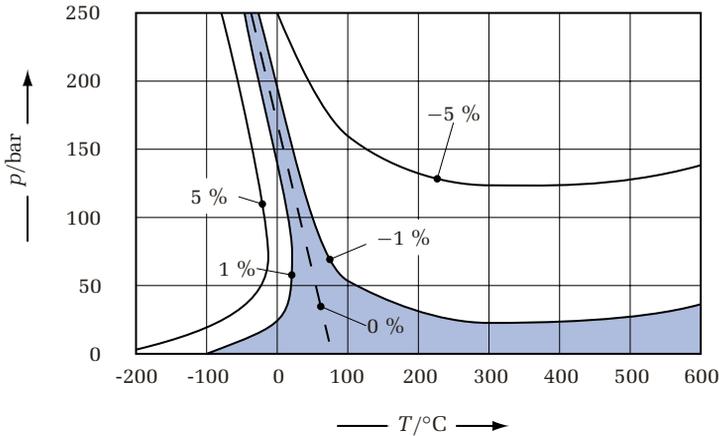


Abb. 3.3: Relative Abweichung des spezifischen Volumens v von Luft gegenüber dem Wert v_{ig} des idealen Gases.
Die %-Angaben beziehen sich auf die relativen Abweichungen $(v - v_{ig})/v$ (Daten aus Baehr, Kabelac (2006)).

durch das ideale Gasgesetz nicht einmal näherungsweise beschrieben werden können. Im Unterschied dazu führt eine Expansion (also Vergrößerung des Volumens) bei konstanter Temperatur in der Regel zu einer Annäherung an ideales Gasverhalten. ► Abbildung 3.3 stellt die relative Abweichung vom idealen Gasgesetz am Beispiel von Luft dar. Es ist zu sehen, dass bei gleichzeitiger Verringerung von Druck und Temperatur im Allgemeinen keine Annäherung an das ideale Gasgesetz erzielt wird.

- c. Dies legt nahe, dass in ► Abbildung 3.1 keine Verringerung des Druckes durch Absenken der Temperatur gemeint sein kann. Wie in der Messanleitung beschrieben, soll hier der Druck bei konstantem Behältervolumen durch Verringerung der Gasfüllung verkleinert werden. Aus diesem Grund muss auch der Referenzdruck p_{ref} des Gases beim Tripelzustand von Wasser in jedem Schritt neu bestimmt werden, da sich dieser mit geringerer Füllung ebenfalls ändert. Dadurch wird ebenfalls deutlich, warum p/p_{ref} trotz abnehmendem p einem endlichen Wert zustrebt. Die Abszisse lässt sich also auch als Achse der Stoffmenge im System verstehen.

Fazit: Die gestellte Frage kann nicht eindeutig mit „Ja“ oder „Nein“ beantwortet werden, da bei Abnahme des Druckes unter verschiedenen Bedingungen unterschiedliches Verhalten auftreten kann.

3 Stimmt es, dass bei gleicher Temperatur und Teilchenzahl pro Volumen die Masse der Moleküle keinen Einfluss auf den Druck hat?

- a. Mit der Annahme, dass die mittlere (translatorische) kinetische Energie eines Moleküls proportional zur Temperatur ist ($1/2kT = 1/2m[c_x^2 + c_y^2 + c_z^2]$), folgt aus der 16-mal geringeren Masse der Wasserstoffmoleküle eine viermal größere Geschwindigkeit.

- b. Die Sauerstoffmoleküle treffen also im Mittel mit viermal größerem Impuls mc auf die Behälterwände.
- c. Aus der Vereinfachung ergibt sich, dass die Moleküle in beiden Behältern immer die zweifache Behälterlänge durchqueren, bis sie wieder auf die gleiche Wand treffen. Da die Wasserstoffmoleküle dies mit der vierfachen Geschwindigkeit tun wie die Sauerstoffmoleküle, trifft jedes Wasserstoffmolekül auch viermal so oft auf eine Wand wie ein Sauerstoffmolekül.
- d. Aus der Antwort auf die vorige Teilfrage folgt, dass in gleichen Zeitintervallen viermal so viele Wasserstoffmoleküle wie Sauerstoffmoleküle auf gleich große Flächen der Behälterwand auftreffen. Die Anzahl der Teilchen, die pro Zeit- und Flächeneinheit auf eine Wand treffen, wird auch als *Teilchenfluss* bezeichnet. In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass diese Größe wie in unserem vereinfachten Modell proportional zur *Teilchendichte* (d. h. der Anzahl der Teilchen pro Volumen) und zur mittleren Geschwindigkeit ist.
- e. Aufgrund des eingeführten Modells, demzufolge der Druck proportional zu Teilchenfluss und mittlerem Impulsbetrag ist, folgt aus viermal größerem Teilchenfluss beim Wasserstoff und viermal größerem Impuls beim Sauerstoff, dass die beiden Drücke gleich sind. Die stark vereinfachenden Annahmen des hier betrachteten mikroskopischen Modells führen also zum gleichen Ergebnis wie die phänomenologische Beschreibung mit Hilfe des idealen Gasgesetzes.

In ähnlicher Weise können auch die beiden folgenden Vorgänge:

- eine Verdopplung der Temperatur (in Kelvin) bei konstantem Druck
- eine Verdopplung der Temperatur (in Kelvin) bei konstantem Volumen

betrachtet werden. Für die Änderung der jeweils unbekanntten Größe (Volumen bzw. Druck) ergibt sich auch hier das gleiche Ergebnis wie bei der Anwendung des idealen Gasgesetzes.

Fazit: Die gestellte Frage muss, sofern ideales Gasverhalten vorausgesetzt wird, mit „Ja“ beantwortet werden. Die Annahmen, die dem Modell des idealen Gases zugrunde liegen, führen zu dem Ergebnis, dass sich bei gleicher Teilchenzahl pro Volumen und gleicher Temperatur in verschiedenartigen (idealen) Gasen der gleiche Druck einstellt.