

Ernst Schmidt

**Einführung in die
technische Thermodynamik**

Einführung in die technische Thermodynamik

Von

Dr.-Ing. Ernst Schmidt

o. Professor an der Technischen Hochschule
Danzig

Mit 182 Abbildungen im Text
und 2 Dampftafeln



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-662-35951-8 ISBN 978-3-662-36781-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-36781-0

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

Copyright Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1936
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1936.
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1936

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist ein Lehrbuch der technischen Thermodynamik, insbesondere für Studierende und zum Selbststudium. Es ist aus meinen Vorlesungen an der Technischen Hochschule Danzig hervorgegangen und behandelt die Thermodynamik etwa in dem Umfang, wie es in einer sich über zwei Semester erstreckenden Vorlesung möglich ist. Besonderes Gewicht wurde auf die erschöpfende Behandlung der Grundlagen gelegt. Vor allem der zweite Hauptsatz, dessen völlige Erfassung den Studierenden erfahrungsgemäß am meisten Schwierigkeit macht, wurde von verschiedenen Seiten her entwickelt. Dabei habe ich versucht, auch die neueren Darstellungen von M. PLANCK und CARATHEODORY dem Ingenieur verständlich zu machen.

Bei der starken Entwicklung der angewandten Thermodynamik in den letzten Jahrzehnten, die einerseits zahlreiche neue Anwendungen fand, andererseits auf ihren alten Gebieten die Grenzen der benutzten Drucke und Temperaturen stark erweiterte, zwang die Fülle des Stoffes zur Beschränkung, wenn der Umfang nicht über das für eine Einführung geeignete Maß hinaus anwachsen sollte. Es wurde aber angestrebt, den Leser an die heute im Vordergrund des praktischen Interesses stehenden Fragen heranzuführen, dazu gehört besonders auch das Gebiet der Wärmeübertragung.

Der Aufbau des Buches ist dem Bedürfnis des an den Anwendungen interessierten Ingenieurs angepaßt. Es wird daher nicht zunächst das ganze Begriffssystem der Thermodynamik in axiomatischer Weise abgeleitet, sondern an die entwickelten Sätze werden jeweils die damit schon erreichbaren Anwendungen angeschlossen. Übungsaufgaben sollen zu eigenem Rechnen anleiten.

In der Thermodynamik wurde leider bisher oft mit nicht dimensionsrichtigen Formeln gearbeitet, was die Umrechnung auf andere Einheiten sehr erschwerte. In diesem Buch sind, abgesehen von wenigen, durch die Rücksicht auf fremde Quellen begründeten Ausnahmen, auf die stets ausdrücklich hingewiesen ist, alle Formeln als Größengleichungen geschrieben. In den Anwendungsbeispielen wurde versucht, dem Leser die Wichtigkeit der dimensionsrichtigen Behandlung der Formeln auch bei der Zahlenrechnung klarzumachen.

In den Tabellen und Kurventafeln, die bei der gebotenen Raumbeschränkung keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen können, sind die neuesten Arbeiten berücksichtigt. Insbesondere wurden die spektro-

skopischen Werte der spezifischen Wärmen der Gase und die Vereinbarungen der Internationalen Dampftafelkonferenz 1934 in New York über die Eigenschaften des Wasserdampfes zugrunde gelegt. Die Dampftafeln und das Mollier-Diagramm des Wasserdampfes sind nach diesen Vereinbarungen neu berechnet.

Auf Schrifttumangaben im Text ist im allgemeinen verzichtet, nur bei neueren Arbeiten, die noch nicht in die zusammenfassenden Darstellungen übergegangen sind, wurden Quellen angegeben.

Das Buch soll zugleich das bekannte Werk von SCHÜLE ersetzen, das für eine ganze Generation von Ingenieuren das meist benutzte thermodynamische Buch in Deutschland gewesen ist und von dem keine Neuauflagen mehr beabsichtigt sind.

Es ist geplant, dieser Einführung in einiger Zeit einen 2. Band folgen zu lassen, in dem weitergehende Sonderfragen der Thermodynamik behandelt werden und der dem Ingenieur zugleich den Zugang zu den chemischen Anwendungen der Thermodynamik eröffnen soll.

Der Verlagsbuchhandlung Julius Springer danke ich für die verständnisvolle und sorgfältige Ausführung des Druckes.

Danzig-Langfuhr, im Juni 1936.

ERNST SCHMIDT.

Inhaltsverzeichnis.

I. Temperatur und Wärmemenge.		Seite
1. Einführung des Temperaturbegriffs, die Temperaturskala des vollkommenen Gases		1
2. Die gesetzliche Temperaturskala		3
3. Praktische Temperaturmessung		7
a) Flüssigkeitsthermometer		7
b) Widerstandsthermometer		8
c) Thermoelemente		9
d) Strahlungsthermometer		11
4. Maßsysteme und Einheiten		11
5. Wärmemenge und spezifische Wärme		14
Aufgabe 1		
II. Erster Hauptsatz der Wärmelehre.		
6. Das mechanische Wärmeäquivalent. Energieeinheiten.		15
Aufgabe 2—3.		
7. Das Prinzip der Erhaltung der Energie und die mechanische Deutung der Wärmeerscheinungen		18
III. Der thermodynamische Zustand eines Körpers		
8. Die thermische Zustandsgleichung. Zustandsgrößen.		22
9. Äußere Arbeit, innere Energie und Wärmeinhalt oder Enthalpie		25
10. Die kalorischen Zustandsgleichungen		28
IV. Das vollkommene Gas.		
11. Die Gesetze von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC und die thermische Zustandsgleichung der vollkommenen Gase		30
12. Die Gaskonstante und das Gesetz von AVOGADRO		33
13. Die Zustandsgleichung von Gasgemischen		35
14. Die Abweichungen der wirklichen Gase von der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases		36
15. Die spezifischen Wärmen und die kalorischen Zustandsgleichungen der vollkommenen Gase		38
16. Die spezifischen Wärmen der wirklichen Gase		42
17. Einfache Zustandsänderungen vollkommener Gase		45
a) Zustandsänderung bei konstantem Volumen oder Isochore		45
b) Zustandsänderung bei konstantem Druck oder Isobare		46
c) Zustandsänderung bei konstanter Temperatur oder Isotherme		46
d) Adiabatische Zustandsänderung		47
e) Polytropische Zustandsänderung		49
f) Graphische Konstruktion der Polytrope und Adiabate nach BRAUER		51
18. Ermittlung des Temperaturverlaufes und des polytropischen Exponenten bei empirisch gegebenen Zustandsänderungen		52
19. Das Verdichten von Gasen und der Arbeitsgewinn durch Gasentspannung		54
Aufgabe 4—10.		
V. Kreisprozesse.		
20. Die Umwandlung von Wärme in Arbeit durch Kreisprozesse		59
21. Der Carnotsche Kreisprozeß und eine Anwendung auf das vollkommene Gas		60
22. Die Umkehrung des Carnotschen Kreisprozesses		63

VI. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre.		Seite
23. Umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge		64
24. Der Carnotsche Kreisprozeß mit beliebigen Stoffen		69
25. Die Temperaturskala des vollkommenen Gases als thermodynamische Temperaturskala		71
26. Beliebige Kreisprozesse, Arbeitsverlust bei nicht umkehrbaren Prozessen		71
27. Die Entropie als Zustandsgröße. Das Clausiussche Integral des umkehrbaren Kreisprozesses.		72
28. Die Entropie als vollständiges Differential und die absolute Temperatur als integrierender Nenner		74
29. Ableitung des Wirkungsgrades eines Carnotschen Kreisprozesses und der absoluten Temperaturskala ohne Benutzung der Eigenschaften des vollkommenen Gases		79
30. Einführung der absoluten Temperaturskala und des Entropiebegriffes ohne Hilfe von Kreisprozessen		84
31. Die Entropie der Gase und anderer Körper		87
32. Die Entropiediagramme		90
33. Das Entropie-Diagramm der Gase.		92
34. Das Verhalten der Entropie bei nicht umkehrbaren Vorgängen. Der zweite Hauptsatz als das Prinzip der Vermehrung der Entropie		93
35. Spezielle nicht umkehrbare Prozesse		97
a) Reibung		97
b) Wärmeleitung unter Temperaturgefälle		97
c) Drosselung		98
d) Mischung und Diffusion		101
36. Die maximale Arbeit von physikalischen und chemischen Zustandsänderungen		103
Aufgabe 11—18.		
37. Statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes		107
a) Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Zustandes		107
b) Entropie und thermodynamische Wahrscheinlichkeit		111
c) Die endliche Größe der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit, Quantentheorie, Nernstsches Wärmetheorem		113
VII. Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.		
38. Der technische Luftverdichter		114
a) Schädlicher Raum, Füllungsgrad		115
b) Drosselverluste		117
c) Liefergrad, Förderleistung, Wandungswirkungen, Undichtheiten		118
d) Mehrstufige Verdichter		119
e) Wirkungsgrade		120
39. Die Heißluftmaschine		120
40. Die Arbeitsprozesse bei Verbrennungsmotoren		123
a) Der Verpuffungsprozeß		124
b) Der Gleichdruckprozeß		126
c) Der gemischte Vergleichsprozeß		128
d) Der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Änderung der Gaszusammensetzung		129
e) Abweichungen des Vorgangs in der wirklichen Maschine vom theoretischen Vergleichsprozeß		130
Aufgabe 19—22		
VIII. Die Eigenschaften der Dämpfe.		
41. Gase und Dämpfe, der Verdampfungsvorgang und die P, v, T -Diagramme		131
42. Die kalorischen Zustandsgrößen von Dämpfen		138
43. Tabellen und Diagramme der Zustandsgrößen von Dämpfen		141

	Seite
44. Einfache Zustandsänderungen von Dämpfen	146
a) Isobare Zustandsänderung	147
b) Isochore Zustandsänderung	147
c) Adiabatische Zustandsänderung	148
d) Drosselung	150
45. Die Gleichung von CLAUDIUS und CLAPEYRON	151
46. Das schwere Wasser	153
Aufgabe 23—28.	

IX. Das Erstarren und der feste Zustand.

47. Das Gefrieren und der Tripelpunkt	154
48. Die spezifische Wärme fester Körper	155
49. Der Absolutwert der Entropie und der Nernstsche Wärmesatz	156

X. Anwendungen auf die Dampfmaschine.

50. Die theoretische Arbeit des Dampfes in der Maschine	157
51. Wirkungsgrade, Dampf- und Wärmeverbrauch	162
52. Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Arbeit des Clausius-Rankine-Prozesses	163
53. Die Abweichungen des Vorganges in der wirklichen Maschine vom theoretischen Arbeitsprozeß	166
a) Verluste durch Wärmeströmung unter Temperaturgefälle	167
b) Verlust durch unvollständige Expansion	168
c) Wandverluste	169
d) Drosselverluste	172
e) Verluste durch schädlichen Raum	173
54. Trennung der Verluste durch Vergleich des Indikatorgrammes mit dem theoretischen Prozeß	174
55. Die Übertragung des Indikatorgrammes in das T,s -Diagramm.	175
56. Der Wärmeübergang im Zylinder und die Vorteile des überhitzten Dampfes	178
57. Konstruktive Maßnahmen zur Verminderung der Wandverluste	179
a) Der Dampfmantel	179
b) Die mehrstufige Expansion und die Zwischenüberhitzung	179
c) Die Gleichstrommaschine	180
58. Besondere Arbeitsverfahren	181
a) Die Verwendung von Dampf in der Nähe des kritischen Zustandes	181
b) Die Carnotisierung des Clausius-Rankine-Prozesses durch stufenweise Speisewasservorwärmung	182
c) Quecksilber und andere Stoffe hohen Siedepunktes als Arbeitsmittel für Kraftanlagen.	184
d) Binäre Gemische als Arbeitsmittel	186
59. Die Umkehrung der Dampfmaschine	186
a) Die reversible Heizung und die Wärmepumpe	187
b) Die Kaltdampfmaschine als Kältemaschine	188
Aufgabe 29—32.	

XI. Zustandsgleichungen von Dämpfen.

60. Die van der Waalssche Zustandsgleichung	190
61. Zustandsgleichungen des Wasserdampfes	195
62. Die Beziehungen der kalorischen Zustandsgrößen zur thermischen Zustandsgleichung	198
63. Die Entropie als Funktion der einfachen Zustandsgrößen	199
64. Der Wärmehalt und die innere Energie als Funktion der einfachen Zustandsgrößen	204
65. Die spezifischen Wärmen als Funktion der einfachen Zustandsgrößen	206
66. Die Ermittlung der kalorischen Zustandsgleichung aus kalorischen Messungen	208

XII. Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen.		Seite
67. Laminare und turbulente Strömung, Geschwindigkeitsverteilung und mittlere Geschwindigkeit		210
68. Kontinuitätsgleichung, Umwandlung von Druckenergie in lebendige Kraft		212
69. Meßtechnische Anwendungen, Staurohr, Düse und Blende		215
70. Wärmeinhalt und lebendige Kraft der Strömung		219
71. Die Reibungsarbeit der Strömung		220
72. Die Strömung eines vollkommenen Gases durch Düsen und Mündungen		222
73. Die Schallgeschwindigkeit in Gasen und Dämpfen		225
74. Die erweiterte Düse nach DE LAVAL		228
75. Andere Behandlung der Düsenströmung		231
76. Die Lavaldüse bei unrichtigem Gegendruck		233
Aufgabe 33—37.		
XIII. Die Verbrennungserscheinungen.		
77. Allgemeines, Grundgleichungen der Verbrennung, Heizwerte		237
78. Sauerstoff- und Luftbedarf der vollkommenen Verbrennung, Menge und Zusammensetzung der Rauchgase		240
79. Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der trockenen Rauchgase, der Zusammensetzung des Brennstoffes und dem Luftüberschuß		245
80. Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck		247
81. Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt der Rauchgase.		249
82. Das i, t -Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbrennungsvorgänge		251
83. Unvollkommene Verbrennung		254
84. Einleitung und Ablauf der Verbrennung		254
Aufgabe 38—42.		
XIV. Die Grundbegriffe der Wärmeübertragung.		
85. Allgemeines		257
86. Stationäre Wärmeleitung		258
87. Wärmeübergang und Wärmedurchgang		261
88. Nicht stationäre Wärmeströmungen		262
89. Die Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung		268
90. Einzelprobleme der Wärmeübertragung		273
XV. Die Wärmeübertragung durch Strahlung.		
91. Grundbegriffe, Gesetz von Kirchhoff		277
92. Die Strahlung des schwarzen Körpers		279
93. Die Strahlung technischer Oberflächen		281
94. Der Wärmeaustausch durch Strahlung		282
95. Die Strahlung beim Wärmedurchgang durch Luftschichten		287
Aufgabe 43—45.		
Anhang: Dampftabellen und Tafeln.		
Tabelle	Ia und Ib. Zustandsgrößen von Wasser und Dampf bei Sättigung	290
„	II. Spezifisches Volumen des Wassers und des überhitzten Dampfes	298
„	III. Enthalpie oder Wärmeinhalt des Wassers und des überhitzten Dampfes	299
„	IV. Zustandsgrößen von Ammoniak bei Sättigung	300
„	V. Zustandsgrößen von Kohlensäure bei Sättigung	301
Tafel A.	Mollier- (i, s) -Diagramm von Wasserdampf	} Befinden sich am Schluß des Buches in der Tasche
„	B. Mollier- $(\log p, i)$ -Diagramm von Ammoniak	
Lösungen der Aufgaben		301
Schrifttum		310
Namen- und Sachverzeichnis		311

I. Temperatur und Wärmemenge.

1. Einführung des Temperaturbegriffes, die Temperaturskala des vollkommenen Gases.

Mit dem Begriff der Temperatur verbinden wir eine unmittelbare Anschauung, da wir dank unseres Temperatursinnes „warm“ und „kalt“ unterscheiden können. Diese Empfindung reicht aber nicht aus, um ein eindeutiges, in Zahlenwerten angebbares Maß der Temperatur zu gewinnen. Nun zeigt die Erfahrung, daß sich gewisse Vorgänge der Natur unter bestimmten Bedingungen stets bei derselben Temperatur abspielen. Es liegt daher nahe, mit ihrer Hilfe Festpunkte der Temperatur zu bestimmen. So hat man dem Schmelzpunkt des Eises die Temperatur 0° (Eispunkt) und dem Siedepunkt des Wassers bei einem Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule (abgekürzt 1 Atm) die Temperatur 100° (Dampf-punkt) zugeordnet. Hierdurch sind willkürlich zwei Temperaturwerte durch das physikalische Verhalten eines bestimmten chemischen Stoffes, des Wassers, festgelegt.

Um weitere Werte sowohl innerhalb wie außerhalb dieses Bereiches zu bestimmen, braucht man ein Thermometer, mit dessen Hilfe die Temperatur auf eine andere, leichter meßbare und zahlenmäßig angebbare Eigenschaft zurückgeführt und dadurch eine zusammenhängende Skala der Temperatur gewonnen werden kann. Grundsätzlich ist hierzu jede physikalische Größe geeignet, die von der Temperatur in eindeutiger Weise abhängt.

Da alle Körper mit geänderter Temperatur ihre Abmessungen ändern, liegt es nahe, diese Eigenschaft zu benutzen, zumal sie die Temperatur unmittelbar auf die einfachste Meßgröße — die Länge — zurückführt. Man könnte also die Längenänderung von Stäben benutzen, aber die thermische Ausdehnung fester Körper ist verhältnismäßig klein. Bei den meisten Metallen verlängert sich ein Stab von 1 m Länge zwischen Eispunkt und Dampf-punkt nur um 1—3 mm. Man müßte daher sehr genaue Längenmessungen ausführen.

Wesentlich größer ist die Volumenzunahme von Flüssigkeiten und sie läßt sich in einfacher Weise mit großer Genauigkeit messen. Schließt man an ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß eine enge Glasröhre von gleichmäßiger Weite an, so kann man schon bei kleinen Abmessungen des Gefäßes erhebliche Verschiebungen des Flüssigkeitsfadens in der Röhre bei geringen Temperaturänderungen erhalten. Man kommt so zu den üblichen Flüssigkeitsthermometern, die meist mit Quecksilber, bei

tiefen Temperaturen mit Alkohol oder mit Pentan gefüllt sind. Würde man bei einem Quecksilberthermometer mit einer Skala, auf der 1° einem Millimeter entspricht, den ganzen Quecksilberinhalt der Kugel in einer Röhre von der lichten Weite der Kapillare unterbringen wollen, so müßte diese eine Länge von 6,3 m haben, denn Quecksilber dehnt sich in Gefäßen aus dem gebräuchlichen Thermometerglas bei Erwärmung um 1° um $\frac{1}{6300}$ seines Volumens bei 0° aus.

Stellt man Flüssigkeitsthermometer mit verschiedenen Füllungen her, kennzeichnet auf jedem die Stellung der Flüssigkeitssäule beim Eis- und beim Dampfunkt, teilt die Kapillaren zwischen diesen Punkten in 100 gleiche Teile und führt damit Vergleichsmessungen aus, so zeigt sich, daß die so definierten Temperaturskalen nicht übereinstimmen. D. h. taucht man z. B. das Quecksilberthermometer in ein Bad, welches den Faden auf den Teilstrich 50 bringt, so wird ein in dasselbe Bad tauchendes Alkoholthermometer nicht genau auf Teilstrich 50 stehen. Eine mit Hilfe einer Flüssigkeit, z. B. des Quecksilbers, definierte Temperaturskala würde also nur für diese Flüssigkeit gelten und damit eine große Willkür enthalten. Man bezeichnet solche von den zufälligen Eigenschaften des Meßmittels abhängigen Temperaturskalen als empirische Temperaturskalen.

Verwendet man dagegen Gase als Thermometerfüllung, so zeigt sich, daß nicht nur die Temperaturskalen aller Gase recht genau übereinstimmen, sondern daß auch die Beträge der Volumenänderung bei gleichem Anfangsvolumen dieselben sind, d. h. alle Gase zeigen unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung die gleiche Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur. Bei sehr genauen Messungen lassen sich zwar Unterschiede feststellen; diese werden aber um so kleiner, bei je niedrigeren Drucken man mißt, und verschwinden ganz für den Grenzfall des Druckes null, also bei unendlicher Verdünnung. Das Verhalten aller Gase nähert sich dann dem des vollkommenen Gases, dessen Eigenschaften wir noch genauer untersuchen werden.

Man setzt nun bei konstantem Druck die Temperatur dem Volumen eines solchen vollkommenen Gases proportional und bezeichnet die durch Unterteilung der Volumenzunahme zwischen Eis- und Dampfunkt in hundert gleiche Teile gewonnene und dann über diese beiden Punkte nach beiden Seiten mit gleicher Teilung fortgesetzte Skala als Temperaturskala des vollkommenen Gases; sie ist seit 1927 international angenommen. Das Volumen des vollkommenen Gases ändert sich, wie durch sorgfältige Messungen festgestellt, bei Erwärmung um 1° unter konstantem Druck um $1/273,16$ des Wertes, den es bei 0° hat. Der Wert $\alpha = 1:273,16^\circ$ ist der Ausdehnungskoeffizient der Gase. Für die meisten technischen Rechnungen genügt es, ihn auf $1:273^\circ$ abzurunden.

An Stelle der Volumenänderung bei konstantem Druck kann man auch die Druckänderung des vollkommenen Gases bei konstantem Volumen als Maß der Temperatur benutzen; sie beträgt je Grad Temperaturanstieg ebenfalls $1/273,16$ des Druckes beim Eispunkt. Für genaue Messungen wird aus meßtechnischen Gründen das Gasdruckthermometer

konstanten Volumens bevorzugt. Der Druck wird dabei mit Hilfe eines Quecksilbersäulenmanometers gemessen.

Der Temperaturskala haftet durch den Anschluß an das vollkommene Gas immerhin noch eine gewisse Willkür an. Wir werden aber später zeigen, daß man unmittelbar aus den allgemeinen Gesetzen für die Umwandlung von Wärme in Arbeit ohne Benutzung des vollkommenen Gases und unabhängig von zufälligen Eigenschaften irgend eines Stoffes eine Skala ableiten kann, die mit der des vollkommenen Gases übereinstimmt. Man bezeichnet diese Skala daher auch als *thermodynamische Temperaturskala*.

Durch Abkühlen eines Gases bei konstantem Volumen ändert sich der Druck je Grad Temperaturabnahme um $1/273,16$ seines Wertes beim Eispunkt. Kühlen wir vom Eispunkt um $273,16^\circ$ ab, so sinkt der Druck des vollkommenen Gases auf Null. Wenn wir uns im Sinne der kinetischen Theorie der Gase den Druck als Folge der Stöße der Moleküle auf die Wände vorstellen, wie auf S. 21 näher ausgeführt wird, muß demnach bei $-273,16^\circ$ die Bewegung der Moleküle zur Ruhe gekommen sein. Wir gelangen so zu einer natürlichen unteren Grenze der Temperatur bei $-273,16^\circ$ unserer Skala, die wir absoluten Nullpunkt nennen. Die vom Eispunkt gezählte Skala wird als Celsius-Skala, gemessen in $^\circ$ oder $^\circ\text{C}$, die vom absoluten Nullpunkt gezählte als absolute oder Kelvinsche Skala, gemessen in $^\circ$ abs oder $^\circ\text{K}$ bezeichnet.

2. Die gesetzliche Temperaturskala.

Da die genaue Messung von Temperaturen mit Hilfe des vollkommenen Gases eine sehr schwierige und zeitraubende Aufgabe ist, hat man noch eine leichter darstellbare, die gesetzliche Temperaturskala eingeführt. Die gesetzliche Temperaturskala¹ ist festgelegt durch eine Anzahl von Schmelz- und Siedepunkten bestimmter Stoffe, die so genau wie möglich mit Hilfe der Skala des vollkommenen Gases in den wissenschaftlichen Staatsinstituten der verschiedenen Länder bestimmt wurden. Zwischen diesen Festpunkten wird durch Widerstandsthermometer, Thermolemente und Strahlungsmeßgeräte interpoliert, wobei bestimmte Vorschriften für die Beziehung zwischen den unmittelbar gemessenen Größen und der Temperatur gegeben werden.

Die wesentlichen, in allen Kulturstaaten gleichen Bestimmungen über die gesetzliche Temperaturskala lauten:

1. Die gesetzliche Temperaturskala beruht einerseits auf einer Anzahl fester und stets wiederherstellbarer Gleichgewichtstemperaturen, denen bestimmte Zahlenwerte zuerteilt werden, andererseits auf den Angaben von Interpolationsinstrumenten, die nach bestimmten Vorschriften bei den Festpunkten geeicht werden.

2. Die folgende Zusammenstellung enthält die grundlegenden Festpunkte und die ihnen für den Druck einer normalen Atmosphäre zuerteilten Zahlenwerte t_{760} nebst den Formeln, welche die Temperatur t_p in Abhängigkeit von dem Druck p im Bereich von 680—780 mm Quecksilber darstellen.

¹ Z. Physik 49 (1928) S. 742.

a) Gleichgewichtstemperatur zwischen flüssigem und dampfförmigem Sauerstoff bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Sauerstoffpunkt) — 182,97°

$$t_p = t_{760} + 0,0126 (p - 760) - 0,0000065 (p - 760)^2 \quad (1)$$

b) Gleichgewichtstemperatur zwischen Eis und luftgesättigtem Wasser bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Eispunkt) 0,000°

c) Gleichgewichtstemperatur zwischen Wasser und seinem Dampf bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Dampfunkt) 100,000°

$$t_p = t_{760} + 0,0367 (p - 760) - 0,000023 (p - 760)^2. \quad (2)$$

d) Gleichgewichtstemperatur zwischen flüssigem Schwefel und seinem Dampf bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Schwefelpunkt) . . . 444,60°

$$t_p = t_{760} + 0,0909 (p - 760) - 0,000048 (p - 760)^2. \quad (3)$$

e) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Silber bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Silberpunkt) 960,5°

f) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Gold bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Goldpunkt) 1063°.

Als Druck einer normalen Atmosphäre (1 Atm) gilt der Druck, den eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei einer Dichte des Quecksilbers von 13,5951 g/cm³ an einem Ort mit der Schwerebeschleunigung 980,665 cm/s² ausübt. Dieser Druck ist gleich 1013250 dyn/cm².

3. Entsprechend den Methoden für die Interpolation wird die Temperaturskala in vier Teile zerlegt.

a) Zwischen dem Eispunkt und 660° wird die Temperatur t aus dem Widerstand R_t eines normalen Platin-Widerstandsthermometers mittels der Beziehung

$$R_t = R_0 (1 + A \cdot t + B \cdot t^2) \quad (4)$$

abgeleitet. Die Konstanten R_0 , A und B dieser Formel sind durch Eichung des Thermometers beim Eis-, Dampf- und Schwefelpunkt zu ermitteln.

Die Reinheit und die physikalische Beschaffenheit des Platins, aus dem das normale Platin-Widerstandsthermometer hergestellt ist, soll derart sein, daß das Verhältnis R_t/R_0 für $t = 100^\circ$ nicht kleiner als 1,390 und für $t = 444,60^\circ$ nicht kleiner als 2,645 ist.

b) Zwischen —190° und dem Eispunkt wird die Temperatur aus dem Widerstand R_t eines normalen Platin-Widerstandsthermometers mit Hilfe der Beziehung

$$R_t = R_0 [1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C (t - 100) t^3] \quad (5)$$

abgeleitet. Die Konstanten R_0 , A und B sind in der unter a) angegebenen Weise zu bestimmen, während die Konstante C durch Eichung am Sauerstoffpunkt gewonnen wird.

Für den Gebrauch unterhalb 0° muß das normale Platin-Widerstandsthermometer bei $t = -183^\circ$ ein Widerstandsverhältnis R_t/R_0 besitzen, das kleiner als 0,250 ist.

c) Zwischen 660° und dem Goldpunkt wird die Temperatur aus der elektromotorischen Kraft e eines normalen Thermoelements mit Schenkeln aus Platin und Platinrhodium (90Pt + 10Rh) abgeleitet, dessen eine Lötstelle sich auf der Temperatur 0° befindet, während die andere Lötstelle der Temperatur t ausgesetzt wird, die nach der Beziehung

$$e = a + bt + ct^2 \quad (6)$$

zu bestimmen ist.

Die Konstanten a , b und c werden durch Eichung bei dem Erstarrungspunkt von Antimon, sowie am Silber- und Goldpunkt ermittelt.

Die Erstarrungstemperatur des verwendeten Antimons ist mit Hilfe eines nach den Vorschriften unter a) geeichten normalen Platin-Widerstandsthermometers zu bestimmen. Sie beträgt für reines Antimon etwa 630,5°.

Das Thermoelement muß so beschaffen sein, daß am Goldpunkt die elektromotorische Kraft e nicht kleiner als 10200 und nicht größer als 10400 Mikrovolt ist. Der Platindraht des Elementes muß von solcher Reinheit sein, daß das Verhältnis

R_{100}/R_0 seines elektrischen Widerstandes bei 100° und 0° nicht kleiner als 1,390 ist.

4. Oberhalb des Goldpunktes wird die Temperatur durch das bei der Wellenlänge λ sichtbaren Lichtes beobachtete Intensitätsverhältnis $\frac{J}{J_{Au}}$ der Strahlung eines schwarzen Körpers bei den Temperaturen t und der Temperatur des Goldpunktes nach der Beziehung

$$\log \text{nat} \frac{J}{J_{Au}} = \frac{c}{\lambda} \left[\frac{1}{1336} - \frac{1}{t + 273} \right] \quad (7)$$

bestimmt, falls $\lambda(t + 273)$ kleiner als $0,3 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$ ist. Die Konstante c hat den Wert $1,432 \text{ cm grad}$.

Die gesetzliche Temperaturskala ist also durch eine Reihe recht verwickelter Angaben und Vorschriften festgelegt, aber sie hat den Vorzug leichter Darstellbarkeit. Man braucht dazu weder Gas- noch Flüssigkeitsthermometer. Bis 660° dient zur Interpolation zwischen den Fixpunkten das Platinwiderstandsthermometer. Von 660° bis zum Goldpunkt verwendet man ein Thermoelement aus Platin und einer Legierung von Platin mit 10% Rhodium, weil bei diesen hohen Temperaturen ein Platindraht im Laufe der Zeit durch Verdampfen schon merklich dünner wird und damit seinen Widerstand erhöht. Beim Thermoelement dagegen beeinflußt eine Verminderung des Drahtdurchmessers die thermoelektrische Kraft nicht.

Die gesetzliche Temperaturskala stimmte zur Zeit ihrer Festlegung im Jahre 1927 nach dem damaligen Stande der Meßtechnik mit der Skala des vollkommenen Gases überein. Mit vorschreitender Verfeinerung der Meßmethoden hat man später unterhalb 0° Unterschiede beider Skalen festgestellt, die eine Berichtigung der Festpunkte und Interpolationsformeln der gesetzlichen Skala erforderlich machen würden, wenn man sie wieder mit der des vollkommenen Gases in Einklang bringen wollte. In der Nähe von -39° liegt die gesetzliche Temperatur um etwa $0,033^\circ$, in der Nähe von -78° um $0,046^\circ$ tiefer als die thermodynamische, mit einem Heliumthermometer gemessene. Beim Siedepunkt des Sauerstoffes stimmen beide Skalen nach Definition wieder überein. Man hat aber vereinbart, die gesetzliche Skala unverändert zu lassen und solche kleinen Abweichungen, die nur bei höchsten Genauigkeitsansprüchen eine Rolle spielen, gesondert zu berücksichtigen.

Man verfährt also ähnlich wie bei der Festlegung anderer Grundeinheiten. Das Kilogramm z.B. wurde ursprünglich als die Masse von 1 dm^3 Wasser von $+4^\circ$ bei einem Druck von 760 mm Q.-S. definiert. Um Vergleiche zu erleichtern, stellte man ein Kilogrammprototyp aus Platiniridium her, das so genau, wie es die damaligen Meßmittel erlaubten, mit der Masse von 1 dm^3 Wasser übereinstimmte. Später fand man aber, daß kleine Meßfehler vorgekommen waren und daß eine dem Prototyp gleiche Wassermasse, die man als 1 Liter Wasser bezeichnet, den Raum von $1,000027 \text{ dm}^3$ einnimmt. Man behielt trotzdem das Kilogrammprototyp als Masseneinheit bei. In demselben Sinne wird man in Zukunft die gesetzliche Temperaturskala nicht ändern, auch wenn die angegebenen Gradwerte der Festpunkte und die Interpolationsformeln nicht mehr genau der Skala des vollkommenen Gases entsprechen.

Die in Anbetracht der beschränkten Meßgenauigkeit möglichen Ab-

weichungen der gesetzlichen Temperaturskala von der des idealen Gases betragen etwa

bei -200°	$0,04^{\circ}$
„ -100°	$0,04^{\circ}$
von -50° bis $+100^{\circ}$	$0,02^{\circ}$
bei 500°	$0,05^{\circ}$
„ 1000°	$0,5^{\circ}$
„ 1500°	2°
„ 2000°	4°
„ 3000°	20°

Die möglichen Fehler dieser mit größter Sorgfalt festgelegten Temperaturskala sind also bei höheren Temperaturen nicht unerheblich. Es ist daher sinnlos, z. B. bei Temperaturmessungen oberhalb 1500° noch Zehntel eines Grades anzugeben.

Zur Erleichterung von Temperaturmessungen hat man eine Reihe weiterer thermometrischer Festpunkte von leicht genügend rein herstellbaren Stoffen so genau wie möglich an die gesetzliche Temperaturskala angeschlossen. Die wichtigsten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 1. Thermometrische Festpunkte
bei normalem Atmosphärendruck (760 mm Q.-S.).
E.: Erstarrungspunkt, *Sb.*: Sublimationspunkt,
Sm.: Schmelzpunkt, *U.*: Umwandlungspunkt.
Sd.: Siedepunkt,

Wasserstoff	<i>Sd.</i>	$-252,78^{\circ}$
Stickstoff	<i>Sd.</i>	$-195,81^{\circ}$
Sauerstoff	<i>Sd.</i>	$-182,97^{\circ}$
Äthyläther, instabile Form	<i>E.</i>	$-123,5^{\circ}$
Schwefelkohlenstoff	<i>E.</i>	$-112,0^{\circ}$
Toluol	<i>E.</i>	$-95,0^{\circ}$
Kohlendioxyd	<i>Sb.</i>	$-78,53^{\circ}$
Chloroform	<i>E.</i>	$-63,5^{\circ}$
Chlorbenzol	<i>E.</i>	$-45,5^{\circ}$
Quecksilber	<i>E.</i>	$-38,87^{\circ}$
Natriumsulfat	<i>U.</i>	$+32,38$
Naphthalin	<i>Sd.</i>	$+217,96^{\circ}$
Zinn	<i>E.</i>	$+231,85^{\circ}$
Benzophenon	<i>Sd.</i>	$+305,9^{\circ}$
Kadmium	<i>E.</i>	$+320,95^{\circ}$
Zink	<i>E.</i>	$+419,45^{\circ}$
Schwefel	<i>Sd.</i>	$+444,60$
Antimon	<i>E.</i>	$+630,5^{\circ}$
Silber	<i>E.</i>	$+960,5^{\circ}$
Gold	<i>E.</i>	$+1063^{\circ}$
Kupfer	<i>E.</i>	$+1083^{\circ}$
Palladium	<i>E.</i>	$+1557^{\circ}$
Platin	<i>Sm.</i>	$+1770^{\circ}$
Molybdän	<i>Sm.</i>	$+2620^{\circ}$
Wolfram	<i>Sm.</i>	$+3400^{\circ}$
Kohlenstoff	<i>Sm.</i>	$+3490^{\circ}$

Bei einigen Stoffen ist der Schmelzpunkt, bei andern der Erstarrungspunkt angegeben. Im Gleichgewicht fallen natürlich beide Punkte zusammen, in der Tabelle ist jeweils der aus praktischen Gründen leichter und genauer beobachtbare Punkt angeführt.

3. Praktische Temperaturmessung.

a) Flüssigkeitsthermometer.

Die gebräuchlichen Thermometer aus Glas mit Quecksilberfüllung sind verwendbar vom Erstarrungspunkt des Quecksilbers bei $-38,87^\circ$ an bis etwa $+300^\circ$, wenn der Raum über dem Quecksilber luftleer ist. Man kann sie auch für Temperaturen bis erheblich über den normalen Siedepunkt des Quecksilbers bei $356,7^\circ$ hinaus verwenden, wenn man den Siedepunkt durch eine Druckfüllung des Thermometers mit Stickstoff, Kohlensäure oder Argon erhöht. Bei 20 at kommt man bis 600° , bei 70 at in Quarzgefäßen sogar bis 800° .

Wesentlich für die Güte eines Thermometers ist die Art des Glases. Schlechte Gläser haben erhebliche thermische Nachwirkung, d.h. das einer bestimmten Temperatur entsprechende Gefäßvolumen stellt sich erst mehrere Stunden nach Erreichen der Temperatur ein. Wenn man also ein kurz vorher bei höherer Temperatur benutztes Thermometer in Eiswasser taucht, so sinkt die Quecksilbersäule etwas unter den Eispunkt (Eispunktdepression). Gute Gläser haben nach Erwärmen auf 100° eine Eispunktdepression von weniger als $0,05^\circ$. In Deutschland werden hauptsächlich benutzt:

Jenaer Normalglas 16 ^{III}	verwendbar bis 350°
„ Borosilikatglas 59 ^{III}	„ „ 500°
„ Supremaxglas 1565 ^{III}	„ „ 700° .

Gute Quecksilberthermometer sind sehr genaue und bequeme Meßgeräte. Im Gegensatz zu den elektrischen Temperaturmeßgeräten geben sie ohne Hilfsapparate die Temperatur unmittelbar an. Zur Festlegung der Temperaturskala sind sie aber nicht geeignet, da der Ausdehnungskoeffizient sowohl des Quecksilbers als auch der etwa achtmal kleinere des Glases in verwickelter Weise von der Temperatur abhängen. Die nebenstehende Tabelle zeigt sog. Mutterteilungen, die angeben, auf welchen Teilstrich eines Thermometers mit vollkommen zylindrischer, gleichmäßig geteilter Kapillare sich die Quecksilberkuppe bei verschiedenen Temperaturen t einstellt.

Tab. 2. Mutterteilungen für Quecksilberthermometer.

t	16 ^{III}	59 ^{III}	1565 ^{III}
-30°	$-30,28^\circ$	$-30,13^\circ$	—
0	0,00	0,00	0,00°
+50	+50,12	+50,03	+50,05
100	100,00	100,00	100,00
150	149,99	150,23	150,04
200	200,29	200,84	200,90
250	251,1	252,2	252,1
300	302,7	304,4	303,9
350	—	358,0	356,6
400	—	412,6	410,5
450	—	468,8	465,9
500	—	526,9	523,1
600	—	—	644
700	—	—	775

Für tiefe Temperaturen bis herab zu -100° füllt man Thermometer mit Alkohol, bis herab zu -200° mit Petroläther oder technischem Pentan. Mit diesen Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu Quecksilber Glas benetzen, erreicht man aber bei weitem nicht die Genauigkeit des Quecksilberthermometers.

Bei der Teilung der Skalen von Flüssigkeitsthermometern wird vorausgesetzt, daß die ganze Quecksilbermenge die zu messende Temperatur annimmt. Bei der praktischen Messung hat aber der obere Teil der Quecksilbersäule in der Kapillare, der sog. herausragende Faden, meist eine andere Temperatur. Bezeichnet man mit t die abgelesene Temperatur, mit t_0 die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens und mit a seine Länge in Grad, so ist die Ablesung um den Betrag

$$a(t-t_0)c \quad (8)$$

Tab. 3
Berichtigungsfaktor c für
den herausragenden
Faden.

Glasart	c
Glas 16III	0,000158
„ 59III	0,000164
„ 1565III	0,000172
Quarzglas	0,000180

zu berichtigen, wobei c die relative Ausdehnung des Quecksilbers im Glase ist und je nach der Glasart die in Tabelle 3 angegebenen Werte hat.

Die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens kann entweder geschätzt oder genauer mit dem Mahlkeschen Faden-thermometer bestimmt werden. Das Fadenthermometer hat ein langes röhrenförmiges Quecksilbergefäß mit anschließender enger Kapillare und wird, wie Abb. 1 zeigt, so neben das Hauptthermometer gehalten, daß sich das obere Ende des langen Quecksilbergefäßes in gleicher Höhe mit der Kuppe des Fadens des Hauptthermometers befindet. Das Fadenthermometer mißt dann die mittlere Temperatur eines Fadenstückes des Hauptthermometers von der Länge des Quecksilbergefäßes des Fadenthermometers. In die Gl. (8) für die Fadenberichtigung ist dann für a die Länge des Quecksilbergefäßes des Fadenthermometers gemessen in Graden des Hauptthermometers einzusetzen. Ist der herausragende Faden des Hauptthermometers länger als das Quecksilbergefäß des Fadenthermometers, so muß man zwei Fadenthermometer übereinander anordnen. Die Fadenberichtigung kann bei Temperaturen von 300° Beträge von der Größenordnung 10° erreichen.

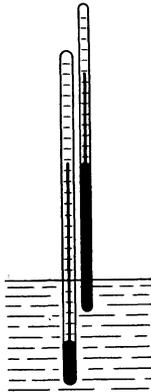


Abb. 1. Faden-thermometer
nach Mahlke.

Auf die vielen Fehler, die bei der Temperaturmessung besonders mit Flüssigkeitsthermometern gemacht werden können, sei hier nicht weiter eingegangen, da sie ausführlich im Schrifttum behandelt sind¹.

b) Widerstandsthermometer.

Das elektrische Widerstandsthermometer beruht auf der Tatsache, daß der elektrische Widerstand aller reinen Metalle je Grad Temperatursteigerung um ungefähr 0,004 seines Wertes bei 0° zunimmt. Der Betrag der Widerstandszunahme ist bemerkenswerterweise ungefähr ebenso groß wie der Ausdehnungskoeffizient der Gase, was die Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung in Metallen auch theoretisch deutet.

¹ Vgl. KNOBLAUCH, O. und K. HENCKY: Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen. München u. Berlin, 2. Aufl. 1926.

Metallegerungen haben sehr viel kleinere Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und sind daher für Widerstandsthermometer ungeeignet. Bei Manganin und Konstantan ist der Widerstand in der Nähe der Zimmertemperatur sogar praktisch temperaturunabhängig.

Reines Platin ist wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und seines hohen Schmelzpunktes für Widerstandsthermometer am besten geeignet und liefert mit Hilfe der auf S. 4 angegebenen Formeln für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur unmittelbar die gesetzliche Temperaturskala. Daneben wird besonders Nickel benutzt.

Zur Messung des Widerstandes kann jedes geeignete Verfahren angewendet werden. Am bequemsten ist die Wheatstonesche Brücke nach Abb. 2. Dabei ist w_a der Widerstand des Widerstandsthermometers, w_b und w_c sind bekannte feste Vergleichswiderstände und w_d ist ein regelbarer Meßwiderstand, e eine Stromquelle, g ein Nullinstrument. Durch Ändern des Widerstandes w_d bringt man den Ausschlag des Nullinstrumentes zum Verschwinden und erhält dann den gesuchten Widerstand des Thermometers aus der Beziehung

$$w_a : w_d = w_b : w_c. \quad (9)$$

Das Widerstandsthermometer kann als Draht beliebig ausgespannt werden und eignet sich deshalb besonders gut zur Messung von Mittelwerten der Temperatur größerer Bereiche.

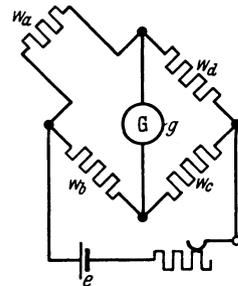


Abb. 2.
Widerstandsthermometer
in Brückenschaltung.

e) Thermoelemente.

Lötet man zwei Drähte aus verschiedenen Metallen zu einem geschlossenen Stromkreis zusammen, so fließt darin ein Strom, wenn man die beiden Lötstellen auf verschiedene Temperatur bringt. Schneidet man den Stromkreis an einer beliebigen Stelle auf und führt die beiden Drahtenden zu einem Galvanometer, so erhält man einen Ausschlag, der als Maß der Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen dienen kann. Dieses Verfahren wird für technische Temperaturmessungen viel benutzt. Die eine Lötstelle wird dabei auf Zimmertemperatur oder besser durch schmelzendes Eis auf 0° gehalten. Im ersten Fall kann man sie auch ganz fortlassen und die beiden Drahtenden unmittelbar zu den Instrumentenklammern führen, die dann die zweite Lötstelle ersetzen.

Gegenüber den Flüssigkeitsthermometern hat das Thermoelement den Vorteil der geringen Ausdehnung, die das Messen auch in sehr kleinen Räumen erlaubt. Es erfordert aber ebenso wie das Widerstandsthermometer Hilfsgeräte, die jedoch für eine große Zahl von Thermoelementen nur einmal vorhanden zu sein brauchen. Bei sehr vielen Meßstellen sind Temperaturmessungen mit Thermoelementen billiger und mit geringem Zeitaufwand auszuführen als mit anderen Thermometern.

Die durch die Temperaturdifferenz der Lötstellen erzeugte elektromotorische Kraft kann entweder durch Kompensation oder mit direkt anzeigenden Instrumenten gemessen werden.

Eine einfache Kompensationsvorrichtung zeigt Abb. 3. Darin sind a_1 und a_2 zwei Thermoelemente, b ist die in einem Glasröhrchen in schmelzendes Eis gebrachte zweite Lötstelle, die auch für viele Meßstellen nur einmal vorhanden zu sein braucht, c ist ein Umschalter für den Anschluß mehrerer Thermoelemente, w ist der feste Kompensationswiderstand, d ein Nullinstrument, e ein Strommesser, f eine Stromquelle, r ein regelbarer Widerstand.

Bei der Messung regelt man die Stromstärke i mit Hilfe des Widerstandes so ein, daß das Nullinstrument und damit auch das Thermoelement stromlos sind. Dann ist die gesuchte thermoelektrische Kraft gerade gleich dem Spannungsabfall $i \cdot w$ des Kompensationswiderstandes.

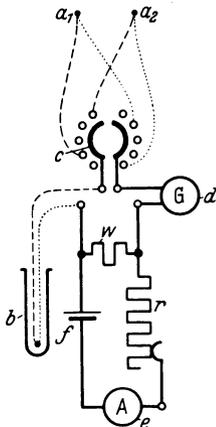


Abb. 3.
Thermoelemente mit Kompensationsschaltung.

Bei Verwendung eines Anzeigeinstrumentes zur unmittelbaren Messung der Thermokraft ist zu beachten, daß der abgelesene Wert um den Spannungsabfall des Meßstroms im Thermoelement kleiner ist.

Tab. 4 enthält die wichtigsten, meist in Form von Drähten benutzten Metallpaare mit ungefähren Angaben der Thermokraft je 100° Temperaturdifferenz und der höchsten Temperatur, bei der die Drähte noch ausreichende Lebensdauer haben.

Für niedere Temperaturen verwendet man am besten Kupfer-Konstantan oder Manganin-Konstantan. Konstantan ist eine Legierung aus 60% Kupfer, 40% Nickel. Manganin besteht aus 84% Kupfer, 12% Mangan, 4% Nickel.

Um störende Thermokräfte an den Klemmen der elektrischen Meßinstrumente zu vermeiden, deren Temperatur wegen des Berührens mit den Händen oft nicht ganz mit der Raumtemperatur übereinstimmt, wird man die Meßeinrichtung stets in den Drahtzweig einschalten, der gegen Kupfer die kleinere Thermokraft hat, also z. B. in den Kupfer- und Manganindraht.

Tab. 4. Thermokraft und ungefähre höchste Verwendungstemperatur von Metallpaaren für Thermoelemente.

(Das zuerst genannte Metall wird in seinem von der wärmeren Lötstelle kommenden Ende positiv.)

Metallpaare	verwendbar bis	Thermokraft in Millivolt je 100°
Kupfer-Konstantan	400°	4
Manganin-Konstantan	700°	4
Eisen-Konstantan	800°	5
Chromnickel-Konstantan	1000°	4—6
Chromnickel-Nickel	1100°	4
Platinrhodium-Palladiumgold	1200°	4
Platinrhodium-Platin (90% Pt, 10% Rh)	1500°	1
Iridium-Iridiumrhodium (40% Ir, 60% Rh)	2000°	0,5
Iridium-Iridiumrhodium (90% Ir, 10% Rh)	2300°	0,5
Wolfram-Wolframmolybdän (75% W, 25% Mo)	2600°	0,3

Die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur ist für kein Thermoelement durch ein einfaches Gesetz angebbar. Nur für mehr oder weniger große Bereiche kann man sie durch Potenzgesetze darstellen, wie mit Gl. (6) für das zur Festlegung der gesetzlichen Temperaturskala oberhalb 630° benutzte Thermoelement aus Platin und Platinrhodium. Für kleine Temperaturbereiche genügt oft die Annahme einer linearen Abhängigkeit. Im allgemeinen müssen Thermoelemente durch Vergleich mit anderen Geräten geeicht werden. Die Angaben der Tab. 4 sind daher nur als Richtlinien zu betrachten.

d) Strahlungsthermometer.

Oberhalb 700° kann man Temperaturmessungen sehr bequem mit Strahlungsthermometern ausführen, sie erlauben Fernmessung und sind die einzigen Thermometer für sehr hohe Temperaturen. Bei den meisten Bauarten wird die Helligkeit eines elektrisch geheizten Drahtes mit der Helligkeit eines Bildes des zu messenden Körpers verglichen, das eine Linse in der Ebene des Drahtes entwirft. Gleiche Helligkeit wird erreicht entweder durch Ändern des Heizstromes des Drahtes oder des Helligkeitsverhältnisses von Draht und Bild durch Nikolsche Prismen oder Rauchglaskeile. Neben solchen subjektiven Geräten gibt es auch objektive, bei denen ein Bild des zu messenden Körpers auf ein Thermoelement fällt, dessen Thermokraft zur Messung dient. Die Beziehung zwischen Strahlung und Temperatur ist aber genau bekannt nur für den absolut schwarzen Körper, der durch einen Hohlraum mit kleiner Öffnung zum Austritt der Strahlung verwirklicht wird. Gewöhnliche Körperoberflächen, vor allem blanke Metalle, haben bei gleicher Helligkeit eine höhere Temperatur als der schwarze Körper.

4. Maßsysteme und Einheiten.

Das physikalische oder absolute Maßsystem beruht auf den Grundeinheiten der Länge, Zeit und Masse (CGS-System). Das technische Maßsystem benutzt als dritte Grundeinheit an Stelle der Masse die Kraft. Die Längeneinheit ist das Meter, dargestellt durch das Normalmeter in Paris, die Zeiteinheit ist die Sekunde, d. h. der 86400 . Teil des mittleren Sonnentages. Die Einheit der Masse im physikalischen Maßsystem ist das Kilogramm, verwirklicht durch das Kilogrammprototyp in Paris. Die Einheit der Kraft im technischen Maßsystem ist die Anziehungskraft, die auf die Masse von 1 kg an einem Orte mit der normalen Schwerebeschleunigung von $g = 9,80665$ m/s² ausgeübt wird. Diese Anziehungskraft heißt auch Gewicht. Wir wollen im allgemeinen mit dem abgerundeten Wert der Schwerebeschleunigung von $g = 9,81$ m/s² rechnen.

Leider bezeichnet dasselbe Wort Kilogramm im physikalischen Maßsystem die Einheit der Masse, im technischen aber die Einheit der Kraft, also durchaus verschiedene Größen. Zur Unterscheidung wollen wir — wenn notwendig — das Kilogramm des physikalischen Maßsystems als „Kilogramm-Masse“ und seine Abkürzung kg^* und g^* durch einen beigefügten Stern bezeichnen.

In Tab. 5 sind die Grundeinheiten beider Maßsysteme zusammengestellt.

Tab. 5. Einheiten im physikalischen und technischen Maßsystem.

	Länge	Zeit	Masse	Kraft, Gewicht	Energie, Arbeit
Phys. Maßsystem .	cm	s	g^*, kg^*	$\frac{cm\ g^*}{s^2} = dyn$	$\frac{cm^2\ g^*}{s^2} = erg$
Techn. Maßsystem .	m	s	$\frac{kg\ s^2}{m}$	kg	mkg

Die Einheit der Masse im technischen Maßsystem ist diejenige Masse, die unter der Beschleunigung $1\ m/s^2$ das Gewicht von $1\ kg$ hat. Nun hat das Kilogramm-Masse dieses Gewicht erst bei der Beschleunigung $9,81\ m/s^2$. Die Masseneinheit des technischen Maßsystems ist daher um den Faktor $9,81$ größer und $9,81\ kg^*$ gleich.

In der technischen Mechanik wird die Masseneinheit des technischen Maßsystems benutzt. In der Thermodynamik ist sie unzweckmäßig, da man dann alle auf das Kilogramm-Masse bezogenen Angaben der Physik über spez. Volumina, spez. Wärmen usw. mit Hilfe des Faktors $9,81$ umrechnen müßte.

Man umgeht diese Schwierigkeit in der technischen Thermodynamik dadurch, daß man spez. Volumina, spez. Wärmen und andere spez. Größen auf das Gewicht der Masseneinheit bezieht. Unter dem Gewicht ist dabei aber das Normalgewicht bei der normalen Schwerebeschleunigung verstanden, denn sonst würde z. B. die auf das Gewicht bezogene spez. Wärme des Wassers von der Schwerebeschleunigung abhängen und am Äquator und auf einem hohen Berge einen andern Wert haben als in unseren Breiten am Meeresspiegel. Auf diese Weise erhalten die auf das Normalgewicht bezogenen spezifischen Größen denselben Zahlenwert wie die auf die Masse bezogenen spezifischen Größen der Physik.

Die Einführung der Gewichtseinheit als Bezugsmaß für spez. Größen ist physikalisch unbefriedigend insofern, als eine Kraft — und eine solche ist das Gewicht — kein spez. Volumen, keine spez. Wärme usw. hat. Diese Eigenschaften kann nur der Stoff besitzen, dessen Menge durch seine Masse gekennzeichnet wird. Tatsächlich meint man z. B. mit $1\ kg$ Wasser auch nicht die von ihm ausgeübte Kraft, sondern eine bestimmte Stoffmenge, d. h. es wird die Einheit der Masse des physikalischen Maßsystems in das technische Maßsystem eingeschmuggelt, um nicht die praktisch sehr unbequeme technische Masseneinheit verwenden zu müssen. Durch diesen Brauch, dem die gesamte technische Literatur gefolgt ist, wird eine der Schwierigkeiten des Nebeneinanderbestehens des physikalischen und des technischen Maßsystems behoben, wenn auch nicht in ganz befriedigender Weise. Solange die Schwerebeschleunigung in allen Teilen des betrachteten thermodynamischen Systems dieselbe ist, treten dadurch keine Schwierigkeiten auf. Wenn das nicht mehr der Fall ist, wie bei der Thermodynamik der atmosphärischen Erscheinungen, muß man vorsichtig mit den Dimensionen sein.

Nennen wir

V das Volumen eines Stoffes,

G sein Gewicht,

$m = \frac{G}{g}$ seine Masse,

so ergeben sich daraus die folgenden abgeleiteten Größen:

Das spezifische Volumen oder das Volumen der Gewichtseinheit

$$v = \frac{V}{G} \text{ gemessen in m}^3/\text{kg} ,$$

das spez. Gewicht oder das Gewicht der Volumeneinheit

$$\gamma = \frac{G}{V} \text{ gemessen in kg/m}^3$$

die Dichte oder die Masse der Volumeneinheit

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{G}{gV} \text{ gemessen in } \frac{\text{kg s}^2}{\text{m}^3} .$$

Die Kraft auf die Flächeneinheit nennen wir Druck. Er wird im technischen Maßsystem gemessen in kg/m^2 oder in kg/cm^2 . Den Druck von 1 kg/cm^2 bezeichnet man als technische Atmosphäre oder 1 at. Dem Druck von 1 kg/m^2 ist gleich der Druck einer Wassersäule von $+4^\circ$ und 1 mm Höhe, genauer 1,000027 mm, da 1 kg Wasser nach S. 5 den Raum von 1,000027 dm^3 einnimmt. Es ist üblich, in kg/m^2 gemessene Drucke mit großen Buchstaben P , in kg/cm^2 gemessene Drucke mit kleinen Buchstaben p zu bezeichnen.

Im physikalischen Maßsystem ist die Druckeinheit 1 dyn/cm^2 . Da diese Einheit sehr klein ist, setzt man $10^6 \text{ dyn/cm}^2 = 1 \text{ bar}$. Außerdem wird als empirisches Maß die normale oder physikalische Atmosphäre benutzt, abgekürzt 1 Atm, die gleich ist dem Druck einer Quecksilbersäule von 0° und 760 mm Höhe bei einer Dichte des Quecksilbers von $13,5951 \text{ g}^*/\text{cm}^3$ und an einem Ort mit der normalen Schwerebeschleunigung von $9,80665 \text{ m/s}^2$.

Die verschiedenen Druckeinheiten sind mit ihren Umrechnungszahlen in Tab. 6 zusammengestellt, dabei ist auch die englische Druckeinheit Pfund je Quadratzoll (lb/in^2) mit aufgeführt.

Tab. 6. Umrechnung von Druckeinheiten.

	at	mm Qu.-S.	Atm	Bar	lb/in ²
1 at	1	735,559	0,967841	0,980665	14,2233
1 m Qu.-S. . . .	1,35951	1000	1,31579	1,333224	19,3368
1 Atm	1,033228	760,000	1	1,013250	14,6959
1 Bar	1,019716	750,062	0,986923	1	14,5038
10 lb/in ² . . .	0,70307	517,149	0,68046	0,689476	10

In dieser Tabelle sind die Zahlenwerte mit der höchstmöglichen Genauigkeit angegeben. Für das praktische Rechnen kann man sie natürlich abrunden.

In der Technik rechnet man manchmal mit dem Überdruck über die Atmosphäre, abgekürzt atü, und bezeichnet den absoluten Druck zum Unterschied mit ata. Wir werden diese Bezeichnungen nicht benutzen, sondern stets in absoluten Drucken (at) rechnen.

5. Wärmemenge und spezifische Wärme.

Bringt man zwei Körper verschiedener Temperatur miteinander in Berührung, so kühlt sich der heißere ab und der kältere wird wärmer. Man sagt dann, es ist Wärme von dem heißeren auf den kälteren Körper übergegangen. Die Menge der übertragenen Wärme ist offenbar um so größer, je größer die Masse des erwärmten Körpers und je größer seine Temperaturerhöhung ist. Um ein zahlenmäßiges Maß der Wärme zu bekommen, benutzt man Wasser als Eichkörper und setzt als Einheit diejenige Wärmemenge fest, die erforderlich ist, um 1 kg Wasser bei normalem Atmosphärendruck von 760 mm Q.-S. von 14,5° auf 15,5° zu erwärmen. Diese Einheit heißt Kilokalorie, abgekürzt kcal und ist in Deutschland durch das Gesetz über die Temperaturskala und die Wärmeeinheit gesetzlich eingeführt¹.

An Stelle dieser sog. 15°-Kalorie ist im Ausland auch die mittlere Kalorie im Gebrauch, d.i. 1/100 der zum Erwärmen von 1 kg Wasser von 0° bis 100° erforderlichen Wärmemenge. Außerdem benutzt man in den angelsächsischen Ländern für technische Zwecke noch die British Thermal Unit (BTU), d.i. die Wärmemenge, die 1 engl. Pfund Wasser um 1° Fahrenheit erwärmt. Es ist

$$1 \text{ BTU} = 0,252 \text{ kcal.}$$

Auf die neuerdings vorgeschlagene Festlegung der Kilokalorie mit Hilfe der elektrischen Einheiten gehen wir auf S. 17 ein.

Erwärmt man verschiedene Stoffe, so findet man, daß je nach ihrer Art recht verschiedene große Wärmemengen nötig sind, um die Mengeneinheit um 1° zu erwärmen. Man nennt diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Mengeneinheit eines Stoffes um 1° zu erwärmen, seine spezifische Wärme und bezeichnet sie mit c . Um einen Körper vom Gewicht G um die Temperatur dt zu erwärmen, braucht man demnach die Wärmemenge

$$dQ = G \cdot c \cdot dt. \quad (10)$$

Die Dimension der spez. Wärme im technischen Maßsystem ergibt sich daraus zu $\dim [c] = \frac{\text{kcal}}{\text{grad kg}}$

Im physikalischen Maßsystem wird die spez. Wärme auf die Masse 1 kg* bezogen und hat dann den gleichen Zahlenwert wie im technischen Maßsystem.

Die spez. Wärme hängt von der Temperatur ab, bei den meisten Stoffen nimmt sie mit steigender Temperatur zu. Bei Wasser hat sie bei +33,5° ein Minimum, wie die Tabelle 7 zeigt.

Tab. 7. Spez. Wärme c von Wasser bei 760 mm Q.-S.

$t =$	0°	10°	15°	20°	25°	30°	33,5°	40°	50°	
$c =$	1,008	1,0013	1,0000	0,9990	0,9983	0,9979	0,99785	0,9982	0,9996	kcal/grad kg

¹ Reichsgesetzblatt (1924) Teil I Nr. 52, S. 676 und Z. Physik Bd. 29 (1924), S. 392.

Bei temperaturabhängiger spez. Wärme ergibt sich die bei Temperatursteigerung von t_1 auf t_2 zuzuführende Wärmemenge durch Integration von Gl. (10) zu

$$Q_{12} = G \int_{t_1}^{t_2} c \, dt = G \cdot [c] \cdot (t_2 - t_1), \quad (10a)$$

wobei man den Ausdruck

$$[c] = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c \, dt \quad (11)$$

als mittlere spez. Wärme zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 bezeichnet. Meist wird die mittlere spez. Wärme zwischen 0° und t benutzt, sie ist neben den zum Unterschied auch als wahre spez. Wärme bezeichneten Werten von c in Tabellen angegeben.

Mischt man zwei Körper von den Gewichten G_1 und G_2 , den spez. Wärmen c_1 und c_2 und den Temperaturen t_1 und t_2 , so erhält man die Temperatur t_m der Mischung nach der Mischungsregel

$$t_m = \frac{G_1 c_1 t_1 + G_2 c_2 t_2}{G_1 c_1 + G_2 c_2} \quad \text{oder} \quad t_m = \frac{\sum G c t}{\sum G c} \quad (12)$$

für beliebig viele Körper. Diese Formeln sind wichtig für die Messung von spez. Wärmen mit dem Mischungskalorimeter, dabei ist vorausgesetzt, daß sich bei der Mischung keine mit Wärmetönung verbundenen physikalischen oder chemischen Vorgänge abspielen.

Aufgabe 1. In ein vollkommen gegen Wärmeverluste geschütztes Kalorimeter, das mit $G = 800$ g Wasser von $t = 15^\circ$ gefüllt ist und dessen Gefäß aus Silber vom Gewicht $G_s = 250$ g und der spez. Wärme $c_s = 0,056$ kcal/kg grad besteht, werden $G_a = 200$ g Aluminium von der Temperatur $t_a = 100^\circ$ geworfen. Nach dem Ausgleich wird eine Mischungstemperatur von $t_m = 19,24^\circ$ beobachtet.

Wie groß ist die spez. Wärme c_a von Aluminium? (Lösung der Aufgaben am Ende des Buches.)

II. Erster Hauptsatz der Wärmelehre.

6. Das mechanische Wärmeäquivalent.

Früher betrachtete man die Wärme als einen unwägbaren Stoff, der von einem Körper in einen andern übergehen kann. Diese Theorie wurde hauptsächlich von dem englischen Physiker BLACK vertreten, der 1760 den Begriff der spez. Wärme — oder der „Kapazität für Wärmestoff“ in seiner Ausdrucksweise — einführte und dadurch eine klare Unterscheidung der bis dahin noch vielfach durcheinander geworfenen Begriffe Temperatur und Wärmemenge ermöglichte. Schon damals wurde aber auch die energetische Natur der Wärme behauptet.

Eine starke Stütze erhielt die energetische Auffassung 1798 durch die Versuche des Grafen RUMFORD in München, der beim Bohren von Kanonen fand, daß durch Reibung aus mechanischer Arbeit Wärme in beliebiger Menge erzeugt werden kann. Trotz der Beweiskraft dieser Versuche konnte sich die stoffliche Auffassung der Wärme noch ein halbes Jahrhundert lang halten.

Die Erkenntnis der Gleichwertigkeit von Wärme und Arbeit wurde zuerst 1840 von dem Heilbronner Arzt Robert MAYER klar ausgesprochen, der auch schon das Umrechnungsverhältnis von Wärme in Arbeit, das mechanische Wärmeäquivalent aus den Versuchen von GAY-LUSSAC über die spez. Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen berechnete. Wie wenig die Zeit noch für diese Entdeckung reif war, geht daraus hervor, daß POGGENDORFF die Aufnahme der Mayerschen Arbeit in die Annalen der Physik ablehnte. Sie wurde erst 1842 von LIEBIG in den Annalen der Chemie und Pharmazie veröffentlicht.

Ohne von Mayers Arbeit zu wissen, bestimmte JOULE 1843 das mechanische Wärmeäquivalent, indem er nach Abb. 4 die Arbeit $G \cdot h$ eines um die Höhe h herabsinkenden Gewichtes G benutzte, um dadurch mit Hilfe eines Rührers Wasser in einem Gefäß zu erwärmen. Damit war die Umwandlung von Arbeit in Wärme auch unmittelbar zahlenmäßig festgestellt.

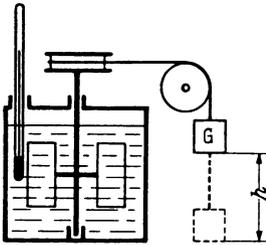


Abb. 4. Versuch von Joule.

Diese Tatsache bezeichnet man als den I. Hauptsatz der Wärmelehre. Man kann ihn in der Form aussprechen:

Wärme ist eine Energieform, sie kann aus mechanischer Arbeit erzeugt und in solche umgewandelt werden.

Die neuesten von JAEGER und STEINWEHR¹ in der Physikalisch Technischen Reichsanstalt in Berlin durchgeführten Versuche ergaben für die Umwandlung von Arbeit in Wärme

$$1 \text{ kcal} = 426,9 \text{ mkg.}$$

Wir wollen für technische Zwecke im allgemeinen den abgerundeten Wert 427 mkg benutzen und als mechanisches Wärmeäquivalent die Größe

$$A = \frac{1 \text{ kcal}}{427 \text{ mkg}}$$

bezeichnen.

In absoluten Einheiten des CGS-Systems ist

$$1 \text{ kcal} = 4186 \cdot 10^7 \text{ Erg.}$$

In internationalen elektrischen Einheiten ergibt sich

$$1 \text{ kcal} = 4184 \text{ Joule oder Wattsekunden.}$$

Der kleine Unterschied der Zahlenwerte der Angabe in Joule und in Erg ist darauf zurückzuführen, daß die international angenommenen Einheiten des Ampere und des Ohm und damit auch das Volt und Watt sich nicht genau mit den CGS-Einheiten, aus denen sie ursprünglich abgeleitet wurden, decken. Das internationale Ohm ist definiert als der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1,063 m Länge und 1 mm² Quer-

¹ Ann. Physik 64 (1921) S. 305.

schnitt bei 0°. Das internationale Ampere ist die Stromstärke, die aus einer Lösung von Silbernitrat in einer Sekunde 1,118 mg Silber ausscheidet. Bei ihrer Festlegung stimmten diese Angaben nach dem damaligen Stande der Meßtechnik mit der Definition der Einheiten im CGS-System überein. Spätere Versuche mit verfeinerten Hilfsmitteln ergaben die oben zum Ausdruck kommenden kleinen Abweichungen. Aus denselben Gründen wie beim Kilogramm als Masseneinheit blieb man auch hier bei der einmal getroffenen Festsetzung.

Benutzt man statt der Wattsekunde die in der Technik gebräuchliche internationale Kilowattstunde (kWh), so wird

$$1 \text{ kcal} = 1/860,4 \text{ kWh.}$$

Für die in den angelsächsischen Ländern übliche mittlere Kilokalorie ergaben englische Messungen:

$$1 \text{ mittl. kcal} = 1/860,2 \text{ kWh,}$$

während in den Vereinigten Staaten

$$1 \text{ mittl. kcal} = 1/859,7 \text{ kWh}$$

gemessen wurde.

Da die elektrischen Einheiten international angenommen sind, bei der Wärmeeinheit aber noch der kleine Unterschied der mittleren und der 15°-Kalorie besteht, wurde auf der internationalen Dampf tafelkonferenz in London 1929 vorgeschlagen, die Wärmeeinheit an das elektrische Maßsystem anzuschließen und entsprechend dem Mittel der obigen Messungen die Kilokalorie 1/860 internationalen Kilowattstunden gleichzusetzen. Man nennt diese Kalorie, die den internationalen Dampf tafeln zugrunde liegt, Internationale Tafel-Kalorie und setzt demnach

$$1 \text{ IT-kcal} = 1/860 \text{ kWh.}$$

Es ist zu hoffen, daß dieser Vorschlag über den Rahmen der Dampf tafeln hinaus internationale Anerkennung findet.

Das deutsche Gesetz vom 7. August 1924 über die Temperaturskala und die Wärmeeinheit bereitet diese Anerkennung schon vor, indem es der Festlegung der 15°-Kalorie den Satz hinzufügt: Die Kilowattstunde ist 860 Kilokalorien gleich zu erachten.

Schmidt, Thermodynamik.

Tab. 8. Umrechnung von Energieeinheiten.

	mkg	Erg	int. Joule	15° kcal	IT-kcal	int. kWh	BTU
1 mkg	1	9,80665 · 10 ⁷	9,80371	2,3430 · 10 ⁻³	2,3420 · 10 ⁻³	2,72325 · 10 ⁻⁶	9,2938 · 10 ⁻³
1 Erg	1,0197 · 10 ⁻⁸	1	9,9968 · 10 ⁻⁸	2,3892 · 10 ⁻¹¹	2,3882 · 10 ⁻¹¹	2,7769 · 10 ⁻¹⁴	9,4770 · 10 ⁻¹¹
1 int. Joule	1,0200 · 10 ⁻¹	1,0003 · 10 ⁷	1	2,3899 · 10 ⁻⁴	2,3889 · 10 ⁻⁴	2,7778 · 10 ⁻⁷	9,4799 · 10 ⁻⁴
1 15° kcal	4,2681 · 10 ²	4,1855 · 10 ¹⁰	4,1842 · 10 ³	1	9,9956 · 10 ⁻¹	1,1623 · 10 ⁻³	3,9667
1 IT-kcal	4,2698 · 10 ²	4,1873 · 10 ¹⁰	4,1860 · 10 ³	1,0005	1	1,1628 · 10 ⁻³	3,9683
1 int. kWh	3,6721 · 10 ⁵	3,6011 · 10 ¹³	3 600 000	8,6038 · 10 ²	860,00	1	3,4128 · 10 ³
1 BTU	1,0760 · 10 ²	1,05518 · 10 ¹⁰	1,0549 · 10 ³	2,6209 · 10 ⁻¹	2,5200 · 10 ⁻¹	2,9301 · 10 ⁻⁴	1

Für technische Zwecke kann der kleine Unterschied von nur etwa 1 auf 2000 der 15°-Kalorie und der IT-Kalorie im allgemeinen vernachlässigt werden. In genauen Zahlentafeln sollte aber die benutzte Wärmeinheit angegeben werden.

Die wichtigsten Energieeinheiten und ihre Umrechnungszahlen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Aufgabe 2. Eine Bleikugel fällt aus $h = 100$ m Höhe auf eine harte Unterlage, wobei sich ihre lebendige Kraft in Wärme verwandelt, von der $\frac{2}{3}$ in die Bleikugel geht. Die spez. Wärme von Blei ist $c = 0,030$ kcal/kg grad.

Um wieviel Grad erwärmt sich das Blei?

Aufgabe 3. Eine Kraftmaschine wird bei $n = 1200$ Umdr/min durch eine Wasserbremse abgebremst, wobei ihr Drehmoment zu $M = 500$ mkg gemessen wurde. Der Bremse werden stündlich 8 m³ Kühlwasser von 10° zugeführt.

Mit welcher Temperatur fließt das Kühlwasser ab, wenn die ganze Bremsleistung sich in Wärme des Kühlwassers verwandelt?

7. Das Prinzip der Erhaltung der Energie und die mechanische Deutung der Wärmeerscheinungen.

Der durch die Erfahrung immer wieder bestätigte erste Hauptsatz ist, nachdem man die Gleichartigkeit von Wärme und Arbeit erkannt hat, nur die Anwendung des Prinzips der Erhaltung der Energie auf Wärmeerscheinungen, er kann auch ausgedrückt werden:

Es gibt keine Maschine, die dauernd Arbeit erzeugt, ohne daß ein gleichwertiger Betrag anderer Energie verschwindet.

Eine solche Maschine bezeichnet man als Perpetuum mobile erster Art. Der 1. Hauptsatz behauptet also: ein Perpetuum mobile erster Art ist unmöglich.

Der erste Hauptsatz bleibt auch in der Umkehrung richtig und lautet dann: es gibt keine Maschine, die dauernd Energie vernichtet, ohne daß ein gleichwertiger Betrag anderer Energie entsteht.

Deutet man nach CLAUDIUS die Wärme als eine ungeordnete Bewegung der Moleküle, so ist der erste Hauptsatz nichts anderes als der Energiesatz der Mechanik. Nach dieser mechanischen Auffassung der Wärme fliegen bei einem Gas die Moleküle nach allen Richtungen durcheinander, wobei sie miteinander und mit den Wänden des Raumes wie vollkommen elastische Körper zusammenstoßen. Bei jedem Stoß findet ein Austausch von kinetischer Energie statt, deren Gesamtbetrag aber unverändert bleibt, wenn das Gas nach außen weder Wärme noch Arbeit abgibt. Die Einzelmoleküle haben verschiedene und mit jedem Stoß sich ändernde kinetische Energien, aber im Mittel über genügend lange Zeit hat die kinetische Energie jedes Moleküls einen bestimmten Wert, und die kinetischen Energien verschiedener Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt gruppieren sich um diesen Mittelwert nach einem bestimmten statistischen Gesetz, das man in der kinetischen Theorie der Wärme als Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bezeichnet.

Der Druck wird gedeutet als die Gesamtwirkung der Stöße der Moleküle auf die Wand.

Die Temperatur ist dem Mittelwert der kinetischen Energie der Moleküle proportional.

Wenn ein kälterer Körper mit einem wärmeren in Verbindung gebracht wird und dabei Wärme übergeht, so übertragen die Moleküle des wärmeren bei den Zusammenstößen im Mittel mehr kinetische Energie auf den kälteren als umgekehrt.

Der 1. Hauptsatz bedeutet dann weiter nichts, als daß z. B. durch Reibung in Wärme umgewandelte mechanische Energie sich aus der handgreiflich meßbaren Form in die verborgene Energie der Einzelmoleküle verwandelt.

Wärme ist also nur eine besondere Erscheinungsform mechanischer Energie, die auf die Einzelmoleküle in denkbar größter Unordnung verteilt ist. Es kommen alle möglichen Richtungen und Größen der Geschwindigkeit der Moleküle vor, für die sich nur Wahrscheinlichkeitsgesetze aufstellen lassen. Der Mittelwert der Geschwindigkeiten einer größeren herausgegriffenen Zahl von Molekülen nach Größe und Richtung ist bei der als Wärme bezeichneten Bewegung stets Null, d. h. es bewegen sich immer ebenso viele Moleküle von links nach rechts wie umgekehrt.

Überwiegt in einem Gasvolumen von merklicher Größe, also mit einer schon sehr großen Anzahl von Molekülen, eine Geschwindigkeitsrichtung, so lagert sich über die Wärmebewegung noch ein Strömungsvorgang, und man spricht außer von der Wärmeenergie auch noch von einer Energie dieser Strömung im Sinne der Hydromechanik.

Bei festen und flüssigen Körpern sind die Verhältnisse verwickelter als bei Gasen. Die kleinsten Teile, als die wir beim festen Körper zweckmäßig die Atome ansehen, werden hier nicht durch feste Wände zusammengehalten, sondern durch gegenseitige Anziehung. Jedes Atom hat dabei in dem Raumgitter des Körpers eine bestimmte mittlere Lage, um die es Schwingungsbewegungen ausführen kann.

Die mittlere kinetische Energie dieser Schwingungen, die sog. „fühlbare Wärme“, ist auch hier ein Maß für die Temperatur.

Neben der kinetischen Energie tritt aber auch potentielle Energie auf, denn bei jeder Schwingung eines Atoms pendelt seine Energie zwischen der kinetischen und der potentiellen Form hin und her. Beim Durchgang durch die Ruhelage hat das Atom nur kinetische, in den Umkehrpunkten der Bewegung, wo seine Geschwindigkeit gerade Null ist, nur potentielle Energie.

Außer dieser potentiellen Energie der Schwingung besitzen die Atome aber in ihren mittleren Lagen eine zweite Art von potentieller Energie, die eine Funktion ihrer mittleren Abstände ist, denn es muß eine Arbeit aufgewandt werden, um diese Abstände gegen die Wirkung der zwischen den Atomen wirkenden anziehenden oder abstoßenden Kräfte zu ändern.

Die Kräfte zwischen den Atomen eines festen Körpers oder den Molekülen eines Gases oder einer Flüssigkeit setzen sich aus anziehenden und abstoßenden Kräften zusammen und hängen etwa nach Abb. 5 von der

mittleren Entfernung ab, für große Abstände überwiegt die Anziehung, für kleine die Abstoßung. Für einen bestimmten Abstand a , der der Ruhelage der Teilchen entspricht, wenn keine Wärmebewegung und kein äußerer Druck vorhanden sind, halten Anziehung und Abstoßung sich gerade die Waage. Verkleinert man den Abstand durch äußeren Druck, so wächst die abstoßende Kraft, bis sie dem äußeren Druck das Gleichgewicht hält. Vergrößert man den Abstand etwa durch allseitigen Zug, so überwiegen die anziehenden Kräfte, die mit wachsendem Abstand zunächst zunehmen, ein Maximum beim Abstände b erreichen und dann wieder abnehmen. Bei Überschreiten des Maximums reißen die Teilchen unter der Wirkung einer konstanten Kraft auseinander, ähnlich wie ein

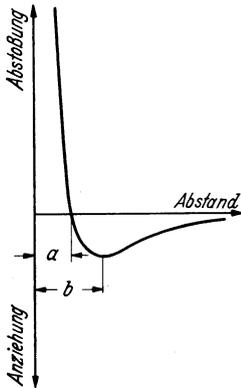


Abb. 5.
Kräfte zwischen Molekülen.

Werkstoff beim Zugversuch.

Durch die Wärmebewegung werden die Teilchen des festen oder flüssigen Körpers zum Schwingen um ihre Ruhelage gebracht. Da das Kraftgesetz aber kein lineares ist, sondern bei Annäherung die Abstoßung stärker wächst als bei Entfernung die Anziehung, werden die Teilchen voneinander fort weiter ausschlagen als aufeinander zu. Ihr mittlerer Abstand wird sich also gegen den Abstand a der Ruhe vergrößern. Hierdurch erklärt sich die thermische Ausdehnung der Körper. Die dabei gegen die Anziehungskraft geleistete Arbeit ist die oben erwähnte zweite Art der potentiellen Energie.

Beginnt ein fester Körper zu schmelzen, so hat die Wärmebewegung den Gitterverband so weit aufgelockert, daß jedes Teilchen aus dem Anziehungsbereich eines Nachbarn in den eines andern hinüberwechseln kann. Die kinetische Energie der Teilchen reicht aber noch nicht aus, um die vereinte Anziehung sämtlicher Nachbarn zu überwinden.

Bei der Verdampfung ist die Wärmebewegung so stark geworden, daß in merklicher Anzahl Teilchen vorhanden sind, deren Energie groß genug ist, um dem Anziehungsbereich aller ihrer Nachbarn zu entfliehen.

Bei Gasen ist der Abstand der Moleküle so groß, daß ihre Anziehung sehr schwach und damit auch die potentielle Energie klein gegen die kinetische ist. Beim vollkommenen Gas sind außer beim unmittelbaren Zusammenstoß überhaupt keine Kräfte zwischen den Molekülen vorhanden. Aus dem asymptotischen Verlauf des Kraftgesetzes nach Abb. 5 folgt, daß die Moleküle jedes Körpers bei genügend großem Abstand, also bei großer Verdünnung sich dem Verhalten des vollkommenen Gases beliebig genau nähern.

Die kinetische Theorie der Wärme führt diese Gedanken näher aus und leitet aus ihnen auf mathematischem Wege das thermische Verhalten der Körper ab.

Der Druck eines Gases z. B. läßt sich in folgender Weise als Wirkung der Stöße der Moleküle auf die Wand deuten:

In einem Würfel von der Kantenlänge a mögen sich N Moleküle von

der Masse m und der mittleren Geschwindigkeit c befinden. Wir denken uns nun die verwickelte ungeordnete Bewegung der Moleküle dadurch vereinfacht, daß sich je $\frac{1}{3}$ von ihnen senkrecht zu einer der drei Paare von Würfelflächen bewegen und daran wie vollkommene elastische Kugeln reflektiert werden. Bei jedem Stoß gibt dann das Einzelmolekül die Bewegungsgröße $2mc$ an die Wand ab, da sich seine Geschwindigkeit von $+c$ in $-c$ ändert. Jedes Molekül braucht bei der Geschwindigkeit c zum Hin- und Rückgang zwischen den beiden Würfelflächen die Zeit $2a/c$

Die sekundliche Zahl der Stöße auf die Fläche a^2 ist daher $\frac{N}{3} \frac{c}{2a}$ und in der Sekunde wird die Bewegungsgröße

$$\frac{N}{3} \frac{c}{2a} 2mc = \frac{Nmc^2}{3a}$$

an die Fläche übertragen. Nach der Mechanik ist die sekundlich abgegebene Bewegungsgröße gleich der auf die Fläche ausgeübten Kraft. Teilt man durch die Fläche, so erhält man den Druck

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm}{a^3} c^2 = \frac{1}{3} \rho c^2,$$

da $\frac{Nm}{a^3} = \rho$ die Masse aller Moleküle geteilt durch das Volumen und damit die Dichte des Gases ist. Für die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ergibt sich

$$c = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = \sqrt{\frac{3Pg}{\gamma}} = \sqrt{3g} \sqrt{Pv}.$$

Luft hat bei 0° und 1 Atm = 1,0332 at das spez. Gewicht $\gamma = 1,293 \text{ kg/m}^3$, damit ist die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 10332 \text{ kg/m}^2 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}{1,293 \text{ kg/m}^3}} = 485 \text{ m/s}.$$

Bei Wasserstoff ergibt sich unter den gleichen Bedingungen $c = 1839 \text{ m/s}$. Je leichter ein Gas ist, um so größer ist bei gleicher Temperatur die mittlere Geschwindigkeit seiner Moleküle. Da bei gleichbleibendem Volumen die Temperaturen der Gase sich wie ihre Drucke verhalten, ist die Temperatur dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle proportional.

Die vorstehende Berechnung ging von einem sehr vereinfachten Schema der Bewegung der Gasmoleküle aus. In Wirklichkeit kommen alle möglichen Richtungen und Größen der Molekülgeschwindigkeit vor, die sich um die mittlere Geschwindigkeit nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz gruppieren. Berechnet man damit die mittlere Molekülgeschwindigkeit, so erhält man aber dasselbe Ergebnis wie oben.

Wir wollen uns im folgenden der kinetischen Vorstellungen nur zur Veranschaulichung bedienen und die thermodynamischen Eigenschaften der Körper der Erfahrung entnehmen.

III. Der thermodynamische Zustand eines Körpers.

8. Die thermische Zustandsgleichung. Zustandsgrößen.

Unter dem Zustand eines Körpers versteht man die Gesamtheit der von der äußeren Form unabhängigen meßbaren Eigenschaften seines Stoffes. Die Erfahrung zeigt, daß sich diese Eigenschaften nicht unabhängig voneinander ändern, sondern daß durch wenige von ihnen alle ändern mit bestimmt sind. Gase oder Flüssigkeiten gegebener chemischer Zusammensetzung und bestimmter Menge ändern ihr Volumen, wenn ihre Temperatur oder der äußere Druck geändert werden. Unter einem bestimmten Druck und bei einer bestimmten Temperatur hat aber die Mengeneinheit des Stoffes stets ein ganz bestimmtes Volumen.

Man kann diesen Zusammenhang, gleichgültig ob er durch eine mathematische Formel oder nur durch empirische Zahlentafeln gegeben ist, durch eine Funktionsbeziehung zwischen dem Druck P , dem Volumen der Mengeneinheit oder dem spezifischen Volumen v und der Temperatur T von der Form

$$F(P, v, T) = 0 \quad (13)$$

ausdrücken und nennt diese Beziehung die Zustandsgleichung des Stoffes. Die drei Veränderlichen P , v und T heißen Zustandsgrößen, sind zwei davon bekannt, so wird die dritte durch die Zustandsgleichung bestimmt. Denkt man sich die Funktion nach einer der drei Veränderlichen aufgelöst, so kann man sie schreiben:

$$P = P(v, T), \quad v = v(P, T) \quad \text{und} \quad T = T(P, v). \quad (13a)$$

Auch für feste Körper, die unter einem allseitigen Druck stehen, gilt eine solche Zustandsgleichung, sie kann mehrdeutig sein, wenn der feste Körper in verschiedenen Modifikationen vorkommt.

Die Zustandsgleichung läßt sich als Beziehung zwischen drei Unbekannten durch eine Fläche im Raum mit den drei Koordinaten P , v und T darstellen. In der Technik beschreibt man diese Fläche meist durch eine Kurvenschar in der Ebene zweier Koordinaten in derselben Weise wie ein Berggelände durch Höhenschichtlinien.

Die Zustandsgleichung muß im allgemeinen durch Versuche bestimmt werden. Zwei Zustandsgrößen bestimmen nicht nur die dritte der genannten, sondern auch alle ändern Eigenschaften des Stoffes, wie Energie, Zähigkeit, Wärmeleitvermögen, optischen Brechungsindex usw. Man kann daher auch diese Größen als Zustandsgrößen bezeichnen. Aber auch Funktionen von Zustandsgrößen, z. B. die Ausdrücke $cT + APv$ oder $\ln(Pv^\kappa)$, wobei c , A und κ konstante Größen sind, können als Zustandsgrößen betrachtet werden. Wir werden später eine Anzahl solcher Größen einführen.

Allgemein sind Zustandsgrößen dadurch gekennzeichnet, daß sie stets wieder denselben Wert annehmen, wenn der Zustand des Körpers wieder der gleiche ist, einerlei welche Änderungen er in der Zwischenzeit durchgemacht hat. Gleicher Zustand erfordert aber nicht, daß alle einzelnen Moleküle dieselben Lagen und Geschwindigkeiten haben — das ist weder

zu erreichen, noch könnte man es feststellen — sondern es müssen nur alle beobachtbaren Mittelwerte der Eigenschaften einer genügend großen Anzahl von Molekülen übereinstimmen.

Differenziert man die Zustandsgleichung z. B. in der Form

$$T = T(P, v),$$

so erhält man das vollständige Differential

$$\left. \begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP \\ &+ \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Dabei sind

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$$

die partiellen Differentialquotienten, deren Indizes jeweils die zweite, beim Differenzieren konstant zu haltende unabhängige Veränderliche angeben. In Abb. 6 ist Gl. (14) geometrisch veranschaulicht.

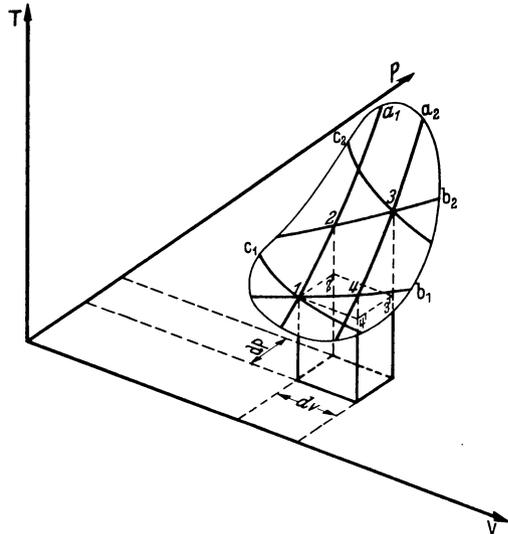


Abb. 6. Zur Differentiation der Zustandsgleichung.

Darin ist das umrandete Flächenstück ein Teil der Zustandsfläche, die Linien a_1 und a_2 sind Schnittkurven der Zustandsfläche mit zwei dv voneinander entfernten Ebenen $v = \text{konst.}$, die Linien b_1 und b_2 Schnittkurven mit zwei um dP entfernten Ebenen $P = \text{konst.}$ Beide Kurvenpaare schneiden aus der Fläche das kleine Viereck 1234 heraus. Durch die Punkte 1 und 3 sind dann zwei um dT entfernte Ebenen $T = \text{konst.}$ gelegt, die mit der Zustandsfläche die Schnittkurven c_1 und c_2 ergeben.

Der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$ bedeutet die Steigung des auf der Zustandsfläche parallel zur T, P -Ebene also unter konstantem v verlaufenden Weges 12 und er ist gleich dem Tangens des Winkels, den 12 mit der P, v -Ebene bildet. Die Strecke $22'$ ist der beim Fortschreiten um dP längs des Weges 12 überwundene Höhenunterschied $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP$.

Entsprechend bedeutet der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$ die Steigung des parallel zur T, v -Ebene also unter konstantem P verlaufenden Weges 14 , er ist gleich dem Tangens des Winkels von 14 gegen die P, v -Ebene. Die Strecke $44'$ ist der beim Fortschreiten um dv längs des Weges 14 überwundene Höhenunterschied $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv$. Das vollständige Differential dT ist dann nichts anderes als die Summe dieser beiden Höhenunterschiede, die man überwinden muß, wenn man zugleich oder

nacheinander auf der Fläche um dP und dv fortschreitet und dadurch von 1 nach 3 gelangt, es ist gleich der Strecke $33' = 22' + 44'$.

In gleicher Weise kann man auch die anderen zwei Formen der Zustandsgleichung differenzieren und erhält

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT \quad (15)$$

und

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT. \quad (16)$$

Erwärmt man einen Körper um dT bei konstantem Druck also bei $dP = 0$, so ändert sich sein Volumen nach der letzten Gleichung um

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT.$$

Man bezieht diese Volumenänderung auf das Volumen v_0 bei 0° und nennt die Größe

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dT} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (17)$$

den Ausdehnungskoeffizienten.

Erwärmt man um dT bei konstantem Volumen, also bei $dv = 0$, so ändert sich der Druck nach Gl. (15) um

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT.$$

Man bezieht diese Druckänderung auf den Druck P_0 , den der Körper bei 0°C hat und nennt Spannungskoeffizient den Ausdruck

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \quad (18)$$

Steigert man endlich den Druck bei konstanter Temperatur durch Volumenverkleinerung, so ist

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP$$

und wenn man auf das Anfangsvolumen v bezieht, kann man die Größe

$$\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad (19)$$

als Kompressibilitätskoeffizient bezeichnen.

Wendet man die Gl. (16) auf eine Linie $v = \text{konst.}$ an, so ist $dv = 0$ und es wird

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P.$$

Dabei kann man für $\frac{dP}{dT}$ wegen der Voraussetzung $v = \text{konst.}$ auch $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ schreiben und erhält

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = -1. \quad (20)$$

Diese einfache Beziehung, in der v , P und T in zyklischer Reihenfolge vorkommen, muß offenbar zwischen den partiellen Differentialquotienten jeder durch eine Fläche darstellbaren Funktion mit drei Veränderlichen bestehen.

In der Mathematik pflegt man die Indizes bei den partiellen Differentialquotienten fortzulassen, was unbedenklich ist, solange man immer mit denselben unabhängigen Veränderlichen zu tun hat; wird nach einer von ihnen differenziert, so sind eben die anderen konstant zu halten. In der Thermodynamik werden wir aber später Zustandsgrößen durch verschiedene Paare von unabhängigen Veränderlichen darstellen und dann ist die Angabe der jeweils konstant gehaltenen Veränderlichen notwendig, wenn man die partiellen Differentialquotienten auch außerhalb ihrer Differentialgleichung benutzt, wie wir das z. B. in Gl. (17) bis (19) getan haben.

9. Äußere Arbeit, innere Energie und Wärmeinhalt oder Enthalpie.

Ein beliebiger unter dem Druck P stehender Körper vom Volumen V möge eine Zustandsänderung ausführen, bei der sein Volumen zunimmt. Dann verschiebt sich ein Element dF seiner Oberfläche nach Abb. 7 um die Strecke ds und leistet dabei die Arbeit $P \cdot dF \cdot ds$. Durch Integrieren über die gesamte Oberfläche F erhält man die nach außen abgegebene Arbeit

$$dL = P \int_F dF \cdot ds = P dV, \tag{21}$$

wobei dV die gesamte durch die Verschiebung aller Oberflächenteile hervorgerufene Volumenänderung ist.

Beschreiben wir die Zustandsänderung eines Körpers, die wir etwa durch Verschieben eines Kolbens in einem Zylinder ausgeführt denken, nach Abb. 8 durch eine Kurve 12 in einem P, V -Diagramm, so ist PdV der schraffierte Flächenstreifen und die gesamte während der Zustandsänderung geleistete Arbeit ist die Fläche 12ba unter der Kurve 12. Diese Darstellung wird in der Technik sehr viel benutzt.

Die äußere Arbeit wollen wir als positiv rechnen, wenn sie vom Arbeitskörper an die Umgebung abgeführt, als negativ, wenn sie ihm zugeführt wird. In manchen Büchern über chemische Thermodynamik sind die Vorzeichen umgekehrt gewählt.

Außer durch Volumenänderung kann äußere Arbeit auch noch auf andere Weise, z. B. durch Abgabe elektrischer Energie (elektrochemische

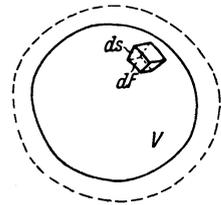


Abb. 7. Ausdehnung eines Gasvolumens.

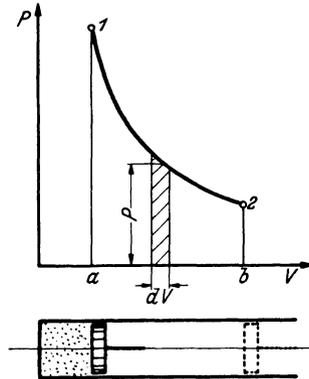


Abb. 8. Ausdehnungsarbeit eines Gases.

Zelle, Thermoelement) oder durch Vergrößerung der Oberfläche geleistet werden. Wir wollen uns jedoch im allgemeinen auf die Volumenarbeit beschränken.

Die einem Körper in Form von Wärme, mechanischer Arbeit oder in beliebig anderer Form zugeführte Energie muß in ihm aufgespeichert bleiben, da sie nach dem ersten Hauptsatz nicht verloren gehen kann.

Man nennt die Summe aller einem Körper in beliebiger Form zugeführten Energien seine innere Energie U .

In der Thermodynamik betrachtet man in der Regel nur Energieunterschiede gegen einen willkürlich gewählten Anfangszustand, z. B. 0° und normalem Atmosphärendruck. Kommt nur die Zufuhr einer Wärmemenge dQ und die Abgabe einer äußeren Arbeit dL in Frage, so kann man den ersten Hauptsatz ausdrücken durch die Formel

$$dU = dQ - AdL = dQ - APdV. \quad (22)$$

Die Änderung der inneren Energie beim Übergang eines Körpers von einem beliebigen Zustand I in einen Zustand 2 ist unabhängig von dem Wege, auf dem dieser Übergang erfolgt, d. h. unabhängig davon, auf welcher Kurve von Zwischenzuständen z. B. im P, V -Diagramm der Abb. 8 man von I nach 2 gelangt. Wäre das nicht der Fall und würde der Körper wieder in denselben Zustand zurückgekehrt sein, trotzdem ihm im ganzen ein endlicher Energiebetrag entzogen oder zugeführt wurde, so wäre ohne erkennbares Äquivalent Energie erzeugt oder vernichtet worden, was nach dem ersten Hauptsatz ausgeschlossen ist.

Die innere Energie ist also eine Zustandsgröße, d. h. sie hat immer denselben Wert, wenn der Körper nach einer Reihe von Zustandsänderungen beliebiger Art den Ausgangszustand wieder erreicht.

Im Gegensatz zur inneren Energie ist die äußere Arbeit AL , wie die Darstellung als Fläche in Abb. 8 zeigt, nicht durch Anfang und Ende einer Zustandsänderung bestimmt, sondern wesentlich von ihrem durch die Kurve $I2$ dargestellten Verlauf abhängig. Dann ist wegen Gl. (22)

aber auch die zugeführte Menge dQ vom Wege abhängig. Beide Größen sind daher keine Zustandsgrößen.

Führt man einem Körper bei konstantem Volumen Wärme zu, so wird keine äußere Arbeit geleistet und die zugeführte Wärme dient allein zur Erhöhung der inneren Energie.

Bei der bisherigen Betrachtung wurde einer bestimmten abgegrenzten Stoffmenge eine Arbeit einmalig entzogen. In der Technik handelt es sich aber meist darum, dauernd Arbeit zu gewinnen, man muß daher immer neue Stoffmengen zur Arbeitslieferung

heranziehen. Einen solchen Vorgang stellt Abb. 9 dar, dabei ist I ein großer Behälter, in dem sich das Arbeitsmedium im Zustand I , gekennzeichnet durch P_1, T_1 , befindet. Das Medium strömt dann durch die Maschine M , gibt dort eine Arbeit L ab und tritt mit dem Zustand P_2, T_2 in den Behälter II ein. Die Drucke in beiden Behältern denken wir

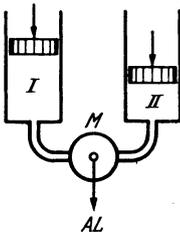


Abb. 9. Wärmeinhalt und Arbeitsleistung.

uns wie in der Abb. 9 angedeutet, durch belastete Kolben konstant gehalten. Die Maschine kann ganz beliebiger Art sein (Kolbenmaschine, Turbine, elektrochemischer Apparat usw.), die beiden Behälter und die Maschine sollen aber keine Wärme mit der Umgebung austauschen.

Wenn wir z. B. die Gasmenge G durch die Maschine hindurchströmen und dort die Arbeit L abgeben lassen, so muß nach dem ersten Hauptsatz die Änderung der inneren Energie gleich der Summe der von außen unserm System zugeführten Energien sein. Im Behälter I führt der Kolben beim Austritt der Gasmenge G vom Volumen V_1 die Arbeit P_1V_1 zu, im Behälter II wird durch den Eintritt des Gases der Kolben gehoben und die Arbeit P_2V_2 abgegeben, wenn V_2 das Volumen des Gases im Behälter II ist.

Damit ergibt sich für die Änderung der inneren Energie des Gases

$$U_1 - U_2 = AL + AP_2V_2 - AP_1V_1$$

oder

$$AL = (U_1 + AP_1V_1) - (U_2 + AP_2V_2).$$

Für die Klammerausdrücke führt man die Bezeichnung

$$J = U + APV \tag{23}$$

ein, wobei J eine neue Zustandsgröße ist, die man Enthalpie oder Wärmeinhalt nennt. Sie ist die Summe aus der inneren Energie U und dem Wärmewert des Produktes PV , das man als Verdrängungsarbeit bezeichnet. Die Verdrängungsarbeit ist auch eine Zustandsgröße und bedeutet die Arbeit, die erforderlich ist, um in einem Raum vom Drucke P den Platz für das eintretende Gasvolumen V freizumachen.

Die in unserer Maschine im Dauerbetrieb gewonnene Arbeit wollen wir zum Unterschied von der früheren, einmalig von einer bestimmten Gasmenge geleisteten, als technische Arbeit bezeichnen, sie ist gleich dem Unterschied des Wärmeinhaltes des Arbeitsmittels vor und nach der Arbeitsleistung entsprechend der Gleichung

$$AL = J_1 - J_2. \tag{24}$$

Diese Beziehung ist für die Wärmetechnik von grundlegender Bedeutung. Sie gilt, wie ihre Ableitung zeigt, unabhängig von dem Wirkungsgrad der Maschine; wird weniger Arbeit gewonnen als im günstigsten Falle möglich wäre, so ist AL kleiner und dafür J_2 größer; sie gilt auch nicht nur für positive Werte von AL , sondern ebenso für negative, also für den Fall, daß dem Gas Arbeit zugeführt wird. Die Maschine arbeitet dann als Gasverdichter oder auch nur als einfacher Rührer, der im Gas Arbeit durch Reibung in Wärme verwandelt.

Aus Gl. (23) erhält man durch Differenzieren

$$dJ = dU + A(PdV + VdP). \tag{23a}$$

Damit kann man dem ersten Hauptsatz nach Gl. (22) die beiden Formen

$$dQ = dU + APdV \tag{25}$$

$$dQ = dJ - AVdP \tag{26}$$

geben. Durch Integration wird daraus

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + A \int_1^2 P dV \quad (25a)$$

$$Q_{12} = J_2 - J_1 - A \int_1^2 V dP, \quad (26a)$$

wobei wir mit Q_{12} die auf dem Wege von 1 nach 2 zugeführte Wärme bezeichnen. Da Q keine Zustandsgröße ist, kann man nicht $Q_2 - Q_1$ dafür sagen.

Das Integral $\int_1^2 P dV$ hatten wir in Abb. 8 bereits geometrisch gedeutet.

In ähnlicher Weise ist $\int V dP$ in Abb. 10 der schraffierte waagerechte

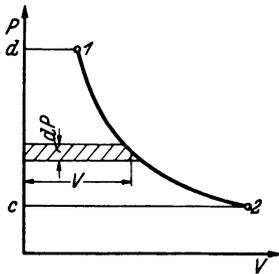


Abb. 10. Die technische Arbeit eines Gases.

Flächenstreifen und $-\int V dP$ die Fläche $12cd$.

Für $dP = 0$ folgt aus Gl. (26), daß die bei konstantem Druck zugeführte Wärme gleich der Änderung des Wärmeinhaltes ist.

Für eine beliebige Menge G eines Körpers wollen wir für Volumen, innere Energie und Wärmeinhalt die großen Buchstaben V , U und J benutzen, für die Mengeneinheit von 1 kg dagegen die kleinen v , u und i , so daß also $\frac{V}{v} = \frac{U}{u} = \frac{J}{i} = G$ ist. Volumen, innere

Energie, Wärmeinhalt und einige später noch einzuführende Zustandsgrößen sind also der

Stoffmenge proportional und damit Quantitätsgrößen, im Gegensatz zu Druck und Temperatur, die als Intensitätsgrößen bezeichnet werden können.

10. Die kalorischen Zustandsgleichungen.

Von den Zustandsgrößen P , v , T , u und i und ebenso von später noch einzuführenden sind bei homogenen Stoffen durch je zwei von ihnen die übrigen bestimmt durch eine Beziehung zwischen drei Veränderlichen, die sich als Fläche im Raum oder als Kurvenschar in der Ebene darstellen läßt. Die Beziehung zwischen den einfachen Zustandsgrößen P , v und T hatten wir als thermische Zustandsgleichung bezeichnet, Beziehungen zwischen den abgeleiteten und je zwei der einfachen Zustandsgrößen sollen kalorische Zustandsgleichungen heißen.

Für die innere Energie der Mengeneinheit eines Stoffes kann man z. B. schreiben $u = u(T, v)$.

Durch Differenzieren erhält man das vollständige Differential

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (27)$$

Darin sind $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ die partiellen Differentialquotienten, deren Indizes jeweils die zweite unabhängige Veränderliche angeben, die beim Differenzieren konstant zu halten ist.

In Abb. 11 sind diese Differentialquotienten wieder geometrisch veranschaulicht. Darin ist das schraffierte Viereck ein aus der $u(T, v)$ -Fläche herausgeschnittenes Element. Der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ bedeutet die Steigung eines parallel zur u, T -Ebene verlaufenden Weges auf der Fläche und ist gleich dem Tangens des Neigungswinkels dieses Weges gegen die v, T -Ebene. Der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ hat die entsprechende Bedeutung für einen zur u, v -Ebene parallelen Weg. Das vollständige Differential du ergibt sich dann aus der Abbildung als die Summe der beiden beim Fortschreiten um dT in der T - und um dv in der v -Richtung zu überwindenden Höhenunterschiede

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT \text{ und } \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$

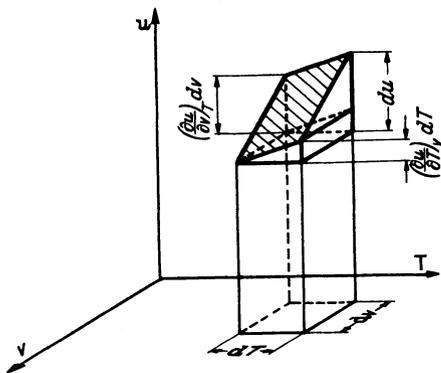


Abb. 11.

Zur Differentiation der kalorischen Bestandsgleichung.

Setzt man du aus Gl. (27) in Gl. (25) ein, so erhält man für die Mengeneinheit

$$dQ = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + AP\right] dv. \quad (28)$$

Für eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen, also für $dv = 0$ gilt

$$dQ = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = c_v dT,$$

wobei man

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (29)$$

als spez. Wärme bei konstantem Volumen bezeichnet, wenn es sich um einen homogenen Körper handelt.

In gleicher Weise erhält man für die Enthalpie $i(T, P)$ das vollständige Differential

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T dP \quad (30)$$

und damit durch Einsetzen in Gl. (26) für die zugeführte Wärme

$$dQ = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T - Av\right] dP. \quad (31)$$

Für eine Zustandsänderung bei konstantem Druck, also mit $dP = 0$ wird daraus

$$dQ = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P dT = c_p dT,$$

wobei man bei homogenen Körpern

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P \quad (32)$$

als spez. Wärme bei konstantem Druck bezeichnet.

Die kalorischen Zustandsgleichungen lassen sich ebenso wie die thermischen durch Kurvenscharen darstellen. In der Technik werden benutzt das i, T - und das i, P -Diagramm, in denen die räumliche $i(P, T)$ -Fläche durch Kurven $P = \text{konst.}$ in der i, T -Ebene bzw. durch Kurven $T = \text{konst.}$ in der i, P -Ebene dargestellt wird. Noch wichtiger ist das i, s -Diagramm, auf das wir später eingehen, wenn wir die Entropie s kennengelernt haben.

Man nennt Diagramme, in denen die Enthalpie als Koordinate benutzt wird, Mollier-Diagramme nach RICHARD MOLLIER, der sie 1904 zuerst einführte.

Auf weitere allgemeine Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen soll später eingegangen werden, nachdem wir spezielle einfache Formen der Zustandsgleichung behandelt haben.

IV. Das vollkommene Gas.

11. Die Gesetze von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC und die thermische Zustandsgleichung der vollkommenen Gase.

BOYLE fand 1662 und MARIOTTE 1676, daß bei Änderung des Druckes P eines auf konstanter Temperatur gehaltenen Gases sein spez. Volumen v sich umgekehrt proportional zum Druck ändert. Das Produkt

$$Pv = f(t) \quad (33)$$

hängt demnach nur von der Art des Gases und von seiner Temperatur ab. GAY-LUSSAC fand 1802, daß sich alle Gase unter konstantem Druck bei Erwärmung von 0° auf 100° um denselben Bruchteil ihres Volumens ausdehnen, der durch neuere Messungen zu $100/273,16$ bestimmt wurde. Der Ausdehnungskoeffizient der Gase, d.h. die je Grad Temperatursteigerung auftretende Volumenzunahme im Vergleich zum Volumen v_0 bei 0° , ist also

$$\alpha = 1/273,16^\circ, \quad (34)$$

und das Volumen bei der Temperatur t geben wir an durch die Gleichung

$$v = v_0 (1 + \alpha t). \quad (35)$$

Um beide Gesetze zu vereinigen, erhöhen wir die Temperatur des Gases zunächst bei konstantem Druck P_0 von 0° auf t , dann wird nach dem GAY-LUSSACSchen Gesetz

$$v_{P_0, t} = v_{P_0, 0^\circ} (1 + \alpha t), \quad (35a)$$

wobei dem Volumen die zugehörigen Werte von Druck und Temperatur als Indizes beigefügt sind. Nun ändern wir bei konstanter Temperatur

den Druck von P_0 auf P . Dann ist nach dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz

$$Pv = P_0 \cdot v_{P_0, t}, \quad (33a)$$

wenn mit v ohne Index das Volumen beim Drucke P und der Temperatur t bezeichnet wird. Durch Einsetzen von (35a) in (33a) erhält man

$$Pv = P_0 \cdot v_{P_0, 0^\circ} \cdot \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right). \quad (36)$$

In dieser Gleichung hat das Produkt $P_0 \cdot v_{P_0, 0^\circ}$ bei 0° nach dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz für eine gegebene Gasart einen bestimmten Wert und der Ausdehnungskoeffizient α ist nach GAY-LUSSAC für alle Gase gleich. Dann ist auch das Produkt

$$R = P_0 \cdot v_{P_0, 0^\circ} \cdot \alpha \quad (37)$$

eine charakteristische Größe jedes Gases, die man als Gaskonstante bezeichnet. Damit wird

$$Pv = R \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = R (273,16^\circ + t). \quad (36a)$$

Diese Gleichung zeigt, daß bei konstantem Druck P das Volumen v der Mengeneinheit des Gases sich proportional $273,16^\circ + t$ ausdehnt und daß bei konstantem Volumen v der Druck proportional $273,16^\circ + t$ ansteigt. Es ist daher zweckmäßig, eine neue Temperatur

$$T = 273,16^\circ + t \quad (38)$$

einzuführen, deren Nullpunkt bei $-273,16^\circ$ unter dem Eispunkt liegt.

Für $T = 0$, also $t = -273,16^\circ$, wird bei konstantem Druck das Volumen Null und bei konstantem Volumen der Druck Null. Da negative Volumina unmöglich sind, und da bei Gasen auch keine negativen Drucke vorkommen können, liegt es nahe, $-273,16^\circ$ als die tiefste überhaupt mögliche Temperatur anzusehen. Man nennt daher T die absolute Temperatur. Diese Bezeichnung wird durch die kinetische Gastheorie tiefer begründet; denn wenn die Wärme in einer Bewegung der Moleküle besteht, und der Druck die Folge der Stöße der Gas-moleküle auf die Wände ist, muß das Verschwinden des Druckes bei $-273,16^\circ$ zugleich das Aufhören der Wärmebewegung der Moleküle bedeuten, und wir können mit Recht diese Temperatur als den absoluten, auf keine Weise unterschreitbaren Nullpunkt der Temperatur bezeichnen.

Durch Einführen von T nimmt Gl. (36 a) die einfache Form

$$Pv = RT \quad (36b)$$

an, die man als Zustandsgleichung der vollkommenen Gase bezeichnet.

Die wirklichen Gase genügen dieser Gleichung nicht genau, aber die Erfahrung lehrt, daß das Verhalten aller Gase durch sie um so genauer beschrieben wird, je kleiner ihr Druck, d.h. je größer ihre Verdünnung ist. Die Gleichung hat also den Charakter eines Grenzesetzes.

Ein gedachtes Gas, das ihr bei allen Drucken genügt, nennt man vollkommenes oder ideales Gas.

Wenn man das vollkommene Gas, praktisch dargestellt durch ein wirkliches Gas bei genügender Verdünnung, zur Darstellung der Temperaturskala benutzt, wie wir es heute tun (vgl. S. 2), so sind die Gl. (35) u. (36 b) nichts anderes als Definitionsgleichungen der Temperatur. Man darf also streng genommen nicht sagen: „Ein vollkommenes Gas dehnt sich bei Erwärmung um 1° um $1/273,16$ seines Volumens bei 0° aus“, sondern es muß heißen:

Die Temperatursteigerung, welche ein Gas im Grenzfall kleinen Druckes um $1/273,16$ seines Volumens bei 0° ausdehnt, betrachten wir als Maß der Temperatur und nennen sie 1° .

Oder noch genauer:

Die absolute Temperatur wird dem Produkt Pv eines Gases im Grenzfall kleinen Druckes proportional gesetzt, wobei die Proportionalitätskonstante R so zu bestimmen ist, daß der Temperaturunterschied des Gases beim Dampf- punkt und beim Eispunkt 100 Einheiten der Temperaturskala beträgt.

Die Konstante R wird also bestimmt durch die Gleichung

$$(Pv)_{\text{Dampfunkt}} - (Pv)_{\text{Eispunkt}} = R \cdot 100^\circ.$$

Dadurch ist die Temperaturmessung zurückgeführt auf Messungen des

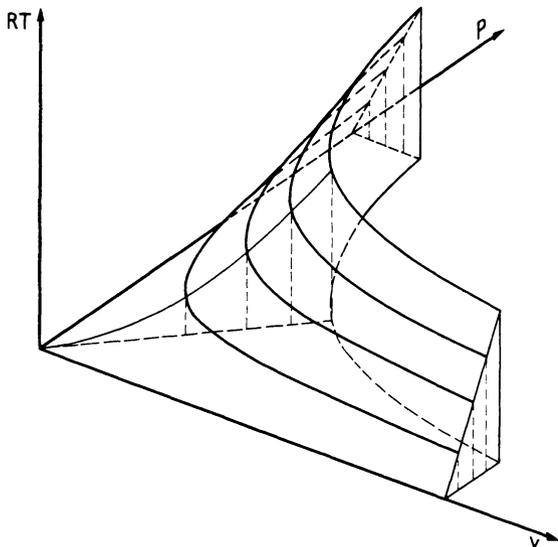


Abb. 12. Zustandsfläche des vollkommenen Gases.

Druckes und des Volumens an einem Gas im Grenzfall hoher Verdünnung. Wir werden später sehen, daß wir dieselbe Skala auch erhalten können, ohne die Eigenschaften des vollkommenen Gases zu kennen.

Temperaturangaben in absoluter Zählung wollen wir mit großen Buchstaben T bezeichnen und in $^\circ$ abs. oder $^\circ K$ angeben (nach Lord KELVIN, der den absoluten Nullpunkteinführte). Vom Eispunkt gezählte Temperaturangaben sollen mit kleinen

Buchstaben t bezeichnet und in $^\circ$ oder $^\circ C$ angegeben werden.

Für technische Zwecke ist es meist ausreichend, den absoluten Nullpunkt abgerundet bei -273° anzunehmen.

Durch Differenzieren erhält man aus Gl. (36b)

$$Pdv + v dP = R dT \quad (36c)$$

oder wenn man vor dem Differenzieren logarithmiert

$$\frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}. \quad (36d)$$

Betrachtet man nicht 1 kg des Gases, sondern eine beliebige Menge vom Gewicht G und dem Volumen V , so geht Gl. (36b) über in

$$PV = GRT. \quad (36e)$$

Die Zustandsgleichung $Pv = RT$ wird geometrisch durch die in Abb. 12 perspektivisch dargestellte Fläche wiedergegeben. Die Fläche wird von allen Ebenen $T = \text{konst.}$ in gleichseitigen Hyperbeln von allen Ebenen $P = \text{konst.}$ und $v = \text{konst.}$ in geraden Linien geschnitten. Durch jeden Punkt der Fläche gehen also zwei ganz auf ihr liegende unendlich lange Gerade und man sieht leicht ein, daß sie überall sattelförmig gekrümmt sein muß. Man nennt die Fläche „Hyperbolisches Paraboloid“, denn jede Ebene parallel zur T -Achse schneidet sie in Parabeln, die zu Geraden ausarten, wenn die Ebene auch noch parallel zur P - oder v -Achse ist. Jede andere Ebene schneidet die Fläche in Hyperbeln, die zu einem Geradenpaar ausarten, wenn die Ebene zugleich die Fläche berührt. In der Abb. 12 ist die Schnittparabel mit der Ebene $P = v$ eingezeichnet.

12. Die Gaskonstante und das Gesetz von AVOGADRO.

Die Gaskonstante R ist eine kennzeichnende Konstante jedes Gases, die durch Messen zusammengehöriger Werte von P , v und T ermittelt wird. Bei Luft z. B. ergibt die Wägung bei

$$P = 760 \text{ mm Q.-S.} = 10332 \text{ kg/m}^2 \text{ und } t = 0^\circ \text{ oder } T = 273,16^\circ$$

ein spez. Gewicht $\gamma = \frac{1}{v} = 1,293 \text{ kg/m}^3$.

Damit wird die Gaskonstante der Luft

$$R = \frac{Pv}{T} = \frac{10332 \text{ kg/m}^2}{1,293 \text{ kg/m}^3 \cdot 273,16 \text{ grad}} = 29,27 \frac{\text{mkg}}{\text{grad kg}}.$$

Ebenso wie bei 0° kann man die Gaskonstante auch bei einer beliebigen Temperatur aus gemessenen zusammengehörigen Werten von P , v und T bestimmen.

Ihre Dimension ist

$$\dim [R] = \frac{\text{mkg}}{\text{grad kg}}.$$

Man kann die Gaskonstante anschaulich deuten, wenn man 1 kg Gas bei konstantem Druck P von T_1 auf T_2 erwärmt, wobei das spez. Volumen von v_1 auf v_2 steigt. Dann gilt

$$Pv_1 = RT_1,$$

$$Pv_2 = RT_2.$$

Durch Subtrahieren wird

$$P(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1).$$

Dabei ist die linke Seite die bei der Expansion geleistete Arbeit, deren Zahlenwert für $T_2 - T_1 = 1^\circ$ gerade R ist.

Die Gaskonstante ist also gleich der von 1 kg Gas bei der Erwärmung um 1° unter konstantem Druck geleisteten Arbeit.

In der Dimension der Gaskonstanten heben wir absichtlich das kg im Nenner nicht gegen das kg im mkg des Zählers weg, denn im Zähler bedeutet mkg die Arbeit einer Kraft, im Nenner ist aber das kg im Grunde keine Kraft, sondern eine Stoffmenge, deren Größe nur durch ihre normale Schwerkraft gemessen wird (vgl. S. 12).

Vergleicht man verschiedene Gase immer bei demselben Zustand, z. B. bei 760 mm Q.-S. und 0° , so ist die Gaskonstante dem spez. Volumen direkt, der Dichte und damit auch dem Molekulargewicht umgekehrt proportional.

Unter dem Molekulargewicht M versteht die Chemie bekanntlich das Verhältnis der Dichte eines Gases zur Dichte des Sauerstoffes, multipliziert mit dem Molekulargewicht des Sauerstoffes, das man gleich der Zahl 32 setzt. Dieser Dichtevergleich ist bei so kleinen Drucken auszuführen, daß sich die Gase wie vollkommene Gase verhalten. Das Molekulargewicht ist demnach kein wirkliches Gewicht, sondern eine dimensionslose Zahl.

Das Molekül des Sauerstoffes besteht aus zwei Atomen, sein Atomgewicht ist daher 16. Das Molekulargewicht des ebenfalls zweiatomigen Wasserstoffes ist 2,016, sein Atomgewicht also 1,008.

Ursprünglich hat man als Bezugsgröße für Atom- und Molekulargewichte das Atomgewicht des Wasserstoffes als des leichtesten Gases gleich 1 gesetzt, wobei dann Sauerstoff das Atomgewicht 15,87 erhielt. Da der Sauerstoff aber mit viel mehr Stoffen chemische Verbindungen eingeht als der Wasserstoff, ist man aus praktischen Gründen dazu übergegangen, den Sauerstoff als Bezugsgröße zu benutzen und sein Atomgewicht genau gleich 16 zu setzen, wobei dann Wasserstoff das Atomgewicht 1,008 erhält.

Ein Mol oder Kilomol, abgekürzt kmol, nennt man eine Menge von soviel Kilogramm, wie das Molekulargewicht angibt, es ist also

$$1 \text{ kmol} = M \text{ kg.} \quad (39)$$

Die Chemie pflegt mit dem auf 1 g bezogenen kleinen Mol, abgekürzt mol, zu rechnen.

Nach dem Gesetze von AVOGADRO enthalten, wie die Chemie lehrt, alle Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleichen Räumen gleichviel Moleküle. Die Gewichte der Moleküle verschiedener Gase verhalten sich demnach wie die Molekulargewichte, und ein Mol enthält eine ganz bestimmte, für alle Gase gleiche Anzahl von Molekülen, die man LOSCHMIDTSCHE Zahl nennt und die $6,065 \cdot 10^{26}$ beträgt.

Dann hat aber auch das Volumen \mathfrak{V} eines Mols bei allen Gasen dieselbe Größe. Nach den neuesten Messungen ist das Molvolumen

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{V} &= 22,414 \text{ m}^3/\text{kmol} \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 1 \text{ Atm oder } 760 \text{ mm Q.-S.} \\ \mathfrak{V} &= 24,00 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad ,, \quad 10^\circ \quad ,, \quad 1 \text{ at} \quad ,, \quad 735,5 \text{ mm Q.-S.} \end{aligned} \right\} (40)$$

Statt mit Mol rechnet man in der Technik auch mit Normalkubikmetern und führt ein, entsprechend dem in der Physik benutzten Normalzustand:

das physikalische Normalkubikmeter $1 \text{ Ncbm} = 1/22,41 \text{ kmol}$ als die in 1 m^3 bei 0° und 1 Atm enthaltene Gasmenge.

Daneben ist im Gebrauch das technische Normalkubikmeter $1 \text{ ncbm} = 1/24,00 \text{ kmol}$ als die in 1 m^3 bei 10° und 1 at enthaltene Gasmenge.

Beide Normalkubikmeter sind keine Volumina, sondern nur in Raumabmessungen ausgedrückte Angaben einer Gasmenge.

Wir wollen im allgemeinen mit dem physikalischen Normalzustand entsprechend einem Molvolumen von abgerundet $\mathfrak{V} = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$ rechnen.

Wendet man die Zustandsgleichung $PV = GRT$ auf ein Mol also auf die Gasmenge von $M \text{ kg}$ an und dividiert durch kmol , so tritt für V auf ihrer linken Seite das für alle Gase gleiche Molvolumen \mathfrak{V} ein. Dann muß auch auf der rechten Seite

$$(M \text{ kg}/\text{kmol}) R = \mathfrak{R} \quad (41)$$

eine von der Gasart unabhängige Konstante sein, die wir allgemeine Gaskonstante nennen. Mit ihr lautet die auf das Mol bezogene Zustandsgleichung

$$P \mathfrak{V} = \mathfrak{R} T. \quad (42)$$

Der Zahlenwert der allgemeinen Gaskonstanten ergibt sich daraus zu

$$\mathfrak{R} = \frac{P \mathfrak{V}}{T} = \frac{22,414 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot 10332,3 \text{ kg}/\text{m}^2}{273,16 \text{ grad}} = 847,81 \text{ mkg}/\text{grad kmol}.$$

Die allgemeine Gaskonstante ist eine universelle Konstante der Physik, nach den neuesten Messungen hat sie in den verschiedenen Maßeinheiten folgende Größe:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{R} &= 847,81 \text{ mkg}/\text{grad kmol}, \\ &= 8,3141 \cdot 10^{10} \text{ erg}/\text{grad kmol}, \\ &= 8311,5 \text{ int. joule}/\text{grad kmol}, \\ &= 1,9864 \text{ kcal}/\text{grad kmol}, \\ &= 1,9855 \text{ JT kcal}/\text{grad kmol}, \\ &= 2,3088 \cdot 10^{-3} \text{ kWh}/\text{grad kmol}. \end{aligned} \right\} (43)$$

Wir wollen im allgemeinen mit dem abgerundeten Wert

$$\mathfrak{R} = 848 \text{ mkg}/\text{grad kmol} = 1,986 \text{ kcal}/\text{grad kmol} \quad (43a)$$

rechnen.

13. Die Zustandsgleichung von Gasgemischen.

Für Gemische von vollkommenen Gasen, die miteinander nicht chemisch reagieren, gilt nach der Erfahrung das Gesetz von DALTON: Befinden sich mehrere Gase in demselben Raum, so ver-

breitet sich jedes von ihnen auf das ganze Volumen so, als wenn das andere nicht vorhanden wäre, und der Druck ist gleich der Summe der Teildrucke der einzelnen Gase.

Befinden sich im Volumen V bei der Temperatur T zugleich G_1 kg eines Gases mit der Gaskonstante R_1 und dem Teildruck P_1 und G_2 kg eines Gases mit der Gaskonstante R_2 und dem Teildruck P_2 , so gelten demnach die Gleichungen

$$\begin{aligned} P_1 V &= G_1 R_1 T \\ P_2 V &= G_2 R_2 T \\ \hline (P_1 + P_2) V &= (G_1 R_1 + G_2 R_2) T. \end{aligned}$$

Führt man an Stelle von V das spez. Volumen des Gemisches $v = \frac{V}{G_1 + G_2}$ ein, bezeichnet mit $G = G_1 + G_2$ seine Menge und nennt $P = P_1 + P_2$ den Gesamtdruck der Mischung, so wird

$$Pv = \left(\frac{G_1}{G} R_1 + \frac{G_2}{G} R_2 \right) T.$$

Man kann daher die Größe

$$R_m = \frac{G_1}{G} R_1 + \frac{G_2}{G} R_2 = \frac{\sum G_i R_i}{\sum G_i} \quad (44)$$

als Gaskonstante des Gemisches bezeichnen, sie ergibt sich nach der gewöhnlichen Mischregel aus der Gaskonstanten der einzelnen Bestandteile.

14. Die Abweichungen der wirklichen Gase von der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases.

Die wirklichen Gase genügen der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases genau nur im Grenzfall unendlich kleinen Druckes. Sie

Tab. 9. Werte von $\frac{Pv}{RT}$ für Luft.

$t =$	0°	50°	100°	150°	200°
$p = 0$	1	1	1	1	1
10	0,9945	0,9990	1,0012	1,0025	1,0031
20	0,9895	0,9984	1,0027	1,0051	1,0064
30	0,9851	0,9981	1,0045	1,0078	1,0097
40	0,9812	0,9982	1,0065	1,0108	1,0132
50	0,9779	0,9986	1,0087	1,0139	1,0168
60	0,9751	0,9993	1,0112	1,0172	1,0205
70	0,9730	1,0004	1,0139	1,0206	1,0243
80	0,9714	1,0018	1,0169	1,0242	1,0282
90	0,9704	1,0036	1,0201	1,0279	1,0322
100 kg/cm ²	0,9699	1,0057	1,0235	1,0319	1,0364

weichen um so mehr davon ab, je größer ihre Dichte ist und je näher sie dem Zustand der Verflüssigung kommen. Bei der Behandlung der Dämpfe werden wir darauf genauer eingehen.

Um einen Begriff von der Größe der Abweichungen zu geben, sind in Tab. 9 und 10 für Luft und für Wasserstoff von HOLBORN und OTTO¹ gemessene Werte des Ausdruckes $\frac{Pv}{RT}$ angegeben, der beim vollkommenen Gas stets gleich 1 ist.

Tab. 10. Werte von $\frac{Pv}{RT}$ für Wasserstoff.

$t =$	-150°	-100°	-50°	0°	50°	100°	200°
$p = 0$	1	1	1	1	1	1	1
10	1,0032	1,0064	1,0064	1,0061	1,0055	1,0049	1,0039
20	1,0073	1,0130	1,0130	1,0122	1,0111	1,0098	1,0078
30	1,0122	1,0199	1,0197	1,0183	1,0166	1,0148	1,0118
40	1,0180	1,0271	1,0265	1,0245	1,0222	1,0197	1,0157
50	1,0245	1,0345	1,0334	1,0307	1,0277	1,0246	1,0196
60	1,0319	1,0422	1,0404	1,0370	1,0332	1,0295	1,0235
70	1,0402	1,0501	1,0476	1,0433	1,0388	1,0345	1,0274
80	1,0492	1,0584	1,0548	1,0496	1,0443	1,0394	1,0313
90	1,0591	1,0668	1,0622	1,0560	1,0498	1,0443	1,0353
100 kg/cm ²	1,0699	1,0756	1,0697	1,0625	1,0554	1,0492	1,0392

Bei Drucken von etwa 20 at erreichen die Abweichungen vom vollkommenen Gaszustand bei Luft und Wasserstoff die Größenordnung 1%. In der Nähe des atmosphärischen Druckes sind sie bei allen Gasen praktisch zu vernachlässigen.

Bei höheren Drucken besonders in der Nähe der Verflüssigung werden die Abweichungen größer. In Abb. 13 ist für Kohlensäure der Wert der Produktes Pv über dem Druck für verschiedene Temperaturen bis zu Drucken von 1000 at aufgetragen. Wäre die Kohlensäure ein vollkommenes Gas, so müßten alle Isothermen vom linken Rande der Abbildung an als waagerechte Gerade verlaufen. In Wirklichkeit sinken sie mit steigendem Druck, erreichen ein Minimum und steigen dann wieder. Durch die Minima aller Kurven ist die gestrichelte Kurve gelegt. Bei der Isotherme für 500° liegt dieses Minimum gerade auf der Ordinatenachse. Für diese Temperatur ist also Pv

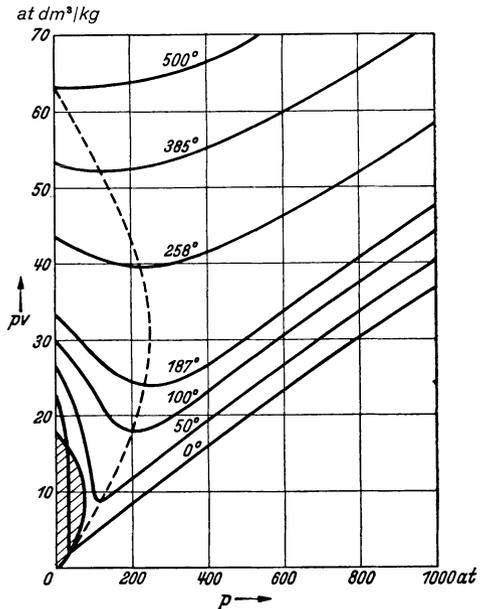


Abb. 13. Abweichungen der Kohlensäure vom Verhalten des vollkommenen Gases.

bis zu Drucken von über 100 at merklich konstant, wie es das Boylesche Gesetz für vollkommene Gase verlangt, man bezeichnet diese Tempe-

¹ Z. Physik Bd. 33 (1935) S. 1.

ratur daher auch als „Boyle-Temperatur“. Das schraffierte Gebiet am linken unteren Rande der Abb. 13 entspricht dem flüssigen Zustand der Kohlensäure. Für andere Dämpfe kann man Diagramme ähnlicher Art aufstellen. Eine etwas andere Art der Darstellung der Abweichungen vom Gesetz der vollkommenen Gase bei der $\frac{Pv}{T}$ über t aufgetragen ist, werden wir später in Abb. 75 beim Wasserdampf kennenlernen.

15. Die spezifischen Wärmen und die kalorischen Zustandsgleichungen der vollkommenen Gase.

Erwärmt man ein Gas bei konstantem Volumen, so dient die der Mengeneinheit zugeführte Wärmemenge dQ allein zur Erhöhung der inneren Energie nach der Gleichung $dQ = (du)_v = c_v dT$, wobei $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ nach Gl. (29) die spez. Wärme bei konstantem Volumen ist.

Im allgemeinen ist die innere Energie u eine Funktion von zwei Zustandsgrößen, z. B. von T und v und nach Gl. (28) gilt für die zugeführte Wärme

$$dQ = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + AP \right] dv,$$

wobei $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$ die Änderung der inneren Energie bei einer Volumenergrößerung um dv aber bei konstant gehaltener Temperatur ist. Diesen Ausdruck kann man mit Hilfe des folgenden zuerst von GAY-LUSSAC 1806 ausgeführten und später von JOULE mit besseren Mitteln wiederholten Versuches bestimmen:

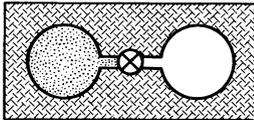


Abb. 14. Versuch von Gay-Lussac und Joule.

Zwei Gefäße, von denen das erste mit einem Gas gefüllt, das zweite luftleer ist, sind nach Abb. 14 miteinander durch ein Rohr verbunden, das zunächst durch einen Hahn abgeschlossen ist. Beide Gefäße sind gegen die Umgebung völlig wärmeisoliert, können aber untereinander Wärme austauschen. Öffnet man den Hahn, so strömt Gas aus dem ersten Gefäß in das zweite über, dabei kühlt sich aus Gründen, die wir später untersuchen werden, das Gas im ersten Gefäß ab, während es sich im zweiten erwärmt. Wartet man aber den Temperaturengleich zwischen beiden Gefäßen ab, so zeigt der Versuch, daß dann das auf beide Gefäße verteilte Gas wieder dieselbe Temperatur hat wie zu Anfang im ersten Gefäß.

Bei dem Vorgang wurde mit der Umgebung keine Energie, weder in Form von Wärme, noch als mechanische Arbeit ausgetauscht. Die innere Energie des Gases ist also nach S. 26 ungeändert geblieben, ebenso wie die Temperatur, trotzdem das Volumen sich vergrößert hat. Daraus folgt, daß die innere Energie des vollkommenen Gases nicht vom Volumen abhängen kann, sondern nur von der Temperatur, oder daß beim vollkommenen Gas

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (45)$$

ist. Dann gilt für beliebige Zustandsänderungen, nicht nur für solche bei konstantem Volumen,

$$du = c_v dT \quad (46)$$

oder

$$u = \int c_v dT = c_v T + u_0, \quad (46a)$$

wenn man die spez. Wärme als konstant ansieht und u_0 die willkürliche durch Verabredung festzusetzende Integrationskonstante ist.

Erwärmt man ein Gas bei konstantem Druck, also bei $dP = 0$, so dient die zugeführte Wärme nach Gl. (26) zur Erhöhung des Wärmeinhalts oder der Enthalpie, und es ist $dQ = (di)_P = c_p dT$, wobei,

$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P$ nach Gl. (32) die spez. Wärme bei konstantem Druck ist.

Die zugeführte Wärmemenge erhöht hier nicht nur die innere Energie, sondern leistet wegen der Volumenzunahme auch äußere Arbeit entsprechend der Gl. (28) bei Berücksichtigung von Gl. (45)

$$dQ = c_p dT = c_v dT + APdv. \quad (47)$$

Ersetzt man darin nach Gl. (36c) bei $dP = 0$ den Ausdruck Pdv durch RdT , so erhält man die wichtige Beziehung

$$c_p - c_v = AR. \quad (48)$$

Die beiden spez. Wärmen des vollkommenen Gases unterscheiden sich also nur um den Wärmewert der Gaskonstanten. Mit Hilfe dieser Gleichung berechnete ROBERT MAYER das mechanische Wärmeäquivalent A aus den durch Versuche bekannten spez. Wärmen c_p und c_v und aus der ebenfalls durch Messung zusammengehöriger Werte von P , v und T nach der Gleichung $Pv = RT$ bestimmten Gaskonstanten.

Ersetzt man in Gl. (23) mit Hilfe der Zustandsgleichung Pv durch RT und differenziert, so wird für die Mengeneinheit

$$di = du + ARdT.$$

Mit $du = c_v dT$ und $c_p = c_v + AR$ folgt daraus beim vollkommenen Gas für beliebige Zustandsänderungen, nicht nur für solche konstanten Volumens,

$$di = c_p dT$$

oder

$$i = \int c_p dT = c_p T + i_0, \quad (49)$$

wenn man die spez. Wärme als konstant ansieht und mit i_0 die Integrationskonstante bezeichnet.

Für die weitere Behandlung ist es zweckmäßig, das Verhältnis der beiden spez. Wärmen

$$\kappa = c_p/c_v \quad (50)$$

einzuführen. Mit Hilfe von Gl. (48) ergibt sich dann

$$\frac{c_p}{AR} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \quad \text{und} \quad \frac{c_v}{AR} = \frac{1}{\kappa - 1}. \quad (51)$$

Berechnet man aus den Versuchswerten für verschiedene Gase das Ver-

hältnis der beiden spez. Wärmen, so findet man, wie Tab. 11 zeigt, daß κ für Gase gleicher Atomzahl im Molekül jeweils nahezu gleiche Werte hat, und zwar ist

$$\left. \begin{array}{l} \text{für einatomige Gase } \kappa = 1,66 \\ \text{,, zweiatomige Gase } \kappa = 1,40 \\ \text{,, dreiatomige Gase } \kappa = 1,30. \end{array} \right\} (52)$$

Bei den ein- und zweiatomigen Gasen stimmen diese Regeln recht genau, bei dreiatomigen treten etwas größere Abweichungen auf.

Wendet man weiter die Gl. (48) auf 1 Mol an, indem man sie mit M kg/kmol multipliziert, so erhält man

$$(M \text{ kg/kmol}) c_p - (M \text{ kg/kmol}) c_v = A (M \text{ kg/kmol}) R.$$

Die Ausdrücke auf der linken Seite bezeichnet man als Molwärmen \mathfrak{C}_p und \mathfrak{C}_v . Der Ausdruck auf der rechten Seite ist nach Gl. (41) nichts anderes als der Wärmewert der allgemeinen Gaskonstanten, so daß man schreiben kann

$$\mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = A \mathfrak{R} \quad (53)$$

$$\mathfrak{C}_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} A \mathfrak{R} \quad \text{und} \quad \mathfrak{C}_v = \frac{1}{\kappa - 1} A \mathfrak{R}. \quad (54)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$A \mathfrak{R} = \mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = \frac{847,8 \text{ mkg/grad kmol}}{426,9 \text{ mkg/kcal}} = 1,986 \text{ kcal/grad kmol}.$$

Die Differenz der Molwärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen hat also für alle Gase denselben Wert. Da für Gase gleicher Atomzahl im Molekül auch die Verhältnisse der beiden spez. Wärmen übereinstimmen, sind die Molwärmen aller Gase gleicher Atomzahl und damit auch die spez. Wärmen je Kubikmeter dieselben.

Vergleicht man die spez. Wärmen mit ihrer unveränderlichen Differenz $A \mathfrak{R}$, so findet man, daß beim

$$\left. \begin{array}{l} \text{einatomigen Gas } \mathfrak{C}_v \approx \frac{3}{2} A \mathfrak{R} \\ \text{zweiatomigen Gas } \mathfrak{C}_v \approx \frac{5}{2} A \mathfrak{R} \\ \text{dreiatomigen Gas } \mathfrak{C}_v \approx \frac{6}{2} A \mathfrak{R} \end{array} \right\} (55)$$

ist.

Die Molwärmen haben also für alle vollkommenen Gase gleicher Atomzahl im Molekül dieselben festen Werte und stehen bei Gasen verschiedener Atomzahlen in einfachen Zahlenverhältnissen. Die kinetische Gastheorie gibt hierfür folgende Erklärung:

Die Moleküle eines einatomigen Gases werden aufgefaßt als sehr kleine elastische Kugeln, deren jede drei Freiheitsgrade der Bewegung besitzt entsprechend den drei Verschiebungsrichtungen des Raumes. Drehungen der Moleküle kommen nicht in Frage, da wir den Stoß zweier Moleküle als reibungsfrei ansehen oder besser annehmen, daß die Bewegung schon in dem das Molekül umgebenden Kraftfeld zur Umkehr gebracht wird. Bei zweiatomigen Molekülen, die wir uns als hantelähnliche Gebilde vorstellen, kommen zu den drei Freiheitsgraden der

Tab. 11. Spezifisches Gewicht und spezifische Wärme von Gasen.

Die berechneten Werte des spez. Gewichtes sind aus dem Molekulargewicht und dem Molvolumen berechnet, der Unterschied der gemessenen und der gerechneten Werte ist auf Abweichungen vom Verhalten der vollkommenen Gase zurückzuführen.

Gas	Chem. Zeichen	Atomzahl	Molekulargewicht M		Gas-konstante R mkg grad kg	Spez. Gewicht bei 0° und 760 mm Q.S. kg/m ³		Relativ-gewicht bezogen auf Luft = 1 gemessen	Spezifische Wärme bei 0° und kleinem Drucke				
			rund	genau		be-rechnet	ge-messen		für 1 kg c_p	c_p	für 1 kmol ζ_p	ζ_p	$\kappa = \frac{c_p}{c_p}$
Helium	He	1	4	4,002	211,9	0,1786	0,1785	0,1381	1,251	0,755	5,00	3,01	1,66
Argon	Ar	1	40	39,944	21,23	1,7821	1,7834	1,379	0,125	0,076	5,00	3,01	1,66
Wasserstoff	H ₂	2	2	2,016	420,3	0,08994	0,08987	0,0695	3,403	2,417	6,86	4,87	1,409
Stickstoff	N ₂	2	28	28,016	30,26	1,2499	1,2505	0,968	0,2482	0,1774	6,96	4,97	1,400
Sauerstoff	O ₂	2	32	32,000	26,49	1,4276	1,42895	1,105	0,2184	0,1562	6,9	5,00	1,399
Luft	—	29	29	28,964	29,27	1,2922	1,2928	1,000	0,240	0,171	6,94	4,95	1,402
Kohlenoxyd	CO	2	28	28,00	30,28	1,2495	1,2500	0,967	0,2486	0,1775	6,96	4,97	1,400
Stickoxyd	NO	2	30	30,008	28,25	1,3388	1,3402	1,037	0,2384	0,1722	7,16	5,17	1,385
Chlorwasserstoff	HCl	2	36,5	36,465	23,25	1,6265	1,6391	1,268	0,191	0,136	6,96	4,97	1,40
Kohlendioxyd	CO ₂	3	44	44,00	19,25	1,9634	1,9768	1,530	0,1957	0,1505	8,61	6,62	1,301
Stickoxydul	N ₂ O	3	44	44,016	19,26	1,9637	1,9878	1,538	0,2131	0,1680	9,39	7,40	1,270
Schweflige Säure	SO ₂	3	64	64,06	13,24	2,8581	2,9265	2,264	0,1453	0,1143	9,31	7,32	1,272
Ammoniak	NH ₃	4	17	17,032	49,78	0,7598	0,7713	0,596	0,491	0,374	8,36	6,37	1,313
Azetylen	C ₂ H ₂	4	26	26,016	32,59	1,1607	1,1709	0,906	0,3613	0,2904	10,13	8,14	1,255
Methan	CH ₄	5	16	16,031	52,89	0,7152	0,7168	0,584	0,515	0,390	8,24	6,25	1,319
Methylchlorid	CH ₃ Cl	5	50,5	50,48	16,79	2,2522	2,3084	1,785	0,176	0,137	8,87	6,88	1,29
Aethylen	C ₂ H ₄	6	28	28,031	30,25	1,2506	1,2804	0,975	0,385	0,308	10,02	8,03	1,249
Aethan	C ₂ H ₆	8	30	30,047	28,22	1,3406	1,3560	1,049	0,413	0,345	12,41	10,34	1,20
Äthylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	8	64,5	64,50	13,14	2,8776	2,8804	2,228	0,32	0,276	20,3	17,8	1,16

translatorischen Bewegung noch zwei Drehungen um die beiden zur Verbindungslinie der Atome senkrechten Achsen. Die Drehung um die Verbindungslinie selbst bleibt außer Betracht aus dem gleichen Grunde wie bei den einatomigen Gasen. Das zweiatomige Molekül hat demnach fünf Freiheitsgrade. Das dreiatomige Molekül kann Drehungen um alle drei Achsen ausführen und hat daher sechs Freiheitsgrade.

Die Molwärmen bei konstantem Volumen verhalten sich also wie die Anzahl der Freiheitsgrade der Moleküle und auf jeden Freiheitsgrad kommt je Grad Temperaturanstieg die Wärmemenge

$$\frac{1}{2} A\mathfrak{R} = 0,993 \text{ kcal/grad kmol} . \quad (56)$$

16. Die spezifischen Wärmen der wirklichen Gase.

Bei den einatomigen Gasen haben die spez. Wärmen bei Temperaturen, die genügend weit oberhalb der Verflüssigung liegen, tatsächlich die vorstehenden von der Theorie geforderten temperaturunabhängigen Werte.

Bei den zwei- und mehratomigen Gasen sind die spez. Wärmen aber größer, weil neben der Translation und Rotation des ganzen Moleküls auch noch Schwingungen der Atome im Molekülverband auftreten. Bei zweiatomigen Gasen können die beiden Atome eines Moleküls längs ihrer Verbindungslinie gegeneinander schwingen. Dieser sog. innere Freiheitsgrad wird aber, wie die Quantentheorie näher ausführt, nur durch Zusammenstöße angeregt, bei denen eine gewisse Mindestenergie übertragen werden kann. Er wird daher erst merklich bei höheren Temperaturen, wo genügend viele Moleküle größere Geschwindigkeiten haben.

Nach der Quantentheorie, auf die wir hier nicht näher eingehen können, braucht man zur Anregung eine Mindestenergie vom Betrage $h\nu$, wobei

$$h = 6,55 \cdot 10^{27} \text{ erg sec} \quad (57)$$

das PLANCKSche Wirkungsquantum und ν die Schwingungsfrequenz des Moleküls ist. Mit steigender Temperatur wächst die Anzahl der Moleküle, deren Energie den genannten Mindestwert übersteigt, es werden mehr Schwingungen angeregt, und die spez. Wärme der Gase nimmt zu.

Bei dreiatomigen Gasen wird dieser Anteil der inneren Schwingungsenergie noch stärker, da drei Atome gegeneinander schwingen können, es ist daher die Molwärme bei konstantem Volumen merklich größer als $\frac{3}{2} A\mathfrak{R}$.

Bei den zweiatomigen Gasen ist bei 100° die spez. Wärme bei konstantem Volumen um etwa 2%, die spez. Wärme bei konstantem Druck um etwa 1,5% größer als bei 0° . Früher glaubte man, daß dieser Anstieg sich gradlinig bis zu sehr hohen Temperaturen fortsetzte. Aus der vorstehenden Deutung folgt aber in Übereinstimmung mit den Versuchen, daß die Zunahme nicht beliebig weitergeht, sondern sich asymptotisch einer oberen Grenze nähert, die der vollen Anregung der inneren Atom-schwingungen entspricht. Die Quantentheorie kann diese Zunahme

recht genau allein aus den optisch gemessenen Frequenzen der inneren Schwingungen des Moleküls berechnen.

Tab. 12 und 13 enthalten für die wichtigsten Gase die in dieser Weise berechneten wahren und mittleren spez. Wärmen in Abhängigkeit von

Tab. 12. Wahre spezifische Wärme \mathcal{C}_{po} technischer Gase in kcal/grad kmol bei verschiedenen Temperaturen t (°C) und konstantem Druck $p = 0$ at. Unter D ist der schwere Wasserstoff verstanden. Zur Umrechnung auf 1 kg ist durch das in der letzten Reihe angegebene Molekulargewicht M zu dividieren.

t	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	HD	OH	CO	NO	H ₂ O	D ₂ O	CO ₂	N ₂ O	SO ₂	Luft
0	6,86	6,97	6,96	6,99	6,97	7,16	6,96	7,16	7,98	8,10	8,61	9,39	9,31	6,94
100	6,96	6,98	6,98	7,13	6,98	7,09	7,00	7,15	8,10	8,40	9,69	10,05	10,17	6,99
200	6,99	7,01	7,05	7,37	7,00	7,05	7,09	7,25	8,32	8,76	10,47	10,77	10,94	7,10
300	7,01	7,06	7,16	7,61	7,03	7,05	7,23	7,42	8,56	9,14	11,23	11,40	11,53	7,24
400	7,03	7,16	7,31	7,84	7,07	7,07	7,40	7,62	8,84	9,55	11,79	11,89	12,03	7,40
500	7,06	7,27	7,47	8,02	7,13	7,13	7,57	7,79	9,12	9,95	12,25	12,37	12,38	7,57
600	7,12	7,33	7,63	8,18	7,21	7,21	7,75	7,95	9,41	10,34	12,63	12,73	12,65	7,72
700	7,20	7,52	7,78	8,31	7,31	7,31	7,90	8,09	9,72	10,68	12,94	13,07	12,86	7,87
800	7,28	7,67	7,91	8,41	7,42	7,42	8,03	8,22	10,02	11,02	13,20	13,28	13,02	7,99
900	7,38	7,81	8,03	8,50	7,53	7,53	8,15	8,32	10,30	11,31	13,41	13,48	13,15	8,10
1000	7,49	7,94	8,14	8,60	7,65	7,64	8,24	8,41	10,58	11,57	13,60	13,66	13,25	8,21
1100	7,59	8,06	8,24	8,66	7,76	7,75	8,33	8,48	10,84	11,81	13,74	13,79	13,34	8,29
1200	7,69	8,16	8,32	8,73	7,88	7,85	8,41	8,55	11,08	12,01	13,87	13,92	13,41	8,37
1300	7,80	8,26	8,38	8,79	7,98	7,95	8,47	8,61	11,31	12,20	13,98	14,02	13,46	8,43
1400	7,89	8,34	8,44	8,85	8,08	8,04	8,53	8,65	11,52	12,34	14,07	14,11	13,51	8,49
1500	7,98	8,43	8,49	8,90	8,17	8,13	8,57	8,69	11,71	12,48	14,15	14,19	13,56	8,54
1600	8,08	8,51	8,54	8,96	8,25	8,22	8,62	8,73	11,88	12,60	14,22	14,25	13,59	8,59
1700	8,16	8,58	8,59	9,01	8,33	8,30	8,66	8,77	12,04	12,71	14,28	14,31	13,62	8,64
1800	8,24	8,64	8,63	9,08	8,41	8,36	8,69	8,80	12,19	12,81	14,33	14,36	13,65	8,68
1900	8,32	8,71	8,66	9,14	8,48	8,43	8,72	8,82	12,33	12,89	14,38	14,40	13,67	8,72
2000	8,38	8,76	8,70	9,19	8,55	8,49	8,75	8,85	12,45	12,97	14,42	14,44	13,69	8,77
2100	8,45	8,82	8,73	9,24	8,62	8,55	8,78	8,87	12,57	13,03	14,46	14,47	13,70	8,80
2200	8,51	8,87	8,76	9,29	8,68	8,60	8,81	8,89	12,68	13,09	14,49	14,50	13,72	8,83
2300	8,57	8,91	8,78	9,34	8,74	8,65	8,83	8,91	12,78	13,15	14,52	14,52	13,73	8,86
2400	8,62	8,96	8,80	9,39	8,79	8,69	8,85	8,93	12,87	13,20	14,54	14,56	13,74	8,89
2500	8,68	9,00	8,83	9,43	8,84	8,74	8,87	8,95	12,95	13,24	14,57	14,59	13,76	8,92
2600	8,73	9,04	8,84	9,47	8,88	8,78	8,89	8,96	13,02	13,29	14,59	14,61	13,77	8,94
2700	8,78	9,08	8,86	9,51	8,92	8,83	8,90	8,98	13,08	13,32	14,61	14,62	13,77	8,96
2800	8,83	9,11	8,88	9,55	8,97	8,88	8,91	8,99	13,14	13,36	14,63	14,64	13,78	8,98
2900	8,88	9,14	8,89	9,59	9,00	8,92	8,92	9,01	13,18	13,39	14,64	14,66	13,79	9,00
3000	8,93	9,16	8,90	9,62	9,05	8,97	8,93	9,02	13,23	13,42	14,66	14,67	13,79	9,02
M =	2,02	4,03	28,02	32,00	3,03	17,01	28,00	30,01	18,02	20,03	44,00	44,02	64,06	28,964

der Temperatur nach JUSTI und LÜDER¹. Die Zahlen gelten aber nur für niedrigere Drucke, also solange die Gase der Zustandsgleichung $Pv = RT$

¹ Forschg. Ing.-Wes. Bd. 6 (1935) S. 209. Arch. f. Wärmewirtschaft Bd. 16 (1935) S. 323.

Tab. 13. Mittlere spezifische Wärme $[\bar{C}_p]_0^t$ technischer Gase in kcal/grad kmol zwischen 0° und t bei konstantem Druck $p = 0$ at.

Zur Umrechnung auf 1 kg sind die Zahlen durch die in der letzten Reihe angegebenen Molekulargewichte zu dividieren.

t	H ₂	N ₂	O ₂	OH	CO	NO	H ₂ O	H ₂ S	CO ₂	N ₂ O	SO ₂	NH ₃	Luft	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
0	6,86	6,96	6,99	7,16	6,96	7,16	7,98	8,10	8,61	9,39	9,31	8,36	6,94	8,24	10,02	10,13
100	6,92	6,97	7,05	7,12	6,97	7,14	8,03	8,26	9,17	9,79	9,74	8,69	6,96	8,66	11,27	11,00
200	6,95	7,00	7,15	7,09	7,00	7,17	8,12	8,43	9,65	10,12	10,15	9,11	7,01	9,40	12,46	11,67
300	6,97	7,04	7,26	7,08	7,06	7,22	8,22	8,61	10,06	10,45	10,52	9,56	7,06	10,10	13,55	12,25
400	6,98	7,09	7,38	7,07	7,12	7,30	8,34	8,80	10,40	10,74	10,84	10,03	7,13	10,77	14,57	12,70
500	6,99	7,15	7,49	7,08	7,19	7,38	8,47	9,00	10,75	11,02	11,11	10,52	7,20	11,41	15,49	13,10
600	7,01	7,21	7,59	7,09	7,27	7,46	8,60	9,20	11,03	11,24	11,35	11,01	7,27	12,03	16,33	13,47
700	7,03	7,27	7,68	7,11	7,34	7,54	8,74	9,40	11,28	11,50	11,55	11,47	7,34	12,62	17,08	13,80
800	7,06	7,35	7,77	7,15	7,43	7,62	8,89	9,60	11,50	11,71	11,72	11,91	7,42	13,17	17,90	14,12
900	7,09	7,42	7,85	7,18	7,50	7,70	9,04	9,78	11,70	11,90	11,88	12,31	7,49	13,68	18,46	14,40
1000	7,12	7,49	7,92	7,22	7,57	7,76	9,18	9,96	11,88	12,07	12,01	12,68	7,56	14,17	19,08	14,67
1100	7,15	7,56	7,98	7,26	7,64	7,83	9,32	10,12	12,05	12,21	12,13	13,02	7,62			
1200	7,20	7,62	8,04	7,30	7,70	7,89	9,45	10,28	12,19	12,35	12,23	13,34	7,68			
1300	7,24	7,67	8,11	7,35	7,76	7,94	9,58	10,42	12,32	12,48	12,33	13,63	7,73			
1400	7,28	7,73	8,16	7,40	7,81	7,99	9,72	10,55	12,45	12,60	12,41	13,89	7,78			
1500	7,32	7,78	8,20	7,44	7,85	8,03	9,84	10,68	12,56	12,69	12,48	14,14	7,84			
1600	7,36	7,82	8,24	7,49	7,90	8,08	9,96	10,80	12,66	12,78	12,55	14,38	7,88			
1700	7,40	7,86	8,28	7,53	7,94	8,12	10,09	10,92	12,75	12,88	12,61	14,60	7,92			
1800	7,45	7,91	8,33	7,58	7,98	8,15	10,20	11,02	12,84	12,95	12,67	14,80	7,96			
1900	7,49	7,94	8,38	7,62	8,02	8,19	10,30	11,11	12,92	13,01	12,71	14,99	7,99			
2000	7,53	7,98	8,42	7,67	8,05	8,22	10,41	11,21	12,99	13,09	12,77	15,16	8,03			
2100	7,57	8,01	8,45	7,71	8,09	8,26	10,52	11,30	13,06	13,17	12,81	15,32	8,06			
2200	7,62	8,05	8,48	7,75	8,12	8,29	10,61	11,38	13,13	13,21	12,85	15,47	8,08			
2300	7,66	8,08	8,52	7,79	8,15	8,31	10,71	11,45	13,19	13,28	12,89	15,61	8,12			
2400	7,70	8,10	8,56	7,82	8,18	8,34	10,79	11,53	13,24	13,33	12,93	15,75	8,14			
2500	7,74	8,14	8,59	7,86	8,21	8,36	10,87	11,60	13,30	13,38	12,96	15,88	8,18			
2600	7,78	8,17	8,63	7,89	8,24	8,38	10,96	11,66	13,34	13,42	12,99	16,00	8,20			
2700	7,81	8,19	8,65	7,92	8,26	8,40	11,03	11,72	13,39	13,46	13,02	16,11	8,23			
2800	7,85	8,22	8,68	7,95	8,28	8,42	11,11	11,78	13,43	13,51	13,04	16,21	8,25			
2900	7,89	8,24	8,72	7,99	8,30	8,44	11,18	11,84	13,48	13,55	13,07	16,31	8,27			
3000	7,92	8,26	8,76	8,02	8,32	8,45	11,23	11,90	13,52	13,59	13,10	16,41	8,29			
M =	2,02	28,02	32,00	17,01	28,00	30,01	18,02	34,09	44,00	44,02	64,06	17,03	28,964	16,03	28,03	26,04

gehörchen. Bei den wirklichen Gasen hängt die spez. Wärme außer von der Temperatur auch noch vom Druck ab, wie das Tab. 14 beispielsweise für Luft zeigt. Die Druckabhängigkeit kann aus den Abweichungen des wirklichen Verhaltens der Gase von der Zustandsgleichung der vollkommenen Gase berechnet werden.

Tab. 14. Mittlere spez. Wärme der Luft zwischen 20 und 100° bei verschiedenen Drucken nach HOLBORN und JAKOB.

$p =$	1	25	50	100	150	200	300	at
c_p	0,242	0,249	0,255	0,269	0,282	0,292	0,303	kcal/kg grad

In den meisten Fällen, besonders bei der Berechnung von Verbrennungsvorgängen, wo man mit hohen Temperaturen, aber nur mit Drucken in der Nähe des atmosphärischen zu tun hat, ist es praktisch ausreichend, die Zustandsgleichung $Pv = RT$ als gültig anzunehmen, damit die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme zu vernachlässigen und nur ihre Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen. Man bezeichnet solche Gase manchmal auch als halbvollkommene Gase. Wir wollen den Begriff „vollkommenes Gas“ auch auf Gase mit nur von der Temperatur abhängiger spez. Wärme erstrecken.

In der Nähe der Verflüssigung treten bei allen Gasen größere Abweichungen von der Zustandsgleichung der vollkommenen Gase und damit auch druckabhängige spez. Wärmen auf, worauf wir bei den Dämpfen näher eingehen.

17. Einfache Zustandsänderungen vollkommener Gase.

a) Zustandsänderung bei konstantem Volumen oder Isochore.

Eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen oder „Isochore“ stellt sich im P, V -Diagramm als senkrechte Linie 1—2 dar (Abb. 15). Wenn der Anfangszustand 1 durch P_1 und V_1 gegeben ist, so ist dadurch für eine bestimmte Menge Gas von bekannter Gaskonstante auch die Temperatur T_1 bestimmt. Vom Endzustand sei $V_2 = V_1$ und T_2 gegeben, dann erhält man aus

$$P_1 V_1 = GRT_1 \quad \text{und} \quad P_2 V_2 = GRT_2$$

für den Druck P_2 des Endzustandes

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (58)$$

Bei der Isochore verhalten sich also die Drucke wie die absoluten Temperaturen. Die gesamte Wärmezufuhr längs des Weges 1—2 ist

$$Q_{12} = U_2 - U_1 = G \int_{T_1}^{T_2} c_v dT. \quad (59)$$

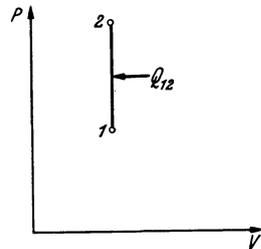


Abb. 15.
Isochore Zustandsänderung.

b) Zustandsänderung bei konstantem Druck oder Isobare.

Eine Zustandsänderung unter konstantem Druck oder „Isobare“ wird im P, V -Diagramm durch eine waagerechte Linie 1—2 dargestellt (Abb. 16). Die Volumina verhalten sich dabei wie die absoluten Temperaturen nach der Gleichung

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (60)$$

Bei der Expansion, entsprechend der Richtung 1—2 muß die Wärmemenge

$$\left. \begin{aligned} Q_{12} &= J_2 - J_1 = G \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \\ &= G \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + AP(V_2 - V_1) \end{aligned} \right\} (61)$$

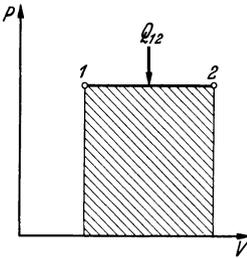


Abb. 16.
Isobare Zustandsänderung.

zugeführt werden. Der größere Teil davon dient zur Erhöhung der inneren Energie $G \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$, der kleinere verwandelt sich in die Arbeit $AP(V_2 - V_1)$, die in der Abb. 16 durch das schraffierte Flächenstück dargestellt ist. Kehrt man den Vorgang um, komprimiert also in der Richtung 2—1, so muß Arbeit zugeführt und Wärme abgeführt werden, und die Vorzeichen beider Größen werden negativ.

c) Zustandsänderung bei konstanter Temperatur oder Isotherme.

Bei einer Zustandsänderung bei konstant gehaltener Temperatur oder „Isotherme“ bleibt das Produkt aus Druck und Volumen konstant nach der Gleichung

$$PV = P_1 V_1 = RT_1 = \text{konst.} \quad (62)$$

oder differenziert

$$VdP + PdV = 0. \quad (62a)$$

Diese Zustandsänderung wird im P, V -Diagramm nach Abb. 17 durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt. Die Drucke verhalten sich dabei umgekehrt wie die Volumina. Bei der Expansion entsprechend der Richtung 1—2 muß eine Wärmemenge zugeführt werden, die sich nach Gl. (47) für $dT = 0$ zu

$$dQ = APdV = AdL \quad (63)$$

ergibt. Die zugeführte Wärme dient also ausschließlich zur Leistung äußerer Arbeit und wird vollständig in mechanische Energie verwandelt. Ersetzt man P in Gl. (63) mit Hilfe der Zustandsgleichung durch T und V , so wird

$$dQ = GART \frac{dV}{V} \quad (64)$$

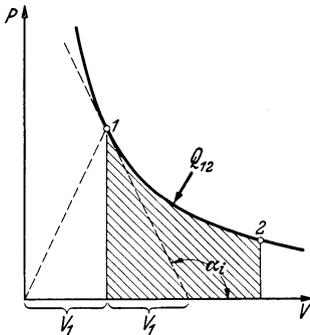


Abb. 17.
Isotherme Zustandsänderung.

oder integriert

$$Q_{12} = A L_{12} = GART \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (64a)$$

oder

$$L_{12} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (64b)$$

Die Arbeit L_{12} ist die in Abb. 17 schraffierte Fläche unter der Hyperbel. Die Arbeit ist nur abhängig vom Produkt PV und vom Druckverhältnis, dagegen unabhängig von der Art des Gases.

Bei der isothermen Kompression entsprechend der Richtung 2—1 muß Arbeit zugeführt und ein äquivalenter Betrag von Wärme abgeführt werden.

d) Adiabatische Zustandsänderung.

Die adiabatische Zustandsänderung ist gekennzeichnet durch wärmedichten Abschluß des Gases von seiner Umgebung, bei ihr ist

$$dQ = G c_v dT + APdV = 0. \quad (65)$$

Mit $c_v = \frac{AR}{\kappa - 1}$ und $GRdT = PdV + VdP$ nach Gl. (36c) ergibt sich daraus die Differentialgleichung der adiabatischen Zustandsänderung

$$\frac{dP}{P} + \kappa \frac{dV}{V} = 0 \quad (66)$$

oder integriert bei konstantem κ , also konstanter spez. Wärme

$$\ln P + \kappa \ln V = \ln \text{konst.}$$

Durch Delogarithmieren erhält man daraus die Gleichung der Adiabate

$$PV^\kappa = \text{konst} = P_1 V_1^\kappa, \quad (66b)$$

wobei die Integrationskonstante durch irgendein gegebenes Wertepaar $P_1 V_1$ bestimmt ist.

Den Verlauf der Adiabate im PV -Diagramm übersieht man am besten durch Vergleich der Neigung ihrer Tangente mit der Neigung der Hyperbeltangente an Hand der Abb. 18.

Für die Isotherme ist nach Gl. (62a) der Neigungswinkel α_i der Tangente bestimmt durch

$$\text{tg } \alpha_i = \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}.$$

Für den Neigungswinkel α_a der Tangente der Adiabate folgt aus Gl. (66) entsprechend

$$\text{tg } \alpha_a = \frac{dP}{dV} = -\kappa \frac{P}{V}.$$

Die Adiabate ist also κ -mal steiler als die Isotherme durch denselben

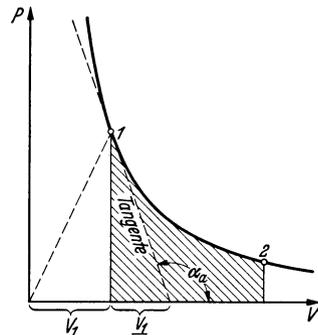


Abb. 18.
Adiabatische Zustandsänderung.

Punkt. Die Subtangente der Hyperbel ist bekanntlich gleich der Abszisse V , die Subtangente der Adiabate dagegen gleich $\frac{V}{\kappa}$ (vgl. Abb. 17 und 18). In Abb. 19 sind die Isothermen und Adiabaten als Kurvenscharen im PV -Diagramm gezeichnet.

Bei der Isotherme wurde die geleistete Arbeit von der zugeführten Wärme geliefert, bei der Adiabate kann sie, da keine Wärme zugeführt wird, nur von der inneren Energie bestritten werden. Es muß also u und

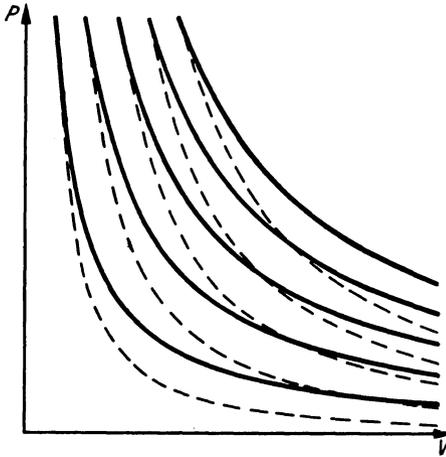


Abb. 19. Isothermen (ausgezogen) und Adiabaten (gestrichelt) des vollkommenen Gases.

damit auch T sinken, d.h. bei der adiabatischen Expansion kühlt sich ein Gas ab, bei adiabatischer Kompression erwärmt es sich.

Für den Verlauf der Temperatur längs der Adiabate erhält man, wenn man in Gl. (66) mit Hilfe von Gl. (36d) den Druck eliminiert:

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (67)$$

oder bei konstantem κ , d.h. bei konstanter spez. Wärme integriert

$$\left. \begin{aligned} TV^{\kappa-1} &= T_1 V_1^{\kappa-1} \\ &= \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (67a)$$

oder, wenn V mit Hilfe von Gl. (66b) durch P ersetzt wird,

$$\frac{T}{P^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \frac{T_1}{P_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \text{konst.} \quad (68)$$

Auch diese Gleichungen kann man als Gleichungen der Adiabate bezeichnen.

Die bei der adiabatischen Expansion geleistete Arbeit dL ergibt sich aus Gl. (65) zu

$$dL = P dV = -G \frac{c_v}{A} dT \quad (69)$$

oder integriert zwischen den Punkten 1 und 2 unter der Voraussetzung konstanter spez. Wärme

$$L_{12} = \int_1^2 P dV = G \frac{c_v}{A} (T_1 - T_2). \quad (69a)$$

Führt man für T_1 und T_2 wieder $\frac{P_1 V_1}{GR}$ und $\frac{P_2 V_2}{GR}$ ein und berücksichtigt

$\frac{c_v}{AR} = \frac{1}{\kappa - 1}$, so wird

$$L_{12} = \frac{1}{\kappa - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) \quad (69b)$$

oder

$$L_{12} = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (69c)$$

oder

$$L_{12} = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right]. \quad (69d)$$

Setzt man in diese Gleichungen für V das spez. Volumen v ein, so erhält man die Arbeit für 1 kg Gas.

Die Arbeit eines vom Volumen V_1 auf V_2 ausgedehnten Gases ist bei adiabatischer Entspannung kleiner als bei isothermer.

Bei der adiabatischen Expansion ist $P_2 < P_1$ und daher L_{12} positiv entsprechend einer vom Gas unter Abkühlung abgegebenen Arbeit. Die Formeln gelten aber ohne weiteres auch für die Kompression, dann ist $P_2 > P_1$, es wird $1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}$ und damit L_{12} negativ entsprechend einer vom Gas unter Erwärmung aufgenommenen Arbeit.

e) Polytropische Zustandsänderung.

Die isotherme Zustandsänderung setzt vollkommenen Wärmeaustausch mit der Umgebung voraus. Bei der adiabatischen Zustandsänderung ist jeder Wärmeaustausch verhindert. In Wirklichkeit läßt sich beides nicht völlig erreichen. Für die Vorgänge in den Zylindern unserer Maschinen werden wir meist Kurven erhalten, die zwischen Adiabate und Isotherme liegen. Man führt daher eine allgemeinere, die polytropische Zustandsänderung ein durch die Gleichung

$$P V^n = \text{konst.} \quad (70)$$

oder logarithmisch differenziert

$$\frac{dP}{P} + n \frac{dV}{V} = 0, \quad (70a)$$

wobei n eine beliebige Zahl ist, die in praktischen Fällen meist zwischen 1 und κ liegt.

Alle bisher betrachteten Zustandsänderungen können als Sonderfälle der Polytrope angesehen werden:

$n = 0$ gibt $P V^0 = P = \text{konst.}$ und ist die Isobare,

$n = 1$ gibt $P V^1 = \text{konst.}$ und ist die Isotherme,

$n = \kappa$ gibt $P V^\kappa = \text{konst.}$ und ist die Adiabate,

$n = \infty$ gibt $P V^\infty = \text{konst}^\infty$ oder $P^{1/\infty} V = \text{konst.}$ oder $V = \text{konst.}$

und ist die Isochore.

Für die Polytrope gelten die Formeln der Adiabate, wenn man darin κ durch n ersetzt. Insbesondere ist

$$P V^n = P_1 V_1^n = \text{konst} \quad (70)$$

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (71)$$

$$L_{12} = \int_1^2 P dV = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (72)$$

Ebenso kann man die früheren Ausdrücke hinschreiben

$$L_{12} = \frac{1}{n-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) \quad (72a)$$

$$L_{12} = G \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) \quad (72b)$$

$$L_{12} = G \frac{c_v}{A} \frac{\kappa - 1}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (72c)$$

Im letzten Ausdruck darf im Zähler κ nicht durch n ersetzt werden, da hier $\kappa - 1$ nur für das Verhältnis $\frac{AR}{c_v}$ eingesetzt wurde. Für die bei polytropischer Zustandsänderung zugeführte Wärme gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$dQ = G c_v dT + AdL.$$

Führt man darin aus Gl. (72c)

$$AdL = -G c_v \frac{\kappa - 1}{n-1} dT$$

ein, so wird

$$dQ = G c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} dT = G c_n dT,$$

wobei

$$c_n = c_v \frac{n - \kappa}{n - 1} \quad (73)$$

als spez. Wärme der Polytrope bezeichnet wird.

Für ein vollkommenes Gas mit temperaturunabhängiger spez. Wärme ist also auch die spez. Wärme längs der Polytrope eine Konstante und für eine endliche Zustandsänderung gilt

$$Q_{12} = G c_n \frac{n - \kappa}{n - 1} (T_2 - T_1). \quad (74)$$

Vergleicht man damit den Ausdruck L_{12} nach Gl. (72c), so wird

$$\frac{Q_{12}}{AL_{12}} = \frac{\kappa - n}{\kappa - 1}. \quad (75)$$

Für die Isotherme mit $n = 1$ ist, wie es sein muß, die zugeführte Wärme Q_{12} gleich der geleisteten Arbeit L_{12} , für die Adiabate mit $n = \kappa$ ist $Q_{12} = 0$, für $1 < n < \kappa$ wird $Q_{12} < AL_{12}$, d.h. die äußere Arbeit wird zum Teil aus der Wärmezufuhr, zum Teil von der inneren Energie bestritten.

In Abb. 20 sind eine Anzahl von Polytropen für verschiedene n eingetragen. Geht man von einem Punkte der Adiabate längs einer beliebigen Polytrope in das schraffierte Gebiet hinein, so muß man Wärme zuführen, geht man nach der anderen Seite der Adiabate, so muß Wärme abgeführt werden.

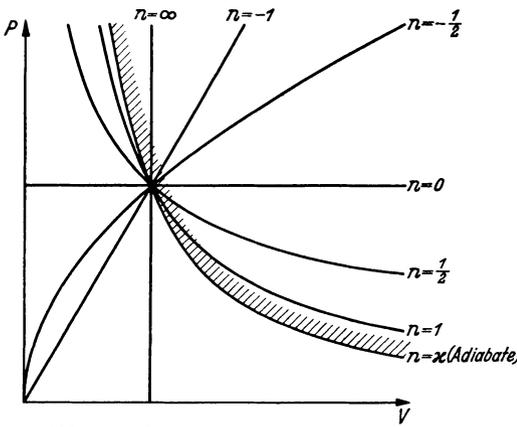


Abb. 20. Polytropen mit verschiedenen Exponenten.

f) Graphische Konstruktion der Polytrope und Adiabate nach Brauer.

Zu einer einfachen Konstruktion kommt man auf folgende Weise: Man wählt eine geometrische Reihe der V -Werte mit dem Faktor γ

$$V_1 : V_2 : V_3 : V_4 : \dots : V_m = 1 : \gamma : \gamma^2 : \gamma^3 : \gamma^4 : \dots : \gamma^m \text{ dann ist}$$

$$V_1^n : V_2^n : V_3^n : V_4^n : \dots : V_m^n = 1 : \gamma^n : \gamma^{2n} : \gamma^{3n} : \gamma^{4n} : \dots : \gamma^{mn}.$$

Dazu gehört eine Reihe der P -Werte

$$P_1 : P_2 : P_3 : P_4 : \dots : P_m = 1 : \gamma^{-n} : \gamma^{-2n} : \gamma^{-3n} : \gamma^{-4n} : \dots : \gamma^{-mn},$$

wenn für jedes zusammengehörige Wertepaar P_m, V_m die Gleichung der Adiabate

$$P_m V_m^n = \text{konst.}$$

erfüllt sein soll. Für zwei aufeinanderfolgende Werte gilt dann

$$\frac{P_m}{P_{m+1}} = \left(\frac{V_{m+1}}{V_m} \right)^n = \gamma^n.$$

Eine geometrische Reihe der V -Werte erhält man, wenn man den beliebigen spitzen Winkel α an die V -Achse anträgt und nach Abb. 21 im Zickzack abwechselnd senkrechte und unter 45° geneigte Geraden in die Winkelöffnung zeichnet. Für aufeinanderfolgende V -Werte wird dann

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{V_{m+1} - V_m}{V_m} = \text{tg } \alpha$$

$$\gamma = \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_{m+1}}{V_m} = 1 + \text{tg } \alpha.$$

In gleicher Weise kommt man mit Hilfe des an die P -Achse angelegten Winkels β zu einer geometrischen Reihe der P -Werte, wobei die Zickzacklinie nach Abb. 21 in die Winkelöffnung hineinzuziehen ist. Für aufeinanderfolgende P -Werte gilt

$$\frac{P_1 - P_2}{P_2} = \frac{P_m - P_{m+1}}{P_{m+1}} = \text{tg } \beta$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_m}{P_{m+1}} = 1 + \text{tg } \beta.$$

Damit die entsprechenden Glieder beider Reihen der Gleichung der Polytrope genügen, muß zwischen den Winkeln α und β die Beziehung bestehen

$$1 + \text{tg } \beta = (1 + \text{tg } \alpha)^n. \quad (76)$$

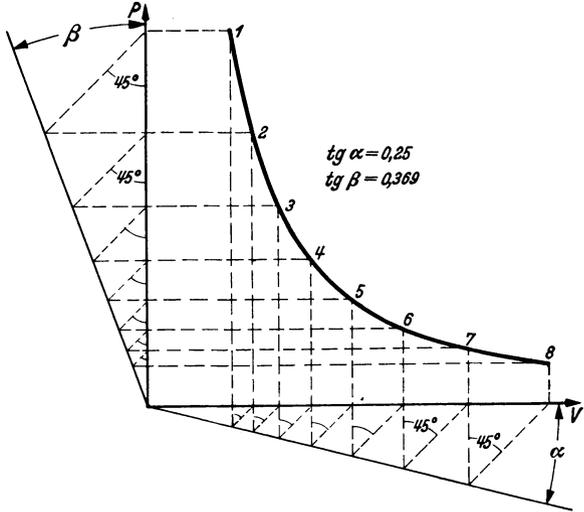


Abb. 21. Graphische Konstruktion der Polytrope und Adiabate nach Brauer.

Der eine Winkel z. B. α kann beliebig gewählt werden, günstige Verhältnisse für die Zeichnung ergibt $\operatorname{tg} \alpha = 0,25$, dazu gehören bei verschiedenen n die folgenden Werte von $\operatorname{tg} \beta$:

$n = 1,0$	$1,1$	$1,2$	$1,3$	$1,4$
$\operatorname{tg} \beta = 0,25$	$0,278$	$0,307$	$0,337$	$0,369$

18. Ermittlung des Temperaturverlaufes und des polytropischen Exponenten bei empirisch gegebenen Zustandsänderungen.

Ist der Verlauf der Zustandsänderung einer bestimmten Gasmenge gegeben etwa durch die Aufzeichnung des Druckverlaufes in dem Zylinder einer Kolbenmaschine über dem Kolbenhub mit Hilfe eines Indikators, so kann man die Temperatur T an jedem beliebigen Punkte P, V der Kurve ermitteln, wenn für einen Punkt P_1, V_1 die Temperatur T_1 bekannt ist. Dazu schreibt man die Zustandsgleichung für beide Punkte hin und erhält durch Division

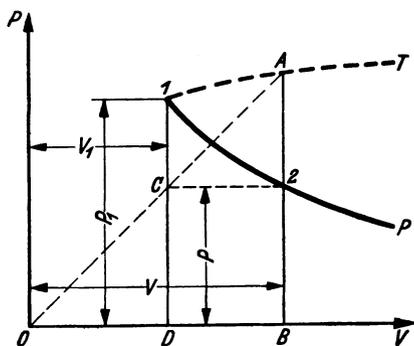


Abb. 22. Konstruktion des Temperaturverlaufes zu gegebener Expansionslinie.

Man zieht die Senkrechten $1D$ und $2B$, die Waagerechte $2C$ und die Gerade OCA bis zum Schnitt mit der Verlängerung von $B2$ in A , dann ist

$$AB = \frac{PV}{V_1}$$

und die Temperatur T im Punkte 2 ist nach Gl. (77) von AB nur in dem gegebenen Faktor T_1/P_1 verschieden. Trägt man die Temperatur als Ordinate über V auf und wählt den Maßstab so, daß $1D$ zugleich P_1 und T_1 bedeutet, so stellt AB die Temperatur in 2 dar. Durch Wiederholen der Konstruktion erhält man punktweise die gestrichelte Kurve des Temperaturverlaufes.

Die Bestimmung des polytropischen Exponenten einer im P, V -Diagramm gegebenen Zustandsänderung ist wichtig, um die dabei umgesetzte Wärme zu ermitteln. Man kann dann aus dem Indikator-diagramm, das unmittelbar nur die geleistete Arbeit der Fläche zeigt, nach Gl. (75) auch den Wärmeumsatz $Q_{12} = AL_{12} \frac{\kappa - n}{\kappa - 1}$ erhalten. Meist

$$\left. \begin{aligned} \frac{PV}{P_1 V_1} &= \frac{T}{T_1} \\ \text{oder} \\ T &= \frac{T_1}{P_1} \cdot \frac{PV}{V_1} \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Abb. 22 gibt eine einfache geometrische Lösung dieser Aufgabe. Für Punkt 1 mit den Koordinaten P_1, V_1 sei die Temperatur T_1 gegeben, für Punkt 2 mit den Koordinaten P, V sei T gesucht.

Man zieht die Senkrechten $1D$ und $2B$, die Waagerechte $2C$ und die

ist bei empirisch gegebenen Kurven der Exponent nicht über größere Bereiche konstant, man muß deshalb im allgemeinen die Kurve stückweise untersuchen.

In Abb. 23 sei 12 ein solches Kurvenstück, dessen polytropischer Exponent zu bestimmen ist. Wenn die Kurve eine Polytrope sein soll, muß gelten

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n$$

oder

$$\ln P_1 + n \ln V_1 = \ln P_2 + n \ln V_2.$$

Daraus ergibt sich

$$n = - \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{\ln V_1 - \ln V_2}. \quad (78)$$

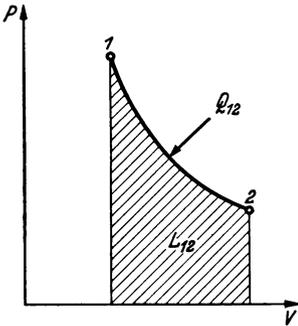


Abb. 23.

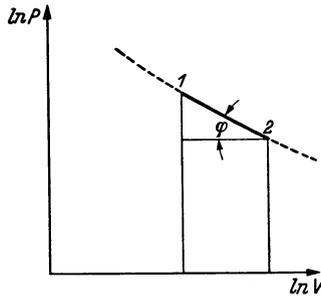


Abb. 24.

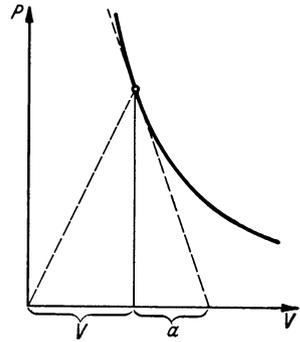


Abb. 25.

Abb. 23–25. Ermittlung des polytropischen Exponenten gegebener Kurven.

Diesen Ausdruck kann man ausrechnen oder auch graphisch auswerten, indem man das gegebene Kurvenstück 12 in einem logarithmischen Koordinatensystem nach Abb. 24 aufträgt. Dann ist $n = \operatorname{tg} \varphi$ die mittlere Neigung des Kurvenstückes oder, wenn die Punkte 1 und 2 im Grenzfall zusammenrücken, die Neigung seiner Tangente. Ergibt eine Kurve bei logarithmischer Auftragung eine Gerade, so hat sie auf ihrer ganzen Länge einen konstanten Exponenten.

Eine zweite Möglichkeit n aus dem P, V -Diagramm zu bestimmen, bietet die Subtangente der Polytrope. Ähnlich wie bei der Adiabate ist

$$n = \frac{V}{a} \quad (79)$$

das Verhältnis der Abzisse V zur Subtangente a der Kurve nach Abb. 25.

Diese Verfahren sind aber nur anwendbar, wenn Menge und chemische Zusammensetzung des Gases während der Zustandsänderung die gleichen bleiben.

19. Das Verdichten von Gasen und der Arbeitsgewinn durch Gasentspannung.

In Abb. 26 ist a der Zylinder eines Kompressors, der Luft oder Gas aus der Leitung b ansaugt, verdichtet und dann in die Leitung c drückt. Das Ansaugventil öffnet selbsttätig, sobald der Druck im Zylinder unter den der Saugleitung sinkt, das Druckventil öffnet, wenn der Druck im Zylinder den der Druckleitung übersteigt. Der Kompressor sei verlustlos und möge keinen schädlichen Raum haben, d. h. der Kolben soll in der

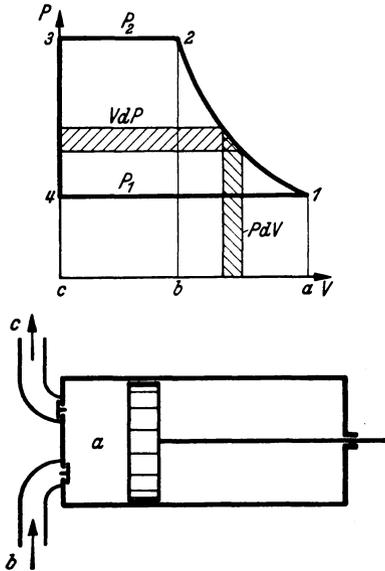


Abb. 26. Arbeit eines Luftverdichters.

linken Endlage (innerer Totpunkt) den Zylinderdeckel gerade berühren, so daß der Zylinderinhalt auf Null sinkt. Geht der Kolben nach rechts, so öffnet sich das Saugventil und es wird Luft aus der Saugleitung beim Drucke P_1 angesaugt, bis der Kolben die rechte Endlage (äußerer Totpunkt) erreicht hat. Bei seiner Umkehr schließt das Saugventil, und die nun im Zylinder abgeschlossene Luft wird verdichtet, bis sie den Druck P_2 der Druckleitung erreicht hat. Dann öffnet das Druckventil, und die Luft wird bei gleichbleibendem Druck in die Druckleitung geschoben, bis der Kolben sich wieder in der linken Endlage befindet. Bei seiner Umkehr sinkt der Druck im Zylinder von P_2 auf P_1 , das Druckventil schließt, das Saugventil öffnet, und das Spiel beginnt von neuem.

Im oberen Teil der Abb. 26 ist der Druckverlauf im Zylinder über dem Hubvolumen V dargestellt. Dabei ist

4—1 das Ansaugen beim Drucke P_1 ,

1—2 das Verdichten vom Ansaugedruck P_1 auf den Enddruck P_2 ,

2—3 das Ausschieben in die Druckleitung beim Drucke P_2 ,

3—4 der Druckwechsel beim Schließen des Druck- und Öffnen des Saugventiles.

Auf der anderen Kolbenseite denken wir uns zunächst Luftleere und berechnen die während der einzelnen Teile des Vorganges geleisteten Arbeiten, die wir mit entsprechenden Indizes bezeichnen. Es ist

$L_{41} = \text{Fläche } 1ac4 = P_1 V_1$ die vom angesaugten Gas geleistete Verschiebearbeit, sie ist als gewonnene Arbeit positiv,

$L_{12} = \text{Fläche } 12ba = \int_1^2 P dV$ die dem Gas zugeführte Kompressionsarbeit, sie kommt, wie es sein muß, negativ heraus, da dV bei Volumenabnahme negativ ist,

$L_{23} = \text{Fläche } 23cb = -P_2V_2$ die zugeführte Ausschubarbeit, sie ist negativ,

$L_{34} = 0$ der arbeitslose Druckwechsel.

Die Summe dieser vier Teilarbeiten

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} = \int_1^2 P dV - P_2V_2 + P_1V_1 \quad (80)$$

bezeichnen wir als die technische Arbeit des Prozesses. Sie ist gleich der Fläche 1234 , kann also auch als Integral über dP dargestellt werden und ist nach Gl. (24) gleich der Änderung des Wärmeinhaltes des Gases, so daß

$$AL = -A \int_1^2 V dP = J_1 - J_2$$

wird. Die technische Arbeit L ist wohl zu unterscheiden von der Kompressionsarbeit L_{12} .

Befindet sich auf der anderen Kolbenseite keine Luftleere, sondern der atmosphärische oder ein anderer konstanter Druck, so bleibt die technische Arbeit L ungeändert, da die Arbeiten des konstanten Druckes bei Hin- und Rückgang des Kolbens sich gerade aufheben. Bei doppelt wirkenden Zylindern sind die technischen Arbeiten beider Kolbenseiten zu addieren.

Der Betrag der technischen Kompressorarbeit hängt wesentlich vom Verlauf der Kompressionslinie 12 ab.

1. Bei isothermer Kompression ist

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

und daher nach Gl. (64 b)

$$L = L_{12} = P_1V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (81)$$

Während der Verdichtung muß eine der Kompressionsarbeit äquivalente Wärmemenge $Q = AL$ abgeführt werden.

2. Bei adiabatischer Kompression ist nach Gl. (69 b)

$$L_{12} = \frac{1}{\kappa - 1} (P_1V_1 - P_2V_2).$$

Damit wird

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{\kappa - 1} (P_1V_1 - P_2V_2) + P_1V_1 - P_2V_2 \\ L &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} (P_1V_1 - P_2V_2). \end{aligned} \quad (82)$$

Es ist also $L = \kappa L_{12}$ oder

$$-\int_1^2 V dP = \kappa \int_1^2 P dV \quad (83)$$

Aus den Gl. (69 c) und (69 d) erhält man entsprechend

$$L = \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1V_1 \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] \quad (82a)$$

Tab.15. Adiabatische und polytropische Expansion von Gasen.

$\frac{p_1}{p_2}$	Für $n =$				Für $n =$			
	1,4 (Adiabate)	1,3	1,2	1,1	1,4 (Adiabate)	1,3	1,2	1,1
	ist $(p_1/p_2)^{1/n} = V_2/V_1 =$				ist $(p_1/p_2)^{(n-1)/n} = T_1/T_2 =$			
1,1	1,070	1,076	1,083	1,090	1,028	1,022	1,016	1,009
1,2	1,139	1,151	1,164	1,180	1,053	1,043	1,031	1,017
1,3	1,206	1,224	1,244	1,269	1,078	1,062	1,045	1,024
1,4	1,271	1,295	1,323	1,358	1,101	1,081	1,085	1,031
1,5	1,336	1,366	1,401	1,445	1,123	1,098	1,070	1,038
1,6	1,399	1,436	1,479	1,533	1,144	1,115	1,081	1,044
1,7	1,461	1,504	1,557	1,620	1,164	1,130	1,092	1,050
1,8	1,522	1,571	1,633	1,706	1,183	1,145	1,103	1,055
1,9	1,581	1,638	1,706	1,791	1,201	1,160	1,113	1,060
2,0	1,641	1,705	1,782	1,879	1,219	1,174	1,123	1,065
2,5	1,924	2,023	2,145	2,300	1,299	1,235	1,165	1,087
3,0	2,193	2,330	2,498	2,715	1,369	1,289	1,201	1,105
3,5	2,449	2,624	2,842	3,126	1,431	1,336	1,232	1,121
4,0	2,692	2,907	3,177	3,505	1,487	1,378	1,260	1,134
4,5	2,926	3,178	3,500	3,925	1,537	1,415	1,285	1,147
5,0	3,156	3,449	3,824	4,320	1,583	1,449	1,307	1,157
5,5	3,378	3,712	4,142	4,710	1,627	1,482	1,328	1,167
6,0	3,598	3,970	4,447	5,100	1,668	1,512	1,348	1,177
6,5	3,809	4,218	4,760	5,483	1,707	1,540	1,366	1,186
7,0	4,012	4,467	5,058	5,861	1,742	1,566	1,383	1,194
7,5	4,217	4,710	5,360	6,250	1,778	1,591	1,399	1,201
8,0	4,415	4,950	5,650	6,620	1,811	1,616	1,414	1,208
8,5	4,612	5,187	5,950	6,997	1,843	1,639	1,429	1,215
9,0	4,800	5,420	6,240	7,370	1,873	1,660	1,442	1,221
9,5	4,993	5,651	6,528	7,742	1,903	1,681	1,455	1,227
10,0	5,188	5,885	6,820	8,120	1,931	1,701	1,468	1,233
11	5,544	6,325	7,376	8,845	1,984	1,739	1,491	1,244
12	5,900	6,763	7,931	9,574	2,034	1,774	1,513	1,253
13	6,247	7,193	8,478	10,30	2,081	1,807	1,533	1,263
14	6,587	7,614	9,018	11,01	2,126	1,839	1,549	1,271
15	6,919	8,030	9,551	11,73	2,168	1,868	1,570	1,279
16	7,246	8,438	10,08	12,44	2,208	1,896	1,587	1,287
17	7,566	8,841	10,60	13,14	2,247	1,923	1,604	1,294
18	7,882	9,238	11,12	13,84	2,284	1,948	1,619	1,301
19	8,192	9,631	11,63	14,54	2,319	1,973	1,633	1,307
20	8,498	10,02	12,14	15,23	2,354	1,996	1,648	1,313
21	8,803	10,40	12,64	15,93	2,387	2,019	1,661	1,319
22	9,097	10,78	13,14	16,61	2,418	2,041	1,674	1,324
23	9,390	11,15	13,64	17,30	2,449	2,062	1,688	1,330
24	9,680	11,53	14,13	17,97	2,479	2,082	1,698	1,335
25	9,967	11,89	14,62	18,65	2,508	2,102	1,710	1,340
26	10,25	12,26	15,10	19,34	2,537	2,121	1,721	1,345
27	10,53	12,62	15,58	20,01	2,564	2,140	1,732	1,349
28	10,81	12,98	16,07	20,68	2,591	2,158	1,743	1,354
29	11,08	13,33	16,54	21,36	2,617	2,175	1,753	1,358
30	11,35	13,68	17,02	22,02	2,643	2,192	1,763	1,362

Fortsetzung der Tab. 15.

$\frac{p_2}{p_1}$	Für $n =$				Für $n =$			
	1,4 (Adiabate)	1,3	1,2	1,1	1,4 (Adiabate)	1,3	1,2	1,1
	ist $(p_2/p_1)^{1/n} = V_2/V_1 =$				ist $(p_2/p_1)^{(n-1)/n} = T_2/T_1 =$			
31	11,62	14,03	17,49	22,69	2,667	2,209	1,773	1,366
32	11,89	14,38	17,96	23,35	2,692	2,225	1,782	1,370
33	12,15	14,69	18,43	24,01	2,715	2,241	1,792	1,374
34	12,42	15,06	18,89	24,68	2,739	2,256	1,800	1,378
35	12,67	15,41	19,35	25,34	2,761	2,272	1,809	1,382
36	12,93	15,74	19,81	25,99	2,784	2,287	1,817	1,385
37	13,19	16,07	20,26	26,65	2,806	2,301	1,826	1,389
38	13,44	16,41	20,72	27,30	2,827	2,315	1,834	1,392
39	13,69	16,74	21,18	27,95	2,848	2,329	1,842	1,395
40	13,94	17,07	21,63	28,60	2,869	2,343	1,850	1,398

und

$$L = \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right]. \tag{82b}$$

3. Bei polytropischer Kompression hat man in Gl. (82 b) nur κ durch n zu ersetzen und erhält

$$L = \frac{n}{n - 1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n - 1}{n}} \right]. \tag{84}$$

Die genannten Formeln ergeben die Kompressorarbeit als negativ, wie es sein muß, da wir vom Gas abgegebene Arbeiten als positiv eingeführt hatten. In Büchern über Kompressoren wird das negative Vorzeichen oft fortgelassen.

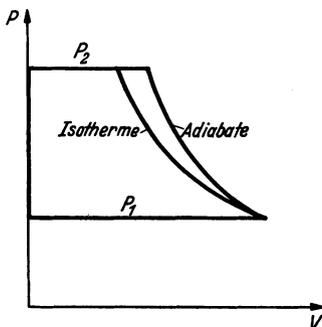


Abb. 27. Verdichterarbeit bei isothermer und adiabatischer Verdichtung.

Die Formeln zeigen weiter, daß die Kompressionsarbeit außer von dem Produkt $PV = GRT$ nur vom Druckverhältnis P_2/P_1 abhängt. Zur Verdichtung von 1 kg Luft von 20° braucht man also z. B. die gleiche Arbeit, einerlei, ob man von 1 auf 10 at, von 10 auf 100 at oder von 100 auf 1000 at verdichtet. Bei sehr hohen Drucken treten allerdings Abweichungen wegen der Druckabhängigkeit der spez. Wärmen auf (vgl. Tab. 14). Ferner ist zu beachten, daß unsere Formeln für die Adiabate und Polytrope temperaturunabhängige spez. Wärmen und damit konstante Werte von κ voraussetzten, in Wirklichkeit ist das nicht streng richtig, doch sind die Abweichungen bei Kompressoren praktisch meist belanglos.

Bei isothermer Verdichtung ist, wie Abb. 27 zeigt, eine kleinere Arbeit nötig als bei der Polytrope und Adiabate. Der Unterschied ist verhältnismäßig um so größer, je größer das Druckverhältnis P_2/P_1 ist. Die iso-

therme Kompression ist also der anzustrebende Idealfall. Dabei muß aber der volle Wärmewert der Kompressionsarbeit durch die Zylinderwände abgeführt werden, was praktisch unmöglich ist. Die Verdichtung in ausgeführten Kompressoren kann vielmehr nahezu als Adiabate angesehen werden.

Der Vorgang im Luftkompressor läßt sich umkehren, wenn man die Ventile entsprechend steuert. Man erhält dann die Preßluftmaschine, die Arbeit leistet unter Entspannung von Gas höheren Druckes. Alle Formeln der Luftverdichtung gelten auch hier, es ergeben sich nur für Arbeiten und Wärmemengen umgekehrte Vorzeichen.

In Tab. 15 sind zur Rechen erleichterung die häufig gebrauchten Ausdrücke $(p_1/p_2)^{1/n} = V_2/V_1$ und $(p_1/p_2)^{(n-1)/n} = T_1/T_2$ für einige Werte von n über dem Druckverhältnis p_1/p_2 dargestellt (nach Hütte 26. Aufl. Bd. I [1931] S. 519).

Aufgabe 4. Für Leuchtgas ergab die Analyse folgende Zusammensetzung in Raumteilen: 50% H_2 , 30% CH_4 , 15% C_0 , 3% CO_2 , 2% N_2 .

Welches ist die Gaskonstante und das mittlere Molekulargewicht des Leuchtgases? Wie ist die Zusammensetzung in Gewichtsteilen und wie groß das spezifische Gewicht bei 25° und einem Druck von 750 mm Q. S.?

Aufgabe 5. In einer Stahlflasche von $V_1 = 20$ l Inhalt befindet sich Wasserstoff von $p_1 = 120$ at und $t_1 = 10^\circ$.

Welchen Raum nimmt der Inhalt der Flasche bei 0° und 760 mm Q. S. ein, wenn man die geringen Abweichungen des Wasserstoffes vom Verhalten des vollkommenen Gases vernachlässigt?

Aufgabe 6. In einem geschlossenen Kessel von $V = 2$ m³ Inhalt befindet sich Luft von $t_1 = 20^\circ$ und $p_1 = 5$ at.

Auf welche Temperatur t_2 muß der Kessel erwärmt werden, damit sein Druck auf $p_2 = 10$ at steigt? Welche Wärmemenge muß dabei der Luft zugeführt werden?

Aufgabe 7. Ein Zeppelinluftschiff von 200 000 m³ Inhalt der Gaszellen kann wahlweise mit Wasserstoff oder mit Helium gefüllt werden. Die Füllung wird so bemessen, daß die geschlossenen Zellen in 4500 m Höhe, wo ein Druck von 400 mm Q. S. und eine Temperatur von 0° angenommen wird, gerade prall sind.

Wieviel kg Wasserstoff bzw. Helium erfordert die Füllung? Zu welchem Bruchteil sind die Gaszellen am Erdboden bei einem Druck von 700 mm Q. S. und einer Temperatur von 20° gefüllt? Wie groß darf das zu hebende Gesamtgewicht von Hülle, Gerippe und allen sonstigen Lasten in beiden Fällen sein?

Aufgabe 8. Luft von $p_1 = 10$ at und $t_1 = 25^\circ$ wird in einem Zylinder von 0,01 m³ Inhalt, der durch einen Kolben abgeschlossen ist, a) isotherm, b) adiabatisch, c) polytropisch mit $n = 1,3$ bis auf 1 at entspannt.

Wie groß ist in diesen Fällen das Endvolumen, die Endtemperatur und die vom Gas geleistete Arbeit? Wie groß ist im Falle a) und c) die zugeführte Wärme?

Aufgabe 9. Ein Luftpuffer besteht aus einem zylindrischen Luftraum von 50 cm Länge und 20 cm Durchmesser, der durch einen Kolben abgeschlossen ist. Die Luft im Pufferzylinder habe ebenso wie in der umgebenden Atmosphäre einen Druck von $p_1 = 1$ at und eine Temperatur von $t_1 = 20^\circ$.

Welche lebendige Kraft in mkg kann der Puffer aufnehmen, wenn der Kolben 40 cm weit eindringt und wenn die Kompression der Luft adiabatisch erfolgt? Welche Endtemperatur und welchen Enddruck erreicht dabei die Luft?

Aufgabe 10. Eine Druckluftanlage soll stündlich 1000 Nm³ Druckluft von 15 at liefern, die mit einem Drucke $p_1 = 1$ at und einer Temperatur $t_1 = 20^\circ$ angesaugt wird.

Wieviel kW Antriebsleistung erfordert der als verlustlos angenommene Verdichter, wenn die Kompression a) isothermisch, b) adiabatisch, c) polytropisch mit $n = 1,3$ erfolgt? Welche Wärmemenge muß im Falle a) und c) abgeführt werden?

V. Kreisprozesse.

20. Die Umwandlung von Wärme in Arbeit durch Kreisprozesse.

Einen Vorgang, bei dem Wärme vollständig in Arbeit verwandelt wurde, haben wir bei der isothermen Expansion des vollkommenen Gases kennengelernt. Dabei war die zugeführte Wärme genau gleich der geleisteten Arbeit; zugleich war aber das Gas von hohem auf niederen Druck entspannt worden, d.h. der arbeitende Körper befand sich nach der Arbeitsleistung in einem anderen Zustand als vorher. Der Vorgang läßt sich also mit einer bestimmten Menge Druckgas nur einmal ausführen; er kann nicht periodisch wiederholt werden. Man kann ihn zwar auf demselben Wege wieder rückgängig machen, aber dann wird die gewonnene Arbeit gerade wieder verbraucht.

Wenn wir Arbeit gewinnen wollen und der Körper am Ende doch wieder in seinem Anfangszustand sein soll, müssen wir ihn nach einer Zustandsänderung auf einem anderen Wege wieder in den Anfangszustand zurückführen, so daß sein Zustand eine geschlossene Kurve durchläuft, die im P, V -Diagramm eine Fläche umfährt. Man nennt einen solchen Vorgang einen Kreisprozeß. Er ist z.B. in Abb. 28 durch die Kurve $1a2b$ dargestellt. Längs eines Elementes dieser Kurve wird eine Arbeit $dL = PdV$ gewonnen oder zugeführt gleich dem schraffierten kleinen Flächenstreifen, gleichzeitig wird eine kleine Wärmemenge $dQ = dU + APdV$ zu- oder abgeführt. Durchläuft man den ganzen Kreisprozeß in Richtung der Pfeile, so ist die bei der Volumenzunahme $c \rightarrow d$ gewonnene Arbeit $1a2dc$ größer als die bei der Volumenabnahme $d \rightarrow c$ zugeführte Arbeit $2b1cd$. Im ganzen wird also eine Arbeit $L = \oint PdV$ gleich dem umfahrenen Flächenstück $1a2b1$ gewonnen, dabei soll der Kreis am Integralzeichen die Integration über eine geschlossene Kurve angeben. Integriert man über die Wärmemengen in gleicher Weise, so erhält man nach dem ersten Hauptsatz

$$\oint dQ = \oint dU + A \oint PdV.$$

Darin ist $\oint dU = 0$, da der Zustand des Körpers und damit auch seine innere Energie nach Durchlaufen des Kreisprozesses wieder der gleiche ist wie zu Anfang, und man erhält

$$\oint dQ = A \oint dL. \quad (85)$$

Die geleistete Arbeit ist also gleich dem Überschuß der zugeführten über die abgeführten Wärmebeträge, d.h. eine der geleisteten Arbeit äquivalente Wärmemenge ist verschwunden.

Wir bezeichnen die Summe aller zugeführten Wärmemengen mit Q_1 ,

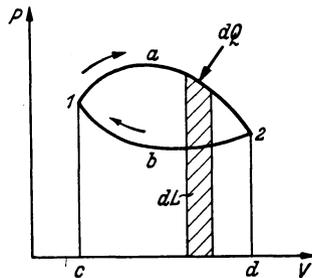


Abb. 28.
Kreisprozeß im P, V -Diagramm.

die Summe aller abgeführten Wärmemengen mit $|Q_2|$. Die beiden Striche vor und hinter Q_2 sollen anzeigen, daß es sich hier nicht um eine zugeführte Wärmemenge von negativem Betrage handelt, sondern daß die abgeführte Wärme als absoluter Betrag zu behandeln ist. Man kann also schreiben

$$AL = Q_1 - |Q_2|. \quad (85a)$$

Unter dem thermischen Wirkungsgrad eines Kreisprozesses sei das Verhältnis

$$\eta = \frac{AL}{Q} \quad (86)$$

der gewonnenen Arbeit zur zugeführten Wärme Q verstanden.

Wird der Kreisprozeß in umgekehrter Richtung durchlaufen, so wird mehr Arbeit zugeführt als gewonnen. Nach dem ersten Hauptsatz muß sich diese Arbeit in Wärme verwandeln, und es muß die abgeführte Wärme um das Äquivalent der verschwundenen Arbeit größer sein als die zugeführte.

21. Der Carnotsche Kreisprozeß und seine Anwendung auf das vollkommene Gas.

Um den Wirkungsgrad eines Kreisprozesses ausrechnen zu können, müssen wir bestimmte Angaben über seinen Verlauf machen.

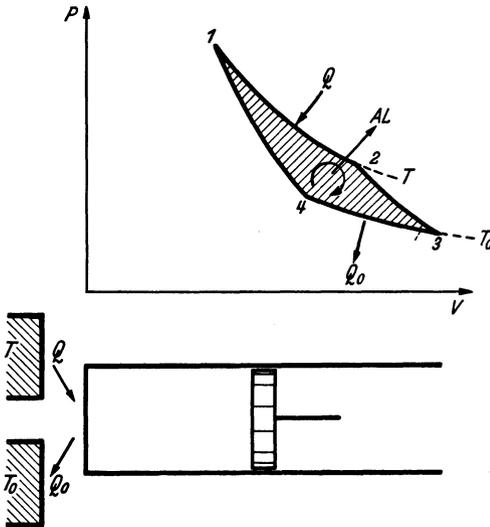


Abb. 29. Kreisprozeß nach Carnot.

Von besonderer Bedeutung für die Thermodynamik ist der 1824 von CARNOT eingeführte Kreisprozeß, bestehend aus 2 Isothermen und 2 Adiabaten in der Reihenfolge: isotherme Expansion, adiabatische Expansion, isotherme Kompression und adiabatische Kompression zurück zum Anfangspunkt. Den Arbeitskörper denken wir uns dabei nach Abb. 29 in einen Zylinder eingeschlossen. Während der isothermen Expansion 1—2 bringen wir den Arbeitskörper mit einem Wärmebehälter von der Temperatur T , während der isothermen Kompression 3—4 mit einem solchen von der

Temperatur T_0 in wärmeleitende Verbindung. Beide Wärmebehälter sollen so groß sein, daß ihre Temperatur sich durch Entzug oder Zufuhr der bei dem Kreisprozeß umgesetzten Wärmemengen nicht merklich ändert. Während der adiabatischen Zustandsänderungen 2—3 und 4—1 ist der Körper wärmedicht abgeschlossen.

Ebensogut können wir die einzelnen Teilvorgänge auch in getrennten Zylindern ausführen, die das Arbeitsmittel im Kreislauf durchströmt, wie das Abb. 30 zeigt. Dabei arbeiten Zylinder *c* und *d* als Kompressoren, Zylinder *a* und *b* als Expansionsmaschinen. In *a* wird isotherm expandiert unter Wärmezufuhr von dem Wärmespeicher *T*, in *c* wird isotherm komprimiert unter Wärmeabfuhr an den Wärmespeicher *T*₀. Die Zylinder *b* und *d* sind wärmedicht abgeschlossen; in *b* wird adiabatisch expandiert, in *d* adiabatisch komprimiert. Durch die als Viertelkreise gezeichneten Rohrleitungen strömt das Medium im Kreislauf in Richtung der Pfeile durch alle 4 Zylinder, wobei die Ziffern 1—4 seinem Zustand im *P, V*-Diagramm der Abb. 29 entsprechen. Die Rohrleitungen müssen zugleich ein ausreichendes Speichervolumen haben, damit trotz des absatzweisen Zu- und Abströmens von Gas keine zeitlichen Zustandsänderungen in ihnen auftreten. Durch entsprechende Steuerung der Ventile kann man den Prozeß leicht umkehren, wobei das Arbeitsmittel entgegengesetzt strömt, und der Maschine Arbeit zugeführt werden muß.

Statt der Kolbenmaschinen könnte man auch Turbinen und Turbokompressoren wählen.

Um den Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses zu berechnen, führen wir ihn zunächst an einem vollkommenen Gase durch. Für ein solches Gas zeigt die Erfahrung nach BOYLE und MARIOTTE, daß bei konstanter Temperatur das Produkt *PV* eine Konstante ist. Mit Hilfe der Zustandsgleichung

$$\frac{PV}{GR} = T$$

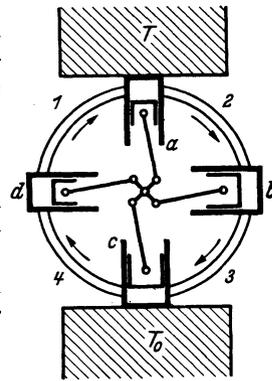


Abb. 30.
Carnotscher Kreisprozeß in getrennten Zylindern.

hatten wir dann unsere Temperaturskala des vollkommenen Gases definiert. Weiter zeigte uns der Versuch von GAY-LUSSAC und JOULE, daß die innere Energie eines vollkommenen Gases nur von der Temperatur, nicht von seinem Volumen abhängt, so daß man nach Gl. (46) schreiben kann:

$$dU = Gc_v dT,$$

dabei darf *c_v* noch eine Funktion der Temperatur sein.

Wir betrachten nun den Wärme- und Arbeitsumsatz des Carnotschen Kreisprozesses. Längs der beiden Isothermen ist die innere Energie des Gases konstant und die zugeführte Wärme *Q* und die abgeführte Wärme $|Q_0|$ sind gleich der abgegebenen und zugeführten Arbeit nach den Gleichungen

$$Q = AL_{12} = A \int_1^2 PdV \quad \text{und} \quad |Q_0| = |AL_{34}| = |A \int_3^4 PdV|.$$

Setzt man in diese beiden Ausdrücke $P = \frac{GRT}{V}$ bzw. $P = \frac{GRT_0}{V}$ ein und

nimmt die konstanten Temperaturen vor das Integral, so wird

$$\left. \begin{aligned} Q &= GART \int_1^2 \frac{dV}{V} = GART \ln \frac{V_2}{V_1} \\ |Q_0| &= |GART_0 \int_4^3 \frac{dV}{V}| = |GART_0 \ln \frac{V_3}{V_4}| \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

Längs der Adiabaten 2—3 und 1—4 gilt auch bei temperaturabhängiger spez. Wärme die Differential-Gl. (67)

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

oder integriert

$$\begin{aligned} \ln \frac{V_3}{V_2} &= - \int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} \\ \ln \frac{V_4}{V_1} &= - \int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

Da die rechten Seiten dieser beiden Gleichungen übereinstimmen, sind auch ihre linken gleich, und man erhält

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{oder} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (88)$$

Diese Beziehung muß zwischen den 4 Eckpunkten des Carnotschen Kreisprozesses erfüllt sein, damit das Diagramm sich schließt. Aus Gl. (87) folgt damit

$$\frac{Q}{|Q_0|} = \frac{T}{T_0} \quad \text{und} \quad \frac{Q - |Q_0|}{Q} = \frac{T - T_0}{T} \quad (89)$$

d.h. die umgesetzten Wärmemengen verhalten sich wie die zugehörigen Temperaturen.

Längs der beiden Adiabaten werden nach Gl. (69) die Arbeiten

$$L_{23} = \frac{G}{A} \int_{T_0}^T c_v dT \quad \text{und} \quad L_{41} = - \frac{G}{A} \int_{T_0}^T c_v dT$$

geleistet, die auch bei temperaturabhängigem c_v entgegengesetzt gleich sind und sich daher aufheben. Da nur längs der Isothermen des Kreisprozesses Wärmemengen umgesetzt werden, gilt nach dem 1. Hauptsatz für die vom Kreisprozeß geleistete Arbeit

$$AL = Q - |Q_0|,$$

und wir erhalten für den Wirkungsgrad den einfachen Ausdruck

$$\eta = \frac{AL}{Q} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (90)$$

Der Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses mit einem vollkommenen Gase hängt also nur von den absoluten Temperaturen der beiden Wärmebehälter ab, mit denen die Wärmemengen ausgetauscht werden. Dabei wollen wir besonders beachten, daß wir zur Ausführung eines solchen Kreisprozesses, der Wärme in Arbeit verwandelt, zwei Wärmebehälter brauchen, von denen der eine Wärme abgibt, der andere Wärme aufnimmt.

Aus Gl. (89) folgt

$$\frac{Q}{T} - \frac{|Q_0|}{T_0} = 0.$$

Wenn wir die abgeführte Wärme nicht mehr als absoluten Betrag, sondern in algebraischer Weise als zugeführte aber mit negativem Vorzeichen einführen und allgemein mit T die Temperatur bezeichnen, bei der der Umsatz erfolgt, so kann man dafür

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (91)$$

schreiben.

22. Die Umkehrung des Carnotschen Kreisprozesses.

Läßt man den Carnotschen Kreisprozeß in der umgekehrten Reihenfolge 4321 durchlaufen (vgl. Abb. 31), so kehren sich die Vorzeichen der Wärmemengen und Arbeiten um. Es wird keine Arbeit gewonnen, sondern es muß die Arbeit $|AL|$ zugeführt werden. Längs der Isothermen 43 wird die Wärmemenge Q_0 dem Behälter von der niederen Temperatur T_0 entzogen und längs der Isothermen 21 die Wärmemenge

$$|Q| = Q_0 + |AL|$$

an den Behälter von der höheren Temperatur T abgeführt. Es wird also Arbeit in Wärme verwandelt, zugleich wird eine Wärmemenge einem Körper niedriger Temperatur entnommen und zusammen mit der aus Arbeit gewonnenen an einen Körper höherer Temperatur übertragen.

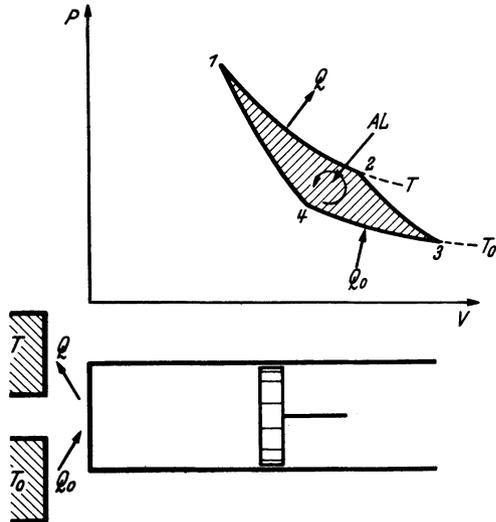


Abb. 31. Umkehrung des Carnotschen Kreisprozesses.

Man kann den umgekehrten Carnotprozeß benutzen zur reversiblen Heizung. Dabei wird der Umgebung etwa beim Eispunkt $T_0 = 273^\circ$ eine Wärmemenge Q_0 entzogen, um an die Heizkörper einer Heizanlage

etwa bei 80°C entsprechend $T = 353^\circ\text{K}$ eine Wärmemenge $|Q|$ abzugeben. Dann ist

$$\frac{|AL|}{|Q|} = \frac{T - T_0}{T} = \frac{80^\circ\text{K}}{353^\circ\text{K}}$$

oder

$$Q = 4,41 AL.$$

Würde man die Arbeit AL etwa durch Reibung oder, falls sie als elektrische Energie vorhanden ist, durch elektrische Widerstandsheizung in Wärme verwandeln, so würden aus 427 mkg nur 1 kcal nach dem ersten Hauptsatz entstehen. Durch die reversible Heizung wird also das mehrfache, in unserem Beispiel das 4,41-fache des Äquivalentes der aufgewendeten Arbeit als Wärme nutzbar gemacht. Man bezeichnet eine solche Maschine auch als Wärmepumpe.

Eine andere, wichtigere Anwendung des umgekehrten Carnotprozesses sind die Kältemaschinen; bei ihnen wird die Wärmemenge Q_0 einem Körper entzogen, dessen Temperatur T_0 unter der Umgebungstemperatur liegt, und es wird an die Umgebung oder an Kühlwasser von der Temperatur T eine Wärmemenge $|Q| = Q_0 + |AL|$ abgegeben. In diesem Falle ist das als Leistungsziffer der Kälteanlage bezeichnete Verhältnis

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{AL} = \frac{T_0}{T - T_0} \quad (92)$$

maßgebend für die Kälteleistung Q_0 .

Will man einen Raum auf 0° halten in einer Umgebung von $+30^\circ$, so muß die Kältemaschine die dem Kühlraum durch die Wände zufließende Wärme wieder herausschaffen. Da dann $\varepsilon = \frac{273^\circ\text{K}}{30^\circ\text{K}} = 9,1$ ist, kann also der 9,1-fache Betrag von AL dem Kühlraum als Kälteleistung entzogen werden. Hierbei sind die Verluste durch Unvollkommenheiten aber noch nicht berücksichtigt.

In der Technik werden nach dem Carnotschen Prozeß arbeitende Kaltluftmaschinen zwar nicht mehr gebaut, sondern man benutzt ausschließlich kondensierende Gase, sog. Kaltdämpfe als Arbeitsmedien und arbeitet auch nach einem vom Carnotschen etwas abweichenden Prozeß. Das ändert aber nichts an der grundsätzlichen Bedeutung des Carnotprozesses auch für die Kältetechnik.

VI. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre.

23. Umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge.

Bisher hatten wir die Richtungen der betrachteten thermodynamischen Vorgänge nicht besonders unterschieden, vielmehr unbedenklich angenommen, daß jeder Vorgang, z. B. die Volumenänderung eines Gases in einem Zylinder, sowohl in der einen Richtung (als Expansion) wie in der anderen Richtung (als Kompression) vor sich gehen kann. Auch bei Kreisprozessen hatten wir den Umlaufssinn ohne weiteres geändert.

Die Vorgänge der Mechanik sind, soweit keine Reibung mitspielt, von dieser Art und werden daher als umkehrbar oder reversibel bezeichnet.

Ein Stein kann nicht nur unter dem Einfluß der Erdschwere herabfallen, sondern er kann dieselbe Bewegung auch in der umgekehrten Richtung steigend durchlaufen. Beim senkrechten Wurf nach oben treten beide Bewegungen unmittelbar nacheinander auf. Ein anderes Beispiel ist die im indifferenten Gleichgewicht befindliche Waage: Legt man ein beliebig kleines Gewicht auf die eine Schale, so sinkt sie herunter, während die andere steigt. Legt man dasselbe Gewicht auf die andere Schale, so vollzieht sich genau der umgekehrte Vorgang.

Auch die bisher von uns betrachteten thermodynamischen Vorgänge, z.B. die adiabate oder isotherme Volumenänderung, kann man in gleicher Weise als umkehrbar ansehen. Belastet man den Kolben eines Zylinders mit Hilfe eines geeigneten Mechanismus, wie z.B. der in der Abb. 32 dargestellten Kurvenbahn, auf der das Seil eines Gewichtes abläuft und die durch Zahnrad und -stange mit dem Kolben gekuppelt ist, so läßt sich bei richtiger Form der Kurvenbahn erreichen, daß der Kolben bei adiabatischer Expansion in jeder Lage stehenbleibt, gerade so wie eine im indifferenten Gleichgewicht befindliche Waage. Die Zugabe oder Wegnahme eines beliebig kleinen Gewichtes genügt, um den Kolben sinken oder steigen zu lassen. Bei der isothermen Expansion ist dasselbe möglich, nur muß die Kurvenbahn, auf der das Seil des Gewichtes abrollt, eine andere Gestalt haben, und durch ein genügend großes Wasserbad ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur des Zylinderinhaltes konstant bleibt.

Noch einfacher läßt sich die Umkehrbarkeit verdeutlichen beim Verdampfen unter konstantem Druck, wenn die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit durch wärmeleitende Verbindung mit einem genügend großen Wärmespeicher konstant gehalten wird. In nebenstehender Abb. 33 möge der Kolben gerade dem Druck des Dampfes das Gleichgewicht halten. Legt man ein beliebig kleines Übergewicht auf den Kolben, so kondensiert der Dampf vollständig. Erleichtert man den Kolben beliebig wenig, so steigt er, bis alles Wasser verdampft ist.

Diese Beispiele zeigen, was man in der Thermodynamik unter umkehrbaren oder reversiblen Prozessen versteht.

Ein reversibler Vorgang besteht demnach aus lauter Gleichgewichtszuständen, derart, daß eine beliebig kleine Kraft je nach ihrem Vorzeichen den Vorgang sowohl in der einen wie in der anderen Richtung auslösen kann.

Bei Wärmeströmungen entspricht dem Übergewicht eine beliebig kleine Übertemperatur, denn durch das kleine Übergewicht kann eine

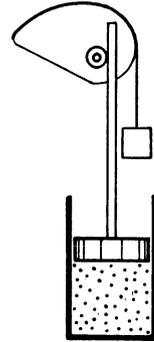


Abb. 32.
Umkehrbare Kompression und Expansion eines Gases.

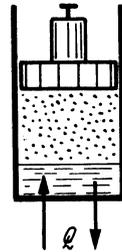


Abb. 33.
Umkehrbare Verdampfung.

Kompression erzeugt werden, die mit einer kleinen Übertemperatur verbunden ist. Der Übergang von Wärme von einem Körper zu einem anderen ist also dann reversibel, wenn es nur einer beliebig kleinen Temperaturänderung bedarf, um die Wärme sowohl in der einen wie in der anderen Richtung zu befördern.

Außer diesen umkehrbaren Vorgängen gibt es aber erfahrungsgemäß noch andere, die man als nichtumkehrbar oder irreversibel bezeichnet.

Die Reibung der Mechanik ist ein solcher nichtumkehrbarer Vorgang. Denn wenn bei den vorhin betrachteten umkehrbaren Vorgängen, die Bewegung des Kolbens oder der Mechanismen, nicht reibungslos stattfindet, so bedarf es eines endlichen Übergewichtes, das mindestens gleich dem Betrag der Reibungskraft ist, um den Vorgang in diesem oder jenem Sinne ablaufen zu lassen. Da bei den meisten Vorgängen der Mechanik Reibung auftritt, sind sie also genau genommen nicht vollständig umkehrbar.

Die Erfahrung zeigt weiter, daß Wärme wohl ohne unser Zutun von einem Körper höherer Temperatur auf einen solchen niederer Temperatur übergeht, aber niemals tritt der umgekehrte Vorgang ein, d.h. Temperaturunterschiede gleichen sich wohl aus, aber sie entstehen nicht von selbst.

Diese Erfahrung von dem Vorkommen nicht umkehrbarer Vorgänge bezeichnet man als zweiten Hauptsatz der Wärmelehre, den CLAUSIUS 1850 zuerst erkannt hat und den wir mit ihm in folgender Form aussprechen wollen.

A. Wärme kann nie von selbst von einem Körper niederer Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur übergehen.

Die Worte „von selbst“ sind dabei wesentlich, sie sollen bedeuten, daß der genannte Vorgang sich nicht vollziehen kann, ohne daß in der Natur sonst noch Veränderungen eintreten, wie z. B. beim Jouleschen Versuch das Herabsinken eines Gewichtes. Dann ist aber der erfahrungsgemäß von selbst, d.h. ohne irgend welche Veränderungen in der Umgebung, ablaufende Übergang von Wärme von einem Körper höherer Temperatur auf einen solchen niederer auf keine Weise vollständig rückgängig zu machen, wobei wir unter „vollständig rückgängig machen“ verstehen, daß alle beteiligten Körper und alle zu Hilfe genommenen Gewichte und Apparate nachher wieder in derselben Lage und in demselben Zustand sind wie zu Anfang.

Ein Vorgang, der sich in diesem Sinne vollständig wieder rückgängig machen läßt, ist umkehrbar oder reversibel. Ein Vorgang, bei dem das nicht der Fall, ist nichtumkehrbar oder irreversibel. Damit haben wir eine zweite Definition dieses thermodynamischen Begriffes, die gleichbedeutend ist mit der oben gegebenen Erklärung eines umkehrbaren Vorganges als einer Folge von Gleichgewichtszuständen, die durch Herabsinken eines beliebig kleinen Übergewichtes, also einer im Grenz-

fall verschwindend kleinen Veränderung der Umgebung, in der einen oder anderen Richtung zum Ablauf gebracht werden können.

Außer Ausdrucksform A des zweiten Hauptsatzes gibt es noch andere, auf die wir jetzt eingehen wollen und die trotz ihrer verschiedenen Gestalt damit dem Inhalt nach übereinstimmen und sich daraus ableiten lassen.

Der erste Hauptsatz der Wärmelehre hatte die Gleichwertigkeit von Wärme und Arbeit behauptet, wobei eine Einschränkung über die Umwandlung von Wärme in Arbeit weder in der einen noch in der anderen Richtung gemacht wurde. Die Aussage des Satzes kann man also umkehren.

Die Erfahrung zeigt aber, daß man zwar Arbeit beliebig, z. B. durch Reibung, in Wärme verwandeln kann, daß aber der umgekehrten Umwandlung von Wärme in Arbeit gewisse Grenzen gesetzt sind. Man kann z. B. nicht Arbeit aus der Wärme des Meerwassers gewinnen, wenn dabei nichts anderes geschieht, als daß ein Teil des Meerwassers sich abkühlt. Es ist also unmöglich, den praktisch unerschöpflichen Wärmeverrat der Ozeane zu benutzen, um damit unsere Schiffe anzutreiben.

Eine Maschine, die Arbeit aus dem Nichts erzeugt, hatten wir das Perpetuum mobile erster Art genannt und den ersten Hauptsatz auch als die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile erster Art ausgesprochen.

Als Perpetuum mobile zweiter Art bezeichnet man mit WILHELM OSTWALD eine Maschine, die nur durch Abkühlung eines Körpers Arbeit erzeugt. Eine solche Maschine würde dem Energieprinzip nicht widersprechen, da ja für die entstandene mechanische Energie ein entsprechender Betrag an Wärmeenergie verschwunden ist. Das Perpetuum mobile zweiter Art hätte für den Menschen durchaus die gleichen Vorteile wie ein solches erster Art, da uns in der Umgebung beliebige Wärmemengen kostenlos zur Verfügung stehen. Tatsächlich ist es aber nicht gelungen, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu konstruieren, und wir folgern aus dieser Erfahrung den 1851 von THOMSON ausgesprochenen Satz:

B. Es ist keine Maschine möglich, die einem Wärmebehälter Wärme entzieht und in Arbeit verwandelt, ohne daß mit den beteiligten Körpern noch andere Veränderungen vorgehen.

M. PLANCK formuliert diesen Satz in ähnlicher Weise, nur spricht er von der Unmöglichkeit einer periodisch arbeitenden Maschine und drückt dadurch aus, daß die Maschine am Ende des Vorganges wieder in demselben Zustand sein soll wie zu Anfang. Das ist in der Fassung B dadurch berücksichtigt, daß auch die Maschine zu den beteiligten Körpern gehört, die keine Veränderungen erfahren dürfen.

Die Aussage B stellt eine weitere Form des zweiten Hauptsatzes dar, von der wir nachweisen wollen, daß sie mit der früheren gleichbedeutend ist.

Wäre nämlich eine solche Maschine möglich, so könnte man damit einen Körper z. B. von Umgebungstemperatur abkühlen, aus der ent-

zogenen Wärme Arbeit gewinnen, diese bei beliebig höherer Temperatur durch Reibung in Wärme verwandeln und einem Körper dieser höheren Temperatur zuführen. Im Endergebnis wäre dann Wärme von der niederen Temperatur der Umgebung an einen Körper höherer Temperatur übertragen worden, ohne daß sonst Veränderungen eingetreten sind. Das ist aber nach der Form A des zweiten Hauptsatzes unmöglich. Damit sind die beiden Formen aufeinander zurückgeführt.

Bei der isothermen Expansion eines Gases hatten wir gesehen, daß die einem Speicherbehälter entzogene Wärme vollständig in Arbeit umgewandelt wird, und dieser Vorgang scheint zunächst der Form B des zweiten Hauptsatzes zu widersprechen. Hierbei wird aber nicht nur einem Wärmebehälter Wärme entnommen, sondern außerdem ein Gas von höherem auf niederen Druck entspannt. Der Vorgang läßt sich mit einer bestimmten Menge Druckgas nur einmal ausführen, wobei das Gas seine Arbeitsfähigkeit verliert, man kann ihn nicht wiederholen.

Die durch Aussage B als unmöglich erklärte Maschine könnte auch den Vorgang der Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung vollständig rückgängig machen. Mit ihrer Hilfe wäre es z. B. möglich, beim Jouleschen Versuch dem Wasser die Reibungswärme wieder zu entziehen, in Arbeit zu verwandeln und damit das Gewicht wieder auf seine ursprüngliche Höhe zu heben (S. 16). Man kann daher den zweiten Hauptsatz auch in der folgenden Form aussprechen:

C. Es ist auf keine Weise möglich, einen Vorgang bei dem Wärme durch Reibung entsteht, vollständig rückgängig zu machen.

Beim Gay-Lussac-Jouleschen Versuch (S. 38) hatten wir ein Gas ohne Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr sich auf ein größeres Volumen ausdehnen lassen. Auch dieser Vorgang ist nicht umkehrbar. Wollte man ihn rückgängig machen, so müßte man das Gas zunächst unter Verbrauch von Arbeit, also z. B. durch Senken eines Gewichtes, auf das Anfangsvolumen verdichten. Dabei entsteht ein gleich großer Betrag an Wärme, die entweder bei adiabatischer Verdichtung im Gas bleibt, oder bei isothermischer Verdichtung an einem Wärmespeicher abgegeben wird. Um den Anfangszustand ganz wiederherzustellen, müßte man endlich noch das Gewicht wieder heben allein durch Verbrauch dieser Wärme, was nach Form B des zweiten Hauptsatzes unmöglich ist. Man kann diesen Satz daher auch in der folgenden Form aussprechen:

D. Die Expansion eines Gases ohne Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr von außen ist auf keine Weise wieder rückgängig zu machen.

Der Inhalt des zweiten Hauptsatzes besteht also in der Erfahrungstatsache, daß es gewisse nichtumkehrbare Vorgänge gibt. Dabei genügt es, einen solchen Vorgang anzuführen, wie das in den obigen Aussagen A bis D geschah, da sich aus der Richtigkeit einer von ihnen die Gültigkeit der andern ableiten läßt, wie wir gezeigt haben.

Da alle Vorgänge mit Reibung oder mit Temperaturgefälle verbunden

sind, gibt es streng genommen nur nichtumkehrbare Vorgänge. Umkehrbare sind nur als Grenzfälle mit mehr oder weniger guter Annäherung zu verwirklichen. Die Annäherung ist dabei im allgemeinen um so besser, je langsamer wir die Vorgänge durchführen.

Die Feststellung, daß sich manche Vorgänge nicht umkehren lassen, ist von sehr allgemeiner Art und erlaubt noch nicht in jedem Einzelfall zu unterscheiden, ob ein Übergang eines Gebildes von einem Zustand in einen anderen umkehrbar ist oder nicht. Wir werden aber eine Zustandsgröße, die sog. Entropie, einführen, die sich für jeden Zustand eines Körpers aus anderen meßbaren Zustandsgrößen zahlenmäßig feststellen läßt und deren Veränderung in jedem Einzelfall angibt, ob ein Vorgang umkehrbar ist oder nicht.

24. Der Carnotsche Kreisprozeß mit beliebigen Stoffen.

Die bei einem Kreisprozeß gewinnbare Arbeit hatten wir für den Carnotschen Kreisprozeß des vollkommenen Gases ausgerechnet. Dabei hatten wir diesen Prozeß stillschweigend als umkehrbar vorausgesetzt. Ein beliebiger Kreisprozeß ist aber keineswegs schon dann umkehrbar, wenn der Arbeitskörper sich am Ende wieder in dem gleichen Zustand befindet wie zu Anfang. Hat z. B. die Bewegung eines Kolbens Reibung oder treten zwischen dem Wärmebehälter und dem Arbeitskörper bei der Wärmeübertragung Temperaturunterschiede auf, so sind diese Vorgänge und damit der ganze Kreisprozeß nichtumkehrbar.

Wir wollen uns aber zunächst auf umkehrbare Kreisprozesse beschränken und für den wichtigsten Prozeß dieser Art, den Carnotschen Kreisprozeß mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes beweisen, daß sein Wirkungsgrad unabhängig vom Arbeitsmittel ist.

Dazu denken wir uns zwei Carnotsche Kreisprozesse nach Abb. 34, wovon der erste mit einem vollkommenen Gas, der zweite mit einem beliebigen Körper durchgeführt werde. Beide Prozesse sollen die gleiche Arbeit AL umsetzen und zwischen den gleichen Temperaturen T und T_0 arbeiten, wobei $T > T_0$ sein soll. Dann gilt für den ersten Prozeß

$$|AL| = |Q| - |Q_0|,$$

für den zweiten Prozeß

$$|AL| = |Q'| - |Q'_0|,$$

wenn wir mit dem Index ' die Wärmeumsätze des zweiten Prozesses bezeichnen. Dabei sei angenommen, daß

$$|Q'| > |Q| \text{ und damit auch } |Q'_0| > |Q_0|$$

sei. Da beide Prozesse umkehrbar sind, können wir den ersten als Arbeitsprozeß, den zweiten als Kälteprozeß laufen lassen, wobei wegen der vorausgesetzten Gleichheit der Arbeitsbeträge die im ersten Prozeß

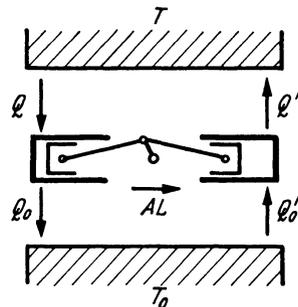


Abb. 34. Carnotscher Kreisprozeß mit zwei verschiedenen Stoffen.

gewonnene Arbeit gerade ausreicht, um den Arbeitsaufwand des zweiten zu bestreiten, ohne daß andere Energie benötigt wird. Zeitliche Verschiebungen der Energielieferung des einen Prozesses gegen den Energiebedarf des anderen kann man sich durch ein Schwungrad oder einen anderen verlustlosen Energiespeicher ausgeglichen denken.

Entnehmen wir die Wärmemenge $|Q|$ demselben Speicher von der Temperatur T , dem die Wärmemenge $|Q'|$ zufließt und führen wir ebenso die Wärmemenge $|Q_0|$ demselben Speicher von der Temperatur T_0 zu, dem wir auch die Wärmemenge $|Q'_0|$ entnehmen, so wird wegen der Voraussetzung im Endergebnis dem Speicher T_0 die Wärmemenge $|Q'_0| - |Q_0|$ entnommen und an den Speicher von der höheren Temperatur T die gleichgroße Wärmemenge $|Q'| - |Q|$ abgegeben.

Durch die gekoppelten Carnotprozesse ist also ohne Aufwand von Energie Wärme von einem Körper niedriger Temperatur an einen solchen höherer Temperatur übertragen worden, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist.

Unsere Annahme $|Q'| > |Q|$ und $|Q'_0| > |Q_0|$ war also unrichtig und es bleibt nur die Möglichkeit

$$|Q'| \leq |Q| \text{ und } |Q'_0| \leq |Q_0|.$$

Nehmen wir an, es sei

$$|Q'| < |Q| \text{ und } |Q'_0| < |Q_0|,$$

dann brauchen wir nur unsere gekoppelten Carnotprozesse umzukehren, so daß der erste mit dem Wärmeumsatz $|Q|$ und $|Q_0|$ als Kälteprozeß, der zweite mit dem Wärmeumsatz $|Q'|$ und $|Q'_0|$ als Arbeitsprozeß läuft und können ebenso wie oben nachweisen, daß dadurch die Wärmemenge $|Q| - |Q'| = |Q_0| - |Q'_0|$ ohne Energieaufwand von dem Speicher niedriger Temperatur an den höheren übertragen wird, was wieder gegen den zweiten Hauptsatz verstößt.

Nur die Möglichkeit $|Q'| = |Q|$ und $|Q'_0| = |Q_0|$ steht mit dem zweiten Hauptsatz nicht in Widerspruch, d. h. bei Carnotprozessen mit beliebigen Körpern zwischen denselben Temperaturen sind bei gleicher Arbeit auch die umgesetzten Wärmemengen gleich oder anders ausgedrückt:

Der Wirkungsgrad eines Carnotprozesses ist für alle Arbeitsmittel derselbe und hängt nur von den absoluten Temperaturen T und T_0 der beiden Wärmespeicher ab nach der Gleichung

$$\eta = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T}. \quad (93)$$

Dieser Satz ist die praktisch wichtigste Folgerung aus dem zweiten Hauptsatz. Weiter gilt die früher als Gl. (91) für das vollkommene Gas abgeleitete Beziehung

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (94)$$

nunmehr auch für den Carnotprozeß mit beliebigen Stoffen. Dabei sind die Wärmemengen wieder als algebraische Größen einzusetzen.

Die vorstehende Beweisführung ist charakteristisch für die Thermodynamik. Einer der Hauptsätze wird als allgemein gültiges Prinzip an die Spitze gestellt und die Richtigkeit oder Unrichtigkeit von Schlüssen wird dadurch nachgeprüft, daß man ihre Vereinbarkeit mit ihm untersucht.

25. Die Temperaturskala des vollkommenen Gases als thermodynamische Temperaturskala.

Aus Gl. (94) folgt, daß sich auch für ein beliebiges Arbeitsmedium die bei einem Carnotprozeß umgesetzten Wärmemengen wie die zugehörigen Temperaturen verhalten nach der Gleichung

$$\frac{Q}{|Q_0|} = \frac{T}{T_0}.$$

Diese Beziehung führt die Temperaturskala allein auf die Messung von Wärmemengen zurück, die sich nach dem ersten Hauptsatz stets als Messungen mechanischer Energie ausführen lassen.

Da in Gl. (94a) nur Verhältnisse von Wärmemengen und von Temperaturen vorkommen, bleibt ein Faktor willkürlich, der den Maßstab der Temperaturskala bestimmt. Man erhält ihn wieder dadurch, daß man den Temperaturunterschied von Dampf- und Eispunkt willkürlich gleich 100° setzt. Damit kann unsere aus den Eigenschaften des vollkommenen Gases abgeleitete Temperaturskala auch unabhängig von der Möglichkeit eines solchen Gases und ohne Bezugnahme auf irgendwelche Stoffeigenschaften nur durch thermische Energiemessungen mit Hilfe von Carnotschen Kreisprozessen erhalten werden. Man nennt sie daher auch thermodynamische Temperaturskala.

Würden wir z. B. bei so hohem Druck und bei so niedrigen Temperaturen leben, daß uns der gasförmige Zustand der Materie unbekannt wäre, so könnten wir mit Hilfe von Carnotschen Kreisprozessen an festen oder flüssigen Körpern doch zu derselben Temperaturskala kommen, die uns das vollkommene Gas in einfacherer Weise durch Druck- oder Volumenmessungen liefert.

26. Beliebige Kreisprozesse, Arbeitsverlust bei nichtumkehrbaren Prozessen.

Wir vergleichen nun den Carnotschen Prozeß mit einem beliebigen anderen, aber auch umkehrbaren Kreisprozeß, der zwischen denselben Wärmespeichern arbeitet und den gleichen Arbeitsumsatz hat. Denken wir uns beide Prozesse wieder wie in Abb. 34 so gekuppelt, daß der eine als Kraftmaschine, der andere als Wärmepumpe läuft, dann läßt sich durch dieselben Überlegungen wie oben nachweisen, daß gegen den zweiten Hauptsatz verstoßen würde, wenn beide Prozesse nicht auch denselben Wärmeumsatz hätten. Daraus folgt, daß der Wirkungsgrad aller zwischen Wärmespeichern derselben Temperaturen arbeitenden umkehrbaren Kreisprozesse derselbe ist.

Wir wenden uns jetzt zur Behandlung nichtumkehrbarer Kreisprozesse und denken uns einen solchen mit einem Carnotprozeß derart

gekuppelt, daß der nichtumkehrbare als Kraftmaschine, der Carnotsche als Wärmepumpe läuft. Beide Prozesse sollen wieder zwischen denselben Wärmespeichern arbeiten, und der erste soll dem wärmeren Speicher gerade die Wärmemengen entnehmen, die der zweite ihm zuführt.

Nach den Überlegungen des vorigen Abschnitts kann die Arbeitsausbeute des nichtumkehrbaren Prozesses keinesfalls größer sein, als der Arbeitsbedarf des Carnotschen, denn sonst würden die gekuppelten Prozesse einen Arbeitsüberschuß liefern, wobei weiter keine Veränderungen stattfänden, als daß dem kälteren Wärmespeicher Wärme entzogen und in Arbeit verwandelt würde, was der zweite Hauptsatz ausschließt.

Der Arbeitsgewinn des nichtumkehrbaren Prozesses kann also nur ebenso groß oder kleiner sein, als der Arbeitsbedarf des Carnotschen. Wäre das erste der Fall, so würde auch dem kälteren Speicher von dem ersten Prozeß gerade die Wärmemenge zugeführt, die ihm der zweite entzieht, d.h. im ganzen würden überhaupt keine Veränderungen eintreten, da der Carnotprozeß alles wieder rückgängig macht, was beim ersten Prozeß geschieht, dieser wäre also umkehrbar, was unserer Voraussetzung widerspricht. Daraus folgt:

Der Wirkungsgrad eines nichtumkehrbaren Prozesses ist stets kleiner als der eines umkehrbaren, wenn beide zwischen denselben Temperaturen arbeiten.

Jeder nichtumkehrbare Vorgang ist also gleichbedeutend mit Arbeitsverlusten.

Bei der Reibung ist der Arbeitsverlust offenbar. Er ist aber auch bei der Wärmeübertragung unter endlichem Temperaturgefälle vorhanden. Hätten wir nämlich in dieses Temperaturgefälle einen Carnotschen Kreisprozeß eingeschaltet, bei dem Wärme in umkehrbarer Weise von höherer auf niedrigere Temperatur gelangt und sich zugleich ein Wärmebetrag in Arbeit verwandelt, so wäre diese Arbeit gewonnen worden. Wird dagegen der Gegenwert dieser Arbeit als Wärme bei der niederen Temperatur abgegeben, so läßt sich daraus nach der Aussage B des zweiten Hauptsatzes auf keine Weise wieder Arbeit gewinnen.

In unseren thermodynamischen Maschinen müssen wir also stets umkehrbare Vorgänge anstreben, wenn wir hohe Wirkungsgrade erreichen wollen.

27. Die Entropie als Zustandsgröße. Das Clausiussche Integral des umkehrbaren Kreisprozesses.

Betrachten wir einen schmalen Carnotprozeß mit einem beliebigen Körper zwischen benachbarten Adiabaten α und β nach Abb. 35 der durch die Isothermen T_a und T_b begrenzt wird und wobei dem Körper die Wärmemengen dQ_a und dQ_b zugeführt bzw. entzogen werden, so ist nach Gl. (94)

$$\frac{dQ_a}{T_a} + \frac{dQ_b}{T_b} = 0,$$

wenn die Wärmemengen als algebraische Größen betrachtet werden. Ändern wir den Carnotprozeß so, daß wir auf der Isotherme T'_a von der

Adiabate α auf die Adiabate β übergehen, so ist wieder

$$\frac{dQ'_a}{T'_a} + \frac{dQ_b}{T_b} = 0;$$

daraus folgt

$$\frac{dQ'_a}{T'_a} = -\frac{dQ_b}{T_b},$$

d.h. gleichgültig, an welcher Stelle wir von einer Adiabate zur benachbarten übergehen, stets hat $\frac{dQ}{T}$ denselben Wert.

Wir führen nun durch die Gleichung

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (95)$$

nach CLAUSIUS eine neue Größe S ein, die wir die Entropie des arbeitenden Körpers nennen und deren Änderung durch Messung der in umkehrbarer Weise zugeführten Wärme und der Temperatur zu ermitteln ist. Nach der Gl. (25) des ersten Hauptsatzes kann man dafür auch

$$dS = \frac{dU + APdV}{T} \quad (95a)$$

schreiben. Die Dimension der Entropie ist kcal/grad, ihre Einheit 1 kcal/grad heißt auch 1 Clausius.

Längs jeder Adiabate ist $dQ=0$ und daher $S = \text{konst.}$ Die Adiabaten sind also zugleich Linien konstanter Entropie oder Isentropen. Für jeden Körper lassen sich die Adiabaten durch Versuche bestimmen, sie bilden in P, V -Diagramm eine lückenlose Schar von sich nirgends schneidenden Kurven. Würden sich zwei Adiabaten schneiden, so ließe sich ein Kreisprozeß mit drei Ecken durchführen, der von diesen beiden Adiabaten bis zu ihrem Schnittpunkt und einer Isotherme begrenzt ist, bei dem Wärme nur längs einer Isotherme zugeführt wird und daraus eine äquivalente Arbeit erzeugt wird, ohne daß sonst etwas geschieht. Das ist aber nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich.

Nimmt man für eine Adiabate willkürlich den Wert der Entropie an, so kann man mit Hilfe der Gl. (95) die Entropie für die benachbarte und schrittweise weitergehend vermittels einer einfachen Integration auch für jede andere Adiabate ermitteln. Die Entropie hat also an jeder Stelle P, V einen bestimmten Wert und ist damit eine Zustandsgröße des Körpers. Die Schar der Adiabaten stellt die Entropie in derselben Weise dar wie die Isothermenschar die Temperatur.

Bringt man einen Körper umkehrbar von einem Zustand 1 auf einen Zustand 2, so ändert sich die Entropie um

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (95b)$$

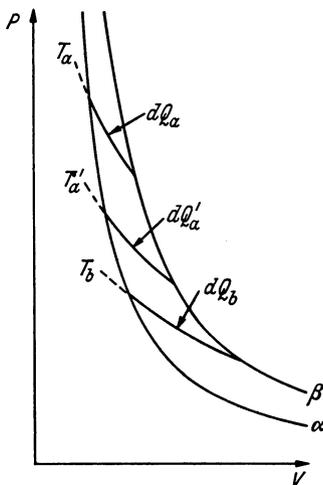


Abb. 35. Carnotprozeß zwischen benachbarten Adiabaten.

wobei der Wert dieser als Clausiussches Integral bezeichneten Größe unabhängig von dem Wege ist, auf dem man von 1 nach 2 gelangt. Denn jeder Weg kann beliebig genau durch eine Zickzacklinie aus kleinen Isothermen- und Adiabatenstücken ersetzt werden. Dabei liefern zu dem Integral nur die Isothermenstücke Beiträge. Die Größe dieser Beiträge zwischen denselben Adiabaten ist unabhängig davon, längs welcher Isotherme man integriert. In Abb. 28 ist also

$$\int_{1,a}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1,b}^2 \frac{dQ}{T},$$

wenn mit a und b der obere bzw. der untere Integrationsweg der Abbildung bezeichnet wird.

Bringt man das rechte Integral auf die linke Seite, kehrt seine Grenzen um und faßt beide Integrale in eins zusammen, so folgt für jeden beliebigen geschlossenen Integrationsweg $1a2b$ über einen umkehrbaren Kreisprozeß

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint dS = 0, \quad (95c)$$

wobei der Kreis am Integralzeichen den geschlossenen Weg bezeichnet. Damit erhalten wir den wichtigen Satz:

Bei jedem umkehrbaren Kreisprozeß bleibt die Entropie ungeändert.

Dieser Satz gilt nicht nur für den Arbeitskörper allein, sondern auch für das ganze System mit Einschluß der beiden Wärmespeicher, denn die Entropieänderungen der Speicher sind denen des Arbeitskörpers entgegengesetzt gleich. Da wir ferner keinerlei Einschränkungen gemacht hatten, weder für das arbeitende Medium, noch für die Art des Kreisprozesses, wenn dieser nur umkehrbar war, gilt dieser Satz für beliebig zusammengesetzte Körper und sehr verschiedenartige Vorgänge, auch solche, bei denen sich umkehrbare chemische Reaktionen abspielen.

28. Die Entropie als vollständiges Differential und die absolute Temperatur als integrierender Nenner.

In der Mathematik bezeichnet man einen Differentialausdruck von zwei oder mehr unabhängigen Veränderlichen, dessen Integral vom Wege unabhängig ist, als vollständiges Differential. Die zugeführte Wärme

$$dQ = dU + APdV = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + AP\right] dV$$

war ebenso wie die geleistete Arbeit vom Wege abhängig, wie wir bereits auf S. 26 gesehen hatten und daher kein vollständiges Differential. Durch Division mit der absoluten Temperatur T , die nach der Zustandsgleichung eine Funktion von P und V ist, entsteht daraus das vollständige Differential

$$dS = \frac{dU + APdV}{T(P, V)} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + AP\right] dV}{T(P, V)} \quad (96)$$

das die Entropie S als Zustandsgröße definiert. Die absolute Temperatur ist der integrierende Nenner, der aus dem unvollständigen Differential dQ das vollständige dS macht.

Ein vollständiges Differential entsteht immer durch Differenzieren (vgl. Abb. 6 und 11) einer Funktion zweier Veränderlicher

$$z = f(x, y),$$

die sich geometrisch als Fläche darstellen läßt, und lautet

$$dz = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy.$$

Dabei sind die partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = f_x(x, y)$ und $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = f_y(x, y)$ wieder Funktionen von x und y . Da sie Ableitungen derselben Funktion sind, muß zwischen ihnen die Gleichung

$$\frac{\partial f_x(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial f_y(x, y)}{\partial x} \quad (97)$$

gelten, wie man sofort erkennt, wenn man ein zweites Mal nach der zuerst konstant gehaltenen Veränderlichen differenziert. Diese Beziehung ist die Bedingung für ein vollständiges Differential und heißt Integrabilitätsbedingung.

Zur Veranschaulichung betrachten wir die Fläche $z = f(x, y)$ wieder als topographische Darstellung z. B. eines Berggeländes mit x als Ost- und y als Nordrichtung. Dann ist $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$ nichts anderes als die Steigung an einer Stelle x, y , wenn man in östlicher Richtung fortschreitet, $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$ die Steigung in nördlicher Richtung. Die Ausdrücke $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx$ und $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$ sind die Höhenunterschiede, wenn man um dx bzw. dy fortschreitet, und das vollständige Differential

$$dz = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$

ist der im ganzen überwundene Höhenunterschied, wenn man zugleich oder nacheinander um dx nach Osten und um dy nach Norden geht. Legt man einen beliebigen Weg zwischen den Punkten x_1, y_1 und x_2, y_2 zurück und integriert über alle dz , so leuchtet sofort ein, daß der Höhenunter-

schied $\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} dz = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1)$ unabhängig von dem gewählten Wege ist.

In der unmittelbaren Umgebung eines Punktes x_1, y_1 können die Steigungen $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = A$ und $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = B$ als feste Werte angesehen werden. Dann ist $dz = A dx + B dy$ die Gleichung eines kleinen Flächenelementes, das die Fläche $z = f(x, y)$ oder eine aus ihr durch Parallelverschiebung längs der z -Achse um eine Integrationskonstante z_0 hervorgegangene, berührt. Die Wegunabhängigkeit des Integrals bedeutet

geometrisch, daß sich die durch den vollständigen Differentialausdruck definierten Flächenelemente zu einer Schar diskreter Flächen zusammenschließen. Bei der Integration längs eines beliebigen Weges bleibt man immer auf einer und derselben Fläche dieser Schar. Es ist nicht möglich, einen Integrationsweg anzugeben, der von einer Fläche der Schar zu einer anderen führt.

In einem Differentialausdruck von der Form

$$dZ = X(x, y) dx + Y(x, y) dy \quad (98)$$

mit beliebigen $X(x, y)$ und $Y(x, y)$ ist im allgemeinen die Bedingung (97) nicht erfüllt und man kann keine Fläche $Z = f(x, y)$ angeben, deren Differentiation den Ausdruck (98) ergibt.

Aber stets läßt sich eine Funktion $N(x, y)$, der integrierende Nenner, finden, die in den obigen Ausdruck eingesetzt diesen zu dem vollständigen Differential

$$d\varphi = \frac{dZ}{N(x, y)} = \frac{X(x, y)}{N(x, y)} dx + \frac{Y(x, y)}{N(x, y)} dy \quad (99)$$

macht. Um das einzusehen, setzen wir den Ausdruck (98) gleich null, d. h. wir gehen aus von der zugehörigen sog. Pfaffschen Differentialgleichung

$$X(x, y) dx + Y(x, y) dy = 0 \quad (100)$$

und schreiben

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X(x, y)}{Y(x, y)},$$

wobei die rechte Seite dieses Ausdrucks

$$-\frac{X(x, y)}{Y(x, y)} = R(x, y) \quad (101)$$

eine gegebene Funktion von x und y ist. Dadurch ist in jedem Punkte x, y eine Richtung $\frac{dy}{dx}$ bestimmt, wie in Abb. 36 angedeutet. Die Differentialgleichung lösen oder integrieren heißt Kurven suchen, die an jeder Stelle die durch sie bestimmte Richtung haben. Man sieht aus der Abbildung, daß die Lösung eine Kurvenschar ist, die einen Bereich der Koordinatenebene stetig und lückenlos überdeckt, wenn die Funktionen $X(x, y)$ und $Y(x, y)$ gewissen Stetigkeitsbedingungen genügen. Diese Kurvenschar kann als topographische Darstellung der Fläche

$$\varphi(x, y) = z \quad (102)$$

angesehen werden, wobei jeder Kurve ein bestimmter Wert c von z zugeordnet ist. Das Differential dieser Fläche ist natürlich ein vollständiges und lautet

$$dz = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy.$$

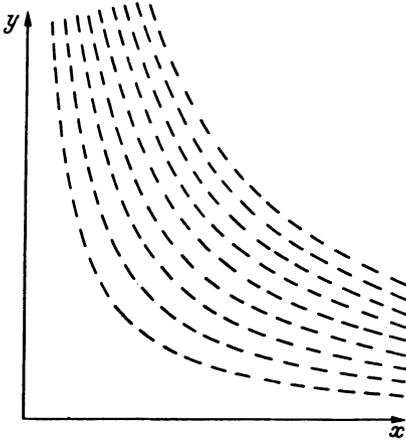


Abb. 36.
Integralkurven einer Differentialgleichung.

Für jede Kurve $z = \text{konst.}$ dieser Fläche gilt

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dy}{dx} = - \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\frac{\partial \varphi}{\partial y}}.$$

Andererseits ist nach Gl. (100)

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{X(x, y)}{Y(x, y)}.$$

Diese beiden Gleichungen sind nur dann miteinander verträglich, wenn sich $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ und $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ von $X(x, y)$ und $Y(x, y)$ nur um denselben Nenner $N(x, y)$ unterscheiden, also wenn

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{X(x, y)}{N(x, y)} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{Y(x, y)}{N(x, y)}$$

ist. Durch Division mit $N(x, y)$ wird also aus dem unvollständigen Differential das vollständige.

Der integrierende Nenner ist keine eindeutig bestimmte Funktion, sondern kann sehr viele verschiedene Formen haben. Ist nämlich ein integrierender Nenner $N(x, y)$ gefunden, derart, daß

$$d\varphi = \frac{X(x, y)}{N(x, y)} dx + \frac{Y(x, y)}{N(x, y)} dy$$

ein vollständiges Differential ist, und wird mit $F(\varphi)$ eine willkürliche Funktion von φ eingeführt, so sieht man sofort, daß auch

$$d\Phi = F(\varphi) d\varphi = \frac{X(x, y)}{\left[\frac{N(x, y)}{F(\varphi)} \right]} dx + \frac{Y(x, y)}{\left[\frac{N(x, y)}{F(\varphi)} \right]} dy \quad (103)$$

ein vollständiges Differential und demnach auch $\frac{N(x, y)}{F(\varphi)}$ ein neuer integrierender Nenner ist. Dabei geht $d\Phi$ aus $d\varphi$ durch Multiplikation mit einer nur von φ abhängigen willkürlichen Funktion hervor, was mit einer willkürlichen Verzerrung des Maßstabes von φ gleichbedeutend ist.

Zur Erläuterung dieser mathematischen Überlegungen betrachten wir das Differential

$$dz = -y dx + x dy. \quad (104)$$

Die Prüfung an Hand von Gl. (97) ergibt

$$\frac{\partial(-y)}{\partial y} = -1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial x}{\partial x} = 1.$$

Beide Ausdrücke sind verschieden, das Differential ist also kein vollständiges.

Um ein Bild über die Lage der durch dieses Differential definierten Flächenelemente zu erhalten, führen wir in der x, y -Ebene Polarkoordinaten ein:

$$\begin{aligned} x &= r \cos \alpha; & dx &= \cos \alpha dr - r \sin \alpha d\alpha \\ y &= r \sin \alpha; & dy &= \sin \alpha dr + r \cos \alpha d\alpha, \end{aligned}$$

dann geht Gl. (104) über in

$$dz = r^2 d\alpha.$$

Betrachtet man in dieser Gleichung dz und $d\alpha$ als Veränderliche, so wird ihr z. B. durch ein kleines Flächenelement genügt, das aus der Ebene $z = 0$ an der Stelle r durch Drehung um den Radiusvektor so weit herausgedreht ist, daß seine Neigung in der Richtung α die Größe $\frac{dz}{r d\alpha} = r$ hat. Mit wachsendem r wächst also die Neigung des Flächenelementes proportional an. Alle Flächenelemente für die Punkte der Ebene $z = 0$ erhält man, indem man den Radiusvektor mit den an ihm befestigt gedachten Flächenelementen um die z -Achse dreht. Abb. 37 deutet die Lage dieser Flächenelemente für sieben solche Radienvektoren an. Alle der Differentialgleichung überhaupt genügenden Flächenelemente erhält man, wenn man die bisher gewonnenen parallel zur z -Achse um die willkürliche Integrationskonstante z_0 verschiebt. Jedem Punkt des Raumes ist so ein Flächenelement zugeordnet.

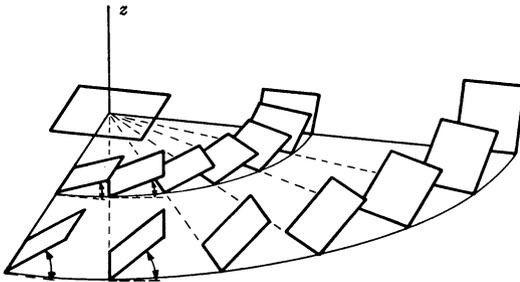


Abb. 37. Lage der durch das unvollständige Differential (104) definierten Flächenelemente.

Von der Lage aller dieser Flächenelemente kann man sich auch auf folgende Weise ein Bild machen: Dreht man eine in der z -Achse liegende Schraubenspindel eine Schraubenmutter, so beschreiben alle Punkte der beliebig ausgedehnt gedachten Mutter

bei geeigneter Steigung und richtigem Drehsinn Schraubenlinien, die auf allen unseren Flächenelementen senkrecht stehen.

Durch diese Flächenelemente kann man, wie die Anschauung lehrt, keine zusammenhängenden Flächen legen. Versucht man im Sinne einer Integration von einem Punkte x_1, y_1 zu einem Punkte x_2, y_2 zu gelangen, indem man immer von einem Flächenelement zum nächsten in Richtung seiner Ebene anschließenden fortschreitet, so gelangt man je nach dem gewählten Integrationswege zu ganz verschiedenen Werten von z .

Durch den integrierenden Nenner $N(x, y)$ wird an Stelle von z die neue Variable φ nach der Gleichung

$$dz = N(x, y) d\varphi = -y dz + x dy$$

eingeführt. Die durch diese Gleichung definierten Flächenelemente haben im Koordinatensystem x, y, φ offenbar eine andere Neigung gegen die Ebene $\varphi = \text{konst.}$ als vorher im System x, y, z gegen die Ebene $z = \text{konst.}$

Da nur die dritte Koordinate um einen Faktor geändert wurde, ist die Neigungsänderung jedes Flächenelementes gleichbedeutend mit einer Drehung um die in ihm enthaltene, zur x, y -Ebene parallele Gerade. Diese Drehung ist für jede Stelle x, y eine andere, entsprechend dem Wert der Funktion $N(x, y)$.

Die Aufgabe, einen integrierenden Nenner zu finden, besteht also darin, die Funktion $N(x, y)$ so zu wählen, daß nach der Drehung sich alle Flächenelemente zu einer Schar in sich geschlossener Flächen zusammenlegen.

Dividiert man $dz = -y dx + x dy$ z. B. durch xy , so wird daraus das vollständige Differential

$$d\varphi = \frac{dz}{xy} = -\frac{dx}{x} + \frac{dy}{y},$$

denn jetzt ist die Integrabilitätsbedingung erfüllt, wie man durch Differenzieren leicht erkennt.

Die Integration ergibt

$$\varphi = \ln \frac{x}{y} + \text{konst.}$$

Das ist eine Schar von Flächen, die durch Parallelverschieben längs der φ -Achse auseinander hervorgehen. Der Ausdruck $N(x, y) = xy$ war also ein integrierender Nenner. Nach Gl. (103) sind Ausdrücke der Form $F(\varphi) \cdot N(x, y)$ weitere integrierende Nenner, wobei $F(\varphi)$ eine willkürliche Funktion ist. Setzen wir z. B.

$$F(\varphi) = e^\varphi = e^{\ln \frac{x}{y}} = \frac{y}{x},$$

so erhalten wir in

$$N_1 = \frac{y}{x} N = y^2$$

einen anderen integrierenden Nenner; damit ergibt sich das vollständige Differential

$$d\Phi = \frac{dz}{y^2} = -\frac{1}{y} dx + \frac{x}{y^2} dy$$

oder integriert

$$\Phi = -\frac{x}{y} + \text{konst.}$$

Das ist wieder eine Schar von Flächen, die durch Parallelverschieben längs der Φ -Achse auseinander hervorgehen. In dieser Weise lassen sich durch Wahl anderer Funktionen $F(\varphi)$ beliebig weitere integrierende Nenner angeben.

29. Ableitung des Wirkungsgrades des Carnotschen Kreisprozesses und der absoluten Temperaturskala ohne Benutzung der Eigenschaften des vollkommenen Gases.

Die absolute Temperaturskala hatten wir zunächst mit Hilfe des vollkommenen Gases eingeführt und auch bei der Ermittlung des Wirkungsgrades des Carnotschen Kreisprozesses die Eigenschaften dieses Gases in Gestalt des Boyle-Mariotteschen und des Gay-Lussac-Jouleschen Gesetzes benutzt. Nachträglich wurde dann mit Hilfe des zweiten

Hauptsatzes nachgewiesen, daß der berechnete Wirkungsgrad für alle Körper gilt und daß sich die Temperaturskala des vollkommenen Gases auch aus Carnotschen Kreisprozessen mit beliebigen Körpern ableiten läßt. Dieser Weg entspricht der historischen Entwicklung und ist zur Einführung am bequemsten, da er an das einfache und anschauliche Verhalten des vollkommenen Gases anknüpft. Vom axiomatischen Standpunkt sind die Ableitungen aber insofern nicht ganz befriedigend, als sie die Existenz eines Gases voraussetzen, das sich praktisch nur als Grenzfall verwirklichen läßt.

Im folgenden sollen dieselben Ergebnisse in strengerer Weise abgeleitet werden, ohne die Eigenschaften des vollkommenen Gases zu benutzen.

Wir gehen aus von einer beliebigen, temperaturabhängigen Eigenschaft, z. B. dem Druck oder der Volumenänderung eines Stoffes oder von der thermoelektrischen Kraft eines Metallpaares und legen dadurch eine empirische Temperaturskala t fest, die wir für unsere Temperaturmessungen benutzen und die nicht mit der Skala des vollkommenen Gases übereinstimmt.

Wie früher seien zwei große Wärmespeicher vorhanden, deren Temperaturen nach unserer empirischen Temperaturskala zu t_1 und t_2 bestimmt wurden, wobei $t_1 > t_2$ ist. Wir führen mit einem beliebigen Arbeitsmedium einen Carnotschen Kreisprozeß durch, bei dem die längs der oberen Isotherme aufgenommene Wärme Q_1 dem Wärmespeicher 1 bei der Temperatur t_1 entzogen, die längs der unteren Isotherme abgegebene Wärme Q_2 an den Wärmespeicher 2 bei der Temperatur t_2 abgeführt wird. Dann verwandelt sich die bei dem Carnotprozeß verschwundene Wärme nach der Gleichung $Q_1 - |Q_2| = AL$ in Arbeit, die wir uns etwa in Gestalt eines gehobenen Gewichtes aufgespeichert denken. Da der Vorgang umkehrbar ist, kann man ihn durch eine beliebig kleine Wirkung wieder rückgängig machen. Dabei sinkt das Gewicht wieder auf seine alte Höhe herab, wobei sich seine mechanische Energie wieder in Wärme verwandelt; dem kälteren Speicher 2 wird eine Wärmemenge $|Q_2|$ bei der Temperatur t_2 entzogen und dem wärmeren Speicher 1 die Wärmemenge Q_1 bei der Temperatur t_1 zugeführt im Sinne der Arbeitsweise einer Wärmepumpe.

Wir wollen nun beweisen, daß der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{AL}{Q_1}$$

und damit auch das Verhältnis $\vartheta = \frac{Q_1}{|Q_2|}$ der umgesetzten Wärmemengen von der Wahl des Arbeitsmediums unabhängig ist.

Dazu denken wir uns zwei Maschinen a und b (vgl. Abb. 38), deren jede einen umkehrbaren Carnotschen Kreisprozeß zwischen denselben zwei Wärmespeichern von den Temperaturen t_1 und t_2 ausführen kann. Die Arbeitsstoffe beider Maschinen seien beliebig, die eine möge etwa mit Wasserdampf, die andere mit schwefliger Säure arbeiten. Beide Kreisprozesse sollen dieselbe Arbeit AL liefern, und nach Abbildung so miteinander gekoppelt sein, daß der eine zum Antrieb des andern dient, wobei ein Schwungrad die Ungleichmäßigkeit der Arbeitsabgabe und -auf-

nahme ausgleicht. Bezeichnen wir die umgesetzten Wärmemengen beider Maschinen mit entsprechenden Indizes, so gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$|Q_{1a}| - |Q_{2a}| = |Q_{1b}| - |Q_{2b}|,$$

wobei aber noch $|Q_{1a}| \neq |Q_{1b}|$ und $|Q_{2a}| \neq |Q_{2b}|$ sein möge.

Wir nehmen zunächst an, daß $|Q_{1a}| < |Q_{1b}|$ also auch $|Q_{2a}| < |Q_{2b}|$ ist, lassen a als Arbeitsmaschine und b als Wärmepumpe laufen und b durch a antreiben. Da beide Maschinen zwischen denselben Wärmespeichern arbeiten, so würden sie im Ergebnis die Wärmemenge

$$|Q_{2b}| - |Q_{2a}| = |Q_{1b}| - |Q_{1a}|$$

von dem Speicher mit der Temperatur t_2 auf den Speicher mit der höheren Temperatur t_1 übertragen, ohne daß sonst irgendwelche Ver-

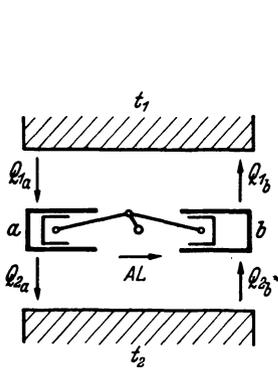


Abb. 38.

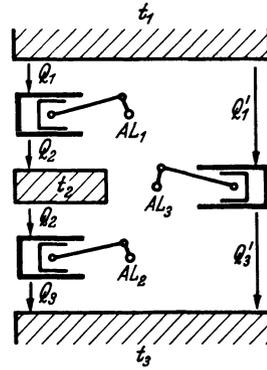


Abb. 39.

Abb. 38 und 39. Carnotsche Kreisprozesse bei beliebiger empirischer Temperaturskala.

änderungen auftreten. Das ist aber nach dem zweiten Hauptsatz ausgeschlossen. Es kann also nur $|Q_{1a}| \leq |Q_{1b}|$ und damit auch $|Q_{2a}| \leq |Q_{2b}|$ sein.

Wäre aber $|Q_{1a}| > |Q_{1b}|$ und $|Q_{2a}| > |Q_{2b}|$, so brauchte man nur die Arbeitsweise beider Maschinen zu vertauschen, also b als Arbeits- und a als Wärmepumpe laufen zu lassen, und würde ohne Energieaufwand die Wärmemenge $|Q_{2a}| - |Q_{2b}| = |Q_{1a}| - |Q_{1b}|$ von dem kälteren Speicher an den wärmeren übertragen, was wieder gegen den zweiten Hauptsatz verstößt. Dieser Satz wird nur dann nicht verletzt, wenn $|Q_{1a}| = |Q_{1b}|$ und $|Q_{2a}| = |Q_{2b}|$ ist. Daraus folgt, daß der Wirkungsgrad η und das Verhältnis ϑ der umgesetzten Wärmemengen unabhängig sind von der Art des Arbeitsmittels, sie können nur abhängen von den Temperaturen der beiden Wärmespeicher, und man kann schreiben

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{1 - \eta} = \vartheta(t_1, t_2). \quad (105)$$

Um die noch unbekanntten Funktionen $\vartheta(t_1, t_2)$ zu bestimmen, schalten wir nach Abb. 39 hinter einen zwischen den Temperaturen t_1 und t_2

arbeitenden Carnotprozeß einen zweiten, der zwischen den Temperaturen t_2 und t_3 arbeitet, derart, daß die vom ersten Prozeß bei t_2 abgeführte Wärmemenge Q_2 zugleich die dem zweiten Prozeß zugeführte Wärme ist. Zum Ausgleich zeitlicher Verschiebungen des Wärmeumsatzes kann dabei ein Zwischenspeicher von der Temperatur t_2 eingeschaltet sein, der bei jedem Arbeitsspiel ebensoviel Wärme abgibt wie aufnimmt.

Wenn wir den Wärmemengen dieselben Indizes geben wie den zugehörigen Temperaturen, dann gilt

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \vartheta(t_1, t_2)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \vartheta(t_2, t_3).$$

Daraus folgt durch Multiplikation

$$\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \vartheta(t_1, t_2) \cdot \vartheta(t_2, t_3). \quad (106)$$

Läßt man andererseits unmittelbar zwischen den Speichern t_1 und t_3 einen dritten Carnot-Prozeß arbeiten, der die Wärmemenge $|Q_1| = |Q_1|$ vom Speicher t_1 aufnimmt und die Wärmemenge $|Q'_3|$ an den Speicher t_3 abgibt, so muß $|Q'_3| = |Q_3|$ und damit die Arbeit AL_3 des dritten Prozesses gleich der Summe der Arbeiten $AL_1 + AL_2$ der ersten beiden sein. Wäre das nicht der Fall und wäre etwa $AL_3 > (AL_1 + AL_2)$ und damit $|Q_3| > |Q'_3|$, so könnte man die beiden hintereinander geschalteten Prozesse umkehren und zusammen durch den dritten antreiben, wobei noch ein Arbeitsüberschuß $AL_3 - (AL_1 + AL_2)$ verfügbar bliebe. Da nach Voraussetzung $|Q'_1| = |Q_1|$ war, wird dem Speicher t_1 ebensoviel Wärme zugeführt wie entzogen. Dasselbe gilt für den Speicher t_2 . Nur bei Speicher t_3 gleichen sich die Wärmemengen nicht aus, sondern es wird ihm im ganzen die Wärmemenge $|Q_3| - |Q'_3|$ entzogen. Im Endergebnis wird also eine Arbeit $AL_3 - (AL_1 + AL_2)$ geleistet allein dadurch, daß dem Speicher t_3 Wärme entzogen wird. Nach dem zweiten Hauptsatz ist aber ein solcher Vorgang unmöglich, es kann daher nicht $AL_3 > (AL_1 + AL_2)$ und $|Q_3| > |Q'_3|$ sein.

In gleicher Weise kann man durch Umkehrung der drei Prozesse nachweisen, daß auch nicht $AL_3 < (AL_1 + AL_2)$ und $|Q_3| < |Q'_3|$ sein kann. Nur $AL_3 = AL_1 + AL_2$ und $|Q_3| = |Q'_3|$ ist mit dem zweiten Hauptsatz verträglich.

Dann gilt aber für den dritten Prozeß auch

$$\frac{|Q'_1|}{|Q'_3|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \vartheta(t_1, t_3). \quad (107)$$

Aus Gl. (106) und (107) folgt

$$\vartheta(t_1, t_3) = \vartheta(t_1, t_2) \cdot \vartheta(t_2, t_3). \quad (108)$$

In dieser Gleichung steht auf der linken Seite eine Funktion nur von t_1 und t_3 , auf der rechten Seite kommt noch t_2 in beiden Funktionen vor. Damit die Gleichung erfüllt ist, muß t_2 herausfallen. Das geschieht, wenn t_2 auf der rechten Seite bei der einen Funktion nur im Nenner, bei der

anderen nur im Zähler vorkommt. Da alle drei Funktionen ϑ dieselbe Gestalt haben, muß ϑ von der Form $\vartheta(t_a, t_b) = \frac{\Theta(t_a)}{\Theta(t_b)}$ sein, wobei $\Theta(t)$ im Zähler und Nenner dieselbe Funktion der einzigen Veränderlichen t ist. Dann geht Gl. (108) über in

$$\frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_3)} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)} \cdot \frac{\Theta(t_2)}{\Theta(t_3)},$$

und t_2 fällt auf der rechten Seite heraus.

Damit wird

$$\vartheta(t_1, t_3) = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_3)}, \quad (109)$$

und das Verhältnis der bei einem beliebigen Carnotprozeß zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 umgesetzten Wärmemengen ist

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)}. \quad (110)$$

Die Funktion $\Theta(t)$ muß für eine gegebene empirische Temperaturskala t durch Versuche bestimmt werden, indem man Carnotsche Kreisprozesse zwischen einer festen Temperatur t_2 , z. B. dem Eispunkt und allen möglichen Temperaturen t_1 ausführt und dabei jedesmal das Verhältnis der umgesetzten Wärmemengen $|Q_1|/|Q_2|$ mißt. Geht man von einer anderen empirischen Temperatur τ aus, indem man ein anderes Temperaturmeßgerät verwendet, dessen Skala durch die Gleichung $t = f(\tau)$ auf die zuerst benutzte bezogen ist, so ergibt sich für Θ als Funktion von τ die Form

$$\Theta[f(\tau)].$$

Da Θ nur aus dem Verhältnis der bei Carnotprozessen umgesetzten Wärmemengen bestimmt wird, kommt für gleiche Temperaturen, einerlei welche Zahlen ihnen in den verschiedenen empirischen Skalen zugeordnet sind, immer derselbe Wert Θ heraus. Man bezeichnet daher die von den zufälligen Eigenschaften eines Temperaturmeßgeräts unabhängige Größe Θ als thermodynamische Temperatur. Da die Gl. (110) uns nur Verhältnisse von Θ liefert, ist in der thermodynamischen Temperatur noch ein konstanter Faktor willkürlich, den wir so bestimmen, daß die Differenz der Werte beim Dampfunkt und Eispunkt

$$\Theta_D - \Theta_E = 100^\circ$$

ist. Führt man einen Carnotprozeß zwischen diesen beiden Punkten durch, so wird der Versuch

$$\frac{|Q_E|}{|Q_D| - |Q_E|} = \frac{\Theta_E}{\Theta_D - \Theta_E} = 2,7316$$

ergeben, und der Eispunkt erhält den Zahlenwert

$$\Theta_E = 2,7316 \cdot (\Theta_D - \Theta_E) = 273,16^\circ.$$

Damit ist ohne Bezug auf die Ausdehnungseigenschaften irgendeines Körpers die thermodynamische Temperaturskala festgelegt.

Früher hatten wir mit Hilfe des vollkommenen Gases durch die Gleichung

$$\frac{Pv}{R} = T$$

eine Temperaturskala T auf Druck- und Volumenmessungen aufgebaut. Für den Carnotprozeß mit einem vollkommenen Gas hatte sich ergeben:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Daraus folgt zusammen mit Gl. (110)

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (111)$$

Θ und T können sich also nur durch eine Konstante unterscheiden. Da wir aber den Gradwert von T auf S. 1 auch so bestimmt hatten, daß

$$T_D - T_E = 100^\circ \quad (111a)$$

wurde, stimmt die thermodynamische Temperaturskala mit der des vollkommenen Gases überein, und wir können diese mit Recht auch als thermodynamische oder als absolute Temperaturskala bezeichnen.

Da sich Druck- und Volumenmessungen sehr viel einfacher ausführen lassen als Wärmemengenmessungen an Carnotschen Kreisprozessen, verwirklicht man die absolute Temperaturskala praktisch mit Hilfe des vollkommenen Gases, wie wir bereits gezeigt haben.

30. Einführung der absoluten Temperaturskala und des Entropiebegriffes ohne Hilfe von Kreisprozessen.

Im vorigen Abschnitt hatten wir die Ableitung der absoluten Temperaturskala freigemacht von der Benutzung der Eigenschaften des vollkommenen Gases. Jetzt wollen wir dieselben Ergebnisse noch auf anderem von M. PLANCK angegebenen Wege ableiten, der auch ohne Kreisprozesse auskommt.

Der Ausdruck für die einem beliebigen Körper zugeführte Wärme

$$dQ = dU + APdV = \frac{\partial U}{\partial t} dt + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + AP \right) dV,$$

in dem U und P Funktionen von V und von der empirischen Temperatur t sein mögen, war, wie wir gesehen haben, kein vollständiges Differential. Wie sich rein mathematisch ergab, muß aber immer ein integrierender Nenner $N(t, V)$ existieren, der aus dem unvollständigen Differential das vollständige

$$dS = \frac{dU + APdV}{N(t, V)} \quad (112)$$

macht. Dann ist $S(t, V)$ eine Zustandseigenschaft des betrachteten Körpers, die für einen bestimmten integrierenden Nenner durch Angabe zweier Zustandsgrößen, z. B. von t und V , bis auf eine Integrationskonstante bestimmt ist. Wie wir gesehen haben, gibt es aber viele inte-

grierende Nenner; denn jeder Ausdruck der Form $N(t, V) \cdot f(S)$, wobei $f(S)$ eine willkürliche Funktion von S bedeutet, ist ein solcher. Die Größe S , die wir Entropie nennen, ist daher erst dann eindeutig bestimmt, wenn wir diese willkürliche Funktion festgelegt haben. Wir lassen diese Unbestimmtheit, die durchaus von gleicher Art ist wie die der empirischen Temperaturskalen, vorläufig bestehen und rechnen zunächst mit einem willkürlich herausgegriffenen integrierenden Nenner, von dem wir nur fordern, daß

$$N > 0$$

ist.

Aus Gl. (112) folgt dann, daß die Adiabaten Kurven $S = \text{konst.}$ sind, und jeder Adiabate kann man einen bestimmten Wert von S zuordnen, wenn für eine Adiabate das zugehörige S vereinbart wird.

Wir betrachten nun das Verhalten zweier Körper, deren Zustand wir durch die unabhängigen Veränderlichen V_1, t_1 und V_2, t_2 kennzeichnen, wobei unter t die mit einer beliebigen empirischen Skala gemessene Temperatur verstanden ist. Beide Körper sollen umkehrbare Zustandsänderungen ausführen können, wobei wir uns die mechanische Arbeit durch Heben und Senken von Gewichten aufgespeichert denken. Ebenso wie früher können dabei z. B. wie in der Abb. 40 angedeutet die Gewichte an Fäden hängen, die auf geeigneten, jederzeit abänderbaren Kurven abrollen, derart, daß stets Gleichgewicht besteht.

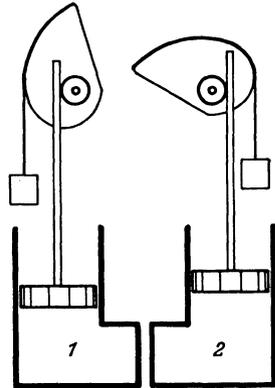


Abb. 40.
Umkehrbare Zustandsänderung zweier Körper.

Sind beide Körper sowohl voneinander wie von der Umgebung adiabatisch abgeschlossen, so kann der Zustand jedes von ihnen sich nur längs einer Adiabaten ändern, wobei die Größen S_1 und S_2 bestimmte feste Werte behalten, wenn wir für jeden Körper bestimmte integrierende Nenner $N_1(t_1, V_1)$ und $N_2(t_2, V_2)$ gewählt haben.

Änderungen von S_1 und S_2 sind aber in umkehrbarer Weise auf folgende Weise möglich: Wir bringen beide Körper durch adiabatische Zustandsänderungen zunächst auf eine gemeinsame Temperatur t , stellen dann zwischen ihnen eine wärmeleitende Verbindung her und lassen die Wärmemenge dQ umkehrbar zwischen ihnen austauschen. Dann nimmt der eine Körper gerade die Wärme auf, die der andere abgibt, und es ist

$$dU_1 + AP_1 dV_1 + dU_2 + AP_2 dV_2 = 0, \tag{113}$$

wobei U_1 und U_2 bzw. P_1 und P_2 Funktionen von V_1 bzw. V_2 und der gemeinsamen Temperatur t sind. Dafür kann man nach Gl. (112) schreiben

$$N_1 \cdot dS_1 + N_2 \cdot dS_2 = 0. \tag{113a}$$

Durch die Gl. (113) bzw. (113a) wird die Änderung der drei Veränder-

lichen V_1 , V_2 und t , welche den Zustand des Systems bestimmen, einer Bedingung unterworfen, so daß nur zwei von ihnen, z. B. V_1 und t , willkürlich wählbar sind. Wenn also der eine Körper auf einen Zustand V_1 , t gebracht ist, so ist dadurch auch der Zustand des anderen eindeutig bestimmt.

Wir können aber darüber hinaus sagen: Jedesmal, wenn der erste Körper wieder seine ursprüngliche Entropie S_1 hat und zwar gleichgültig bei welcher Temperatur, muß auch der zweite Körper wieder die ursprüngliche Entropie S_2 annehmen. Denn wenn der erste Körper wieder die alte Entropie hat, so liegt sein Zustand wieder auf der ursprünglichen Adiabaten und man kann beide Körper trennen und den ersten adiabatisch und umkehrbar wieder auf den Anfangszustand bringen. Da der ganze Vorgang als umkehrbar vorausgesetzt war, muß dann auch der Zustand des zweiten Körpers wieder auf der ursprünglichen Adiabaten entsprechend der Entropie S_2 liegen, so daß man auch ihn adiabatisch und umkehrbar auf den Anfangszustand zurückführen kann. Würde der Zustand des zweiten Körpers nach der Trennung nicht wieder auf derselben Adiabaten liegen, so könnte man ihn zunächst adiabatisch umkehrbar auf seine Anfangstemperatur zurückführen, so daß er von da aus auf einer Isotherme umkehrbar ganz auf den Anfangszustand zurückgebracht würde. Längs dieser Isotherme muß entweder Wärme zugeführt oder Wärme entzogen werden. Wäre eine Wärmezufuhr nötig, so müßte diese Wärme, da sie nicht verschwinden kann und der Zustand beider Körper wieder derselbe ist, sich in Arbeit verwandelt haben. Das ist aber nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich. Wäre ein Wärmeentzug erforderlich, so müßte diese Wärme aus Arbeit entstanden sein, denn sie kann nicht aus der inneren Energie der beiden Körper stammen, da diese wieder in ihrem Anfangszustand sind. Der Vorgang wäre also nicht-umkehrbar, was unserer Voraussetzung widerspricht.

Bei der betrachteten umkehrbaren Zustandsänderung zweier Körper gehört also zu einem bestimmten Wert der Entropie des einen ein ganz bestimmter Wert der Entropie des anderen und zwar unabhängig davon, bei welcher Temperatur die beiden Körper Wärme ausgetauscht hatten. Wenn wir in Gl. (113) an Stelle der unabhängigen Veränderlichen V_1 , V_2 und t die unabhängigen Veränderlichen S_1 , S_2 und t einführen, so muß demnach die Temperatur herausfallen und eine Beziehung nur zwischen S_1 und S_2 übrig bleiben von der Form

$$F(S_1, S_2) = 0 \quad (114)$$

oder differenziert

$$\frac{\partial F}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F}{\partial S_2} dS_2 = 0. \quad (114a)$$

Damit diese Gleichung mit Gl. (113a), in der auch die beiden Differentiale dS_1 und dS_2 vorkommen, vereinbar ist, muß

$$-\frac{dS_2}{dS_1} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\frac{\partial F}{\partial S_1}}{\frac{\partial F}{\partial S_2}}$$

sein, d.h. der Quotient N_1/N_2 hängt nur von S_1 und S_2 , nicht von der Temperatur ab, da in F die Temperatur nicht vorkommt.

Nun ist aber N_1 nur eine Funktion von S_1 und t , N_2 nur eine Funktion von S_2 und t . Es müssen daher N_1 und N_2 von der Form

$$N_1 = f_1(S) \cdot T \quad \text{und} \quad N_2 = f_2(S) \cdot T$$

sein, wobei T nur eine Funktion der Temperatur t ist, wenn diese bei der Division herausfallen soll. Da die Funktionen $f_1(S)$ und $f_2(S)$ ganz willkürlich sind, also auch gleich 1 sein können, haben wir einen für alle Körper verwendbaren integrierenden Nenner $T(t)$ gefunden, der nicht mehr von zwei Veränderlichen abhängt, sondern eine Funktion der Temperatur allein ist.

Diese Temperaturfunktionen T bezeichnen wir als absolute Temperatur. Der in ihr noch unbestimmte willkürliche Faktor wird wieder mit Hilfe des Eis- und Dampfes festgelegt.

Die absolute Temperatur eines Körpers ist demnach definiert als diejenige Funktion seiner empirisch gewonnenen Temperatur, die als integrierender Nenner der zugeführten Wärme für alle Körper, unabhängig von ihren besonderen Eigenschaften, dienen kann.

Die Willkür in der Wahl der integrierenden Nenner beseitigen wir dadurch, daß wir die willkürliche Funktion $f_1(S)$ und $f_2(S)$ gleich 1 setzen, so daß

$$N_1 = N_2 = T$$

wird. Dann lautet Gl. (112)

$$dS = \frac{dU + APdV}{T}, \quad (115)$$

und wir können die so von der Willkür des Maßstabes befreite Größe S in Übereinstimmung mit unseren früheren Festlegungen als Entropie bezeichnen.

Die vorstehende Ableitung führt auf die absolute Temperaturskala und auf die Entropie mit einem Mindestaufwand von Erfahrungstaten, sie setzt weder das Vorhandensein eines vollkommenen Gases voraus, noch macht sie von Kreisprozessen Gebrauch. Vom logischen Standpunkt ist sie darum den andern Ableitungen überlegen. Für den Anfänger sind aber die von uns vorher begangenen Wege anschaulicher.

31. Die Entropie der Gase und anderer Körper.

Die Anwendung von Gl. (95 a) auf die Menge von 1 kg eines vollkommenen Gases ergibt

$$ds = \frac{c_v dT + APdv}{T}, \quad (116)$$

wenn wir die auf 1 kg bezogene Entropie wieder mit kleinem Buchstaben schreiben. Mit Hilfe der Zustandsgleichung kann man daraus eine der

Größen P , v oder T eliminieren. Die Elimination von P liefert

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v} = c_v \left(\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dv}{v} \right) \quad (117)$$

oder integriert bei konstanter spezifischer Wärme

$$s = c_v [\ln T + (\kappa - 1) \ln v] + s_1 \quad (117a)$$

oder

$$s = c_v \ln(T v^{\kappa-1}) + s_1, \quad (117b)$$

wobei s_1 die Integrationskonstante ist. Eliminiert man v , so erhält man

$$s = c_p \ln \frac{T}{P^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} + s_2. \quad (118)$$

Durch Elimination von T ergibt sich

$$s = c_v \ln(P v^{\kappa}) + s_3. \quad (119)$$

Die Formeln zeigen, daß die Entropie, wie es sein muß, längs der Adiabate $P v^{\kappa} = \text{konst.}$ unveränderlich ist, d.h. die Adiabate ist zugleich Isentrope.

Bei nur von der Temperatur abhängigen spezifischen Wärmen ergibt die Integration, wenn wir zugleich auf die auf 1 kmol bezogenen und mit großen deutschen Buchstaben bezeichneten Zustandsgrößen übergehen,

$$\mathfrak{S} = \int_0^T \mathfrak{C}_v \frac{dT}{T} + A \mathfrak{R} \ln \mathfrak{V} + \mathfrak{S}_0, \quad (120)$$

wobei \mathfrak{S}_0 die Integrationskonstante ist.

Geht man von der spezifischen Wärme \mathfrak{C}_p aus, so erhält man aus

$$dQ = \frac{\mathfrak{C}_p dT - A \mathfrak{P} dP}{T}$$

in entsprechender Weise

$$\mathfrak{S} = \int_0^T \mathfrak{C}_p \frac{dT}{T} - A \mathfrak{R} \ln P + \mathfrak{S}'_0. \quad (121)$$

Diese beiden Gleichungen stellen für $\mathfrak{V} = \text{konst.}$, bzw. $P = \text{konst.}$ im T , \mathfrak{S} -Diagramm die Scharen der Isochoren und Isobaren dar. Aus einer Kurve jeder Schar ergeben sich die andern, durch Parallelverschiebung, ebenso wie bei den logarithmischen Isobaren und Isochoren für konstante spezifische Wärme.

Für die Anwendung braucht man in der Regel nur Entropiedifferenzen. In Tab. 16 sind für die wichtigsten Gase, die mit Hilfe der spezifischen Wärme \mathfrak{C}_p nach Tab. 12 gerechneten Entropieunterschiede zwischen 0°C und t bei konstantem, sehr kleinen Druck nach JUSTI und LÜDER¹ zusammengestellt. Die Zahlen gelten genügend genau, auch noch bei 1 at, nur bei den Dämpfen treten in der Nähe der Sättigung Abweichungen auf.

¹ Forschg. Ing.-Wes. Bd. 6 (1935) S. 209.

Tab. 16. Entropiedifferenz \mathcal{S}_{p_0} in kcal/kmol grad der Gase zwischen 0° und t bei konstantem Druck $p = 0 \text{ at.}$

t	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	HD	OH	CO	NO	H ₂ O	D ₂ O	CO ₂	N ₂ O	SO ₂	Luft
100	2,14	2,29	2,17	2,20	2,20	2,31	2,15	2,30	2,53	2,56	2,89	3,86	3,09	2,17
200	3,80	4,08	3,80	3,90	3,89	4,18	3,77	4,40	4,48	4,58	5,25	6,41	5,62	3,81
300	5,12	5,44	5,17	5,31	5,15	5,33	5,15	5,40	6,08	6,28	7,33	8,53	7,82	5,18
400	6,30	6,63	6,32	6,54	6,25	6,46	6,35	6,60	7,48	7,81	9,19	10,41	9,75	6,35
500	7,28	7,60	7,34	7,74	7,28	7,42	7,40	7,61	8,68	9,16	10,87	12,07	11,47	7,41
600	8,15	8,53	8,21	8,74	8,18	8,32	8,35	8,55	9,81	10,39	12,37	13,63	13,00	8,30
700	8,92	9,35	9,02	9,56	8,93	9,12	9,17	9,53	10,85	11,51	13,77	15,01	14,40	9,11
800	9,62	10,10	9,80	10,36	9,65	9,83	9,95	10,23	11,82	12,58	15,03	16,30	15,68	9,89
900	10,30	10,78	10,52	11,10	10,32	10,50	10,67	10,96	12,72	13,59	16,23	17,50	16,86	10,61
1000	10,90	11,38	11,20	11,79	10,94	11,13	11,35	11,66	13,58	14,53	17,32	18,59	17,94	11,29
1100	11,49	11,98	11,83	12,46	11,54	11,72	12,00	12,33	14,38	15,41	18,34	19,62	18,96	11,93
1200	12,02	12,55	12,42	13,06	12,08	12,30	12,55	12,92	15,14	16,25	19,30	20,61	19,90	12,52
1300	12,52	13,08	12,99	13,74	12,58	12,82	13,15	13,67	15,88	17,04	20,23	21,53	20,78	13,11
1400	13,00	13,60	13,52	14,20	13,08	13,30	13,67	14,00	16,58	17,78	21,09	22,41	21,64	13,62
1500	13,45	14,10	14,02	14,80	13,54	13,73	14,17	14,48	17,26	18,52	21,90	23,25	22,41	14,14
1600	13,87	14,55	14,47	15,18	14,01	14,15	14,65	14,95	17,90	19,20	22,70	24,02	23,18	14,57
1700	14,30	15,11	14,91	15,72	14,46	14,37	15,07	15,40	18,53	19,88	23,44	24,75	23,87	15,02
1800	14,72	15,43	15,31	16,07	14,88	14,97	15,50	15,85	19,13	20,50	24,15	25,47	24,56	15,41
1900	15,10	15,82	15,72	16,50	15,28	15,35	15,89	16,26	19,73	21,11	24,83	26,14	25,18	15,82
2000	15,48	16,23	16,12	16,92	15,68	15,74	16,28	16,68	20,28	21,69	25,47	26,78	25,79	16,23
2100	15,85	16,58	16,49	17,34	16,03	16,11	16,66	17,07	20,82	22,24	26,11	27,41	26,38	16,60
2200	16,20	16,93	16,85	17,86	16,38	16,46	17,02	17,45	21,33	22,79	26,69	27,98	26,95	16,99
2300	16,63	17,30	17,20	18,16	16,73	16,80	17,37	17,85	21,83	23,30	27,26	28,56	27,50	17,33
2400	16,86	17,65	17,52	18,46	17,08	17,15	17,71	18,18	22,33	23,80	27,82	29,23	28,01	17,64
2500	17,16	17,98	17,84	18,96	17,40	17,46	18,03	18,57	22,80	24,29	28,35	29,73	28,52	17,99
2600	17,46	18,30	18,14	19,35	17,71	17,80	18,35	18,90	23,28	24,77	28,87	30,30	28,99	18,31
2700	17,74	18,60	18,42	19,73	18,02	18,09	18,64	19,25	23,73	25,21	29,37	30,67	29,47	18,61
2800	18,02	18,90	18,72	20,12	18,31	18,37	18,92	19,58	24,13	25,65	29,86	31,25	29,94	18,93
2900	18,26	19,19	18,97	20,48	18,61	18,65	19,20	19,91	24,58	26,09	30,32	31,63	30,42	19,20
3000	18,52	19,47	19,24	20,79	18,88	18,92	19,45	20,24	24,98	26,51	30,76	32,09	30,83	19,47
M =	2,02	4,03	28,03	32,00	3,03	17,01	28,00	30,01	18,02	20,03	44,00	44,03	64,07	28,964

Die Entropie anderer Körper ist mit Hilfe der allgemeinen Gleichung

$$ds = \frac{du + AP dv}{T}$$

zu berechnen. Für feste und flüssige Körper kann man bei nicht zu hohen Drucken wegen ihrer kleinen Wärmeausdehnung in der Regel die Expansionsarbeit $APdv$ gegen du vernachlässigen. Dann verschwindet der Unterschied zwischen zugeführter Wärme Q , innerer Energie u und

Wärmeinhalt i , und wir brauchen nur eine spezifische Wärme c einzuführen. Für die Mengeneinheit gilt dann

$$ds = \frac{du}{T} = c \frac{dT}{T} \quad (122)$$

oder

$$s = \int_0^T c \frac{dT}{T} + s_0, \quad (122a)$$

wobei s_0 die Integrationskonstante ist.

Neuere theoretische Untersuchungen, die zu dem sog. Nernstschen Wärmethorem führten, das man auch als den dritten Hauptsatz der Wärmelehre bezeichnet, vgl. S. 156, haben ergeben, daß die Entropie aller festen Körper beim absoluten Nullpunkt verschwindet. Die Integrationskonstante in Gl. (122a) fällt dann fort, und man kann für feste Körper bei kleinen Drucken schreiben

$$s = \int_0^T c \frac{dT}{T}. \quad (122b)$$

Für die praktische Anwendung dieser Gleichung ist zu beachten, daß die spezifische Wärme c bei allen festen Körpern bei sehr tiefen Temperaturen schließlich bis auf Null abnimmt, es muß daher ihr ganzer Verlauf bis herab zum absoluten Nullpunkt bekannt sein, wenn man die absoluten Werte der Entropie wirklich ausrechnen will.

32. Die Entropiediagramme.

Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, kann man in Zustandsdiagramme Kurven gleicher Entropie einzeichnen. Diese sind, wie wir sahen, mit den Adiabaten identisch. Man kann aber auch die Entropie als unabhängige Veränderliche benutzen und andere Zustandsgrößen als Funktion der Entropie auftragen.

Von besonderer Bedeutung ist das von BELPAIRE 1874 eingeführte Entropiediagramm, in welchem die Temperatur als Ordinate über der Entropie als Abszisse aufgetragen ist. In diesem T, S -Diagramm stellen sich also die Isothermen als waagerechte, die Adiabaten oder Isentropen als senkrechte Linien dar. Für jede im P, V -Diagramm durch eine Kurve gegebene Zustandsänderung läßt sich im T, S -Diagramm eine entsprechende Kurve angeben. Längs eines Linienelementes 12 der Kurve des P, V -Diagramms der Abb. 41 wird eine Arbeit $dL = PdV$ geleistet gleich dem schraffierten Flächenstreifen. Zugleich wird im allgemeinen eine kleine Wärmemenge dQ zugeführt, die sich im P, V -Diagramm nicht veranschaulichen läßt. Dem Linienelement 12 entspricht im T, S -Diagramm der Abb. 42 das Linienelement 12 . Nach dem zweiten Hauptsatz war bei umkehrbarer Zustandsänderung $dQ = TdS$, das ist gerade das schraffierte Flächenstück unter dem Linienelement 12 , d. h. die bei

einer Zustandsänderung zugeführte Wärmemenge wird im T, S -Diagramm durch die Fläche unter der Kurve der Zustandsänderung dargestellt.

In dieser einfachen Veranschaulichung der Wärmemengen besteht die Bedeutung des T, S -Diagramms, das man daher auch Wärmedia-

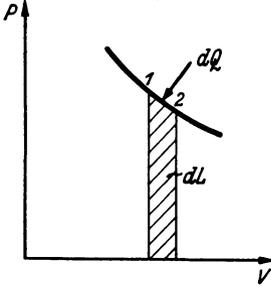


Abb. 41.

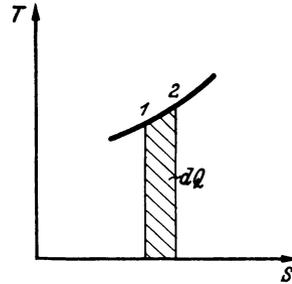


Abb. 42.

Abb. 41 und 42. Übertragung einer Zustandsänderung aus dem P, V - ins T, S -Diagramm.

gramm nennt. Ein umkehrbarer Kreisprozeß wird im T, S -Diagramm durch eine geschlossene Kurve nach Abb. 43 wiedergegeben. Dabei ist die Fläche $1a2dc$ unter der oberen Kurve die zugeführte Wärme Q , die Fläche $1b2dc$ unter dem unteren Kurvenzweig die abgeführte Wärme $|Q_0|$. Die Differenz beider: das schraffierte, von der Zustandskurve umlaufene Flächenstück bedeutet den Wärmewert $AL = Q - |Q_0|$ der geleisteten

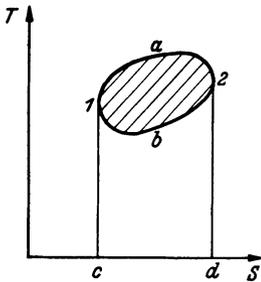


Abb. 43.

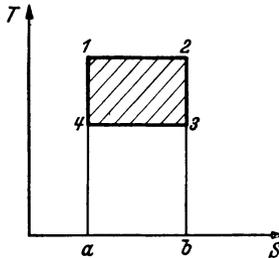


Abb. 44.

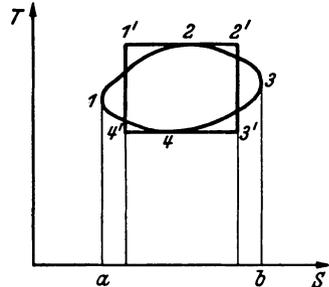


Abb. 45.

Abb. 43–45. Verschiedene Kreisprozesse im T, S -Diagramm.

Arbeit. Besonders einfach, nämlich als Rechteck, stellt sich der Carnotprozeß nach Abb. 44 im T, S -Diagramm dar. Die zugeführte Wärme Q ist gleich der Fläche $12ba$, die abgeführte $|Q_0|$ gleich der Fläche $43ba$ und die geleistete Arbeit $AL = Q - |Q_0|$ ist das Rechteck 1234 . Die Formel für den Wirkungsgrad $\eta = \frac{AL}{Q} = \frac{T - T_0}{T}$ und die Beziehung $\frac{Q}{|Q_0|} = \frac{T}{T_0}$ lassen sich sofort aus der Abb. 44 ablesen, da die Rechtecke gleich breit sind und ihre Flächen sich daher wie ihre Höhen verhalten. Ebenso einfach erhält man die Leistungsziffer Gl. (92)

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{AL} = \frac{T_0}{T - T_0}$$

eines in umgekehrter Richtung, also zur Kälteerzeugung durchgeführten Carnotprozesses. Es empfiehlt sich beim Rechnen mit Carnotprozessen, sich stets das Bild im T, S -Diagramm vor Augen zu halten und daran die Formeln abzulesen.

Vergleicht man einen Carnotprozeß mit einem beliebigen anderen umkehrbaren Kreisprozeß von gleicher Arbeitsleistung, dessen Grenztemperaturen gerade den Isothermen des Carnotprozesses entsprechen, so sieht man aus Abb. 45, daß die abgeführte Wärme $|Q_0|$ entsprechend der Fläche $143ba$ und damit wegen der vorausgesetzten Gleichheit der Arbeitsleistung auch die zugeführte Wärme Q entsprechend der Fläche $123ba$ bei dem beliebigen Prozeß größer sind als bei dem Carnotschen, d. h. der Wirkungsgrad des Carnotprozesses wird von keinem anderen zwischen den gleichen Temperaturen als untere und obere Grenze verlaufenden umkehrbaren oder nicht umkehrbaren Prozeß übertroffen. Der Carnotprozeß ist also der bestmögliche Weg für die Umwandlung von Wärme in Arbeit überhaupt.

Außer dem T, S -Diagramm wird in der Technik besonders das von MOLLIER eingeführte I, S -Diagramm benutzt, auf das wir aber erst bei der Behandlung der Dämpfe eingehen wollen, da es für Gase geringere Bedeutung hat.

33. Das Entropiediagramm der Gase.

Die Entropie der Mengeneinheit eines Gases von konstanter spezifischer Wärme war nach Gl. (117a)

$$s = c_v [\ln T + (\kappa - 1) \ln v] + s_1,$$

bei konstantem Volumen ist dann

$$s = c_v \ln T + C_1,$$

wobei $C_1 = c_v (\kappa - 1) \ln v + s_1$ für jedes Volumen v ein konstanter Wert ist. Die Isochoren sind demnach im T, S -Diagramm logarithmische Linien, die eine aus der anderen durch Parallelverschiebung längs der s -Achse hervorgehen, wie die gestrichelten Kurven der Abb. 46 zeigen.

Die Fläche unter der Isochore bedeutet die bei konstantem Volumen zugeführte Wärme, d. h. die innere Energie. Längs eines kleinen Isochorenstücks wird die Wärmemenge

$$dQ = T ds = c_v dT$$

zugeführt, demnach ist

$$\frac{c_v}{T} = \frac{ds}{dT}.$$

In Abb. 46 ist die Tangente an die Isochore gelegt und die Subtangente ac gezeichnet. Daraus folgt

$$ac = T \frac{ds}{dT}$$

d. h. die Subtangente ac der Isochore stellt zugleich die spezifische Wärme c_v dar.

Für die Isobare eines Gases von konstanter spezifischer Wärme folgt aus Gl. (118)

$$s = c_p \ln T + C_2,$$

wobei $C_2 = -c_p \frac{\kappa-1}{\kappa} \ln P + s_2$ für jeden Druck P eine Konstante ist. Die Isobaren sind also im T,s -Diagramm auch logarithmische Linien, die durch Parallelverschieben längs der s -Achse miteinander zur Deckung gebracht werden können, wie die ausgezogenen Linien der Abb. 46 zeigen, aber sie verlaufen flacher als die Isochoren. Die Fläche unter jeder Isobare ist die bei konstantem Druck zugeführte Wärmemenge und die spezifische Wärme c_p wird dargestellt durch die Subtangente bc der Isobare.

Sind die spezifischen Wärmen temperaturabhängig, so weichen Isochoren und Isobaren etwas von der Form logarithmischer Linien ab und müssen nach Gl. (120) und (121) durch Integration ermittelt werden. Aus solchen Entropietafeln kann man die Eigenschaften von Gasen veränderlicher spezifischer Wärme bequem entnehmen.

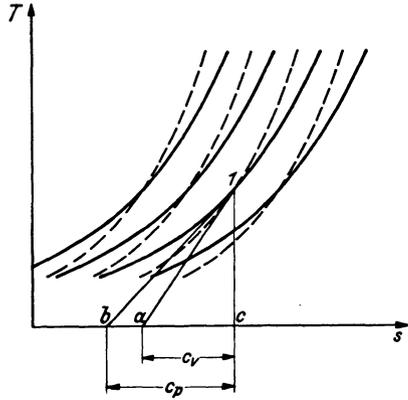


Abb. 46. T,s -Diagramm der vollkommenen Gase mit Isobaren (ausgezogen) und Isochoren (gestrichelt).

34. Das Verhalten der Entropie bei nichtumkehrbaren Vorgängen. Der zweite Hauptsatz als das Prinzip der Vermehrung der Entropie.

Der zweite Hauptsatz lehrt, daß es außer den umkehrbaren Vorgängen in der Natur auch noch andere, nichtumkehrbare, gibt, die sich zwar in der einen Richtung von selbst, d.h. ohne Änderung in der Umgebung abspielen, die man aber nicht in der umgekehrten Richtung ausführen kann, ohne daß solche Änderungen auftreten.

Wir betrachten nun einen beliebigen Körper, z. B. ein in einem Zylinder unter dem Druck eines Kolbens stehendes Gas oder ein System solcher Körper, das von der Umgebung adiabatisch abgeschlossen ist, so daß kein Energieaustausch mit ihr stattfinden kann. Damit in dem System Energieänderungen möglich sind, soll dazu auch ein Speicher für mechanische Energie gehören etwa in Form eines Gewichtes, das gehoben und gesenkt werden kann oder in Gestalt von Federn, die Arbeit aufspeichern können.

Der Zustand des Systems sei durch die erforderliche Anzahl von Zustandsgrößen eindeutig gekennzeichnet. Von einem bestimmten Anfangszustand ist eine Reihe anderer Zustände, wie wir gesehen hatten, in umkehrbarer Weise erreichbar. Nach dem zweiten Hauptsatz gibt es weiter

Zustände, die sogar von selbst erreicht werden, von denen aber eine Rückkehr zum Ausgangszustand ohne Einwirkung von außen unmöglich ist. Wir hatten solche Zustandsänderungen als nichtumkehrbar bezeichnet. Ferner können wir leicht Zustände angeben, von denen man durch eine nichtumkehrbare Zustandsänderung zu unserm Anfangszustand gelangt. Diese sind von ihm offenbar nur durch Einwirkung von außen, also in einem von der Umgebung abgeschlossenen System überhaupt nicht zu erreichen, denn es müßte ja die nichtumkehrbare Zustandsänderung wieder rückgängig gemacht werden.

In einem abgeschlossenen System hat man demnach drei Arten von Vorgängen zu unterscheiden: umkehrbare, nichtumkehrbare und unmögliche.

In dieser Weise hat CARATHEODORY den zweiten Hauptsatz ausgesprochen, indem er im wesentlichen sagt:

In beliebiger Nähe jedes Zustandes eines Systems von Körpern gibt es Nachbarzustände, die von ihm nicht auf adiabatisch umkehrbarem Wege erreichbar sind.

Wir fügen noch hinzu: Von den adiabatisch umkehrbar unerreichen Zuständen ist ein Teil auf nicht umkehrbarem Wege, ein Teil überhaupt nicht erreichbar.

Alle auf umkehrbare Weise erreichbaren Zustände sind offenbar in gewisser Weise gleichwertig, da man stets von jedem Zustand zu einem beliebigen anderen dieser Art übergehen kann, ohne daß in der Umgebung Änderungen auftreten. Bei den nicht umkehrbaren ist dagegen der Endzustand irgendwie vor dem Anfangszustand ausgezeichnet. Wir wollen diese Bevorzugung vorläufig dadurch ausdrücken, daß wir sagen, der Endzustand hat eine größere Wahrscheinlichkeit. Dabei soll unter Wahrscheinlichkeit nichts anderes verstanden werden als das Gesagte, insbesondere soll dabei noch nicht an den mathematischen Begriff der Wahrscheinlichkeit gedacht werden.

Ein einfaches mechanisches Bild dieser Vorstellung ist etwa der aus der Erfahrung abgeleitete Satz: „Wasser läuft in der Natur stets den Berg hinab, niemals bergauf.“ Verfolgen wir das Schicksal einer bestimmten kleinen Wassermenge im Gebirge, so brauchen wir sie nach einiger Zeit keinesfalls auf größerer Meereshöhe zu suchen, es kann sein, daß wir sie noch auf gleicher Höhe, wenn auch vielleicht an einer anderen Stelle finden, „wahrscheinlicher“ ist aber, daß sie inzwischen ein Stück den Berg hinabgelaufen ist. Finden wir sie auf einer tieferen Höhe wieder, so werden wir sie noch später vielleicht wieder auf dieser Höhe, wahrscheinlich aber weiter unten antreffen.

In diesem Sinne ist auch die größere Wahrscheinlichkeit der auf nicht umkehrbaren Wegen erreichbaren thermodynamischen Zustände zu verstehen.

Wir wollen nun ein Maß der Wahrscheinlichkeit thermodynamischer Zustände aufstellen und lassen dazu unser System von einem beliebigen Anfangszustand Z_1 in einen beliebigen Endzustand Z_2 übergehen. Beide Zustände sind nur an die Bedingung gebunden, daß der Übergang weder mit einem Verlust von Materie noch von Energie verbunden ist, da er

sonst schon nach dem ersten Hauptsatz und nach dem Satz von der Erhaltung der Materie unmöglich wäre.

Wir betrachten zunächst einen einzigen homogenen Körper, z. B. ein Gas, das bei der Zustandsänderung sein Volumen von V_1 auf V_2 , seine innere Energie von U_1 auf U_2 ändert, wobei wir uns die Differenz der inneren Energien dadurch aufgespeichert oder verfügbar gemacht denken, daß ein Gewicht G von der Höhe h_1 auf die Höhe h_2 gehoben oder gesenkt wird.

Wir bringen diesen Körper auf reversiblen Wege zunächst auf das Endvolumen V_2 , dann ist die innere Energie U'_2 des so erreichten Endzustandes Z'_2 im allgemeinen von U_2 verschieden, und das die Änderung der inneren Energien aufnehmende Gewicht G gelangt auf die Höhe h'_2 . Wäre U'_2 nicht von U_2 verschieden, so wären die Zustände Z_2 und Z'_2 identisch, es müßte also auch die zuerst angenommene Zustandsänderung umkehrbar gewesen sein, was unserer Voraussetzung widerspricht. Es sind also nur die beiden Fälle $U'_2 > U_2$ und $U'_2 < U_2$ möglich.

Wäre $U'_2 > U_2$ und damit $h'_2 < h_2$, so müßte man, um vom Zustand Z'_2 den Zustand Z_2 zu erreichen, bei konstantem Volumen die innere Energie des Körpers vermindern und dabei das Gewicht G von der Höhe h'_2 auf h_2 heben. Da bei konstantem Volumen entzogene innere Energie nur abgeführte Wärme sein kann, ist der Übergang von Z'_2 auf Z_2 nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich.

Es kann also nur $U'_2 < U_2$ und damit $h'_2 > h_2$ sein und man gelangt vom Zustand Z'_2 zum Zustand Z_2 , dadurch daß man das Gewicht G von h'_2 auf h_2 herabsinken läßt, die geleistete Arbeit durch Reibung in Wärme verwandelt und durch die Zufuhr dieser Wärme die innere Energie des Körpers erhöht. Unser ursprünglich betrachteter nichtumkehrbarer Vorgang ist also in einen reversiblen adiabatischen und in eine einfache Umwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung, die nach dem zweiten Hauptsatz nicht umkehrbar ist, zerlegt.

Wir fragen nun nach dem Verhalten der Entropie

$$dS = \frac{dU + APdV}{T}$$

bei diesen beiden Teilvorgängen. Bei einem reversiblen adiabatischen Vorgang ist

$$dQ = dU + APdV = 0$$

und damit auch die Entropieänderung gleich Null.

Bei dem zweiten Teilvorgang der Zustandsänderung bei konstantem Volumen konnte, wie vorstehend aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitet wurde, die innere Energie nur zunehmen, dann muß aber auch die Entropie wachsen, da dU und dS für $dV = 0$ stets das gleiche Vorzeichen haben.

Bei dem Reibungsvorgang entstand Wärme aus Arbeit, von außen wurde keine Wärme zugeführt, es war also $dQ = 0$, trotzdem nahm die Entropie zu. Daraus sehen wir, daß bei nicht umkehrbaren Vorgängen die Gleichung $dS = \frac{dQ}{T}$ nicht mehr als Definitionsgleichung der Entropie

verwendbar ist, da $dS > \frac{dQ}{T}$ wird. Die Gleichung

$$dS = \frac{dU + APdV}{T}$$

auf deren rechter Seite nur Zustandsgrößen vorkommen, bleibt aber stets gültig (vgl. S. 100).

Was hier für einen einfachen Körper abgeleitet wurde, läßt sich auf ein System von beliebig vielen Körpern verallgemeinern. Um das zu beweisen, bringt man diese Körper nacheinander bis auf den letzten in reversibler Weise auf ihren Endzustand. Dabei sind außer adiabatischen Zustandsänderungen auch solche zuzulassen, bei denen ebenso wie in Gl. (113) Wärme von einem Körper auf den anderen in reversibler Weise, also bei verschwindend kleinen Temperaturunterschieden übertragen wird. Dann ist die Entropiezunahme des wärmeaufnehmenden Körpers gerade so groß, wie die Entropieabnahme des wärmeabgebenden, und es tritt in der Summe keine Entropieänderung ein. Der letzte Körper wird umkehrbar adiabatisch auf sein Endvolumen gebracht und kann dann ebenso wie der vorher betrachtete einzelne Körper nur in nicht umkehrbarer Weise unter Entropiezunahme seinen Endzustand erreichen. Damit ist allgemein der Satz bewiesen:

Bei allen umkehrbaren Vorgängen bleibt die Entropie konstant, bei nicht umkehrbaren nimmt sie zu. Die Entropie ist also das gesuchte Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes. Man kann daher den zweiten Hauptsatz auch als das Prinzip von der Vermehrung der Entropie bezeichnen und folgendermaßen aussprechen:

Die Summe der Entropien aller an einem Vorgang beteiligten Körper nimmt stets zu, nur im Grenzfall der reversiblen Vorgänge bleibt sie ungeändert.

Eine Abnahme der Entropie könnte nur bei der Umkehrung nicht umkehrbarer Vorgänge auftreten und ist daher unmöglich. Dehnt man diese neue Formulierung des zweiten Hauptsatzes auf alle überhaupt vorhandenen Körper aus, so kann man mit CLAUSIUS sagen:

Die Entropie der Welt strebt einem Höchstwert zu.

Die Energie der Welt ist dagegen nach dem ersten Hauptsatz eine konstante Größe.

Die Darstellung des zweiten Hauptsatzes mit Hilfe der Entropie enthält durch die Einführung des Begriffes Entropie die Definition dieser Größe und damit auch die der absoluten Temperatur. Beide Definitionen lassen sich allein aus reversiblen Zustandsänderungen erhalten mit Hilfe der Aussage des zweiten Hauptsatzes, daß es gewisse Vorgänge wie den Übergang von Wärme von einem Körper niederer auf einen Körper höherer Temperatur nicht gibt. Außerdem sagt diese Darstellung aber noch, daß die Entropie eines abgeschlossenen, d. h. von außen keine Beeinflussungen erfahrenden Systems nur zunehmen kann.

Betrachten wir die von irgendeinem Zustand möglichen Zustandsänderungen eines abgeschlossenen Systems, so können wir auf reversiblen, adiabatischen Wege eine gewisse Menge von benachbarten Zustandsänderungen erreichen. In dem einfachen Falle eines homogenen Körpers,

z. B. eines Gases, dessen Druck wir uns nach Abb. 32 durch einen geeigneten Mechanismus im Gleichgewicht gehalten denken, liegen alle diese Zustände auf einer Kurve $PV^\kappa = \text{konst.}$ Außerdem sind alle Zustände höherer Entropie erreichbar; sie liegen sämtlich auf der einen Seite der Adiabate. Alle auf der anderen Seite der Adiabate auch in beliebig kleiner Entfernung liegenden Zustände sind dagegen ohne von außen kommende Einwirkungen nicht erreichbar.

35. Spezielle nicht umkehrbare Prozesse.

a) Reibung.

Wir betrachten das gegen die Umgebung abgeschlossene System der Abb. 47 bestehend aus zwei Wärmespeichern von den Temperaturen T und T_0 , einer Maschine zur Ausführung Carnotscher Kreisprozesse mit einem beliebigen Arbeitsmedium und einem Gewicht G zur Aufspeicherung mechanischer Arbeit. Durch einen Carnotschen Kreisprozeß können wir dem Behälter T die Wärmemenge Q entziehen, die Arbeit AL gewinnen und die Wärmemenge Q_0 an den Behälter T_0 abführen. Dabei erfährt der Behälter T eine Entropieabnahme $\frac{Q}{T}$, der Behälter T_0 eine Entropiezunahme $\frac{Q_0}{T_0}$. Nach dem zweiten Hauptsatz ist

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

also

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = 0.$$

Die Arbeit $AL = G \cdot h$ ist dabei in dem gehobenen Gewicht aufgespeichert.

Lassen wir nun unter Reibung das Gewicht heruntersinken, wobei die entwickelte Reibungswärme $Q_r = AL$ an den Behälter T_0 abgeführt wird, so erfährt dieser eine Entropiezunahme

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_0} = \frac{AL}{T_0}. \quad (123)$$

Es ist also die vorher durch den reversiblen Vorgang gewonnene Arbeit wieder in Wärme verwandelt und dem kälteren Speicher zugeführt worden, so daß dieser gerade dieselbe Wärmemenge aufgenommen hat, die dem ersten Behälter entzogen wurde.

b) Wärmeleitung unter Temperaturgefälle.

Dasselbe Endergebnis wie durch den Carnotprozeß und die nachträgliche Verwandlung der gewonnenen Arbeit durch Reibung in Wärme von der Temperatur des kälteren Speichers ist auch durch Überströmen der Wärmemenge Q vom Behälter T auf den Behälter T_0 durch eine wärmeleitende Verbindung zu erreichen. Diese Wärmebrücke können wir uns von beliebig kleiner Masse vorstellen, so daß ihre Wärmeaufnahme gegen

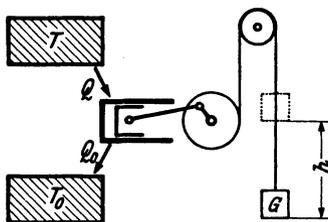


Abb. 47. Zustandsänderungen in einem abgeschlossenen System.

die fortgeleitete Wärme verschwindet. Dann erfährt der wärmere Speicher die Entropieverminderung $\frac{|Q|}{T}$, der kältere die Entropievermehrung $\frac{Q}{T_0}$, und im ganzen nimmt die Entropie um $\Delta S = \frac{Q}{T_0} - \frac{|Q|}{T}$ zu.

Gleichen zwei Körper ihre Temperaturen aus, was entweder durch wärmeleitende Verbindung oder bei flüssigen und gasförmigen Körpern auch durch Mischung geschehen kann, so berechnet man nach der Mischungsregel zunächst die Ausgleichtemperatur. Aus den Temperaturänderungen beider Teile ergeben sich die Entropieänderungen, deren algebraische Summe die Entropiezunahme des Vorganges ist.

Hat der eine Körper das Gewicht G_1 , die spezifische Wärme c_1 und die absolute Temperatur T_1 , der andere, wärmere das Gewicht G_2 , die spezifische Wärme c_2 und die Temperatur T_2 aus, so ist die Ausgleichstemperatur nach Gl. (12)

$$t_m = \frac{G_1 c_1 t_1 + G_2 c_2 t_2}{G_1 c_1 + G_2 c_2},$$

und die Entropiezunahme des Vorganges beträgt bei konstanten spez. Wärmen

$$\Delta S = G_1 c_1 \int_{T_1}^{T_m} \frac{dT}{T} - G_2 c_2 \int_{T_2}^{T_m} \frac{dT}{T} = G_1 c_1 \ln \frac{T_m}{T_1} - G_2 c_2 \ln \frac{T_2}{T_m}. \quad (124)$$

Diese Gleichung gilt bei Mischungsvorgängen nur, wenn beide Körper gleiche chemische Zusammensetzung haben. Ist das nicht der Fall, wie z. B. bei der Mischung zweier verschiedener Gase, so tritt außer dem Ausgleich der Wärmen auch noch eine Diffusion der Gase ineinander ein, die mit einer weiteren Entropiezunahme verbunden ist, die wir später berechnen wollen.

c) Drosselung.

In eine Rohrleitung, durch die ein Gas strömt, denken wir uns einen Widerstand in Gestalt eines porösen Pfropfens aus Asbest, Ton, Filz od. dgl. eingebaut, derart, daß das Gas einen endlichen Druckabfall beim Durchströmen dieses Hindernisses erfährt. Dieser Vorgang, den man als Drosselung bezeichnet, ist offenbar nicht umkehrbar, denn wir müßten denselben endlichen Druckabfall, aber in der umgekehrten Richtung, überwinden, wenn wir das Gas wieder zurückströmen lassen wollten, ganz ähnlich wie es bei der Reibung eines Kolbens in einem Zylinder der Fall ist. Diese Ähnlichkeit wird noch deutlicher, wenn wir uns die Gasvolumina in den engen Kanälen des Drosselpfropfens als kleine Kolben vorstellen, die unter Reibung hindurchgepreßt werden.

An der Drosselstelle soll von außen weder Wärme zugeführt, noch entzogen werden, dann muß die ganze Reibungsarbeit als Wärme an das Gas übergehen. Die Wärmespeicherung des Drosselpfropfens spielt dabei keine Rolle, wenn man das Gas genügend lange hindurchströmen läßt, bis der Drosselpfropfen die Temperatur des Gases hat.

In Abb. 48 ist ein solcher Drosselpfropfen zwischen zwei Rohrleitungen dargestellt, durch die Gas in der Richtung der Pfeile hindurchströmt.

Die Zustandsgrößen des Gases vor dem Drosselpropfen seien mit dem Index 1, dahinter mit dem Index 2 bezeichnet.

Den Druck des Gases in den Leitungen denken wir uns durch zwei bewegliche Kolben aufrechterhalten, von denen der linke jedem Kilogramm Gas die Arbeit $P_1 v_1$ zuführt, während der rechte vom Gas die Arbeit $P_2 v_2$ empfängt. Da an der Drosselstelle kein Wärme- oder Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet, ist nach dem ersten Hauptsatz die Zunahme der im Gas enthaltenen Energie gleich der Summe der von außen ausgeübten Wirkungen. Außer der inneren Energie hat das mit der Geschwindigkeit w strömende Gas auch noch eine mechanische Energie in Form der lebendigen Kraft $\frac{w^2}{2g}$ für ein Kilogramm Gas, deren Zunahme ebenfalls von der zugeführten Arbeit bestritten werden muß. Es gilt demnach, wenn man die mechanischen Energien auf Wärmemaß umrechnet,

$$u_2 - u_1 + A \left(\frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g} \right) = A (P_1 v_1 - P_2 v_2)$$

oder

$$u_1 + A P_1 v_1 + A \frac{w_1^2}{2g} = u_2 + A P_2 v_2 + A \frac{w_2^2}{2g}$$

und mit

$$i = u + A P v$$

$$i_1 + A \frac{w_1^2}{2g} = i_2 + A \frac{w_2^2}{2g}. \tag{125}$$

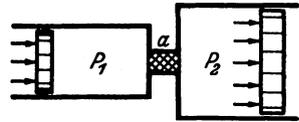


Abb. 48. Drosselung eines Gases durch einen porösen Pfropfen a.

Vernachlässigt man die Änderung der Geschwindigkeitsenergie, indem man entweder die Geschwindigkeiten klein genug wählt (bei Gasen etwa $w < 40$ m/s) oder indem man den Rohrquerschnitt hinter der Drosselstelle soviel größer wählt, daß trotz der Volumenzunahme die Strömungsgeschwindigkeit nicht ansteigt, wie das in der Abb. 48 angedeutet ist, so erhält man

$$i_1 = i_2 \quad \text{oder} \quad di = 0, \tag{125a}$$

d.h. bei der Drosselung bleibt der Wärmehalt ungeändert.

Bei vollkommenen Gasen ist dann wegen $di = c_p dT$ auch die Temperatur konstant. Bei wirklichen Gasen und Dämpfen nimmt dagegen im allgemeinen die Temperatur ab, wie wir später noch genauer sehen werden.

Wenden wir die Gl. (26) des ersten Hauptsatzes für 1 kg Gas

$$dQ = di - A v dP$$

auf den Drosselvorgang mit $di = 0$ an, so wird

$$dQ = -A v dP \quad \text{oder integriert} \quad Q_{12} = -A \int_{P_1}^{P_2} v dP.$$

Da dP bei der Drosselung negativ ist, ergibt sich also eine positive Wärmezufuhr, obwohl wir ausdrücklich bei der Drosselung jeden Wärmeaustausch mit der Umgebung ausgeschlossen hatten. Dieser Widerspruch

klärt sich folgendermaßen: Die Arbeit $-\int_{P_1}^{P_2} v dP$ ist, wie wir bei der Um-

kehrung der Druckluftherzeugung gesehen hatten, die aus 1 kg Preßluft in der Preßluftmaschine gewinnbare Arbeit. Diese Arbeit könnte auch hier gewonnen werden, wenn wir die Drosselstelle durch eine Preßluftmaschine ersetzen und in dieser das Gas umkehrbar vom Drucke P_1 auf den Druck P_2 entspannen würden. Im Drosselpfropfen wird diese Arbeit aber durch Reibung in Wärme verwandelt und in dieser Form dem Gas zugeführt.

Wenn die Gl. (95) für Drosselvorgänge ihren Sinn behalten soll, muß demnach unter der zugeführten Wärme auch die auf nicht umkehrbare Weise aus Reibung entstandene mitgerechnet werden. Das gilt auch für andere nicht umkehrbare Vorgänge.

Daher ist die Definitions-gleichung der Entropie je kg in der Form

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

für nicht umkehrbare Vorgänge nur richtig, wenn unter dQ solche in nicht umkehrbarer Weise aus Arbeit entstandenen Wärmemengen mitgezählt werden. Die aus der Verbindung der Gl. (25) und (26) mit der Entropiedefinition folgenden Gleichungen

$$ds = \frac{du + APdv}{T} \quad \text{und} \quad ds = \frac{di - AvdP}{T} \quad (126)$$

können dagegen ohne Vorbehalt auch auf nicht umkehrbare Zustandsänderungen angewendet werden. Die letzte Gleichung liefert mit $di = 0$ den Entropiezuwachs bei der Drosselung

$$s_2 - s_1 = -A \int_1^2 \frac{v}{T} dP. \quad (126a)$$

Um die Integration ausführen zu können, muß noch der Integrationsweg angegeben werden, da über die Abhängigkeit des spez. Volumens v vom Druck in den Poren des Drosselpfropfens nichts gesagt werden kann. Wir wissen aber, daß der Wärmehalt konstant bleibt und haben daher längs einer Linie $i = \text{konst.}$ zu integrieren. Bei vollkommenen Gasen ist das zugleich die Isotherme und wir erhalten mit Hilfe der Zustandsgleichung die Entropieänderung bei der Drosselung

$$s_2 - s_1 = -AR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = AR \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (126b)$$

Auch der von uns früher betrachtete Joulesche Versuch, bei dem ein Gas aus einem geschlossenen Behälter in einen luftleeren zweiten ohne Arbeitsleistung überströmt, ist ein Drosselvorgang. Die bei reversibler Entspannung gewinnbare Arbeit wird hier durch turbulente Strömungsbewegungen wieder in Wärme verwandelt, und der Wärmehalt bleibt ungeändert. Bei einem vollkommenen Gas muß daher auch die Temperatur im Endergebnis dieselbe sein.

Im einzelnen ist der Vorgang aber verwickelter. Denken wir uns die beiden Behälter nicht nur von der Umgebung, sondern zunächst auch voneinander wärmeisoliert, so wird das Gas im gefüllten Behälter adiabatisch expandieren und sich dabei abkühlen; denn es kann nicht wissen,

ob die ausströmenden Teile nachher in einem Zylinder Arbeit leisten oder nur zum Auffüllen eines Vakuums dienen. Vor und hinter der Drosselstelle ist aber die Temperatur des Gases stets die gleiche, nachdem die lebhaften turbulenten Strömungsbewegungen durch innere Reibung zur Ruhe gekommen sind. Gleich nach Öffnen des Hahnes tritt das Gas also mit der Anfangstemperatur, die es im gefüllten Behälter hatte, in das Vakuum ein. Im weiteren Verlauf der Bewegung wird das zuerst überströmende Gas durch das nachströmende adiabatisch komprimiert und dadurch erwärmt. Andererseits werden die aus dem ersten Behälter kommenden und dort schon durch adiabatische Expansion abgekühlten Gase mit dieser erniedrigten Temperatur in den zweiten Behälter eintreten und sich dort mit den vorher eingeströmten und durch Kompression erwärmten Gasen mischen. Unmittelbar nach dem Druckausgleich sind also erhebliche Temperaturunterschiede in beiden Behältern vorhanden, die sich später durch Wärmeleitung ausgleichen, derart, daß bei einem vollkommenen Gas die Anfangstemperatur gerade wieder erreicht wird.

d) Mischung und Diffusion.

Wenn sich in einem geschlossenen Gefäß zwei chemisch verschiedene vollkommene Gase befinden, die zunächst voneinander getrennt sind, so tritt im Laufe der Zeit auch ohne Umrühren allein durch Diffusion eine vollständige Mischung ein, wobei der Druck und die Temperatur sich nicht ändern, wenn das Gefäß keine Wärme mit der Umgebung austauscht. Die Erfahrung lehrt nun, daß Gase sich wohl freiwillig mischen, daß aber niemals der umgekehrte Vorgang der Entmischung von selbst stattfindet. Wir haben also offenbar einen nicht umkehrbaren Vorgang vor uns. Wenn die Nichtumkehrbarkeit nach dem zweiten Hauptsatz ganz allgemein durch eine Zunahme der Entropie gekennzeichnet ist, so muß auch hier eine solche Zunahme eintreten, deren Betrag wir berechnen wollen.

In Abb. 49 mögen die beiden Gase 1 und 2 mit den Gewichten G_1 und G_2 und den Gaskonstanten R_1 und R_2 sich zunächst getrennt in dem geschlossenen Raume V befinden, den sie bei der gemeinsamen Temperatur T und dem gemeinsamen Drucke P mit ihren Teilvolumina V_1 und V_2 gerade ausfüllen. Bei dem Mischungsvorgang verteilen sich beide Gase bei gleichbleibender Temperatur auf das ganze Volumen V , und wir können bei nicht zu hohen Drucken nach dem Daltonschen Gesetz der Gasmischung jedes Gas so behandeln, als ob es allein in dem Raume V vorhanden wäre. Bei der Mischung haben dann beide Gase im Endergebnis eine isotherme Expansion von ihrem Anfangsvolumen auf das Endvolumen V ausgeführt, wobei ihre Drucke der Volumenzunahme entsprechend auf die Teildrücke

$$P_1 = P \frac{V_1}{V} \quad \text{und} \quad P_2 = P \frac{V_2}{V}, \quad (127)$$

gesunken sind, deren Summe wieder den anfänglichen Druck P ergibt.

Um die Entropie auszurechnen, zerlegen wir den Mischvorgang wie

früher in einen umkehrbaren mit gleichem Endvolumen beider Gase und einen nichtumkehrbaren, dessen Entropiezunahme wir kennen.

Die umkehrbare Expansion der beiden Gemischteilnehmer gelingt mit Hilfe der von VAN T'HOFF in die Thermodynamik eingeführten halbdurchlässigen oder semipermeablen Wände. Solche Wände lassen nur das eine der beiden Gase ungehindert durch, während sie für das andere völlig undurchlässig sind. Stoffe dieser Eigenschaften sind zwar nur für wenige Gase bekannt, aber dadurch ist ihre grundsätzliche Möglichkeit auch für beliebige Gasgemische sichergestellt. Glühendes Platin- oder Palladiumblech z. B. ist nur für Wasserstoff durchlässig, für andere Gase

undurchlässig. Eine Wassershaut läßt z. B. NH_3 oder SO_2 gut hindurch, da sich diese Gase leicht in Wasser lösen, schwer lösliche Gase werden dagegen zurückgehalten.

Zwei solche halbdurchlässige Wände denken wir uns nach Abb. 50 als Kolben an der Trennfläche der beiden noch ungemischten Gasen eingesetzt. Der linke Kolben 1 sei für das Gas 1, der rechte Kolben 2 nur für das Gas 2 durchlässig. In den schmalen Raum zwischen den sich gegenüberstehenden Kolbenoberflächen kann von beiden Seiten Gas gelangen und ein Gemisch bilden. Auf den Kolben 1 übt das Gas 1 keine Kräfte aus, da es durch ihn frei hindurchtreten kann, und sein Druck daher auf beiden Kolbenseiten derselbe ist. Das Gas 2 dagegen, das durch

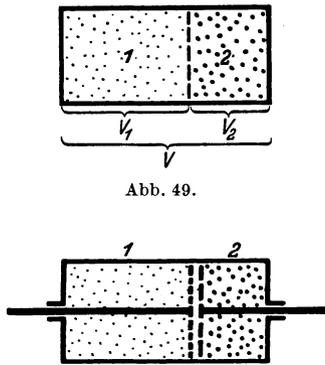


Abb. 49.

Abb. 50.

Abb. 49 und 50.

Umkehrbare Mischung zweier Gase.

Kolben 2 frei hindurchtritt, aber von Kolben 1 aufgehalten wird, drückt mit seinem vollen Anfangsdruck auf diesen und schiebt ihn nach links, wobei der Druck allmählich abnimmt, das Gas von V_2 auf V expandiert und eine Arbeit L_2 geleistet wird. Damit die Expansion wie beim Diffusionsvorgang isotherm verläuft, muß aus der Umgebung eine Wärmemenge Q_2 zugeführt werden, wobei nach den Gesetzen der isothermen Expansion

$$AL_2 = Q_2 = APV_2 \ln \frac{V}{V_2}$$

ist. Für das Gas 1 erhält man in gleicher Weise

$$AL_1 = Q_1 = APV_1 \ln \frac{V}{V_1}$$

und die gesamte Arbeit der reversiblen Mischung wird:

$$L = L_1 + L_2 = PV \left(\frac{V_1}{V} \ln \frac{V}{V_1} + \frac{V_2}{V} \ln \frac{V}{V_2} \right), \quad (128)$$

wobei zugleich die Wärmemenge $AL = Q$ aus der Umgebung zugeführt wird.

Für die Entmischung zweier Gase muß dieselbe Arbeit aufgewendet und eine entsprechende Wärmemenge abgeführt werden. Für ein aus

gleichen Raumteilen zweier Gase bestehendes Gemisch vom Gewicht G mit der Gaskonstanten R_m ist die Entmischungsarbeit also

$$L = PV \left(\frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} \ln 2 \right) = 0,693 PV = 0,693 GR_m T .$$

Sie beträgt in diesem Beispiel rd. 70% der Verdrängungsarbeit und nimmt wie diese für ein gegebenes Gasgewicht mit steigender Temperatur zu. Bei Gemischen aus ungleichen Raumteilen ist die Entmischungsarbeit kleiner.

Bei der irreversiblen Mischung wird von außen keine Wärme zugeführt und es wird auch keine Arbeit geleistet. Die gewinnbare Arbeit verwandelt sich vielmehr in Wärme, die an das Gas übergeht, während die beiden Gase durcheinander diffundieren. Man kann dabei das eine Gas gewissermaßen als den Drosselpfropfen betrachten, durch den hindurch das zweite Gas expandiert und hat dann die vollständige Analogie zur Drosselung. Die Entropiezunahme des Mischungsvorganges ist

$$\Delta S = \frac{AL}{T} = \frac{APV}{T} \left(\frac{V_1}{V} \ln \frac{V}{V_1} + \frac{V_2}{V} \ln \frac{V}{V_2} \right) \quad (129)$$

oder wenn wir für beide Gasteile die Zustandsgleichung benutzen und nach Gl. (127) die Volumenverhältnisse durch die Druckverhältnisse ersetzen

$$\Delta S = A G_1 R_1 \ln \frac{P}{P_1} + A G_2 R_2 \ln \frac{P}{P_2} . \quad (129a)$$

Die beiden Ausdrücke auf der rechten Seite sind die Entropieänderungen der Gasmengen G_1 und G_2 bei isothermer Expansion.

Die Entropie einer Mischung ist demnach gleich der Summe der Entropien ihrer Bestandteile, wenn für jeden sein Teildruck eingesetzt wird.

Die vorstehenden Überlegungen sind von grundlegender Bedeutung für die chemische Thermodynamik. Mit Hilfe halbdurchlässiger Wände kann man chemische Reaktionen wenigstens in Gedanken umkehrbar ablaufen lassen und dadurch die sog. maximale Arbeit, d. h. die bei umkehrbarer Ausführung gewinnbare Arbeit einer chemischen Reaktion ermitteln.

36. Die maximale Arbeit von physikalischen und chemischen Zustandsänderungen.

Geht ein Körper von einem Zustand in einen anderen über, so wird dabei das überhaupt mögliche Maximum an Arbeit umgesetzt, wenn die Zustandsänderung in umkehrbarer Weise erfolgt. Von besonderer praktischer Bedeutung sind Zustandsänderungen, bei denen anfangs nicht im Gleichgewicht befindliche Körper sich ins Gleichgewicht setzen mit der Temperatur und dem Druck der Umgebung, die für uns gegebene, unveränderliche Größen sind.

Wir wollen die hierdurch gewinnbare maximale Arbeit AL_m ausrechnen. Dabei ist es gleichgültig, ob der Körper anfangs wärmer oder

kälter als die Umgebung war oder ob er höheren oder niedrigeren Druck hatte. Endlich kann die Abweichung vom Gleichgewicht auch darin bestehen, daß der Körper bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wie die Umgebung ein Arbeitsvermögen in Form von chemischer Energie besitzt, die durch einen chemischen Umsatz frei wird. Man spricht dann von der maximalen Arbeit einer chemischen Reaktion, die zugleich das Maß der chemischen Affinität ist.

Damit der Körper mit der Umgebung ins Gleichgewicht kommt, müssen wir seine innere Energie durch Wärmezufuhr oder -entzug und durch Arbeitsleistung ändern. Dafür gilt allgemein nach dem ersten Hauptsatz Gl. (22)

$$dU = dQ - AdL.$$

Die Wärme wird in unserem Falle mit der Umgebung bei der konstanten Temperatur T_0 ausgetauscht. Da der Vorgang umkehrbar verlaufen soll, muß sie unserem Körper auch bei derselben Temperatur zugeführt oder entzogen werden, d. h. dieser muß vor dem Wärmeaustausch adiabatisch auf Umgebungstemperatur gebracht werden. Dann ist nach dem zweiten Hauptsatz $dQ = T_0 dS$. Die geleistete Arbeit AdL setzt sich zusammen aus der maximalen Arbeit AdL_m , die wir nutzbar machen können, und der Arbeit $AP_0 dV$, die zur Überwindung des Druckes der Umgebung angewendet werden muß. Damit wird

$$dU = T_0 dS - AdL_m - AP_0 dV,$$

und die Integration ergibt für die maximale Arbeit

$$AL_m = U_1 - U_2 - T_0(S_1 - S_2) + AP_0(V_1 - V_2). \quad (130)$$

Dabei gelten die Indizes 1 und 2 für die Zustandsgrößen des Körpers vor und nach dem Ausgleich, und es ist $T_2 = T_0$ und $P_2 = P_0$.

Wird nicht nur einmalig der Zustand einer bestimmten Stoffmenge geändert, sondern fortlaufend aus immer neu herangeführten Stoffmengen Arbeit gewonnen, so erhöht sich die maximale Arbeit um die Arbeit $A(P_1 - P_0) V_1$, die nötig ist, um in einer Umgebung vom Drucke P_0 , das Volumen V_1 des Stoffes vom Drucke P_1 heranzubringen. Damit ergibt sich ähnlich wie auf S. 27 unter Benutzung des Wärmeinhaltes oder der Enthalpie die technische maximale Arbeit

$$AL_{mt} = J_1 - J_2 - T_0(S_1 - S_2). \quad (131)$$

Bei der Dampfmaschine mit adiabatischer Expansion und mit Kondensation bei der Temperatur T_0 der Umgebung ist J_1 der Wärmeinhalt des Frischdampfes, J_2 der des Kondensates und $T_0(S_1 - S_2)$ die an die Umgebung abgeführte Kondensationswärme.

Falls der arbeitende Stoff chemisch von anderer Art ist als die Umgebung, so ist er auch bei gleichem Druck und gleicher Temperatur noch nicht mit ihr im Gleichgewicht, sondern durch reversible Mischung kann, wie auf S. 102 gezeigt, eine weitere Arbeit gewonnen werden. Da mangels geeigneter halbdurchlässiger Wände diese umkehrbare Mischung sich praktisch doch nicht durchführen läßt, wird von diesem Teil der maximalen Arbeit gewöhnlich abgesehen.

Um die maximale Arbeit einer chemischen Reaktion zu berechnen, nehmen wir an, daß die Ausgangsstoffe vorher und die Endprodukte nachher denselben Druck und dieselbe Temperatur wie die Umgebung haben. Alle Wärmemengen müssen natürlich wieder ohne Temperaturgefälle zu- oder abgeführt werden, wenn der Vorgang umkehrbar sein soll.

Die übliche Art der Verbrennung in Feuerungen und Motoren ist nicht umkehrbar und kann daher nicht die höchst mögliche Arbeit liefern. Die elektrochemischen Elemente zeigen aber, daß chemische Energie auch ohne den Umweg über die Wärme in mechanische oder damit gleichwertige elektrische Arbeit verwandelt werden kann. Im Leclanché-Element z. B. wird Zink oxydiert und daraus elektrische Energie gewonnen, ohne daß überhaupt Temperatursteigerungen auftreten. Bei den Akkumulatoren verläuft die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische nahezu umkehrbar, wie der hohe Wirkungsgrad des Ladens und Entladens beweist. Abgesehen von den geringen Verlusten ist dann die elektrische Energie unmittelbar ein Maß der maximalen Arbeit des chemischen Prozesses.

Auch die Verbrennung läßt sich wie VAN T'HOFF gezeigt hat, mit Hilfe halbdurchlässiger Kolben umkehrbar ausführen. Wir wollen aber hierauf nicht näher eingehen, da die technische Ausführung dieses für die theoretische Ermittlung der maximalen Arbeit sehr fruchtbaren Gedankens wieder am Fehlen geeigneter halbdurchlässiger Wände scheitert.

Für eine umkehrbare chemische Reaktion gilt auch die durch Einsetzen von Gl. (95) in (22) erhaltene und beide Hauptsätze zusammenfassende Gleichung

$$dU = TdS - AdL. \quad (132)$$

Darin kann man bei isothermer Durchführung der Reaktion T als konstante Größe hinter das Differentialzeichen setzen und erhält für die geleistete Arbeit

$$AdL = -d(U - TS). \quad (132a)$$

Die vorausgesetzte isotherme Durchführung der Reaktion erscheint zunächst als wesentliche Einschränkung, ist es aber in Wirklichkeit nicht; denn wir haben zu beachten, daß die maximale Arbeit nur dann erhalten wird, wenn die Stoffe vor und nach dem Umsatz dieselbe Temperatur wie die Umgebung haben. Wäre das nicht der Fall, so ließe sich aus dem Temperaturunterschied noch weitere Arbeit gewinnen.

Tritt bei dem Prozeß eine Volumenvergrößerung auf, so dient ein Teil der Arbeit zur Überwindung des konstanten Druckes der Umgebung und die eigentliche Nutzarbeit ist

$$AdL_m = AdL - APdV.$$

In der Chemie ist es aber üblich, AdL selbst als maximale Arbeit des chemischen Prozesses zu bezeichnen. Nach Gl. (132a) ist dann diese maximale Arbeit gleich der Abnahme der Zustandsgröße

$$U - TS = F, \quad (133)$$

die man freie Energie nennt, und für einen endlichen Vorgang erhält

man durch Integration

$$AL = U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2) = F_1 - F_2, \quad (132a)$$

Geht der Prozeß nicht einmalig mit einer bestimmten Stoffmenge vor sich, sondern werden dauernd neue Stoffmengen herbeigeschafft und nach der Reaktion wieder abgeführt, so tritt wie oben der Wärmeinhalt oder die Enthalpie an die Stelle der inneren Energie. Die maximale Arbeit wird dann

$$AL = J_1 - J_2 - T(S_1 - S_2) = G_1 - G_2, \quad (134)$$

also gleich der Änderung der Zustandsgröße

$$J - TS = G, \quad (135)$$

die man freie Enthalpie (früher auch Gibbssches thermodynamisches Potential) nennt.

Von der inneren Energie $U = F + TS$ bzw. der Enthalpie $J = G + TS$ ist also nur die Änderung von F bzw. G in Arbeit verwandelbar, während die Änderung von TS als Wärme abgeführt wird. Man nennt daher TS auch gebundene Energie, sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Umgebungstemperatur ist für die meisten chemischen Prozesse $T(S_1 - S_2)$ klein gegen $U_1 - U_2$ bzw. $J_1 - J_2$.

Auf die Ermittlung von TS oder, was dasselbe bedeutet, der Entropie chemischer Stoffe soll hier nicht eingegangen werden, das ist Aufgabe der physikalischen Chemie. Dagegen läßt sich bei Brennstoffen mit Hilfe des Verbrennungskalorimeters $U_1 - U_2$ als Wärmetönung bei konstantem Volumen, $J_1 - J_2$ als Wärmetönung bei konstantem Druck leicht bestimmen. Da bei Verbrennung technischer Brennstoffe die Änderung der gebundenen Energie nur 1–2% der Wärmetönung ausmacht, sollte theoretisch fast der gesamte Heizwert in Nutzarbeit zu verwandeln sein.

Unsere Wärmekraftmaschinen, bei denen durch eine nichtumkehrbare Verbrennung erst Wärme und daraus dann Arbeit erzeugt wird, nutzen also die chemische Energie der Brennstoffe sehr schlecht aus. Leider hat man bisher keinen Prozeß gefunden, der die chemische Energie der Kohle etwa nach Art der elektrochemischen Elemente unmittelbar in Arbeit verwandelt. Ein solches Verfahren, das grundsätzlich nicht unmöglich erscheint, würde unsere Wärmetechnik völlig ändern.

Aufgabe 11. In einer Kesselanlage werden stündlich $Q = 500\,000$ kcal bei $t_1 = 300^\circ$ zur Verfügung gestellt.

Welche Leistung in kW kann eine verlustlose, nach dem Carnotschen Kreisprozeß arbeitende Wärmekraftmaschine aus dieser Wärme erzeugen, wenn die Temperatur der Umgebung bzw. des verfügbaren Kühlwassers $t_2 = 20^\circ$ beträgt? Welche Wärmemenge wird an das Kühlwasser abgeführt? Der Prozeß ist im T, S -Diagramm darzustellen.

Aufgabe 12. Aus der Umgebung mit der Temperatur $t_1 = +20^\circ$ strömen in einen Kühlraum, in dem eine Temperatur von $t_2 = -15^\circ$ herrscht, stündlich 30 000 kcal hinein.

Welche theoretische Leistung erfordert eine Kältemaschine, die dauernd -15° im Kühlraum aufrechterhalten soll, wenn sie Wärme bei $+20^\circ$ an Kühlwasser abgibt? Wieviel Kühlwasser wird stündlich verbraucht, wenn sich dieses um 7° erwärmt?

Aufgabe 13. Ein Elektromotor mit 5 kW Leistungsaufnahme wird eine

Stunde lang abgebremst, wobei die Reibungswärme Q an die Umgebung bei $t = 20^\circ$ abfließt.

Welche Entropiezunahme hat dieser Vorgang zur Folge?

Aufgabe 14. In einer Umgebung von $t_1 = +20^\circ$ schmelzen 100 kg Eis von -5° zu Wasser von $+20^\circ$. Die Schmelzwärme des Eises ist $q_s = 79,7$ kcal/kg, seine spez. Wärme $c = 0,485$ kcal/kg grad.

Wie groß ist die bei diesem nicht umkehrbaren Vorgang eintretende Entropiezunahme? Welche Arbeit müßte man aufwenden, um ihn wieder rückgängig zu machen?

Aufgabe 15. In einer Preßluftflasche von $V = 100$ l Inhalt befindet sich Luft von $p_1 = 50$ at und $t_1 = 20^\circ$. Die Umgebungsluft habe einen Druck $p_2 = 1$ at und eine Temperatur $t_2 = 20^\circ$.

Wie groß ist die aus der Flasche gewinnbare Arbeit, wenn man den Inhalt a) isotherm, b) adiabatisch auf den Druck der Umgebung entspannt? Welche tiefste Temperatur tritt in der Flasche auf, wenn man das Ventil öffnet und den Inhalt in die Umgebung abblasen läßt, bis der Druck in der Flasche auch auf 1 at gesunken ist und wenn der Vorgang so schnell abläuft, daß kein merklicher Wärmeaustausch zwischen Flasche und Inhalt stattfindet? Welche Entropiezunahme ist durch das Abblasen eingetreten, nachdem auch die Temperaturen sich ausgeglichen haben?

Aufgabe 16. Zwei Behälter, von denen der eine von $V_1 = 5$ m³ Inhalt mit Luft von $p_1 = 1$ at und $t_1 = 20^\circ$, der andere von $V_2 = 2$ m³ Inhalt mit Luft von $p_2 = 20$ at und $t_2 = 20^\circ$ gefüllt ist, werden durch eine dünne Rohrleitung miteinander verbunden, so daß die Drücke sich ausgleichen.

Wie ist der Endzustand der Luft in beiden Behältern, wenn a) sie miteinander in Wärmeaustausch stehen, aber gegen die Umgebung isoliert sind, b) sie auch voneinander isoliert sind, so daß keine Wärme vom Inhalt des einen Behälters an den des anderen übertreten kann? Welche Entropiezunahme tritt durch den Druck- und Temperatenausgleich ein? Welche Arbeit würde bei umkehrbarer Durchführung des Ausgleichs gewonnen werden, wenn beide Behälter mit der Umgebung von $+20^\circ$ dauernd in vollkommenem Wärmeaustausch stehen?

Aufgabe 17. Welche theoretische Arbeit erfordert die Entmischung von 1 kg Luft von 20° und 1 at in ihre Bestandteile (79 Vol.-% N₂ und 21 Vol.-% O₂), wenn diese nachher denselben Druck und dieselbe Temperatur haben?

Aufgabe 18. Ein Raum von $V = 50$ l Inhalt, in dem sich ebenso wie in der umgebenden Atmosphäre Luft von 760 mm Q. S. und 20° befindet, soll auf 0,01 at evakuiert werden.

Welcher Arbeitsaufwand ist dazu erforderlich, wenn das Auspumpen umkehrbar und isothermisch bei 20° erfolgt?

37. Statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes.

a) Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Zustandes.

Durch die Auffassung der Wärme als einer ungeordneten Bewegung der Moleküle hatten wir die Wärmeenergie als eine besondere Form der mechanischen Energie gedeutet. Die Betrachtung der Bewegung der außerordentlich kleinen aber noch endlichen Teilchen der Materie führt die Vorgänge der Wärmelehre auf die Dynamik zurück und vereinfacht unser physikalisches Weltbild erheblich. Die Dynamik erlaubt, aus den gegebenen Anfangsbedingungen aller Teilchen den ganzen Ablauf des Geschehens vorauszusagen.

Bei der Kleinheit eines Moleküls können wir aber seinen durch Lage und Geschwindigkeit gekennzeichneten Anfangszustand niemals genau ermitteln, da jede Beobachtung einen Eingriff in diesen Zustand bedeutet, der ihn in unberechenbarer Weise verändert. Noch viel weniger ist es möglich, für alle die ungeheuer zahlreichen Moleküle, mit denen wir es bei

unsern Versuchen zu tun haben, die Lagen und Geschwindigkeiten, den Mikrozustand anzugeben. Messen können wir nur makroskopische Größen, d. h. Mittelwerte über außerordentlich viele Moleküle, sind aber völlig außerstande, über das Verhalten des einzelnen Moleküls etwas Bestimmtes auszusagen. Durch den Makrozustand ist noch keineswegs der Mikrozustand bestimmt; derselbe Makrozustand kann vielmehr durch sehr viel verschiedene Mikrozustände verwirklicht werden.

Da nach der Dynamik der Mikrozustand den Ablauf des Geschehens bestimmt, erlaubt die Kenntnis des Makrozustandes noch keine bestimmte Voraussage der Zukunft, sondern je nach dem zufällig vor-handenen Mikrozustand kann verschiedenes eintreten. Diese Unbestimmtheit umgehen wir dadurch, daß wir vom gleichen Makrozustand ausgehend sehr viele Versuche derselben Art ausführen und die Ergebnisse ermitteln. Solche Mittelwerte können bei genügend großer Zahl der Versuche streng gültige Gesetze liefern, nur ist die Gesetzmäßigkeit von statistischer Art, sie hat Wahrscheinlichkeitscharakter und sagt nichts aus über das Schicksal des einzelnen Teilchens.

Der Mikrozustand ändert sich infolge der Bewegung der Teilchen auch bei gleichbleibendem Makrozustand dauernd, wobei alle aufeinanderfolgenden Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind. Da ganz allgemein die Wahrscheinlichkeit eines Resultats der Anzahl der Fälle, die es herbeiführen können, proportional ist, liegt es nahe, die Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes zu definieren als die Anzahl aller Mikrozustände die ihn verwirklichen können.

Würfelt man z. B. mit 2 Würfeln, deren jeder die Augenzahlen 1 bis 6 hat, so ist der Wurf 2 nur auf eine Weise zu erreichen, dadurch daß jeder Würfel 1 zeigt. Der Wurf 3 hat schon 2 Möglichkeiten, da der erste Würfel 1 oder 2 und der andere entsprechend 2 oder 1 zeigen kann. Für den Wurf 7 gibt es die größte Zahl der Möglichkeiten, nämlich 6, da der erste Würfel alle Zahlen 1 bis 6 und der andere entsprechend 6 bis 1 ergeben kann. Da bei jedem Würfel jede Ziffer gleiche Wahrscheinlichkeit hat, ist der Wurf 7 (Makrozustand) auf 6 mal so viel Arten (Mikrozustände) zu erzielen wie der Wurf 2, er ist also 6 mal so wahrscheinlich. Würfelt man vielfach, so nähert sich mit steigender Gesamtzahl der Würfe das Verhältnis der Zahl der Würfe mit 7 Augen zur Zahl der Würfe mit 2 Augen beliebig genau dem Wert 6.

In Tab. 17 ist das tatsächliche Ergebnis von 432 Würfeln mit 2 Würfeln zusammen mit der statistisch zu erwartenden Häufigkeit zusammengestellt. Schon bei dieser im Vergleich zu den Vorgängen bei Gasen sehr kleinen Zahl kommen wir dem theoretischen Häufigkeitsverhältnis recht nahe.

Tab. 17. Ergebnisse von 432 Würfeln mit 2 Würfeln von je 6 Augen.

Augenzahl	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
theoretische Häufigkeit .	12	24	36	48	60	72	60	48	36	24	12
wirkliche Häufigkeit . .	11	16	38	53	69	75	57	45	27	29	12

Erhöht man die Zahl der Würfe, so werden die theoretischen Häufigkeitsverhältnisse immer genauer erreicht und man erkennt, daß die

Statistik sehr wohl Gesetze ergeben kann, die an Bestimmtheit denen der Dynamik nicht nachstehen.

In der Mathematik bezeichnet man als Wahrscheinlichkeit das Verhältnis der Zahl der günstigen Fälle zur Zahl der überhaupt möglichen. Die mathematische Wahrscheinlichkeit ist daher stets ein echter Bruch. In der Thermodynamik ist es üblich, unter der Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes die Anzahl der Mikrozustände zu verstehen, die ihn darstellen können. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit oder, wie man auch sagt, das statistische Gewicht eines Makrozustandes ist also eine sehr große ganze Zahl, da wir immer mit ungeheuer vielen Möglichkeiten zu tun haben.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir einen aus 2 Hälften von je 1 cm^3 bestehenden Raum, in dem sich $N = 10$ Gasmoleküle befinden und untersuchen die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Möglichkeiten der Verteilung der Moleküle auf beide Hälften. Wir denken uns die Moleküle zur Unterscheidung mit den Nummern 1 bis 10 versehen. Nach den Regeln der Kombinationslehre lassen sie sich in $N!$ verschiedenen Reihenfolgen anordnen. Denkt man sich von allen diesen Anordnungen die ersten N_1 Moleküle in der linken, die übrigen $N_2 = N - N_1$ in der rechten Hälfte des Raumes, so ergeben alle Anordnungen, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß in jeder Raumhälfte dieselben N_1 bzw. N_2 Moleküle ihre Reihenfolge vertauscht haben, ohne daß Moleküle zwischen beiden Hälften ausgewechselt wurden, keine Verschiedenheiten der Verteilung aller Moleküle auf beide Hälften. Solche Vertauschungen der Reihenfolge innerhalb jeder Hälfte gibt es aber $N_1!$ bzw. $N_2!$. Daraus folgt, daß sich N -Moleküle in

$$\frac{N!}{N_1! N_2!}$$

verschiedenen Arten auf die beiden Raumhälften verteilen lassen, wenn N_1 -Moleküle in die linke und N_2 in die rechte Hälfte kommen.

Die Gesamtzahl aller Anordnungen von N -Molekülen in beliebiger Verteilung ist offenbar 2^N , denn man kann die beiden Möglichkeiten jedes einzelnen Moleküls mit den beiden Möglichkeiten jedes anderen Moleküls kombinieren.

In Tab. 18 ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W verschiedener Verteilungsmöglichkeiten von 10, 100 und 1000 Molekülen und das Verhältnis W/W_m der Häufigkeit jeder Verteilung zur Häufigkeit W_m der gleichmäßigen Verteilung angegeben. Abb. 51 stellt diese Häufigkeitsverhältnisse graphisch dar. Man erkennt, wie mit wachsender Zahl der Moleküle die Zahl der Möglichkeiten ungeheuer anwächst und wie erhebliche Abweichungen von der gleichmäßigen Verteilung außerordentlich rasch seltener werden. Daß sich alle Moleküle in einer Raumhälfte befinden, kommt schon bei 100 Molekülen nur einmal unter $2^{100} = 1,268 \cdot 10^{30}$ Möglichkeiten vor. Um uns einen Begriff von der Seltenheit dieses Falles zu machen, denken wir uns die 100 Moleküle in einem Raum von 1 cm Höhe und Breite und 2 cm Länge und nehmen wie auf S. 21 an, daß ein Drittel der Moleküle sich mit der mittleren Geschwindigkeit

Tab. 18.

Thermodynamische Wahrscheinlichkeit W der Verteilung von $N = N_1 + N_2$ Molekülen auf 2 Raumbölfte und relative Wahrscheinlichkeit W/W_m bezogen auf die gleichmäßige Verteilung.

$N = 10$ Moleküle:

N_1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
\bar{W}	1	10	45	120	210	252	210	120	45	10	1
W/W_m	0,0040	0,0397	0,1788	0,476	0,833	1,000	0,833	0,476	0,1788	0,0397	0,0040

$N = 100$ Moleküle:

N_1	0	10	20	30	40	45	50
N_2	100	90	80	70	60	55	50
\bar{W}	1	$1,6 \cdot 10^{18}$	$5,25 \cdot 10^{20}$	$2,8 \cdot 10^{25}$	$1,31 \cdot 10^{28}$	$6,65 \cdot 10^{28}$	$11,15 \cdot 10^{28}$
W/W_m	$9 \cdot 10^{-30}$	$1,44 \cdot 10^{-16}$	$4,72 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	0,1175	0,5970	1,0000

$N = 1000$ Moleküle:

N_1	400	450	460	475	490	500
N_2	600	550	540	525	510	500
\bar{W}	$6,25 \cdot 10^{290}$	$1,82 \cdot 10^{297}$	$1,1 \cdot 10^{298}$	$7,7 \cdot 10^{298}$	$2,21 \cdot 10^{299}$	$2,70 \cdot 10^{299}$
W/W_m	$2,31 \cdot 10^{-9}$	$6,72 \cdot 10^{-3}$	0,0408	0,287	0,819	1,000

von 500 m/sec, wie sie etwa bei Luft von Zimmertemperatur vorhanden ist, in der Längsrichtung des Raumes bewegen. Dann legt ein Molekül

die Strecke von 2 cm in der Sekunde 25 000 mal zurück und in der Sekunde kommt es im Mittel $25\,000 \cdot \frac{100}{3} = 833\,000$

mal vor, daß ein Molekül von einer Hälfte des Raumes in die andere hinüberwechselt¹. Um alle $1,268 \cdot 10^{30}$ Möglichkeiten der Verteilung durchzuspielen, braucht man $\frac{1,268 \cdot 10^{30}}{833\,000}$ Sekunden

oder $48\,300 \cdot 10^{12}$ Jahre. Erst etwa alle 50 000 Billionen Jahre ist demnach einmal zu erwarten, daß alle Moleküle

sich in einer Raumbölfte befinden und dann dauert dieser Zustand nur etwa $1/25\,000$ sec.

Kleinere Abweichungen von der mittleren Verteilung sind zwar nicht so unwahrscheinlich aber bei der großen Zahl von Molekülen, mit denen man bei Versuchen zu tun hat,

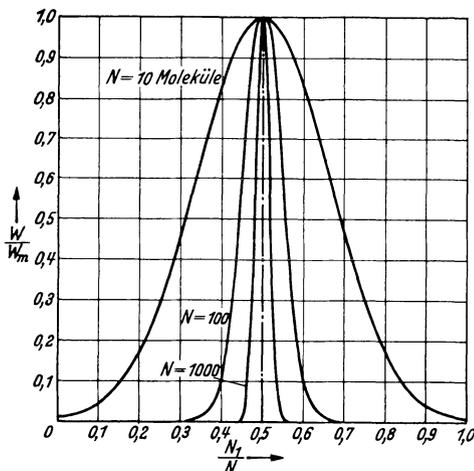


Abb. 51. Verhältnis der Häufigkeit W irgendeiner Verteilung N_1/N von N -Molekülen auf 2 Räume zur Häufigkeit W_m der gleichmäßigen Verteilung $N_1/N = 0,5$.

der mittleren Verteilung sind zwar nicht so unwahrscheinlich aber bei der großen Zahl von Molekülen, mit denen man bei Versuchen zu tun hat,

¹ Vgl. hierzu R. PLANK: Z. VDI Bd. 70 (1926) S. 841 und die Behandlung dieses Beispiels von H. HAUSEN in Mitt. d. G. H. H.-Konzerns Bd. 2 (1932) S. 51.

doch noch von sehr geringer Wahrscheinlichkeit. Man kann die Häufigkeit ihres Auftretens berechnen, indem man die Zahl der Mikrozustände eines von der häufigsten Verteilung abweichenden Makrozustandes mit der Zahl aller überhaupt möglichen Mikrozustände vergleicht. Dabei ergibt sich, daß bei 1 Million Molekülen in unserem Raum von 2 cm^3 in einer Hälfte Druckschwankungen von $1/1\,000\,000$ häufig vorkommen, daß aber solche von $1/1000$ schon außerordentlich selten sind.

Denken wir uns in unserem Beispiel alle Moleküle zunächst in der einen etwa durch einen Schieber abgegrenzten Raumhälfte und nehmen die Trennwand plötzlich fort, so haben wir nichts anderes als den auf S. 38 behandelten Versuch von GAY-LUSSAC und JOULE. Zwischen beiden Räumen findet ein Druckausgleich statt, nach dem zweiten Hauptsatz nimmt die Entropie, zu und der Vorgang ist auf keine Weise wieder vollständig rückgängig zu machen. Im Gegensatz zu dieser Aussage schließt die statistische Behandlung die Wiederkehr eines unwahrscheinlichen Anfangszustandes zwar nicht völlig aus, aber sie erweist diese bei einigermaßen großen Molekülzahlen als so ungeheuer unwahrscheinlich, daß wir berechtigt sind, die Wiederkehr nach menschlichem Maß als unmöglich zu bezeichnen und von einem nichtumkehrbaren Vorgang zu sprechen.

Die Statistik deutet also den zweiten Hauptsatz als ein Wahrscheinlichkeitsprinzip, das mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit gilt. Die Umkehrung von selbst verlaufender Vorgänge ist aber nicht völlig unmöglich, in sehr kleinen Räumen und bei nicht zu großen Molekülzahlen ereignen sich vielmehr dauernd solche Vorgänge. Damit sind der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes Grenzen gesetzt. Für makroskopische Vorgänge sind diese Grenzen praktisch bedeutungslos, jedenfalls ist es völlig unmöglich, etwa die kleinen Druckschwankungen zwischen zwei Gasräumen zum Betrieb eines Perpetuum mobile zweiter Art zu benutzen. Dazu müßten wir diese Schwankungen erkennen und stets im richtigen Augenblick eine Trennwand zwischen beide Räume schieben können. Bis aber die Wirkung des Eindringens eines Überschusses von Molekülen in dem einen Raum sich auf einem Druckmeßgerät bemerkbar macht, haben soviel neue Molekülübergänge zwischen beiden Räumen stattgefunden, daß die Verteilung schon wieder eine ganz andere geworden ist.

b) Entropie und thermodynamische Wahrscheinlichkeit.

Nach dem Vorstehenden folgen ohne unser Zutun auf Zustände geringer thermodynamischer Wahrscheinlichkeit höchst wahrscheinlich solche größerer Wahrscheinlichkeit. Es liegt daher nahe, jeden nichtumkehrbaren Vorgang als ein Übergehen zu Zuständen größerer Wahrscheinlichkeit zu deuten und einen universellen Zusammenhang

$$S = f(W) \quad (136)$$

zwischen der Entropie S und der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit oder dem statistischen Gewicht W zu vermuten. Diese Beziehung hat L. BOLTZMANN gefunden, indem er untersuchte, wie sich bei zwei von-

einander unabhängigen und zunächst getrennt betrachteten Gebilden 1 und 2 einerseits die Entropie, andererseits die thermodynamische Wahrscheinlichkeit aus den Eigenschaften der Einzelgebilde zusammensetzen.

Für die Entropie des Gesamtgebildes gilt

$$S = S_1 + S_2,$$

für seine thermodynamische Wahrscheinlichkeit

$$W = W_1 \cdot W_2,$$

da jeder Mikrozustand des einen Gebildes kombiniert mit jedem Mikrozustand des anderen einen Mikrozustand des Gesamtgebildes liefert. Für die gesuchte Funktion f muß dann die Funktionalgleichung

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (137)$$

gelten. Differenziert man zunächst nach W_1 bei konstant gehaltenem W_2 , so wird

$$W_2 f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_1),$$

wobei f' der Differentialquotient von f nach dem jeweiligen Argument ist. Nochmaliges Differenzieren nach W_2 bei konstantem W_1 ergibt

$$f'(W_1 \cdot W_2) + W_1 \cdot W_2 f''(W_1 \cdot W_2) = 0,$$

oder

$$f'(W) + W f''(W) = 0. \quad (138)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$f(W) = k \ln W + \text{const.}$$

wobei sich durch Einsetzen in Gl. (137) $\text{const.} = 0$ ergibt.

Damit erhalten wir zwischen Entropie und thermodynamischer Wahrscheinlichkeit die universelle Beziehung

$$S = k \ln W, \quad (139)$$

in der k die Boltzmann-Plancksche Konstante ist. Durch diese Gleichung erhält unsere auf S. 94 getroffene Verabredung, dem Endzustand eines nichtumkehrbaren Vorganges eine größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben als dem Anfangszustand, eine tiefere Begründung.

Über die Konstante k können wir hier nur sagen, daß sie in unsern üblichen Einheiten eine sehr kleine Größe sein muß. Denn die praktisch in Frage kommenden Entropieänderungen von 1 kg Luft oder 1 kg Dampf sind von der Größenordnung 1 kcal/kg grad, während die Zahl der Mikrozustände bei den $2,09 \cdot 10^{25}$ Molekülen in 1 kg Luft ganz ungeheuer groß ist. Genauere Überlegungen, die wir hier nicht durchführen wollen, zeigen daß

$$k = \frac{\Re}{N} = \frac{8,3141 \cdot 10^{10} \text{ erg}}{6,06 \cdot 10 \text{ grad}} = 1,372 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}} \quad (140)$$

ist, wobei \Re die universelle Gaskonstante und N die Loschmidtsche Zahl, also die Anzahl der Moleküle in einem Mol bedeutet, k ist demnach die auf ein Molekül bezogene Gaskonstante.

c) Die endliche Größe der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit, Quantentheorie, Nernstsches Wärmetheorem.

Oben hatten wir die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Verteilung einer bestimmten Anzahl von Molekülen auf zwei gleich große Raumhälften zahlenmäßig ausgerechnet. In jeder Hälfte können aber wieder Ungleichmäßigkeiten der Verteilung auftreten; um den Makrozustand genauer zu beschreiben, müssen wir also feiner unterteilen. Man erkennt leicht, daß die Zahl der Möglichkeiten, N Moleküle auf n Fächer zu verteilen, so daß in jedes $N_1, N_2, N_3 \dots N_n$ Moleküle kommen,

$$\frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}$$

beträgt. Mit der Zahl der Fächer, die wir uns etwa als Würfel von der Kantenlänge ε vorstellen, wächst die Zahl der möglichen Mikrozustände und damit die Größe der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit.

Durch die räumliche Verteilung allein ist aber der Mikrozustand eines Gases noch nicht erschöpfend beschrieben, sondern wir müssen auch noch angeben, welche Energie und welche Geschwindigkeitsrichtungen oder einfacher, welche drei Impulskomponenten jedes Molekül hat. Dazu denken wir die Impulskomponenten, ebenso wie wir es beim Raum getan hatten, in kleine Teile oder Impulsquanten δ aufgeteilt, von denen jedes Molekül für jede der drei Komponenten eine Anzahl zugewiesen bekommt. Die Verteilung der Impulsquanten auf die Moleküle ist dann eine Aufgabe ganz derselben Art wie die Verteilung von Molekülen auf Raumteile. Auch hier ist die Zahl der Möglichkeiten und damit die thermodynamische Wahrscheinlichkeit um so größer, je kleiner die Impulsquanten δ gewählt werden.

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit enthält also noch einen unbestimmten Faktor C , der von den, die Feinheit der Unterteilung von Raum und Impuls kennzeichnenden kleinen Größen ε und δ abhängt und der bei beliebig feiner Unterteilung über alle Grenzen wächst. Im Grenzfall unendlich feiner Unterteilung bildet dann die Gesamtheit der Mikrozustände ein Kontinuum. Dem unbestimmten Faktor C der Wahrscheinlichkeit entspricht nach Gl. (139) eine willkürliche Konstante der Entropie. Für alle praktischen Fragen, bei denen nur die Unterschiede des Wertes der Entropie gegen einen verabredeten Anfangszustand eine Rolle spielen, ist diese Unbestimmtheit bedeutungslos.

MAX PLANCK erkannte im Jahre 1900, daß sich die gemessene Energieverteilung im Spektrum des absolut schwarzen Körpers theoretisch erklären läßt, wenn man die Unterteilung für die Berechnung der Zahl der Mikrozustände des strahlenden Körpers nicht beliebig klein wählt, sondern für das Produkt $\varepsilon \cdot \delta$ von der Dimension eines Impulsmomentes (Länge \cdot Impuls) oder einer Wirkung (Energie \cdot Zeit) eine bestimmte sehr kleine, aber doch endliche Größe, das Plancksche Wirkungsquantum

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$$

annimmt. Dieses neue Prinzip bildet die Grundlage der Quantentheorie. Danach ist jeder Mikrozustand vom benachbarten um einen

endlichen Betrag verschieden. Die Gesamtheit aller Mikrozustände bildet also kein Kontinuum mehr, sondern eine sog. diskrete Mannigfaltigkeit, und man kann sagen:

Ein jeder Makrozustand eines physikalischen Gebildes umfaßt eine ganz bestimmte Anzahl von Mikrozuständen, und diese Zahl stellt die thermodynamische Wahrscheinlichkeit oder das statistische Gewicht des Makrozustandes dar.

Damit ist nach Gl. (139) auch die willkürliche Konstante der Entropie beseitigt und dieser ein bestimmter Wert zugeteilt.

Gegen unsere Überlegungen kann man einwenden, daß die Entropie sich stetig verändert, während das statistische Gewicht W eine ganze Zahl ist und sich daher nur sprunghaft ändern kann. Wenn aber W , wie das in praktischen Fällen stets zutrifft, eine ungeheuer große Zahl ist, beeinflußt ihre Änderung um eine Einheit die Entropie so verschwindend wenig, daß man mit sehr großer Annäherung von einem stetigen Anwachsen sprechen kann. Diese Vereinfachung enthält eine grundsätzliche Beschränkung der makroskopisch-thermodynamischen Betrachtungsweise insofern, als man sie nur auf Systeme mit einer sehr großen Zahl von Mikrozuständen anwenden darf. Für mäßig viele Teilchen mit einer nicht sehr großen Zahl von Mikrozuständen verliert die Thermodynamik ihren Sinn. Man kann nicht von der Entropie und der Temperatur eines oder weniger Moleküle sprechen.

Eine starke Abnahme der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit tritt bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ein, denn die Bewegungsenergie der Teilchen und damit die Gesamtzahl der Impulsquanten wird immer kleiner, um schließlich ganz zu verschwinden. Zugleich ordnen sich erfahrungsgemäß die Moleküle, falls es sich um solche gleicher Art handelt, zu dem regelmäßigen Raumgitter des festen Kristalls, in dem jedes Molekül seinen bestimmten Platz hat, den es nicht mit einem andern tauschen kann. Es gibt also nur den einen gerade bestehenden Mikrozustand, die Entropie muß den Wert Null haben und man kann sagen:

Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt nähert sich die Entropie jedes chemisch homogenen, kristallisierten Körpers unbegrenzt dem Wert Null.

Dieser Satz ist das sog. Nernstsche Wärmethorem oder der dritte Hauptsatz der Wärmelehre in der Planckschen Fassung.

VII. Anwendungen der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

38. Der technische Luftverdichter.

Die in Ziffer 19 durchgeführte Behandlung der Preßluffterzeugung bezog sich auf einen vollkommenen Verdichter ohne schädlichen Raum und auf seine Umkehrung, die vollkommene Preßluftmaschine. Der wirk-

liche technische Verdichter unterscheidet sich davon in mehrfacher Weise, und wir wollen den Einfluß dieser Abweichungen jetzt untersuchen.¹

a) Schädlicher Raum, Füllungsgrad.

Mit Rücksicht auf die Anordnung der Ventile und wegen der Gefahr des Anstoßens des Kolbens an den Zylinderdeckel ist es nicht möglich, den Zylinderraum beim Ausschieben des Gases auf Null zu bringen, d. h. es bleibt ein Restvolumen verdichteter Luft im Zylinder, die nicht in die Druckleitung ausgeschoben werden kann. Man nennt dieses Restvolumen den schädlichen Raum und kennzeichnet seine Größe durch das Verhältnis ϵ_0 des schädlichen Raumes zum Hubvolumen.

In Abb. 52 ist das Diagramm eines Kompressors mit schädlichem Raum dargestellt, darin ist V_h das Hubvolumen, $\epsilon_0 V_h$ der schädliche Raum; seine Größe ist aus der Konstruktionszeichnung zu entnehmen, wird aber genauer durch Ausfüllen mit Öl an der fertigen Maschine bestimmt.

Nach der Umkehr des Kolbens expandiert zunächst die im schädlichen Raum komprimierte Gasmenge längs Kurve 34 und das Ansaugen erstreckt sich nur auf den Teil 41 des Hubes. Die Kompression 12 verläuft wie früher, aber das Ausschieben 23 endet bei dem Volumen des schädlichen Raumes. Durch die Rückexpansion des darin enthaltenen Gasrestes wird die angesaugte Luftmenge und damit auch die Arbeitsfläche verkleinert.

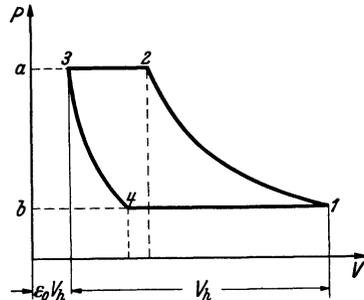


Abb. 52. Diagramm eines Kompressors mit schädlichem Raum.

Nehmen wir für Kompression und Expansion Polytropen von gleichen Exponenten an, so ergibt sich die wirkliche Arbeitsfläche 1234 als Differenz der Flächen 12ab und 43ab nach der Gleichung

$$-L = \frac{n}{n-1} P_1 V_{1b} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] - \frac{n}{n-1} P_1 V_{4b} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

oder

$$-L = \frac{n}{n-1} P_1 V_{14} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right],$$

wobei die Indizes der Volumina den gleich bezeichneten Strecken der Abb. 52 entsprechen. Der Kompressor verhält sich also in bezug auf Förderleistung und Arbeitsbedarf wie ein Kompressor ohne schädlichen Raum mit dem Hubvolumen V_{14} . Der schädliche Raum erhöht den Arbeitsbedarf nicht unmittelbar, er vermindert aber die Leistung und macht für gegebene Förderung einen größeren Kompressor erforderlich, der mehr Reibung und daher auch höhere Verluste hat.

In der Praxis kann der schädliche Raum bei Ventilverdichtern bis

¹ Regeln für Abnahme- und Leistungsversuche an Verdichtern. 3. Aufl. Din 1945. Berlin: VDI-Verlag 1934.

auf 1—2%, bei Schieberverdichtern auf 3—4% des Hubvolumens vermindert werden.

Das Verhältnis $\mu = \frac{V_{14}}{V_h}$ des Ansaugvolumens zum Hubvolumen nennt man Füllungsgrad (früher volumetrischen Wirkungsgrad), er ist ein Maß für den Einfluß des schädlichen Raumes auf die Fördermenge. Der Füllungsgrad wird bei gegebenem schädlichen Raum um so kleiner, je größer das Druckverhältnis ist. Nehmen wir wieder für Expansion und Kompression Polypoten von gleichem Exponenten an, so ist

$$\mu = \frac{V_{14}}{V_h} = \frac{V_h(1 + \varepsilon_0) - V_{4b}}{V_h} = 1 + \varepsilon_0 - \frac{V_{4b}}{V_h}$$

und mit

$$\frac{V_{4b}}{V_{3a}} = \frac{V_{4b}}{\varepsilon_0 V_h} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{n}}$$

wird

$$\mu = 1 - \varepsilon_0 \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]. \quad (141)$$

Diese Gleichung zeigt, daß der Füllungsgrad mit wachsendem schädlichen Raum und mit zunehmendem Druckverhältnis abnimmt. Für jeden schädlichen Raum gibt es ein Druckverhältnis, für das $\mu = 0$ wird, nämlich wenn

$$\varepsilon_0 \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] = 1,$$

also

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{1}{\varepsilon_0} + 1\right)^n \quad (142)$$

ist.

Bei $\varepsilon_0 = 0,05$ und $n = 1,3$ z. B. wird $\mu = 0$ für $\frac{P_2}{P_1} = 21^{1,3} = 52,5$. Bei diesem Druckverhältnis fördert der Kompressor überhaupt keine Preßluft mehr, sondern läßt nur die beim Hingang des Kolbens komprimierte Luft beim Rückgang wieder expandieren. Das Diagramm fällt dann zu einer doppelt durchlaufenen Linie zusammen (eine geringe Diagrammbreite bleibt bestehen wegen der Wandungsverluste, auf die wir später eingehen). Man sieht daraus, daß größere Druckverhältnisse mit einer Kompressionsstufe nur schwer zu erreichen sind. Es liegt daher die Unterteilung in mehrere hintereinander geschaltete Druckstufen nahe, wofür auch noch andere Gründe sprechen, wie wir später sehen werden.

Aus dem Indikator diagramm des wirklichen Kompressors, das, wie Abb. 53 zeigt, wegen der nachher behandelten Drosselwiderstände von dem theoretischen Diagramm zwischen den Drucken P_1 und P_2 abweicht, erhält man den Füllungsgrad als das Verhältnis der Strecke cd zum ganzen Hub ab ; dabei ist cd das von der Kompressions- und Expansionslinie auf der Waagerechten des Druckes P_1 vor dem Kompressor abgeschnittene Stück. Beim Ansaugen aus der Atmosphäre bezeichnet man diese Waagerechte als atmosphärische Linie.

Der Füllungsgrad kann unter Umständen größer als 1 sein. Wenn nämlich Eigenschwingungen der Luftsäule in der Ansaugleitung auftreten, kann bei geeigneter Frequenz dieser Eigenschwingungen der Druck am Ende des Ansaughubes größer als P_1 werden, so daß die Kompressionslinie oberhalb der Linie $P_1 = \text{konst.}$ beginnt. In diesem Falle hat man die Kompressionslinie über den Totpunkt hinaus bis zum Schnitt mit der Linie $P_1 = \text{konst.}$ zu verlängern, und dieser Schnittpunkt bestimmt dann den Füllungsgrad. Besonders bei kleinem Kompressionsverhältnis kann dabei wie die Abb. 54 zeigt, die Strecke cd größer als das Hubvolumen und damit der Füllungsgrad $\mu = \frac{cd}{ab}$ größer als 1 werden. Es ist dann beim Hubende so viel Luft im Zylinder, als ob der Kolben bei konstantem Ansaugedruck bis d gelaufen wäre.

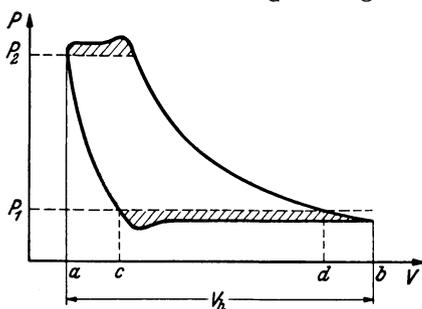


Abb. 53. Indikatordiagramm eines wirklichen Kompressors.

Der Füllungsgrad spielt nicht nur bei den eigentlichen Kompressoren eine Rolle, sondern auch bei andern Kolbenmaschinen, wie Wasserpumpen, Verbrennungsmotoren usw.

b) Drosselverluste.

Das an der Maschine aufgenommene Indikatordiagramm nach Abb. 53 unterscheidet sich von dem bisher betrachteten theoretischen Diagramm durch die Abrundung der Ecken. Außerdem liegt die Ansauglinie unterhalb des Druckes im Saugraum vor dem Kompressor und die Ausschublinie oberhalb des Druckes im Druckraum hinter dem Kompressor. Die Ursache hierfür ist die endliche Öffnungszeit und der Widerstand der Ventile und Strömungskanäle. Die in der Abb. 53 schraffierten Flächen-

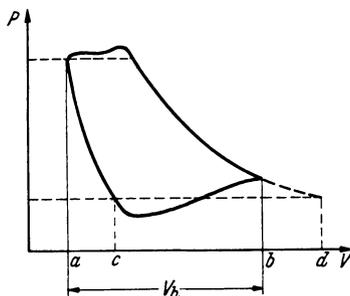


Abb. 54. Indikatordiagramm eines Kompressors mit einem Füllungsgrad > 1 .

teile entsprechen den Arbeitsverlusten durch solche Drosselwiderstände. Die Drosselverluste sind um so höher, je kleiner die Ventilquerschnitte sind und je weniger Zeit zur Füllung und Entleerung des Zylinders vorhanden ist, sie wachsen also mit steigender Drehzahl.

Der Beginn des Ansaugens und des Ausschubens ist bei selbsttätigen Ventilen häufig durch eine kleine Nase am Diagramm gekennzeichnet, da bei Beginn des Ventilhubes außer den Federkräften auch die Trägheitskräfte des Ventiles überwunden werden müssen. Ferner zeigt das Diagramm hinter den Ventilnasen oft Schwingungen, die durch Flattern der Ventile oder durch Eigenschwingungen der Luftsäulen in den Leitungen entstehen.

c) Liefergrad, Förderleistung, Wandungswirkungen, Undichtheiten.

Der Füllungsgrad ist noch kein Maß für die je Kolbenhub wirklich geförderte Luftmenge, bezogen auf den Zustand der Luft beim Ansaugedruck. Man führt daher den Liefergrad λ ein¹ und versteht darunter das Verhältnis der tatsächlich je Hub in den Druckraum geförderten Luftmenge, ausgedrückt durch ihr Volumen im Ansaugzustand, zum Hubvolumen. Der Liefergrad ist zusammen mit dem Hubvolumen ein einwandfreies Maß für die Förderleistung des Kompressors, er kann aber nicht aus dem Indikatorgramm ermittelt werden.

Füllungsgrad μ und Liefergrad λ unterscheiden sich hauptsächlich wegen der Erwärmung der Luft beim Ansaugen und wegen der nicht vollkommenen Dichtheit von Kolben, Ventilen und Stopfbüchsen.

Die Zylinderwände werden durch die verdichtete Luft angewärmt und erwärmen ihrerseits die angesaugte Luft beim Einströmen. Am Ende des Saughubes ist daher Luft von höherer Temperatur und geringerer Dichte im Zylinder als ihrem Zustand im Saugraum entspricht. Trotzdem erfordert die Verdichtung denselben Arbeitsaufwand wie bei kalter Luft. Der aus dem Indikatorgramm entnommene Füllungsgrad ändert sich daher nicht, aber das geförderte Luftgewicht ist geringer geworden und damit auch der Liefergrad.

Bei Kompressoren mit dichten Ventilen und Kolben ist annähernd

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{T_0}{T_1}, \quad (143)$$

wenn T_0 die Temperatur der Luft im Ansaugraum, T_1 die Temperatur der Luft im Zylinder am Ende des Saughubes ist. Man kann das Verhältnis T_0/T_1 , das auch thermometrischer Füllungsgrad genannt wird, durch Kühlen der Zylinderwände verbessern. Dadurch tritt zugleich eine Verminderung der Kompressorarbeit ein, da sich die Verdichtungsline etwas gegen die Isotherme hin verschiebt.

Bei längerem Lauf nehmen die Zylinderwände des Verdichters eine mittlere Temperatur an, die zwischen den Temperaturen der Luft bei Beginn und am Ende der Kompression liegt. Bei Beginn der Kompression und ebenso während des ersten Teiles der Expansion wird daher Wärme von der Wand an das Gas, gegen Ende vom Gas an die Wand abgegeben. Die Kompressionslinie und die Expansionslinie sind auch aus diesem Grunde keine genauen Polytropen, sondern anfangs steiler und gegen Ende flacher als diese. Dadurch erhöht sich die wirkliche Kompressionsarbeit um einen Betrag, den man als Wandverlust bezeichnet.

Undichtheiten an Kolben und Ventilen rufen einen steileren Verlauf der Expansionslinie und einen flacheren, der Isotherme ähnlichen Verlauf der Kompressionslinie hervor. Die steilere Expansionslinie vergrößert den aus dem Diagramm abgegriffenen Füllungsgrad, ist aber ohne Einfluß auf den Liefergrad. Die flachere Kompressionslinie vermindert den Liefergrad, ändert aber den Füllungsgrad kaum. Der Arbeitsaufwand steigt entsprechend.

Der Füllungsgrad ist demnach zwar einfach aus dem Indikatorgramm

¹ In den Verdichterregeln (vgl. S. 115, Fußnote) wird unser Liefergrad als „Ausnutzungsgrad“ bezeichnet und das Wort „Liefergrad“ in anderer Bedeutung benutzt.

gramm abzugreifen, aber er ist nur von bedingtem Wert für die Beurteilung der Leistung des Verdichters. Man sollte daher stets den Liefergrad oder das geförderte Luftvolumen, umgerechnet auf den Zustand vor dem Verdichter angeben. Eine genaue Bestimmung des Liefergrades und der Förderleistung ist nur durch Messen der geförderten Luft beim Austritt aus dem Verdichter möglich. Nur wenn keine Undichtheiten des Kompressors in die freie Atmosphäre vorhanden sind, kann dafür auch die angesaugte Luftmenge auf der Saugseite bestimmt werden.

d) Mehrstufige Verdichter.

Hohe Drucke lassen sich in einstufigen Verdichtern nicht wirtschaftlich erreichen, da der Füllungsgrad zu klein wird und da die hohen Verdichtungstemperaturen den Betrieb erschweren (Schmierung, Wärmespannungen) und den thermometrischen Füllungsgrad verkleinern. Diese Schwierigkeiten legen schon die mehrstufige Kompression in mehreren hintereinander geschalteten Zylindern nahe. Der Hauptvorteil des Stufenkompressors liegt aber in der Möglichkeit, die Luft zwischen den Zylindern zu kühlen und dadurch den Verdichtungsvorgang der Isotherme zu nähern.

In Abb. 55 ist für einen einstufigen Verdichter, der Luft von P_1 auf P_2 verdichtet, die Fläche $1efabc$ die adiabatische, $1dgabc$ die isotherme Kompressionsarbeit. Führt man die Kompression zweistufig durch, verdichtet im ersten Zylinder von P_1 auf P_x und kühlt die Luft bei konstantem Druck zwischen beiden Zylindern wieder auf ihre Anfangstemperatur bei Punkt 1, so beginnt die Kompressionsadiabate des zweiten Zylinders auf derselben Isotherme, und man hat als Arbeit des zweistufigen Kompressors bei adiabatischer Kompression die Summe der beiden Flächen $1ebc$ und $d2ab$. Es wird also im Vergleich zur adiabatischen Kompression in einer Stufe die Arbeitsfläche $ef2d$ gespart. Zugleich vermindern sich die Verdichtungstemperaturen, damit verbessert sich der thermometrische Füllungsgrad, und es steigt die je Hub geförderte Luftmenge.

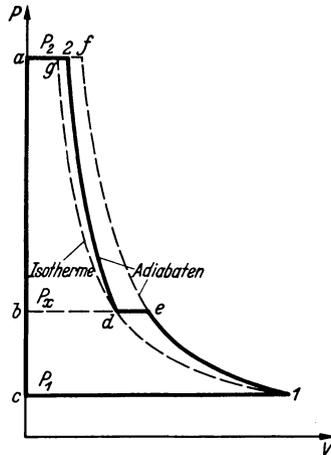


Abb. 55. Zweistufige Verdichtung.

Wir wollen nun den günstigsten Wert des Zwischendruckes P_x bestimmen. Bei polytropischer Kompression und für $n = \kappa$ auch bei adiabatischer ist die Summe der Leistungen beider Stufen

$$-L = GR T_1 \frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_x}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] + GR T_1 \frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_x} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

oder

$$-L = GR T_1 \frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_x}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} + \left(\frac{P_2}{P_x} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 2 \right].$$

Hierin muß P_x so gewählt werden, daß der von P_x abhängige Ausdruck

$$\left(\frac{P_x}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} + \left(\frac{P_2}{P_x}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

ein Minimum wird. Wir führen zur Vereinfachung $\frac{n-1}{n} = m$ ein, differenzieren nach P_x und setzen das Ergebnis gleich Null, dann wird

$$\frac{m P_x^{m-1}}{P_1^m} - \frac{m P_2^m}{P_x^{m+1}} = 0$$

$$\text{oder } P_x^{2m} = P_1^m P_2^m \quad \text{oder } \frac{P_x}{P_1} = \frac{P_2}{P_x}. \quad (144)$$

Die Arbeitersparnis durch zweistufige Kompression ist also dann am größten, wenn beide Stufen dasselbe Druckverhältnis haben. Damit wird auch die Arbeit beider Stufen gleich, was für die Konstruktion von Vorteil ist. Bei drei- und mehrstufigen Verdichtern müssen dementsprechend die Druckverhältnisse aller Stufen gleich sein.

e) Wirkungsgrade.

Zur Beurteilung von ausgeführten Verdichtern ist die isothermische Verdichtungsarbeit N_{is} zugrunde zu legen, da sie den wirklichen Mindestaufwand darstellt. Aus dem Indikatordiagramm ergibt sich die indizierte Leistung N_i . An der Welle wird die Leistung N_e von der Antriebsmaschine zugeführt. Dann ist

$$\eta_i = \frac{N_{is}}{N_i} \text{ der indizierte Wirkungsgrad,}$$

$$\eta_m = \frac{N_i}{N_e} \text{ der mechanische Wirkungsgrad,}$$

$$\eta_g = \eta_i \cdot \eta_m \text{ der Gesamtwirkungsgrad.}$$

Manchmal werden die Wirkungsgrade noch auf die adiabatische Verdichtungsarbeit bezogen, das ist aber unzweckmäßig, da dann für mehrstufige Verdichter und bei guter Kühlung der Zylinderwände auch für einstufige die Wirkungsgrade größer als 1 werden können.

Was über den Verdichter gesagt wurde, gilt sinngemäß auch für seine Umkehrung, die Preßluftmaschine. In ihr kühlt sich das Gas bei der Entspannung im Zylinder ab. Es ist daher zweckmäßig, die Zylinderwände mit Warmwasser zu heizen oder die Luft vor dem Eintritt in die Maschine vorzuwärmen.

39. Die Heißluftmaschine.

Schaltet man einen Verdichter und eine Preßluftmaschine hintereinander, so würde, wenn keine Verluste vorhanden wären, die Preßluftmaschine gerade den Verdichter zum Erzeugen ihres eigenen Preßluftbedarfes antreiben können. Erwärmt man die Luft auf dem Wege vom Verdichter zur Preßluftmaschine, so wird die Leistung der letzteren größer

als der Leistungsbedarf des ersteren, und beide bilden zusammen eine Heißluftmaschine, die Wärme in Arbeit verwandelt. In Abb. 56 ist eine solche Heißluftmaschine schematisch dargestellt. Sie hat zwar heute keine praktische Bedeutung mehr, soll aber wegen ihres theoretischen Interesses behandelt werden, wobei wir die Luft als vollkommenes Gas ansehen wollen.

Im linken Zylinder wird die mit der Temperatur T_1 und dem Drucke P_0 angesaugte Luft auf P verdichtet, wobei ihre Temperatur auf T_2 steigt. Dann wird die Luft in einem Erhitzer, etwa in Form einer Rohrschleife, bei dem konstanten Druck P unter Zufuhr der Wärmemenge

$$Q = G c_p (T_3 - T_2)$$

von T_2 auf T_3 erwärmt. Im Expansionszylinder wird sie dann vom Drucke P auf P_0 entspannt, wobei ihre Temperatur von T_3 auf T_4 sinkt. Dabei muß natürlich T_4 größer als T_1 sein. Man kann nun die Luft ins Freie entweichen und vom Kompressor Frischluft ansaugen lassen. Das gleiche Ergebnis läßt sich dadurch erreichen, daß man die mit der Temperatur T_4 aus dem Expansionszylinder austretende Luft in einem

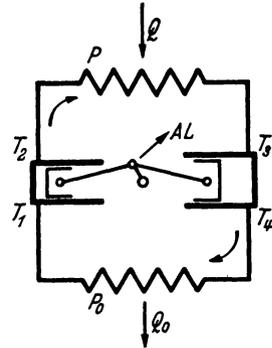


Abb. 56. Schema einer Heißluftmaschine mit adiabater Kompression und Expansion.

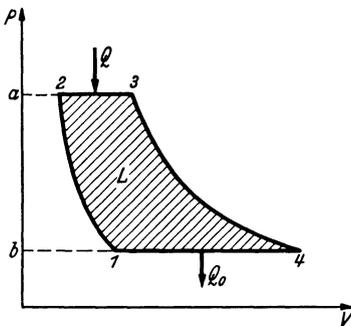


Abb. 57.

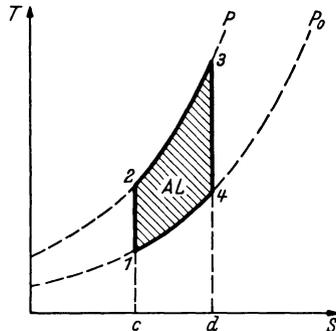


Abb. 58.

Abb. 57 u. 58. Prozeß der Heißluftmaschine mit adiabater Kompression und Expansion im P, V - und T, S -Diagramm.

Kühler bei dem konstanten Druck P_0 wieder auf die Anfangstemperatur T_1 bringt durch Entzug der Wärmemenge

$$|Q_0| = G c_p (T_4 - T_1).$$

Auf diese Weise erhält man einen geschlossenen Kreisprozeß, der verschiedene Formen haben kann, je nachdem die Vorgänge in den Zylindern adiabatisch oder isotherm ablaufen.

Bei adiabaten Zustandsänderungen zwischen denselben Druckgrenzen und bei gleichen Exponenten κ für Expansion und Kompression

gilt für die Temperaturen

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad \text{und} \quad \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Die geleistete Arbeit ist die Differenz der zugeführten und der abgeführten Wärmen

$$AL = Q - |Q_0| = Gc_p (T_3 - T_2) \left[1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}\right] = Gc_p (T_3 - T_2) \left[1 - \frac{T_1}{T_2}\right],$$

und der Wirkungsgrad wird

$$\eta = \frac{AL}{Q} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (145)$$

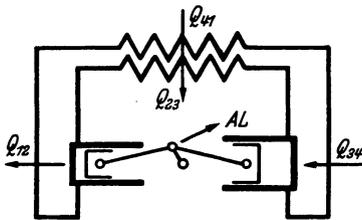


Abb. 59. Schema einer Heißluftmaschine mit isothermer Kompression und Expansion.

Der Wirkungsgrad des adiabaten Prozesses in der Heißluftmaschine ist also dem Wert 1 um so näher, je größer das Verdichtungsverhältnis ist. Abb. 57 u. 58 zeigen den Vorgang im P,V - und im T,S -Diagramm. In beiden Diagrammen ist die Arbeitsfläche schraffiert, in Abb. 57 bedeutet die Fläche $12ab$ die Kompressions-, $34ba$ die Expansionsarbeit, in Abb. 58 ist $23dc$

die zugeführte, $41cd$ die abgeführte Wärme.

Bei isothermen Zustandsänderungen wird auch in den beiden Zylindern Wärme ausgetauscht, und es ist

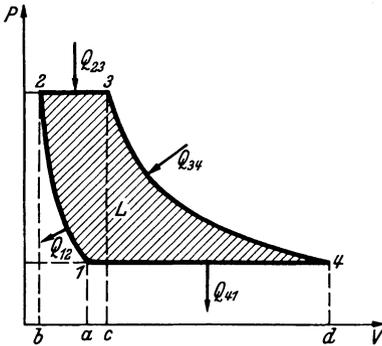


Abb. 60.

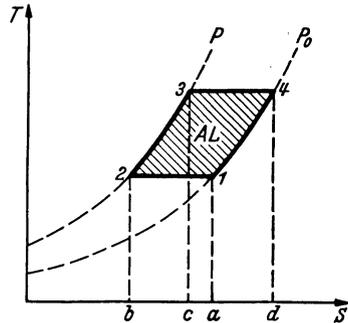


Abb. 61.

Abb. 60 u. 61. Prozeß der Heißluftmaschine mit isothermer Kompression und Expansion im P,V - und T,S -Diagramm.

$$T_1 = T_2 \quad \text{und} \quad T_3 = T_4.$$

Die beiden in Erwärmer und Kühler ausgetauschten Wärmemengen

$$Q_{23} = Gc_p (T_3 - T_2) \quad \text{und} \quad |Q_{41}| = Gc_p (T_4 - T_1)$$

sind einander gleich und werden bei denselben Temperaturen übertragen. Man kann sie daher in umkehrbarer Weise mit Hilfe eines vollkommenen Gegenstromwärmeaustauschers nach Abb. 59 umsetzen. Abb. 60 und 61

zeigen den Vorgang im P, V - und im T, S -Diagramm. Man sieht auch aus dem T, S -Diagramm, daß die Wärmemengen Q_{23} und Q_{41} , dargestellt durch die Flächen $23cb$ und $41ad$, einander gleich sind. Wir brauchen daher nur die in den Zylindern bei den isothermen Zustandsänderungen ausgetauschten Wärmemengen zu berücksichtigen. Ihr Betrag ist gleichwertig der Größe der Arbeitsflächen $34dc$ und $12ba$ im P, V -Diagramm und gleich den Flächen $34dc$ und $12ba$ im T, S -Diagramm, und es ist

$$Q_{34} = G A R T_3 \ln \frac{P}{P_0}$$

$$|Q_{12}| = G A R T_1 \ln \frac{P}{P_0}$$

$$A L = Q_{34} - |Q_{12}| = G A R (T_3 - T_1) \ln \frac{P}{P_0}.$$

Damit wird der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{A L}{Q_{34}} = \frac{T_3 - T_1}{T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_3}. \tag{146}$$

Der Wirkungsgrad der Heißluftmaschine mit isothermer Kompression und Expansion ist also gleich dem des Carnotschen Prozesses.

40. Die Arbeitsprozesse bei Verbrennungsmotoren.

Heißluftmaschinen mit Wärmezufuhr von außen haben keine praktische Bedeutung mehr. Auch der Carnotsche Kreisprozeß wird nicht benutzt. Die heutigen Gasmaschinen arbeiten mit innerer Verbrennung, wobei die Wärme durch Verbrennen eines Gemisches von Luft mit Gas oder mit einem nebel förmigen Brennstoff im Zylinder entwickelt wird.

Man unterscheidet dabei zwei Verfahren, das Viertakt- und das Zweitaktverfahren.

Beim Viertaktverfahren, dessen Diagramm Abb. 62 darstellt, hat nur jede zweite Kurbeldrehung einen Arbeitshub, und es bedeutet:

- 0—1 das Ansaugen des brennbaren Gemisches (1. Takt)
- 1—2 die Verdichtung des Gemisches (2. Takt)
- 2—3 die Verbrennung
- 3—4 die Expansion (3. Takt)
- 4—5 das Auspuffen
- 5—0 das Ausschleiben der Verbrennungsgase (4. Takt)

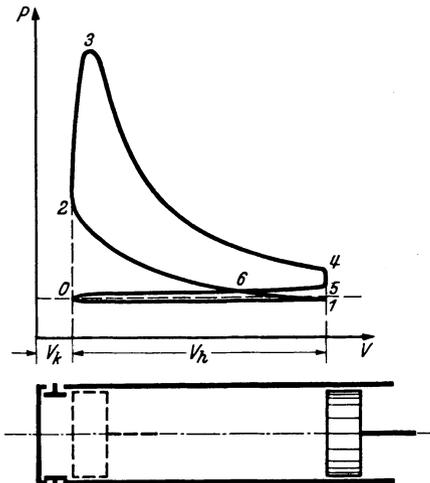


Abb. 62. Viertaktverfahren mit Verpuffung.

Beim Zweitaktverfahren, dessen Diagramm Abb. 63 gibt, hat jede Kurbelumdrehung einen Arbeitshub, und es bedeutet :

- 0—1 das Spülen und Einführen der neuen Ladung (1. Takt)
- 1—2 die Verdichtung
- 2—3 die Verbrennung
- 3—4 die Expansion (2. Takt)
- 4—0 den Auspuff

Der Auspuff erfolgt bei Zweitaktmaschinen, wie in der Abb. 63 angedeutet, stets durch Schlitze, welche durch den Kolben freigelegt werden.

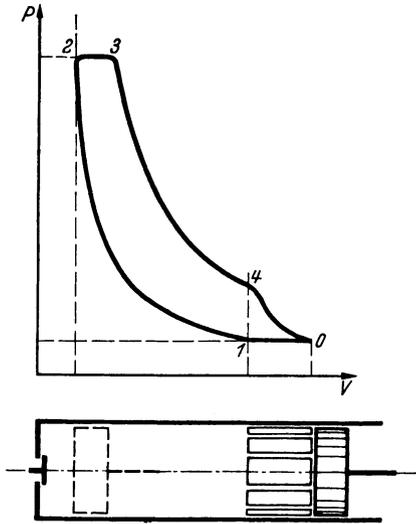


Abb. 63.
Zweitaktverfahren mit Gleichdruckverbrennung.

Ferner unterscheidet man: Verpuffungs- oder Zündermotoren mit Gemischansaugung und plötzlicher Verbrennung im Totpunkt mit raschem Druckanstieg entsprechend der Linie 23 der Abb. 62.

Gleichdruck-, Brenner- oder Dieselmotoren, sie saugen reine Luft an, verdichten sie und verbrennen den stetig eingespritzten Brennstoff bei nahezu gleichbleibendem Druck nach Linie 23 der Abb. 63. Beide Arten können als Viertakt- oder als Zweitaktmotoren gebaut werden.

Für die theoretische Behandlung vereinfacht man die Arbeitsprozesse gewöhnlich durch folgende Annahmen:

1. Der Zylinder enthält während des ganzen Vorganges stets Gas derselben Menge und Zusammensetzung.
2. Die Wärmeentwicklung durch innere Verbrennung wird wie eine Wärmezufuhr von außen behandelt.
3. Die Wärmeabgabe durch Auspuffen und das Einführen von frischem Gemisch wird durch Abkühlen des sonst unverändert bleibenden Zylinderinhaltes ersetzt.
4. Die spez. Wärme des Arbeitsgases wird als unabhängig von der Temperatur angenommen, und dieses als vollkommenes Gas angesehen.

a) Der Verpuffungsprozeß.

Am Ende des Saughubes ist der Zylinder in Punkt 1 der Abb. 64 mit dem brennbaren Gemisch von Umgebungstemperatur und atmosphärischem Druck gefüllt. Längs der Adiabate 12 wird das Gemisch vom Anfangsvolumen $V_k + V_h$ auf das Kompressionsvolumen V_k verdichtet. Im inneren Totpunkt erfolgt meist durch elektrische Zündung plötzlich die Verbrennung. Wir denken uns die Verbrennungswärme von außen zugeführt, wobei der Druck des sonst unveränderten Gases von Punkt 2 auf 3 steigt. Beim Zurückgehen des Kolbens expandiert das Gas längs

der Adiabate 34 . Den in 4 beginnenden Auspuff denken wir uns ersetzt durch den Entzug einer Wärmemenge Q_0 bei konstantem Volumen, wobei der Druck von Punkt 4 nach 1 sinkt. In Punkt 1 müßten die Verbrennungsgase durch neues Gemisch ersetzt werden, wozu im wirklichen Motor ein Doppelhub gebraucht wird.

Im T, S -Diagramm der Abb. 65 wird der Vorgang durch den Linienzug 1234 dargestellt, wobei $23ba$ die zugeführte Wärme Q und $41ab$ die abgeführte Wärme $|Q_0|$ ist.

Der Auspuffvorgang ist ein irreversibler Prozeß und demnach mit Verlusten verbunden. Auch die Abgabe der Wärmemenge $|Q_0|$ an die Umgebung längs der Linie 41 ist irreversibel, da die Temperatur des

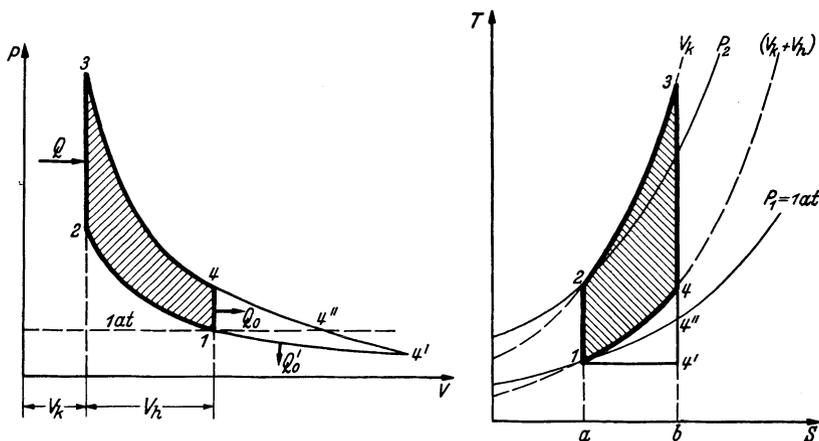


Abb. 64.

Abb. 65.

Abb. 64 u. 65. Theoretischer Prozeß des Verpuffungsmotors im P, V - und T, S -Diagramm.

Gases höher ist als die der Umgebung und die Wärme daher unter einem Temperaturgefälle abfließt.

Wollte man den Auspuffvorgang reversibel machen und dadurch seine Verluste vermeiden, so müßte man die adiabatische Expansion nach Abb. 64 unter den Atmosphärendruck fortsetzen, bis das Gas in $4'$ die Temperatur der Umgebung erreicht hat, und es dann durch eine isotherme Kompression $4'1$ unter Entzug der Wärmemenge $|Q_0'|$ auf den Druck der Umgebung bringen. Dabei würde die Arbeit

$$AL_v = \text{Fläche } 144' = Q_0 - |Q_0'|$$

gewonnen, die demnach den Arbeitsverlust durch unvollständige Expansion beim Auspuff darstellt.

Schickt man die Auspuffgase durch eine Abgasturbine und dann ins Freie, so kann das über der atmosphärischen Linie liegende Stück $144''$ der Verlustfläche noch nutzbar gemacht werden.

Trotzdem pflegt man der theoretischen Betrachtung des Verbrennungsmotors die Zustandsänderung längs der Isochore 41 unter Entzug der Wärmemenge $|Q_0|$ zugrunde zu legen.

Bezeichnet man als Verdichtungsverhältnis den Ausdruck

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_k + V_h}{V_k}, \quad (147)$$

so ist, wenn für Kompressions- und Expansionslinie Adiabaten mit gleichen Exponenten κ angenommen werden,

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4} = \varepsilon^\kappa$$

und

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = \varepsilon^{\kappa - 1}.$$

Bei konstanter spez. Wärme der Gase ist für G kg Arbeitsgas

$$\text{die zugeführte Wärme } Q = Q_{23} = Gc_v (T_3 - T_2),$$

$$\text{,, abgeführte ,, } |Q_0| = |Q_{41}| = Gc_v (T_4 - T_1),$$

$$\text{also die Arbeit } AL = Q - |Q_0|$$

$$\text{und der Wirkungsgrad } \eta = \frac{AL}{Q} = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

oder

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa - 1}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}. \quad (148)$$

Der Wirkungsgrad hängt also ebenso wie bei der adiabatischen Heißluftmaschine außer von κ nur vom Druckverhältnis $\frac{P_2}{P_1}$, und nicht von der Größe der Wärmezufuhr und damit nicht von der Belastung ab. Je höher man verdichtet, um so besser wird die Wärme ausgenutzt.

Das Verdichtungsverhältnis ist bei Zündermotoren durch die Selbstentzündungstemperatur des Gemisches begrenzt, die bei der adiabatischen Verdichtung nicht erreicht werden darf, da sonst die Verbrennung schon während der Kompression einsetzen würde.

b) Der Gleichdruckprozeß.

Die Beschränkung des Verdichtungsdruckes durch die Entzündungstemperatur des Gemisches fällt fort bei den Gleichdruck- oder Dieselmotoren, in denen die Verbrennungsluft durch hohe Verdichtung über die Entzündungstemperatur des Brennstoffes hinaus erhitzt wird und dieser in die heiße Luft eingespritzt wird, wobei er sich von selbst entzündet. Hält man den Druck während des ganzen Einspritzvorganges möglichst gleich, so verschwindet die bei den Verpuffungsmotoren vorhandene Druckspitze, und das Getriebe der Maschine wird trotz hohen Kompressionsenddruckes nicht so schwer.

Den Einspritzvorgang kennzeichnen wir nach Abb. 66 durch das Einspritzvolumen V_e und bezeichnen

$$\varphi = \frac{V_k + V_e}{V_k} \quad (149)$$

als Einspritzverhältnis. Um den Wirkungsgrad des Gleichdruckprozesses $123'4$ unter denselben vereinfachten Annahmen wie beim Verpuffungsprozeß zu berechnen, denken wir uns die Adiabate $3'4$ über $3'$ bis zum Punkte 3 fortgesetzt, und erhalten so den Verpuffungsprozeß 1234 der sich vom Gleichdruckprozeß $123'4$ nur um die Fläche $233'$ unterscheidet.

Die beim Gleichdruckprozeß längs der Isobare $23'$ zugeführte Verbrennungswärme ist

$$Q = G c_p (T_{3'} - T_2),$$

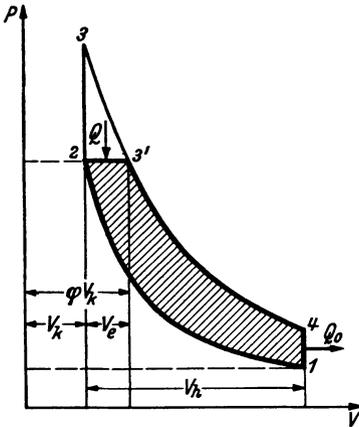


Abb. 66.

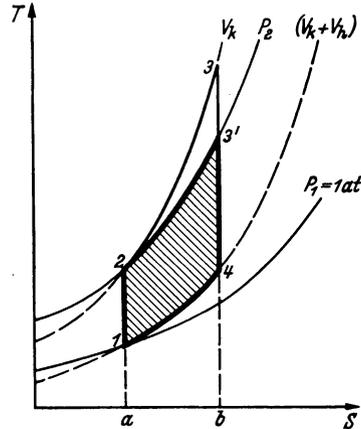


Abb. 67.

Abb. 66 u. 67. Theoretischer Prozeß des Gleichdruckmotors im P, V - und T, S -Diagramm.

die längs der Isochore 41 abgeführt gedachte Auspuffwärme ist

$$|Q_0| = G c_v (T_4 - T_1).$$

In Abb. 67 ist der Gleichdruckprozeß in ein T, S -Diagramm übertragen. Darin werden die Wärmemengen Q und $|Q_0|$ durch die Flächen $23'b4$ und $41ab$ dargestellt. Da längs der Adiabaten 12 und $3'4$ ein Wärmeaustausch nicht stattfindet, ist

$$AL = Q - |Q_0|$$

und

$$\eta = \frac{AL}{Q} = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{T_4 - T_1}{T_3' - T_2}$$

oder

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{\frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} - \frac{T_1}{T_2}}{\frac{T_3'}{T_2} - 1}.$$

Für den Verpuffungsprozeß 1234 war

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{\epsilon^\kappa - 1}.$$

Weiter ist auf der Isobare 23'

$$\frac{T_{3'}}{T_2} = \frac{\varphi V_k}{V_k} = \varphi,$$

auf der Adiabate 33'

$$\frac{T_3}{T_{3'}} = \varphi^{\kappa-1},$$

Damit wird

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_{3'}}{T_2} \frac{T_3}{T_{3'}} = \varphi^{\kappa}$$

dieses eingesetzt ergibt

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{\varphi^{\kappa} - 1}{\varepsilon^{\kappa} - 1} \quad (150)$$

Der theoretische Wirkungsgrad des Gleichdruckprozesses hängt also außer von κ nur vom Verdichtungsverhältnis ε und vom Einspritzverhältnis φ ab, das sich mit steigender Belastung vergrößert.

c) Der gemischte Vergleichsprozess.

Die beiden Formeln (150) und (148) lassen sich in eine zusammenfassen, wenn man einen allgemeineren Prozeß betrachtet, bei dem der Druck nach Abb. 68 am Ende der Kompression im Totpunkt wie bei der Verpuffung plötzlich ansteigt und sich dann wie beim Gleichdruckmotor noch einige Zeit auf dieser Höhe hält. Führen wir als Drucksteigerungsverhältnis $\psi = \frac{P_{2'}}{P_2}$ das Verhältnis des Druckes nach der plötzlichen Drucksteigerung zu dem am Ende der Kompression vorhandenen ein, so erhält man für den Wirkungsgrad

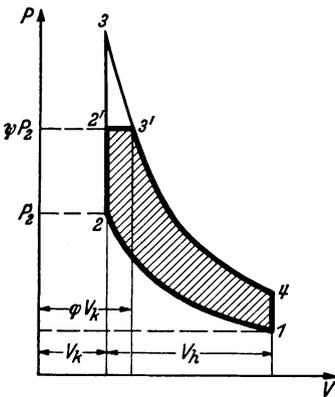


Abb. 68. Gemischter Prozeß des Verbrennungsmotors.

$$\eta = 1 - \frac{\psi \varphi^{\kappa} - 1}{\varepsilon^{\kappa} - 1 [\psi - 1 + \kappa \psi (\varphi - 1)]} \quad (151)$$

Darin sind Gl. (148) und (150) als Sonderfälle enthalten. (Ableitung s. Aufg. 22 S. 131.)

Tab. 19 zeigt für Verpuffungsmotoren die nach Gl. (148) für ein Gas mit $\kappa=1,35$ berechnete Zunahme des Wirkungsgrades mit dem Druckverhältnis P_2/P_1 der Kompression und dem zugehörigen Verdichtungsverhältnis ε .

Tabelle 19.

P_2/P_1	2	3	4	5	6	8	10	15	35
ε	1,67	2,26	2,79	3,29	3,77	4,67	5,51	7,45	13,9
η	0,165	0,248	0,302	0,342	0,372	0,417	0,450	0,504	0,602

Bei Benzinmotoren ist $\varepsilon = 4$ bis 5, bei Gasmotoren = 6 bis 7 der letzte Wert $P_2/P_1 = 35$ ist bei Motoren mit Gemischverdichtung nicht möglich, sondern kann nur bei Brennstoffeinspritzung erreicht werden.

In Tab. 20 ist für einen Gleichdruckmotor mit dem Druckverhältnis $P_2/P_1 = 35$, das ausgeführten Dieselmotoren entspricht und wieder für ein Gas mit $\kappa = 1,35$ die Änderung des Wirkungsgrades mit dem Einspritzverhältnis nach Gl. (150) berechnet.

T a b e l l e 20.

φ	1	1,5	2	2,5	3	4	5
η	0,602	0,570	0,553	0,519	0,497	0,459	0,427

Der letzte Wert des Wirkungsgrades in Tab. 19 muß mit dem ersten der Tab. 20 übereinstimmen, da für $\varphi = 1$ also bei verschwindend kurzer Einspritzung sich der Gleichdruckmotor vom Verpuffungsmotor nicht mehr unterscheidet. Der Vergleich beider Tabellen zeigt den günstigen Einfluß des bei Gleichdruckmotoren möglichen hohen Verdichtungsverhältnisses auf den Wirkungsgrad. Mit wachsendem Einspritzverhältnis, d.h. mit wachsender Belastung nimmt der theoretische Wirkungsgrad des Gleichdruckprozesses ab im Gegensatz zum Verpuffungsprozeß.

d) Der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen und der Änderung der Gaszusammensetzung.

Die vorstehenden Rechnungen geben einen guten Überblick über das allgemeine Verhalten der Verbrennungsmaschinen, sie haben aber nur Vergleichswert und keine absolute Bedeutung für die wirkliche Maschine, da die bei den hohen Verbrennungstemperaturen von über 1500° nicht mehr zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit der spez. Wärmen (vgl. Tab. 12 und 13) unberücksichtigt blieb und außerdem von der Verschiedenheit der Gaszusammensetzung bei der Kompression und bei der Expansion abgesehen wurde. Die genauere Rechnung, die SCHNELL¹ durchgeführt hat, ist recht umständlich und führt auf nicht unerheblich kleinere Wirkungsgrade; bei einem Benzinmotor mit dem Druckverhältnis $P_2/P_1 = 8$ erhält man z.B. $\eta = 0,34$ an Stelle des in Tabelle 19 angegebenen Wertes von 0,417. Trotzdem werden der Einfachheit halber meist Vergleichsprozesse mit konstanter spez. Wärme benutzt. Man muß sich dann aber stets darüber klar sein, daß die Abweichungen des wirklichen Vorganges in der Maschine vom theoretischen Vergleichsprozeß nicht nur auf die Unvollkommenheit der Maschine, sondern auch auf die Abweichungen der Eigenschaften des Arbeitsmediums von denen eines vollkommenen Gases mit konstanter spez. Wärme zurückzuführen sind.

Die genauere Rechnung läßt sich am besten mit Hilfe von Wärmedigrammen (T, s, i, T - oder i, s -Diagramm) verfolgen, in denen die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärmen der Gase berücksichtigt ist². Da die Zusammensetzung der Verbrennungsgase je nach Brennstoff und Luftüberschuß eine andere ist, muß man verschiedene Diagramme benutzen oder sich auf bestimmte mittlere Verhältnisse einigen.

¹ SCHNELL, H.: Der indizierte Wirkungsgrad der Gasmaschine. VDI-Forsch.-H. 316, Berlin 1929.

² PFLAUM, W.: I, s -Diagramme für Verbrennungsgase und ihre Anwendung auf die Verbrennungsmaschine. Berlin: VDI-Verlag 1932.

e) Abweichungen des Vorganges in der wirklichen Maschine vom theoretischen Vergleichsprozesse.

Der Vorgang in der wirklichen Maschine hat aus folgenden Gründen eine geringere mechanische Arbeit auch als der unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen durchgeführte theoretische Vergleichsprozesse:

1. Die Verbrennung erfolgt beim Verpuffungsprozesse nicht augenblicklich im Totpunkt, sondern erstreckt sich über längere Zeit. Dadurch wird die scharfe Spitze des Verpuffungsprozesses abgerundet und die Arbeitsfläche verkleinert. Beim Gleichdruckprozesse beginnt und endet die Verbrennung nicht so plötzlich wie im theoretischen Diagramm angenommen, sondern reicht noch in den Beginn der Expansion hinein. Dadurch treten Abrundungen des Diagramms ein, die seine Fläche verkleinern.

2. Für das Ausschleichen der Verbrennungsgase und das Ansaugen des neuen Gemisches ist Arbeit erforderlich, die im Diagramm des Viertaktmotors nach Abb. 62 durch die schmale Arbeitsfläche 016 dargestellt wird und von der eigentlichen Diagrammfläche abzuziehen ist. Beim Zweitaktmotor wird eine entsprechende Arbeit von der Spülpumpe geleistet.

3. Der Auspuffvorgang findet nicht genau im Totpunkt statt, sondern erfordert eine gewisse Zeit. Man öffnet daher das Ventil schon vor dem Totpunkt und schließt es erst einige Zeit dahinter. Dadurch treten Abrundungen der Diagrammfläche auf, die den Arbeitsgewinn verkleinern.

4. Die Abgabe von Wärme an die Zylinderwände während der Verbrennung und der Expansion hat eine wesentliche Verkleinerung der Diagrammfläche zur Folge. Diese Wärmeabgabe ist sehr erheblich, da die Temperaturen der Verbrennungsgase sehr hoch sind und da die Zylinderwände mit Rücksicht auf die Festigkeit des Baustoffes gekühlt werden müssen. Als rohen Überschlag kann man sich merken, daß bei einer guten Verbrennungsmaschine ein Drittel des Heizwertes des Brennstoffes an das Kühlwasser abgegeben wird, ein Drittel durch den Auspuff entweicht und ein Drittel als mechanische Arbeit gewonnen wird.

Die Wärmeübertragung im Zylinder von Verbrennungsmotoren ist wiederholt Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Von besonderem Interesse ist dabei, daß die Wärmeabgabe des Gases nicht allein durch Berührung, sondern wesentlich auch durch Wärmestrahlung erfolgt, da der Wasserdampf und die Kohlensäure der Flammgase eine unsichtbare, langwellige Wärmestrahlung von bestimmten Wellenlängen aussenden (Gasstrahlung)¹.

Aufgabe 19. Ein einfachwirkender zweistufiger Kompressor soll bei $n = 300$ Umdr./min stündlich $V = 100 \text{ m}^3$ Luft von $b = 760 \text{ mm Q. S.}$ und $t_1 = 15^\circ$ auf $p_2 = 40 \text{ at}$ verdichten.

Wie verteilt man das Druckgefälle auf beide Stufen? Wie groß ist die theoretische Leistung jeder Stufe, wenn die Kompression nach Polytropen mit dem Exponenten $n = 1,30$ erfolgt und die Luft nach Zwischenkühlung bei konstantem Druck mit 50° in den Hochdruckzylinder eintritt? Welche Wärmemengen werden in den

¹ NUSSELT, W.: Der Wärmeübergang in der Verbrennungskraftmaschine. VDI-Forsch.-H. 264, Berlin 1929.

beiden Zylindern und im Zwischenkühler abgeführt? Mit welcher Temperatur verläßt die Luft den Hochdruckzylinder? Wie groß muß das Hubvolumen der beiden Zylinder gewählt werden, wenn der Niederdruckzylinder einen Liefergrad von 90%, der Hochdruckzylinder einen solchen von 85% hat?

Aufgabe 20. Eine Verpuffungsmaschine mit 6 Liter Hubvolumen und 1 Liter Kompressionsvolumen saugt brennbares Gasgemisch von 20° und 1 at an (1), verdichtet adiabatisch (2), zündet und verbrennt bei konstantem Volumen (3), wobei ein Druck von 25 at erreicht wird. Dann expandiert das Gas adiabatisch bis zum Hubende (4). Verbrennung und Auspuff werden durch Wärmezufuhr bzw. -entzug bei konstantem Volumen ersetzt gedacht. Für das arbeitende Gas seien die Eigenschaften der Luft bei konstanter spez. Wärme angenommen.

Wie groß sind die Drücke und Temperaturen in den Punkten 1—4 des Prozesses? Welche Verbrennungswärme wurde frei und welche Wärmemenge wurde im äußeren Totpunkt entzogen? Welche theoretische Arbeit leistet die Maschine je Hub?

Aufgabe 21. Der Zylinder einer einfachwirkenden Dieselmachine hat 13 l Hubraum und 1 l Verdichtungsraum. Der Arbeitsvorgang der Maschine werde durch folgenden Idealprozeß ersetzt: Adiabatische Verdichtung der am Ende des Saughubes im Zylinder befindlichen Luft von 1 at und 70° bis zum inneren Totpunkt (1). An Stelle der Einspritzung und Verbrennung des Treiböles werde Wärme längs $2/13$ des Hubes zugeführt (2). Adiabatische Ausdehnung der Verbrennungsgase bis zum Hubende (3). An Stelle des Auspuffes und des Ansaugens frischer Luft soll im äußeren Totpunkt Wärme entzogen werden bis zum Erreichen des Anfangszustandes der angesaugten Luft (4). Für das arbeitende Gas seien die Eigenschaften der Luft mit konstanter spez. Wärme angenommen.

Der Prozeß ist im P, V - und im T, S -Diagramm darzustellen. Wie groß sind die Temperaturen und Drucke in den Eckpunkten des Diagramms? Welche Wärmemengen werden bei jedem Hub zu- und abgeführt? Wie groß ist die theoretische Leistung der Maschine, wenn sie nach dem Zweitaktverfahren arbeitet und mit 250 Umdr./min läuft?

Aufgabe 22. Gleichung (151) ist abzuleiten.

VIII. Die Eigenschaften der Dämpfe.

41. Gase und Dämpfe, der Verdampfungsvorgang und die P, v, T -Diagramme.

Als Dämpfe bezeichnet man Gase in der Nähe ihrer Verflüssigung. Man nennt einen Dampf gesättigt, wenn schon eine beliebig kleine Temperatursenkung ihn verflüssigt, er heißt überhitzt, wenn es dazu einer endlichen Temperatursenkung bedarf. Gase sind nichts anderes als stark überhitzte Dämpfe. Da sich alle Gase verflüssigen lassen, besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen, bei genügend hoher Temperatur und niedrigen Drucken nähert sich das Verhalten beider dem des vollkommenen Gases.

Als wichtigstes Beispiel eines Dampfes behandeln wir den Wasserdampf, doch verhalten sich andere Stoffe wie z.B. Kohlensäure, Ammoniak, schweflige Säure, Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Quecksilber usw. ganz ähnlich, nur liegen Zustände vergleichbaren Verhaltens in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen.

Bei der Verflüssigung trennt sich die Flüssigkeit vom Dampf längs einer deutlich erkennbaren Grenzfläche, bei deren Überschreiten sich gewisse Eigenschaften des Stoffes wie z.B. Dichte, innere Energie, Brechungsindex usw. sprunghaft ändern, obgleich Druck und Temperatur dieselben Werte haben. Eine Grenzfläche gleicher Art tritt beim Er-

starren zwischen der Flüssigkeit und dem festen Körper auf. Man bezeichnet solche trotz gleichen Druckes und gleicher Temperatur durch sprunghafte Änderungen der Eigenschaften unterschiedene Zustandsgebiete eines Körpers als „Phasen“. Eine Phase braucht nicht aus einem chemisch einheitlichen Körper zu bestehen, sondern kann auch ein Gemisch aus mehreren Stoffen sein, z.B. ein Gasgemisch, eine Lösung oder ein Mischkristall. Da sich Gase stets unbeschränkt mischen, kann ein aus mehreren chemischen Bestandteilen zusammengesetzter Körper nur eine Gasphase haben. Dagegen sind immer so viele flüssige und feste Phasen vorhanden wie nicht miteinander mischbare Bestandteile. Auch ein chemisch einheitlicher Körper kann mehr als eine feste Phase haben,

wenn er in verschiedenen Modifikationen vorkommt.

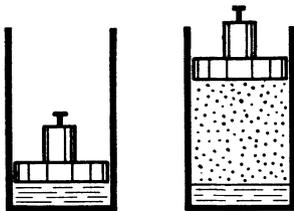


Abb. 69. Die Verdampfung.

In einem Zylinder befindet sich 1 kg Wasser von 0° unter konstantem, etwa nach Abb. 69 durch einen belasteten Kolben hervorgerufenem Druck. Erwärmen wir das Wasser, so zieht es sich zunächst ein wenig zusammen, erreicht sein kleinstes Volumen bei $+4^\circ$, falls der Druck gleich dem der normalen Atmosphäre ist, und dehnt sich dann bei weiterer Erwärmung wieder aus.

Diese Volumenabnahme des Wassers bei Erwärmung von 0 bis 4° ist eine ungewöhnliche, bei anderen Flüssigkeiten nicht auftretende Erscheinung. Man erklärt sie damit, daß im Wasser außer H_2O -Molekülen auch noch die Molekülarten H_4O_2 und H_6O_3 vorhanden sind, die verschiedene spezifische Gewichte haben und deren Mengenverhältnis von der Temperatur abhängt. Sind nun bei höherer Temperatur verhältnismäßig mehr Moleküle der dichteren Arten vorhanden, so tritt eine Volumenabnahme auf, obwohl jede Molekülart ihr Volumen mit steigender Temperatur vergrößert.

Wenn bei dem konstant gehaltenen Druck von 760 mm Q.-S. die Temperatur von 100° erreicht wird, beginnt sich aus dem Wasser unter sehr erheblicher Volumenvergrößerung Dampf von gleicher Temperatur zu bilden. Solange noch Flüssigkeit vorhanden ist, bleibt die Temperatur trotz weiterer Wärmezufuhr unverändert. Man nennt den Zustand, bei dem sich flüssiges Wasser und Dampf im Gleichgewicht befinden, Sättigungszustand, gekennzeichnet durch Sättigungsdruck und Sättigungstemperatur. Erst nachdem alles Wasser zu Dampf geworden ist, dessen Volumen bei 100° das 1673fache des Volumens von Wasser bei $+4^\circ$ beträgt, steigt die Temperatur des Dampfes weiter an, und der Dampf geht aus dem gesättigten in den überhitzten Zustand über.

Führt man den Verdampfungsvorgang bei verschiedenen Drücken durch, so ändert sich die Verdampfungstemperatur. Die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes von der Sättigungstemperatur heißt Dampfdruckkurve, sie ist in Abb. 70 für einige technisch wichtige Stoffe dargestellt. Verdampft man bei verschiedenen Drücken und trägt die beobachteten spezifischen Volumina der Flüssigkeit bei Sättigungstemperatur vor der

Verdampfung und des gesättigten Dampfes nach der Verdampfung, die wir von jetzt ab mit v' und v'' bezeichnen wollen, in einem P, v -Diagramm auf, so erhält man zwei Kurven a und b der Abb. 71, die linke und die rechte Grenzkurve. Bei nicht zu hohen Drucken verläuft die linke Grenzkurve fast parallel zur Achse. Mit steigendem Druck wird die Volumenzunahme $v'' - v'$ bei der Verdampfung immer kleiner, die beiden Kurven nähern sich und gehen schließlich, wie Abb. 71 zeigt, in einem Punkte K ineinander über, den man als kritischen Punkt bezeichnet. Versucht man bei noch höheren Drucken zu verdampfen, so tritt durch die Wärmezufuhr unter stetigem Steigen der Temperatur nur eine stetige Volumenzunahme ein, ohne daß der Stoff sich in eine flüssige und eine

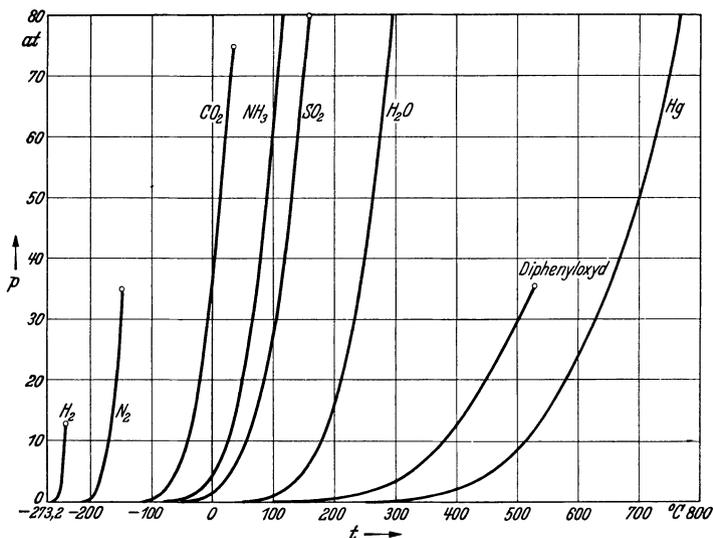


Abb. 70. Dampfdruckkurven einiger Flüssigkeiten.

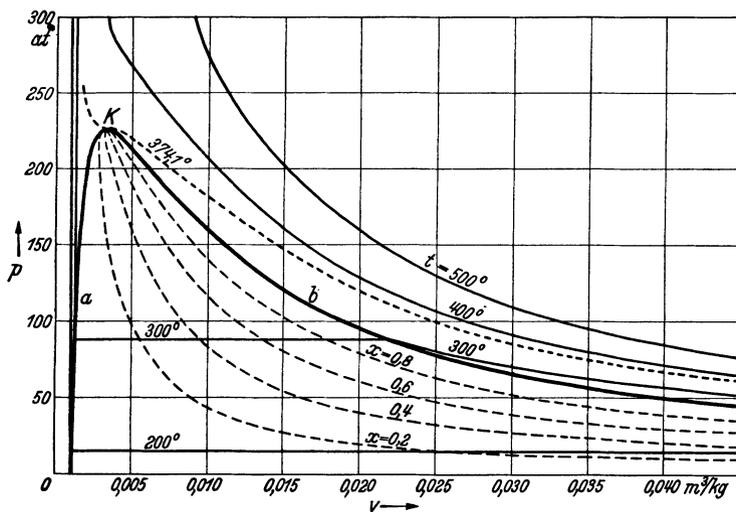
gasförmige Phase trennt. In der Technik wird im sog. Bensonkessel eine solche Erwärmung von Wasser oberhalb des kritischen Punktes ausgeführt.

Der Druck, bei dem die Verdampfung, d. h. die Volumenzunahme durch Wärmezufuhr unter konstantem Druck ohne gleichzeitigen Temperaturanstieg, gerade aufhört, heißt kritischer Druck P_k oder p_k , die zugehörige Temperatur kritische Temperatur T_k oder t_k und das dabei vorhandene spezifische Volumen ist das kritische Volumen v_k . Bei Wasser liegt nach den neuesten Messungen der kritische Punkt bei $p_k = 225,5$ at und $t_k = 374,1^\circ$ und das kritische Volumen beträgt $v_k = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

In Tab. 21 sind die kritischen Daten einiger technisch wichtiger Stoffe angegeben. Das kritische Volumen ist in allen Fällen rund dreimal so groß wie das spezifische Volumen der Flüssigkeit bei kleinen Drucken in der Nähe ihres Erstarrungspunktes. Bei den meisten organischen Flüssigkeiten liegt der kritische Druck zwischen 30 und 80 at.

Tab. 21. Kritische Daten einiger Stoffe, geordnet nach den kritischen Temperaturen.

Stoff	Zeichen	Krit. Druck kg/cm ²	Krit. Temp. °C	Krit. Volumen v_k dm ³ /kg	Normales Volumen v_0 d. Flüssigkeit dm ³ /kg	$\frac{v_k}{v_0}$
Quecksilber	Hg	1000	1470	0,2	0,074	2,71
Anilin	C ₆ H ₇ N	55,0	426	—	—	—
Wasser	H ₂ O	225,5	374,1	3,09	1,00016	3,09
Benzol	C ₆ H ₆	48,6	288,5	3,3	1,11	2,98
Alkohol	C ₂ H ₆ O	65,2	243	3,6	1,36	2,64
Äther	C ₄ H ₁₀ O	37,2	194	3,8	1,4	2,7
Äthylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	55,8	187	—	—	—
Schwefl. Säure	SO ₂	80,3	157,5	1,92	0,64	3,0
Methylchlorid	CH ₃ Cl	68,2	142,8	2,7	—	—
Ammoniak	NH ₃	116,0	133	4,24	1,43	2,96
Chlorwasserstoff	HCl	84,8	52,4	—	—	—
Stickoxydul	N ₂ O	67,3	38,8	2,2	—	—
Azetylen	C ₂ H ₂	63,7	35,9	4,33	—	—
Äthan	C ₂ H ₆	50,5	35,0	4,8	—	—
Kohlendioxyd	CO ₂	75,3	31,0	2,16	0,84	2,57
Äthylen	C ₂ H ₄	52,3	9,9	4,7	—	—
Methan	CH ₄	47,3	-82,9	6,18	—	—
Stickoxyd	NO	67,2	-93,0	—	—	—
Sauerstoff	O ₂	51,4	-119	2,33	0,80	2,92
Argon	Ar	49,6	-122,5	1,9	0,698	2,75
Kohlenoxyd	CO	35,8	-139	3,22	1,17	2,76
Luft	—	38,5	-141	3,2	1,26	2,5
Stickstoff	N ₂	34,5	-147	3,22	1,14	2,82
Wasserstoff	H ₂	13,2	-240	32,3	13,3	2,43
Helium	He	2,34	-268	15	6,8	2,24

Abb. 71. P, v -Diagramm des Wasserdampfes.

Damit ein Dampf sich merklich wie ein vollkommenes Gas verhält, hatten wir bisher verlangt, daß er noch genügend weit von der Verflüssigung entfernt ist. Besser würden wir sagen: sein Druck muß klein gegen

den kritischen sein, denn bei kleinen Drucken verhält sich ein Dampf auch in der Nähe der Verflüssigung noch mit guter Annäherung wie ein vollkommenes Gas. Da der kritische Druck fast aller Stoffe groß gegen den atmosphärischen ist, weicht das Verhalten ihrer Dämpfe bei atmosphärischem Druck nur wenig von dem des vollkommenen Gases ab.

Verdichtet man einen überhitzten Dampf bei konstanter Temperatur durch Verkleinern seines Volumens, so nimmt der Druck zunächst ähnlich wie bei einem vollkommenen Gase nahezu nach einer Hyperbel zu, vgl. Abb. 71. Sobald der Sättigungsdruck erreicht ist, beginnt die Kon-

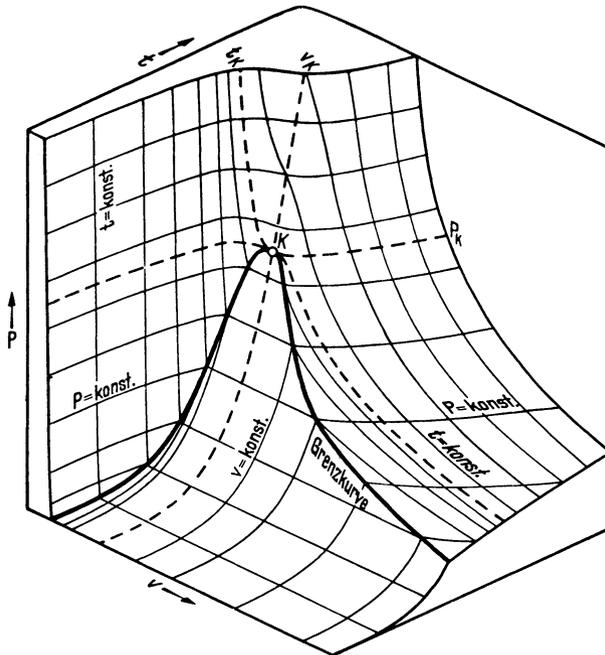


Abb. 72. Zustandsfläche des Wasserdampfes in perspektivischer Darstellung.

densation, und das Volumen verkleinert sich ohne Steigen des Druckes solange, bis aller Dampf verflüssigt ist. Verkleinert man das Volumen noch weiter, so steigt der Druck sehr stark an, da Flüssigkeiten ihrer Kompression einen sehr hohen Widerstand entgegensetzen. Trägt man das Ergebnis solcher bei verschiedenen konstanten Temperaturen durchgeführten Verdichtungen in ein P, v -Diagramm ein, so erhält man die Isothermenschar der Abb. 71. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen liegt zwischen den Grenzkurven ein waagerechtes Stück, dessen Punkte Gemischen aus Dampf und Wasser entsprechen und das mit steigender Temperatur immer kürzer wird und im kritischen Punkt zu einem waagerechten Linienelement zusammenschrumpft. Hier geht die Isotherme des Dampfes in einem Wendepunkt mit waagerechter Wendetangente stetig in die der Flüssigkeit über. Bei noch höheren Temperaturen bleibt der Wendepunkt zunächst noch erhalten, aber die Wende-

tangente richtet sich auf, bis schließlich der Kurvenverlauf sich immer mehr glättet und sich den hyperbelförmigen Isothermen des vollkommenen Gases angleicht.

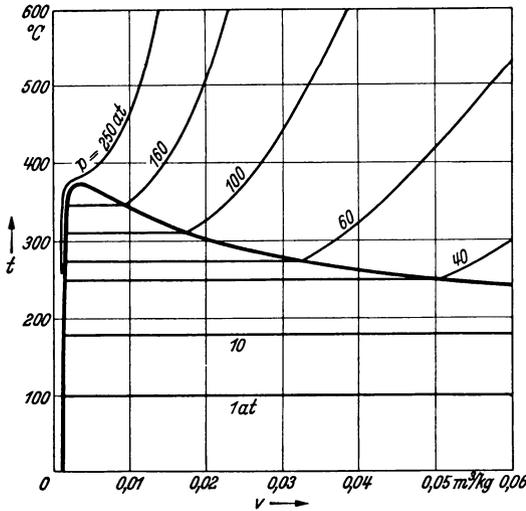


Abb. 73. t, v -Diagramm des Wasserdampfes.

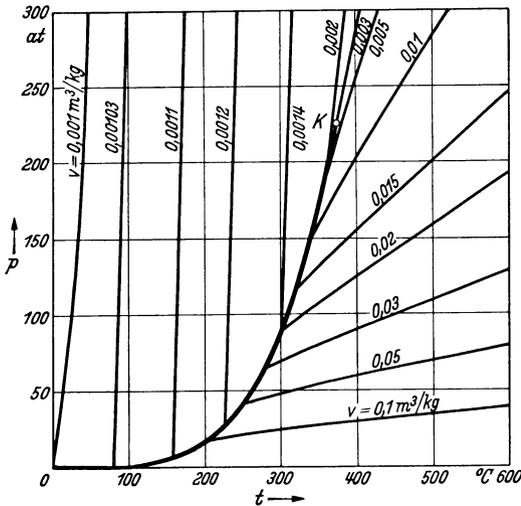


Abb. 74. p, t -Diagramm des Wasserdampfes.

Verdichtet man ein Gas bei einer Temperatur oberhalb der kritischen, so tritt bei keinem noch so hohen Druck eine Trennung in eine flüssige und eine gasförmige Phase ein, man kann also nicht sagen, wo der gasförmige Zustand aufhört und der flüssige beginnt. Man glaubte daher früher, daß es sog. permanente, d. h. nicht verflüssigbare Gase gäbe. Erst nachdem die Technik tiefer Temperaturen gelernt hatte, unter die kritischen Temperaturen dieser Gase herunterzukommen, gelang es, sie zu verflüssigen.

Die Kurvenschar der Abb. 71 ist nichts anderes als eine empirische Darstellung der Zustandsgleichung eines Dampfes. Man kann sie als eine Fläche im Raum mit den Koordinaten P, v, T ansehen, ebenso wie wir das mit der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases getan hatten. In Abb. 72 ist diese Fläche perspektivisch dargestellt. Das zwischen den Grenzkurven liegende Stück ist

dabei nicht doppelt gekrümmt wie die übrige Fläche, sondern in eine Ebene abwickelbar.

Schneidet man die Fläche durch Ebenen parallel zur v, T -Ebene und projiziert die Schnittkurven auf diese, so erhält man die Darstellung der Zustandsgleichung durch Isobaren in der t, v -Ebene nach Abb. 73. Eine dritte Darstellung nach Abb. 74 durch Isochoren in der P, t -Ebene er-

hält man als Schar der Schnittkurven der Zustandsfläche mit den Ebenen $v = \text{konst.}$; hierbei fallen die beiden Äste der Grenzkurve bei der Projektion in eine Kurve zusammen, die nichts anderes ist als die uns schon bekannte Dampfdruckkurve, und wir sehen jetzt auch, warum diese im kritischen Punkt plötzlich aufhört.

Außerhalb der Grenzkurven ist der Zustand des Dampfes oder der Flüssigkeit stets durch zwei beliebige Zustandsgrößen gekennzeichnet. Zwischen den Grenzkurven genügt die Angabe von P und T nicht, da während des ganzen Verdampfungsvorganges P und T unverändert bleiben und nur das spezifische Volumen zunimmt. Bezeichnen wir den Dampfgehalt, d.h. den jeweils verdampften Bruchteil des Stoffes mit x ,

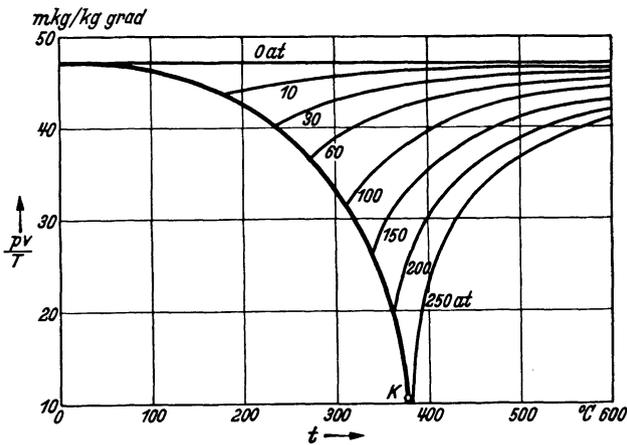


Abb. 75. $\frac{Pv}{T}$, t -Diagramm des Wasserdampfes.

so daß $x = 0$ der Flüssigkeit bei Sättigungstemperatur an der linken Grenzkurve, $x = 1$ dem trocken gesättigten Dampf an der rechten Grenzkurve entspricht, so erhält man das spezifische Volumen des Dampfwassergemisches für irgendeinen Dampfgehalt aus der Gleichung

$$v = (1 - x) v' + x v'' = v' + x (v'' - v'). \quad (152)$$

In Abb. 71 sind Kurven gleichen Dampfgehaltes für einige Werte von x gestrichelt eingezeichnet, sie teilen die Verdampfungsgeraden zwischen den Grenzkurven in gleichen Verhältnissen.

Da das Volumen der Flüssigkeit und erst recht seine Änderungen durch Druck und Temperatur sehr klein sind, fallen die Isothermen des P, v -Diagramms und die Isobaren des T, v -Diagramms sehr nahe mit der Grenzkurve zusammen, und diese selber verläuft dicht neben der Achse.

Die Abweichungen des Verhaltens des Wasserdampfes von der Zustandsgleichung der vollkommenen Gase zeigt Abb. 75, in der $\frac{Pv}{T}$ über t für verschiedene Drücke dargestellt ist. Für den Druck Null ist dieser Ausdruck gleich der Gaskonstanten R .

42. Die kalorischen Zustandsgrößen von Dämpfen.

Die Zustandsgrößen i , u und s von Dämpfen werden im allgemeinen aus kalorimetrischen Messungen bestimmt, bzw. daraus berechnet, später werden wir zeigen (S. 199), daß man sie auch aus der thermischen Zustandsgleichung ableiten kann. Ebenso wie beim spezifischen Volumen sollen die Zustandsgrößen für Flüssigkeit im Sättigungszustand mit v' , u' und s' , für Dampf im Sättigungszustand mit v'' , u'' und s'' bezeichnet werden. Für die Technik am wichtigsten sind der Wärmeinhalt und die Entropie. Um nicht immer die Integrationskonstanten mitführen zu müssen, hat man verabredet, daß für Wasser von 0° und dem zugehörigen Sättigungsdruck von 0,00623 at der Wärmeinhalt $i = i'_0 = 0$ und die Entropie $s = s'_0 = 0$ sein sollen. Die innere Energie u des Wassers hat dann bei diesem Zustand nach der Gleichung $i = u + APv$ den kleinen negativen Wert

$$u'_0 = -AP_0v'_0 = -\frac{1}{427} \frac{\text{kcal}}{\text{mkg}} \cdot 62,3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,001 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = -0,000146 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}.$$

Das ist viel weniger als der unvermeidliche Fehler der besten kalorimetrischen Messungen. Man kann daher genau genug $u'_0 = 0$ setzen.

Bringt man Wasser von 0° auf höheren Druck, ohne die Temperatur zu ändern, so bleibt bis zu Drücken von etwa 100 at die innere Energie u_0 praktisch gleich 0, denn die Kompressionsarbeit ist wegen der kleinen Kompressibilität des kalten Wassers sehr klein. Dann ist genügend genau $i_0 = APv_0$, d.h. der Wärmeinhalt bei 0° wächst annähernd proportional dem Druck und erreicht z.B. bei 100 at den Wert 2,39 kcal/kg. Oberhalb 100 at ist auch die innere Energie bei 0° schon von merklichem Betrage und muß nach dem ersten Hauptsatz aus der Formel

$$u = \int dQ - \int AP dv$$

bestimmt werden; dabei ist $-\int AP dv$ die zugeführte Kompressionsarbeit, $\int dQ$ die zugeführte Wärmemenge, um die Temperatur auf 0° zu halten. In Gebieten, wo Wasser sich mit steigender Temperatur ausdehnt, ist dQ negativ, also eine abzuführende Wärmemenge, ebenso wie die Kompressionswärme bei der isothermen Kompression eines Gases. Da in der Nähe von 0° Wasser sich aber mit steigender Temperatur zusammenzieht, muß hier Wärme zugeführt werden, da sonst durch die Kompression eine Abkühlung eintreten würde. Aus der so bestimmten inneren Energie u_0 bei 0° erhält man dann den genauen Wert von i_0 durch addieren von APv_0 . Ist i_0 für alle Drücke bekannt, so ermittelt man den Wärmeinhalt bei beliebigen Temperaturen durch Messen der bei konstantem Druck zur Erwärmung von 0° auf t notwendigen Wärmezufuhr.

Als Flüssigkeitswärme q bezeichnet man die Wärmemenge, die nötig ist, um Wasser bei irgendeinem beliebigen, konstant gehaltenen Druck von 0° auf Sättigungstemperatur zu bringen, sie hängt mit dem Wärmeinhalt durch die Gleichung

$$i' = i_0 + q \tag{153}$$

zusammen. Bei Temperaturen unter 100° sind i' , u' und q praktisch gleich, bei hohen Temperaturen werden aber die Unterschiede merklich:

bei 200°	entspr. 15,86 at	ist $i' = 203,5$	$u' = 203,1$	$q = 203,1$
„ 300°	„	87,6 „ „ = 321,0	= 318,1	= 318,9
„ 350°	„	168,6 „ „ = 399	= 392	= 395
„ 374°	„	225,2 „ „ = 488	= 473	= 483

Die Entropie erhält man für eine beliebige Zustandsänderung des Wassers, ausgehend vom Sättigungszustand bei 0° , nach der Gleichung

$$s = \int \frac{dQ}{T} = \int c \frac{dT}{T}$$

durch Integration über alle in umkehrbarer Weise zugeführten Wärmemengen, nachdem jede durch die absolute Temperatur, bei der sie zugeführt wurde, dividiert ist. Da für flüssiges Wasser bei nicht zu hohen Temperaturen die spezifische Wärme im Sättigungszustand nahezu konstant ist, kann man bis etwa 150° näherungsweise setzen

$$s' = c \ln \frac{T}{273,16^\circ}.$$

Zur Verdampfung bei konstantem Druck ist eine Wärmemenge r notwendig, die man Verdampfungswärme nennt und die in einem Verdampfungskalorimeter gemessen werden kann. Sie ist nach der Gleichung

$$r = i'' - i' = u'' - u' + AP(v'' - v') \quad (154)$$

gleich der Zunahme des Wärmeinhaltes bei der Verdampfung und besteht nach

$$r = q + \psi \quad (154a)$$

aus der inneren Verdampfungswärme

$$q = u'' - u' \quad (154b)$$

und der äußeren Verdampfungswärme

$$\psi = AP(v'' - v'). \quad (154c)$$

Die innere Verdampfungswärme dient zur Überwindung der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen und ist gleich der Zunahme der inneren Energie. Die äußere Verdampfungswärme ist der bei der Verdampfung von 1 kg Wasser geleisteten Arbeit gleich. Sie ist nur ein kleiner Bruchteil, bei 100° etwa $\frac{1}{13}$ der gesamten Verdampfungswärme.

Die Summe

$$\lambda = q + r \quad (155)$$

aus Flüssigkeits- und Verdampfungswärme bezeichnet man auch als Erzeugungswärme des trocken gesättigten Dampfes.

Die Entropiezunahme bei der Verdampfung beträgt

$$s'' - s' = \frac{r}{T_s}, \quad (156)$$

wobei T_s die Sättigungstemperatur ist.

Für das überhitzte Gebiet bestimmt man den Wärmeinhalt i entweder durch unmittelbare kalorimetrische Messungen oder aus den gemessenen

spezifischen Wärmen c_p des überhitzten Dampfes durch Integration längs einer Isobare mit Hilfe der Gleichung

$$i = i'' + q_{\ddot{u}} = i'' + \int_{T_s}^T c_p dT. \quad (157)$$

Die Entropie des überhitzten Dampfes ergibt sich aus

$$s = s'' + \int_{T_s}^T c_p \frac{dT}{T}, \quad (158)$$

wobei wieder längs einer Isobare zu integrieren ist.

Die spezifische Wärme c_p des Dampfes hängt nach Versuchen von

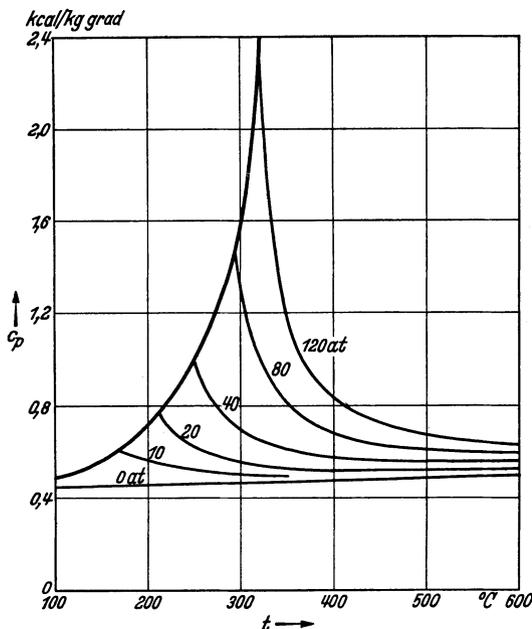


Abb. 76. Spezifische Wärme c_p des überhitzten Wasserdampfes nach KNOBLAUCH, JAKOB, RAISCH und KOCH.

KNOBLAUCH und Mitarbeitern außer von der Temperatur in erheblichem Maße vom Druck ab, wie das Abb. 76 zeigt. Die eingezeichneten Isobaren endigen jeweils bei der Sättigungstemperatur auf der Grenzkurve.

Beim Drucke 0 ist auch Wasserdampf ein vollkommenes Gas, dessen spezifische Wärme mit der Temperatur zunimmt. Für höhere Drücke wächst c_p bei Annäherung an die Grenzkurve mit abnehmender Temperatur stark an und wird im kritischen Punkt, wie wir später sehen werden, sogar unendlich groß.

Durch Integrieren der Fläche unter einer Isobare erhält man unmittelbar das für die Berechnung des Wärmeinhaltes von überhitztem Dampf nach Gl. (157) gebrauchte Integral.

Die innere Energie findet man entweder aus Werten der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen nach der Gleichung

$$u = u'' + \int_{T_s}^T c_v dT, \quad (159)$$

wobei längs einer Isochoren zu integrieren ist oder besser nach der Gleichung $u = i - APv$ auf dem Wege über den Wärmeinhalt. Denn die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen lassen sich nur schwer

bestimmen, und bei Dämpfen ist die Differenz der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ keine konstante Größe mehr, wie bei den vollkommenen Gasen, da Wärmeinhalt und innere Energie nicht vom Volumen unabhängig sind.

Bei den vorstehenden Ermittlungen der Zustandsgrößen des Wasserdampfes ist der grundsätzlich einfachste Weg angegeben, daneben gibt es noch andere, die für die experimentelle Ausführung von Messungen oft vorteilhafter sind. Auf einige davon gehen wir später ein.

43. Tabellen und Diagramme der Zustandsgrößen von Dämpfen.

Die Zustandsgrößen von Wasser und Dampf im Sättigungszustand stellt man nach MOLLIER in Dampftabellen dar, die entweder nach Temperaturgraden oder nach Druckstufen fortschreiten.

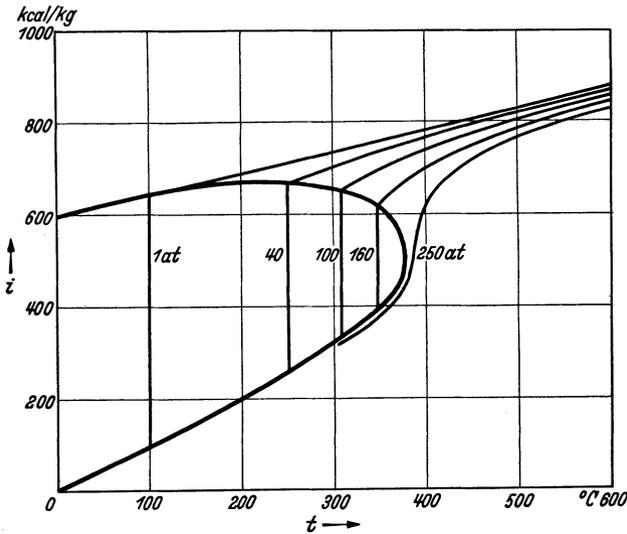


Abb. 77. i, t -Diagramm des Wasserdampfes.

Tab. I des Anhanges zeigt eine solche Dampftafel unter Berücksichtigung der von der Internationalen Dampftafelkonferenz 1934 in New York international vereinbarten Werte des spezifischen Volumens und des Wärmeinhaltes mit weiteren daraus berechneten Zustandsgrößen.

Für das Naßdampfgebiet zwischen den Grenzkurven erhält man die Zustandsgrößen für einen gegebenen Dampfgehalt x ebenso wie beim spezifischen Volumen nach den Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} v &= (1-x)v' + xv'' = v' + x(v'' - v'), \\ i &= (1-x)i' + xi'' = i' + xr, \\ u &= (1-x)u' + xu'' = u' + x(u'' - u'), \\ s &= (1-x)s' + xs'' = s' + x\frac{r}{T}. \end{aligned} \right\} (160)$$

Für das Gebiet der Flüssigkeit und des überhitzten Dampfes gibt Tab. II des Anhanges das spezifische Volumen und Tab. III des Anhanges den Wärmeinhalt für eine Anzahl von Drucken und Temperaturen ebenfalls nach den Vereinbarungen der Internationalen Dampftafelkonferenz.

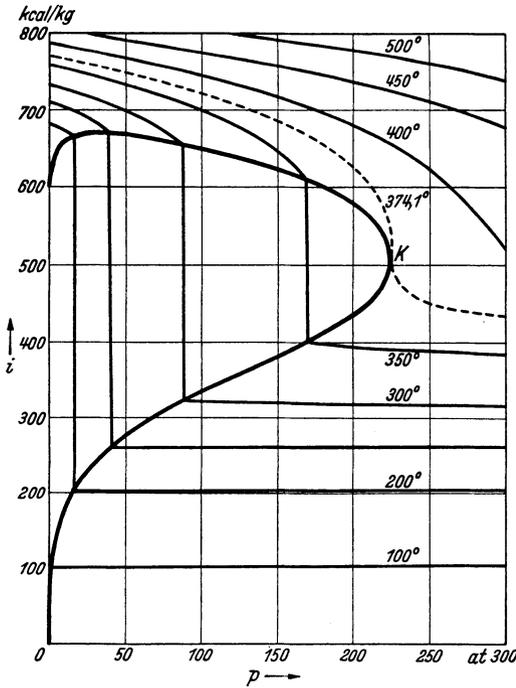


Abb. 78. i, p -Diagramm des Wasserdampfes.

Anschaulicher als Tabellen sind Darstellungen der Zustandsgrößen in Diagrammen. Den Wärmeinhalt des Wassers und Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck gibt das i, t -Diagramm der Abb. 77, in das die Isobaren eingezeichnet sind. Man sieht daraus, daß der Wärmeinhalt des gesättigten Dampfes i und damit auch die davon nur um die kleine, aus Tab. III des Anhanges entnehmbare Größe i_0 verschiedene Erzeugungswärme mit steigender Temperatur

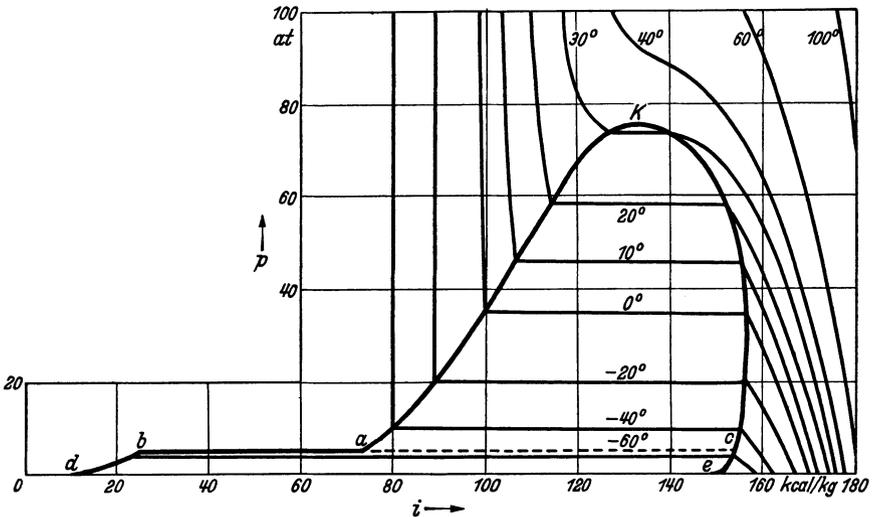


Abb. 79. p, i -Diagramm der Kohlensäure.

zunächst ansteigt, ein Maximum überschreitet und dann wieder fällt. Gesättigter Dampf z. B. von 160 at läßt sich demnach mit geringerem Wärmeaufwand herstellen als solcher von 40 at. Die Isobaren im Flüssigkeitsgebiet verlaufen so nahe der Grenzkurve, daß sie für praktische Zwecke als damit zusammenfallend angesehen werden können; nur bei Drucken, die dem kritischen nahekommen, ist der Unterschied bei hohen Temperaturen nicht zu vernachlässigen, wie die Isobare für 250 at zeigt.

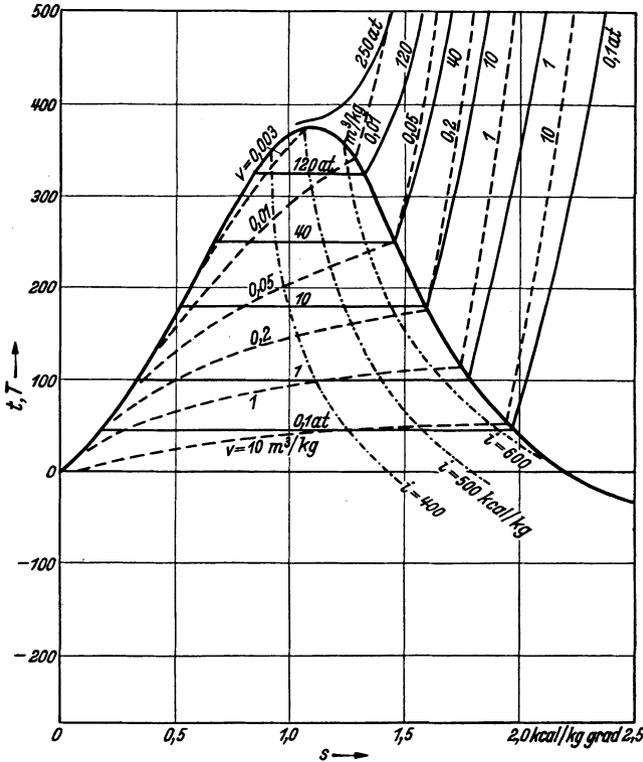


Abb. 80. T, s -Diagramm des Wasserdampfes mit Isobaren, Isochoren und Kurven gleichen Wärmeeinhaltes.

Eine etwas andere Darstellung gibt das i, p -Diagramm der Abb. 78 mit den Isothermen. Solche Diagramme sind besonders in der Kältetechnik gebräuchlich. Abb. 79 gibt ein mit dem Wärmeeinhalt als Abszisse und dem Druck als Ordinate gezeichnetes p, i -Diagramm der Kohlenensäure. Darin ist unten auch der Bereich der festen Kohlenensäure mitenthalten. Der Sprung ab in der linken Grenzkurve bedeutet die Erstarrungswärme der Kohlenensäure und das anschließende Stück bd ist die Grenzkurve für die Verdampfung oder Sublimation der festen Kohlenensäure. Das Gebiet aKc des Diagramms gilt für Gemische von flüssiger und gasförmiger, das Gebiet $dbce$ für Gemische von fester und gasförmiger Kohlenensäure.

Für Wasserdampf bevorzugt man in der Technik Diagramme mit der Entropie als Abszisse. Abb. 80 zeigt das T, s -Diagramm des Wasserdampfes mit der Schar der Isobaren. Die Isobaren sind in großer Entfernung von der Grenzkurve nahezu logarithmische Kurven wie bei den Gasen. Bei Annäherung an die Grenzkurve wird ihre Neigung flacher, besonders in der Nähe des kritischen Punktes. Die durch den kritischen Punkt selbst hindurchgehende Isobare hat dort einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente. Wie wir bei den Gasen gezeigt hatten, stellt die

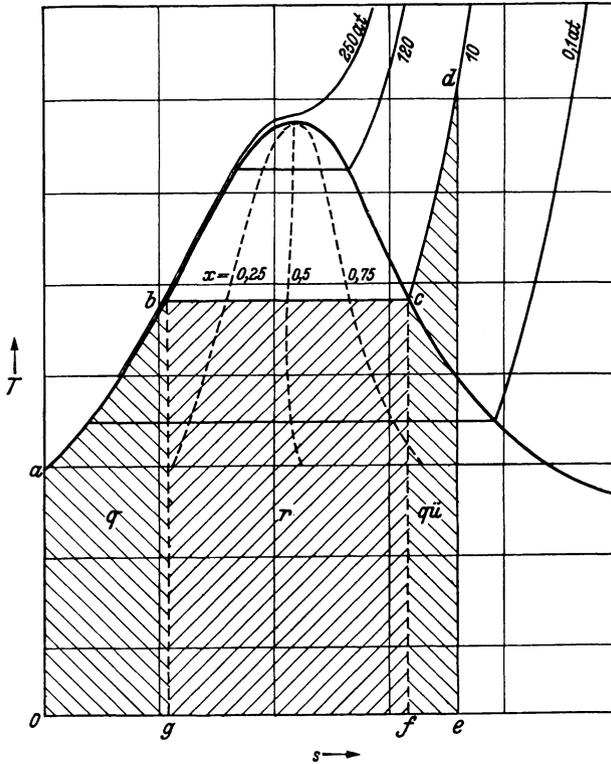


Abb. 81. T, s -Diagramm des Wasserdampfes mit Kurven gleichen Dampfgehaltes.

Subtangente der Isobare die spezifische Wärme c_p dar, die daher dem Verlauf der Isobaren entsprechend für höhere Drücke bei Annäherung an die Grenzkurve zunehmen und im kritischen Punkt unendlich werden muß. Im Gebiet der Flüssigkeit fallen die Isobaren bei nicht zu hohen Drücken mit der Grenzkurve praktisch zusammen.

Die große technische Bedeutung des T, s -Diagramms liegt in der anschaulichen Darstellung der umgesetzten Wärmemengen als Flächen unter der Kurve einer Zustandsänderung. Wenn die Flächen die Wärmemengen in der Größe richtig wiedergeben sollen, muß das T, s -Diagramm aber unverkürzt, d. h. vom absoluten Nullpunkt und nicht nur vom Eispunkt an aufgetragen sein.

Insbesondere stellt die ganze schraffierte Fläche *oabce* unter der Isobare in Abb. 81 den Wärmehalt von überhitztem Dampf dar. Dabei ist *abgo* der Wärmehalt *i'* des Wassers im Sättigungszustand oder praktisch auch die Flüssigkeitswärme *q*, das Rechteck *gbef* die Verdampfungswärme *r* und die Fläche *cdef* die Überhitzungswärme *q_ü*. Die Verdampfungswärme nimmt, wie man aus ihrer Darstellung als Rechteck sofort erkennt, mit Annäherung an den kritischen Punkt schließlich bis auf 0 ab, da sie zu einem immer schmaler werdenden Streifen zusammenschumpft.

Ermittelt man für alle Zustandspunkte *T, s* den Wärmehalt als Fläche unter der zugehörigen Isobare und verbindet die Punkte gleichen

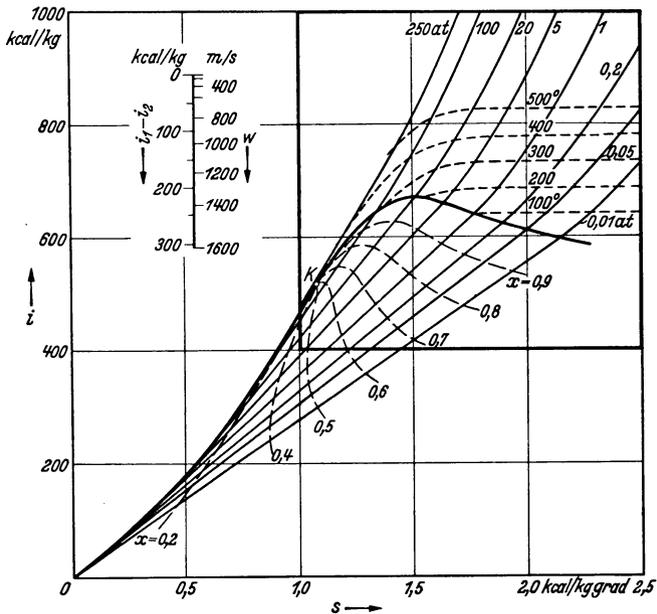


Abb. 82. *i, s*-Diagramm des Wasserdampfes.

Wärmehaltes, so erhält man im *T, s*-Diagramm die Kurven *i = konst.* der Abb. 80. Zeichnet man auch die Isochoren ein, so hat man alle wichtigen Zustandsgrößen in diesem Diagramm vereint. Im überhitzten Gebiet sind die Isochoren den Isobaren ähnlich, aber steiler. Im Naßdampfgebiet sind es gekrümmte Kurven, die von der Nähe des Eispunktes fächerförmig auseinanderlaufen.

Bequemer als das *T, s*-Diagramm ist für die Ermittlung der aus Dampf gewinnbaren Arbeit das *i, s*-Diagramm der Abb. 82. Bei ihm liegt der kritische Punkt nicht auf dem Gipfel, sondern auf dem linken Hang der Grenzkurve. Die Isobaren und Isothermen fallen im Naßdampfgebiet zusammen und sind Gerade mit der Neigung $di/ds = T$, da längs der Isobare $di = dQ = T \cdot ds$ ist. In die linke Grenzkurve münden die Isobaren fast genau tangential ein und fallen im Flüssigkeitsgebiet prak-

tisch mit ihr zusammen. Die rechte Grenzkurve durchsetzen sie ohne Knick und sind im überhitzten Gebiet logarithmischen Kurven ähnlich.

Die Isothermen sind im Gebiet des hochüberhitzten Dampfes waagerechte Gerade und krümmen sich nach unten bei Annäherung an die Grenzkurve, die sie mit einem Knick überschreiten. Aus dem T, s -Diagramm kann man den

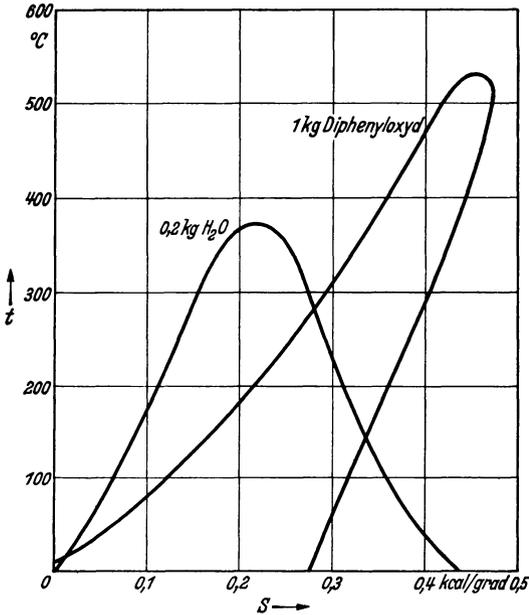


Abb. 83.

Grenzkurve von Diphenyloxid, verglichen mit der von Wasser.

Bei anderen Dämpfen, wie Ammoniak, Kohlensäure, Quecksilber, Methylchlorid usw. haben die entsprechenden Diagramme grundsätzlich ähnlichen Verlauf, wenn auch die Zahlenwerte andere sind.

Bei einigen organischen Verbindungen, z. B. dem neuerdings als Betriebsflüssigkeit für Dampfkessel vorgeschlagenen Diphenyloxid hängt die Grenzkurve, wie in Abb. 83 dargestellt, nach rechts über.

44. Einfache Zustandsänderungen von Dämpfen.

Zustandsänderungen von Dämpfen verfolgt man am besten an Hand der Diagramme. Besonders im überhitzten Gebiet werden fast alle praktischen Fragen durch Abgreifen der Zustandsgrößen aus einem Mollier'schen i, s -Diagramm gelöst, in das außer den Isobaren und Isothermen auch die Isochoren eingetragen sind. Für das Sättigungsgebiet benutzt man die Dampftafeln, welche die Zustandsgrößen für die Grenzkurven enthalten und berechnet die Werte für nassen Dampf mit gegebenen Dampfgehalt x nach den Formeln (160). Im folgenden sollen einige einfache Zustandsänderungen näher besprochen werden.

Verlauf der Isothermen und Isobaren im einzelnen entwickeln. In das Naßdampfgebiet des i, s -Diagramms der Abb. 82 sind endlich noch die Kurven gleichen Dampfgehaltes eingetragen, die die geraden Isobaren zwischen den Grenzkurven in gleichen Verhältnissen teilen.

Für die Zwecke der Dampftechnik kommt man in der Regel mit den in Abb. 82 durch starke Umrahmung abgegrenzten und in Tafel A des Anhangs in größerem Maßstab gezeichneten Teil des i, s -Diagramms aus.

Bei anderen Dämpfen,

a) Isobare Zustandsänderung.

Im Naßdampfgebiet ist die Isobare zugleich Isotherme. Geht man von einem Dampfzustand mit dem Dampfgehalt x_1 zu einem solchen mit dem größeren Dampfgehalt x_2 über, so verdampft die Menge $x_2 - x_1$ und es ist die Wärmemenge

$$Q_{12} = (x_2 - x_1)r$$

zuzuführen. Dabei erhöht sich die innere Energie um

$$u_2 - u_1 = (x_2 - x_1)q,$$

und es wird die Expansionsarbeit

$$L_{12} = (x_2 - x_1)P(v'' - v') = (x_2 - x_1) \cdot \frac{\psi}{A}$$

geleistet. In der letzten Gleichung kann für nicht zu große Drücke das Flüssigkeitsvolumen v' gegen das Dampfvolmen v'' in der Regel vernachlässigt werden. Aus den letzten drei Gleichungen folgt

$$Q_{12} : (u_2 - u_1) : AL_{12} = r : q : \psi. \quad (161)$$

Im überhitzten Gebiet erhält man die Wärmezufuhr längs der Isobare aus den Diagrammen als Änderung des Wärmeinhaltes.

b) Isochore Zustandsänderung.

Führt man nassem Dampf bei konstantem Volumen Wärme zu, so steigt sein Druck, und er wird im allgemeinen trockner, wie die Linie 12 des P, v -Diagramms der Abb. 84 zeigt. Soll der Druck von P_1 im Punkte 1 mit dem Anfangsdampfgehalt x_1 auf P_2 in Punkt 2 mit dem noch unbekanntem Dampfgehalt x_2 steigen, so gilt für die Volumina beider Zustände nach Gl. (152)

$$v_1 = v'_1 + x_1(v''_1 - v'_1)$$

$$v_2 = v'_2 + x_2(v''_2 - v'_2).$$

Auf der Isochore ist

$$v_1 = v_2, \text{ damit wird}$$

$$x_2 = x_1 \frac{v_1'' - v_1'}{v_2'' - v_2'}$$

$$+ \frac{v'_1 - v'_2}{v_2'' - v_2'},$$

und es ist die Wärmemenge

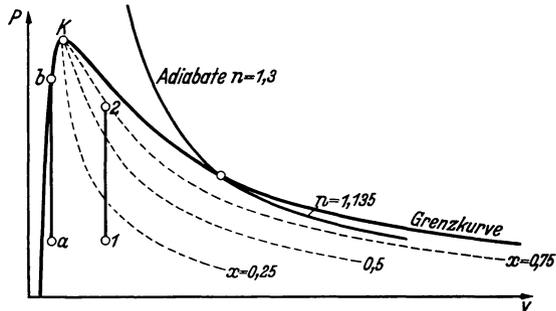


Abb. 84.
Isochoren und Adiabaten des Wasserdampfes im P, v -Diagramm.

$$Q_{12} = u_2 - u_1 = u'_2 - u'_1 + x_2 q_2 - x_1 q_1$$

zuzuführen, wobei die Zustandsgrößen an den Grenzkurven für die Drucke P_1 und P_2 aus den Dampf tafeln zu entnehmen sind. Die Formeln gelten natürlich nur bis zum Erreichen der Grenzkurve. Bei weiterer Wärmezufuhr kommt man ins überhitzte Gebiet, wo das Verhalten des Dampfes mit Hilfe der Diagramme weiter zu verfolgen ist.

Ist der Anfangsdampfgehalt x so klein, daß das spezifische Volumen des Gemisches kleiner als das kritische Volumen ist, so trifft die Isochore

bei Drucksteigerung durch Wärmezufuhr den linken Ast der Grenzkurve entsprechend der Linie ab der Abb. 84, bei b ist dann aller Dampf wieder verflüssigt. Denken wir uns z. B. ein geschlossenes Gefäß mit dem unveränderlichen Volumen von $0,002 \text{ m}^3$, in dem sich zusammen 1 kg Wasser und Dampf von 0° befinden, so ist das spezifische Volumen dieses Gemisches gerade $v = 0,002 \text{ m}^3/\text{kg}$. Der Dampfgehalt ergibt sich nach Gl. (152) mit Hilfe der Dampftafeln zu

$$x_a = \frac{v - v'_a}{v''_a - v'_a} = \frac{0,002 - 0,001\,000}{206,31 - 0,001\,000} = 0,00\,000\,485.$$

Es ist also nur ein sehr kleiner Bruchteil des Inhaltes dampfförmig und das Wasser füllt fast genau die Hälfte des Volumens aus. Führt man Wärme zu, so steigt die Temperatur, das Wasser zieht sich zunächst zusammen, erreicht bei $+4^\circ$ seinen niedrigsten Stand und dehnt sich dann stetig weiter aus; zugleich verdampft Wasser, aber die Volumenzunahme des Wassers durch Temperatursteigerung ist größer als die Volumenabnahme durch Verdampfung, so daß von dicht oberhalb $+4^\circ$ an der Wasserspiegel dauernd steigt.

Die Rechnung ergibt für den Dampfgehalt bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte

bei 100°	200°	300°	330°	340°	350°	360°	364°
$x = 0,000572$	$0,00669$	$0,0295$	$0,0385$	$0,0394$	$0,0358$	$0,0185$	$0,000$

Zunächst verdampft also Wasser, bis der Dampfgehalt bei etwa 340° und 149 at sein Maximum mit $x = 0,0394$ erreicht. Bei weiterer Temperatursteigerung kondensiert der Dampf wieder, bis bei etwa 364° und 200 at das ganze Gefäß mit Wasser gefüllt ist.

Die Wärmezufuhr bei der Zustandsänderung ab ist gleich der Zunahme der inneren Energie von ihrem Anfangswert bei 0° , der wegen des kleinen dampfförmigen Anteils praktisch gleich 0 ist, auf ihren Endwert bei 364° an der linken Grenzkurve, der nach den Dampftafeln rund 416 kcal/kg beträgt. Führt man noch weiter Wärme zu, so steigt der Druck der Flüssigkeit sehr stark an.

Aus dem P, v -Diagramm kann man die Isochoren in das T, s -Diagramm übertragen, indem man punktweise für jeden Zustand P, x einer Isochore des P, v -Diagramms den entsprechenden Punkt T, x in das T, s -Diagramm einzeichnet. Man erhält so den in Abb. 80 bereits dargestellten Verlauf der Isochoren. Die Flächen unter den Isochoren im T, s -Diagramm stellen die innere Energie dar.

c) Adiabatische Zustandsänderung.

Adiabatische Zustandsänderungen verfolgt man am besten im T, s -Diagramm, da die Adiabaten zugleich Isentropen und daher hier senkrechte Gerade sind. Entspannt man überhitzten Dampf adiabatisch genügend weit, entsprechend der Linie 12 der Abb. 85, so wird er trocken gesättigt. Senkt man den Druck noch weiter nach der Linie 23 , so wird der gesättigte Dampf naß, und man kann den Dampfgehalt x an den gestrichelten Kurven konstanten Dampfgehaltes ablesen. Sinkt bei wei-

terer Entspannung längs der Linie 34 der Druck bis auf den des Tripelpunktes (vgl. S. 154), so gefriert das zunächst in Form feiner Flüssigkeitstropfen ausgeschiedene Wasser bei $0,0098^\circ$ zu Eis oder Schnee. Trifft die Adiabate die Grenzkurve bei noch tieferen Temperaturen, so scheidet sich gleich Schnee aus. Solche Zustandsänderungen spielen sich vor allem in der freien Atmosphäre ab.

Entspannt man dagegen Wasser vom Sättigungszustand adiabatisch, so verdampft es teilweise entsprechend der Linie ab der Abb. 85, und der Dampfgehalt wächst mit abnehmendem Druck. Geht man dabei gerade vom kritischen Punkt aus, so bleibt der Zustand des Gemisches in der Nähe der schwach s-förmig geschwungenen, von der Senkrechten nur wenig abweichenden Linie $x = 0,5$.

Im P, v -Diagramm kann man die Adiabaten des überhitzten Dampfes bei nicht zu hohen Drucken wie bei den Gasen durch die Gleichung

$$Pv^{1,30} = P_1v_1^{1,30} = \text{konst.} \quad (162)$$

näherungsweise wiedergeben. Da die rechte Grenzkurve bei Drucken bis 20 at nach ZEUNER annähernd der Gleichung

$$Pv^{16/15} = \text{konst.}$$

genügt, muß die Heißdampfadiabate die Grenzkurve schneiden. Auch bei nassem Dampf mit einem Dampfgehalt von mehr als 0,75 kann man nach ZEUNER die adiabatische Expansion näherungsweise durch die Polytrope

$$Pv^n = P_1v_1^n \quad (163)$$

darstellen, wobei der Exponent nach der Gleichung

$$n = 1,035 + 0,1x \quad (163 a)$$

vom Dampfgehalt x bei Beginn der adiabatischen Expansion abhängt; für $x = 1$, also trocken gesättigten Dampf gilt demnach näherungsweise

$$Pv^{1,135} = P_1v_1^{1,135}. \quad (163 b)$$

Da $1,135 > 16/15$ ist, verläuft die Adiabate auch im Naßdampfgebiet steiler als die Grenzkurve und der Dampf wird bei der Expansion nasser, was wir schon im T, s -Diagramm der Abb. 85 erkannt hatten. Da Heißdampf- und Satttdampfadiabate verschiedene Exponenten haben, treffen sie sich im P, v -Diagramm an der Grenzkurve mit einem leichten Knick, wie Abb. 84 zeigt.

Ebenso wie bei den Gasen nach Gl. (72) kann man aus der Dampfadiabate Pv^n die Arbeit der adiabatischen Expansion nach der Gleichung

$$L_{12} = \frac{P_1v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

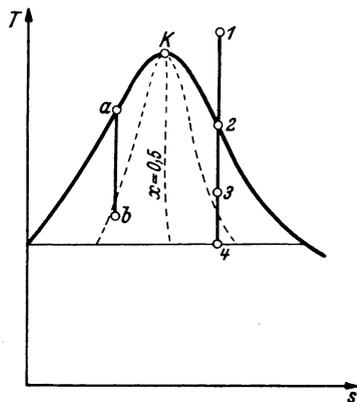


Abb. 85.

berechnen. Falls die Adiabate die Grenzkurve überschreitet, muß aber die Änderung des Exponenten beachtet und die Arbeit für das Heiß- und Naßdampfgebiet getrennt berechnet werden.

In der Praxis verfolgt man adiabatische Zustandsänderungen bequemer und genauer mit Hilfe der Dampf tafeln und -diagramme.

d) Drosselung.

Bei der Zustandsänderung durch Drosseln bleibt der Wärmeinhalt konstant, sie kann daher am besten an Hand des i, s -Diagramms oder eines T, s -Diagramms mit eingezeichneten Kurven konstanten Wärmeinhaltes verfolgt werden. Die Drosselung kann als nicht umkehrbare Zustandsänderung nur in Richtung abnehmenden Druckes verlaufen. Dann muß nasser Dampf, wie aus dem T, s -Diagramm der Abb. 80 in Verbindung mit den Kurven $x = \text{konst.}$ der Abb. 81 hervorgeht, sich abkühlen und dabei im allgemeinen trockner werden. Nur wenn die Drosselung in einem gewissen Gebiet in der Nähe des kritischen Punktes beginnt, wird der Dampf zunächst nasser.

Man erkennt das noch besser an dem i, s -Diagramm der Abb. 82, in dem die Kurven konstanten Wärmeinhaltes waagrecht verlaufen. Drosselt man gesättigten Dampf, so fällt, wie die Isothermen im überhitzten Gebiet des i, s -Diagramms zeigen, die Temperatur in der Nähe der Grenzkurve zunächst und zwar um so mehr, je höher der Anfangsdruck war. Entfernt man sich weiter von der Grenzkurve, so bleibt die Temperatur schließlich konstant, entsprechend dem sich asymptotisch der Waagerechten nähernden Verlauf der Isothermen.

Drosselt man gesättigten und überhitzten Dampf bei hohen Drucken und Temperaturen in der Nähe und oberhalb des kritischen Punktes, so kann die als Thomson-Joule-Effekt bezeichnete Abkühlung durch Drosselung sehr beträchtlich werden. LINDE hat diese Erscheinung bei seinem Verfahren der Luftverflüssigung benutzt. Bei vollkommenen Gasen bleibt die Temperatur beim Drosseln unverändert. Der Thomson-Joule-Effekt ist also ein Maß für die Abweichung des Verhaltens der wirklichen Gase von der Zustandsgleichung der vollkommenen und er liefert, wie wir später sehen werden, Unterlagen für die Aufstellung der kalorischen Zustandsgleichung von Dämpfen.

Durch Drosseln kann man den Feuchtigkeitsgehalt nassen Dampfes ermitteln, dessen unmittelbare Messung etwa durch Wägen des Wasseranteiles auf große Schwierigkeiten stößt, da durch Wärmeaustausch mit der Umgebung Feuchtigkeitsänderungen auftreten. Man läßt dazu nassen Dampf in einem gut vor Wärmeaustausch geschützten sog. Drosselkalorimeter durch eine Drosselstelle strömen, wobei der Druck so weit zu senken ist, daß der Dampf sich überhitzt. Mißt man nun Druck und Temperatur, so ist dadurch sein Zustand, z. B. in einem i, s -Diagramm durch einen Punkt des überhitzten Gebietes eindeutig festgelegt. Von diesem Punkt braucht man nur waagrecht in das Naßdampfgebiet bis zur Geraden des gemessenen Anfangsdruckes zu gehen und kann dann an den Kurven $x = \text{konst.}$ den anfänglichen Dampfgehalt ablesen.

45. Die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON.

Führt man im Satttdampfgebiet zwischen den Grenzkurven den im P, v -Diagramm der Abb. 86 dargestellten elementaren Kreisprozeß 1234 durch, indem man von der linken Grenzkurve ausgehend beim Drucke $P + dP$ Wasser verdampft, den Dampf längs der rechten Grenzkurve ein wenig expandieren läßt, dann beim Drucke P kondensiert und die Flüssigkeit längs der linken Grenzkurve wieder auf den Druck $P + dP$ bringt, so wird dabei eine durch den schraffierten Flächenstreifen von der Höhe dP dargestellte Arbeit geleistet, die bei Vernachlässigung unendlich kleiner Größen zweiter Ordnung vom Betrage

$$dL = (v'' - v') dP$$

ist. Überträgt man den Kreisprozeß in das T, s -Diagramm nach Abb. 87, so ist dort der schraffierte Flächenstreifen von der Höhe dT und der

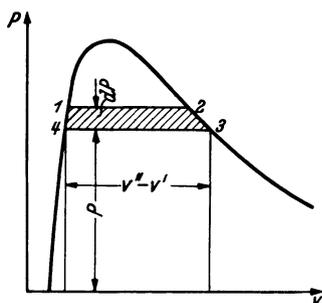


Abb. 86.

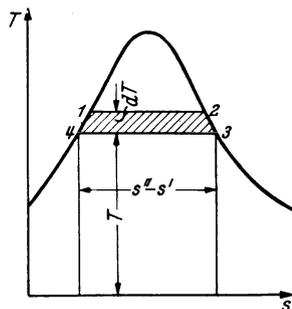


Abb. 87.

Abb. 86 u. 87. Zur Ableitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

Länge $s'' - s'$ das Wärmeäquivalent der geleisteten Arbeit, und mit Gl. (156) wird

$$AdL = (s'' - s') dT = \frac{r}{T} dT.$$

Setzt man beide Ausdrücke einander gleich, so erhält man die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$r = A(v'' - v') T \frac{dP}{dT}. \quad (164)$$

Diese Bezeichnung verknüpft bei der Sättigungstemperatur T die Verdampfungswärme r mit der Volumenänderung $(v'' - v')$ bei der Verdampfung und dem Differentialquotienten $\frac{dP}{dT}$ der Dampfdruckkurve. Man kann sie daher benutzen, um aus zweien dieser Größen die dritte zu ermitteln.

Insbesondere kann man mit ihrer Hilfe aus gemessenen Werten von Verdampfungswärme, Temperatur und Volumenzunahme die Dampfdruckkurve erhalten. Davon wird bei kleinen Drucken, wo der Dampf sich praktisch wie ein vollkommenes Gas verhält, oft Gebrauch gemacht.

Dann kann man v' gegen v'' vernachlässigen und nach der Zustandsgleichung der vollkommenen Gase $v'' = \frac{RT}{P}$ setzen. Damit wird

$$\frac{dP}{P} = \frac{r}{AR} \frac{dT}{T^2},$$

oder integriert bei konstanter Verdampfungswärme r

$$\ln P = -\frac{r}{ART} + \text{konst.} \quad (165)$$

Nimmt man für Wasser zwischen 0° und 100° die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur als gradlinig an von der Form

$$r = a - bT$$

mit $a = 755,5 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ und $b = 0,58 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}}$, so erhält man für die Dampfdruckkurve

$$\ln P = -\frac{a}{ART} - \frac{b}{AR} \ln T + \text{konst.} \quad (166)$$

Führt man Briggsche Logarithmen ein und bestimmt die Integrationskonstante so, daß $P = 62,3 \text{ kg/m}^2$ für $T = 273,16^\circ$ wird, so erhält man mit $R = 47,06 \frac{\text{mkg}}{\text{kg grad}}$ die Gleichung

$$\lg P = 25,51 - \frac{2976}{T} - 5,262 \lg T, \quad (166a)$$

in die P in kg/m^2 einzusetzen ist, was hinzugefügt werden muß, da Gl. (166a) nicht dimensionsrichtig ist.

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung gilt nicht nur für den Verdampfungsvorgang, sondern auch für andere mit einer plötzlichen Volumenzunahme verbundene Zustandsänderungen wie das Schmelzen oder die Umwandlung in eine allotrope Modifikation.

Für die Schmelzwärme q_s von Eis gilt demnach

$$q_s = A (v' - v'') T \frac{dP}{dT}. \quad (167)$$

Dabei ist das Volumen v'' des Eises aber größer als das des Wassers v' . Da q_s , A und T positive Größen sind, müssen dP und dT entgegengesetzte Vorzeichen haben, d. h. mit steigendem Druck nimmt die Schmelztemperatur des Eises ab, was die Erfahrung bestätigt. Bei fast allen anderen Stoffen verkleinert sich dagegen das Volumen bei der Erstarrung und die Schmelztemperatur nimmt mit steigendem Druck zu.

Löst man die Clausius-Clapeyronsche Gleichung nach T auf, so erhält man

$$\frac{dT}{T} = \frac{A(v'' - v')}{r} dP \quad (168)$$

oder integriert

$$\ln (CT) = A \int \frac{(v'' - v')}{r} dP, \quad (168a)$$

wobei C die willkürliche Integrationskonstante ist. Mit dieser Gleichung kann man die absolute Temperaturskala bis auf eine willkürliche Maßstabkonstante C aus Messungen bei der Verdampfung, Erstarrung oder

der Umwandlung irgendeines Körpers gewinnen, ohne daß über sein Verhalten besondere Voraussetzungen gemacht werden müssen, wie es bei der Einführung der absoluten Temperaturskala mit Hilfe des vollkommenen Gases der Fall ist.

46. Das schwere Wasser.

Im Jahre 1932 haben UREY, BRICKWEDDE und MURPHY gefunden, daß es außer dem gewöhnlichen Wasserstoffatom vom Atomgewicht 1 (genauer 1,0078 bezogen auf Sauerstoff mit 16) noch eine zweite Atomart, ein Isotop vom Atomgewicht 2 (genauer 2,0136) gibt, die man schweren Wasserstoff nennt und mit dem chemischen Symbol D bezeichnet. Dann gibt es aber drei verschiedene Arten von Wassermolekeln, nämlich das gewöhnliche H_2O mit dem Molekulargewicht 18 und die beiden schwereren HDO und D_2O mit den Molekulargewichten 19 und 20. Im natürlichen Wasser verhält sich die Zahl der leichten H-Atome zu der der schweren etwa wie 1 : 4500. Das schwere Wasser D_2O hat bei 20° ein spez. Gewicht von 1,1059 gegen 0,9982 kg/dm^3 bei natürlichem Wasser. Unter normalem Druck gefriert es bei $+3,82^\circ$ und siedet bei $101,42^\circ$. Sein Dichtemaximum liegt bei $11,6^\circ$. Gemische von leichtem und schwerem Wasser können also je nach dem Mischungsverhältnis verschiedene Schmelz- und Siedepunkte haben. Die Festsetzungen unserer Temperaturskala beziehen sich streng genommen nur auf Wasser von einem bestimmten Mischungsverhältnis. Glücklicherweise ist schweres Wasser in so geringer Menge vorhanden und das Mischungsverhältnis in der Natur so wenig veränderlich, daß das in üblicher Weise destillierte Wasser die Fixpunkte der Temperaturskala richtig liefert. Nur durch besondere Methoden z. B. durch Elektrolyse gelingt es, das schwere Wasser merklich anzureichern.

Aufgabe 23. Eine Kesselanlage erzeugt stündlich 20 t Dampf von 100 at und 450° . Dabei wird dem Vorwärmer des Kessels Speisewasser von 100 at und 30° zugeführt und darin auf 180° vorgewärmt. Von dort gelangt es in den Kessel, in dem es auf Siedetemperatur gebracht und verdampft wird. Dann wird der Dampf im Überhitzer auf 450° überhitzt.

Welche Wärmemengen werden in den einzelnen Kesselteilen zugeführt?

Aufgabe 24. In einem Kessel von $2 m^3$ Inhalt befinden sich 1000 kg Wasser und Dampf von 120 at und Sättigungstemperatur.

Welches spez. Volumen hat der Dampf? Wieviel Dampf und wieviel Wasser befinden sich im Kessel? Welchen Wärmehalt haben der Dampf und das Wasser im Kessel?

Aufgabe 25. Einem kg Naßdampf von 10 at und einem Dampfgehalt von $x = 0,49$ wird bei konstantem Druck soviel Wärme zugeführt, daß sich sein Volumen gerade verdoppelt.

Wie groß ist die zugeführte Wärme, und welchen Zustand hat der Dampf danach?

Aufgabe 26. Der Druck in einem Dampfkessel von $5 m^3$ Inhalt, in dem sich 3000 kg Wasser und Dampf befinden, ist in einer Betriebspause auf 2 at gesunken.

Wieviel Wärme muß dem Kesselinhalt zugeführt werden, um den Druck auf 20 at zu steigern? Wieviel Wasser verdampft dabei?

Aufgabe 27. Dampf von 15 at und 60° Überhitzung expandiert adiabatisch auf 1 at.

Welchen Endzustand erreicht der Dampf? Bei welchem Druck ist er gerade trocken gesättigt? Wie groß ist die Expansionsarbeit des Dampfes?

Aufgabe 28. Nasser Dampf von 20 at wird zur Bestimmung seines Wassergehaltes in einem Drosselkalorimeter auf 1 at entspannt, wobei seine Temperatur auf 110° sinkt.

Wie groß ist der Wassergehalt? Welche Entropiezunahme erfährt der Dampf bei der Drosselung?

IX. Das Erstarren und der feste Zustand.

47. Das Gefrieren und der Tripelpunkt.

Nach der Definition des Eispunktes gefriert luftgesättigtes Wasser bei einem Druck von 760 mm Q.-S. bei 0° . Da sich Wasser beim Gefrieren ausdehnt, kann man, wie auf S. 152 nachgewiesen, durch Drucksteigerung, also durch Behinderung dieser Ausdehnung den Gefrierpunkt senken, umgekehrt muß er bei Druckverminderung steigen. Unter seinem eigenen Dampfdruck gefriert Wasser daher schon bei $0,0098^\circ$ und $0,00623$ at. Diesen Zustand, bei dem Flüssigkeit, Dampf und fester Stoff miteinander im Gleichgewicht sind, nennt man den Tripelpunkt. Nur in diesem durch Druck und Temperatur festgelegten Punkte können alle drei Phasen dauernd nebeneinander bestehen. Für zwei Phasen dagegen, z. B. Dampf und Wasser oder Wasser und Eis, gibt es innerhalb gewisser Grenzen zu jedem Druck eine Temperatur, bei der beide Phasen beständig sind.

Der Tripelpunkt legt für jeden Stoff ohne weitere Angabe ein bestimmtes Wertepaar von Druck und Temperatur fest in ähnlicher Weise wie der kritische Punkt. Durch Tripelpunkt und kritischen Punkt des Wassers könnte man also in stets reproduzierbarer Weise zwei Temperaturfestpunkte definieren, ohne daß dazu wie beim normalen Eis- und Dampfdruckpunkt zusätzliche Vereinbarungen über den Druck zu treffen wären. Nachdem aber einmal die Temperaturskala international vereinbart ist, zieht man vor, sie beizubehalten, auch wenn sich grundsätzlich einfachere Möglichkeiten für ihre Festlegung ergeben.

Der Tripelpunkt des Wassers liegt so nahe am normalen Eispunkt, daß eine Unterscheidung beider in der Regel nicht notwendig ist. Für sehr genaue Untersuchungen ist aber zu beachten, daß der normale Eispunkt nicht genau auf der Grenzkurve liegt.

Beim Gefrieren wird die Schmelzwärme des Wassers von $79,7$ kcal/kg bei 0° abgeführt. Die Entropie des Eises von 0° beträgt dann

$$s_0''' = -\frac{79,7}{273,16} = -0,292 \text{ kcal/kg grad}.$$

Bei weiterer Abkühlung erhält man die Entropie s''' des Eises bei Temperaturen T unter 0° aus

$$s''' = s_0''' - \int_T^{273^\circ} c \frac{dT}{T} \quad (169)$$

wobei die spez. Wärme c des Eises nach folgender Tabelle von der Temperaturen abhängt:

Taf. 22. Spez. Wärme von Eis in kcal/kg grad.

$t =$	0°	-20°	-40°	-60°	-80°	-100°	-250°
$c =$	0,487	0,465	0,434	0,396	0,350	0,325	0,030

Die so berechneten Werte der Entropie kann man in das T, s -Diagramm eintragen und erhält dann nach Abb. 88 eine Fortsetzung der Grenzkurve durch die der Erstarrung entsprechende waagerechte Gerade ab und die die Abkühlung des Eises darstellende Kurve bd . Das Gebiet unterhalb der Eispunkttemperatur zwischen bd und ce entspricht der Sublimation, also dem unmittelbaren Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand, wobei die Sublimationswärme gleich der Summe aus Schmelz- und Verdampfungswärme ist.

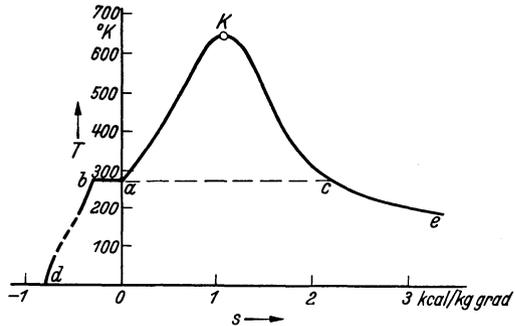


Abb. 88. Grenzkurven von Wasser und Eis.

48. Spezifische Wärme fester Körper.

Bei den Gasen hatten wir gesehen, daß die Molwärmern von Gasen gleicher Atomzahl im Molekül nahezu übereinstimmen. Bei den kristallisierten festen Elementen haben DULONG und PETIT 1819 gefunden, daß das Produkt aus spez. Wärme und Atomgewicht, die Atomwärme, unabhängig von der Art des Körpers nahezu gleich 6,2 kcal/grad ist. Für feste kristallisierte Verbindungen zeigt die Erfahrung, daß die durchschnittliche Atomwärme, d.h. die Molwärme geteilt durch die Anzahl der Atome im Molekül auch ungefähr den Wert 6,2 kcal/grad hat.

Wenn diese Regel auch nur roh gilt, so ist sie doch ein Ausdruck gemeinsamer Eigenschaften des festen Zustandes und es ist berechtigt, ebenso wie von einem vollkommenen Gas auch von einem vollkommenen festen Körper zu sprechen, der in den Kristallen nahezu verwirklicht ist. In einem solchen sind die Atome regelmäßig in einem räumlichen Gitter angeordnet und können Schwingungen um ihre mittleren Lagen ausführen, deren Energie die fühlbare Wärme des Festkörpers ist. Jedes punktförmig zu denkende Atom hat dabei drei Freiheitsgrade der Bewegung. Im Gegensatz zu den vollkommenen Gasen, wo nur kinetische Energie vorhanden ist, pendelt bei der Schwingung der Atome im Kristall die Energie dauernd zwischen der potentiellen und der kinetischen Form hin und her derart, daß immer ebensoviel potentielle wie kinetische Energie vorhanden ist. Die Gesamtenergie ist also das Doppelte der kinetischen und entspricht 6 Freiheitsgraden. Ebenso wie bei den Gasen liefert jeder Freiheitsgrad zur spez. Wärme einen Beitrag von rd. 1 kcal/grad.

Die Abweichungen von der Dulong-Petitschen Regel sind im wesentlichen auf die verschiedene Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme zurückzuführen. Abb. 89 zeigt diese Temperaturabhängigkeit für einige Elemente und Verbindungen. Man sieht daraus, daß für alle Körper die spez. Wärme bei abnehmender Temperatur zunächst langsam, bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt aber sehr rasch bis auf außerordentlich kleine Werte sinkt. Für eine Gruppe besonders einfacher Körper, nämlich für regulär kristallisierende Elemente und für Verbindungen mit Atomen nicht allzu verschiedenen Atomgewichtes, die in nahezu gleichen Abständen aufgebaut sind, kann man die verschiedenen Kurven der spez. Wärme recht gut durch eine einzige darstellen, wenn

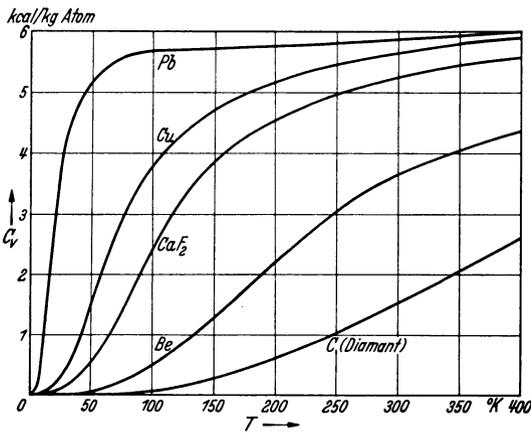


Abb. 89.

Spez. Wärme einiger festen Körper bei tiefen Temperaturen.

man für jeden Körper eine besondere charakteristische Temperatur Θ einführt und seine spez. Wärme über T/Θ aufträgt. Für ganz tiefe Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes ist, wie DEBEYÉ 1912 theoretisch ableitete, für alle Körper die Atomwärme bei konstantem Volumen

$$C_v = a \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (170)$$

wobei a eine universelle für alle Stoffe gleiche

Konstante ist, was die Erfahrung für sehr tiefe Temperaturen gut bestätigt.

Zählt man die innere Energie des Atoms vom absoluten Nullpunkt aus, so wird in seiner Nähe

$$U_{abs} = a \int_0^T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 dT = \frac{a}{4} \Theta \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4. \quad (171)$$

49. Der Absolutwert der Entropie und der Nernstsche Wärmesatz.

Wenn die spez. Wärme bis zum absoluten Nullpunkt hinab bekannt ist, kann man auch die Entropie für beliebig tiefe Temperaturen berechnen, wobei es nahe liegt, sie vom absoluten Nullpunkt an zu zählen und zu schreiben

$$s_{abs} = \int_{T=0}^T c \frac{dT}{T}. \quad (172)$$

Nach einem von NERNST gefundenen und von M. PLANCK verallgemeinerten Satz (vgl. S. 114) kann man die Integrationskonstante bei festen kristallisierten Körpern in Gl. (172) fortlassen und allgemein sagen:

Die Entropie aller homogenen kristallisierten Körper nähert sich im absoluten Nullpunkt dem Wert Null.

Mit Hilfe dieses Satzes, den man als Nernstsches Wärmetheorem oder auch als dritten Hauptsatz der Wärmelehre bezeichnet, ist es möglich, den absoluten Wert der Entropie aller Körper anzugeben. Treten bei der Erwärmung vom absoluten Nullpunkt an außer der Temperatursteigerung Umwandlungen auf, wie Übergang in eine andere Modifikation, Schmelzen oder Verdampfen, so muß dafür jeweils eine Entropiezunahme berücksichtigt werden, die sich als Quotient aus der Wärmetönung (Umwandlungs-, Schmelz-, Verdampfungswärme) und der Umwandlungstemperatur ergibt.

Der dritte Hauptsatz ist für die Wärmetechnik im engeren Sinne von geringer Bedeutung, er hat sich aber als außerordentlich fruchtbar erwiesen zur Berechnung der Arbeit chemischer Reaktionen. Man hat neuerdings Tabellen für die absolute Entropie zahlreicher Stoffe aufgestellt. Für Wasser von Eispunkttemperatur ist $s_{abs} = 0,80 \text{ kcal/kg grad}$. Dieser Wert ist aber wegen der Unsicherheit der Messung der spez. Wärme bei tiefen Temperaturen viel weniger genau als die Entropiedifferenzwerte der Dampf tafeln. Man wird daher für technische Rechnungen auch in Zukunft die Zählung der Entropie vom Eispunkt an beibehalten.

X. Anwendungen auf die Dampfmaschine.

50. Die theoretische Arbeit des Dampfes in der Maschine.

Der Arbeitsprozeß einer Dampfkraftanlage ist folgender: Im Dampfkessel *a* (vgl. Abb. 90) wird das Wasser bei konstantem Druck von Speisetemperatur bis zum Siedepunkt erwärmt und dann unter großer Volumenzunahme verdampft. Der Dampf wird in einem Überhitzer *b* gewöhnlich noch überhitzt und tritt dann in den Zylinder *c* ein, in dem er unter Arbeitsleistung adiabatisch entspannt wird. Aus dem Zylinder gelangt er in den Kondensator *d*, wo er sich verflüssigt, indem seine Verdampfungswärme an das Kühlwasser übergeht. Das Kondensat wird endlich durch die Speisepumpe *e* auf Kesseldruck gebracht und wieder in den Kessel gedrückt.

Das Arbeitsdiagramm eines verlustlosen Dampfmaschinenzylinders ohne schädlichen Raum, der aus einem Kessel mit dem Druck *P* gespeist wird und den Dampf an einen Kondensator mit dem Druck P_0 abgibt, zeigt Abb. 91. Darin ist

- 4—1 die Füllung bei dem konstanten Drucke *P*,
- 1—2 die adiabatische Expansion,
- 2—3 das Ausschleichen des Dampfes in den Kondensator bei dem konstanten Drucke P_0 ,
- 3—4 die Umkehr des Kolbens mit Druckwechsel.

Der Dampfeintritt und -austritt sei durch Ventile gesteuert. Das Einlaßventil öffnet bei 4 und schließt bei 1, das Auslaßventil öffnet bei 2 und schließt bei 3.

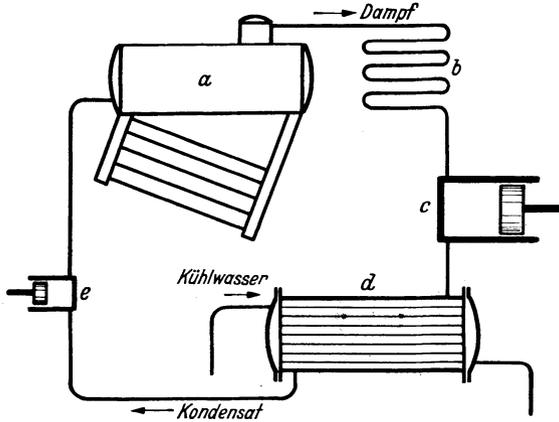


Abb. 90. Dampfkraftanlage.
a Kessel, b Überhitzer, c Arbeitszylinder, d Kondensator, e Speisepumpe.

Bezieht man die Arbeit L auf 1 kg Dampf, so ergibt die Integration der Arbeitsfläche

$$L = -\int_1^2 v dP = \int_2^1 v dP.$$

Das ist eine positive Größe, da der Druck bei der Expansion abnimmt, also dP bei der Integration in der Richtung 12 stets negativ ist. Nach Gl. (26a) kann man bei adiabatischer Expansion mit $Q_{12} = 0$ auch schreiben

$$AL = -A \int_1^2 v dP = i_1 - i_2. \quad (173)$$

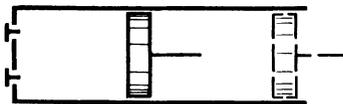
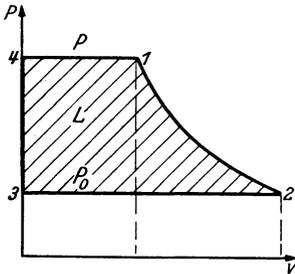


Abb. 91.
Arbeitsdiagramm der Dampfmaschine.

1'—4 das Ausschieben des Wassers in den Kessel,
4—3 das Umkehren des Kolbens mit Druckwechsel.

Die Arbeit des Dampfes ist also gleich der Abnahme seines Wärmeinhaltes, wie wir bei Gasen auf S. 55 gesehen hatten. Die Differenz $i_1 - i_2$ heißt auch Wärmegefälle.

Aus dem Kondensator wird das Wasser nach Abb. 90 durch die Speisepumpe e wieder in den Kessel gedrückt. Das Diagramm dieser Pumpe zeigt Abb. 92, darin bedeutet:

3—2' das Ansaugen des Wassers,
2'—1' das Verdichten des Wassers vom Kondensatordruck P_0 auf den Kesseldruck P ,

Die Kompressionslinie weicht wegen der geringen Kompressibilität des Wassers nur wenig von der Senkrechten ab.

Die Arbeit der Speisepumpe bezogen auf 1 kg Wasser vom spez. Volumen v_w ist

$$AL_p = -A \int_{2'}^{1'} v_w dP = -(i_1' - i_2'), \quad (174)$$

der Wärmeinhalt des Wassers wird also durch die Speisepumpe von i_2' auf i_1' erhöht. Die Zustandsgrößen beziehen sich dabei nicht genau auf die Grenzkurve, da der Zustand des Wassers, auch wenn er im Kondensator auf der Grenzkurve lag, bei der adiabatischen Kompression sich von ihr entfernen muß. Praktisch sind aber die Abweichungen meist so klein, daß man v_w durch v' ersetzen und von der Kompressibilität des Wassers absehen kann; dann wird

$$AL_p = -A \int_{2'}^{1'} v' dP = -A v' (P - P_0) = -\Delta i_p. \quad (174a)$$

Die Nutzarbeit der Dampfmaschine ist der Unterschied

$$AL - A |L_p| = i_1 - i_2 - \Delta i_p \quad (173a)$$

der Arbeit des Dampfmaschinenzylinders und der Speisepumpe. In den meisten praktischen Fällen ist L_p sehr klein gegen L . Bei $P = 20$ at und $P_0 = 0,1$ at ist z.B. die Speisepumpenarbeit

$$-AL_p = \frac{1}{427} 0,001 (200\,000 - 1\,000) \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} = 0,466 \text{ kcal/kg},$$

während die Nutzarbeit des Dampfes z.B. von 350° und 20 at bei adiabatischer Entspannung bis auf 0,1 at, wie wir später sehen werden, etwa 223 kcal/kg beträgt. Von der Speisepumpenarbeit wird daher in der Regel abgesehen und als theoretische Arbeit der Dampfmaschine die des Dampfzylinders allein bezeichnet. Das ist auch insofern zweckmäßig, als die Speisepumpe nicht unmittelbar mit der Dampfmaschine zusammenhängt, sondern im Kesselhause steht und gesondert angetrieben wird. Bei der Berechnung des Wirkungsgrades der Anlage darf aber der Arbeitsbedarf der Speisepumpe nicht vergessen werden, der bei Kesseln, die in der Nähe des kritischen Druckes arbeiten, einen merklichen Bruchteil der Dampfmaschinenleistung erreicht.

Überträgt man den Dampfmaschinenprozeß in das T, s -Diagramm und bezieht auch die Verdampfung im Kessel und die Verflüssigung im Kondensator ein, so erhält man Abb. 93. Darin bedeutet:

- 1—2 die adiabatische Entspannung des trockengesättigten Dampfes, der dabei feucht wird,
- 2—a das Ausschleiben und die Verflüssigung des Dampfes im Kondensator unter Entzug der Wärmemenge $2ace$,
- a—a₁ die adiabatische Verdichtung des Wassers in der Speisepumpe von Kondensator- auf Kesseldruck,
- a₁—b die Erwärmung des Wassers unter Kesseldruck von Kondensator- auf Sattdampf-temperatur unter Zufuhr der Flüssigkeitswärme a_1bdc ,
- b—1 die Verdampfung im Kessel unter Zufuhr der Verdampfungswärme $b1ed$.

In der Abb. 93 ist die Entfernung des Punktes a_1 und der Isobare a_1b von der Grenzkurve stark übertrieben. Die wirkliche Abweichung geht

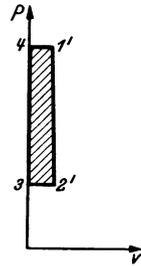


Abb. 92.
Arbeitsdiagramm
der Speisepumpe.

aus der folgenden Tabelle hervor. Darin sind die Temperatursteigerungen Δt für verschiedene Sättigungstemperaturen t_s ausgerechnet, wenn man Wasser vom Sättigungszustand adiabatisch auf Enddrucke von 25, 100 und 200 at bringt.

Sättigungstemperatur		t_s	0°C	50°	100°	150°	200°	250°	300°	350°
Temperatursteigerung Δt bei Drucksteigerung von Sättigung auf	}	25at	-0,013	+0,1	0,15	0,2	0,15	—	—	—
		100at	-0,5	+0,35	0,7	1,1	1,4	1,5	0,5	—
		200at	-0,8	+0,71	0,31	2,0	3,2	3,5	4,5	4,0

Die Isobare für 100 at liegt also im T, s -Diagramm höchstens um $1,5^\circ$ über der Grenzkurve, die Isobare für 200 at bis $4,5^\circ$ über ihr. Bei 0°

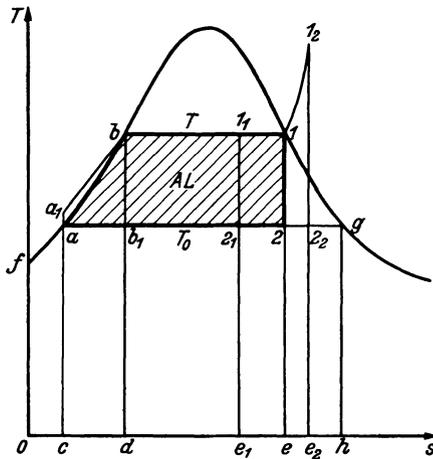


Abb. 93. Dampfmaschinenprozeß im T, s -Diagramm.

tritt durch die adiabatische Kompression eine Abkühlung des Wassers ein, da sich Wasser hier mit steigender Temperatur zusammenzieht. Beim Dichtemaximum schneiden die Isobaren die Grenzkurve. Im ganzen sind also die Abweichungen der Isobaren von der Grenzkurve sehr klein und wir wollen im folgenden die Isobaren als mit der Grenzkurve zusammenfallend ansehen.

Der Wärmeinhalt i_1 des Dampfes im Punkte 1 ist dann dargestellt durch die Fläche $ofb12e$. Der Wärmeinhalt des Dampfes i_2 im Punkte 2 durch die Fläche $ofa2e$ und die Arbeit $AL = i_1 - i_2$ ist die schraffierte Fläche $ab12$.

Tritt der Dampf feucht z. B. mit dem Zustande 1_1 in den Zylinder ein, so ist die Arbeit gleich der Fläche $ab1_12_1$ und die im Kondensator abgeführte Wärme gleich der Fläche 2_1ace_1 . Ist der Dampf bei Eintritt in den Zylinder überhitzt, entsprechend dem Zustand im Punkt 1_2 , so ist die Arbeitsfläche $ab11_22_2$ und die abzuführende Wärme gleich der Fläche 2_2ace_2 .

Dieser Arbeitsprozeß, gekennzeichnet durch isobare Wärmezufuhr im Kessel, adiabatische Entspannung im Zylinder, isobare Wärmeabfuhr im Kondensator und adiabatische Speisung des Kondensates in den Kessel dient heute allgemein als theoretischer Vergleichsprozeß für Dampfmaschinen. Man nennt ihn den Clausius-Rankine-Prozeß. Er wird sowohl für Kolbenmaschinen wie für Turbinen benutzt, denn die theoretische Arbeit ist unabhängig von der Art der Maschine.

Vom Carnot-Prozeß unterscheidet sich der Clausius-Rankine-Prozeß durch die bei konstantem Druck und steigender Temperatur erfolgende Wärmezufuhr an das Speisewasser, ferner, falls mit Überhitzung gearbeitet wird, durch die Zufuhr der Überhitzungswärme ebenfalls bei

konstantem Druck und steigender Temperatur. Wollte man mit Wasserdampf den Carnot-Prozeß durchführen, so dürfte die Kondensation nicht vollständig, sondern nur bis zu dem senkrecht unter b liegenden Punkte b_1 durchgeführt werden, und man müßte das Dampfwassergemisch längs der Linie b_1b adiabatisch auf Kesseldruck komprimieren, wobei sein Dampfteil gerade kondensiert. Ein solcher Prozeß ist aber bisher praktisch nicht ausgeführt worden, da die Verdichtung eines Dampfwassergemisches kaum durchzuführen ist, ohne den Kompressionszylinder durch Wasserschläge zu gefährden.

Wir berechnen nun die Arbeit für verschiedene Anfangszustände des Dampfes und bezeichnen die Zustandsgrößen vor der Expansion durch Buchstaben ohne Index, nach der Expansion durch den Index o .

Für trocken gesättigten Dampf

mit dem Wärmeinhalt i'' entspricht die Arbeit $AL = i'' - i_o$ der Fläche $12ab$. Der Wärmeinhalt i_o im Punkte 2 kann als Differenz der Flächen $ofagh$ und $2ghe$ ausgedrückt werden durch die Zustandswerte an den Grenzkurven und beträgt

$$i_o = i'_o - (s'_o - s'') T_o,$$

damit wird

$$AL = i'' - i'_o + (s'_o - s'') T_o. \quad (175)$$

Für nassen Dampf

vom Dampfgehalt x und dem Wärmeinhalt $i = i' + xr$ ist die Arbeitsfläche $ab1_12_1$ um das Stück 122_11_1 kleiner als die Arbeit AL des trocken gesättigten Dampfes. Da die Fläche $1bde$ gleich der Verdampfungswärme r ist, ergibt sich durch Vergleich der Höhen und Breiten die Fläche 122_11_1 zu $r(1-x) \frac{T-T_o}{T}$. Damit wird die Arbeit des nassen Dampfes

$$AL_n = AL - r(1-x) \frac{T-T_o}{T}$$

oder

$$AL_n = i'' - i'_o + (s'_o - s'') T_o - r(1-x) \frac{T-T_o}{T}. \quad (176)$$

Für überhitzten Dampf

mit dem Wärmeinhalt i entspricht die Arbeit $AL_{\ddot{u}} = i - i_o$ der Fläche $ab1_12_2$ und der Wärmeinhalt i_o im Endpunkt 2_2 der Entspannung ist um die Fläche 2_2ghe_2 gleich $T_o (s'_o - s)$ kleiner als der Wärmeinhalt i'_o an der Grenzkurve. Damit wird die Arbeit des überhitzten Dampfes

$$AL_{\ddot{u}} = i - i'_o + T_o (s'_o - s). \quad (177)$$

Liegt der Endzustand im überhitzten Gebiet, so kann man die Arbeit auch aus der Gleichung $Pv^k = \text{konst.}$ der Heißdampfadiabate

In der Praxis rechnet man statt mit der Arbeit AL in kcal je kg Dampf oft mit dem Kehrwert

$$D = \frac{1}{AL},$$

dem Dampfverbrauch in kg je kcal Arbeit. Meist wird der Dampfverbrauch auf die Pferdekraftstunde D_{PSh} oder die Kilowattstunde D_{kWh} bezogen. Da

$$1 \text{ kcal} = \frac{1}{632} \text{ PSh} = \frac{1}{860} \text{ kWh}$$

ist, wird

$$D_{\text{PSh}} = \frac{1}{AL} \cdot 632 \frac{\text{kcal}}{\text{PSh}}$$

und

$$D_{\text{kWh}} = \frac{1}{AL} \cdot 860 \frac{\text{kcal}}{\text{kWh}}.$$

Zum Vergleich mit anderen Wärmekraftmaschinen (Verbrennungsmotoren usw.) benutzt man den Wärmeverbrauch W in kcal je Arbeitseinheit. Wird die Arbeit in mkg gemessen, so ist offenbar

$$W = \frac{A}{\eta}.$$

Bezogen auf die Pferdekraftstunde wird

$$W_{\text{PSh}} = \frac{632}{\eta} \frac{\text{kcal}}{\text{PSh}},$$

bezogen auf die Kilowattstunde

$$W_{\text{kWh}} = \frac{860}{\eta} \frac{\text{kcal}}{\text{kWh}},$$

wobei für η je nach Bedarf η_{th} , η_t oder η_e einzusetzen ist.

Bei guten, ausgeführten Dampfmaschinen kommt je nach den Betriebsbedingungen etwa vor:

$$\begin{aligned} \eta_i &= 0,5 \text{ bis } 0,9 \\ \eta_t &= 0,1 \quad ,, \quad 0,3 \\ \eta_m &= 0,8 \quad ,, \quad 0,9 \end{aligned}$$

und der Wärmeverbrauch bezogen auf die Effektivleistung wird

$$W_{\text{kWh}} \approx 3000 \text{ bis } 8000 \text{ kcal/kWh.}$$

Dagegen ist bei der Gasmaschine etwa

$$W_{\text{kWh}} \approx 3000 \text{ kcal/kWh,}$$

bei der Dieselmachine

$$W_{\text{kWh}} \approx 2000 \text{ kcal/kWh.}$$

52. Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Arbeit des Clausius-Rankine-Prozesses.

Der zweite Hauptsatz hatte ganz allgemein ergeben, daß der Wirkungsgrad der Umsetzung von Wärme in Arbeit um so besser ist, bei je höherer Temperatur die Wärme zugeführt und bei je tieferer ihr nicht in Arbeit verwandelbarer Teil abgeführt wird.

Das gilt auch für den Dampfmaschinenprozeß. Der Dampf muß also im Kondensator bei möglichst niedriger Temperatur verflüssigt werden. Die untere Grenze ist dabei durch das verfügbare Kühlwasser gegeben. Bei Maschinen mit Auspuff verläßt der Dampf den Zylinder noch mit 100° , und es bleibt ein erheblicher Teil des Wärmegefälles ungenutzt.

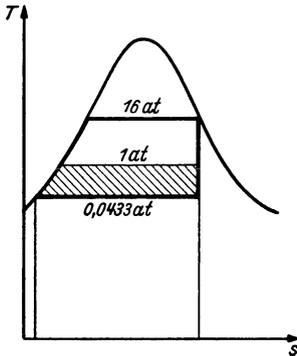


Abb. 95. Arbeit der Dampfmaschine bei Auspuff- und bei Kondensationsbetrieb.

Für eine Maschine, der trocken gesättigter Dampf von 16 at und $200,4^\circ$ zugeführt wird, und deren Abdampf im Kondensator bei 30° und 0,0433 at kondensiert, ist in Abb. 95 die Arbeitsfläche stark umrandet in ein T, s -Diagramm eingezeichnet. Würde die Maschine mit Auspuff in die freie Atmosphäre arbeiten, so würde sich die Arbeitsfläche um den schraffierten Streifen auf fast die Hälfte vermindern. Auspuffmaschinen werden daher heute nur da benutzt, wo ihre große Einfachheit den Nachteil hohen Wärmeverbrauches zurücktreten läßt.

Steigert man den Druck und die Temperatur im Kessel, so wachsen bei gesättigtem Dampf, wie die für Drucke von 20, 100 und 220 at gezeichneten Arbeitsflächen $abgh$, $acfi$ und $adek$ der Abb. 96 erkennen lassen, die Arbeiten beim Clausius-Rankine-Prozeß nicht in demsel-

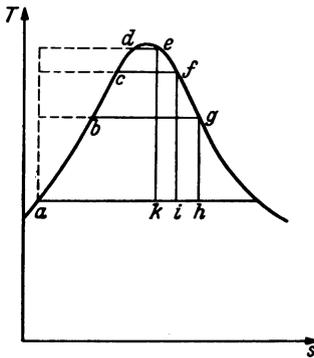


Abb. 96. Arbeit von Satttdampf bei verschiedenen Drucken.

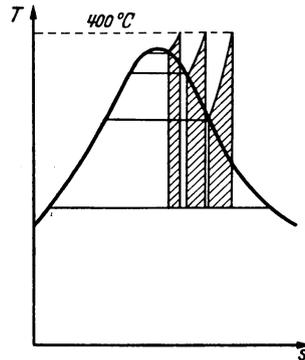


Abb. 97. Einfluß der Überhitzung auf die Arbeit des Dampfes.

ben Maße wie beim Carnot-Prozeß, da dem ersteren die gestrichelt berandeten Stücke der Arbeitsfläche oberhalb der linken Grenzkurve fehlen.

Durch Überhitzen des Dampfes werden die Arbeitsflächen, wie Abb. 97 wieder bei 20, 100 und 220 at und für 400° Dampftemperatur zeigt, um die schraffierten Flächenstücke vergrößert. Dadurch steigt der Wirkungsgrad, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße der

Temperatursteigerung. Wenn trotzdem heute fast ausschließlich Heißdampf benutzt wird, so liegt der Grund in der durch die Überhitzung erreichten wesentlichen Verminderung der Verluste in der Maschine, worauf wir weiter unten eingehen.

Um den Einfluß des Druckes und der Überhitzung auf die theoretische Arbeit zahlenmäßig zu zeigen, sind in Tab. 23 in Abhängigkeit vom Druck die Arbeit AL und der Wirkungsgrad η_{th} des Clausius-Rankine-Prozesses für Sattdampf und für überhitzten Dampf von 400° und 500° , sowohl für Kondensationsbetrieb mit $0,04$ at, als auch für Auspuffbetrieb mit 1 at, mit Hilfe des i, s -Diagramms des Anhanges ermittelt. In Abb. 98 ist η_{th} für diese Betriebsbedingungen und weiter noch für Gegendrucke von 5 und 25 at graphisch dargestellt.

Gegendrucke über 1 at kommen vor, wenn der aus der Maschine austretende Dampf z. B. für Heizzwecke weiter verwendet werden soll. Die Angaben der Abb. 98 beziehen sich dann nur auf den ersten Teil des Gesamtvorganges.

Tab. 23. Arbeit AL von 1 kg Dampf und Wirkungsgrad η_{th} des Clausius-Rankine-Prozesses der Dampfmaschine in Abhängigkeit von Druck und Überhitzungstemperatur.

		a) Kondensationsbetrieb mit $0,04$ at Kondensatorndruck											
p in at		1	5	10	15	20	30	50	75	100	150	200	225
trocken gesättigt	AL in kcal/kg	109,3	165,8	189,9	203,9	213,0	224,7	237,9	245,0	246,6	243,4	224,9	190,5
	η_{th}	0,179	0,264	0,299	0,319	0,333	0,350	0,372	0,388	0,396	0,407	0,406	0,391
überhitzt auf 400°	AL in kcal/kg	168,4	220,9	242,6	254,9	263,1	273,8	285,8	292,3	293,8	289,0	274,5	263,1
	η_{th}	0,223	0,293	0,323	0,340	0,352	0,368	0,389	0,403	0,412	0,423	0,426	0,424
überhitzt auf 500°	AL in kcal/kg	194,5	250,3	272,3	285,1	294,0	305,7	318,9	328,0	332,7	336,7	335,6	333,4
	η_{th}	0,242	0,312	0,340	0,365	0,368	0,383	0,403	0,417	0,426	0,440	0,447	0,449
		b) Auspuffbetrieb mit 1 at Gegendruck.											
trocken gesättigt	AL in kcal/kg	—	65,6	93,3	109,3	120,5	135,3	151,7	162,3	166,9	168,4	155,6	129,0
	η_{th}	—	0,118	0,165	0,192	0,212	0,237	0,267	0,289	0,302	0,320	0,322	0,310
überhitzt auf 400°	AL in kcal/kg	—	98,9	131,0	146,7	157,5	171,8	188,4	198,1	203,6	204,0	195,2	187,7
	η_{th}	—	0,145	0,192	0,216	0,233	0,255	0,283	0,303	0,317	0,333	0,340	0,341
überhitzt auf 500°	AL in kcal/kg	—	116,5	152,0	171,1	183,0	198,2	216,1	228,0	236,2	244,0	246,0	246,0
	η_{th}	—	0,159	0,208	0,234	0,251	0,273	0,299	0,319	0,333	0,351	0,363	0,367

53. Die Abweichungen des Vorganges in der wirklichen Maschine vom theoretischen Arbeitsprozeß.

Wenn die Zustandsänderungen des Dampfes in der Maschine vollständig umkehrbar wären, würde unabhängig von ihrer Bauart immer der volle Betrag der theoretischen Arbeit gewonnen werden. Da die Arbeitsausbeute der wirklichen Maschine geringer ist, müssen die Vor-

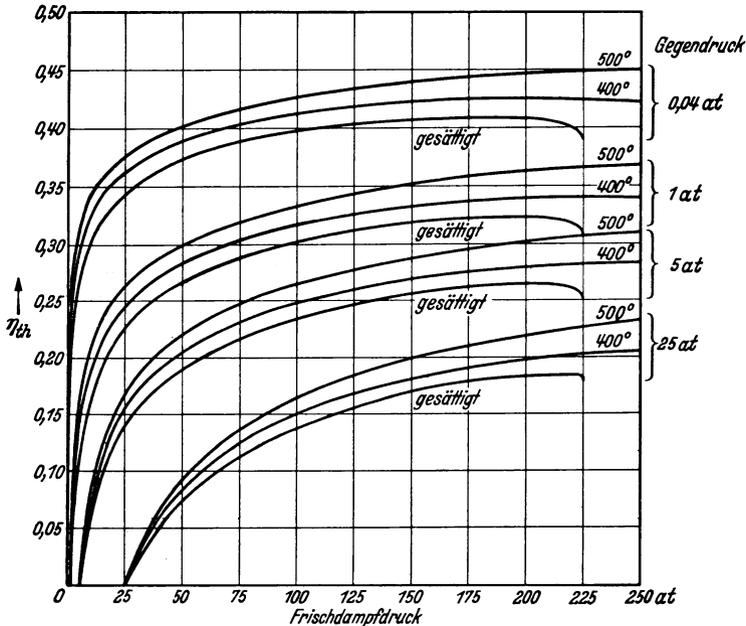


Abb. 98. Wirkungsgrad des Clausius-Rankine-Prozesses für verschiedene Betriebsverhältnisse in Abhängigkeit vom Dampfdruck.

gänge in ihr teilweise irreversibel verlaufen. Die Verluste sind also gleichbedeutend mit nichtumkehrbaren Teilen des Arbeitsprozesses. Dabei kommen in Frage:

- Wärmeströmung unter Temperaturgefälle,
- Mischung von Dampf verschiedener Temperatur,
- Drosselung und innere Reibung,
- mechanische Reibung.

Die Mischung von Dampf verschiedener Temperatur kann auch als Wärmeströmung unter Temperaturgefälle, die Drosselung auch als Mischung von Dampf verschiedenen Druckes aufgefaßt werden.

Die mechanische Reibung der festen Teile der Maschine wird durch den mechanischen Wirkungsgrad berücksichtigt und soll uns hier nicht beschäftigen.

Auch bei nichtumkehrbaren Vorgängen bleibt die Gesamtenergie unverändert. Wenn also nicht der theoretische Höchstwert an Arbeit ge-

wonnen wird, muß der Fehlbetrag als Wärme an das Kühlwasser oder die Umgebung abgegeben werden.

Unter dem Gesichtspunkt der Nichtumkehrbarkeit wollen wir nun die verschiedenen Verlustquellen der Dampfmaschine behandeln.

a) Verluste durch Wärmeströmung unter Temperaturgefälle.

Um die Wärme im Kondensator vom kondensierenden Dampf an das Kühlwasser zu übertragen, ist ein Temperaturgefälle erforderlich, das für eine gegebene Kühlleistung um so kleiner wird, je größer die Kühlfläche des Kondensators ist und je besser sie die Wärme durchläßt. Außerdem ist die Menge des Kühlwassers insofern von Einfluß, als es sich bei großer Menge nur wenig erwärmt und daher seine für die Wärmeübertragung maßgebende mittlere Temperatur niedriger bleibt.

Der Wärmeübergang wird durch hohe Kühlwassergeschwindigkeit verbessert und kann durch Luftgehalt des Dampfes, sowie durch Verschmutzung der Kühlflächen sehr verschlechtert werden. Deshalb ist jeder Kondensator mit einer Luftpumpe versehen, die die durch Undichtigkeiten eindringende oder durch den Kessel im Speisewasser gelöst hereinkommende Luft wieder entfernt. Die Kühlflächen müssen ferner von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Bei der Wahl des Temperaturgefälles im Kondensator hat man die Verluste gegen den mit der Größe der Kühlfläche wachsenden Preis des Kondensators und die Kühlwasserkosten abzuwägen. Bei praktischen Anlagen beträgt das Temperaturgefälle zwischen Dampf- und Kühlwassereintrittstemperatur 10° bis 20° . Der Verlust durch Temperaturgefälle im Kondensator ist in dem T, s -Diagramm der Abb. 99 durch den schraffierten Flächenstreifen dargestellt, er beträgt in dem gezeichneten Falle bei einer Satttdampf-temperatur von 200° bei etwa 16 at, einer Dampf-temperatur im Kondensator von etwa 35° und einer Kühlwassereintrittstemperatur von 15° rd. 13% der theoretischen Arbeit.

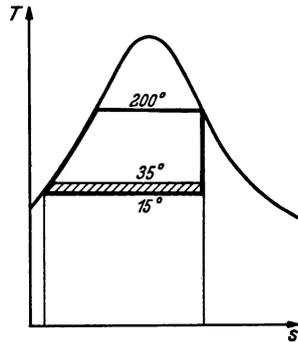


Abb. 99. Verlust durch Temperaturgefälle im Kondensator.

Ein sehr erheblicher Verlust durch Temperaturgefälle tritt in der Feuerung auf, wo die Wärme von den anfänglich 1200 bis 2000° heißen Flammgasen an die 100 bis höchstens 500° warmen Heizflächen übergeht. Dieser Verlust fällt aber nicht der Maschine zur Last. Man kann ihn durch Steigern der Dampf-temperatur verkleinern, aber die Festigkeit der Baustoffe erlaubt heute nicht über 580° hinauszugehen. Wie weit es grundsätzlich überhaupt möglich ist, die Verbrennungswärme der Brennstoffe in Arbeit zu verwandeln, zeigt die chemische Thermodynamik. Dabei ergibt sich, daß für Kohlenstoff 98% der chemischen Energie in Arbeit umwandelbar sind. Der Wirkungsgrad unserer wärmetechnischen Arbeitsprozesse ist also recht bescheiden.

Weitere Verluste durch Wärmeströmung unter Temperaturgefälle

entstehen durch unvollkommenen Wärmeschutz, wodurch Wärme von Dampftemperatur an die Umgebung abfließt und ihren Arbeitswert verliert. In den Dampfleitungen macht sich dies durch die Abnahme der Überhitzung oder, nachdem die Sättigungstemperatur erreicht ist, durch Kondensatbildung bemerkbar. Ebenso verliert auch der Dampfzylinder Wärme an den Maschinenraum. Außerdem tritt in ihm durch periodisches Hin- und Herfließen von Wärme zwischen Dampf und Zylinderwand noch ein sog. Wandverlust ein, auf den wir später eingehen.

b) Verlust durch unvollständige Expansion.

In der Kolbendampfmaschine expandiert der Dampf vom Anfangsdruck P in der Regel nicht bis auf den Kondensatordruck P_0 , sondern man richtet es so ein, daß er am Hubende noch den höheren Druck P_2 hat, mit dem er in den Kondensator auspufft. Man verzichtet also auf die in Abb. 100 schraffiert gezeichnete Spitze $23d$ der Arbeitsfläche, kommt dafür aber mit einem kürzeren Kolbenhub

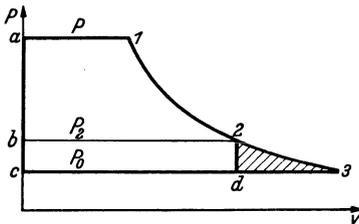


Abb. 100.

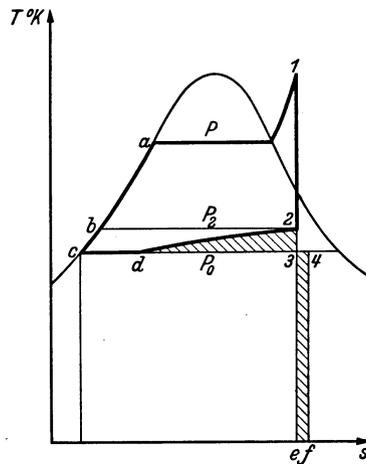


Abb. 101.

Abb. 100 u. 101. Verlust durch unvollständige Expansion, dargestellt im P, v - und T, s -Diagramm.

und einem kleineren Zylinder aus, wodurch die Kolbenreibungs- und Wandverluste kleiner ausfallen.

Der durch die Fläche $23d$ der Abb. 100 dargestellte Verlust L_{vu} durch unvollständige Expansion ergibt sich als Differenz der Flächen $23cb$ und $2dcb$ entweder aus der Formel für die Arbeit der Adiabate zu

$$L_{vu} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_2 v_2 \left[1 - \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right] - v_2 (P_2 - P_0) \quad (178)$$

oder bequemer mit Hilfe des i, s -Diagramms aus der Gleichung

$$AL_{vu} = i_2 - i_3 - Av_2 (P_2 - P_0), \quad (178a)$$

wobei die Indizes 2 und 3 die Zustandsgrößen in den Punkten 2 und 3 kennzeichnen, die mit dem Punkt 1 auf derselben Senkrechten im i, s -Diagramm liegen.

Im T, s -Diagramm ist der Verlust durch unvollständige Expansion

durch die Fläche $23d$ der Abb. 101 dargestellt, die ebenso wie im P, v -Diagramm von der Adiabate 23 , der Isobare $d3$ und der Isochore $2d$ begrenzt wird. Die nicht in Arbeit verwandelte Energie muß nach dem ersten Hauptsatz als Wärme wieder erscheinen. Der Dampf tritt daher mit dem Zustand 4 in den Kondensator ein, wobei sein Wärmeinhalte um die der Fläche $d23$ gleiche Fläche $34fe$ größer ist als im Endpunkt 3 der vollständigen Expansion.

Der Verlust durch unvollständige Expansion steigt, wie Abb. 102 zeigt, mit wachsender Füllung, d. h. mit zunehmender Belastung der Maschine, und erreicht seinen höchstmöglichen Wert bei Volldruckbetrieb, wenn der Dampf nur die Gleichdruckarbeit $v_1(P - P_0)$ leistet und die ganze in Abb. 102 schraffierte Fläche unter der Expansionslinie 12 verloren geht.

Beischwacher Belastung kann es besonders bei Gegendruckmaschinen vorkommen, daß die Expansion schon vor dem Hubende den Gegendruck erreicht und sich dann nach Kurve 32_b der Abb. 102 unter die Gegendrucklinie hinab fortsetzt. Auch in

diesem Falle tritt ein Verlust ein, da im letzten Teil des Hubes die Maschine nicht Arbeit leistet, sondern verbraucht, denn die Fläche 32_b4 entspricht einer negativen Arbeit und ist von dem über der Gegendrucklinie liegenden Teil der Arbeitsfläche abzuziehen.

Beim Auspuff unter dem Überdruck $P_2 - P_0$ verwandelt sich die noch verfügbare Dampfarbeit zunächst in lebendige Kraft der Strömung, die im Kondensator durch Reibung wieder in Wärme übergeht. Man kann diese Strömungsenergie ebenso wie bei Verbrennungsmaschinen durch eine Auspuffturbine nutzbar machen, ein Verfahren, das neuerdings bei Schiffsmaschinen wiederholt angewandt wurde (Bauer-Wach-Abdampfturbine).

Bei der Dampfturbine mit ihrer stetigen Dampfströmung treten Verluste durch unvollständige Expansion nicht auf. Sie hat gegenüber der Kolbendampfmaschine den großen Vorteil, daß der Dampf bis herab zu erheblich niedrigeren Kondensatordrücken ausgenutzt werden kann. Ein kleiner Austrittsverlust ist aber auch hier vorhanden, da der Dampf wegen der nicht beliebig groß ausführbaren Strömungsquerschnitte das letzte Laufrad mit endlicher, lebendiger Kraft verläßt, die im Kondensator durch Reibung in Wärme verwandelt wird.

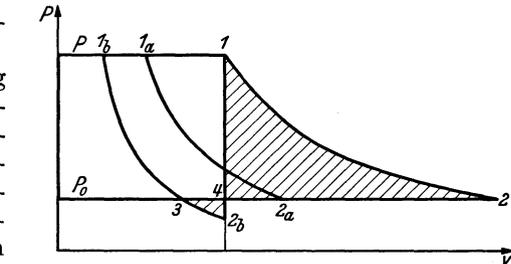


Abb. 102. Einfluß der Füllung auf den Verlust durch unvollständige Expansion.

c) Wandverluste.

Der Dampf kühlt sich bei der Expansion im Zylinder ab. Die Wände von Zylinder und Kolben werden daher periodisch von Dampf wechselnder Temperatur bespült. Wegen der im Vergleich zum Dampf viel

größeren Wärmekapazität je Volumeneinheit des Eisens und der nicht unbeschränkten Möglichkeit der Wärmeübertragung kann die Wand den schnellen Temperaturschwankungen des Dampfes nicht folgen, sondern stellt sich auf eine mittlere Temperatur ein, die zwischen den Dampftemperaturen vor und nach der Expansion liegt. Nur die innere Wandoberfläche führt Schwankungen der Temperatur um diesen mittleren Wert aus, die aber schon wenige Zehntel Millimeter unter der Oberfläche abklingen.

Der eintretende Frischdampf trifft also auf kältere Zylinderwände, kühlt sich ab und kondensiert, wenn er gesättigt war, teilweise; man spricht dann von Eintrittskondensation.

Dadurch tritt eine Volumenabnahme ein und das spez. Volumen des Dampfes ist am Ende der Füllung kleiner, als es ohne die Wirkung der Wände wäre. Im P, v -Diagramm der Abb. 103 mit der theoretischen Arbeitsfläche $12ba$ beginnt dann die Expansion im Punkte 1_1 statt in 1 .

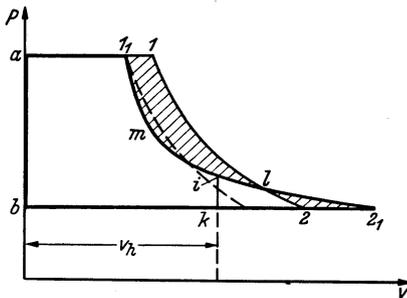


Abb. 103. Wandverlust im P, v -Diagramm.

Während des ersten Teiles der Expansion gibt der Dampf weiter Wärme an die Wand ab und seine Expansionslinie verläuft steiler als die gestrichelt in die Abb. 103 eingezeichnete Adiabate bis zu einem Punkt m , wo der Dampf sich gerade auf die Temperatur der Wand abgekühlt hat und die Expansion einen Augenblick der Adiabate folgt. Im weiteren Verlauf wird der Dampf kälter als die Wand, nimmt Wärme von ihr auf und seine Expansionslinie verläuft flacher, schneidet die Adiabate 12 des theoretischen Prozesses in l und trifft schließlich die Gegendrucklinie in 2_1 . Durch die Wirkung der Wand tritt im Vergleich zum theoretischen Prozeß eine Verminderung der Arbeit um die Differenz der beiden schraffierten Flächen $11_1ml - 12_12$ ein, die man als Wandverlust bezeichnet.

Aus dem P, v -Diagramm der Abb. 103 ist die Zustandsänderung in das T, s -Diagramm der Abb. 104 übertragen, wobei angenommen ist, daß der Dampf im Punkte 1 gerade gesättigt war, dann geht die rechte Grenzkurve durch diesen Punkt des Diagramms, während die linke im P, v -Diagramm bekanntlich fast genau mit der Ordinatenachse zusammenfällt. Die Übertragung führt man in der Weise aus, daß man zu dem Druck eines Punktes der Expansionslinie im P, v -Diagramm die Sättigungstemperatur im T, s -Diagramm sucht und den Punkt so in das T, s -Diagramm überträgt, daß er dort die Waagerechte zwischen den Grenzkurven in demselben Verhältnis teilt, wie im P, v -Diagramm. Auf diese Weise wurde für unsere Expansionslinie im T, s -Diagramm die Kurve 1_1m12_1 gefunden, die uns nun auch Aufschluß über die ausgetauschten Wärmemengen gibt: Während der Eintrittskondensation führt der Dampf die Wärmemenge 11_1ed an die Wände ab. Während des

ersten Teiles der Expansion wird weiter die Wärme $l_1 m f e$ abgegeben. Dann kehrt der Wärmestrom seine Richtung um, und es fließt während des zweiten Teiles der Expansion die Wärmemenge $m l_2 g f$ von der Wand an den Dampf zurück, wobei ein Teil des ausgeschiedenen Wassers wieder verdampft (Nachverdampfung).

Im ganzen hat sich durch die Wandwirkungen die Arbeit um die Differenz der beiden Flächen $11_1 m l - l_2 1_2$ verringert. Dieser Verlust erscheint im Dampf wieder als Wärme, indem sein Wärmeinhalt beim Eintritt in den Kondensator um die Fläche $22_2 g d = 11_1 m l - l_2 1_2$ größer ist als beim theoretischen Prozeß.

Arbeitet die Maschine mit unvollständiger Expansion bis zum spez. Volumen v_h , so geht die im P, v -Diagramm rechts der Isochore ik liegende Spitze der Arbeitsfläche verloren. Dem entspricht im T, s -Diagramm die Fläche $ik_2 1_1$. Auch dieser Verlust muß als Wärme im austretenden Dampf bleiben, dessen Wärmeinhalt sich noch um die Fläche $2_1 2_2 h g = ik_2 1_1$ vergrößert.

Die Wärmeabgabe von der äußeren Zylinderwand an die Umgebung haben wir dabei nicht mit als Wandverlust gezählt, sondern zu den Wärmeverlusten durch Temperaturgefälle des Abschnittes a) gerechnet. Wandverluste treten also ein, trotzdem die beim Einströmen und während des ersten Teiles der Expansion vom Dampf an die Wand abgegebene Wärme während des zweiten Teiles der Expansion in vollem Betrage an den Dampf zurückfließt, sie entstehen nur dadurch, daß der Dampf diese Wärme bei hoher Temperatur abgibt und bei niedriger Temperatur wieder aufnimmt.

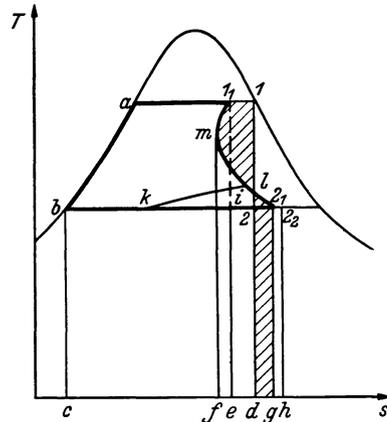


Abb. 104. Wandverlust im T, s -Diagramm.

Die Wandverluste sind, bezogen auf die theoretische Arbeit, um so größer, je größer die Wandflächen je Einheit des Zylinderinhaltes sind und je länger der Dampf ihrem Einfluß ausgesetzt ist. Die Wandverluste sind daher klein bei großen und bei schnellaufenden Maschinen, sie sind kleiner bei Drehschieber- und bei Ventilsteuerung als bei gewöhnlicher Schiebersteuerung, deren lange, mit dem Zylinder dauernd verbundene Kanäle große Oberfläche haben.

Bei derselben Maschine nehmen die Wandverluste je kg Dampf mit wachsender Füllung und daher mit zunehmender Belastung ab. Die Verluste durch unvollständige Expansion nehmen dagegen, wie wir sahen, mit wachsender Füllung zu. Das Zusammenwirken dieser beiden wesentlichsten Verlustquellen hat zur Folge, daß die Kolbendampfmaschine meist bei Füllungen zwischen 15 und 40% des Hubes ein Maximum des Wirkungsgrades hat. Man legt deshalb die Normallast in dieses Gebiet. Da man durch Vergrößern der Füllung die Leistung wesentlich über

ihren normalen Wert hinaus steigern kann, besitzt die Kolbendampfmaschine eine erhebliche Leistungsreserve, die sie für wechselnde Betriebsverhältnisse (z. B. Lokomotivbetrieb) besonders geeignet macht.

Da die Wandverluste einen sehr erheblichen Teil der Gesamtverluste bilden, hat das Streben nach ihrer Verkleinerung Betriebsweise und Bauart der Dampfmaschine wesentlich beeinflußt, worauf wir später eingehen.

Bei Dampfturbinen gibt es im allgemeinen keine Wandverluste, da die Schaufeln und der Leitapparat immer von Dampf derselben Temperatur berührt werden. Nur wenn man den Dampf nach Verlassen des Laufrades umleitet und nach weiterer Entspannung noch einmal durch dasselbe Laufrad führt, wie das bei der sog. Elektraturbine der Fall ist, hat man auch hier Wandverluste an den Schaufeln.

d) Drosselverluste.

Da die Größe der Eintrittsquerschnitte der Steuerorgane beschränkt ist und da jeder Verschluß eine gewisse Zeit zur Öffnung braucht, treten beim Strömen des Dampfes durch Schieber, Ventile usw. Druckverluste auf. Diese Drosselverluste sind durch die

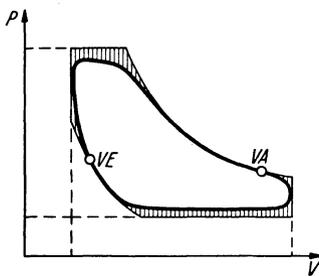


Abb. 105. Drosselverluste.

schraffierten Flächen der Abb. 105 dargestellt. Um bei der Kolbenumkehr in den Totpunkten schon einen genügend großen freien Öffnungsquerschnitt zu haben, beginnt man mit dem Öffnen des Einlaßventils schon im Punkte VE (Voreinströmung), mit dem Öffnen des Auslaßventils im Punkte VA (Vorausströmung). Dadurch werden die Ecken des Diagramms abgerundet, wie die Abb. 105 zeigt.

Bei der Austrittsdrosselung erreicht der Dampf ebenso wie bei der unvollständigen Expansion in den Austrittsquerschnitten hohe Geschwindigkeiten, die sich durch innere Reibung in Wärme verwandeln, und er tritt mit entsprechend größerem Wärmeinhalt in den Kondensator ein.

Bei der Eintrittsdrosselung verwandelt sich die verlorene Arbeit zwar auch in Wärme, aber diese erhöht hier den Wärmeinhalt des Frischdampfes und wird teilweise als Arbeit wiedergewonnen bei demselben Wirkungsgrad, mit dem unsere Maschine Überhitzungswärme in Arbeit verwandelt.

Die Drosselverluste hängen wesentlich von der Bauart der Steuerorgane ab, sie sind um so kleiner, je größer die Öffnungsquerschnitte der Ventile sind und je schneller diese freigelegt werden, sie nehmen zu mit steigender Drehzahl, da dann die zur Füllung und Entleerung des Zylinders verfügbare Zeit abnimmt.

Bei Dampfturbinen entspricht den Drosselverlusten die innere Reibung des Dampfes auf dem Wege durch die Schaufelkränze. Wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeiten ist dies der wesentliche Verlust der Dampfturbine.

e) Verluste durch schädlichen Raum.

Wenn kein schädlicher Raum vorhanden, der Zylinderinhalt im inneren Totpunkt also Null wäre, dann würde der Druck wie beim theoretischen Diagramm plötzlich von Kondensator- auf Kesseldruck springen. Um Spielraum für das Arbeiten der Ventile zu haben und aus Gründen der Betriebssicherheit ist aber ein gewisser schädlicher Raum unvermeidlich. Wenn man ohne Kompression arbeitet, ist der schädliche Raum am Ende des Ausschlebens noch mit Dampf von Kondensator- druck gefüllt. Beim Öffnen des Einlaßventiles strömt in diesen Raum niederen Druckes Frischdampf hohen Druckes hinein, ohne daß dabei Arbeit geleistet wird. Die verlorene Arbeit erhöht nur den Wärmeinhalt des Dampfes im Zylinder, wobei ein Teil des Verlustes ebenso wie bei der Eintrittsdrosselung wiedergewonnen wird.

Den Verlust im schädlichen Raum kann man dadurch vermeiden, daß man den expandierten Dampf nicht bis zum Hubende ausschleibt, sondern das Auslaßventil schon vorher

schließt, so daß der Kolben den Restdampf gerade bis zum Kesseldruck komprimiert (vgl. den Luftverdichter in 38a). Diese Kompression ist bis auf die dabei eintretenden Wandverluste ein umkehrbarer Vorgang, und bei Öffnen des Einlaßventils herrscht im Zylinder der gleiche Druck wie in der Dampfleitung, so daß kein irreversibler Druckausgleich erfolgt. Das Diagramm erhält dann

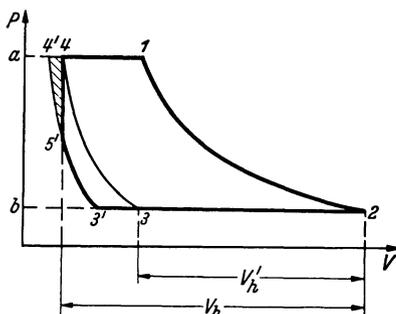


Abb. 106. Verlust durch schädlichen Raum.

die Form 1234 der Abb. 106. Der Verlust im schädlichen Raum wird verhindert, aber es sinkt die Leistung der Maschine, denn der Zylinder vom Hubvolumen V_h verhält sich wie ein solcher ohne schädlichen Raum mit dem kleineren Hubvolumen V'_h , ebenso wie wir es beim Luftkompressor gesehen hatten. Die Fläche 43ba ist keine Verlustfläche, da die Expansionslinie 12 sich nicht auf das der Einströmlinie 41 entsprechende Füllungsgewicht G_f bezieht, sondern die gemeinsame Expansion des ganzen Zylinderinhaltes $G_f + G_r$, also von Füllung G_f und Restdampf G_r darstellt.

Die Kompression hat den weiteren Vorteil, daß sie die Umkehr der Kolbenmasse im inneren Totpunkt erleichtert. Der Kolben läuft gleichsam gegen ein federndes Dampfpolster an und braucht nicht allein von der Kurbel verzögert und wieder beschleunigt zu werden.

In der Praxis komprimiert man in der Regel nicht bis auf den Anfangsdruck, sondern schließt das Auslaßventil etwas später, so daß das Diagramm die Form 123'5'4 der Abb. 106 erhält. Man nimmt also den Verlust der kleinen Fläche 44'5' in Kauf, vergrößert dafür aber das Diagramm um die Fläche 433'5' und nutzt die Maschine besser aus. Man braucht dann keinen so großen Zylinder und hat weniger Wand- und Reibungsverluste. Die Fläche 44'5' ist nicht völlig verloren, da ihr

Wärmewert ebenso wie bei der Eintrittsdrosselung den Wärmeinhalt des eintretenden Dampfes erhöht, aus dem Arbeit gewonnen wird.

Im idealen Falle wäre die Kompressionslinie des Dampfes eine Adiabate, die mit dem in der Regel im Naßdampfgebiet liegenden Zustand des beim Ausströmen im Zylinder gebliebenen Restdampfes beginnt. Dieser Rückstand nimmt während des Ausschlebens von den wärmeren Wänden Wärme auf und wird dabei trockener. Da man seinen Zustand kaum genau ermitteln kann, zumal seine Feuchtigkeit z. T. an den Wänden haftet, nimmt man gewöhnlich an, daß der Restdampf bei Beginn der Kompression gerade trocken gesättigt ist und bestimmt mit dieser Annahme sein Gewicht aus dem Zylindervolumen bei Beginn der Kompression.

54. Trennung der Verluste durch Vergleich des Indikatordiagramms mit dem theoretischen Prozeß.

Die Verluste des wirklichen Vorganges in der Maschine sind die Differenz der Flächen des mit dem Indikator aufgenommenen und des theoretischen Diagramms für die adiabatische Expansion des Füllungsgewichtes G_f . Das Verhältnis beider Diagrammflächen, das man auch als Völlig-

keitsgrad bezeichnet, ist der indizierte Wirkungsgrad oder Gütegrad der Maschine.

Eine genaue Aufteilung der Verluste auf die einzelnen von uns behandelten Ursachen ist aber nicht möglich, da sie zum großen Teil gleichzeitig auftreten und sich überdecken. In der Regel zeichnet man die

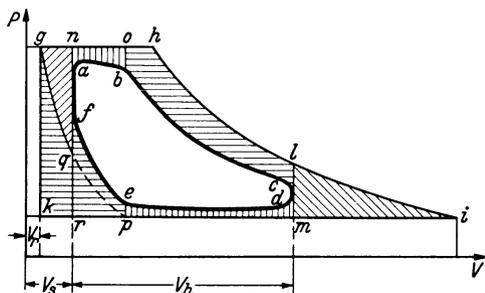


Abb. 107. Trennung der Verluste der Dampfmaschine.

beiden Diagramme nach Abb. 107 in folgender Weise übereinander.

Das Indikatordiagramm $abcdef$ wird so in die P, V -Ebene gelegt, daß seine linke Kante um die Größe V_s des schädlichen Raumes von der P -Achse entfernt ist. Das theoretische Diagramm $ghik$ für das aus der Messung des Dampfverbrauches je Kolbenhub erhaltene Füllungsgewicht G_f trägt man dagegen so ein, daß seine linke Kante dem Volumen V_r des auf den Frischdampfdruck komprimierten Restdampfes G_r entspricht.

Der Verlust durch unvollständige Expansion stellt sich dann dar als die schräg schraffierte Fläche lim , die durch das Endvolumen des Zylinders vom theoretischen Diagramm abgeschnitten wird. Der Verlust durch schädlichen Raum ist die schräg schraffierte Fläche $gngq$, sie wird begrenzt durch das Stück qq der adiabatischen Kompressionslinie des Restdampfes. Die Drosselverluste werden dargestellt durch die senkrecht gestrichelten Flächenstreifen $noba$ und $dmpe$. Die Fläche $noba$ wird aber ebenso wie der Verlust durch schädlichen Raum $gngq$, wie bereits ausgeführt, z. T. wiedergewonnen, da die verlorene Arbeit in Wärme

umgewandelt im Dampf bleibt und seinen Wärmeinhalt erhöht. Die Expansionslinie bc verläuft daher im Indikatorgramm etwas weiter rechts, als es sonst der Fall wäre. Die ganze waagrecht gestrichelte Fläche stellt den Wandverlust dar. Bei schlecht instandgehaltenen Maschinen sind darin auch die Verluste durch undichte Kolben und Ventile mit enthalten, bei guten Maschinen sind diese Lässigkeitsverluste meist zu vernachlässigen.

Bei dieser Verlustaufteilung muß auch die Fläche $gqrk$ unter der theoretischen Kompressionslinie gg als Wandverlust gerechnet werden, denn das theoretische Diagramm wurde für das Füllungsgewicht G_f gezeichnet und enthält nicht die Expansionsarbeit des Restdampfes. Dieser Teil des Wandverlustes tritt aber nicht etwa bei der Kompression auf, sondern während der Füllung und Expansion; man sieht hier, daß es nicht möglich ist, die Teile der Verlustfläche den einzelnen Phasen des Prozesses eindeutig zuzuordnen.

Bei mehrstufigen Maschinen bringt man die Diagramme der verschiedenen Zylinder erst auf denselben Maßstab, man rankinisiert sie, und zeichnet sie dann übereinander in die theoretische Arbeitsfläche des gesamten Prozesses ein.

55. Die Übertragung des Indikatorgramms in das T, S -Diagramm.

Bisher hatten wir nur den Expansionsvorgang im T, s -Diagramm abgebildet. Bei den anderen Teilen des Dampfmaschinenprozesses ist das nicht unmittelbar möglich, da das Dampfgewicht im Zylinder bei der Kompression viel kleiner ist und da es sich während der Füllung und während des Ausschlebens dauernd ändert. Man umgeht diese Schwierigkeit nach BOULVIN dadurch, daß man während des ganzen Vorganges den Zylinder mit dem Dampfgewicht $G_f + G_r$ gefüllt annimmt und sich auch die Veränderungen, die der Füllungsdampf im Kessel und Kondensator erfährt, im Zylinder vollzogen denkt. Dabei hat man sich vorzustellen, daß der Dampf nicht ausgeschoben wird, sondern im Zylinder kondensiert, wobei sein Volumen praktisch verschwindet und die Zylinderwand die sonst im Kondensator entzogenen Wärmemengen abführt. An Stelle der Füllung wird das Kondensat dann im Zylinder verdampft und gegebenenfalls überhitzt. Auf diese Weise führen wir mit der gleichbleibenden Dampfmenge $G_f + G_r$ einen Kreisprozeß im Zylinder durch, ähnlich, wie wir bei der theoretischen Behandlung der Gasmaschinen getan hatten.

Das Füllungsgewicht G_f erhält man aus dem gemessenen stündlichen

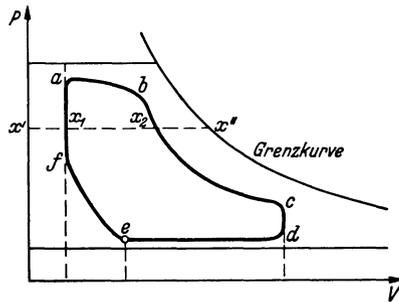


Abb. 108.
Indikatorgramm der Dampfmaschine.

Dampfverbrauch und der Drehzahl der Maschine, das Restdampfgewicht G_r aus Druck und Volumen des Zylinderinhaltes bei Beginn der Kompression mit Hilfe der Annahme, daß der Dampf dort gerade trocken gesättigt ist. Ist diese Annahme nicht genau erfüllt, so entsteht kein großer Fehler, da der Dampfrest nur wenige Prozent der Gesamtmenge beträgt.

Das Indikatordiagramm legen wir nach Abb. 108 so in die P, V -Ebene, daß der Beginn der Kompression bei e dem Volumen des trocken gesättigt angenommenen Restdampfes G_r entspricht und zeichnen dazu die Grenzkurven für das Dampfgewicht $G_f + G_r$ ein. Die linke Grenzkurve fällt dabei praktisch mit der P -Achse zusammen, die rechte verläuft außerhalb des Indikatordiagramms oder schneidet es, je nachdem der

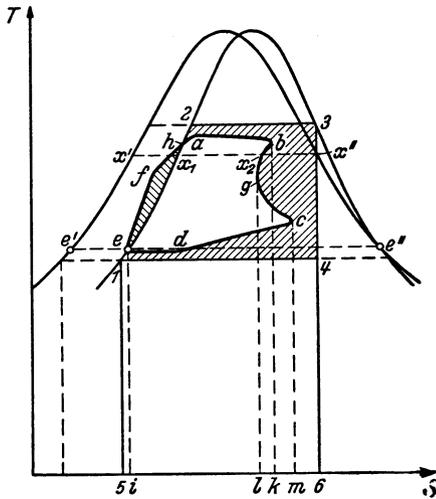


Abb. 109.

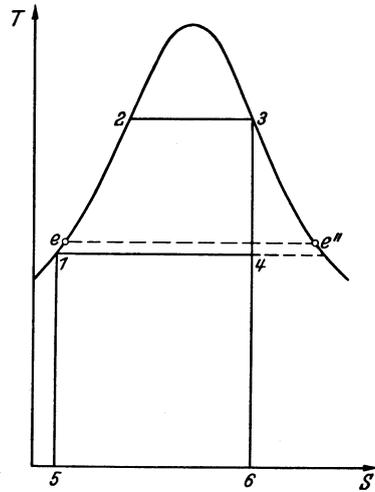


Abb. 110.

Abb. 109 u. 110. Übertragung des Prozesses der wirklichen Dampfmaschine in das T, S -Diagramm nach BOULVIN.

Dampf naß oder überhitzt ist. In der Abb. 108 ist nasser Dampf angenommen.

Die Übertragung in das für die Dampfmenge $G_f + G_r$ gezeichnete T, S -Diagramm der Abb. 109 erfolgt im Naßdampfgebiet wie früher dadurch, daß man zu einer das Indikatordiagramm in den Punkten x_1 und x_2 schneidenden Isobare $x'x''$ im T, S -Diagramm die entsprechenden Isothermen $x'x''$ aufsucht und auf der letzteren zwei Punkte x_1 und x_2 so einträgt, daß sie hier die Strecke $x'x''$ in denselben Verhältnissen teilen, wie im P, V -Diagramm. Auf diese Weise wurde das ganze Indikatordiagramm $abcdef$ in das T, S -Diagramm der Abb. 108 übertragen und dort mit denselben Buchstaben bezeichnet. Reicht bei überhitztem Dampf das Indikatordiagramm über die Grenzkurve hinaus, so braucht man nur im überhitzten Gebiet in das P, V -Diagramm die Isothermen, in das T, S -Diagramm die Isobaren einzuzichnen und kann dann jeden Punkt mit Hilfe seiner Zustandswerte T und P übertragen.

Die Flächen unter dem Linienzug $abcdef$ des T, S -Diagramms sind die Wärmemengen, welche der gesamten Dampfmenge $G_j + G_r$ zugeführt oder entzogen werden, gleichgültig, ob dieser Wärmeaustausch im Kessel, im Kondensator oder im Zylinder erfolgt. Der Wärmeumsatz im Kessel und im Kondensator, der die Füllungsdampfmenge G_j allein betrifft, ergibt sich aus dem für diese Dampfmenge gezeichneten T, S -Diagramm der Abb. 110. Danach wird dem Füllungsdampf im Kessel die Flüssigkeits- und Verdampfungswärme 12365 zugeführt und im Kondensator die Kondensationswärme 1465 entzogen.

Die Differenz der Wärmeumsätze beider Diagramme muß offenbar die Wärmemengen ergeben, die dem Dampf im Zylinder zugeführt oder entzogen werden, sei es durch Wärmeaustausch mit den Zylinderwänden oder durch innere Reibung.

Im Punkte e der Abb. 108 und 109 hatten wir den im Zylinder befindlichen Restdampf als trocken gesättigt angenommen. Der Füllungsdampf befindet sich gleichzeitig als Flüssigkeit im Kondensator. Die Strecke $e'e$ entspricht daher dem dampfförmigen Restdampf G_r , die Strecke ee'' dem flüssigen Füllungsdampf G_j und es ist

$$G_j : (G_j + G_r) = ee'' : e'e''.$$

Da das für G_j gezeichnete Diagramm der Abb. 110 im Verhältnis

$$G_j : (G_j + G_r)$$

schmäler ist als das für $G_j + G_r$, kann man das erste, wie in Abb. 109 gezeichnet, so auf das letzte legen, daß seine Grenzkurven durch die Punkte e und e'' gehen. Dann liegen ähnlich wie bei dem P, V -Diagramm der Abb. 107 wirkliche und theoretische Arbeitsflächen so aufeinander, daß der in Abb. 109 schraffierte Flächenunterschied unmittelbar die Verluste darstellt. Dabei ist das schmale Flächenstück efh mit anderem Vorzeichen zu zählen als die übrige schraffierte Fläche. Das T, S -Diagramm gibt nun Auskunft über die umgesetzten Wärmemengen. Von Beginn der Kompression bis zu Beginn der Expansion ist nach dem wirklichen Diagramm dem Dampf eine Wärmemenge gleich der Fläche $efabki$ unter der Kurve $efab$ zugeflossen. Im Kessel ist aber an den Füllungsdampf die Wärmemenge 12365 abgegeben worden. Die Differenz beider ist der Wärmeaustausch mit den Zylinderwänden. Insbesondere ist der zwischen den Senkrechten bk und 36 liegende Flächenstreifen die Wärmeabgabe durch Eintrittskondensation. Während der Expansion gibt der Dampf zunächst die Wärme $bglk$ an die Wand ab und nimmt dann die Wärme $gcml$ von der Wand wieder auf. Die schraffierte Fläche unter der Kurve cde ist schließlich der Wärmewert des Arbeitsverlustes durch unvollständige Expansion und durch Austrittsdrosselung, der im Kondensator mit an das Kühlwasser abfließt.

Das Boulvinsche Diagramm gibt also einen Überblick über die Wärmeaustauschvorgänge im Zylinder. Eine vollständige Aufteilung der Verluste läßt sich aber auch im T, s -Diagramm nicht durchführen.

56. Der Wärmeübergang im Zylinder und die Vorteile des überhitzten Dampfes.

Strömt bei der Füllung Sattdampf in den Zylinder, so schlägt sich an den kälteren Wänden Kondenswasser nieder. Das Volumen des Dampfes schrumpft auf das der Flüssigkeit, also praktisch auf Null zusammen. Das Wasser läuft an der Wand herunter und es kommt immer neuer Dampf mit der Wand in Berührung.

Durch die Kondensation wird die ganze Verdampfungswärme des Wassers von z. B. 500 kcal/kg bei 6 at frei und an die Wand abgegeben, auch wenn nur ein ganz geringer Temperaturunterschied zwischen Dampf und der Wand vorhanden ist. Die Wärmeübertragung wird nur begrenzt durch den Widerstand, den das an der Wand haftende Wasser dem Wärmestrom bietet und der ist bei dem guten Wärmeleitvermögen des Wassers sehr klein.

Ganz anders ist der Vorgang, wenn überhitzter Dampf in den Zylinder eintritt und die Temperatur der Zylinderwand über der Sättigung liegt, was bei ausreichend hoher Überhitzung stets der Fall ist. Dann kühlt sich der Dampf wohl auch an der Wand ab, aber er kann dabei nur seine spez. Wärme von rd. 0,5 kcal je kg und Grad Temperatursenkung abgeben, so daß selbst eine Abkühlung um 100° nur den zehnten Teil der Wärme liefert, die bei Sattdampf schon bei verschwindend kleiner Temperatursenkung frei wird. Durch die Abkühlung vermindert sich das Volumen des Dampfes nur wenig und es muß weitere Wärme an die Wand entweder durch Wärmeleitung oder durch Mischbewegungen herangeführt werden, die den schon abgekühlten gegen frischen Dampf austauschen. Das Wärmeleitvermögen des Dampfes ist aber etwa zwanzigmal kleiner als das des flüssigen Wassers. Der an der Wand abgekühlte Dampf bietet daher ein viel größeres Hindernis für den Wärmestrom, als die rasch an ihr herablaufende dünne Kondensatschicht.

In der Technik kennzeichnet man den im einzelnen sehr verwickelten Vorgang der Wärmeübertragung zwischen flüssigen oder gasförmigen Körpern und festen Wänden durch die sog. Wärmeübergangszahl und versteht darunter die Wärmemenge in kcal, die stündlich je qm Oberfläche und je Grad Unterschied zwischen der mittleren Temperatur des beweglichen Mittels und der Temperatur der festen Oberfläche ausgetauscht wird. (Näheres darüber im Abschn. XIV.) Wie Versuche zeigten, erhält man in Dampfmaschinenzylindern bei

Sattdampf Wärmeübergangszahlen von 10 000 bis 40 000 kcal/m²h grad,
bei Heißdampf solche von 100 bis 1 000 kcal/m²h grad.

Heißdampf verkleinert also die Wärmeübertragung um ein vielfaches und vermindert dadurch die Wandverluste erheblich. Aus diesem Grunde wird heute fast ausschließlich überhitzter Dampf zur Krafterzeugung benutzt.

Bei Dampfturbinen gibt es zwar im allgemeinen keine Wandverluste, dafür hat aber der überhitzte Dampf hier andere Vorteile: Bei der diabatischen Entspannung von Sattdampf wird der Dampf feucht und

es entstehen in ihm kleine Flüssigkeitströpfchen, die wegen ihrer größeren Dichte bei Umlenkungen des Dampfstrahls aus dem Dampf herausgeschleudert werden und mit großer Geschwindigkeit auf die Schaufeln der Turbine aufprallen. Dabei verwandelt sich mechanische Energie in Reibung und außerdem werden die Schaufeln angegriffen. Man muß daher durch ausreichende Überhitzung des Frischdampfes dafür sorgen, daß der Dampf im letzten Schaufelkranz der Turbine keinen geringeren Dampfgehalt als etwa $x = 0,9$ besitzt.

57. Konstruktive Maßnahmen zur Verminderung der Wandverluste.

Außer durch Verwendung von überhitztem Dampf kann man die Wandverluste durch geeignete Bauart der Maschine herabsetzen. Die naheliegende Maßnahme, die innere Wandoberfläche des Zylinders aus schlecht wärmeleitendem Material herzustellen, ist zwar wiederholt vorgeschlagen worden, hat sich aber praktisch nicht ausführen lassen. Dagegen sind die im folgenden behandelten Konstruktionen von wesentlicher Bedeutung für die Entwicklung der Dampfmaschine geworden.

a) Der Dampfmantel.

Um den Zylinder und meist auch in den Zylinderdeckeln sind mit Frischdampf geheizte Hohlräume angeordnet, die die innere Wandtemperatur der Temperatur des eintretenden Dampfes nähern und dadurch die Wandverluste verkleinern. Ein solcher Dampfmantel macht aber die Konstruktion des Zylinders verwickelt und verteuert die Maschine. Außerdem erhöht er wegen der Vergrößerung der äußeren Abmessungen die Wärmeabgabe an die Umgebung. Heute wird daher diese Mantelheizung kaum mehr angewandt.

b) Die mehrstufige Expansion und die Zwischenüberhitzung.

Die Aufteilung des ganzen Druckgefälles auf mehrere hintereinander geschaltete Zylinder vermindert die Wandverluste, weil die Temperaturunterschiede des Dampfes bei der Expansion in jedem Zylinder kleiner werden. Außerdem ist das Verhältnis der Zylinderoberfläche zum Füllungsgewicht bei den kleineren Expansionsverhältnissen der einzelnen Stufen günstiger als bei der Entspannung in einem einzigen Zylinder mit sehr großem Expansionsverhältnis. Man bezeichnet solche Maschinen als Verbundmaschinen, sie werden zwei- und dreistufig, manchmal auch vierstufig gebaut.

Mehrstufige Expansion ermöglicht die neuerdings bei Anlagen mit hohen Drücken angewandte Zwischenüberhitzung, die ebenso wie bei der mehrstufigen Preßluftmaschine den Vorgang der thermodynamisch günstigeren Isotherme nähert.

Die Zwischenüberhitzung ist auch bei Turbinen für hohe Druckgefälle von Bedeutung, da sie verhindert, daß der Dampf in den letzten Schaufelreihen zu naß wird.

In Abb. 111 ist für ein Druckgefälle von 100 at auf 0,05 at ein Prozeß mit Zwischenüberhitzung bei 10 at auf die anfängliche Überhitzungstemperatur von 400° gezeichnet. Die ursprüngliche Arbeitsfläche ist schräg, der Arbeitsgewinn durch die Zwischenüberhitzung waagrecht schraffiert. Die adiabatische Entspannung in der ersten Stufe endet im Naßdampfgebiet bei einem Dampfgehalt von $x=0,9$. Da wegen der Verluste die Entspannung aber nicht genau adiabatisch, sondern unter Entropiezunahme erfolgt, wird die 10 at-Isobare wahrscheinlich noch im Heißdampfgebiet getroffen. Ebenso wird auch der Endzustand der zweiten Stufe näher an der Grenzkurve liegen. Für den gezeichneten Prozeß erhält man ohne Zwischenüberhitzung einen thermischen Wirkungsgrad von $\eta_{th} = 39,0$ Prozent, mit Zwischenüberhitzung einen solchen von $\eta_{th} = 39,6$ Prozent.

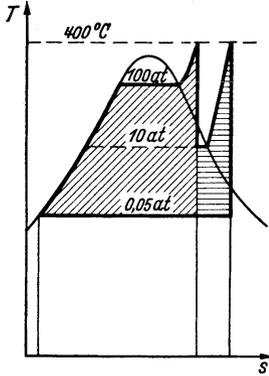


Abb. 111. Dampfmaschinenprozeß mit Zwischenüberhitzung.

c) Die Gleichstrommaschine.

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Wandverluste bietet die Gleichstrommaschine von STUMPF. Bei ihr tritt der Dampf nach

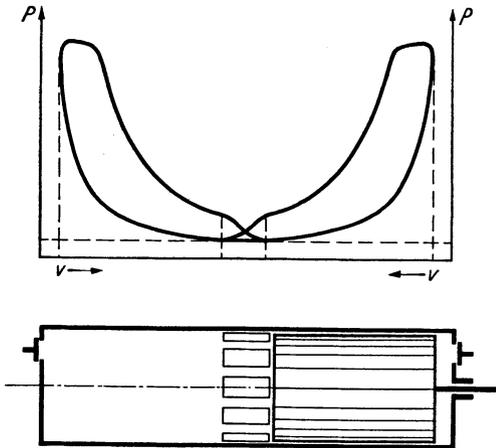


Abb. 112. Die Gleichstrommaschine von Stumpf.

Abb. 112 durch Schlitze aus, die von dem sehr langen Kolben gesteuert werden. Der Dampf strömt dann nur in einer Richtung durch die Maschine, und der kältere Auspuffdampf streicht beim Ausschleiben nicht an den bei der Füllung vom Frischdampf berührten Oberflächen von Deckel und Zylinder vorbei. Zugleich wird durch den Fortfall des Auslaßventils der schädliche Raum verkleinert. Die Kompression beginnt gleich nach dem Abschluß der Auspuffschlitze durch den Kolben und erstreckt sich über einen großen Teil des Hubes. Die Maschine ist daher für Kondensationsbetrieb mit großem Druckverhältnis geeignet. Ihr Diagramm ist in Abb. 112 für einen doppelt wirkenden Zylinder dargestellt.

Abb. 112 durch Schlitze aus, die von dem sehr langen Kolben gesteuert werden. Der Dampf strömt dann nur in einer Richtung durch die Maschine, und der kältere Auspuffdampf streicht beim Ausschleiben nicht an den bei der Füllung vom Frischdampf berührten Oberflächen von Deckel und Zylinder vorbei. Zugleich wird durch den Fortfall des Auslaßventils der schädliche Raum verkleinert. Die Kompression beginnt gleich nach dem Abschluß der Auspuffschlitze durch den Kolben und erstreckt sich über einen großen Teil des Hubes. Die Maschine ist daher für Kondensationsbetrieb mit großem Druckverhältnis geeignet. Ihr Diagramm ist in Abb. 112 für einen doppelt wirkenden Zylinder dargestellt.

58. Besondere Arbeitsverfahren.

a) Die Verwendung von Dampf in der Nähe des kritischen Zustandes.

Aus Abb. 98 ging hervor, daß durch Steigern des Dampfdruckes auf über 120 at nur noch bei Gegendruckmaschinen eine merkliche Steigerung des Wirkungsgrades des theoretischen Prozesses erreicht wird. Man geht daher mit den üblichen Kesselbauarten kaum über 120 at hinaus, da mit dem Druck die Kosten besonders der zur Trennung des Dampfes vom Wasser erforderlichen Kesseltrommel stark anwachsen. Entschließt man sich aber, den Druck gleich bis zum kritischen Wert von 225 at zu steigern, so ist keine Kesseltrommel mit Rücklaufrohren und Wasserumlauf mehr nötig, da das Wasser ohne plötzliche Volumenzunahme stetig in den Dampfzustand übergeht. Man kann also Wasser in einem einfachen Rohr im Durchfluß vollständig in überhitzten Dampf vom kritischen Druck verwandeln. Eine solche Kesselbauart, bei der in der Regel mehrere Rohre von erheblicher Länge parallel geschaltet sind, ist unter dem Namen „Benson-Kessel“ bekannt.

Heizt man ein von Wasser bei 225 at durchströmtes Rohr mit über die ganze Länge gleichmäßig verteilter Heizleistung, so ändert

sich die Wassertemperatur t längs des Rohres nach Abb. 113. Die Kurve der Temperatur steigt zunächst ungefähr geradlinig, wird dann flacher, hat im kritischen Punkt einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente und wird bei weiterer Wärmezufuhr wieder steiler. Die Kurve ist nichts anderes als die kritische Isobare in einem T, i -Diagramm. Das spez. Volumen ändert sich dabei nach der Kurve v , die bei gleichbleibendem Rohrdurchmesser zugleich die Strömungsgeschwindigkeit darstellt.

Dampf vom kritischen Zustand würde bei unmittelbarer Entspannung in der Maschine sehr naß werden, man muß ihn daher vor der Verwendung überhitzen. Manchmal wird er dann gedrosselt und noch ein zweites Mal überhitzt. Dadurch erreicht man, daß die adiabatische Entspannung in der Maschine bei größeren Entropiewerten beginnt und die Grenzkurve erst bei kleineren Drucken wieder trifft.

In Abb. 114 ist ein solcher Prozeß mit Überhitzung auf 450° , Drosselung auf 100 at und nochmalige Überhitzung auf 450° gezeichnet. Vor der Drosselung ist die theoretische Arbeit bei 0,05 at Kondensatordruck durch die Fläche $abcd$ dargestellt und die adiabatische Entspannung führt im Punkte d zu sehr nassem Dampf von $x = 0,67$. Da bei der Drosselung auf 100 at längs der Linie ce der Wärmeinhalt konstant bleibt, ist die theoretische Arbeit $abfeg$ um das Rechteck unter dgc kleiner als $abcd$, und die

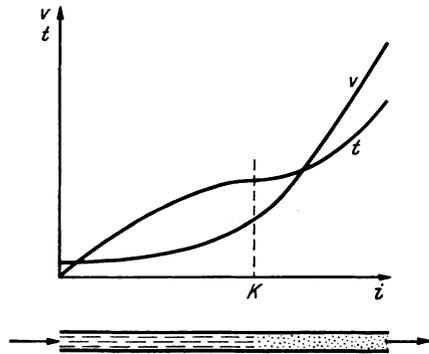


Abb. 113. Temperatur- und Volumenzunahme von Wasser, das beim kritischen Druck durch ein gleichmäßig beheiztes Rohr strömt.

adiabatische Entspannung führt in g auf etwas weniger nassen Dampf mit $x = 0,71$. Erhitzt man von e nochmal auf 450° , so erhöht sich die theoretische Arbeit auf $abfehi$, und für den entspannten Dampf ist $x = 0,75$. In beiden Fällen kommt man bei Entspannung auf niedere Drucke soweit ins Naßdampfgebiet, daß eine nochmalige Zwischenüberhitzung notwendig wird, falls die Maschine nicht etwa mit Gegendruck arbeitet und ihren Abdampf für anderweitige Verwendung abgibt.

Nachdem einmal Rohrkessel für kritischen Druck im Betrieb waren, zeigte sich, daß sie auch bei niederen Drucken ohne Störung arbeiten. Die befürchteten Schwierigkeiten der Wasserverdampfung in Rohren treten nicht auf, wenn sich an die Verdampfung noch eine genügend hohe Überhitzung anschließt.

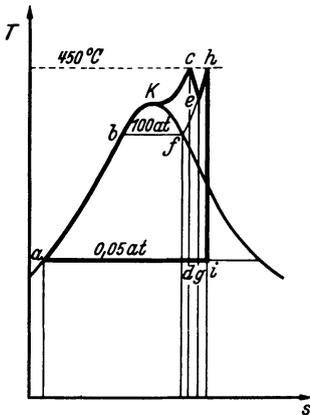


Abb. 114. Überhitzung und Drosselung von Dampf von kritischem Druck.

Diese Erfahrung führt auf eine neue Möglichkeit der Regelung von Hochdruckkraftanlagen durch Ändern des Kesseldruckes. Gewöhnliche Kesselanlagen mit großem Wasserinhalt und erheblichem Speichervermögen pflegt man mit konstantem Druck zu betreiben und die Kraftabgabe durch Regeln der Füllung der Dampfmaschine oder durch Drosseln des Dampfes vor der Turbine zu regeln. Bei dem Rohrkessel ohne Trommel kann man auf eine Regelung der Maschine verzichten und die Leistung der Anlage durch Ändern des Kesseldruckes dem Bedarf anpassen.

Mit steigendem Druck erhöht sich die durch die Turbine hindurchtretende Dampfmenge und damit wächst die Maschinenleistung entsprechend.

b) Die Carnotisierung des Clausius-Rankine-Prozesses durch stufenweise Speisewasservorwärmung.

Wir hatten in Ziff. 50 gesehen, daß die Durchführung des Carnot-Prozesses bei Dampf an praktischen Schwierigkeiten scheitert. Durch stufenweise Vorwärmung des Speisewassers mit Anzapfdampf gelingt es aber, den Clausius-Rankine-Prozeß so abzuändern, ihn, wie man sagt zu „carnotisieren“, daß sich sein Wirkungsgrad dem des Carnot-Prozesses nähert.

Diesen Vorgang bei dreistufiger Vorwärmung zeigt Abb. 115 im T, s -Diagramm. Die Flüssigkeitswärme wird dabei nicht mehr im Kessel oder Rauchgasvorwärmer zugeführt, sondern das Speisewasser wird stufenweise durch Anzapfdampf erwärmt, den die Turbine bei verschiedenen Zwischendrücken P_1, P_2 und P_3 abgibt. Bei dem Druck P_3 z. B. wird soviel Anzapfdampf entnommen, daß seine Verdampfungswärme (Fläche $lm98$ der Abb. 115) bei der Kondensation in einem Wärmeaustauscher die Flüssigkeitswärme des Speisewassers zwischen den Drücken P_2 und P_3 deckt (Fläche $cd43$). Beim Drucke P_2 wird soviel

Dampf entnommen, daß er das Speisewasser von b auf c bringt, wobei die Verdampfungswärme $ik87$ die Flüssigkeitswärme $bc32$ bestreitet; und in der letzten Stufe bringt schließlich die Verdampfungswärme $gh76$ die Flüssigkeitswärme $ab21$ auf. Der Kessel braucht dann nur die Wärmemenge $den94$, die gleich $aenmlkihg61$ ist, zu liefern, und die Arbeitsfläche wird dargestellt durch die Fläche $aenmlkihg$, die gleich ist der Fläche $pdenq$. Die Arbeitsfläche ist um das Stück adp kleiner als beim Clausius-Rankine-Prozeß, aber dafür braucht von der Feuerung auch nicht die Flüssigkeitswärme $ad41$ zugeführt zu werden. Die Arbeitsfläche unterscheidet sich nur um das kleine gestrichelt berandete Stück dre von dem Rechteck $rnqp$ des Carnot-Prozesses zwischen denselben Temperaturgrenzen.

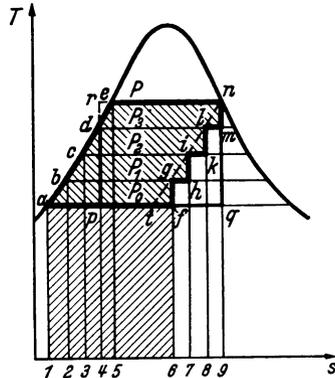
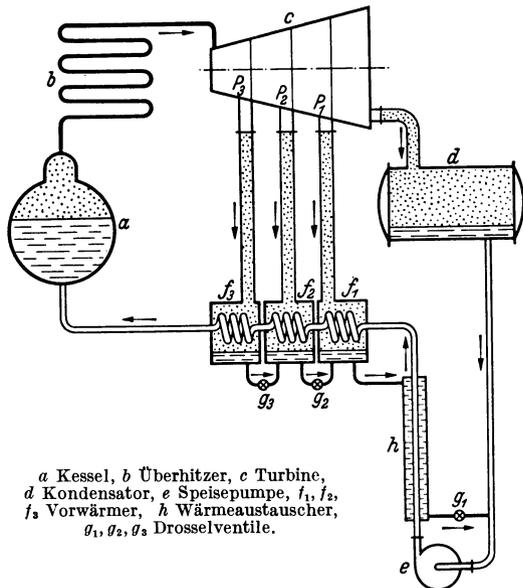


Abb. 115. Stufenweise Speisewasservorwärmung, dargestellt im T,s -Diagramm.

Vergößert man die Zahl der Anzapfungen, so wird die Annäherung an den Carnot-Prozeß immer besser und im Grenzfalle unendlich vieler Stufen wird er völlig erreicht. Grundsätzlichen Betrachtungen legt man gewöhnlich diesen Grenzfall zugrunde und erhält dann statt der Treppelinie die gestrichelt gezeichnete Linie nt , die zur Grenzkurve ea parallel verläuft und gegen sie nur um die Strecke en waagrecht verschoben ist.

Ein schematisches Bild einer solchen Vorwärmanlage gibt Abb. 116. Das von der Pumpe e aus dem Kondensator geförderte Speisewasser wird in den Vorwärmern f_1, f_2 und f_3 durch Anzapfdampf aus der Turbine c vorgewärmt. Das Kondensat der Vorwärmer strömt durch Drosselventile g_3 und g_2 jeweils in die nächst niedere Vorwärmstufe. Dabei verdampft ein Teil und der Dampf dient mit zur Vorwärmung in dieser Stufe. Aus dem letzten Vorwärmer gelangt das Kondensat in den Gegenstromkühler h , in dem es noch Flüssigkeitswärme an das Speisewasser abgibt, um



a Kessel, b Überhitzer, c Turbine, d Kondensator, e Speisepumpe, f_1, f_2, f_3 Vorwärmer, h Wärmeaustauscher, g_1, g_2, g_3 Drosselventile.

Abb. 116. Schema einer Dampfkraftanlage mit stufenweiser Speisewasservorwärmung.

Dabei verdampft ein Teil und der Dampf dient mit zur Vorwärmung in dieser Stufe. Aus dem letzten Vorwärmer gelangt das Kondensat in den Gegenstromkühler h , in dem es noch Flüssigkeitswärme an das Speisewasser abgibt, um

dann durch das Drosselventil g_1 in die Ansaugleitung der Speisepumpe einzutreten.

Die Speisewasservorwärmung durch Anzapfdampf mit bis zu vier Stufen wird heute für große Hochdruckanlagen allgemein benutzt. Eine weitere Steigerung der Stufenzahl erhöht den Wirkungsgrad nur wenig und macht die Anlage noch verwickelter. Für die Turbine hat das Anzapfen den Vorteil, daß die Dampfmenge im Niederdruckteil kleiner wird, was vom konstruktiven Standpunkt aus erwünscht ist.

Durch die Vorwärmung mit Anzapfdampf wird der Rauchgasvorwärmer überflüssig. Man ersetzt ihn durch einen Luftvorwärmer, der die Rauchgase bis zu tieferen Temperaturen herab ausnutzt, als es den Kesselheizflächen möglich ist und der die entzogene Wärme der Feuerung mit der Verbrennungsluft wieder zuführt.

c) Quecksilber und andere Stoffe hohen Siedepunktes als Arbeitsmittel für Kraftanlagen.

Um hohe Wirkungsgrade zu erreichen, braucht man hohe Dampftemperaturen. Bei Wasserdampf steigt bei hoher Temperatur aber der Druck sehr stark. Es liegt daher nahe, nach Arbeitsmitteln zu suchen, die hohe Sättigungstemperaturen des Dampfes bei niedrigeren Drucken liefern. Abb. 70 zeigte die Dampfdruckkurven einiger Stoffe. Praktisch angewandt wurde trotz seines hohen Preises bisher nur Quecksilber. Diphenyloxyd $(C_6H_5)_2O$ wurde zwar vorgeschlagen, aber noch nicht benutzt, da man fürchtet, daß dieser Stoff sich wie die meisten organischen Verbindungen bei hoher Temperatur langsam zersetzt unter Bildung von Gasen, die sich im Kondensator nicht mehr verflüssigen und dadurch das Vakuum in ähnlicher Weise verschlechtern, wie die Luft im Wasserdampf. Neuerdings wurde auch Aluminiumbromid (Al_2Br_6) vorgeschlagen, eine bei 90° schmelzende, bei 267° siedende Verbindung, die bei 500° einen Dampfdruck von 12 at hat.

Quecksilber hat bei 500° erst einen Dampfdruck von 8,37 at, sein kritischer Punkt liegt etwa bei 1000 at und 1450° . Bei Umgebungstemperatur ist sein Dampfdruck außerordentlich klein und beträgt z. B. bei 30° nur $3,7 \cdot 10^{-6}$ at so daß dann 1 Mol Quecksilberdampf (einatomig, Atomgewicht 200,6) einen Raum von $6,82 \cdot 10^6$ m³ einnimmt, während 1 Mol Wasserdampf bei derselben Temperatur nur etwa $5,92 \cdot 10^3$ m³ ausfüllt. Wollte man daher Quecksilberdampf in einer Maschine bis auf Umgebungstemperatur entspannen, so brauchte man ungeheuer große praktisch unausführbare Räume und Querschnitte. Man kondensiert daher den Quecksilberdampf bei höherer Temperatur und nutzt den Rest des Wärmegefälles aus, indem man durch die Kondensationswärme Wasserdampf erzeugt und diesen in einer gewöhnlichen Dampfturbine verarbeitet. Dann sind zwei Arbeitsprozesse mit verschiedenen Stoffen so hintereinander geschaltet, daß die abgeführte Wärme des einen die zugeführte des anderen ist.

In Abb. 117 ist ein solcher Quecksilber-Wasserdampf-Prozeß dargestellt, wobei die T, s -Diagramme für 1 kg Wasserdampf und für 9,73 kg

Quecksilber übereinander gezeichnet sind. Die gesamte von der Feuerung gelieferte Wärme setzt sich aus der dem Quecksilber zugeführten Wärme $abcde$ und der Überhitzungswärme $fghd$ des Wasserdampfes zusammen. Ein Teil der Flüssigkeitswärme des Wassers wird in der Abb. 117 durch Anzapfdampf mit unendlich feinstufiger Vorwärmung gedeckt. Den Rest der Flüssigkeitswärme und die Verdampfungswärme liefert der Quecksilberkondensator. Die obere schraffierte Fläche ist die

theoretische Arbeit der Quecksilberturbine, die mittlere die der Dampfturbine. Bei den Bedingungen des für die Abb. 117 gewählten Beispiels, das einer ausgeführten Anlage entspricht, werden im Quecksilberteil (Verdampfung bei 500° und $8,37$ at, Kondensation bei 250° $0,1$ at) $27,4\%$, im Dampfteil (Verdampfung bei 235° und $31,2$ at, Überhitzung auf 400° und Kondensation bei $32,5^\circ$ und $0,05$ at) $29,4\%$ der in der Feuerung zugeführten Wärme bei verlustloser Maschine als Arbeit gewonnen. Der Wirkungsgrad des theoretischen Prozesses ist also $56,8\%$ und nur $43,2\%$ der zugeführten Wärme entsprechend der Fläche $klmn$ gehen in das Kühl-

wasser des Kondensators. Der Vergleich mit den Wirkungsgraden der Abb. 98 zeigt den Vorteil der Quecksilberdampfanlage gegenüber dem einfachen Wasserdampfverfahren.

Hier sei erwähnt, daß früher zur Verbesserung des Wirkungsgrades der Kolbendampfmaschine, die kleine Dampfdrucke nur schlecht ausnutzt, vorgeschlagen wurde, einen zweiten Arbeitsprozeß mit Stoffen von höherem Dampfdruck bei Umgebungstemperatur wie z. B. SO_2 oder NH_3 derart hinter die Dampfanlage zu schalten, daß die Kondensationswärme des Wasserdampfes zur Verdampfung des zweiten Stoffes dient. Durch die Entwicklung der Dampfturbine, die die großen Volumina des Wasserdampfes in der Nähe der Umgebungstemperatur ohne Schwierigkeit und mit gutem Wirkungsgrade verarbeiten kann, sind diese Vorschläge überholt.

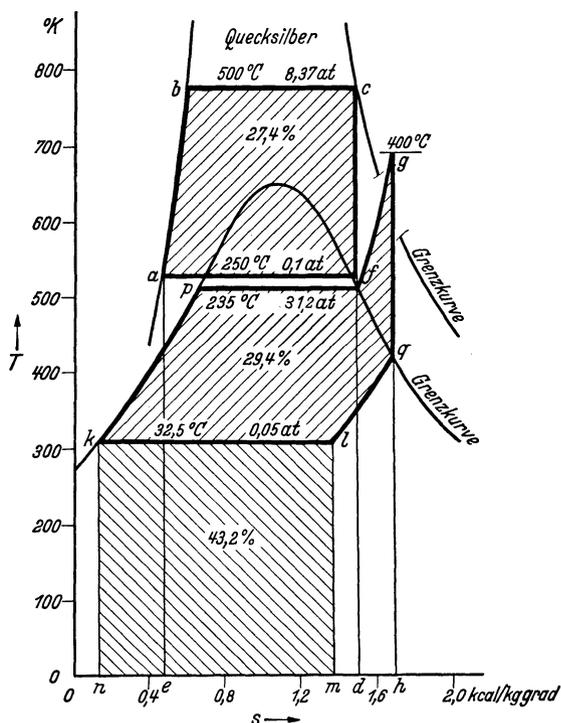


Abb. 117. Zweistoffprozeß Quecksilber-Wasserdampf im T, s -Diagramm. Das Diagramm des Wasserdampfes gilt für 1 kg, das des Quecksilbers für $9,73$ kg.

Der Wasserdampf erweist sich also abgesehen von seiner Billigkeit auch durch die günstige Lage seiner Dampfdruckkurve als ein besonders geeigneter Arbeitskörper für Wärmekraftmaschinen.

d) Binäre Gemische als Arbeitsmittel.

Eine Steigerung der Dampftemperatur ohne Erhöhung des Dampfdruckes kann man auch dadurch erreichen, daß man den Dampf nicht aus der reinen Flüssigkeit, sondern aus einer Lösung, einem sog. binären Gemisch entwickelt. Kalilauge von 84,6% KOH siedet z. B. unter einem Druck von 15 at erst bei 480° . Dabei entsteht aus der Lösung überhitzter Dampf von 480° , während die Sättigungstemperatur bei diesem Druck $197,4^{\circ}$ beträgt. Der Dampf wird nach seiner Arbeitsleistung in der Maschine in konzentrierter Kalilauge niedriger Temperatur absorbiert, wobei erhebliche Wärmemengen frei werden (Absorptionswärme) die man zur Verdampfung von Wasser in ähnlicher Weise verwenden kann, wie es im Kondensator der Quecksilberanlage geschieht.

Da wässrige Lösungen bei hoher Temperatur die üblichen Kesselbaustoffe angreifen, hat KOENEMANN vorgeschlagen, Flüssigkeiten zu benutzen, die bei hoher Temperatur ein Gas abspalten (dissoziieren) und sich bei tieferen Temperaturen mit ihm wieder verbinden (assoziiieren). Eine solche Verbindung ist z. B. Zinkchloriddiammoniak $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$, ein bei 140° schmelzendes Salz, das bei Erwärmung auf 480° überhitztes NH_3 von gleicher Temperatur und 7,1 at abgibt, wobei es in Zinkchloridmonammoniak ZnCl_2NH_3 übergeht. Der überhitzte Ammoniakdampf leistet Arbeit in einer Turbine und wird bei 0,07 at und etwa 220° von Zinkchloridmonammoniak wieder gebunden. Dabei wird ebenso wie bei der Absorption Wärme frei (Bindungswärme), die zur Erzeugung von Wasserdampf in einem zweiten Arbeitsprozeß dient. Das Zinkchloridammoniak fließt im Kreislauf durch die Anlage und gibt abwechselnd bei hoher Temperatur NH_3 ab und nimmt es bei niedriger wieder auf. Die Abkühlung und Erwärmung des Salzes erfolgt dabei in einem Gegenstromwärmeaustauscher.

Eine technische Verwirklichung haben diese Verfahren für die Kraftgewinnung bisher nicht gefunden, ihre Umkehrung wird aber in den Absorptionskältemaschinen benutzt.

59. Die Umkehrung der Dampfmaschine.

Den Prozeß der Dampfmaschine kann man ebenso umkehren wie den Carnotschen Kreisprozeß. Dazu muß man Wasser bei niedriger Temperatur verdampfen, den Dampf z. B. in einem Kolbenkompressor oder einem Dampfstrahlverdichter auf höheren Druck bringen und ihn bei diesem Druck entsprechenden höheren Sättigungstemperatur kondensieren. Auf diese Weise wird der verdampfenden Flüssigkeit bzw. ihrer Umgebung bei niedriger Temperatur Wärme entzogen und diese während der Kondensation bei höherer Temperatur zusammen mit der dabei in Wärme umgewandelten Kompressionsarbeit abgegeben.

Ein solcher Vorgang ist in dem T, s -Diagramm der Abb. 118 dargestellt. Dabei wird bei der Temperatur T_0 und dem zugehörigen Sättigungsdruck P_0 längs der Linie ab Wasser verdampft unter Aufnahme der Verdampfungswärme $ab41$ aus der Umgebung. Der feuchte Dampf wird im Kompressor adiabatisch auf den Druck P komprimiert, wobei er sich überhitzt. Dann werden vom Dampf bei abnehmender Temperatur die Überhitzungswärme $cd34$, bei konstanter Sättigungstemperatur T die Verdampfungswärme $de23$ und endlich wieder bei abnehmender Temperatur die Flüssigkeitswärme $ea12$ abgegeben. Die kalte Flüssigkeit wird schließlich bei a von P auf P_0 entspannt und beginnt den Kreislauf von neuem.

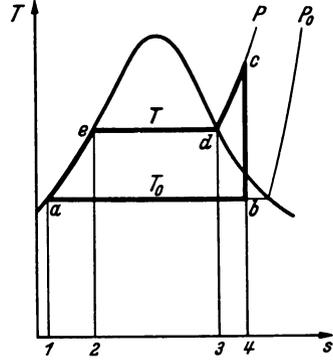


Abb. 118.
Umkehrung der Dampfmaschine.

a) Die reversible Heizung und die Wärmepumpe.

Liegt der Temperaturbereich dieses Prozesses oberhalb der Umgebungstemperatur, so spricht man von reversibler Heizung. In Einzelfällen hat man eine solche Heizung für Gebäude benutzt. Ist die obere Temperatur z. B. $+80^\circ \text{C}$, die untere 0°C , so ist, wie das Verhältnis der Flächen $aedc41$ und $abcde$ der Abb. 118 zeigt, ein mehrfaches des Wärmewertes der etwa in Form elektrischer Energie verfügbaren Arbeit zur Heizung nutzbar zu machen.

Eine wichtige Anwendung der reversiblen Heizung ist die zum Destillieren von Flüssigkeiten und zum Eindampfen von Lösungen benutzte Wärmepumpe, deren Schema Abb. 119 zeigt.

Der Kompressor a saugt beim Drucke P und der Temperatur T Dampf aus dem Verdampfer b an und komprimiert ihn um ΔP , wobei seine Sättigungstemperatur um ΔT steigt. Der verdichtete Dampf kondensiert in der Rohrschlange c wieder, wobei er seine Kondensationswärme unter dem Temperaturgefälle ΔT an die verdampfende Flüssigkeit abgibt und damit ihre Verdampfungswärme bestreitet. Der Arbeitsaufwand AL zur Verdampfung von 1 kg Flüssigkeit ist um so kleiner, ein je kleineres Temperaturgefälle ΔT man zur Übertragung der Verdampfungswärme r vom kondensierenden Dampf an die verdampfende Flüssigkeit braucht. Bei

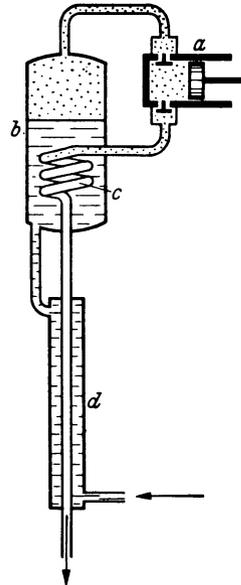


Abb. 119. Die Wärmepumpe zum Destillieren und Eindampfen.

a Kompressor, b Verdampfer, c Kondensator, d Gegenstromwärmeaustauscher.

kleinem ΔT ist annähernd

$$\frac{AL}{r} = \frac{\Delta T}{T}, \tag{179}$$

wie die Betrachtung des Vorganges im T, s -Diagramm sofort zeigt.

Ist z. B. bei Wasser $\Delta T = 10^\circ$ und verdampft man unter Atmosphärendruck bei $T = 373^\circ K$, so braucht nur $1/37,3$ der Verdampfungswärme als Arbeit aufgebracht zu werden. Um bei der Verdampfung bei höherer Temperatur die Flüssigkeitswärme nicht zu verlieren, ist in Abb. 119 ein Gegenstromwärmeaustauscher d vorgesehen, in dem das ablaufende Destillat seine Flüssigkeitswärme an die ankommende Flüssigkeit abgibt.

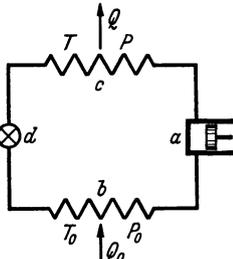


Abb. 120. Schema einer Kältemaschine mit Dampf als Arbeitsmittel.

a Kompressor, b Verdampfer, c Kondensator, d Drosselventil.

Benutzt man die Wärmepumpe zum Eindampfen von Lösungen, deren Siedetemperatur bekanntlich über der der reinen Flüssigkeit liegt, so steigt die Kompressionsarbeit, da das Temperaturgefälle sich noch um die Siedepunktsteigerung erhöht.

b) Die Kaldampfmaschine als Kältemaschine.

Liegt der Temperaturbereich des umgekehrten Dampfmaschinenprozesses unter der Umgebungstemperatur, so erhält man eine Kältemaschine, die Körpern niedriger Temperatur (meist einer Salzlösung als Kälte-träger) durch Verdampfung des Arbeitsmittels Wärme entzieht und bei Umgebungstemperatur Wärme an das Kühlwasser oder die Luft abgibt.

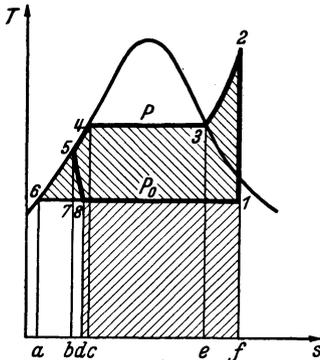


Abb. 121. Kältemaschinenprozeß im T, s -Diagramm.

Da Wasserdampf bei Temperaturen unter Null Grad ein unbequem großes spezifisches Volumen hat, verwendet man andere Dämpfe, wie Ammoniak NH_3 , schweflige Säure SO_2 , Kohlensäure CO_2 , Methylchlorid CH_3Cl , Äthylchlorid C_2H_5Cl , Äthylchlorid $C_2H_4Cl_2$, Dimethyläther $(CH_3)_2O$, Difluordichlormethan CF_2Cl_2 usw.

Das Schema einer Kälteanlage zeigt Abb. 120. Der Kompressor a saugt Dampf aus dem Verdampfer b beim Drucke P_0 und verdichtet ihn längs der Adiabate 12 auf P unter Aufwand der in Abb. 121 als schraffierte Fläche 123456 dargestellten Arbeit. Der Dampf wird dann im Kondensator c beim Drucke P niedergeschlagen. Das Kondensat kann aber nicht bis T_0 , sondern je nach der Temperatur des Kühlwassers nur bis zum Punkte 5 abgekühlt werden. Das Kühlwasser nimmt dabei die in der Abb. 121 durch die Fläche 234567 dargestellte Wärmemenge auf. Das flüssige Kältemittel könnte man in einem Expansionszylinder längs der Linie 57

adiabatisch entspannen, wobei es teilweise verdampft und die Arbeit 567 leistet. Dadurch würde sich der Arbeitsbedarf der Anlage auf Fläche 123457 vermindern und die Kälteleistung wäre gleich der Fläche 176f.

Im Interesse der Vereinfachung der Anlage verzichtet man in der Praxis in der Regel auf die Arbeit des Expansionszylinders und ersetzt diesen durch ein Drosselventil d , in dem die Flüssigkeit auf einer Linie konstanten Wärmeinhaltes 58 entspannt wird. Dabei verwandelt sich die im Expansionszylinder gewinnbare Arbeit 567 in eine gleichgroße durch Fläche 78db dargestellte Wärmemenge, die die Kälteleistung auf die schraffierte Fläche 18df vermindert.

Die Leistungsziffer $\varepsilon = \frac{AL}{Q_0}$ der Kälteanlage mit Drosselventil ist dann dargestellt durch das Verhältnis der beiden in Abb. 121 schraffierten Flächen 18df und 12346.

Aufgabe 29. Einer Wärmekraftanlage werden stündlich 10 000 kg Wasser von $32,5^\circ$ zugeführt und in überhitzten Dampf von 25 at und 400° verwandelt. Der Dampf wird in einer Turbine mit einem thermodynamischen Wirkungsgrad von 80% auf 0,05 at entspannt und in einem Kondensator niedergeschlagen. Das Kondensat wird der Anlage mit $32,5^\circ$ wieder zugeführt.

Welche Wärmemengen werden dem Arbeitsmedium im Kessel und im Überhitzer zugeführt und im Kondensator entzogen? Mit welchem Feuchtigkeitsgehalt gelangt der Dampf in den Kondensator? Welche Leistung in kW gibt die Turbine an der Welle ab, wenn ihr mechanischer Wirkungsgrad 95% beträgt? Wie groß ist der Dampf- und Wärmeverbrauch der Anlage je kWh?

Aufgabe 30. Wie groß ist der theoretische Wirkungsgrad einer Dampfkraftanlage, die Dampf von 100 at und 400° verarbeitet bei einem Kondensatordruck von 0,05 at:

a) bei dem gewöhnlichen Prozeß nach CLAUDIUS-RANKINE? b) bei zweimaliger Zwischenüberhitzung auf 400° , jeweils bei Erreichen der Grenzkurve? Welche Feuchtigkeit hat der Dampf im Falle a) und b) beim Eintritt in den Kondensator? Für beide Fälle ist der Prozeß im T, s - und im s -Diagramm maßstäblich darzustellen.

Aufgabe 31. In einer Hochdruckanlage wird folgender Prozeß durchgeführt: Beim kritischen Druck wird aus Wasser von $28,6^\circ$ Dampf von 400° erzeugt. Der dem Kessel entnommene Dampf wird auf 100 at gedrosselt, dann wieder auf 400° überhitzt und so dem Hochdruckteil einer Turbine zugeführt, die ihn mit einem Gütegrad von 0,85 bis herab auf 12 at ausnutzt. Nach einer Zwischenüberhitzung auf 400° wird er im Niederdruckteil der Turbine bei einem Gütegrad von 0,7 auf 0,04 at entspannt.

Wie groß sind die Wärmemengen, die je kg Dampf im Kessel und den beiden Überhitzern zugeführt werden? Wie groß ist die im Kondensator abzuführende Wärmemenge? Wie groß ist der thermische Wirkungsgrad der Anlage? Wieviel mehr Arbeit je kg Dampf könnte gewonnen werden, wenn man die Drosselung vom kritischen Druck auf 100 at durch eine geeignete Turbine mit einem Gütegrad von 0,7 ersetzt und dann den Dampf wieder auf 400° überhitzt?

Aufgabe 32. Eine Ammoniak-Kältemaschine komprimiert NH_3 -Dampf von -10° und 2% Feuchtigkeit adiabatisch auf 10 at. Der komprimierte Dampf wird in einem Kondensator niedergeschlagen und das verflüssigte Ammoniak bis auf $+15^\circ$ unterkühlt. Durch ein Drosselventil tritt die Flüssigkeit in den Verdampfer ein, wo sie bei -10° verdampft. Der Dampf wird wieder vom Kompressor angesaugt. Mit dieser Kälteanlage sollen stündlich 500 kg Eis von 0° aus Wasser von $+20^\circ$ erzeugt werden. Der indizierte Wirkungsgrad des Kompressors beträgt 75%.

Wieviel kg Ammoniak müssen vom Kompressor stündlich verdichtet werden und wie groß ist die Kälteleistung? Welche Wärmemenge ist an das Kühlwasser im Kondensator abzugeben und wie groß ist die Antriebsleistung des Kompressors

bei einem mechanischen Wirkungsgrad von 80%? Um wieviel % ist die Leistungsziffer des Prozesses kleiner als die des Carnot-Prozesses zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen? Wie groß ist der Dampfgehalt des Ammoniak am Ende der Drosselung? Welches Hubvolumen benötigt der als einfach wirkend angenommene Kompressor bei einer Drehzahl von $n = 500/\text{min}$ und einem Liefergrad von 90%?

XI. Zustandsgleichungen von Dämpfen.

60. Die van der Waalssche Zustandsgleichung.

Die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase gilt für wirkliche Gase und Dämpfe nur als Grenzgesetz bei unendlich kleinen Drucken. Sie läßt sich nach der kinetischen Theorie der Gase herleiten mit Hilfe der Vorstellung, daß ein Gas aus im Verhältnis zu ihrem Abstand verschwindend kleinen Molekülen besteht, die sich bei Zusammenstößen wie vollkommen elastische Körper verhalten. Die wirklichen Gase zeigen ein verwickelteres Verhalten, das wir am Beispiel des Wasserdampfes an Hand der Erfahrung kennen gelernt hatten. Die Abweichungen von der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases führt man zurück auf die Wirkung von anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den Molekülen und auf ihr bei größeren Drucken nicht mehr vernachlässigbares Eigenvolumen.

VAN DER WAALS gelang es, diese Umstände durch Korrekturglieder zu berücksichtigen, die man in der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases am Druck und am Volumen anbringt. Die van der Waalssche Zustandsgleichung lautet

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (180)$$

darin sind a und b für jedes Gas charakteristische Größen ebenso wie die Gaskonstante R .

Der als Kohäsionsdruck bezeichnete Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ berücksichtigt die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, die den Druck auf die Wände vermindern. Man muß also statt des beobachteten Druckes P den größeren Wert $P + \frac{a}{v^2}$ in die Zustandsgleichung des vollkommenen Gases einsetzen. Der Nenner v^2 des Korrekturgliedes wird dadurch gerechtfertigt, daß einerseits die Wirkung der anziehenden Kräfte den Druck um so mehr vermindert, je größer die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist, andererseits aber die anziehenden Kräfte mit abnehmenden Molekülabständen und also mit abnehmendem, spezifischem Volumen zunehmen; der Einfluß des spezifischen Volumens macht sich also in zweifacher Weise geltend.

Die als Kovolumen bezeichnete Größe b trägt dem Eigenvolumen der Moleküle Rechnung und ist ungefähr gleich dem Volumen der Flüssigkeit bei niederen Drucken. In die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase wird also nur das für die thermische Bewegung der Moleküle tatsächlich noch freie Volumen eingesetzt.

Die van der Waalsche Zustandsgleichung ist im ganzen von viertem, für die Koordinate v von drittem Grade und enthält drei Konstante a , b und R , man kann sie schreiben.

$$(Pv^2 + a)(v - b) = RTv^2$$

oder

$$v^3 - v^2\left(\frac{RT}{P} + b\right) + v\frac{a}{P} - \frac{ab}{P} = 0. \quad (180a)$$

In Abb. 122 ist sie durch Isothermen in der P, v -Ebene dargestellt, dabei sind als Koordinaten die weiter unten eingeführten reduzierten,

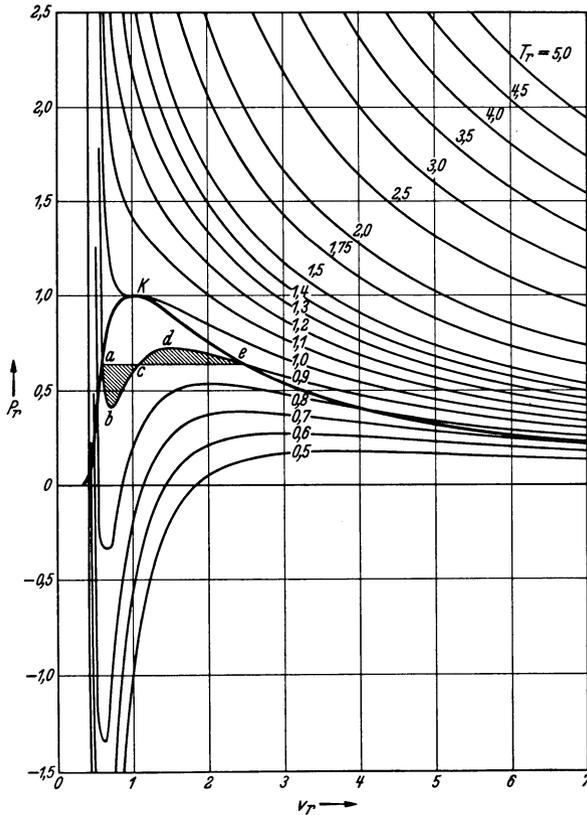


Abb. 122. Isothermen nach der van der Waalschen Zustandsgleichung.

d.h. durch die kritischen Werte dividierten Zustandsgrößen benutzt. Sämtliche Kurven haben die Senkrechte $v = b$ als Asymptote. Für $P \gg \frac{a}{v^2}$ und $v \gg b$ gehen die Isothermen in die Hyperbeln der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases über. Für große Werte von T erhält man, wie die Abb. 122 zeigt, zu einem bestimmten Wert von P nur einen reellen Wert von v , die anderen beiden Wurzeln sind komplex. Für nicht

zu hohe Werte von T und P hat die Gleichung dagegen drei reelle Wurzeln für v . Für ein bestimmtes Wertepaar T, P fallen die drei reellen Wurzeln zusammen und wir erhalten hier den kritischen Punkt K des Gases.

Unterhalb der kritischen Temperatur zeigen die Isothermen nach VAN DER WAALS ein Minimum und ein Maximum dort, wo in Wirklichkeit das von waagerechten Isothermen durchzogene Naßdampfgebiet liegt. Die van der Waalsschen Isothermen haben aber auch über die Grenzkurven hinaus eine Bedeutung:

Zwischen der linken Grenzkurve und dem Minimum entsprechen sie nämlich überhitzter Flüssigkeit, deren Temperatur höher ist als der ihrem Druck entsprechende Siedepunkt. Solche Zustände lassen sich bei vorsichtigem Erwärmen tatsächlich herstellen und sind als Siedeverzug bekannt.

Bei niederen Temperaturen reichen die Isothermen nach VAN DER WAALS sogar unter die v -Achse in das Gebiet negativer Drucke hinab. Auch solche Zustände, bei denen die Flüssigkeit unter einem allseitigen Zug steht, ohne daß Verdampfung eintritt, sind bei kaltem Wasser bis zu negativen Drucken von etwa -40 at, für andere Flüssigkeiten bis zu -70 at beobachtet worden.



Abb. 123.
Metastabiles
Gleichgewicht.

Zwischen der rechten Grenzkurve und dem Maximum entsprechen die van der Waalsschen Isothermen unterkühltem Dampf. Dabei besteht noch der dampfförmige Zustand, trotzdem die Temperatur unter der Sättigungstemperatur des Dampfes bei dem vorhandenen Druck liegt. Unterkühlter Dampf tritt z.B. bei adiabatischer Entspannung in Turbinen und in

der freien Atmosphäre auf, wenn keine Tröpfchen und Fremdkörper vorhanden sind, die als Kondensationskerne wirken können.

Die Zustände der überhitzten Flüssigkeit und des unterkühlten Dampfes sind metastabil, d.h. sie sind stabil gegen kleine Störungen, bei Störungen von einer gewissen Größe an klappt aber der metastabile einphasige Zustand unter Entropiezunahme in den stabilen zweiphasigen um. Ein mechanisches Bild eines metastabilen Zustands ist z.B. eine Kugel, die nach Abb. 123 auf einem Berge in einer kleinen Vertiefung liegt. Nach kleinen Stößen rollt sie in den Grund ihrer Vertiefung zurück. Größere Stöße können sie dagegen über den Wall hinaustreiben, so daß sie den Berg hinabrollt und erst auf einem Niveau geringerer potentieller Energie zur Ruhe kommt. Auch hierbei tritt durch Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme im allgemeinen eine Entropiezunahme ein.

Das mittlere Stück der van der Waalsschen Isothermen zwischen dem Maximum und dem Minimum ist dagegen instabil und nicht erreichbar, da hier der Druck bei Volumenverkleinerung abnehmen würde.

Die Schnittpunkte der van der Waalsschen Isothermen mit den stabilen gradlinigen Isothermen gleicher Temperatur erhält man aus der Bedingung, daß die von beiden begrenzten Flächenstücke abc und cde der Abb. 122 gleich groß sein müssen. Wäre das nicht der Fall und etwa

$cde > abc$, so würde bei Durchlaufen eines aus der van der Waalsschen Isotherme $abcde$ und der geraden Isotherme ae gebildeten Kreisprozesses in dem einen oder anderen Umlaufssinn eine der Differenz der beiden Flächenstücke gleiche Arbeit gewonnen werden können, ohne daß überhaupt Temperaturunterschiede vorhanden waren. Das ist aber nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich. Alle so erhaltenen Schnittpunkte bilden die Grenzkurven, aus denen man wieder die Dampfdruckkurve ermitteln kann.

Aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung kann man in folgender Weise die kritischen Zustandswerte ermitteln bzw. auf die Konstanten a , b und R zurückführen:

Im kritischen Punkt hat die Isotherme einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente, es ist dort also

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (181)$$

Mit Einschluß der van der Waalsschen Zustandsgleichung hat man dann die drei Gleichungen

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0,$$

die die kritischen Werte v_k , T_k und P_k bestimmen. Ihre Auflösung ergibt die kritischen Zustandsgrößen

$$\left. \begin{aligned} v_k &= 3b \\ T_k &= \frac{8a}{27bR} \\ P_k &= \frac{a}{27b^2}, \end{aligned} \right\} (182)$$

ausgedrückt durch die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung. Löst man wieder nach b , a und R auf, so wird

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{v_k}{3} \\ a &= 3P_k v_k^2 \\ R &= \frac{8}{3} \frac{P_k v_k}{T_k}. \end{aligned} \right\} (183)$$

Das kritische Volumen ist also das Dreifache des Kovolumens b und die Gaskonstante ergibt sich aus den kritischen Werten P_k , v_k und T_k in gleicher Weise wie bei den vollkommenen Gasen, nur steht der sog. kritische Faktor $\frac{8}{3}$ davor.

Setzt man die Werte der Konstanten nach Gl. (183) in die van der Waalssche Gleichung ein und dividiert durch P_k und v_k , so wird

$$\left[\frac{P}{P_k} + 3 \left(\frac{v_k}{v} \right)^2 \right] \left[3 \frac{v}{v_k} - 1 \right] = 8 \frac{T}{T_k}.$$

Führt man die auf die kritischen Daten bezogenen und dadurch dimensionslos gemachten Zustandsgrößen

$$\frac{P}{P_k} = P_r, \quad \frac{v}{v_k} = v_r \quad \text{und} \quad \frac{T}{T_k} = T_r,$$

ein, so erhält man die reduzierte Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r, \quad (184)$$

in der nur dimensionslose Größen und universelle Zahlwerte vorkommen. Man bezeichnet diese Gleichung als das Gesetz der übereinstimmen-

den Zustände, da sie die Eigenschaften aller Gase durch Einführen der reduzierten Zustandsgrößen auf dieselbe Formel bringt.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung gibt nicht nur das Verhalten des Dampfes, sondern auch das der Flüssigkeit wieder. In dieser Zusammenfassung der Eigenschaften des gasförmigen und des flüssigen Zustandes liegt ihre Bedeutung, sie bringt mathematisch zum Ausdruck, daß der gasförmige und flüssige Zustand stetig zusammenhängen, was man oberhalb des kritischen Punktes tatsächlich beobachten kann.

Abb. 122 stellte bereits die reduzierte Form der van der Waalsschen Gleichung dar. Abb. 124 gibt die nach VAN DER WAALS berechneten Werte der Verdrängungsarbeit $P_r v_r$

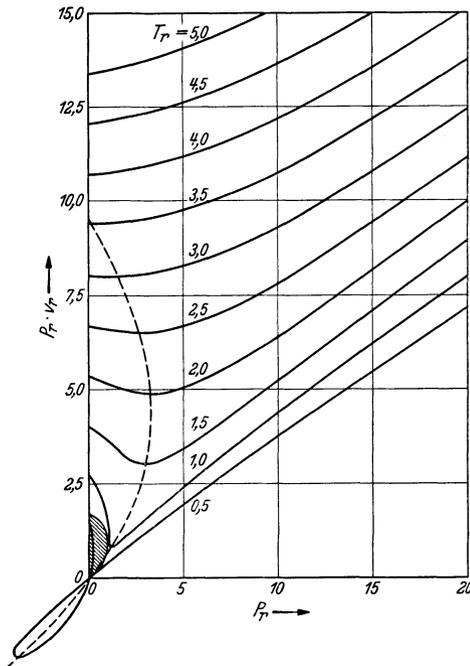


Abb. 124. Verdrängungsarbeit $P_r \cdot v_r$ nach der van der Waalsschen Gleichung.

in Abhängigkeit vom Druck, in guter Übereinstimmung in der allgemeinen Gesetzmäßigkeit mit den Versuchsergebnissen an Kohlensäure in Abb. 13.

Genau gilt die van der Waalssche Gleichung aber für keinen Stoff. Die Moleküle sind nach unserer heutigen Anschauung aus Kernen und Elektronen zusammengesetzte, von einem komplizierten Kraftfeld um-

gebene Körper, die sich nicht in so einfacher Weise anziehen, wie die van der Waalsche Gleichung voraussetzt. Auch das unveränderliche Kovolumen ist eine starke Schematisierung, denn die Kompressibilität der festen Körper zeigt, daß man durch genügend hohe Drucke auch eine dichtgepackte Molekülanhäufung noch weiter zusammendrücken kann.

Eine bessere Anpassung an das wirkliche Verhalten der Stoffe ist nur durch verwickeltere Zustandsgleichungen mit mehr als drei empirischen Konstanten möglich. Die genaue Darstellung des ganzen flüssigen und gasförmigen Zustandsgebietes eines Stoffes durch eine Formel ist noch in keinem Falle gelungen.

Zur genaueren Darstellung von Beobachtungen hat KAMERLINGH ONNES die empirische Zustandsgleichung

$$Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \quad (185)$$

angegeben, wobei die Koeffizienten die folgenden wieder durch Reihen dargestellten Temperaturfunktionen sind:

$$A = RT$$

$$B = b_1 T + b_2 + \frac{b_3}{T} + \frac{b_4}{T^2} + \dots$$

$$C = c_1 T + c_2 + \frac{c_3}{T} + \frac{c_4}{T^2} + \dots$$

usw. für D , E und F .

Mit der Zahl der Reihenglieder kann die Genauigkeit der Anpassung an gegebene Versuchswerte beliebig gesteigert werden.

Ausgehend von einer von A. WOHL aufgestellten Gleichung vierten Grades hat R. PLANK¹ neuerdings die Gleichung fünften Grades in v

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{A_2}{(v-b)^2} + \frac{A_3}{(v-b)^3} - \frac{A_4}{(v-b)^4} + \frac{A_5}{(v-b)^5} \quad (186)$$

vorgeschlagen, wobei A_2 , A_3 , A_4 und A_5 noch von T abhängen können. Mit dieser Gleichung läßt sich die Umgebung des kritischen Punktes bei Wasserdampf sehr gut darstellen.

61. Zustandsgleichungen des Wasserdampfes.

Die Eigenschaften des Wasserdampfes werden durch die van der Waalsche Gleichung für technische Zwecke nicht genau genug dargestellt. Man hat daher Gleichungen mit mehr als drei empirischen Konstanten vorgeschlagen, von denen die wichtigsten hier angeführt werden sollen.

Von CLAUSIUS stammt die Form

$$\left[P + \frac{\varphi(T)}{(v+c)^2} \right] (v-b) = RT \quad (187)$$

oder

$$P(v-b) = RT - \varphi(T) \frac{v-b}{(v+c)^2}. \quad (187a)$$

¹ Forschg. Ing.-Wes. Bd. 7 (1936) Nr. 4.

Darin ist das Gesetz der Anziehung zwischen den Molekülen allgemeiner gefaßt als bei VAN DER WAALS durch Einführen der Konstanten c und der aus Versuchen zu bestimmenden Funktion $\varphi(T)$. Vernachlässigt man in dem bei kleinen Drucken nur die Rolle einer Korrektur spielenden zweiten Glied auf der rechten Seite von Gl. (187a) die Größen b und c gegen v , so wird

$$v - b = \frac{RT}{P} - \frac{\varphi(T)}{Pv}.$$

Setzt man in dem Korrekturglied $Pv = RT$ und führt $\frac{\varphi(T)}{RT} = \psi(T)$ als neue empirische Funktion ein, so erhält man die Gleichung

$$v - b = \frac{RT}{P} - \psi(T), \quad (187b)$$

die wegen der gemachten Vernachlässigungen nur für Dämpfe nicht zu hohen Druckes gelten kann.

Für Wasserdampf setzte CALLENDAR auf Grund der Versuche

$$\psi(T) = 0,075 \left(\frac{273^\circ}{T} \right)^{10/3}.$$

Mit $R = 47$ und $b = 0,001$ ergibt das die Callendarsche Zustandsgleichung in der üblichen, nicht dimensionsrichtigen Schreibweise

$$v = 47 \frac{T}{P} + 0,001 - 0,075 \left(\frac{273^\circ}{T} \right)^{10/3}, \quad (188)$$

die MOLLIER 1906 den älteren Auflagen seiner Dampftafeln zugrunde legte und die bis 20 at und 500° C ausreicht.

Für Drucke bis 150 at und oberhalb 400° C auch noch für höhere Drücke ist die von MOLLIER 1925 unter Anlehnung an eine 1920 von EICHELBERG vorgeschlagene Gleichung aufgestellte Form

$$v = 47,1 \frac{T}{P} - \frac{2}{\left(\frac{T}{100} \right)^{10/3}} - \frac{1,9}{\left(\frac{T}{100} \right)^{14}} P^2 \quad (189)$$

verwendbar. Sie liegt der 6. Auflage der Mollierschen Dampftafeln zugrunde und ist in der 25. und 26. Auflage der Hütte¹ benutzt. Dort sind zur Erleichterung der Rechnungen auch Tabellen für die Temperaturfunktionen

$$V_1 = \frac{2}{\left(\frac{T}{100} \right)^{10/3}} \quad \text{und} \quad V_2 = \frac{1,9 \cdot 10^8}{\left(\frac{T}{100} \right)^{14}} \quad (189a)$$

angegeben. Für die neueste Auflage 1932 seiner Tafeln benutzte MOLLIER² die Gleichung

$$v = 47,02 \frac{T}{P} - \frac{1,45}{\left(\frac{T}{100} \right)^{3,1}} - \frac{58 P^2}{10^6 \left(\frac{T}{100} \right)^{13,5}}. \quad (190)$$

¹ „Hütte“, des Ingenieurs Taschenbuch, Berlin 1925 und 1931 Ernst u. Sohn.
² MOLLIER, R.: Neue Tafeln und Diagramme für Wasserdampf. Berlin: Julius Springer 1932.

Die Dampftafeln von KNOBLAUCH, RAISCH, HAUSEN und KOCH¹ verwenden in der neuesten Auflage (1932) die Hausensche Zustandsgleichung

$$v = \frac{RT}{P} - 0,007452 \left(\frac{T_k}{T}\right)^{2,5} - 0,001443 \left(\frac{P}{P_k}\right)^2 \left(\frac{T_k}{T}\right)^{17} - 0,003456 \left(\frac{P}{P_k}\right)^{11} \left(\frac{T_k}{T}\right)^{59} + 0,01148 \left(\frac{P_k}{P_k+P}\right)^2 + 10^{-4} T \left[0,0233 - \frac{0,0652}{10^{-4} P + 1} - 0,1520 \left(\frac{P_k}{P_k+P}\right)^2 \right] \quad (191)$$

mit $R = 47,053 \frac{\text{mkg}}{\text{kg} \cdot \text{grad}}$, $P_k = 225,05 \cdot 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$

und $T_k = 647,2^\circ\text{K} = 374^\circ\text{C}$.

Eine andere Zustandsgleichung, die sich im Aufbau an die Eichelberg-Molliersche anschließt und nicht so verwickelt ist, wie die Hausensche, hat SUGAWARA² 1932 angegeben, sie lautet

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{0,60}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2,6}} - \frac{42 P}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}} - \frac{1,26 \cdot 10^{-7} P^3 - 8,16 \cdot 10^{-34} P^7}{\left(\frac{T}{100}\right)^{18}} - \frac{22}{P + 1000} \quad (192)$$

und gibt die Versuchsergebnisse recht genau wieder.

Endlich haben KEYES, SMITH und GERRY³ eine Zustandsgleichung aufgestellt, die auf unser Maßsystem also auf P in kg/m^2 , v in m^3/kg umgerechnet und auf eine dimensionsrichtige Form gebracht, lautet

$$v = \frac{RT}{P} + B \left[1 + \frac{BP}{RT} f_1(T) + \left(\frac{BP}{RT}\right)^3 f_2(T) - \left(\frac{BP}{RT}\right)^{12} f_3(T) \right], \quad (193)$$

dabei ist

$$R = 47,063 \frac{\text{mkg}}{\text{kg} \cdot \text{grad}}, \quad T = 273,16^\circ + t,$$

$$B = \left[1,890 - \frac{2641,6^\circ}{T} \cdot 10^{(284,38^\circ/T)^2} \right] 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}},$$

$$f_1(T) = \frac{376,00^\circ}{T} - 0,7400 \left(\frac{1000^\circ}{T}\right)^2,$$

$$f_2(T) = 20,630 - 12,000 \left(\frac{1000^\circ}{T}\right)^2,$$

$$f_3(T) = 28994 - 5,398 \left(\frac{1000^\circ}{T}\right)^{24}.$$

Bei empirischen Zustandsgleichungen ist zu beachten, daß sie leider meist nicht dimensionsrichtig geschrieben werden, sie gelten daher

¹ KNOBLAUCH, O., E. RAISCH, H. HAUSEN, W. KOCH: Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. München und Berlin Oldenburg 1932.

² SUGAWARA, S.: Mem. Coll. Engg. Kyoto Imp. Univ. Bd. 7 (1932) S. 17 u. 115. Auszugsweise VDI-Zeitschrift Bd. 76 (1932) S. 1239.

³ KEYES, SMITH und GERRY: Mech. Eng. Bd. 57 (1935) S. 164.

nur für bestimmte Maßeinheiten der Zustandsgrößen, die stets besonders angegeben werden müssen. In die vorstehenden Gleichungen ist P in kg/m^2 , v in m^3/kg und T in $^\circ\text{K}$ einzusetzen. Die reduzierte van der Waalssche Zustandsgleichung ist dagegen stets dimensionsrichtig. Man sollte in Zukunft auch die empirischen Zustandsgleichungen dimensionsrichtig schreiben.

Mit steigenden Ansprüchen an die Genauigkeit ist die Zahl der Konstanten in den Zustandsgleichungen dauernd gewachsen. Die Zustandsgleichung des vollkommenen Gases enthält nur die Gaskonstante, VAN DER WAALS benutzt 3, MOLLIER 6, HAUSEN 18, SUGAWARA 12, KEYES und Mitarbeiter 20 empirische Konstanten, wenn man auch die Exponenten der Zustandsgrößen mitzählt, soweit sie von 1 verschieden sind. Trotz dieses großen Aufwandes sind alle Gleichungen Näherungen, die in der Umgebung des kritischen Punktes nicht mehr gelten.

Die neueren Zustandsgleichungen sind viel zu verwickelt, um damit im Einzelfalle spezifische Volumina auszurechnen. Man benutzt sie nur als Hilfsmittel zur Aufstellung von Tabellen und Diagrammen, denen man in der Praxis die Zustandsgrößen des Wasserdampfes entnimmt. Außerdem kann man aus ihnen unter Zuhilfenahme von Messungen der spez. Wärmen bei niederen Drucken, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, auch die kalorischen Zustandsgrößen berechnen.

62. Die Beziehungen der kalorischen Zustandsgrößen zur thermischen Zustandsgleichung.

Die thermische Zustandsgleichung wird durch unmittelbare Messung von P , v und T erhalten. Durch kalorimetrische Messungen kann man u und i bzw. ihre Differentialquotienten $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ und $c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p$ gewinnen und daraus die Entropie s berechnen. Die thermische Zustandsgleichung ist, abgesehen von gewissen Stabilitätsbedingungen, die z. B. das Gebiet zwischen dem Minimum und Maximum der van der Waalsschen Isothermen als unmöglich nachwies, keinen grundsätzlichen Beschränkungen unterworfen, d. h. mit den thermodynamischen Gesetzen sind beliebige Formen der Zustandsgleichung vereinbar, wenn auch in den uns zur Verfügung stehenden Stoffen nur wenige verwirklicht sind. Sobald aber die thermische Zustandsgleichung festliegt, können die kalorischen Zustandsgrößen nicht mehr willkürliche Werte haben, sondern sind durch den zweiten Hauptsatz der beschränkenden Bedingung unter-

worfen, daß das Integral $s = \int \frac{dQ}{T}$ vom Wege unabhängig sein muß.

Wenn also für eine bestimmte Zustandsänderung kalorimetrische Messungen ausgeführt sind, so ist für eine andere Zustandsänderung zwischen denselben Endpunkten das Ergebnis der kalorimetrischen Messungen nicht mehr beliebig. Diese beschränkende Bedingung ist, wie wir gesehen hatten, gleichbedeutend mit der Tatsache, daß die Entropie eine Funktion zweier anderen Zustandsgrößen und damit selbst eine Zustandsgröße ist.

Um die Beziehung zwischen den kalorischen Zustandsgrößen und der thermischen Zustandsgleichung aus dieser Tatsache abzuleiten, verbinden wir die Gl. (25) u. (26) des ersten Hauptsatzes mit der Definitionsgleichung der Entropie und erhalten für die Mengeneinheit die beiden Gleichungen

$$dQ = Tds = du + APdv \tag{194}$$

$$dQ = Tds = di - AvdP, \tag{195}$$

deren jede den Inhalt des ersten und zweiten Hauptsatzes zusammenfaßt.

Wendet man Gl. (194) auf die Isochore $dv = 0$ an, so erhält man

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T. \tag{196}$$

Führt man die spez. Wärme c_v ein, so wird

$$dQ = c_v (dT)_v = T (ds)_v$$

oder wenn man die partiellen Differentialquotienten benutzt

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v. \tag{197}$$

Wendet man Gl. (195) auf die Isobare $dP = 0$ an, so wird

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_P = T \tag{198}$$

und für die spez. Wärme c_p erhält man

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P. \tag{199}$$

Hält man in Gl. (194) u. (195) die Entropie konstant, wendet sie also auf die Adiabate an, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_s = Av \tag{200}$$

und

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -AP. \tag{201}$$

Mit Hilfe der Gl. (194) u. (195) kann man ferner die vollständigen Differentiale ds , di und du aus der Zustandsgleichung ableiten für beliebige Änderungen von zweien der einfachen Zustandsgrößen P , v und T . Je nachdem, welches Paar man von den unabhängigen Differentialen dP , dv und dT auswählt, erhält man verschiedene Ausdrücke für ds , di und du , wobei sich noch zahlreiche Beziehungen zwischen den verschiedenen partiellen Differentialquotienten ergeben. Wir wollen diese Gleichungen hier nicht alle anführen, sondern im folgenden nur die wichtigsten ableiten.

63. Die Entropie als Funktion der einfachen Zustandsgrößen.

Mit Hilfe der mathematischen Formel für die Differentiation eines Produktes

$$d(Ts) = Tds + s dT$$

kann man Gl. (195) schreiben

$$Tds = d(Ts) - s dT = di - AvdP$$

oder

$$d(i - Ts) = A v dP - s dT. \quad (202)$$

Darin ist $i - Ts = g$ als Funktion der Zustandsgrößen i, T und s auch selbst eine Zustandsgröße, die wir freie Enthalpie nennen. Die freie Enthalpie ist in dem T, s -Diagramm z. B. des Wasserdampfes der Abb. 125 die schraffierte Fläche oberhalb der Isobare, ihr negativer Wert ergänzt die ebenfalls schraffierte Fläche der Enthalpie i zu dem Rechteck $T \cdot s$ aus den Koordinaten.

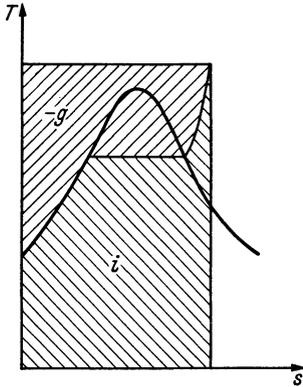


Abb. 125.
Enthalpie i und freie Enthalpie g .

Da jede Zustandsgröße eine Funktion von zweien der einfachen Zustandsgrößen ist und also ein vollständiges Differential hat, muß auch das Differential der freien Enthalpie in Gl. (202) ein vollständiges sein von der Form

$$df(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy.$$

Es ist also

$$\left(\frac{\partial(i - Ts)}{\partial P}\right)_T = Av \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial(i - Ts)}{\partial T}\right)_P = -s, \quad (203)$$

und wenn man nochmal die linke Gleichung nach T , die rechte nach P partiell differenziert, erhält man

$$\frac{\partial^2(i - Ts)}{\partial P \partial T} = A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2(i - Ts)}{\partial T \partial P} = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T.$$

Da die Reihenfolge der beiden Differentiationen gleichgültig ist, folgt daraus

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \quad (204)$$

worin außer s nur die drei einfachen Zustandsgrößen vorkommen.

Diese Gleichung läßt sich nach NUSSELT¹ anschaulicher auch durch Vergleich des T, s -Diagramms mit dem P, v -Diagramm ableiten. Dazu sind in das T, s -Diagramm der Abb. 126 benachbarte Isothermen und Isobaren eingetragen, die einen elementaren Kreisprozeß 1234 mit der Arbeit

$$A dL = ds \cdot dT$$

umgrenzen. Dabei erfolgt die Entropieänderung ds auf Isothermen, also bei $T = \text{konst.}$, während man um dP von einer Isobaren zur benachbarten fortschreitet, man kann daher schreiben

$$ds = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP.$$

Damit wird

$$AdL = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dPdT. \quad (205)$$

¹ Forschg. Ing.-Wes. 3 (1932), S. 173.

Im P, v -Diagramm der Abb. 127 ist der gleiche elementare Kreisprozeß 1234 gezeichnet, wobei

$$AdL = A dP dv$$

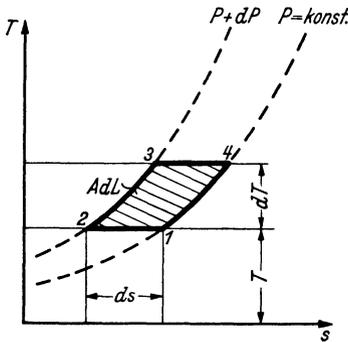


Abb. 126.

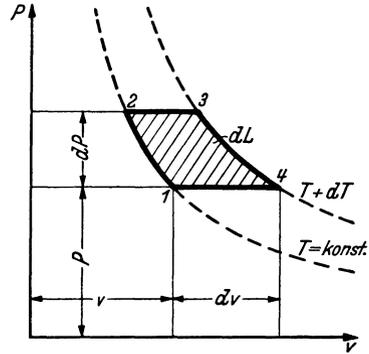


Abb. 127.

Abb. 126 u. 127. Zur Ableitung von Gl. (204).

ist. Die Volumenänderung dv erfolgt hier längs der Isobare, also bei $P = \text{konst.}$, während die Temperatur sich um dT ändert. Man kann daher schreiben

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT$$

und

$$AdL = A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT dP. \quad (206)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (205) und Gl. (206) folgt wieder Gl. (204).

Auch dieser Beweis beruht trotz seiner anderen äußeren Form auf der Tatsache, daß die Entropie ein vollständiges Differential hat, denn nur dadurch ist die Darstellung eines Vorganges im T, s -Diagramm überhaupt möglich.

Die partielle Differentialgleichung (204) kann man auf der in Abb. 128 durch die Isothermenschar dargestellten Zustandsfläche in folgender Weise geometrisch deuten:

Geht man auf der Zustandsfläche längs der Isobare vom Punkt 1 nach 1', so ist der Ausdruck $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ der Tangens des Winkels der Schnittkurve der Zustandsfläche mit der Ebene $P = \text{konst.}$ gegen die T -Achse. Andererseits ist auf der linken Seite der Gleichung $\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T$ der Differentialquotient der Entropie nach dem Druck längs der Isotherme. Damit ist

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP = -A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

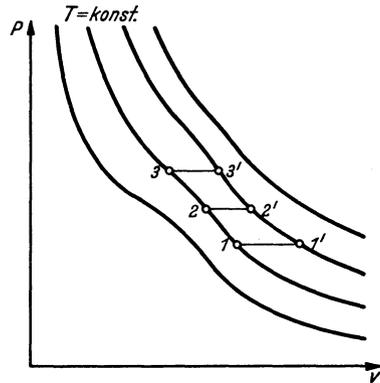


Abb. 128.

Geometrische Deutung von Gl. (204).

die Änderung der Entropie, wenn man auf der Isotherme von 1 nach 2 fortschreitet, so daß der Druck sich um dP ändert. Man kann nun in gleicher Weise von 2 nach 3 weitergehen und dabei wieder die Entropieänderung aus der Neigung des Weges 22' auf der Zustandsfläche ermitteln. In dieser Weise läßt sich schrittweise längs jeder Isotherme der ganze Verlauf der Entropie erhalten, wenn ihr Wert an einem Punkte bekannt ist. Mathematisch ist das nichts anderes als die Integration von Gl. (204) längs der Isotherme:

$$s = \int \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP = -A \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + f_0(T). \quad (204a)$$

Dabei ist die Integration auf jeder Isotherme beim Drucke Null begonnen; die Integrationskonstante $f_0(T)$ ist also die Entropie bei $P=0$, die auf jeder Isotherme einen anderen Wert haben kann und daher als Funktion von T eingesetzt ist.

Die Funktion $f_0(T)$ läßt sich wie folgt aus meßbaren Größen ermitteln: Beim Drucke $P=0$ verhält sich jeder Dampf wie ein vollkommenes Gas mit nur von der Temperatur abhängiger spezifischer Wärme, es ist dann

$$dQ = T ds = c_{p_0} dT,$$

wenn c_{p_0} die spezifische Wärme bei dem konstanten Druck Null ist. Damit wird

$$s_{p=0} = f_0(T) = \int c_{p_0} \frac{dT}{T} + \text{konst.},$$

wobei konst. die Integrationskonstante einer gewöhnlichen Differentialgleichung ist, die man durch Vereinbarung der Entropie bei einem verabredeten Zustand festlegt, und wir erhalten für die Entropie

$$s = \int c_{p_0} \frac{dT}{T} - A \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + \text{konst.} \quad (204b)$$

Als Beispiel wollen wir die Entropie des Wasserdampfes ausrechnen, wobei wir von der Mollierschen Zustandsgleichung (190) ausgehen, die noch nicht allzu verwickelt ist. Durch partielles Differenzieren folgt aus ihr

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{47,02}{P} + \frac{3,1 \cdot 1,45}{100 \left(\frac{T}{100} \right)^{4,1}} + \frac{13,5 \cdot 58}{10^8 \left(\frac{T}{100} \right)^{14,5}} P^2$$

und weiter durch Integration

$$\int \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP = 47,02 \ln P + \frac{3,1 \cdot 1,45}{100} \frac{P}{\left(\frac{T}{100} \right)^{4,1}} + \frac{13,5 \cdot 58}{3 \cdot 10^8} \frac{P^3}{\left(\frac{T}{100} \right)^{14,5}}.$$

Setzt man mit MOLLIER näherungsweise

$$c_{p_0} = 0,44 + 0,00013t = 0,40449 + 0,00013 T,$$

so erhält man nach Gl. (204b) für die Entropie

$$s = 0,40449 \ln T + 0,000130 T - 0,110117 \ln P - 1,0527 \frac{10^{-4} P}{\left(\frac{T}{100}\right)^{4,1}} - 6112,4 \frac{10^{-12} P^3}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14,5}} + 0,335626 . \quad (207)$$

Dabei ist die Integrationskonstante so gewählt, daß die Entropie des flüssigen Wassers von 0° und dem zugehörigen Sättigungsdruck von 0,00623 at gerade Null ist, die Entropie des Dampfes in diesem Zustand also

$$\frac{r}{T} = \frac{597}{273} = 2,1868 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{grad}}$$

wird.

Das vollständige Differential der Entropie

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

für die unabhängigen Veränderlichen T und P lautet nach Einsetzen von Gl. (199) und (204)

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP . \quad (208)$$

Geht man von Gl. (194) aus, so erhält man an Stelle von Gl. (202) in gleicher Weise wie oben

$$d(u - Ts) = -APdv - s dT , \quad (209)$$

wobei $u - Ts = f$ eine neue Zustandsgröße ist, die man freie Energie nennt und die in der chemischen Thermodynamik viel benutzt wird. Da ihr Differential ein vollständiges sein muß, folgt

$$\left(\frac{\partial (u - Ts)}{\partial v}\right)_T = -AP \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial (u - Ts)}{\partial T}\right)_v = -s$$

und durch nochmaliges Differenzieren

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = A \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v . \quad (210)$$

Hiermit und mit Gl. (197) erhält das vollständige Differential der Entropie

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

in den unabhängigen Veränderlichen T und v die Form

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + A \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv . \quad (208a)$$

Wählt man endlich P und v als unabhängige Veränderliche, so ist

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P dv .$$

Setzt man darin

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$$

und
$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P .$$

so wird

$$ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv . \quad (208b)$$

Aus den Gl. (208), (208a) und (208b) erhält man die Ausdrücke für die zugeführten Wärmemengen mit Hilfe der Gleichung $dQ = T ds$ durch Multiplikation mit T .

64. Der Wärmeinhalt und die innere Energie als Funktion der einfachen Zustandsgrößen.

Um den Wärmeinhalt durch die einfachen Zustandsgrößen auszudrücken, schreiben wir Gl. (195) in der Form

$$ds = \frac{di}{T} - A \frac{v}{T} dP .$$

Mit Hilfe der Formel

$$d \frac{i}{T} = \frac{di}{T} - i \frac{dT}{T^2}$$

für die Differentiation eines Quotienten erhält man daraus

$$d \left(s - \frac{i}{T} \right) = \frac{i}{T^2} dT - A \frac{v}{T} dP . \quad (211)$$

Dabei ist

$$s - \frac{i}{T} = \varphi$$

eine Zustandsgröße, die sich von der oben eingeführten freien Energie g nur durch den Faktor $-\frac{1}{T}$ unterscheidet: Da φ eine Zustandsgröße ist, muß die Gl. (211) die Form eines vollständigen Differentials haben und es ist

$$\left[\frac{\partial \left(s - \frac{i}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{i}{T^2} \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial \left(s - \frac{i}{T} \right)}{\partial P} \right]_T = -A \frac{v}{T} . \quad (212)$$

Nochmaliges Differenzieren ergibt

$$\frac{\partial^2 \left(s - \frac{i}{T} \right)}{\partial T \partial P} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \left(s - \frac{i}{T} \right)}{\partial P \partial T} = -A \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P .$$

Daraus folgt die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T = -AT^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -AT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + Av \quad (213)$$

in der außer i nur die einfachen thermischen Zustandsgrößen vorkommen und die man wieder ähnlich wie Gl. (204) auf der Zustandsfläche anschaulich deuten kann.

Durch Integration längs einer Isotherme, beginnend beim Drucke $P = 0$ erhält man

$$i = \int \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T dP = -AT^2 \int_0^P \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dP + f_i(T), \quad (213a)$$

wobei $f_i(T)$ der Integrationskonstante entsprechend, der Anfangswert des Wärmehaltes auf jeder Isotherme beim Drucke Null ist. Bei sehr kleinen Drucken verhält sich aber der Dampf wie ein vollkommenes Gas und es ist:

$$f_i(T) = i_{P=0} = \int c_{p_0} dT + \text{konst.},$$

wobei konst. die gewöhnliche, durch Vereinbarung festzusetzende Integrationskonstante ist. Damit wird

$$i = \int c_{p_0} dT - AT^2 \int_0^P \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dP + \text{konst.} \quad (213b)$$

Wendet man diese Gleichung auf die Molliersche Zustandsgleichung (190) an und setzt wieder $c_{p_0} = 0,44 + 0,00013 t$ ein, so erhält man

$$i = 597 + 0,44t + 0,000065t^2 - 139,23 \frac{10^{-4}P}{\left(\frac{T}{100} \right)^{3,1}} - 6565 \frac{10^{-10}P^3}{\left(\frac{T}{100} \right)^{13,5}}, \quad (214)$$

wobei die Integrationskonstante so gewählt ist, daß der Wärmehalt des flüssigen Wassers von 0° und Sättigungsdruck gerade Null, der des Dampfes von diesem Zustand also gleich der Verdampfungswärme r ist.

Das vollständige Differential des Wärmehaltes

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T dP$$

für die unabhängigen Veränderlichen P und T ergibt sich mit den partiellen Differentialquotienten (32) und (213) zu

$$di = c_p dT - AT^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dP \quad (215)$$

oder

$$di = c_p dT - A \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP. \quad (215a)$$

Das vollständige Differential der inneren Energie lautet

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

mit T und v als unabhängigen Veränderlichen.

Darin ist nach Gl. (29)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v,$$

aus Gl. (194) erhält man durch partielles Differenzieren

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - AP,$$

und mit Hilfe von Gl. (210)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = A \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right],$$

damit wird dann

$$du = c_v dT + A \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv. \quad (216)$$

In ähnlicher Weise kann man auch für die anderen Paare von unabhängigen Veränderlichen die vollständigen Differentiale von i und u angeben. Für die unabhängigen Veränderlichen P und v folgt z. B. aus Gl. (208b) mit Hilfe von Gl. (194) u. (195)

$$du = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P - AP \right] dv \quad (216a)$$

und

$$di = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + \left[c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v + Av \right] dP. \quad (215b)$$

65. Die spezifischen Wärmen als Funktion der einfachen Zustandsgrößen.

Differenziert man c_p in Gl. (199) partiell nach P bei konstantem T , so erhält man

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial P},$$

andererseits ergibt Gl. (204) bei nochmaligem Differenzieren

$$\frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} = -A \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P.$$

Daraus folgt die Clausiussche Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -A T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P, \quad (217)$$

welche die Änderung von c_p längs der Isotherme für einen kleinen Druckanstieg verknüpft mit dem zweiten Differentialquotienten $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$ eines isobaren Weges auf der Zustandsfläche. Wir können uns diese Gleichung in ähnlicher Weise veranschaulichen, wie es in Abb. 128 mit Gl. (204) geschah.

Integrieren wir Gl. (217) längs einer Isotherme, vom Drucke Null beginnend, so wird

$$c_p = \int \left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T dP = -AT \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP + f_c(T). \quad (218)$$

Dabei ist $f_c(T)$ nichts anderes als die spezifische Wärme c_{p_0} beim Druck Null und wir können schreiben

$$c_p = c_{p_0} - AT \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP. \quad (218a)$$

Wendet man diese Gleichung auf die Molliersche Zustandsgleichung (190) an, so erhält man mit $c_{p_0} = 0,44 + 0,00013 t$

$$c_p = 0,44 + 0,00013 t + 4,317 \frac{P \cdot 10^{-4}}{\left(\frac{T}{100} \right)^{4,1}} + 88600 \frac{(P \cdot 10^{-4})^3}{\left(\frac{T}{100} \right)^{14,5}}. \quad (219)$$

Diese Formel entspricht der Darstellung der gemessenen c_p -Werte in Abb. 76, bei höheren Drucken gibt sie aber die Versuchswerte nicht mehr genau wieder.

In entsprechender Weise kann man c_v in Gl. (197) bei konstantem T partiell nach v differenzieren und erhält dann mit Hilfe von Gl. (210) für c_v die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v. \quad (220)$$

Die Differenz der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ ist bei Dämpfen nicht mehr gleich AR wie beim vollkommenen Gas. Setzt man die beiden Ausdrücke (208) und (208a) für das Differential der Entropie einander gleich, so erhält man

$$c_p - c_v = AT \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT} \right]. \quad (221)$$

Da die Veränderlichen P , v und T durch die Zustandsgleichung verknüpft sind, gilt

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP.$$

Ersetzt man damit dv in Gl. (221) durch dT und dP und beachtet, daß wegen Gl. (20)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = 0$$

ist, so erhält man

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P. \quad (222)$$

Wendet man die Beziehung auf die Zustandsgleichung der vollkommenen

Funktion die durch kalorische Messungen zu bestimmende spezifische Wärme c_p , beim Drucke Null war. Da beim Differenzieren bekanntlich die Fehler einer durch Versuche aufgenommenen Funktion sich stark vergrößern, muß die Zustandsgleichung sehr genau bekannt sein, wenn der Wärmeinhalt sich aus ihr ohne große Fehler ergeben soll.

Man bestimmt daher den Wärmeinhalt besser unmittelbar, indem man in einem Kalorimeter strömendem Dampf bei konstantem Druck durch elektrische Heizung Wärme zuführt und den Temperaturanstieg beobachtet. Die zugeführte Wärme ist dann unmittelbar die Änderung des Wärmeinhaltes und wenn man durch den Temperaturanstieg dividiert, erhält man die spezifische Wärme $c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P$.

Außer dieser naheliegenden Methode kann auch der Drosseloeffekt zur Messung des Wärmeinhaltes dienen. Entspannt man den Dampf in einem Drosselkalorimeter, das den Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert um ΔP , so tritt bei konstantem Wärmeinhalt eine Temperaturabnahme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i \cdot \Delta P,$$

der Thomson-Joule-Effekt auf, die man messen kann. Der Versuch liefert somit den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i$, d.h. die Neigung der Kurve $i = \text{konst.}$ im P, T -Diagramm. Bestimmt man solche Neigungen für viele Punkte, so kann man daraus durch Integration die ganze Schar der Kurven gleichen Wärmeinhaltes erhalten.

Meßtechnisch noch günstiger ist isotherme Drosselung, bei der während der Drosselung soviel Wärme zugeführt wird, daß gerade keine Temperatursenkung eintritt. Die zugeführte Wärme ist dann $\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T \Delta P$ und der Versuch ergibt den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T$, also die Neigung der Isotherme im i, P -Diagramm. Durch Integration erhält man daraus die Schar der Isothermen.

Aus den kalorischen Messungen kann man umgekehrt auch die thermische Zustandsgleichung ermitteln. Ist z. B. $c_p = f(T, P)$ aus Messungen bekannt, so liefert Gl. (217)

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{1}{A T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T.$$

Durch Integrieren erhält man daraus

$$\frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{1}{A} \int \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T \frac{dT}{T} + f(P)$$

und

$$v = -\frac{1}{A} \int \int \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T \frac{dT^2}{T} + T f(P) + f_1(P), \quad (223)$$

wobei zwei willkürliche Funktionen $f(P)$ und $f_1(P)$ auftreten. Um für kleine Drucke den Übergang in die Zustandsgleichung der vollkommenen

Gase erkennen zu lassen, schreibt man meist

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{1}{A} \int \int \left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T \frac{dT^2}{T} + f_1(P) + T f_2(P), \quad (223a)$$

indem man

$$f_2(P) = f(P) - \frac{R}{P}$$

als neue willkürliche Funktion einführt. Die willkürlichen Funktionen können nur durch Versuche bestimmt werden, sie müssen aber so beschaffen sein, daß im Grenzfall sehr kleinen Drucks $f_1(P) + T f_2(P)$ endlich bleibt, während $\frac{RT}{P}$ unendlich groß wird.

XII. Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen.

67. Laminare und turbulente Strömung, Geschwindigkeitsverteilung und mittlere Geschwindigkeit.

Die bisherige Betrachtung der Zustände von Gasen und Dämpfen setzte ruhende Stoffe voraus. Befindet sich das Medium in Bewegung, so müßte man die Geräte zur Messung von Zustandsgrößen (Thermometer, Barometer usw.) sich mit dem Strom fortbewegt denken, etwa wie mit einem Freiballon in der Atmosphäre, um alle Zustandsgrößen in gleicher Weise definieren und messen zu können wie in einem ruhenden Gas. Zur Kennzeichnung der Strömung braucht man Größe und Richtung der Geschwindigkeit an jeder Stelle des Feldes.

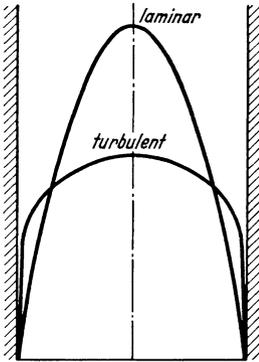


Abb. 131.
Geschwindigkeitsverteilung in einem Rohr bei laminarer und bei turbulenter Strömung.

Der wichtigste Fall der Strömung, auf den wir uns hier beschränken wollen, ist die Strömung durch Kanäle, die zylindrisch, erweitert oder verjüngt sein können. Man nennt eine Strömung stationär, wenn die Geschwindigkeit an jeder Stelle im Laufe der Zeit nach Größe und Richtung unverändert bleibt. Der einfachste Strömungskanal ist das zylindrische Rohr. Die Erfahrung zeigt, daß die Strömungs-

geschwindigkeit über den Querschnitt eines Rohres nicht konstant ist, sondern nach Abb. 131 gegen die Wände hin bis auf 0 abnimmt.

Die Erfahrung zeigt weiter, daß nur bei geringen Geschwindigkeiten oder sehr engen Rohren die Strömung eine wirkliche Parallelströmung (laminare Strömung) ist, bei der die Teilchen des Mediums sich auf parallelen Bahnen bewegen, daß aber bei höheren Geschwindigkeiten auch Querbewegungen senkrecht zur Rohrachse auftreten, welche periodisch in unregelmäßiger Weise schwanken (turbulente Strömung). Die Strömung ist dann nicht mehr im strengen Sinne stationär, man sieht

sie aber noch als stationär an, wenn an jeder Stelle der zeitliche Mittelwert der Geschwindigkeit unverändert bleibt.

Ob eine Strömung laminar oder turbulent verläuft, hängt ab von der Größe der Reynoldsschen Zahl

$$Re = \frac{wd}{\nu} . \tag{224}$$

Dabei ist

- w die mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s],
- d eine kennzeichnende Längenabmessung, bei der Strömung in Röhren der Durchmesser [m],
- $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ die kinematische Zähigkeit [m²/s],
- η die dynamische Zähigkeit [kg s/m²],
- $\rho = \frac{\gamma}{g}$ die Dichte [kg s²/m⁴].

Die dynamische Zähigkeit η der Flüssigkeit oder des Gases ist bestimmt durch die Gleichung für die Schleppkraft

$$K = \eta F \frac{dw}{dy} , \tag{225}$$

die eine Strömung nach Abb. 132 auf eine parallel zu ihrer Richtung liegende Fläche F ausübt, wenn das Geschwindigkeitsgefälle an der Fläche senkrecht zu ihr $\frac{dw}{dy}$ ist.

Die Reynoldssche Zahl ist eine dimensionslose Größe, die das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Zähigkeitskräften in der Strömung kennzeichnet. Ist bei zwei sich innerhalb geometrisch ähnlicher Grenzen und Randbedingungen abspielenden Strömungen die Reynoldssche Zahl dieselbe, so sind auch die beiden Strömungsfelder einander ähnlich, d. h. die Geschwindigkeiten unterscheiden sich in beiden Fällen nur um einen für alle Stellen des Feldes gleichen Faktor.

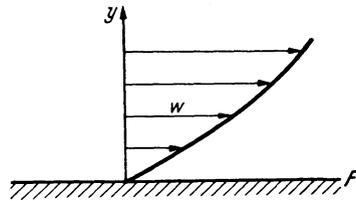


Abb. 132. Verlauf der Geschwindigkeit w einer Strömung nahe einer Wand.

Die Erfahrung zeigt nun, daß es für jede Strömung eine bestimmte kritische Reynoldssche Zahl gibt, unterhalb der die Strömung laminar, oberhalb der sie turbulent ist. Der Wert der kritischen Reynoldsschen Zahl hängt von Art und Größe der Störungen ab, die die Flüssigkeit in Form von Wirbeln mitbringt, oder die durch scharfe Kanten und Rauigkeiten der Oberfläche, besonders beim Einlauf in einen Strömungskanal entstehen. Näheres darüber findet man in Büchern über Strömungsmechanik¹. Im allgemeinen kann man für $Re > 3000$ in technischen Röhren mit turbulenter Strömung rechnen.

Bei der Laminarströmung ist die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt in einem zylindrischen Rohr in genügender Entfernung

¹ Z. B. PRANDTL-TIETJENS: Hydro- und Aeromechanik. Berlin: Julius Springer 1931.

von der Einlaufstelle eine Parabel. Bei turbulenter Strömung ist die Geschwindigkeitsverteilung in der Mitte flacher und fällt an den Rändern steiler ab (vgl. Abb. 131). Hinter Störungen (Einlauf, Krümmer, Ventile usw.) hat die Geschwindigkeit einen anderen Verlauf und nähert sich erst im Laufe eines längeren geraden Rohrstückes (Anlaufstrecke) den genannten Formen.

Bei unsern thermodynamischen Betrachtungen wollen wir im allgemeinen von den Verschiedenheiten der Geschwindigkeit über den Querschnitt absehen und mit einer mittleren Geschwindigkeit

$$w_m = \frac{1}{F} \int w dF \quad (226)$$

rechnen, wobei F die Querschnittsfläche der Strömung bezeichnet. Ist z. B. im Kreisrohr mit dem Radius $r = R$ bei kreissymmetrischer Strömung das Geschwindigkeitsprofil $w = f(r)$ durch Messung gegeben, so wird

$$w_m = \frac{1}{F} \int_{r=0}^R w dF = \frac{2}{R^2} \int_0^R r f(r) dr .$$

Man darf also nicht gleich die Ordinaten des Geschwindigkeitsprofils mitteln, sondern muß erst das Produkt $rf(r)$ nach Abb. 133 bilden und kann dann die schraffierte Fläche planimetrieren.

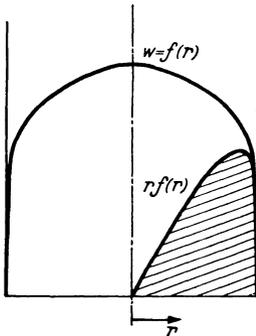


Abb. 133. Ermittlung der mittleren Geschwindigkeit in einem Kreisrohr.

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit kann man auch mit Hilfe des durch das Rohr fließenden Gasgewichtes G' in kg/s definieren nach der Gleichung

$$w_m = \frac{G'}{\gamma F} = \frac{G' v}{F} . \quad (226a)$$

Beide Definitionen sind gleichbedeutend, wenn das spez. Volumen des Mediums über den ganzen Querschnitt dasselbe ist, sie weichen also voneinander ab, wenn z. B. Verschiedenheiten der Temperatur in einem Querschnitt vorhanden sind.

Da wir von jetzt ab nur mit mittleren Geschwindigkeiten rechnen, wollen wir unter w die mittlere Geschwindigkeit verstehen.

68. Kontinuitätsgleichung, Umwandlung von Druckenergie in lebendige Kraft.

Bei stationärer Strömung tritt durch jeden Querschnitt eines Kanals die gleiche sekundliche Menge G' hindurch, wobei wir voraussetzen, daß das Medium den gebotenen Querschnitt vollständig ausfüllt, was bei Gasen immer zutrifft. Dann gilt für alle Querschnitte

$$G' = F_1 w_1 \gamma_1 = F_2 w_2 \gamma_2 = F w \gamma = \frac{F w}{v} ,$$

es besteht also die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{F w}{v} = \text{konst.} \quad (227)$$

Durch Logarithmieren und Differenzieren erhält man daraus

$$\frac{dF}{F} + \frac{dw}{w} = \frac{dv}{v}, \quad (227a)$$

wodurch die relativen Änderungen der Querschnittsfläche, der Geschwindigkeit und des spez. Volumens miteinander verknüpft sind.

Bei der Expansion eines Gases in einem Zylinder wurde mechanische Energie durch Verschieben des Kolbens gewonnen. Bei der Expansion in einem Strömungskanal beschleunigt das Gas die vor ihm befindlichen Gasteile, die gewissermaßen den Kolben vertreten. Dabei wird Expansionsarbeit in die mechanische Energie der lebendigen Kraft des Gases verwandelt.

In dem verjüngten Kanal der Abb. 134 möge ein Gas in Richtung der positiven x -Achse strömen, wobei seine Geschwindigkeit zunehmen soll. Zu dieser Beschleunigung ist eine Kraft erforderlich, d. h. der Druck muß in Richtung der Strömung sinken. Auf die aus dem Gas senkrecht zur Geschwindigkeit herausgeschnittene und in Abb. 134 schraffierte Scheibe von der Fläche F und der Dicke dx wirken dann in Richtung der Achse folgende Kräfte, wobei wir von links nach rechts, also im Sinne wachsender x gerichtete als positiv bezeichnen:

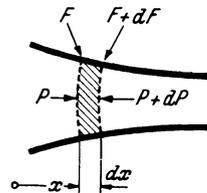


Abb. 134. Strömung im verjüngten Kanal.

Auf die linke Grundfläche wirkt $P \cdot F$, auf die rechte Grundfläche $-(P + dP)(F + dF)$, wobei dF und dP in unserem Beispiel negative Größen sind. Auf die von der Rohrwand gebildete Mantelfläche der Gasscheibe wirkt eine Kraft, die in Richtung der x -Achse die Komponente $\left(P + \frac{dP}{2}\right) dF$ hat. Die Summe dieser Kräfte unter Berücksichtigung ihres Vorzeichens ist

$$PF - (P + dP)(F + dF) + \left(P + \frac{dP}{2}\right) dF = -F dP,$$

wenn man unendlich kleine Größen zweiter Ordnung gegen solche erster Ordnung vernachlässigt. Nach dem Grundgesetz der Mechanik erteilt diese Kraft unserer Gasscheibe von der Masse $\frac{\gamma}{g} F dx$ die Beschleunigung

$\frac{Dw}{dt}$ nach der Gleichung

$$-F dP = \frac{\gamma}{g} F dx \cdot \frac{Dw}{dt}.$$

Darin besteht die sog. substantielle, d. h. auf ein bestimmtes Massenteilchen bezogene Beschleunigung.

$$\frac{Dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + w \frac{\partial w}{\partial x} \quad (228)$$

im allgemeinen aus einem Teil $\frac{\partial w}{\partial t}$, der den zeitlichen Anstieg der Ge-

schwindigkeit an derselben Stelle angibt, und einem Teil $w \frac{\partial w}{\partial x}$ der die Zunahme der Geschwindigkeit infolge der Bewegung des Massenteilchens mit der Geschwindigkeit w durch ein Strömungsfeld mit dem Geschwindigkeitsgradienten $\frac{\partial w}{\partial x}$ angibt. Bei stationärer Strömung ist $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$ und es bleibt nur der zweite Teil übrig, in dem nun die partiellen Differentiale durch gewöhnliche ersetzt werden können, da die Geschwindigkeit nur von x abhängt. Damit ergibt sich

$$-dP = \frac{\gamma}{g} w dw \quad (229)$$

oder

$$-v dP = \frac{1}{g} w dw = d \frac{w^2}{2g} = dL. \quad (229a)$$

In dieser Gleichung ist $-v dP$ die von 1 kg Gas bei der Entspannung z. B. in einer Kolbenmaschine geleistete Arbeit. Die als äußere Arbeit L gewinnbare Energie wird also in lebendige Kraft der Strömung umgesetzt. Tritt neben lebendiger Kraft noch Energie der Lage auf, indem das Gas in einem Schwerfeld aufwärts strömt, und ist der Strömungsvorgang mit Reibung verbunden, so ist allgemeiner

$$dL = -v dP = d \frac{w^2}{2g} + dh + dR, \quad (230)$$

dabei ist

dh die Hubhöhe oder die Hubarbeit je 1 kg Gas,

dR die Reibungsarbeit je 1 kg Gas.

Durch Integration von Gl. (230) erhält man

$$\int_1^2 v dP + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + (h_2 - h_1) + R_{12} = 0 \quad (230a)$$

wobei R_{12} die Reibungsarbeit von 1 kg Gas auf dem Wege von 1 nach 2 ist.

Diese Gleichungen gelten sowohl für Gase wie für Flüssigkeiten. Bei Gasen ist die Hubarbeit meist klein gegen die anderen Ausdrücke. Vernachlässigt man auch die Reibung so wird

$$L = - \int_1^2 v dP = \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g}. \quad (231)$$

Diese durch Fläche $12ba$ der Abb. 135 dargestellte Arbeit kann man durch ein Rechteck $1'2'ba$ ersetzen nach der Gleichung

$$- \int_1^2 v dP = v_m (P_1 - P_2) = \frac{P_1 - P_2}{\gamma_m}, \quad (231a)$$

wobei v_m bzw. γ_m mittlere Werte sind, die man bei nicht zu großen Druckunterschieden genau genug als zum Drucke $\frac{P_1 + P_2}{2}$ gehörig, ansehen

kann. Damit ergibt sich die Bernoullische Gleichung der Hydro-
mechanik

$$P_1 + \frac{\gamma_m}{2g} w_1^2 = P_2 + \frac{\gamma_m}{2g} w_2^2 . \quad (232)$$

Man bezeichnet $\frac{\gamma_m}{2g} w^2 = P_d$ als dynamischen Druck und nennt zum

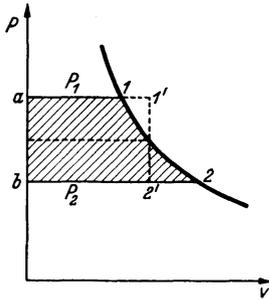


Abb. 135.
Umsetzung von Ausdehnungsarbeit
in lebendige Kraft der Strömung.

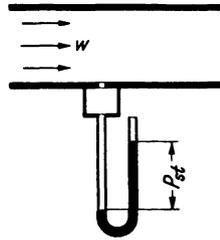


Abb. 136. Messung des statischen
Druckes in der Anbohrung einer
Rohrwand.

Unterschied den gewöhnlichen Druck, den ein mitbewegtes Manometer messen würde, statischen Druck P_{st} . Die Summe von beiden heißt Gesamtdruck P_g . Die Bernoullische Gleichung sagt also: In einer Strömung ohne Reibung ist der Gesamtdruck an allen Stellen derselbe.

69. Meßtechnische Anwendungen, Staurohr, Düse und Blende.

Der statische Druck P_{st} , den ein mit der Strömung bewegtes Manometer anzeigt, wird auch auf eine zur Strömung parallele Wand ausgeübt. Man kann ihn daher nach Abb. 136 in einer sauberen Anbohrung der

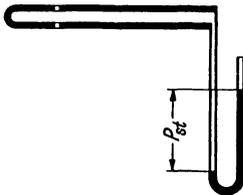


Abb. 137. Hakenrohr zur
Messung des statischen Druckes
in einer Strömung.

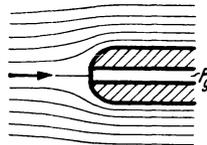


Abb. 138.
Messung des Gesamtdruckes
mit dem Pitotrohr.

Wand messen oder nach Abb. 137 mit Hilfe eines Rohres mit seitlichen Öffnungen, dessen Achse in Richtung der Strömung liegt (Hakenrohr).

Der Gesamtdruck tritt im Staupunkt vor einem Hindernis dort auf, wo die Geschwindigkeit bis auf Null abnimmt. Bringt man hier nach Abb. 138 eine Bohrung an, so wird in ihr der Gesamtdruck gemessen (Pitotrohr).

Hakenrohr und Pitotrohr sind vereinigt in dem Staurohr von PRANDTL, mit dem man nach Abb. 139 den Gesamtdruck und den statischen Druck als Überdruck gegen die Atmosphäre und ihre Differenz, den dynamischen Druck unmittelbar messen kann. In der Abb. 139 ist noch ein Barometer *b* eingetragen, um auch die absoluten Drücke kennzeichnen zu können. Die genauen Maße des Prandtl'schen Staurohres sind genormt, wobei alle Maße nach

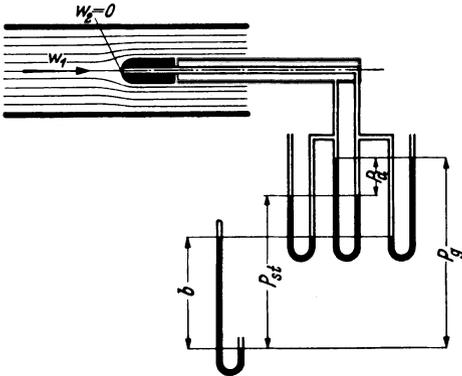


Abb. 139. Prandtl'sches Staurohr zur Messung des statischen, des dynamischen und des Gesamtdruckes in einer Strömung.

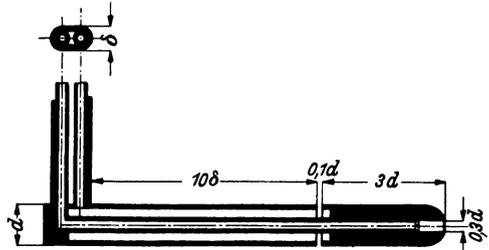


Abb. 140. Genormte Maße des Prandtl'schen Staurohres.

Abb. 140 auf zwei beliebige wählbare Grundmasse *d* und *δ* bezogen sind¹.

Aus dem dynamischen Druck erhält man die Strömungsgeschwindigkeit nach der Gleichung

$$w = \sqrt{\frac{2g}{\gamma m} P_d} \quad (233)$$

Mit dem Staurohr kann man den dynamischen Druck und damit auch den Geschwindigkeitsverlauf über einen Strömungsquerschnitt punkt-

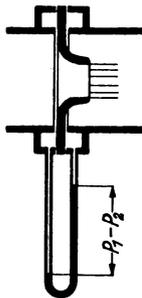


Abb. 141.

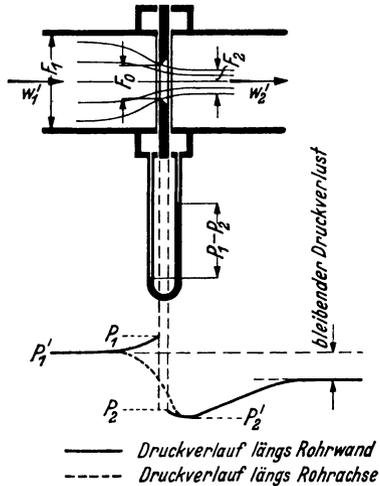


Abb. 142.

Abb. 141 u. 142. Mengenmessungen in Rohrleitungen mit Düse und mit Blende.

weise abtasten und daraus die mittlere Geschwindigkeit erhalten. In Rohrleitungen kommt man einfacher zum Ziel, wenn man die Geschwin-

¹ Vgl. Regeln über Abnahme- und Leistungsversuche an Verdichtern DIN 1945, 3. Aufl. Berlin 1934.

digkeit der Strömung durch eine Einschnürung des Querschnittes erhöht und die Drucksenkung beobachtet. Die Einschnürung kann durch Düsen mit abgerundetem Einlauf nach Abb. 141 oder durch Blenden in Form ebener Scheiben mit scharfkantiger Öffnung nach Abb. 142 erfolgen. Bei gerundetem Einlauf tritt das Medium als zylindrischer Strahl vom Querschnitt der Öffnung aus, bei der scharfkantigen Blende zieht er sich wie Abb. 142 zeigt, nach dem Austritt zusammen (Strahleinschnürung) und erreicht seinen engsten Querschnitt und seine höchste Geschwindigkeit erst etwas hinter der Öffnung.

Ist F_1 der Rohrquerschnitt vor der Einschnürung,
 w'_1 die mittlere Geschwindigkeit darin,
 P'_1 der zugehörige statische Druck,
 F_0 der Querschnitt der Öffnung,
 F_2 der engste Querschnitt des austretenden Strahles,
 w'_2 die darin vorhandene mittlere Geschwindigkeit,
 P'_2 der zugehörige statische Druck,

so ergibt die Bernoullische Gleichung für Flüssigkeiten konstanten spez. Gewichtes, wozu man bei kleinen Druckänderungen auch die Gase und Dämpfe rechnen kann

$$P'_1 - P'_2 = \frac{\gamma}{2g} (w_2'^2 - w_1'^2), \quad (234)$$

und die Kontinuitätsgleichung lautet

$$F_1 w'_1 = F_2 w'_2.$$

Der engste Querschnitt des austretenden Strahles ist wegen der Strahleinschnürung kleiner als die Öffnung, und man nennt

$$\mu = F_2/F_0 \quad (235)$$

die Einschnürungszahl. Führt man das Öffnungsverhältnis

$$m = F_0/F_1 \quad (236)$$

ein, so wird $w'_1 = w'_2 \mu m$. Damit erhält man aus Gl. (234) durch Auflösen

$$w'_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - \mu^2 m^2}} \sqrt{\frac{2g}{\gamma} (P'_1 - P'_2)}.$$

Statt der Drucke P'_1 und P'_2 führt man die bequemer zugänglichen Drucke P_1 und P_2 , gemessen in einem ringförmigen Schlitz oder in Bohrungen der Rohrwand unmittelbar vor und hinter der Düse oder Blende ein. Die dadurch hervorgerufenen Änderungen sowie die Abweichungen der wirklichen Strömung von den theoretischen Gleichungen infolge der Zähigkeit faßt man in einen empirischen Berichtigungsfaktor φ zusammen, so daß die wirkliche Geschwindigkeit w_2 im engsten Querschnitt sich aus der Gleichung

$$w_2 = \frac{\varphi}{\sqrt{1 - \mu^2 m^2}} \sqrt{\frac{2g}{\gamma} (P_1 - P_2)} \quad (237)$$

ergibt. Das ausströmende Gasgewicht $G' = \mu \gamma F_0 w_2$ ist dann

$$G' = \frac{\varphi \mu}{\sqrt{1 - \mu^2 m^2}} F_0 \sqrt{2 g \gamma (P_1 - P_2)}. \quad (238)$$

Da sich φ und μ schlecht getrennt messen lassen, führt man eine Durchflußzahl

$$\alpha = \frac{\varphi \mu}{\sqrt{1 - \mu^2 m^2}} \quad (239)$$

ein. Damit erhält man für die strömende Menge G' die einfache Gleichung

$$G' = \alpha F_0 \sqrt{2 g \gamma (P_1 - P_2)}. \quad (240)$$

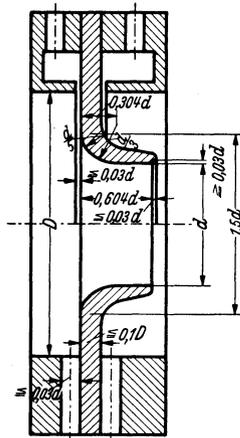


Abb. 143. Normdüse.

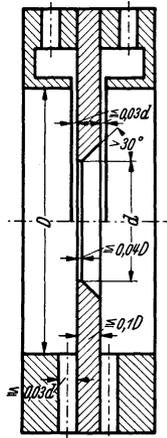


Abb. 144. Normblende.

Die Durchflußzahl α hängt außer von der Form der Düse oder Blende wesentlich vom Öffnungsverhältnis m ab. Für die Normdüse und Normblende, deren Maße Abb. 143 und 144 zeigen, gibt Tab. 24 die Durchflußzahlen nach den „Regeln für die Durchflußmessung mit genormten Düsen und Blenden“¹.

Tab. 24.

Durchflußzahlen α_a für Normdüse und α_b für Normblende bei verschiedenem Öffnungsverhältnis m .

m	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
α_a	0,987	0,989	0,993	0,999	1,007	1,016	1,028	1,041	1,059	1,081	1,108	1,142	1,183	—
α_b	0,598	0,602	0,608	0,615	0,624	0,634	0,646	0,661	0,677	0,696	0,717	0,742	0,770	0,804

Die „Regeln“ geben Auskunft über alles bei Mengenmessungen zu beachtende; sie enthalten auch Berichtigungsziffern für den Fall, daß der gemessene Druckunterschied bei Gasen nicht mehr klein gegen den absoluten Druck ist und die Expansion berücksichtigt werden muß.

¹ DIN 1952 3. Aufl. Berlin: VDI-Verlag 1935.

70. Wärmeeinhalt und lebendige Kraft der Strömung.

Setzt man in der Gleichung $dQ = di - AvdP$ des ersten Hauptsatzes $-vdP$ aus Gl. (230) ein, so wird

$$dQ = di + A \left(d \frac{w^2}{2g} + dh + dR \right),$$

dabei ist die Reibungsarbeit dR als besondere, etwa nach außen abgegebene Energie angesehen. In Wirklichkeit wird sie aber in Wärme verwandelt, die das Gas aufnimmt. Außer der von außen zugeführten Wärme dQ wird dem Gas also noch der Wärmewert der Reibungsarbeit zugeführt, wir müssen daher diesen Betrag der linken Seite der Gleichung hinzurechnen und erhalten

$$dQ + AdR = di + A \left(d \frac{w^2}{2g} + dh + dR \right).$$

Streicht man AdR auf beiden Seiten, so wird

$$dQ = di + A \left(d \frac{w^2}{2g} + dh \right), \quad (241)$$

oder integriert

$$Q_{12} = i_2 - i_1 + A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + A(h_2 - h_1). \quad (241a)$$

In diesen beiden, auch bei Reibung gültigen Gleichungen kommt zwar die Reibungsarbeit nicht direkt vor, aber sie ist in $i_2 - i_1$ enthalten, denn der durch Reibung in Wärme verwandelte Teil der mechanischen Energie erhöht den Wärmeeinhalt i_2 des Gases. Die zugeführte Wärme dient also zur Erhöhung des Wärmeeinhaltes, zur Steigerung der lebendigen Kraft der Strömung und zur Leistung von Hubarbeit.

Läßt man die bei Gasen meist vernachlässigbare Hubarbeit weg, so wird

$$dQ = di + A d \frac{w^2}{2g}, \quad (242)$$

setzt man darin nach Gl. (230) bei $dh = 0$

$$d \frac{w^2}{2g} = -vdP - dR,$$

so wird

$$dQ + AdR = di - AvdP. \quad (243)$$

Für eine Strömung ohne äußere Wärmezufuhr, also bei $dQ = 0$ erhält man aus Gl. (242)

$$A d \frac{w^2}{2g} = -di, \quad (244)$$

oder integriert

$$A \left(\frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g} \right) = i_1 - i_2. \quad (244a)$$

Die Differenz $i_1 - i_2 = H$ bezeichnet man auch als Wärmefälle. Die Zunahme der lebendigen Kraft der Strömung ist also nach Gl. (244a) gleich

dem Wärmegefälle. Diese Beziehung ist für die Theorie der Dampfturbine grundlegend. Ist die Anfangsgeschwindigkeit $w_1 = 0$, so gilt für die Endgeschwindigkeit

$$A \frac{w^2}{2g} = i_1 - i_2, \quad (245)$$

oder

$$w = \sqrt{\frac{2g}{A}(i_1 - i_2)}. \quad (245a)$$

Um die Geschwindigkeit ohne Rechnung zu ermitteln, ist neben das i, s -Diagramm für Wasserdampf der Abb. 82, aus dem man das Wärmegefälle abgreift, eine Leiter gezeichnet, die auf der einen Seite eine Skala der Wärmegefälle $i_1 - i_2 = H$, auf der anderen Seite die zugehörigen Werte der Geschwindigkeit nach Gl. (245a) also in quadratischer Skala enthält. Wird der Dampf aus der Ruhe beschleunigt, so liest man auf dieser Leiter neben dem Wert des Wärmegefälles die erreichte Geschwindigkeit ab. Hat der Dampf schon die Anfangsgeschwindigkeit w_1 , so trägt man das Wärmegefälle von diesem Wert der Geschwindigkeit an als Strecke auf und erhält an ihrem Endpunkt die erreichte Endgeschwindigkeit

$$w_2 = \sqrt{w_1^2 + \frac{2g}{A}(i_1 - i_2)}. \quad (246)$$

71. Die Reibungsarbeit der Strömung.

Für die Strömung ohne äußere Wärmezufuhr erhält man aus Gl. (243) und (244) die Reibungsarbeit

$$A dR = di - Av dP = -A \left(v dP + d \frac{w^2}{2g} \right) \quad (247)$$

und integriert

$$AR_{12} = -A \int_1^2 v dP - (i_1 - i_2) \text{ oder } R_{12} = - \int_1^2 v dP - \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}. \quad (247a)$$

Die Reibungsarbeit ist also gleich dem Unterschied der Arbeitsfläche des tatsächlichen Zustandsverlaufes und der Zunahme der lebendigen Kraft der Strömung, bzw. der Änderung des Wärmeinhaltes. In Abb. 145 sei 13 die adiabatische Expansionslinie der reibungsfreien Strömung, dabei würde die Arbeitsfläche $a13b$ in lebendige Kraft umgesetzt. Bei der wirklichen Strömung möge zunächst nur der Teil $a14c$ als Arbeit gewonnen und der Rest $c43b$ in Reibungswärme verwandelt werden, die dem Gas gleichzeitig zugeführt wird und sein Volumen erhöht, so daß der Verlauf seiner Zustandsänderungen der Linie 12 entspricht. Man veranschaulicht sich den Vorgang am besten, in dem man auch die Reibungsarbeit erst in Form elektrischer Energie gewonnen denkt und dann diese Energie dem Gas durch elektrische Heizung zuführt. Durch diese Heizung vergrößert sich die Arbeitsfläche um die schräg schraffierte Fläche 123 . Es geht also nicht die ganze Reibungsarbeit verloren, sondern ein Teil wird wieder gewonnen, ebenso wie es bei dem Verlust durch

Eintrittsdrosselung bei der Dampfmaschine der Fall war. Legen wir durch den Punkt 2 eine Linie $i_2 = \text{konst.}$, so trifft diese die Adiabate in 5, dann ist $c45d = 123$ der wieder gewonnene Teil der Reibungsarbeit, und nur die Fläche $d53b$ ist Arbeitsverlust durch Reibung entsprechend dem Unterschied $i_2 - i_3$ der Wärmeinhalte am Endpunkt der wirklichen und der verlustlosen Expansion.

Im T, s -Diagramm der Abb. 146 sei 12 der Verlauf der Zustandsänderung bei der Strömung mit Reibung, 13 die Adiabate und 25 eine Linie konstanten Wärmeinhaltes, dann ist die Fläche 12ef die Wärmeerzeugung durch Reibung. Darin ist wieder nur die Fläche 32ef gleich $bd53$ entsprechend dem Unterschied der Wärmeinhalte $i_2 - i_3$ wirklicher Verlust, und 123 ist der wiedergewonnene Teil der Reibungswärme.

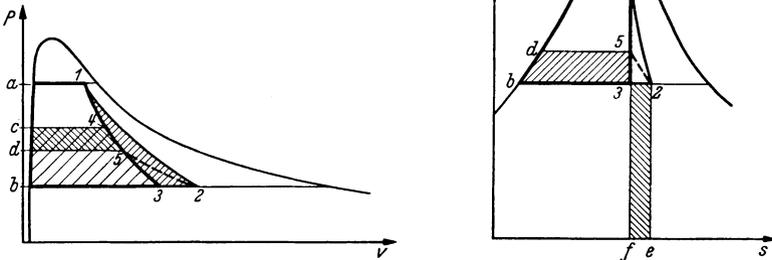


Abb. 145 u. 146. Die Reibungsarbeit im p, v - und im T, s -Diagramm.

Als Wirkungsgrad der Umsetzung in Strömungsenergie bezeichnet man das Verhältnis

$$\eta = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3} \tag{248}$$

des wirklichen Wärmegefälles zum adiabatischen, als Widerstandszahl oder Verlustziffer der Strömung den Ausdruck

$$\zeta = 1 - \eta = \frac{i_2 - i_3}{i_1 - i_3} \tag{248a}$$

Am einfachsten liest man diese Größen als Verhältnisse von Ordinatenunterschieden im i, s -Diagramm ab, wie das Abb. 94 auf S. 162 zeigte. Dabei ist aber zu beachten, daß die Indexpfiffern in Abb. 94 z. T. anders gewählt sind als hier.

Die durch die Reibungsverluste hervorgerufene Verkleinerung der Geschwindigkeit drückt man auch durch eine Geschwindigkeitsziffer φ aus, die das Verhältnis der wirklichen Geschwindigkeit zu ihrem theoretischen Wert angibt. Da die Energie dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional ist, besteht zwischen der Geschwindigkeitsziffer und dem Wirkungsgrad bzw. der Verlustziffer die Beziehung

$$\varphi = \sqrt{\eta} = \sqrt{1 - \zeta} \tag{249}$$

Die wirkliche Größe der Strömungsverluste kann nur durch Versuche ermittelt werden. Für gut gerundete Düsen nicht zu großer Länge, wie sie z. B. in den Schaufelkanälen von Turbinen vorkommen, ist $\varphi = 0,95$ bis $0,98$.

72. Die Strömung eines vollkommenen Gases durch Düsen und Mündungen.

Wir lassen ein vollkommenes Gas aus einem großen Gefäß, das etwa durch Nachpumpen auf konstantem Druck gehalten wird und in dem es den Zustand P_1, v_1, T_1 und die Geschwindigkeit $w_1 = 0$ hat, durch eine gut gerundete Düse mit dem Austrittsquerschnitt F_0 , der zugleich ihr engster Querschnitt sein soll (verjüngte oder konvergente Düse), nach Abb. 147 in einen Raum von dem niederen Druckes P_a austreten, und wollen die Austrittsgeschwindigkeit w_0 berechnen. Den Zustand im Austrittsquerschnitt bezeichnen wir mit P_0, v_0, T_0 . Beim vollkommenen

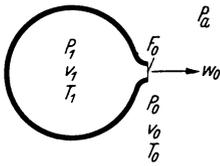


Abb. 147.

Gas mit konstanter spez. Wärme gilt

$$i_1 - i_0 = c_p (T_1 - T_0).$$

Damit folgt aus Gl. (245)

$$A \frac{w_0^2}{2g} = c_p (T_1 - T_0) = c_p T_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right).$$

Verläuft die Strömung reibungsfrei und ohne Wärmeaustausch, so ändert der Zustand des Gases sich nach der Adiabate

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}},$$

und wenn wir noch $T_1 = \frac{P_1 v_1}{R_1}$ und $\frac{c_p}{AR} = \frac{\kappa}{\kappa-1}$ setzen, wird

$$w_0 = \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}. \quad (250)$$

Bei der Strömung mit Reibung ist die wirkliche Geschwindigkeit w_{or} kleiner als die theoretische, was wir durch eine Geschwindigkeitsziffer φ berücksichtigen, dann ist

$$w_{or} = \varphi w_0 = \varphi \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}. \quad (250a)$$

Ist die Mündung nicht gerundet, sondern eine scharfkantige Öffnung, so zieht der Strahl sich nach dem Austritt zusammen, wie wir es schon in Abb. 142 bei der Meßblende gesehen hatten und die Geschwindigkeit w_0 tritt erst ein Stück hinter der Öffnung in engstem Querschnitt μF_0 auf, wobei μ die Einschnürungszahl ist. Bei gut gerundeten Düsen mit zur Achse paralleler Austrittstangente ist $\mu = 1$.

Die in der Zeiteinheit ausströmende Gasmenge ist

$$G' = \mu \varphi w_0 F_0 \gamma_0 = \alpha F_0 \frac{w_0}{v_0}, \quad (251)$$

wenn wir

$$\alpha = \mu \varphi$$

als Ausflußziffer bezeichnen. Um nicht immer den Faktor α mitschleppen zu müssen, wollen wir in den folgenden Formeln vorläufig $\alpha = 1$ setzen, also die reibungsfreie Strömung in einer gut abgerundeten Düse betrachten. Durch Einsetzen von Gl. (250) in (251) und mit Hilfe der Adiabatangleichung

$$\frac{v_1}{v_0} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

erhalten wir dann

$$G' = F_0 \cdot \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \cdot \sqrt{2g \frac{P_1}{v_1}}. \quad (252)$$

Diese Gleichung gilt nicht nur für den Austrittsquerschnitt F_0 , sondern auch für jeden vorhergehenden F , wenn wir den Querschnitt über eine gekrümmte, überall senkrecht auf der Geschwindigkeit stehende Fläche messen. Wir wollen daher den Index bei F_0 und p_0 fortlassen und schreiben

$$G' = F \psi \sqrt{2g \frac{P_1}{v_1}} \quad (252a)$$

wobei

$$\psi = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \sqrt{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}}} \quad (253)$$

die Abhängigkeit der Ausflußmenge vom Druckverhältnis und von κ enthält, während der übrige Teil der Gl. (252a) nur von festen Größen und dem Zustand des Gases im Druckraum abhängt. In Abb. 148 ist die Funktion ψ über dem Druckverhältnis p/p_1 für einige Werte von κ dargestellt. Sie wird Null für $p/p_1 = 0$ und $p/p_1 = 1$ und hat, wie man aus der Gleichung

$$d\psi/d(p/p_1) = 0$$

leicht feststellt, ein Maximum bei einem bestimmten sog. kritischen Druckverhältnis

$$\frac{p_s}{p_1} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (254)$$

von der Höhe

$$\psi_{max} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa+1}}. \quad (255)$$

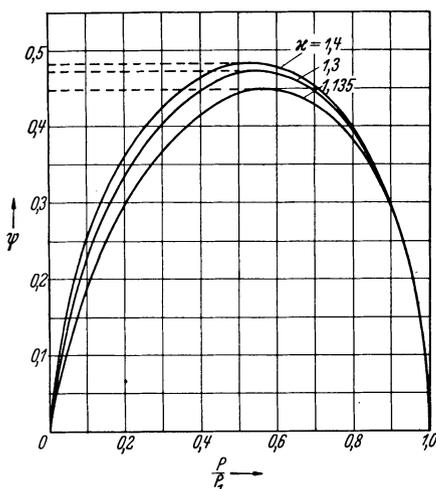


Abb. 148. Funktion ψ .

Bei gleichem Druckverhältnis und damit gleichem ψ hängt die Ausflußmenge eines bestimmten Gases nur vom Anfangszustand im Druckraum ab. Für vollkommene Gase mit $P_1 v_1 = RT_1$ erhält man

$$G' = F \psi P_1 \sqrt{\frac{2g}{RT_1}}, \quad (256)$$

d.h. bei gleichem Anfangsdruck nimmt das ausströmende Gewicht mit steigender Temperatur proportional $1/\sqrt{T_1}$ ab; das gilt näherungsweise auch für Dämpfe.

Bei stationärer Strömung, die wir hier voraussetzen und bei gleichbleibendem Zustand im Druckbehälter strömt nun durch alle aufeinander folgenden Querschnitte dieselbe Gasmenge, es muß daher an allen Stellen

$$F \cdot \psi = \text{konst.}$$

sein. Bei einer Düse, deren Querschnitt F sich nach Abb. 147 in Richtung der Strömung stetig verjüngt, so daß sie ihren engsten Querschnitt am Ende hat, muß dann ψ in Richtung der Strömung und damit in Richtung abnehmenden Druckes bis zum Düsenende dauernd zunehmen.

Nach Abb. 148 nimmt aber ψ vom Werte Null bei $p/p_1 = 1$ mit abnehmendem Druck nur solange zu, bis es beim kritischen Druckverhältnis sein Maximum erreicht hat. Daraus folgt der zunächst überraschende Satz:

In einer in Richtung der Strömung verjüngten Düse kann der Druck im Austrittsquerschnitt nicht unter den kritischen sinken, auch wenn man den Druck im Außenraum beliebig klein macht.

Nur solange $P_a \geq P_s$ ist, darf man also $P_0 = P_a$ setzen und schreiben

$$w = \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_a}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \quad (257)$$

$$G' = F_0 \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{P_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_a}{p_1} \right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_a}{p_1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \quad (258)$$

Ist gerade $P_a = P_s$, so wird wegen Gl. (254) im engsten Querschnitt

$$w_s = \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa+1} P_1 v_1} \quad (259)$$

Führen wir mit Hilfe der Adiabatengleichung $P_1 v_1^\kappa = P_s v_s^\kappa$ in Gl. (259) an Stelle der Zustandsgrößen P_1, v_1 im Druckbehälter die Zustandsgrößen P_s und v_s des Gases im Austrittsquerschnitt ein, so wird

$$w_s = \sqrt{g \kappa P_s v_s}. \quad (260)$$

Das ist der Wert der Schallgeschwindigkeit in einem Gas, wie wir im nächsten Abschnitt nachweisen wollen. Wenn der äußere Druck dem kritischen Wert gleich ist oder ihn unterschreitet, tritt also gerade Schallgeschwindigkeit im engsten Querschnitt auf.

Auch für $P_a < P_s$ kann im engsten Querschnitt F_s der verjüngten Düse keine größere Geschwindigkeit als die Schallgeschwindigkeit auf-

treten, da der Druck an dieser Stelle nicht unter P_s sinken kann. Für $P_a \leq P_s$ gilt also

$$w = w_s = \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa+1} P_1 v_1}$$

$$G' = F_s \psi_{max} \sqrt{2g \frac{P_1}{v_1}} = F_s \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa+1}} \sqrt{2g \frac{P_1}{v_1}}. \quad (261)$$

Die Ausflußmenge hängt dann außer von κ nur vom Zustand im Druckraum, nicht mehr vom Gegendruck ab.

In Tab. 25 sind für eine Anzahl von κ -Werten die kritischen Druckverhältnisse und die Werte von ψ_{max} angegeben.

Tab. 25. Kritische Druckverhältnisse.

$\kappa =$	1,4	1,3	1,2	1,135
$P_s/P_1 =$	0,530	0,546	0,564	0,577
$\psi_{max} =$	0,484	0,473	0,459	0,450

Ist die Geschwindigkeit im Druckraum nicht zu vernachlässigen, sondern strömt das Gas z.B. in einer Rohrleitung mit der Geschwindigkeit w_1 der Düse zu, so erhält man nach Gl. (246) für die Austrittsgeschwindigkeit

$$w_0 = \sqrt{\frac{2g}{A} (i_1 - i_0) + w_1^2}$$

oder bei Gasen

$$w_0 = \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] + w_1^2}.$$

73. Die Schallgeschwindigkeit in Gasen und Dämpfen.

Um die Schallgeschwindigkeit auszurechnen, betrachten wir eine ebene, in der x -Richtung fortschreitende Welle. Dabei treten zeitliche und örtliche Änderungen des Druckes P , der Geschwindigkeit w und der Verschiebungen s der Gasteilchen aus ihrer Ruhelage auf. An der Stelle x mögen diese Größen s , w und P sein, dann haben sie gleichzeitig an der Stelle $x + dx$ die Werte $s + \frac{\partial s}{\partial x} dx$, $w + \frac{\partial w}{\partial x} dx$ und $P + \frac{\partial P}{\partial x} dx$. Auf die beiden Endflächen einer Gasschicht von der Dicke dx und 1 qm Querschnitt mit der Masse ρdx wirkt dann nach Abb. 149 ein Druckunterschied $-\frac{\partial P}{\partial x} dx$, der ihr nach Gl. (228) die Beschleunigung

$$\frac{Dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + w \frac{\partial w}{\partial x}$$

in der x -Richtung erteilt. Beschränken wir uns auf kleine Ausschläge und damit auch auf kleine Geschwindigkeiten der Schwingung, so kann das in w quadratische Glied $w \frac{\partial w}{\partial x}$ gegen $\frac{\partial w}{\partial t}$ vernachlässigt werden und

wir erhalten

$$\varrho \frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x}. \quad (262)$$

Ferner muß der Unterschied der in die Schicht dx ein- bzw. aus ihr ausströmenden Gasmassen ϱw und $\varrho \left(w + \frac{\partial w}{\partial x} dx \right)$ eine Änderung $-\frac{\partial \varrho}{\partial t}$ der Dichte des Gases zur Folge haben nach der Gleichung

$$\varrho \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial \varrho}{\partial t}. \quad (263)$$

Da die Zustandsänderungen in Schallwellen so rasch verlaufen, daß nicht genügend Zeit für die Abfuhr der Kompressionswärme ist, gilt zwischen den Druck- und Dichteänderungen die Differentialgleichung (66) der Adiabate, die man mit $v = 1/g\varrho$ schreiben kann

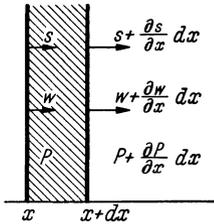
$$\frac{\partial P}{\partial \varrho} = \kappa \frac{P}{\varrho}. \quad (264)$$

In diesen drei Gleichungen können wir bei kleinen Amplituden Druck und Dichte, soweit sie nicht als Differentiale auftreten, durch ihre mittleren Werte P_0 und ϱ_0 ersetzen.

Mit Hilfe der letzten Gleichung ergibt sich dann

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial \varrho} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} = \kappa \frac{P_0}{\varrho_0} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

Abb. 149. Zur Ableitung der Schallgeschwindigkeit.



was in Gl. (262) eingesetzt, die drei Gleichungen auf das Gleichungspaar

$$\varrho_0 \frac{\partial w}{\partial t} = -\kappa \frac{P_0}{\varrho_0} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} \quad (265)$$

$$\varrho_0 \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial \varrho}{\partial t} \quad (265a)$$

vermindert, in dem nur mehr die zwei Unbekannten w und ϱ vorkommen. Differenziert man Gl. (265) nochmal partiell nach x , Gl. (265a) nochmal nach t , so liefert der Vergleich der Ergebnisse

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial t^2} = \kappa \frac{P_0}{\varrho_0} \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}$$

oder wenn wir zur Abkürzung $\kappa \frac{P_0}{\varrho_0} = g \kappa P_0 v_0 = c^2$ einführen

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}. \quad (266)$$

Das ist die bekannte Wellengleichung, ihre allgemeine Lösung ist, wie man durch Einsetzen leicht nachweist

$$\varrho = f_1(x + ct) + f_2(x - ct). \quad (267)$$

Dabei sind f_1 und f_2 willkürliche Funktionen, $f_1(x + ct)$ ist eine in Richtung negativer x und $f_2(x - ct)$ eine in Richtung positiver x mit der Geschwindigkeit c unter Erhaltung ihrer Form fortlaufende Welle. Damit ist bewiesen, daß

$$c = \sqrt{g \kappa P v} = \sqrt{g \kappa R T} \quad (268)$$

wirklich die Schallgeschwindigkeit in einem Gase ist, sie wächst beim vollkommenen Gas proportional \sqrt{T} .

Da die Schallgeschwindigkeit nichts anderes ist als die Geschwindigkeit, mit der sich Druckänderungen in einem Gas fortpflanzen, kann man auch in folgender Weise anschaulich machen, daß ein Senken des äußeren

Druckes unter den kritischen die Vorgänge in der Düse nicht ändern kann: In Abb. 150 möge das Gas aus einem Raum 1 konstanten Druckes durch die konvergente Düse *a* in den Raum 2 eintreten, in dem gerade der kritische Druck herrscht, so daß das Gas mit Schallgeschwindigkeit einströmt. Wir senken nun den Druck in 2, indem wir etwa durch einen Lüfter *b* das Gas schneller nach rechts absaugen. Dann pflanzt sich, von der Schraube des Lüfters ausgehend, eine Drucksenkungswelle mit Schallgeschwindigkeit nach links fort, die nach kurzer Zeit die Mündung der Düse erreicht. Da aus ihr das Gas gerade mit Schallgeschwindigkeit austritt, also mit derselben Geschwindigkeit, mit der die Welle relativ zum Gas fortschreitet, muß diese vor der Mündung zum Stehen kommen, d. h. es ist unmöglich, die Drucksenkung bis in die Düse hinein wirksam werden zu lassen. Dann bleibt aber auch die Strömungsgeschwindigkeit in der Düse ungeändert und die Austrittsgeschwindigkeit im engsten Querschnitt kann nicht über die Schallgeschwindigkeit bei dem dort vorhandenen Gaszustand steigen, selbst wenn wir den Raum 2 völlig evakuieren. Diese Tatsache wurde bereits 1839 von DE ST. VENANT und WANTZEL¹ erkannt, theoretisch und experimentell vollständig geklärt wurde sie von GRASHOF² und ZEUNER³.

Unsere Ausflußformeln Gl. (259) und (261) für konvergente Düsen bei kritischem Druckverhältnis gelten demnach auch für beliebig kleinere Druckverhältnisse. Wegen der Reibung ist die Ausflußmenge etwas kleiner, bei gut gerundeten Düsen um etwa 3—4%, die Ausflußziffer ist also 0,96—0,97.

Versuche zeigen, daß die Form des aus einer Düse austretenden Strahles verschieden ist, je nachdem der Gegendruck über oder unter dem kritischen liegt. Im ersten Fall verläßt der Strahl die Düse nach Abb. 151 als zylindrischer Parallelstrahl, dessen Ränder allmählich von dem umgebenden Gas verzögert werden, wobei sich eine Mischzone bildet, in der die Geschwindigkeit von der des Strahlkernes auf die der Umgebung sinkt. Im zweiten Falle dagegen verbreitert sich nach Abb. 152 der Strahl sofort nach dem Austritt. Das in der Mündung noch unter dem

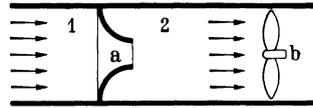


Abb. 150. Die Schallgeschwindigkeit als höchste Austrittsgeschwindigkeit konvergenter Düsen.

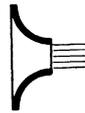


Abb. 151.

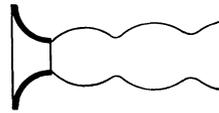


Abb. 152.

Abb. 151 u. 152. Strahlformen, wenn Gegendruck über oder unter dem kritischen liegt.

¹ Journ. école polyt. 27 (1839) S. 85.

² Theoretische Maschinenlehre. Leipzig 1875.

³ Technische Thermodynamik. Leipzig 1900.

kritischen Druck stehende Gas gelangt plötzlich in einen Raum niederen Druckes und dehnt sich explosionsartig aus wie der Inhalt einer platzen- den Preßgasflasche, die Gasteilchen werden nach den Seiten beschleunigt, schießen infolge ihrer Trägheit über ihre Gleichgewichtslage hinaus und verursachen eine Drucksenkung im Strahlkern, die die Teilchen wieder umkehren läßt. Dieses Spiel wiederholt sich periodisch. Da der Strahl zugleich im Raume fortschreitet, wird er, wie die Schlierenauf- nahme der Abb. 153 erkennen läßt, periodisch dicker und dünner, wir beobachten stehende Schallwellen, die mit starkem Lärm verbunden sind, und die das Arbeitsvermögen des Gases unterhalb des kritischen Druckes aufzehren.

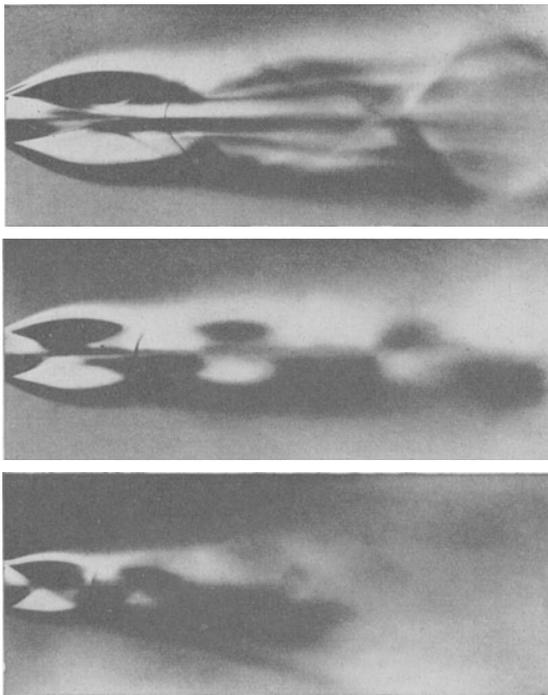


Abb. 153. Schlierenaufnahmen von Gasstrahlen aus einfachen Mündungen. Der Gegendruck ist am kleinsten im obersten und am größten im untersten Bilde (nach ACKERET, Hdb. d. Phys., Bd. 7, S. 321).

74. Die erweiterte Düse nach DE LAVAL.

Nach dem vorstehenden wird in einer verjüngten Düse nur der in Abb. 154 schraffierte Teil der Arbeitsfläche oberhalb des kritischen Druckes P_s in lebendige Kraft der Strömung umgesetzt, der untere Teil von P_s bis P_o verwandelt sich nach dem Austritt aus der Düse in Schall- energie und Reibungswärme und geht dadurch verloren. Wie DE LAVAL gezeigt hat, kann man aber das ganze Wärmegefälle bis herab zum Drucke

P_0 in lebendige Kraft verwandeln, wenn man nach Abb. 155 an die verjüngte Düse eine schlanke Erweiterung anschließt (Lavaldüse), in der der Querschnitt von seinem kleinsten Wert F_s auf F_0 zunimmt. Da im engsten Querschnitt schon die Schallgeschwindigkeit erreicht wird, muß im erweiterten Teil Überschallgeschwindigkeit auftreten.

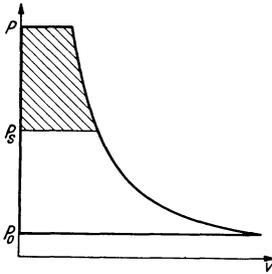


Abb. 154. Expansionsarbeit und kritischer Druck.

Zur Erklärung der Erscheinungen in der Lavaldüse gehen wir auf unsere Grundgleichungen für die reibungsfreie Strömung zurück. Nach Gl. (231) ist die lebendige Kraft

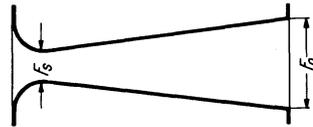


Abb. 155. Lavaldüse.

der Strömung

$$L = \frac{w^2}{2g} = -\int v dP = \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right]$$

und die Strahlgeschwindigkeit beträgt:

$$w = \sqrt{2g L} = \sqrt{-2g \int v dP} = \sqrt{2g \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right]},$$

ferner ist nach der Kontinuitätsgleichung

$$F = G' \frac{v}{w} \tag{269}$$

oder nach Gl. (252a)

$$F w = \frac{G'}{\sqrt{2g \frac{P_1}{v_1}}} = \text{konst.}$$

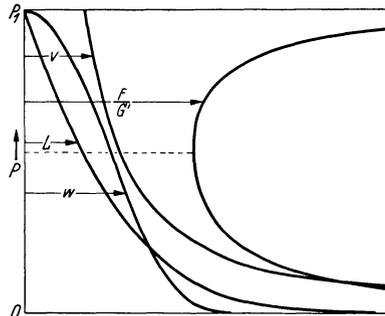


Abb. 156. Ermittlung der Zustandsänderungen in der Lavaldüse.

Den Inhalt dieser Gleichungen stellt Abb. 156 graphisch dar. Die lebendige Kraft L ist die Fläche links der Expansionslinie v vom Drucke P_1 bis P und trägt das Ergebnis als Abszisse zu jedem P auf, so erhält man die Kurve der lebendigen Kraft L und daraus durch Wurzelziehen die Geschwindigkeit w , die auch als Abszisse zur Ordinate P aufgetragen ist. Damit sind v und w für alle Drucke bekannt und die Kontinuitätsgleichung (269) liefert nun den Querschnitt, der notwendig ist, um die Expansion und die Geschwindigkeitssteigerung durchzuführen. Dabei ist das sekundliche Gasegewicht G' natürlich für alle

Querschnitte dasselbe. In Abb. 156 ist F/G' als Quotient aus v und w punktweise berechnet und als Abszisse für alle P aufgetragen. Man erkennt, daß der zur Durchführung der Expansion notwendige Querschnitt zunächst abnimmt, ein Minimum erreicht und dann wieder ansteigt, da unterhalb eines bestimmten Wertes des Druckes das spezifische Volumen stärker zunimmt als die Geschwindigkeit. Es muß also durch seitliche Erweiterung des Strömungskanals Platz für die Volumenzunahme geschaffen werden, damit eine Geschwindigkeitssteigerung möglich ist.

Dasselbe Ergebnis erhält man mit Hilfe der Gl. (252) und der in Abb. 148 dargestellten Abhängigkeit der Größe ψ vom Druckverhältnis der Expansion. Wie wir dort gesehen hatten, nimmt ψ mit abnehmendem Druck zunächst zu bis zu einem Maximum beim kritischen Druck. Da $F\psi$ wegen der Kontinuitätsgleichung konstant ist, konnte in einer konvergenten Düse ψ nur zunehmen und daher sein Maximum nicht überschreiten. Erweitern wir die Düse aber hinter ihrem engsten Querschnitt, in dem gerade die Schallgeschwindigkeit erreicht ist, wieder, so nimmt F zu und damit muß ψ abnehmen, d. h. der Druck kann weiter sinken und wir kommen auf den linken Ast der ψ -Kurve, der nun den Vorgang im erweiterten Teil der Düse beschreibt. Da an jeder Stelle wieder

$$F \cdot \psi = F_s \cdot \psi_{\max} = \text{konst.}$$

sein muß, ist nach Abb. 157

$$\frac{F}{F_s} = \frac{\psi_{\max}}{\psi} = \frac{AC}{AB}.$$

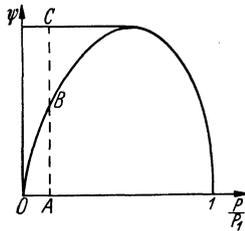


Abb. 157. Erweiterungsverhältnis von Lavaldüsen.

Die ψ -Kurve liefert damit das Erweiterungsverhältnis F/F_s der Düse, das notwendig ist, um den Wärmeinhalt bis herab zu unterkritischen Drucken in lebendige Kraft umzusetzen.

Führt man bei Gasen die Werte von ψ und ψ_{\max} nach Gl. (253) und (255) ein, so erhält man für das Verhältnis des engsten Querschnittes F_s zum Austrittsquerschnitt F_o einer Düse, die ein Gas von P_1 bis $P_o < P_s$ adiabatisch unter Umwandlung des Wärmeinhalts in lebendige Kraft entspannt, die Gleichung

$$\left. \begin{aligned} \frac{F_s}{F_o} = \frac{\psi_o}{\psi_{\max}} &= \left(\frac{\kappa+1}{2}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \left[\left(\frac{p_o}{p_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_o}{p_1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \\ &= \left(\frac{\kappa+1}{2}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left(\frac{p_o}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_o}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \end{aligned} \right\} \quad (270)$$

Das Erweiterungsverhältnis F_o/F_s hängt also außer von κ nur vom Druckverhältnis ab.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten erhält man aus Gl. (250) und (259)

$$\frac{w_o}{w_s} = \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_o}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]}. \quad (271)$$

In Tab. 26 sind für zweiatomige Gase und für überhitzten Dampf, die zu verschiedenen Druckverhältnissen p_1/p_0 gehörigen Werte von F_0/F_s und w_0/w_s ausgerechnet.

Von besonderem Interesse ist der Fall des Ausströmens in das Vakuum also bei $p_1/p_0 = \infty$, dann wird für ein unendlich großes Erweiterungsverhältnis bei 2-atomigen Gasen

$$\frac{w_0}{w_s} = \sqrt{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}} = 2,45.$$

Wir erreichen also in diesem Grenzfall am Düsenende das 2,45-fache der Schallgeschwindigkeit im engsten Querschnitt. Nach der Gleichung der Adiabate wird zugleich

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} = 0.$$

Die Temperatur sinkt also bis auf den absoluten Nullpunkt, wenn wir

annehmen, daß das Gas sich nicht verflüssigt. Es wird dann der ganze Wärmeinhalt des Gases in lebendige Kraft umgesetzt, die Moleküle haben keine ungeordneten Bewegungen mehr, sondern bewegen sich sämtlich auf parallelen Bahnen.

In Abb. 156 hatten wir den zur Durchführung der Expansion erforderlichen Düsenquerschnitt graphisch ermittelt und als Abszisse zum Druck als Ordinate aufgetragen. Betrachten wir diese Kurve zugleich als Kurve des Querschnittsverlaufes längs der von oben nach unten auf der P -Achse aufgetragenen Entfernung vom Düsenanfang, so nimmt der Druck längs der Achse einer solchen Düse linear ab, sie hat also ein konstantes Druckgefälle. Wirkliche Düsen führt man aus praktischen Gründen nicht so aus. Druck- und Geschwindigkeitsverlauf längs einer gegebenen Düse mit beliebigem Querschnittsverlauf erhält man sehr einfach, indem man für die Düse konstanten Druckgefälles aus Abb. 156 die zu einem bestimmten Querschnitt gehörigen Werte von Druck und Geschwindigkeit entnimmt und sie an der Stelle gleichen Querschnittes der gegebenen Düse aufträgt. Dabei geht man am besten immer vom engsten Querschnitt aus.

Tab. 26. Erweiterungsverhältnis F_0/F_s und Geschwindigkeitsverhältnis w_0/w_s bei Laval-düsen für 2-atomige Gase ($\kappa = 1,4$) und überhitzten Dampf ($\kappa = 1,3$) bei reibungsfreier Strömung.

p_1/p_0	$\kappa = 1,4$		$\kappa = 1,3$	
	F_0/F_s	w_0/w_s	F_0/F_s	w_0/w_s
∞	∞	2,45	∞	2,77
100	8,13	2,10	9,71	2,24
80	7,04	2,07	8,26	2,21
60	5,82	2,03	6,76	2,17
50	5,16	2,01	5,97	2,14
40	4,46	1,98	5,12	2,10
30	3,72	1,93	4,20	2,04
20	2,90	1,86	3,22	1,96
10	1,94	1,72	2,08	1,78
8	1,70	1,64	1,82	1,71
6	1,47	1,55	1,55	1,61
4	1,21	1,40	1,26	1,45
2	1,02	1,04	1,03	1,07

75. Andere Behandlung der Düsenströmung.

Wegen ihrer Wichtigkeit wollen wir die wesentlichen Ergebnisse der vorstehenden Betrachtungen auch noch auf einem kürzeren aber weniger anschaulichen Wege gewinnen:

Die Kontinuitätsgleichung lautet

$$\frac{Fw}{v} = \text{konst} \quad \text{oder} \quad \frac{dF}{F} + \frac{dw}{w} = \frac{dv}{v},$$

die Strömungsgleichung ergab

$$-v dP = \frac{w dw}{g} \quad \text{oder} \quad -\frac{dw}{w} = \frac{g v}{w^2} dP,$$

die Adiabatengleichung war

$$Pv^\kappa = \text{konst} \quad \text{oder} \quad \frac{dP}{P} + \kappa \frac{dv}{v} = 0.$$

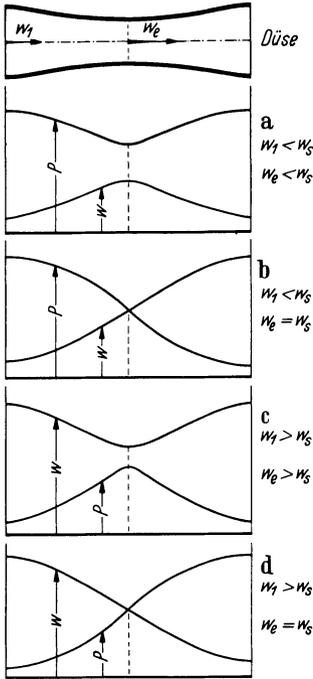


Abb. 158 a—d.
Druck und Geschwindigkeitsverlauf
in einer Düse bei verschiedener
Eintrittsgeschwindigkeit.

Durch Einsetzen von $\frac{dw}{w}$ und $\frac{dv}{v}$ aus den beiden letzten Gleichungen in die erste erhält man

$$\frac{dF}{F} = \left(\frac{g v}{w^2} - \frac{1}{\kappa P} \right) dP. \quad (272)$$

Darin ist der Klammerausdruck auf der rechten Seite positiv oder negativ je nachdem w^2 kleiner oder größer als $g\kappa P v$ ist, d. h. nach Gl. (268), je nachdem w kleiner oder größer als die Schallgeschwindigkeit

$$w_s = \sqrt{g\kappa P v} \quad \text{ist.}$$

Im ersten Falle $w < w_s$ haben dF und dP gleiches Vorzeichen. In einem in Richtung der Strömung verjüngten Kanal (dF negativ) nimmt also der Druck ab (dP negativ) und dem abnehmenden Druck entspricht eine Zunahme der Geschwindigkeit. In einem in Richtung der Strömung erweiterten Kanal, den man auch als Difusor bezeichnet (dF positiv) nimmt der Druck zu (dP positiv) und daher die Geschwindigkeit ab.

Im zweiten Falle $w > w_s$ haben dagegen dF und dP entgegengesetztes Vorzeichen. In einem verjüngten Kanal (dF negativ) nimmt der Druck zu (dP positiv) und daher

die Geschwindigkeit ab; in einem erweiterten Kanal (dF positiv) nimmt der Druck ab (dP negativ) und die Geschwindigkeit zu.

Querschnittsänderungen eines Strömungskanals haben also eine durchaus verschiedene Wirkung, je nachdem die Strömungsgeschwindigkeit kleiner oder größer als die Schallgeschwindigkeit ist. Zur Veranschaulichung betrachten wir Druck- und Geschwindigkeitsverlauf in einer Düse, die nach Abb. 158 aus einem verjüngten Teil und einem dazu symmetrischen erweiterten Teil besteht. Dabei sind folgende Fälle zu unterscheiden, wenn w_1 die Eintrittsgeschwindigkeit und w_e die Geschwindigkeit im engsten Querschnitt bezeichnet.

$$a) w_1 < w_s \quad \text{und} \quad w_e < w_s .$$

Die Strömung zeigt das von den Flüssigkeiten her bekannte Bild: Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt nach Abb. 158a im verjüngten Teil zu und verzögert sich im erweiterten Teil wieder auf den Anfangswert. Der Druck nimmt in der Verjüngung ab und steigt dann wieder, wobei aber wegen der Reibungswiderstände und vor allem wegen der Strahlablösung im erweiterten Teil der Anfangswert nicht ganz wieder erreicht wird.

$$b) w_1 < w_s \quad \text{aber} \quad w_e = w_s .$$

Im verjüngten Teil nimmt wieder die Geschwindigkeit zu und der Druck ab, aber nachdem im engsten Querschnitt die Schallgeschwindigkeit erreicht ist, steigt im erweiterten Teil die Geschwindigkeit weiter und der Druck sinkt entsprechend, wie Abb. 158b zeigt. Wir haben eine reine Expansionsströmung, in der, abgesehen von Verlusten durch Wandreibung, das ganze Druckgefälle in Geschwindigkeit umgesetzt wird.

$$c) w_1 > w_s \quad \text{und} \quad w_e > w_s .$$

Da das Gas schon mit Überschallgeschwindigkeit in die Düse eintritt, nimmt die Geschwindigkeit im verjüngten Teil ab und der Druck zu. Bleibt die Geschwindigkeit auch im engsten Querschnitt oberhalb der Schallgeschwindigkeit, so wird im erweiterten Teil die Strömung nach Abb. 158c wieder unter Druckabnahme beschleunigt.

$$d) w_1 > w_s \quad \text{und} \quad w_e = w_s .$$

Im verjüngten Teil verläuft die Strömung wie unter c) aber wenn im engsten Querschnitt die Geschwindigkeit bis auf Schallgeschwindigkeit gesunken ist, nimmt sie im erweiterten Teil weiter ab und der Druck steigt. Wir haben nach Abb. 158d eine reine Verdichtungsströmung, bei der ebenso wie unter a) im erweiterter Teil wegen der Strahlablösung erhebliche Druckverluste auftreten, die die gewöhnliche Wandreibung weit übersteigen.

76. Die Lavaldüse bei unrichtigem Gegendruck.

Zu einem bestimmten Erweiterungsverhältnis der Lavaldüse gehört nach dem vorstehenden ein ganz bestimmter Gegendruck und es erhebt sich die Frage, wie sich die Strömung ändert, wenn der Gegendruck vom richtigen Wert abweicht.

Wird er unter den richtigen Wert gesenkt, so bleiben die Verhältnisse in der Düse ungeändert, da die Drucksenkung sich nicht gegen den mit Überschallgeschwindigkeit austretenden Gasstrom ausbreiten kann. Der Strahl expandiert aber nach dem Austreten ebenso, wie wir das bei der konvergenten Düse mit unterkritischem Gegendruck gesehen hatten.

Steigert man den Gegendruck über den richtigen Wert, so kann die Drucksteigerung als Druckwelle nur mit Schallgeschwindigkeit vom Rande des Strahls her in das mit Überschallgeschwindigkeit strömende Gas eindringen. Die Überlagerung beider Geschwindigkeiten liefert eine

Druckwelle, die mit schräger Front an der Austrittskante der Düse beginnend, in den Strahl eindringt.

Ganz ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn sich ein Körper (Geschoß) mit Überschallgeschwindigkeit durch ruhende Luft bewegt. Man kann sich vorstellen, daß von der Geschoßspitze in jedem Augenblick an der Stelle, wo sie sich gerade befindet, eine kugelförmige Druckwelle ausgeht. Diese Druckwellen überlagern sich stetig und ergeben nach Abb. 159 eine sie einhüllende kegelförmige Druckwelle, die mit dem Geschoß fortschreitet, ebenso wie die Bugwelle mit einem fahrenden Schiff. Abb. 160 zeigt eine der schönen Schlierenaufnahmen einer solchen Kopfwellen eines Gewehrgeschosses von CRANZ. Für den halben Öffnungswinkel des Kegels, den sog. Machschen Winkel ψ gilt die Beziehung

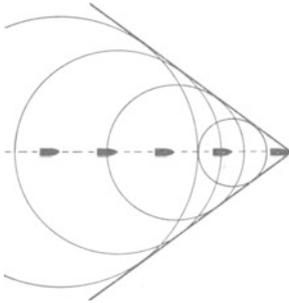


Abb. 159. Kopfwellen eines mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden Geschosses.

$$\sin \psi = \frac{w_s}{w}, \quad (273)$$

wobei w die Geschosß- und w_s die Schallgeschwindigkeit ist. Bei Flachbahngeschützen mit ihren hohen Geschosßgeschwindigkeiten hört ein Beobachter, über den die Geschosßbahn hinweggeht, die Kopfwellen als

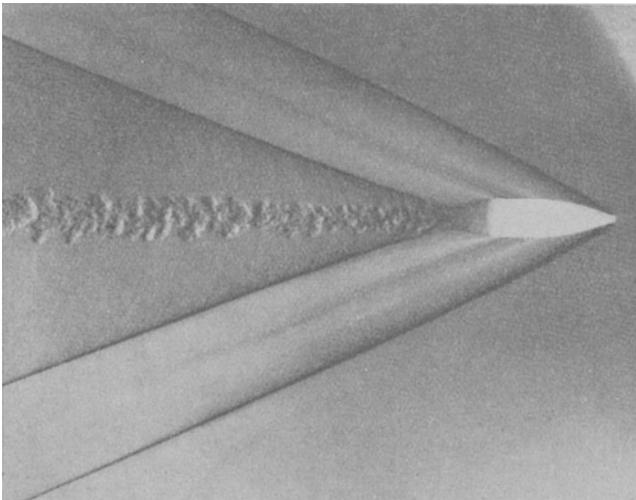


Abb. 160. Schlierenaufnahme der Kopfwellen eines Gewehrgeschosses nach CRANZ.

scharfen, sehr lauten Knall schon mehrere Sekunden früher als ihn die Kugelwelle des Abschußknalles des Geschützes erreicht.

Bei unserer Düsenströmung hat die Austrittskante der Düse, an der der höhere Druck der Umgebung zu wirken beginnt, relativ zum Strahl Überschallgeschwindigkeit. Es geht daher von ihr unter dem Machschen

Winkel eine Welle aus, ebenso wie von der Spitze eines Geschosses. Man bezeichnet diese Druckwelle, in der der Druck fast plötzlich von dem Wert im Austrittsquerschnitt der Düse auf den Außendruck springt, auch als Dampfstoß. Dahinter zieht sich der Strahl auf einen kleineren Querschnitt zusammen, der dem Volumen des Gases beim Außendruck entspricht.

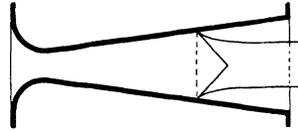


Abb. 161. Strahlablösung in einer Lavaldüse bei zu großem Gegendruck.

Steigert man den Außendruck weiter, so löst sich der Strahl nach Abb. 161 von der Wand der Düse ab. Denn wegen der Reibung muß die Geschwindigkeit bei Annäherung an die Wand bis auf Null sinken. In diese mit Unterschallgeschwindigkeit strömende Grenzschicht kann der größere Außendruck vordringen und den Strahl von der Wand abdrängen.

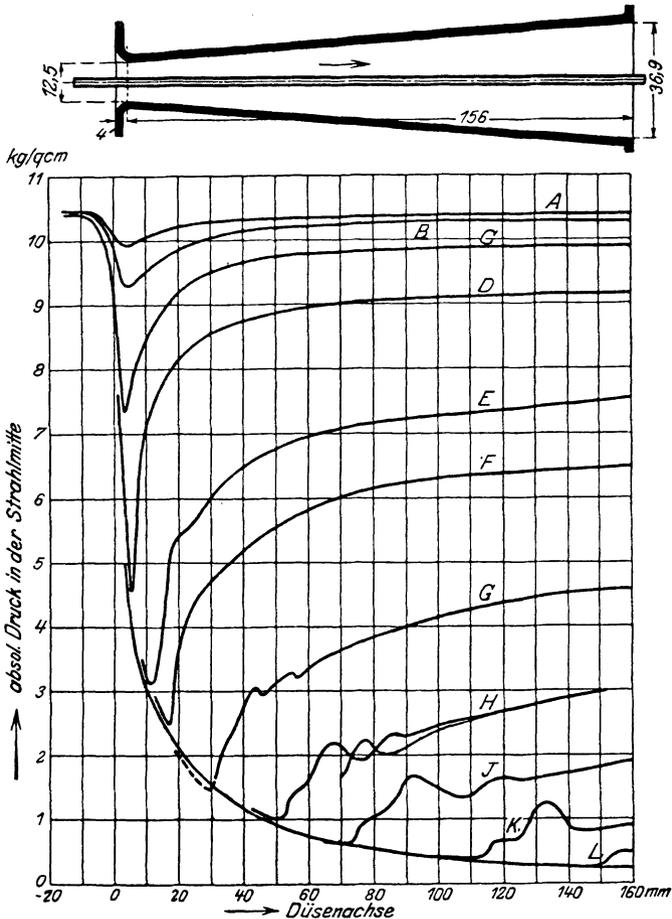


Abb. 162. Messungen des statischen Druckes längs der Achse einer Lavaldüse bei verschiedenen Gegendrücken nach STODOLA.

Diese Überlegungen werden bestätigt durch Messungen des Druckverlaufes längs der Achse einer Lavaldüse, die STODOLA¹ durchgeführt hat. Bei richtigem Gegendruck verläuft der Druck in Abb. 162 längs der Düse nach der untersten, alle anderen Kurven begrenzenden Linie. Steigert man den Außendruck, so tritt zunächst bei der Kurve *L* ein Drucksprung auf, der mit steigendem Gegendruck entsprechend den Kurven *K*, *J*, *H*, *G* stärker wird und weiter in die Düse hineinwandert. Die Wellungen der Kurve sind auf stehende Schallwellen im Strahle zurückzuführen von gleicher Art, wie wir sie auf S. 228 kennengelernt hatten. Bei den Kurven *F* und *E* ist der steile Dampfstoß gleich hinter dem Minimum besonders deutlich zu erkennen. Bei Kurve *D* wird die Schallgeschwindigkeit gerade noch erreicht, aber der Dampfstoß liegt schon dicht am engsten Querschnitt. Die Kurven *C*, *B* und *A* verlaufen ganz im Bereich der Unterschallgeschwindigkeit, der erweiterte Teil der Düse setzt die Geschwindigkeit wieder in Druck um, wie uns das bei inkompressiblen Flüssigkeiten geläufig ist.

Aufgabe 33. In einem Flugzeug wird die Fluggeschwindigkeit aus dem Staudruck eines in die Flugrichtung eingestellten Prandtl'schen Staurohrs gemessen, das bei einer Lufttemperatur von -10° und einem absoluten Luftdruck von 700 Millibar einen Staudruck von 300 mm W.S. anzeigt.

Wie groß ist die Fluggeschwindigkeit?

Aufgabe 34. Ein Dampfkessel erzeugt stündlich 10 t Satttdampf von 15 at.

Wie groß muß der freie Querschnitt des Sicherheitsventils mindestens sein?

Aufgabe 35. In eine Dampfleitung von $D_1 = 100$ mm l. Weite, durch die Dampf von 1,5 at und 150° strömt, ist zur Messung der Dampfmenge eine Normblende von $d_0 = 60$ mm Öffnungsdurchmesser eingebaut. Der Differenzdruckmesser zeigt einen Druckunterschied vor und hinter der Blende von 200 mm Wassersäule an.

Wie groß ist die stündlich durch die Rohrleitung strömende Dampfmenge?

Aufgabe 36. Ein Dampfkessel liefert überhitzten Dampf von $p_1 = 10$ at und $t_1 = 350^{\circ}$. Der Dampf wird durch ein kurzes gerades Rohrstück von $d_2 = 4$ cm Durchmesser einer Lavaldüse von $d_s = 2$ cm Durchmesser im engsten Querschnitt und $d_0 = 5$ cm Durchmesser im Austrittsquerschnitt zugeführt und strömt nach Verlassen der Düse in einen Kondensator.

Welche Dampfmenge G' durchströmt die Düse? Welche Drucke, Temperaturen und Geschwindigkeiten hat der Dampf im geraden Rohrstück, im engsten Querschnitt und im Austrittsquerschnitt der Düse?

Aufgabe 37. In einen vollständig evakuierten Behälter von $V = 1,5$ m³ Rauminhalt strömt Luft aus der Atmosphäre von $t_1 = 20^{\circ}$ und $p_1 = 1$ at durch eine gut gerundete Düse von $F_0 = 2$ mm² engstem Querschnitt bei verlustloser Strömung.

Wie ist der zeitliche Verlauf des Druckes im Behälter, wenn a) der Wärmeaustausch der Luft im Behälter mit seinen Wänden so gut ist, daß die Lufttemperatur nicht merklich steigt, b) wenn kein Wärmeaustausch zwischen Luft und Behälterwand stattfindet.

¹ STODOLA, A.: Dampf- und Gasturbinen. 6. Aufl. Berlin: Julius Springer, S. 69.

XIII. Die Verbrennungserscheinungen.

77. Allgemeines, Grundgleichungen der Verbrennung, Heizwerte.

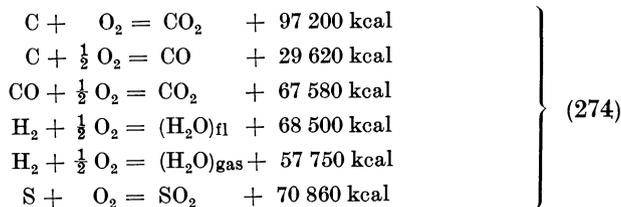
Die technisch verwandte Wärme wird zum weitaus größten Teil durch Verbrennung von festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen unter Zufuhr von atmosphärischer Luft erzeugt, wobei gasförmige Verbrennungsprodukte entstehen.

Hiervon gibt es folgende Ausnahmen:

Ohne Luftzufuhr verbrennen die Sprengstoffe und Treibmittel, da sie den nötigen Sauerstoff in chemisch gebundener Form oder als flüssige Luft enthalten. Die Sprengstoffe brennen außerordentlich rasch ab, worauf wir noch eingehen. Die Treibmittel leisten in Feuerwaffen Expansionsarbeit und erzeugen die lebendige Kraft des Geschosses, ein Vorgang, der durchaus mit der Bewegung des Kolbens einer Verbrennungsmaschine zu vergleichen ist. Die Feuerwaffe ist demnach die älteste, in größerem Umfang benutzte thermodynamische Maschine. Bemerkenswert ist, daß der Wirkungsgrad von Geschützen, d. h. das Verhältnis der lebendigen Kraft des Geschosses zur Verbrennungswärme der Treibladung etwa der gleiche ist wie von guten Verbrennungsmotoren. Das für eine bestimmte mechanische Arbeit erforderliche Treibmittelgewicht ist aber erheblich größer als z. B. der Ölverbrauch eines Dieselmotors, da der Sprengstoff auch den Sauerstoff enthält, den der Motor der umgebenden Luft entnimmt.

Zu festen Endprodukten verbrennen die Metalle. Beim Glühen und Schmelzen verbrennt z. B. Eisen an der Oberfläche zu schwarzem Eisenoxyd (Fe_3O_4). Aluminium wird beim Thermiterschweißverfahren zu Tonerde (Al_2O_3) verbrannt, wobei es das beigemengte Eisenoxyd zu flüssigem Eisen reduziert.

Die Hauptbestandteile aller technisch wichtigen Brennstoffe sind Kohlenstoff C und Wasserstoff H, daneben kann in geringer Menge Schwefel S vorhanden sein. Die meisten Verbrennungsvorgänge lassen sich daher auf folgende Grundgleichungen zurückführen:

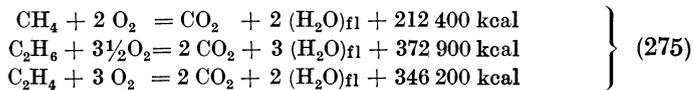


In diesen Formeln bedeutet das chemische Symbol zugleich ein kmol des betreffenden Stoffes. Als Molekulargewicht ist für C und S das Atomgewicht einzusetzen da die Zahl der Atome im Molekül bei festen Stoffen unsicher ist. C bedeutet also 12 kg Kohlenstoff, S ist gleich 32 kg (genauer 32,06 kg) Schwefel, O_2 steht für 32 kg Sauerstoff, CO_2 für 44 kg Kohlensäure, H_2 für 2 kg (genauer 2,016 kg) Wasserstoff

usw. Bei H_2O ist durch den Index der flüssige und der gasförmige Zustand unterschieden.

Da ein Mol bei allen Gasen denselben Raum einnimmt, ist bei der Verbrennung von C und S das Volumen des gebildeten CO_2 und SO_2 gleich dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffes, natürlich bei derselben Temperatur verglichen. Wenn man das Volumen der festen Brennstoffe gegen das der Verbrennungsluft und der Rauchgase vernachlässigt, tritt also keine Volumenänderung bei der Verbrennung ein. Bei der Verbrennung von C zu CO nimmt das Volumen zu, da aus $\frac{1}{2}$ kmol O_2 sich 1 kmol CO bildet. Bei der Verbrennung von CO und H_2 nimmt dagegen das Volumen ab, da aus 1 kmol Brenngas und $\frac{1}{2}$ kmol Sauerstoff 1 kmol CO_2 bzw. H_2O entsteht.

Die Verbrennung aller Kohlenwasserstoffe läßt sich auf die obigen Grundgleichungen zurückführen, wobei sich wegen der Verbindungswärmen die Verbrennungswärmen aber nicht einfach durch Addieren der Werte für die Bestandteile aus Gl. (274) ergeben. Für Methan CH_4 , Äthan C_2H_6 und Äthylen C_2H_4 erhält man z. B.



Der Vergleich der Molzahlen auf beiden Seiten der Gleichung zeigt, daß bei Methan und Äthylen keine Volumenänderung eintritt, daß aber bei Äthan und ebenso bei allen Kohlenwasserstoffen mit mehr als vier H-Atomen das Volumen bei der Verbrennung zunimmt.

Die auf der rechten Seite der Gl. (274) u. (275) angegebenen Wärmemengen sind die auf 1 kmol bezogenen Verbrennungswärmen bei 0° Anfangs- und Endtemperatur. Die Verbrennungswärme der Mengeneinheit heißt auch Heizwert. Außer auf das Mol bezieht man den Heizwert auch auf 1 kg oder auf 1 Normalkubikmeter, wobei wir

$$1 \text{ Nm}^3 = 1/22,41 \text{ kmol}$$

setzen, was bei gasförmigen Stoffen der bei 0° und 760 mm Q.-S. in 1 m^3 enthaltenen Gasmenge entspricht. Manchmal wird auch die in 1 m^3 bei 10° und 1 at enthaltene Menge die gleich $1/24,00$ kmol ist, als Normalkubikmeter, abgekürzt 1 nm^3 , bezeichnet. Für die Umrechnung gilt

$$1 \text{ Nm}^3 = 1,071 \text{ nm}^3 \quad \text{und} \quad 1 \text{ nm}^3 = 0,934 \text{ Nm}^3.$$

Heizwertangaben gelten im allgemeinen für die Verbrennung bei normalem Atmosphärendruck von 760 mm Q. S., wobei alle beteiligten Stoffe vorher und nachher die Temperatur von 0° haben. Der Heizwert

$$\mathfrak{H} = I_1 - I_2 \quad (276)$$

ist daher der Unterschied der Wärmehalte I_1 und I_2 der Verbrennungsteilnehmer vor und nach der Verbrennung. Wird bei konstantem Volumen verbrannt, so ist der Heizwert

$$\mathfrak{H}_v = U_1 - U_2 \quad (277)$$

gleich dem Unterschied der inneren Energien. Beide Heizwerte unter-

scheiden sich um die bei der Verbrennung geleistete Ausdehnungsarbeit nach der Gleichung

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_v + AP(V_1 - V_2), \quad (278)$$

wenn V_1 und V_2 die Volumina der Verbrennungsteilnehmer vor und nach der Verbrennung sind. Auf die bei den gewöhnlichen Schwankungen des Luftdruckes und der Umgebungstemperatur praktisch meist bedeutungslose Druck- und Temperaturabhängigkeit der Heizwerte gehen wir später ein.

Je nach den Bedingungen kann Kohlenstoff vollständig zu CO_2 oder unvollständig zu CO verbrennen, im letzteren Falle wird nach Gl. (274) weniger als $\frac{1}{3}$ der gesamten Verbrennungswärme frei. Wasserstoff und alle wasserstoffhaltigen oder feuchten Brennstoffe haben einen verschiedenen Heizwert, je nachdem das entstehende Wasser nach der Verbrennung flüssig oder gasförmig ist. Man spricht dann von oberem Heizwert \mathfrak{S} und vom unteren Heizwert \mathfrak{S}_u . Beide unterscheiden sich durch die Verdampfungswärme r des in den Verbrennungserzeugnissen enthaltenen Wassers. Auf 1 kmol H_2 bezogen ist demnach

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_u = M \cdot r = 18,016 \cdot 597,3 = 10750 \text{ kcal/kmol},$$

d. h. der obere Heizwert ist bei H_2 um rund 19% größer als der untere.

Für grundsätzliche Überlegungen verdient der obere Heizwert den Vorzug. Da das Wasser aber technische Feuerungen als Dampf verläßt, kann praktisch nur der untere Heizwert nutzbar gemacht werden.

In Tab. 27 sind die Heizwerte bei 0° und 760 mm Q.S. nach den Verbrennungsgleichungen bezogen auf verschiedenen Mengeneinheiten angegeben.

Tab. 27. Heizwerte der einfachsten Brennstoffe.

Heizwert in kcal	C	CO	H_2		S
			oberer	unterer	
je kmol	97 200	67 580	68 500	57 750	70 860
„ kg	8 100	2 412	33 980	28 640	2 212
„ Nm^3	4 338	3 014	3 057	2 577	3 162

Der Heizwert des Kohlenstoffes bezieht sich im allgemeinen auf die amorphe Form, die als Ruß, Holzkohle und Koks vorkommt. Die anderen schwer verbrennlichen Modifikationen des Kohlenstoffes haben kleinere Heizwerte: α -Graphit 7832 kcal/kg, β -Graphit 7856 kcal/kg, Diamant 7873 kcal/kg.

Bei feuchten Brennstoffen besteht der Unterschied von oberem und unterem Heizwert aus der Verdampfungswärme nicht nur des bei der Verbrennung gebildeten Wassers, sondern auch des dabei verdampften Wassergehaltes des Brennstoffes.

Die Heizwerte von einigen festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen sind in Tab. 28 bis 31 angegeben¹.

¹ Vgl. auch Hütte Bd. I, 26. Aufl. S. 575 ff.

Tab. 28. Zusammensetzung und Heizwert fester Brennstoffe.

Brennstoff	Asche Gew. %	Wasser Gew. %	Zusammensetzung der aschefreien Trockensubstanz in Gew. %					Heizwert in kcal/kg im Verwendungsstand	
			C	H	S	O	N	oberer	unterer
Holz, lufttrocken	< 0,5	10-20	50	6	0,0	43,9	0,1	3800-4300	3500-4000
Torf, lufttrocken	< 15	15-35	50-60	4,5-6	0,3-2,5	30-40	1-4	3300-3900	2800-3600
Rohbraunkohle	2-8	50-60	65-75	5-8	0,5-4	15-26	0,5-2	2500-3100	2000-2700
Braunkohlenbrikett	4-10	12-18	80-90	4-6	0,7-1,4	4-12	0,6-2	5000-5100	4700-4800
Steinkohle	3-12	0-10	90-94	3-4	0,7-1	0,5-4	1-1,5	7000-8400	6500-8150
Anthrazit	2-6	0-5	97	0,4-0,7	0,6-1	0,5-1	1-1,5	8000-8300	7800-8100
Zechenkoks	8-10	1-7					1-1,5	6700-7300	6650-7250

Der Heizwert von Brennstoffgemischen läßt sich nach der Mischungsregel aus den Heizwerten der Bestandteile berechnen. Der Heizwert von chemischen Verbindungen ist aber nicht in dieser Weise aus den Heizwerten der Elementarbestandteile zu ermitteln, da bei der Bildung von Verbindungen aus den Elementen eine positive oder negative Verbindungswärme auftritt, um die der Heizwert von dem der Summe der Bestandteile abweicht. Bei den meisten festen und flüssigen technischen Brennstoffen ist die Verbindungswärme klein gegen den Heizwert, man kann diesen daher näherungsweise nach der sog. Verbandsformel

$$Q_u = [8100 c + 28000 (h - o/8) + 2500 s - 600 w] \text{ kcal/kg} \quad (279)$$

aus dem Heizwert der Bestandteile berechnen.

Eine Verbrennung heißt vollkommen, wenn alles Brennbare zu CO₂, H₂O und SO₂ verbrannt ist, sie heißt unvollkommen, wenn die Verbrennungserzeugnisse noch Kohle (in der Asche, der Schlacke oder als Ruß in den Abgasen) oder brennbare Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan oder andere Kohlenwasserstoffe) enthalten.

78. Sauerstoff- und Luftbedarf der vollkommenen Verbrennung, Menge und Zusammensetzung der Rauchgase.

Der Sauerstoffbedarf der vollkommenen Verbrennung, auf die wir uns hier beschränken, ergibt sich aus der Zusammensetzung der Brennstoffe mit Hilfe der Gleichungen (274). Bei festen und flüssigen Brennstoffen geben wir die Zusammensetzung in Gewichtsteilen (GT) an, bei gasförmigen Brennstoffen und Rauchgasen benutzen wir dagegen Raumeile (RT) und messen die Gase in Normal-kubikmeter. Auch für feste Stoffe kann man das Nm³ als Mengenmaß benutzen, wobei statt des Molekulargewichtes bei C und S das Atomgewicht einzusetzen ist. Bei Kohlenstoff ist also $1 \text{ Nm}^3 = \frac{12}{22,41} \text{ kg}$, bei Schwefel ist $1 \text{ Nm}^3 = \frac{32}{22,41} \text{ kg}$.

Tab. 29. Verbrennung flüssiger Brenn- und Betriebsstoffe.

Brennstoff	Molekular- gewicht <i>M</i>	Gehalt in Gew.-%		Kenn- zahl <i>σ</i>	spez. Gew. bei 15° kg/dm ³	Siede- temperatur ° C	Heizwert in kcal/kg		Verbrennung erfordert		Bei der Ver- brennung entstehen	
		C	H				oberer	unterer	<i>O_{min}</i> Nm ³ /kg	<i>L_{min}</i> Nm ³ /kg	CO ₂ Nm ³ /kg	H ₂ O Nm ³ /kg
Alkohol C ₂ H ₆ O	46,1	52	13	1,50	0,794	78,5	7 140	6 440	1,67	8,03	1,01	1,675
Spiritus 95%	—	—	—	1,50	0,809	78,6	6 740	6 040	1,59	7,6	1,06	1,66
90%	—	—	—	1,50	0,823	78,7	6 390	5 700	1,51	7,23	1,01	1,65
85%	—	—	—	1,50	0,836	78,9	6 030	5 340	1,42	6,85	0,95	1,64
Benzol (rein) C ₆ H ₆	78,1	92,2	7,8	1,25	0,884	80,2	10 000	9 590	2,47	11,8	1,975	0,985
Toluol C ₇ H ₈	92,1	91,2	8,8	1,285	0,890	110,8	10 210	9 750	2,52	12,0	1,95	1,01
Xylol „ C ₈ H ₁₀	106	90,5	9,5	1,313	0,870	139,4	10 270	9 740	2,55	12,15	1,94	1,21
Handelsbenzol I (90er Benzol) ¹	—	92,1	7,9	1,26	0,882	—	10 000	9 600	2,48	11,9	1,96	1,01
Handelsbenzol II (50er Benzol) ²	—	91,6	8,4	1,30	0,876	—	10 100	9 650	2,53	12,1	1,95	1,025
Naphthalin (rein) C ₁₀ H ₈ (Schmelztemp. 80°)	128	93,7	6,3	1,20	0,977 (bei 80°) 1,152 (festb. 15°)	218	9 640	9 300	2,41	11,55	2,02	0,802
Tetraïn (rein) C ₁₀ H ₁₂	132	90,8	9,2	1,30	0,975	205	10 240	9 750	2,53	12,1	1,95	1,167
Pentän C ₅ H ₁₂	72,1	83,2	16,8	1,60	0,627	36,0	11 750	10 850	2,86	13,6	1,782	2,14
Hexan C ₆ H ₁₄	86,1	83,6	16,4	1,584	0,659	68,7	11 550	10 670	2,84	13,5	1,793	2,09
Heptan C ₇ H ₁₆	100	83,9	16,1	1,571	0,683	98,4	11 460	10 600	2,83	13,5	1,80	2,05
Oktaan C ₈ H ₁₈	114	84,1	15,9	1,562	0,702	125,5	11 500	10 650	2,82	13,5	1,80	2,03
Benzin (Mittelwerte)	—	85	15	1,53	0,7—0,74	60—120	11 000	10 200	2,78	13,3	1,82	1,925

¹ 0,84 Benzol, 0,13 Toluol, 0,03 Xylol.

² 0,43 Benzol, 0,46 Toluol, 0,11 Hylol.

Tab. 30. Verbrennung einiger einfachen Gase.

Gasart	Formel	Molekular- gewicht <i>M</i>	Dichte bezogen auf Luft = 1	σ	Sauerstoff- bedarf O_{\min} Nm ³ /Nm ³	Luftbedarf L_{\min} Nm ³ /Nm ³	Heizwert	
							oberer kcal/Nm ³	unterer kcal/Nm ³
Wasserstoff	H ₂	2,016	0,0695	0	0,5	2,38	3 057	2 577
Kohlenoxyd	CO	28,00	0,967	0,50	0,5	2,38	3 014	3 014
Methan . .	CH ₄	16,03	0,554	2,00	2,0	9,52	9 570	8 620
Aethan . .	C ₂ H ₆	30,05	1,049	1,75	3,5	16,7	16 600	15 170
Propan . .	C ₃ H ₈	44,06	1,52	1,67	5,0	23,8	22 500	21 670
Butan . .	C ₄ H ₁₀	58,08	2,00	1,625	6,5	31,0	30 600	28 300
Aethylen .	C ₂ H ₄	28,03	0,975	1,50	3,0	14,3	15 400	14 470
Propylen .	C ₃ H ₆	42,05	1,45	1,50	4,5	21,4	22 270	20 850
Butylen . .	C ₄ H ₈	56,06	1,935	1,50	6,0	28,6	29 100	27 300
Azetylen .	C ₂ H ₂	26,02	0,906	1,25	2,5	11,9	16 050	13 460

Bei festen und flüssigen Brennstoffen bezeichnen wir¹ mit c , h , o , n , s , w und a den Gehalt in GT an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Wasser und Asche.

Bei gasförmigen Brennstoffen sei $(CO)_b$, $(H_2)_b$, $(CH_4)_b$, $(N_2)_b$ usw. der Gehalt des Brennstoffes an den betreffenden Gasen in RT.

O_{\min} sei die zur vollkommenen Verbrennung der Mengeneinheit des Brennstoffes erforderliche Sauerstoffmenge in Nm³ oder kmol.

L_{\min} die dazu erforderliche Luftmenge in Nm³ oder kmol.

Da Luft aus 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff besteht, ist

$$O_{\min} = 0,21 L_{\min}. \quad (280)$$

$V_{r, \min}$ sei die bei der Verbrennung mit L_{\min} entstehenden Rauchgasmenge. $[CO_2]_r$, $[O_2]_r$, $[N_2]_r$ sei der Gehalt des trockenen Rauchgases an dem betreffenden Einzelgas in RT. Weitere Bestandteile kommen nicht vor, da wir vollkommene Verbrennung voraussetzen und da bei der Abkühlung vor der Analyse sich mit dem Wasser auch die schweflige Säure ausscheidet.

a) Feste und flüssige Brennstoffe.

Bei einem festen oder flüssigen Brennstoff ist die Zusammensetzung in GT entweder durch Elementaranalyse oder bei einheitlichen Stoffen durch die chemische Formel gegeben. Es verbrennen

$$\begin{array}{lclclcl}
 c \text{ kg C} & \text{mit} & \frac{c}{12} \text{ kmol O}_2 & \text{zu} & \frac{c}{12} \text{ kmol CO}_2 \\
 h \text{ ,, H}_2 & \text{,,} & \frac{h}{4} \text{ ,, O}_2 & \text{,,} & \frac{h}{2} \text{ ,, H}_2\text{O} \\
 s \text{ ,, S} & \text{,,} & \frac{s}{32} \text{ ,, O}_2 & \text{,,} & \frac{s}{32} \text{ ,, SO}_2
 \end{array}$$

Nun sind in 1 kg sauerstoffhaltigem Brennstoff schon $\frac{O}{32}$ kmol Sauerstoff enthalten, um die sich der mit der Verbrennungsluft zuzuführende Sauerstoff vermindert. Damit ergibt sich für den Sauerstoffbedarf von 1 kg

¹ Vgl. Hütte Bd. I, 26. Aufl. S. 567. Berlin 1931.

Brennstoff

$$O_{\min} = \left(\frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} \right) \text{ kmol/kg} \quad (281)$$

oder in $\text{Nm}^3 = \frac{1}{22,41} \text{ kmol}$.

$$O_{\min} = \frac{22,41}{12} \left[c + 3 \left(h - \frac{o-s}{8} \right) \right] \text{ Nm}^3/\text{kg}$$

$$= 1,868 \ c \sigma \text{ Nm}^3/\text{kg}, \quad (281a)$$

wobei wir nach MOLLIER die Größe

$$\sigma = 1 + 3 \frac{h - (o-s)/8}{c} \quad (282)$$

als Kennzahl des Brennstoffes einführen; sie ist das Verhältnis des Sauerstoffbedarfes des Brennstoffes zu seinem Kohlenstoffgehalt, wenn beide Größen in kmol oder Nm^3 gemessen werden oder auch das Verhältnis des gesamten Sauerstoffbedarfes des Brennstoffes zu dem zur Verbrennung des Kohlenstoffgehaltes allein erforderlichen Sauerstoff. Als Kohlenstoffgehalt ist dabei der gesamte im Brennstoff enthaltene Kohlenstoff zu zählen, auch wenn er schon z. B. bei Gasen als Kohlen-säure oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbunden ist.

Der Mindestluftbedarf an trockener Verbrennungsluft ist dann

$$L_{\min} = \frac{O_{\min}}{0,21}$$

$$= 8,89 \left[c + 3 \left(h - \frac{o-s}{8} \right) \right] \text{ Nm}^3/\text{kg}$$

$$= 8,89 \ c \sigma \text{ Nm}^3/\text{kg}. \quad (283)$$

Die Kennzahl σ ist zweckmäßig, weil ihr Wert für bestimmte Brennstoffgruppen nur wenig schwankt, für reinen Kohlenstoff ist $\sigma = 1,0$, für technische Kohlen $\sigma = 1,1$ bis $1,2$, für schwere Öle etwa $\sigma = 1,2$, für leichte Öle steigt es bis auf $1,5$.

Wir betrachten nun die Zusammensetzung der Rauchgase. Aus 1 kg Brennstoff entstehen bei vollkom-

Tab. 31. Verbrennung einiger technischen Heizgase.

Gasart	Mittlere Zusammensetzung in Vol.-%						Scheinbares Molekular-gewicht M	Dichte bezogen auf Luft = 1	σ	ν	Sauerstoffbedarf O_{\min} Nm^3/Nm^3	Luftbedarf L_{\min} Nm^3/Nm^3		Heizwert	
	H_2	CO	CH_4	$C_m H_n$ (C, H_1)	CO_2	N_2						oberer kcal/Nm^3	unterer kcal/Nm^3		
Steinkohlen-Schmelgas	27	7	48	13	3	2	15,7	0,54	1,81	0,024	1,52	7,25	7630	6920	
Leuchtgas I	51	8	32	4	2	3	11,2	0,39	2,11	0,060	1,055	5,03	5480	4890	
Leuchtgas II	56	13	23	2,5	2	3,5	11,0	0,38	2,15	0,085	0,88	4,19	4690	4170	
Koksofengas	50	8	29	4	2	7	11,85	0,41	2,11	0,149	0,99	4,72	5150	4600	
Wassergas	49	42	0,5	—	5	3	15,9	0,55	0,979	0,063	0,465	2,215	2810	2580	
Mischgas	12	28	3	0,2	3	54	25,1	0,87	0,773	1,87	0,266	1,267	1540	1440	
Monogas	25	12	4	0,3	16	43	23,7	0,82	0,840	1,32	0,274	1,305	1550	1390	
Luftgas	6	23	3	0,2	5	62	26,6	0,92	0,672	1,97	0,211	1,005	1200	1150	
Gichtgas	4	28	—	—	8	60	28,2	0,97	0,445	1,87	0,16	0,763	970	950	

mener Verbrennung

$$\text{an Kohlensäure } \frac{c}{12} \text{ kmol/kg} = \frac{22,41}{18} c \text{ Nm}^3/\text{kg} = \frac{11}{3} \text{ kg/kg},$$

$$\text{an Wasser } \left(\frac{h}{2} + \frac{w}{18} \right) \text{ kmol/kg} = \frac{22,41}{18} (9h + w) \text{ Nm}^3/\text{kg} = (9h + w) \text{ kg/kg},$$

$$\text{an Schwefeldioxyd } \frac{s}{32} \text{ kmol/kg} = \frac{22,41}{32} s \text{ Nm}^3/\text{kg} = 2 s \text{ kg/kg}.$$

Beim Wasser tritt auch der Wassergehalt w des Brennstoffes in den Rauchgasen auf. Im ganzen werden also aus dem Brennstoff an Gasen gebildet

$$\left(\frac{c}{12} + \frac{h}{2} + \frac{w}{18} + \frac{s}{32} \right) \text{ kmol/kg} = \frac{22,41}{12} \left(c + 6h + \frac{2}{3}w + \frac{3}{8}s \right) \text{ Nm}^3/\text{kg}. \quad (284)$$

Dafür wird der Verbrennungsluft an Sauerstoff O_{\min} nach Gl. (281a) entzogen und wir erhalten die Rauchgasmenge

$$V_{r,\min} = L_{\min} + \frac{22,41}{12} \left(3h + \frac{3}{8}o + \frac{2}{3}w \right) \text{ Nm}^3/\text{kg}, \quad (285)$$

d. h. bei der Verbrennung wächst das Gasvolumen um

$$\frac{22,41}{12} \left(3h + \frac{3}{8}o + \frac{2}{3}w \right) \text{ Nm}^3/\text{kg}.$$

Diese Zunahme wird bei vollkommener Verbrennung nur durch den Gehalt des Brennstoffes an Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser hervorgerufen.

Erfahrungsgemäß kann man Brennstoffe in technischen Feuerungen nur bei Luftüberschuß vollständig verbrennen.

Man führt der Feuerung je kg Brennstoff daher die Luftmenge

$$L = \lambda L_{\min} \quad (286)$$

zu, wobei λ die Luftüberschußzahl ist. Die Rauchgase haben dann das Volumen

$$V_r = L + \frac{22,41}{12} \left(3h + \frac{3}{8}o + \frac{2}{3}w \right) \text{ Nm}^3/\text{kg}. \quad (287)$$

Der überschüssige Sauerstoff $(\lambda - 1) O_{\min}$ und der gesamte Stickstoff $0,79 \cdot L$ gehen unverändert durch die Feuerung hindurch.

b) Gasförmige Brennstoffe.

Bei gasförmigen Brennstoffen geben wir die Zusammensetzung in Raumteilen einer willkürlichen Raumeinheit (RE) an und erhalten z. B. durch die Analyse

$$(\text{CO})_b + (\text{H}_2)_b + (\text{CH}_4)_b + (\text{C}_2\text{H}_4)_b + (\text{O}_2)_b + (\text{N}_2)_b + (\text{CO}_2)_b = 1 \text{ RE}, \quad (288)$$

wobei die einzelnen Klammerausdrücke Zahlen sind, die den Gehalt des Brennstoffes an dem betreffenden Gas in Bruchteilen des Gesamtvolumens angeben. Die genannten Bestandteile sind nur als Beispiel gewählt,

es können natürlich noch weitere vorkommen, wobei sich die Zahl der Glieder der Gl. (288) entsprechend erhöht.

Zur vollständigen Verbrennung dieses Brennstoffes braucht man nach den Gl. (274) und (275) die Sauerstoffmenge

$$O_{\min} = 0,5 [(CO)_b + (H_2)_b] + 2 (CH_4)_b + 3 (C_2H_4)_b - (O_2)_b \quad (289)$$

und es sind bei Verbrennung mit der Luftmenge $L = \lambda L_{\min}$ in den Rauchgasen enthalten:

an Kohlensäure	$(CO_2)_b + (CO)_b + (CH_4)_b + 2 (C_2H_4)_b,$
„ Wasser	$(H_2)_b + 2 [(CH_4)_b + (C_2H_4)_b],$
„ Sauerstoff	$(\lambda - 1) O_{\min} = 0,21 L - O_{\min},$
„ Stickstoff	$(N_2)_b + 0,79 L,$

alles angegeben in RE.

Der Vergleich der Summe von Brenngas und Luft mit dem Gesamtvolumen der Rauchgase ergibt eine Volumenverminderung um

$$0,5 [(CO)_b + (H_2)_b],$$

die nur durch den CO- und H₂-Gehalt verursacht wird, da CH₄ und C₂H₄ ohne Volumenänderung verbrennen.

Die Kennzahl σ unseres Gases ist

$$\sigma = \frac{0,5 [(CO)_b + (H_2)_b] + 2 (CH_4)_b + 3 (C_2H_4)_b - (O_2)_b}{(CO)_b + (CH_4)_b + 2 (C_2H_4)_b + (CO_2)_b} \quad (290)$$

Für den Stickstoffgehalt des Brennstoffes führen wir nach MOLLIER eine weitere Kennzahl

$$\nu = \frac{(N_2)_b}{(CO)_b + (CH_4)_b + 2 (C_2H_4)_b + (CO_2)_b} \quad (291)$$

ein, die das Verhältnis des Stickstoffgehaltes zum Kohlenstoffgehalt, beide gemessen in kmol, angibt.

79. Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der trockenen Rauchgase, der Zusammensetzung des Brennstoffes und dem Luftüberschuß.

Die Rauchgase werden vor der Analyse getrocknet, dabei scheidet sich ihr Gehalt an Wasser und schwefliger Säure aus, so daß man bei vollständiger Verbrennung, auf die wir uns hier beschränken wollen, nur Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff feststellt. Das Analysenergebnis sei

$$[CO_2]_r + [O_2]_r + [N_2]_r = 1 \text{ RE}, \quad (292)$$

wobei die Klammerausdrücke den Gehalt an dem betreffenden Gas in Bruchteilen einer willkürlichen Raumeinheit angeben. Wir wollen nun das Verhältnis der Bestandteile durch die Luftüberschußzahl λ und die Kennzahlen σ und ν des Brennstoffes ausdrücken.

Die Kennzahl σ war das Verhältnis des gesamten Sauerstoffbedarfs des Brennstoffes zu seinem Kohlenstoffgehalt, beide in Mol angegeben.

Nun entstehen bei der vollkommenen Verbrennung von einer Mengeneinheit Brennstoff ebenso viel Mole CO_2 als Mole C im Brennstoff vorhanden waren. Es ist daher auch

$$\sigma = \frac{O_{\min}^{\text{kmol}}}{[\text{CO}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}}, \quad (293)$$

wenn $[\text{CO}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}$ die CO_2 -Menge des Rauchgases in kmol ist. Andererseits enthalten die Rauchgase an Sauerstoff in kmol

$$[\text{O}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}} = (\lambda - 1) O_{\min}^{\text{kmol}}.$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis des Sauerstoffgehaltes zum Kohlen säuregehalt des Rauchgases, das wir statt in Mol auch in RT angeben können

$$\frac{[\text{O}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}}{[\text{CO}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{r}}}{[\text{CO}_2]_{\text{r}}} = (\lambda - 1) \sigma. \quad (294)$$

Im ganzen tritt mit der Verbrennungsluft in die Feuerung die Sauerstoffmenge $\lambda O_{\min}^{\text{kmol}}$ und die Stickstoffmenge $\frac{0,79}{0,21} \lambda O_{\min}^{\text{kmol}}$ ein. Bezogen auf die CO_2 -Menge der Rauchgase ergibt sie sich mit Hilfe von Gl. (293) für die Stickstoffmenge $\frac{0,79}{0,21} \lambda \sigma [\text{CO}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}$. Den Stickstoffgehalt des Brenngases bezogen auf seinen Kohlenstoffgehalt hatten wir mit ν bezeichnet. Da der Stickstoff unverändert ins Rauchgas übergeht und da dieses ebenso viele Mol CO_2 enthält wie Mol C im Brennstoff waren, ist die aus dem Brennstoff stammende Stickstoffmenge des Rauchgases $\nu [\text{CO}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}$. Damit erhalten wir für das Verhältnis des gesamten Stickstoffgehaltes des Rauchgases zu seinem Kohlen säuregehalt die Gleichung

$$\frac{[\text{N}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}}{[\text{CO}_2]_{\text{r}}^{\text{kmol}}} = \frac{[\text{N}_2]_{\text{r}}}{[\text{CO}_2]_{\text{r}}} = \frac{0,79}{0,21} \lambda \sigma + \nu. \quad (295)$$

Löst man die drei Gl. (292), (294) u. (295) nach $[\text{CO}_2]_{\text{r}}$, $[\text{O}_2]_{\text{r}}$ und $[\text{N}_2]_{\text{r}}$, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} [\text{CO}_2]_{\text{r}} &= \frac{0,21}{(\lambda - 0,21) \sigma + 0,21 (\nu + 1)}, \\ [\text{O}_2]_{\text{r}} &= \frac{0,21 (\lambda - 1) \sigma}{(\lambda - 0,21) \sigma + 0,21 (\nu + 1)}, \\ [\text{N}_2]_{\text{r}} &= \frac{0,79 \lambda \sigma + 0,21 \nu}{(\lambda - 0,21) \sigma + 0,21 (\nu + 1)}, \end{aligned} \right\} (296)$$

und aus der ersten dieser Gleichungen

$$\lambda = \frac{0,21}{\sigma} \left(\frac{1}{[\text{CO}_2]_{\text{r}}} + \sigma - 1 - \nu \right). \quad (297)$$

Bei festen und flüssigen Brennstoffen ist in der Regel der Stickstoffgehalt

zu vernachlässigen und man erhält:

$$\left. \begin{aligned} [\text{CO}_2]_r &= \frac{0,21}{(\lambda - 0,21)\sigma + 0,21}, \\ [\text{O}_2]_r &= \frac{0,21(\lambda - 1)\sigma}{(\lambda - 0,21)\sigma + 0,21}, \\ [\text{N}_2]_r &= \frac{0,79\lambda\sigma}{(\lambda - 0,21)\sigma + 0,21}, \end{aligned} \right\} (298)$$

$$\lambda = \frac{0,21}{\sigma} \left(\frac{1}{[\text{CO}_2]_r} + \sigma - 1 \right). \quad (299)$$

Diese Formeln erlauben aus dem CO_2 -Gehalt der trockenen Rauchgase bei bekannten Kennziffern σ und ν des Brennstoffes auf den Luftüberschuß, mit dem die Verbrennung erfolgte, zu schließen.

Bei der vollkommenen Verbrennung von reinem Kohlenstoff ist stets $[\text{N}_2]_r = 0,79$ und $[\text{CO}_2]_r + [\text{O}_2]_r = 0,21$, da für den verbrauchten Sauerstoff das gleiche Volumen Kohlensäure entsteht, unabhängig vom Luftüberschuß.

Bei stickstoffreiem Brennstoff kann man aus den ersten beiden Gl. (298) die Kennziffer σ entfernen und erhält, wenn man nach λ auflöst, für den Luftüberschuß

$$\lambda = \frac{1 - [\text{CO}_2]_r - [\text{O}_2]_r}{1 - [\text{CO}_2]_r - \frac{1}{0,21} [\text{O}_2]_r}.$$

Diese Formel ist aber unverwendbar, da sie eine praktisch nicht erreichbare Genauigkeit der Rauchgasanalyse voraussetzt.

80. Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck.

Haben Brennstoff und Verbrennungsluft eine Temperatur von 0° und werden die Rauchgase nach der Verbrennung wieder auf diese Temperatur abgekühlt, so erhält man die Verbrennungswärme \mathfrak{S}_0 bei 0° . Führt man den Vorgang bei anderen Temperaturen aber bei demselben Druck durch, so ergeben sich im allgemeinen andere Verbrennungswärmen \mathfrak{S}_t . Erwärmt man die Stoffe vor der Verbrennung von 0° auf t , verbrennt unter Abfuhr der Verbrennungswärme \mathfrak{S}_t bei dieser Temperatur und kühlt dann wieder auf 0° ab, so muß nach dem ersten Hauptsatz im ganzen dieselbe Energie umgesetzt sein, wie bei der Verbrennung bei 0° . Für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck gilt dann

$$\mathfrak{S}_t = \mathfrak{S}_0 + t (\Sigma [G_1 c_{p1}] - \Sigma [G_2 c_{p2}]), \quad (300)$$

wobei G_1 und G_2 die Gewichte und c_{p1} und c_{p2} die spezifischen Wärmen der einzelnen Stoffe vor und nach der Verbrennung sind. Die Summen erstrecken sich über alle beteiligten Stoffe. Für die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen gilt der gleiche Ausdruck, wenn man darin c_p durch c_v ersetzt. Dasselbe ergibt sich, wenn man in den Gl. (276) und (277) die temperaturabhängigen Werte $i = i_0 + c_p t$ und $u = u_0 + c_v t$ einführt.

Auf gleiche Weise läßt sich die Temperaturabhängigkeit jeder Wärmetönung, sowie von Schmelz- und Verdampfungswärmen ausrechnen. Die Wärmetönung ist immer dann temperaturabhängig, wenn die Summen der Wärmekapazitäten aller beteiligten Stoffe vorher und nachher voneinander abweichen.

Für 1 kg reinen Kohlenstoff gilt bei 0° und konstantem Druck die Gleichung

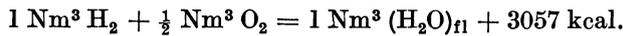
$$1 \text{ kg C} + \frac{8}{3} \text{ kg O}_2 = \frac{11}{3} \text{ kg CO}_2 + 8100 \text{ kcal.}$$

Die spezifische Wärme von Kohlenstoff ist $c = 0,20 \text{ kcal/kg grad}$ von Sauerstoff $c_p = 0,218 \text{ kcal/kg grad}$, von Kohlensäure $c_p = 0,202 \text{ kcal/kg grad}$. Damit ergibt Gl. (300) für den Heizwert bei der Temperatur t

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_t &= \mathfrak{H}_0 + t \left(0,20 + \frac{8}{3} \cdot 0,218 - \frac{11}{3} \cdot 0,202 \right) \text{ kcal/kg grad} \\ &= \left(8100 + 0,04 \frac{t}{\text{grad}} \right) \text{ kcal/kg,} \end{aligned}$$

also nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit.

Größer ist die Temperaturabhängigkeit des Heizwertes bei der Verbrennung von Wasserstoff zu flüssigem Wasser nach der Gleichung



Mit den spez. Wärmen in kcal/kmol grad von 6,86 für H_2 , 6,99 für O_2 und 18,016 für $(\text{H}_2\text{O})_{fl}$ erhält man

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_t &= \mathfrak{H}_0 + \frac{t}{22,41} \left(6,86 + \frac{6,99}{2} - 18,016 \right) \text{ kcal/Nm}^3 \text{ grad} \\ &= \left(3057 - 0,342 \frac{t}{\text{grad}} \right) \text{ kcal/Nm}^3. \end{aligned}$$

Innerhalb der normalen Schwankungen der Umgebungstemperatur kann man die Temperaturabhängigkeit meist vernachlässigen.

Die Druckabhängigkeit der Verbrennungswärme ermittelt man, indem man einerseits bei normalem Druck verbrennt, andererseits Brennstoff und Luft umkehrbar und isotherm auf höheren Druck bringt, die Verbrennung stattfinden läßt unter Abfuhr der Verbrennungswärme bei dem konstant gehaltenen höheren Druck und dann die Verbrennungsgase wieder umkehrbar isotherm auf den Anfangsdruck entspannt. Nach dem 1. Hauptsatz muß in beiden Fällen der gesamte Energieumsatz derselbe sein. Da bei der isothermen Zustandsänderung von vollkommenen Gasen die umgesetzten Wärmen gleich den Arbeitsleistungen sind, folgt, daß eine Abhängigkeit der Verbrennungswärme vom Druck nur vorhanden ist, wenn das Gesamtvolumen V_1 der beteiligten Stoffe vor der Verbrennung verschieden ist von dem Volumen V_2 nach der Verbrennung, beide Volumina bei normalem Druck gemessen. Ist \mathfrak{H}_p die Verbrennungswärme bei dem normalen Drucke P_0 , so gilt für die Verbrennungswärme \mathfrak{H}_p bei dem Druck P

$$\mathfrak{H}_p = \mathfrak{H}_{p_0} + AP_0 (V_1 - V_2) \ln \frac{P}{P_0}. \quad (301)$$

Die vollständige Verbrennung von Kohlenstoff ist vom Druck unabhängig, da das Volumen sich dabei nicht ändert. Bei der Verbrennung von $1 \text{ Nm}^3 \text{ CO}$ mit $\frac{1}{2} \text{ Nm}^3 \text{ O}_2$ zu $1 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$ bei 0° und 1 at nimmt das Volumen um $0,5 \text{ m}^3$ ab, es ist daher

$$\mathfrak{H}_p - \mathfrak{H}_{p_0} = \frac{10\,000}{427} 0,5 \ln \frac{P}{P_0} \text{ kcal/Nm}^3.$$

Für eine Drucksteigerung von 1 auf 1,1 at ergibt das eine Zunahme des Heizwertes um $1,1 \text{ kcal/Nm}^3$ bei einem normalen Heizwert des CO von 3014 kcal/Nm^3 . Innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen des Barometerstandes ist also die Druckabhängigkeit der Heizwerte zu vernachlässigen und es ist praktisch gleich, ob man die Heizwerte bei 1 at oder 760 mm Q.-S. angibt.

In gleicher Weise läßt sich die Druckabhängigkeit anderer Wärmestönungen untersuchen.

81. Verbrennungstemperatur und Wärmehalt der Rauchgase.

Die bei der Verbrennung entstehende Wärme erhöht die Temperatur der Rauchgase. Wenn keine Wärme nach außen verlorengeht, und die Gase nicht dissoziieren, wird die theoretische Verbrennungstemperatur erreicht. Diese ist dadurch bestimmt, daß die mitgebrachte fühlbare Wärme von Brennstoff und Luft, vermehrt um den unteren Heizwert, dem Wärmehalt der Rauchgase bei der theoretischen Verbrennungstemperatur gleich sein muß.

Von 1 kg festem oder flüssigem Brennstoff von der Temperatur t_b und der mittleren spez. Wärme $[c]_0^{t_b}$ wird die fühlbare Wärme $[c]_0^{t_b} \cdot t_b$ mitgebracht, die Verbrennungsluft λL_{\min} in Mol je kg Brennstoff von der Temperatur t_l und der mittleren Molwärme $[\mathfrak{C}_p]_{\text{Luft}}^{t_l}$ bringt die Wärmemenge $\lambda L_{\min} [\mathfrak{C}_p]_{\text{Luft}}^{t_l} \cdot t_l$ mit. Der Wärmehalt des Rauchgases ergibt sich als Summe der Wärmehalte seiner einzelnen Bestandteile CO_2 , H_2O , N_2 und O_2 aus ihren mittleren spez. Wärmen und der gesuchten theoretischen Verbrennungstemperatur. Es gilt also die Gleichung

$$\mathfrak{H}_u + [c]_0^{t_b} \cdot t_b + \lambda L_{\min} [\mathfrak{C}_p]_{\text{Luft}}^{t_l} \cdot t_l = \left\{ \frac{c}{12} [\mathfrak{C}_p]_{\text{CO}_2}^t + \left(\frac{h}{2} + \frac{w}{18} \right) [\mathfrak{C}_p]_{\text{H}_2\text{O}}^t \right\} + 0,21 (\lambda - 1) L_{\min} [\mathfrak{C}_p]_{\text{O}_2}^t + 0,79 \lambda L_{\min} [\mathfrak{C}_p]_{\text{N}_2}^t \cdot t, \quad (302)$$

wobei die mittleren spez. Wärmen je kmol aus Tabelle 13 S. 44 zu entnehmen sind.

Bei gasförmigen Brennstoffen geht man besser von 1 kmol Brenngas aus und erhält die Gleichung

$$\mathfrak{H}_u^{\text{kmol}} + t_b \cdot \sum (B) [\mathfrak{C}_p]_0^{t_b} + t_l \cdot \lambda L_{\min} [\mathfrak{C}_p]_{\text{Luft}}^{t_l} = t \cdot \sum [R] [\mathfrak{C}_p]_0^t \quad (303)$$

Dabei bezeichnet (B) die nach Gl. (288) im Brenngas, $[R]$ die nach Gl. (292) im Rauchgas enthaltenen Bestandteile, jeweils gemessen in kmol je kmol

Brenngas. Die Summen sind über alle Bestandteile nach Multiplikation mit den zugehörigen mittleren Molwärmern zu erstrecken.

Die unbekanntere theoretische Verbrennungstemperatur t kommt auf der rechten Seite von Gl. (302) und (303) auch noch in den mittleren spez. Wärmern vor. Man entnimmt daher der Tabelle 13 zunächst für einen geschätzten Wert von t die mittlere spez. Wärme der Rauchgasbestandteile und rechnet damit t nach Gl. (302) oder (303) aus. Für den so ermittelten Wert entnimmt man der Tabelle 13 verbesserte Werte der spez. Wärmern und wiederholt die Berechnung von t .

Setzt man an Stelle der theoretischen Verbrennungstemperatur t in Gl. (302) und (303) die Temperatur t_s ein, mit der die Gase in den Schornstein abziehen, so stellen die rechten Seiten dieser Gleichungen den Schornsteinverlust dar bei einer Umgebungstemperatur von 0° .

Erfolgt die Verbrennung bei konstantem Volumen, so sind in den vorstehenden Gleichungen statt der spezifischen Wärmern und Heizwerte bei konstantem Druck die bei konstantem Volumen einzusetzen.

Die vorstehende Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur berücksichtigt nicht die oberhalb 1500° merklich werdende Dissoziation. Bei hohen Temperaturen verläuft die chemische Reaktion nicht vollständig, sondern es bleibt ein mit steigender Temperatur und mit sinkendem Druck zunehmender Teil des Brennstoffes unverbrannt, trotzdem noch freier Sauerstoff vorhanden ist.

Durch die Dissoziation sinkt die Verbrennungstemperatur...Die chemische Thermodynamik erlaubt die Dissoziation genau zu berechnen, worauf wir hier aber nicht eingehen wollen. Im nächsten Abschnitt werden wir den Einfluß der Dissoziation in einem Wärmeinhaltsdiagramm für Rauchgas berücksichtigen.

Nach den abgeleiteten Formeln ist die Verbrennungstemperatur um so höher, je größer der Heizwert des Brennstoffes und je kleiner der Luftüberschuß ist. Man kann die Verbrennungstemperatur steigern durch Vorwärmen des Brennstoffes und der Verbrennungsluft (Luftvorwärmer bei Dampfkesseln, Regenerativfeuerung) und durch Verbrennen mit reinem Sauerstoff.

In praktischen Feuerungen bleibt die wirkliche Flammentemperatur wegen der Wärmeverluste stets unter der theoretischen Verbrennungstemperatur, auch wenn dabei die Dissoziation berücksichtigt ist. Schon von der Oberfläche der glühenden Kohle, also unmittelbar an der Entstehungsstelle der Verbrennungswärme geht durch Strahlung Wärme verloren, die gar nicht erst in den Flammgasen fühlbar wird. In der leuchtenden Flamme strahlt glühender, fein verteilter Kohlenstoff Wärme in die Umgebung aus. Sogar die schwach leuchtenden Gasflammen (Bunsenbrenner) senden in erheblichem Maße ultrarote Wärmestrahlung aus, die ihre Temperatur herabsetzt. Durch diese Wärmeverluste sinkt die wirkliche Flammentemperatur erheblich unter ihren theoretischen Wert.

Die höchsten Verbrennungstemperaturen von etwa 3100° erreicht man mit einem Azetylen-Sauerstoffgemisch im Schweißbrenner, da Azetylen (C_2H_2) eine stark endotherme Verbindung ist, deren Verbindungswärme zu dem Heizwert ihrer Bestandteile hinzukommt.

82. Das i, t -Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbrennungsvorgänge.

Die Ermittlung der Verbrennungstemperatur nach den obigen Formeln ist recht umständlich. Man kann sie vereinfachen mit Hilfe des zuerst von W. SCHÜLE¹ vorgeschlagenen i, t -Diagramms, in dem der Wärmeinhalt je Nm^3 Rauchgas über der Temperatur aufgetragen ist. Dabei ist als Wärmeinhalt i aber nur die fühlbare Wärme des Rauchgases verstanden, entsprechend dem unteren Heizwert, also ohne die latente Verdampfungswärme des Wassergehaltes. Genau genommen müßte man für jede mögliche Zusammensetzung des Rauchgases ein besonderes i, t -Diagramm zeichnen. Die Erfahrung zeigt aber, wie P. ROSIN und R. FEHLING² nachgewiesen haben, daß man innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit denen sich feuerungstechnische Rechnungen überhaupt ausführen lassen, mit einem einzigen Diagramm auskommt. Bei der Verbrennung mit der theoretischen Menge gewöhnlicher Luft (nicht bei der Verbrennung mit Sauerstoff!) ist nämlich der Wärmeinhalt i je Nm^3 Rauchgas bei Kohlenstoff nahezu derselbe wie bei Wasserstoff. Denn aus $1 \text{ Nm}^3 = 1/22,41 \text{ kmol}$ Kohlenstoff mit $\xi_u = 4338 \text{ kcal/Nm}^3$ entstehen $\left(1 + \frac{79}{21}\right) \text{ Nm}^3$ Rauchgas mit dem Wärmeinhalt

$$i = \frac{4338}{1 + \frac{79}{21}} = 910 \text{ kcal/Nm}^3.$$

Aus 1 Nm^3 Wasserstoff mit $\xi_u = 2577 \text{ kcal/Nm}^3$ entstehen $\left(1 + \frac{79}{2 \cdot 21}\right) \text{ Nm}^3$ Rauchgas mit dem Wärmeinhalt

$$i = \frac{2577}{1 + \frac{79}{2 \cdot 21}} = 894 \text{ kcal/Nm}^3.$$

Ferner ist auch die mittlere spez. Wärme von 1 Nm^3 Kohlenstoffrauchgas nahezu die gleiche wie von 1 Nm^3 Wasserstoffrauchgas. Bei 1500° z. B. ist mit den Zahlen der Tabelle 13 bei vollständiger Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge die mittlere Molwärme von Kohlenstoffrauchgas

$$[\mathcal{C}_p]_0^{1500} = 0,21 \cdot 12,56 + 0,79 \cdot 7,78 = 8,78 \text{ kcal/kmol grad}$$

von Wasserstoffrauchgas

$$[\mathcal{C}_p]_0^{1500} = (0,42 \cdot 9,84 + 0,79 \cdot 7,78)/1,21 = 8,50 \text{ kcal/kmol grad.}$$

Die Verschiedenheiten der Verbrennungswärmen von C und H_2 und der spez. Wärmen von CO_2 und H_2O werden also in ihrer Wirkung auf den Wärmeinhalt und die spez. Wärme von 1 Nm^3 Rauchgas dadurch bis auf wenige Prozente ausgeglichen, daß nach den Verbrennungsgleichungen der Sauerstoff der Luft die gleiche Molzahl CO_2 aber die doppelte Molzahl H_2O entstehen läßt.

¹ Z. VDI, Bd. 60 (1916) S. 630.

² Z. VDI, Bd. 71 (1927) S. 383 und Das i, t -Diagramm der Verbrennung. Berlin: VDI-Verlag 1929.

Da alle technischen Brennstoffe wesentlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und da die Verbindungswärme meist klein gegen den Heizwert ist, kann man für den Wärmeinhalt und die spez. Wärme der Rauchgase aller dieser Brennstoffe das Mittel der oben berechneten Werte der Rauchgase von C und H_2 einsetzen, ohne einen größeren Fehler als höchstens $\pm 1,5\%$ zu machen, der bei der sonstigen Unsicherheit der Verbrennungsrechnungen erträglich ist.

Wenn die spez. Wärmen praktisch dieselben sind, muß auch die Ab-

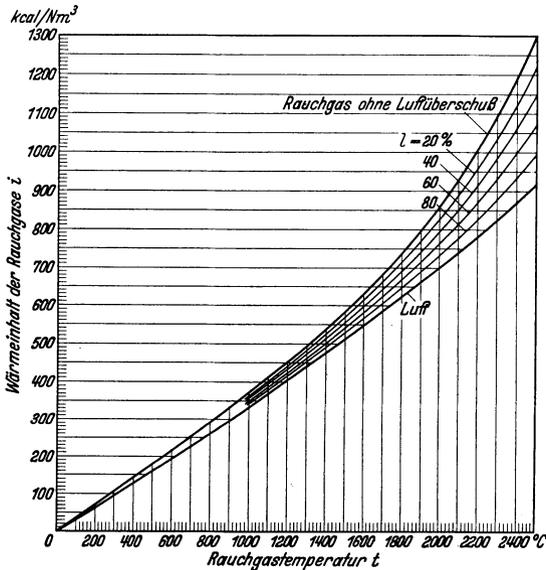


Abb. 163.

Das i, t -Diagramm der Verbrennung nach ROSIN und FEHLING.

hängigkeit des Wärmeinhaltes je Nm^3 Rauchgas von der Temperatur für alle Brennstoffe dieselbe sein. Diese Abhängigkeit gibt die oberste Kurve des i, t -Diagramms der Abb. 163 nach ROSIN und FEHLING. Die Kurve berücksichtigt auch schon die oberhalb 1500° merklich werdende Dissoziation. Ihre Berechnung, auf die wir hier nicht eingehen wollen, zeigt, daß man auch hier mit einer Kurve für alle Brennstoffe auskommt ohne praktisch ins Gewicht fal-

lende Fehler zu machen. Die Dissoziation vermindert bei gleichem Wärmeinhalt die Temperatur, da ein Teil der Wärme zur Spaltung von CO_2 und H_2O aufgewandt wird.

Wird nicht mit der theoretischen Luftmenge, sondern mit Luftüberschuß verbrannt, so ist die spez. Wärme der Rauchgase kleiner, weil die Molwärme der beigemischten Luft merklich kleiner als die des luftfreien Rauchgases ist. Bei 1500° z. B. ist nach Tabelle 13 für Luft

$$[C_p]_0^{1500} = 7,84 \text{ kcal/kmol grad.}$$

Denken wir uns das Rauchgas nur aus Luft bestehend, so stellt die unterste Kurve der Abb. 163 die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der Temperatur dar. Die zwischen den beiden Kurven des luftfreien Rauchgases und der reinen Luft, durch gleichmäßiges Teilen ihres senkrechten Abstandes erhaltenen dünn gezeichneten Linien entsprechen Rauchgasen mit verschiedenem Luftgehalt l . Mit der Luftüberschußzahl λ ist der Luftgehalt durch die Gleichung

$$l = \frac{(\lambda - 1) L_{\min}}{V_r} = \frac{(\lambda - 1) L_{\min}}{V_{r \min} + (\lambda - 1) L_{\min}} \quad (304)$$

verknüpft, wobei V_r das gesamte Rauchgasvolumen nach Gl. (287) ist.

Das i, t -Diagramm kann in folgender Weise benutzt werden:

Man geht aus von dem Heizwert ξ_u des Brennstoffes und bestimmt aus seiner Zusammensetzung nach Gl. (283) und (285) L_{\min} und $V_{r, \min}$ und erhält damit und mit dem nach der Erfahrung zu wählenden Luftüberschuß λ nach Gl. (304) den Luftgehalt des Rauchgases. Weiter bestimmt man den Wärmeinhalt des Rauchgases

$$i = \frac{\xi_u}{V_{r, \min} + (\lambda - 1) L_{\min}}, \quad (305)$$

geht damit in das i, t -Diagramm der Abb. 163 hinein und findet mit Hilfe der Kurve des entsprechenden Luftgehaltes l die Verbrennungstemperatur.

Man kann aber, wie ROSIN und FEHLING gezeigt haben, auch ohne die Kenntnis der Brennstoffzusammensetzung auskommen, wenn man gewisse empirische Beziehungen zwischen dem unteren Heizwert und dem Rauchgasvolumen bei Verbrennung ohne Luftüberschuß benutzt.

Zahlreiche mit verschiedenen Brennstoffen durchgeführte Verbrennungsrechnungen ergaben, daß jeweils für Gruppen verwandter Brennstoffe sich Mindestluftbedarf und Mindestrauchgasvolumen als folgende lineare Funktionen des Heizwertes darstellen lassen:

Feste Brennstoffe:

$$\left. \begin{aligned} V_{r, \min} &= \left(\frac{0,89 \xi_u}{1000 \text{ kcal/kg}} + 1,65 \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{kg}}; \\ L_{\min} &= \left(\frac{1,01 \xi_u}{1000 \text{ kcal/kg}} + 0,5 \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{kg}}. \end{aligned} \right\} (306)$$

Öle:

$$\left. \begin{aligned} V_{r, \min} &= \left(\frac{1,11 \xi_u}{1000 \text{ kcal/kg}} \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{kg}}; \\ L_{\min} &= \left(\frac{0,85 \xi_u}{1000 \text{ kcal/kg}} + 2,0 \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{kg}}. \end{aligned} \right\} (307)$$

Arm-gase (Hochofengas, Generatorgas, Wassergas):

$$\left. \begin{aligned} V_{r, \min} &= \left(\frac{0,725 \xi_u}{1000 \text{ kcal/Nm}^3} + 1,0 \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{Nm}^3}; \\ L_{\min} &= \left(\frac{0,875 \xi_u}{1000 \text{ kcal/Nm}^3} \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{Nm}^3}. \end{aligned} \right\} (308)$$

Reichgase (Leuchtgas, Koksofengas, Ölgas):

$$\left. \begin{aligned} V_{r, \min} &= \left(\frac{1,14 \xi_u}{1000 \text{ kcal/Nm}^3} + 0,25 \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{Nm}^3}; \\ L_{\min} &= \left(\frac{1,09 \xi_u}{1000 \text{ kcal/Nm}^3} - 0,25 \right) \frac{\text{Nm}^3}{\text{Nm}^3}. \end{aligned} \right\} (309)$$

Bei den festen und flüssigen Brennstoffen ist ξ_u je kg, bei den Gasen je Nm^3 angegeben.

Mit diesen Formeln ergibt sich aus dem Heizwert sofort L_{\min} und $V_{r, \min}$. Mit Hilfe des Luftüberschusses erhält man die gesamte Rauchgas-

menge $V_r = V_{r,\min} + (\lambda - 1) L_{\min}$ und den Luftgehalt l der Rauchgase nach Gl. (304). Mit dem Wärmehalt $i = \frac{\dot{Q}_u}{V_r}$ geht man nun in das *i, t*-Diagramm der Abb. 163 hinein und findet mit Hilfe der Kurve des Luftgehaltes die Verbrennungstemperatur.

Durch dieses empirische, für praktische Zwecke meist genügend genaue Näherungsverfahren wird die Verbrennungsrechnung außerordentlich vereinfacht. Man kann es aber nur auf die Verbrennung mit gewöhnlicher Luft, nicht auf die Verbrennung mit Sauerstoff anwenden.

83. Unvollkommene Verbrennung.

Bei Luftmangel bzw. nicht genügendem Luftüberschuß bleibt die Verbrennung unvollkommen, wobei die Rauchgase CO , H_2 , CH_4 und andere Kohlenwasserstoffe sowie Ruß enthalten können. Daneben kann trotzdem noch freier Sauerstoff vorhanden sein, aus folgenden Gründen: Auf einem Rost z. B. liegt die glühende Kohle nicht überall gleich hoch. An Stellen großer Schichthöhe ist der Strömungswiderstand groß und daher die hindurchtretende Luftmenge klein. An Stellen geringer Schichthöhe ist dagegen der Widerstand klein und der Luftdurchtritt groß. In der dicken Schicht bleibt die Verbrennung unvollständig, durch die dünne Schicht tritt mehr Luft als nötig hindurch. Bietet der Feuer- raum über dem Rost nicht genügend Gelegenheit zum Nachbrennen und werden die Gase vorher an den Heizflächen unter ihre Zündtemperatur abgekühlt, so enthalten sie freien Sauerstoff neben Unverbranntem.

Die Zusammensetzung der Rauchgase prüft man durch chemische Analyse. Neuerdings sind auch selbsttätige Rauchgasprüfer gebaut worden, die den Gehalt an Sauerstoff und an unverbrannten Gasen unmittelbar anzeigen.

Für den Betrieb gilt die Regel, daß der Luftüberschuß gerade so klein gehalten werden muß, daß noch nichts Unverbranntes im Rauchgas auftritt. Vermindert man den Luftüberschuß zu sehr, so wird die Verbrennung unvollständig, und es treten chemische Heizwertverluste auf, erhöht man ihn, so wachsen mit der größeren Rauchgasmenge die Schornsteinverluste, also die physikalischen Heizwertverluste. Da die chemischen Heizwertverluste stärker ins Gewicht fallen als die physikalischen, ist es besser mit etwas zu hohem als mit etwas zu kleinem Luftüberschuß zu fahren.

84. Einleitung und Ablauf der Verbrennung.

Das Vorstehende bezieht sich nur auf den bei der Verbrennung erreichten Endzustand und enthält keinerlei Aussagen darüber, ob und in welcher Weise sie stattfindet.

Die Erfahrung zeigt, daß in brennbaren Gasmischen, z. B. im Knallgas, H_2 und O_2 bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange nebeneinander bestehen können. Damit Verbrennung eintritt, muß das Gemisch erst auf eine bestimmte Temperatur, die Entzündungstemperatur,

gebracht werden, was durch örtliche Temperatursteigerung, z. B. mit einer Flamme oder einem elektrischen Funken geschehen kann.

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Moleküle des Brennstoffes und des Sauerstoffes erst in ihre Atome oder bei Molekülen mit vielen Atomen erst in Gruppen von Atomen zerschlagen werden müssen, bevor aus diesen Teilen die neue Verbindung entstehen kann. Diese Dissoziation der Moleküle erfolgt durch ihre mit steigender Temperatur zunehmende Wärmebewegung.

Damit die durch die Zündung eingeleitete Verbrennung sich im Gemisch fortpflanzt, muß die entstehende Verbrennungswärme ausreichen, um immer neue unverbrannte Gemischteile auf Entzündungstemperatur zu bringen. Die dabei auftretende Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung heißt Zündgeschwindigkeit, sie hängt ab von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Gemisches, sie nimmt zu mit dem Heizwert und dem Wärmeleitvermögen des Gemisches und ist um so kleiner, je größer die Wärmekapazität des Gemisches ist und je höher seine Entzündungstemperatur liegt.

Die größten Zündgeschwindigkeiten besitzen Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff von 30 m/s und mit Luft von 12 m/s bei atmosphärischem Druck und Umgebungstemperatur. Für Gemische von Luft mit Benzin und Benzol beträgt die Zündgeschwindigkeit nach NÄGEL und NEUMANN¹ 2,3 m/s, mit CH₄ 1,5 m/s, mit CO bei Anwesenheit von etwas Wasserdampf 1 m/s.

Man kann die Zündgeschwindigkeit messen, indem man das brennbare Gemisch ähnlich wie beim Bunsenbrenner durch ein Rohr strömen läßt, am Rohrende entzündet und beobachtet, bei welcher Strömungsgeschwindigkeit die Flamme in das Rohr eindringt. Kommt die Flammenfront im Rohr zum Stehen, so ist die Zündgeschwindigkeit gerade gleich der Strömungsgeschwindigkeit. Beim Bunsenbrenner ist die Strömungsgeschwindigkeit größer als die Zündgeschwindigkeit, und die Flammenfront bildet den bekannten grün leuchtenden Kegel (Brennfläche) über der Öffnung ähnlich dem Kegel der Druckwelle vor einer Lavaldüse, aus der Gas mit Überschallgeschwindigkeit austritt.

Die Zündgeschwindigkeit wird herabgesetzt durch die abkühlende Wirkung von Gefäßwänden. Das Drahtnetz der Davyschen Sicherheitslampe und enge Metallrohre halten die Ausbreitung der Verbrennung eines explosiven Gasgemisches auf. Durch katalytische Einflüsse kann die Zündgeschwindigkeit andererseits stark steigen.

Durch Verdünnung eines brennbaren Gemisches mit inerten Gasen, wozu auch ein Überschuß an Brenngas oder an Sauerstoff gehört, sinkt die Zündgeschwindigkeit schließlich bis auf Null. Man spricht dann von unterer (bei Brennstoffmangel) und oberer Zündgrenze (bei Sauerstoffmangel). In Tabelle 32 sind die Zündgrenzen verschiedener Brennstoff-Luftgemische mit ihren Entzündungstemperaturen für einen Anfangszustand von 1 at und 20° angegeben.

Die höchste Zündgeschwindigkeit eines Gemisches tritt nicht bei der

¹ Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. VDI Heft 54 (1908) u. Heft 79 (1909).

theoretischen Sauerstoffmenge ein, sondern ist um so mehr in das Gebiet des Sauerstoffmangels verschoben, je stabiler das Brennstoffmolekül ist.

Die Schnelligkeit der Ausbreitung der Verbrennung kann durch starke turbulente Bewegung des Gemisches erheblich über die angegebenen Zündgeschwindigkeiten hinaus gesteigert werden. Diese Tatsache ist von größter Bedeutung für die Verbrennungsmotoren, ohne sie wären rasch laufende Motoren unmöglich.

Außer der beschriebenen verhältnismäßig langsam ablaufenden Form der Verbrennung, die man auch als Explosion bezeichnet, gibt es noch eine andere mit sehr viel höherer Geschwindigkeit erfolgende, die Detonation.

Tab. 32. Gasluftgemische¹.
Zündgrenzen (in RT Brenngas im Gemisch) und Entzündungstemperatur des Gemisches von theoretischer Zusammensetzung bei 1 at.

Stoff	Zündgrenze		Entzündungs- temperatur
	untere	obere	
Wasserstoff H ₂	4,1—10,0	60—80	585
Dgl. mit reinem O ₂	4,4—11,1	90,8—96,7	585
Kohlenoxyd CO (feucht)	12,5—16,7	70—80	650
Methan CH ₄	5,3—6,2	11,9—15,4	650—750
Äthan C ₂ H ₆	2,5—4,2	9,5—10,7	520—630
Pentan C ₅ H ₁₂	1,1—2,4	4,5—5,4	—
Azetylen C ₂ H ₂	1,5—3,4	46—82	425
Äthylen C ₂ H ₄	3,3—5,7	13,7—25,6	545
Alkohol C ₂ H ₅ (OH)	2,6—4,0	12,3—13,6	350
Äther (C ₂ H ₅) ₂ O	1,6—2,7	6,9—7,7	400
Benzin	1,4—2,4	4,0—5,0	415
Benzol C ₆ H ₆	1,3—2,7	6,3—7,0	570

} in O₂

Während bei der Explosion das unverbrannte Gemisch durch Wärmeleitung auf Entzündungstemperatur gebracht wird, erfolgt dies bei der Detonation durch die adiabatische Kompression in der vom Anfangspunkt der Verbrennung ausgehenden Druckwelle. Die Detonation muß sich daher mit der Schallgeschwindigkeit ausbreiten, die der hohen Temperatur und dem hohen Druck der Gase bei der Detonation entspricht. Im Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgas wurden die Detonationsgeschwindigkeiten mit 2821 m/s, im Kohlenoxyd-Sauerstoff-Knallgas mit 1750 m/s gemessen. Am bekanntesten ist die Detonation der eigentlichen Sprengstoffe, von denen viele je nach der Art der Zündung sowohl verpuffen wie detonieren können. Dynamit z. B. verpufft bei Entzündung an einer Flamme, detoniert dagegen heftig bei Zündung mit Knallquecksilber. In festen Sprengstoffen beträgt die Detonationsgeschwindigkeit 5–8 km/s.

Eine Verbrennung, die als Explosion beginnt, kann unter Umständen in ihrem weiteren Verlauf in die Detonation übergehen, wenn größere Mengen zur Reaktion kommen.

In Detonationswellen treten außerordentlich hohe Drucke von der Größenordnung 10⁵ at bei Sprengstoffen auf, was ihre zerstörende Wir-

¹ Nach Hütte, 26. Aufl. 1931, Bd. 1 S. 564.

kung erklärt. In technischen Maschinen und Apparaten muß man daher Detonationswellen vermeiden. Ob das sog. Klopfen von Verbrennungsmotoren durch den Übergang der Explosion des Gemisches zur Detonation hervorgerufen wird, ist noch nicht geklärt.

Aufgabe 38. In einer Feuerung werden stündlich 500 kg Kohle von der Zusammensetzung $c = 0,78$; $h = 0,05$; $o = 0,08$; $s = 0,01$; $w = 0,02$; $a = 0,06$ mit einem Luftüberschuß von $\lambda = 1,4$ vollkommen verbrannt.

Welchen Heizwert hat die Kohle und wie groß ist ihre Kennzahl σ ? Wieviel Luft muß der Feuerung zugeführt werden, wieviel Rauchgas entsteht dabei und wie ist seine Zusammensetzung?

Aufgabe 39. Benzol C_6H_6 wird mit 50% Luftüberschuß vollständig verbrannt. Welche theoretische Temperatur hat die Flamme, wenn Luft und Brennstoff eine Anfangstemperatur von 20° haben? (Die spez. Wärme von Benzol ist 0,44 kcal/kg grad.)

Aufgabe 40. Wassergas von folgender Zusammensetzung $(H_2)_b = 0,50$; $(CO)_b = 0,40$; $(CH_4)_b = 0,005$; $(CO_2)_b = 0,050$; $(N_2)_b = 0,045$ wird unter Luftüberschuß vollständig verbrannt. Die Analyse der trockenen Rauchgase ergab: $[CO_2]_r = 0,136$; $[O_2]_r = 0,069$; $[N_2]_r = 0,795$.

Wie groß war der Luftüberschuß bei der Verbrennung?

Aufgabe 41. 100 Liter Wasserstoffknallgas ($2H_2 + O_2$) von 80° und 1 at werden a) bei $v = \text{konst.}$; b) bei $p = \text{konst.}$ verbrannt.

Wie groß ist die Wärmeabgabe, wenn das entstandene H_2O auf 80° abgekühlt wird? Wie groß ist die Wärmeabgabe, wenn dieselbe Gasmenge auf 20 at komprimiert in einer Bombe bei konstantem Volumen verbrannt wird und die Temperatur vor und nach der Verbrennung 20° ist?

Aufgabe 42. In einem Behälter von 50 l Inhalt explodiert bei konstantem Volumen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft mit einer Luftüberschußzahl $\lambda = 1,5$, einer Anfangstemperatur von 0° und einem Anfangsdruck von 1 at.

Wie groß sind Endtemperatur und Enddruck unmittelbar nach der Explosion, d. h. bevor merklich Wärme an die Wände abgegeben ist? Wieviel Wärme wurde an die Wände abgeführt, wenn der Druck auf die Hälfte seines Höchstwertes gesunken ist?

XIV. Die Grundbegriffe der Wärmeübertragung.

85. Allgemeines.

In unseren bisherigen Betrachtungen wurde oft Wärme von einem Körper an einen andern übertragen, aber dabei spielte die Zeit keine Rolle. Wir haben im Gegenteil oft angenommen, daß die Wärme mit verschwindend kleinem Temperaturgefälle und damit unendlich langsam überging. Je langsamer aber die Wärme übertragen wird, um so größer werden die dazu notwendigen Einrichtungen. Die Kenntnis der unter gegebenen Verhältnissen auszutauschenden oder abzuführenden Wärmemengen bestimmt also die Abmessungen von Dampfkesseln, Heizapparaten, Wärmeaustauschern usw. Aber auch die Berechnung von elektrischen Maschinen, Transformatoren, hoch beanspruchten Lagern usw. hat wesentlich auf die Möglichkeit der Abfuhr der Verlustwärme Rücksicht zu nehmen. Ferner lassen sich alle Vorgänge, bei denen ein Stoff in einen andern hinein diffundiert, wie bei der Lösung von festen Körpern in Flüssigkeiten, bei der Verdunstung oder bei chemischen Umsetzungen, zum Wärmeaustausch in Parallele stellen, da sie verwandten Gesetzen gehorchen.

Bei der Wärmeübertragung haben wir im wesentlichen drei Fälle zu unterscheiden.

1. Die Wärmeübertragung durch *Leitung* in festen oder in unbewegten flüssigen und gasförmigen Körpern.

2. Die Wärmeübertragung durch *Mitführung* oder *Konvektion* durch bewegte flüssige oder gasförmige Körper.

3. Die Wärmeübertragung durch *Strahlung*, die sich ohne materiellen Träger vollzieht.

Bei technischen Anwendungen wirken oft alle drei Arten der Wärmeübertragung zusammen. In einem Dampfkessel wird z. B. die Wärme von der Feuerung durch Strahlung und durch Konvektion vom Rost und den Flammgasen an den Kessel übertragen. Die Wand des Kessels durchdringt sie durch Wärmeleitung im Eisen. An das Wasser geht sie wieder durch Wärmeleitung und Konvektion über. Da die einzelnen Arten der Wärmeübertragung verschiedenen Gesetzen gehorchen, kann man nur zu einem Einblick kommen, wenn man sie zunächst gesondert behandelt. Die Konvektion ist allerdings von der Wärmeleitung nicht ganz zu trennen, da an der wärmeabgebenden Oberfläche selbst die Wärme durch Leitung in die vorbeiströmenden Teile des bewegten Mediums eindringen muß.

86. Stationäre Wärmeleitung.

Werden die beiden Oberflächen einer ebenen Wand von der Dicke δ auf verschiedenen Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 gehalten¹, so strömt durch die Fläche F der Wand in der Zeit t nach dem Fourierschen Gesetz die Wärmemenge

$$Q = \lambda F \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\delta} t \quad (310)$$

hindurch. Dabei ist λ eine Stoffkonstante, die man *Wärmeleitzahl* nennt, von der Dimension kcal/m h grad im technischen Maßsystem. Wir führen als neue Begriffe ein den *Wärmestrom*

$$W = \frac{Q}{t} = \lambda F \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\delta}, \quad (311)$$

das ist die in der Zeiteinheit durch eine Oberfläche hindurchströmende Wärmemenge und die *Wärmestromdichte*

$$q = \frac{W}{F} = \lambda \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\delta}, \quad (312)$$

das ist die in der Stunde durch 1 qm einer Oberfläche hindurchtretende Wärmemenge. Die *Wärmestromdichte* ist dasselbe wie die *Heizflächenbelastung* der Feuerungstechnik.

Betrachten wir statt der Wand von der endlichen Dicke δ eine aus ihr senkrecht zum Wärmestrom herausgeschnittene Scheibe von der

¹ In den folgenden Abschnitten bezeichnen wir Temperaturen mit ϑ , da wir den Buchstaben t für die Zeit gebrauchen.

Dicke dx , so können wir an Stelle von Gl. (311) und (312) schreiben:

$$W = -\lambda F \frac{d\vartheta}{dx} \quad (311a)$$

und

$$q = -\lambda \frac{d\vartheta}{dx}, \quad (312a)$$

wobei das negative Vorzeichen ausdrückt, daß die Wärme in Richtung abnehmenden Temperaturgefälles strömt.

Tabelle 33 gibt die Wärmeleitahlen einiger Stoffe. Danach leiten die Metalle die Wärme am besten, dann kommen die Nichtmetalle und die Verbindungen. Die schlechtesten Wärmeleiter sind die Gase. Zwischen den Verbindungen und den Gasen stehen die Wärmeschutzstoffe, deren Wirkung auf ihrer Porosität beruht. Ihr aus organischen oder anorganischen Stoffen bestehendes Gerippe hat nur die Aufgabe, ihnen eine gewisse Festigkeit zu verleihen und die Wärmeübertragung durch Strahlung und Konvektion in den mit Luft gefüllten Poren zu vermindern.

Für die Berechnung von Wärmeströmungen führt man zweckmäßig den Begriff des Wärmeleitwiderstandes

$$R_l = \frac{\delta}{\lambda F} \quad (313)$$

ein, mit dessen Hilfe man in Anlehnung an das Ohmsche Gesetz der

Tab. 33. Wärmeleitahlen λ in kcal/m h grad.

Feste Körper bei 20°		λ
Silber		360
Kupfer, rein		350
„ Handelsware		300
Gold, rein		266
Aluminium		175
Magnesium		135
Messing		50—100
Platin, rein		60
Nickel		50
Eisen		40—50
Gußeisen		50
Stahl		40
Konstantan		20
Manganin		20
Nickelstahl mit 40% Ni		9
Gesteine		1—4
Quarzglas		1,2—1,6
Beton		0,7—1,5
Feuerfeste Steine		0,5—1,5
Glas		0,5—1,0
Ziegelmauerwerk normal feucht		0,6—0,9
„ ganz trocken		0,35—0,5
Anorganische Wärmeschutzstoffe		0,04—0,10
(Kieselgur, Magnesia, Wärmeschutzmassen, Schlackenwolle, Glaswolle)		
Organische Wärmestoffe (Kork, Torf, Faserstoffe)		0,03—0,06

Flüssigkeiten		λ
Wasser (nach E. SCHMIDT bei 0° und W. SELLSCHOPP)		0,477
„ „ 20°		0,514
„ „ 50°		0,554
„ „ 100°		0,586
„ „ 150°		0,590
„ „ 200°		0,572
„ „ 250°		0,538
„ „ 300°		0,48
Schmieröle		
„ „ 20°		0,10—0,15
Kohlensäure bei 10° und 80 at (nach W. SELLSCHOPP)		0,089

Gase bei 1 at und bei der Temperatur t

Wasserstoff $\lambda = 0,149 (1 + 0,003 t)$

Luft $\lambda = 0,0207 (1 + 0,003 t)$

Kohlensäure $\lambda = 0,0124 (1 + 0,004 t)$

Elektrotechnik schreiben kann:

Temperaturunterschied = Wärmewiderstand · Wärmestrom

oder $\vartheta_1 - \vartheta_2 = R_l \cdot W$.

Den Kehrwert der Wärmeleitfähigkeit

$$\varrho_l = \frac{1}{\lambda} \quad (313a)$$

nennt man auch spezifischen Wärmeleitwiderstand.

Bei einer aus mehreren hintereinander liegenden Schichten bestehende Wand addieren sich die Wärmewiderstände R_i der einzelnen Schichten und man erhält für den Wärmestrom

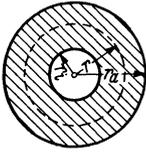


Abb. 164.
Rohrschale.

$$W = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\Sigma R_i}. \quad (314)$$

Nächst der ebenen Wand ist die Wärmeströmung durch zylindrische Schichten (Rohrschalen) am wichtigsten. In einer solchen Rohrschale von der Länge l tritt durch eine in ihr liegende, in der Abb. 164 gestrichelt angedeutete konzentrische Zylinderfläche vom Radius r nach Gl. (311a) der Wärmestrom

$$W = -\lambda \cdot 2\pi r l \frac{d\vartheta}{dr}$$

hindurch. Bei stationärer Strömung ist der Wärmestrom für alle Radien gleich und der vorstehende Ausdruck ist die Differentialgleichung des Temperaturgefälles. Trennt man die Veränderlichen ϑ und r und integriert, so erhält man den Temperaturverlauf

$$-\vartheta = \frac{W}{\lambda 2\pi l} \ln r + C.$$

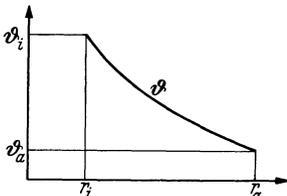


Abb. 165. Temperaturverlauf
in einer Rohrschale.

Ist für die innere Oberfläche der Schale bei $r = r_i$ die Temperatur ϑ_i gegeben, so muß

$$-\vartheta_i = \frac{W}{\lambda 2\pi l} \ln r_i + C$$

sein und durch Subtraktion fällt die Integrationskonstante C heraus, so daß wir erhalten

$$\vartheta_i - \vartheta = \frac{W}{\lambda 2\pi l} \ln \frac{r}{r_i}.$$

Die Temperatur nimmt also, wie Abb. 165 zeigt, nach einer logarithmischen Linie ab. Ist auch auf der äußeren Oberfläche der Schale bei $r = r_a$ die Temperatur $\vartheta = \vartheta_a$ vorgeschrieben, so kann man diese Werte in die letzte Gleichung einsetzen und erhält durch Auflösen nach W den Wärmestrom durch eine Zylinderschale

$$W = \lambda 2\pi l \frac{\vartheta_i - \vartheta_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}}. \quad (315)$$

Diese Gleichung ist wichtig für die Berechnung des Wärmeverlustes von Rohrisolierungen.

87. Wärmeübergang und Wärmedurchgang.

Der Wärmeaustausch zwischen einer Flüssigkeit oder einem Gas, das wir im folgenden der Einfachheit halber auch als Flüssigkeit bezeichnen wollen, und einer festen Oberfläche ist ein außerordentlich verwickelter Vorgang, weil dabei Bewegungen der Flüssigkeit mitwirken, die sich in den weitaus meisten Fällen der Berechnung entziehen. An der Oberfläche selbst haften Flüssigkeit und fester Körper aneinander und haben gleiche Temperatur und keine Geschwindigkeit gegeneinander. Mit dem Abstand von der Oberfläche tritt ein wachsender Temperatur- und Geschwindigkeitsunterschied auf.

Es hat sich nun als zweckmäßig erwiesen, so zu rechnen, als ob zwischen der mittleren Temperatur ϑ_f der Flüssigkeit und der Temperatur ϑ_o der Wandoberfläche ein Temperaturursprung vorhanden wäre, dem der übergehende Wärmestrom

$$W = \alpha F (\vartheta_f - \vartheta_o) \quad (316)$$

proportional gesetzt wird, wobei man den Faktor α , der alle Einflüsse der Eigenschaften und des Bewegungszustandes der Flüssigkeit zusammenfaßt, als Wärmeübergangszahl bezeichnet. α hat die Dimension kcal/m² h grad.

Die Größe

$$R_{\bar{u}} = \frac{1}{\alpha F} \quad (317)$$

bezeichnet man als Wärmeübergangswiderstand und den Kehrwert der Wärmeübergangszahl

$$\rho_{\bar{u}} = \frac{1}{\alpha} \quad (317a)$$

als spezifischen Wärmeübergangswiderstand.

Geht von einer Flüssigkeit Wärme an eine Wand über, wird darin fortgeleitet und auf der anderen Seite an eine zweite Flüssigkeit übertragen, so spricht man von Wärmedurchgang. Dabei sind zwei Wärmeübergänge und ein Wärmeleitvorgang hintereinander geschaltet. Bei stationärer Strömung ist der Wärmestrom überall derselbe, und wenn ϑ_a und ϑ_b die Temperaturen der beiden Flüssigkeiten, ϑ_1 und ϑ_2 die der beiden Oberflächen und α_1 und α_2 die zugehörigen Wärmeübergangszahlen sind, gilt für die Temperaturdifferenzen nach Gl. (311) und (316)

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_a - \vartheta_1 &= \frac{W}{\alpha_1 F} = R_{\bar{u}_1} \cdot W, \\ \vartheta_1 - \vartheta_2 &= \frac{\delta W}{\lambda F} = R_l \cdot W, \\ \vartheta_2 - \vartheta_b &= \frac{W}{\alpha_2 F} = R_{\bar{u}_2} \cdot W. \end{aligned} \right\} \quad (318)$$

Die Temperaturdifferenzen verhalten sich also wie die Wärmewiderstände. Durch Addieren ergibt sich

$$\vartheta_a - \vartheta_b = \left(\frac{1}{\alpha_1 F} + \frac{\delta}{\lambda F} + \frac{1}{\alpha_2 F} \right) W = (R_{\bar{u}_1} + R_l + R_{\bar{u}_2}) W.$$

Es summieren sich einfach die Wärmewiderstände zu dem Gesamtwiderstand

$$R = \frac{1}{\alpha_1 F} + \frac{\delta}{\lambda F} + \frac{1}{\alpha_2 F}. \quad (319)$$

Schreibt man den Wärmestrom in der Form

$$W = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} F (\vartheta_a - \vartheta_b) = \kappa F (\vartheta_a - \vartheta_b), \quad (320)$$

so bezeichnet man

$$\kappa = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (320 a)$$

auch als Wärmedurchgangszahl, sie hat die Dimension kcal/m² h grad.

Trägt man nach Abb. 166 bei einem Wärmedurchgangsvorgang die Temperatur der Wand über ihrem Querschnitt und die mittleren Temperaturen ϑ_a und ϑ_b der beiden Flüssigkeiten in den Entfernungen λ/α_1 und λ/α_2 von der Wandoberfläche auf, so müssen die beiden Endpunkte

A und B dieser Temperaturen nach den Gl. (318) auf der Verlängerung der Linie der Wandtemperatur liegen, wie es Abb. 166 zeigt.

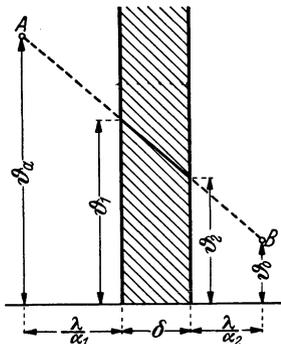


Abb. 166. Wärmedurchgang durch ebene Wand.

Bei jedem Wärmeübergang besteht demnach zwischen dem Temperaturgefälle $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_o$ im festen Körper unmittelbar unter seiner Oberfläche, gemessen in der zur Fläche senkrechten x -Richtung, und dem Unterschied der Temperatur ϑ_o der Oberfläche und ϑ_f der Flüssigkeit die Gleichung

$$\lambda \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_o = \alpha (\vartheta_o - \vartheta_f). \quad (321)$$

Diese Beziehung gilt auch für nicht stationäre Wärmeströmungen, weshalb das partielle Differentialzeichen benutzt wurde.

88. Nicht stationäre Wärmeströmungen.

Bei nicht stationären Wärmeströmungen ändert sich die Temperatur im Laufe der Zeit. In einem festen Körper, in dem Wärme nur in Richtung der x -Achse strömt, ist dann der Temperaturverlauf nicht mehr geradlinig und aus einer aus dem Körper herausgeschnittenen Scheibe von der Dicke dx nach Abb. 167 tritt an der Stelle x ein Wärmestrom $-\lambda F \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ aus, der im allgemeinen von dem an der Stelle $x + dx$ in die

Scheibe eintretenden Wärmestrom $-\lambda F \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} dx\right)$ verschieden ist.

Der Wärmegewinn $\lambda F \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} dx$ erhöht die Temperatur der Scheibe vom

spezifischen Gewicht γ und der spezifischen Wärme c im Laufe der Zeit t nach der Gleichung

$$c \gamma F dx \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \lambda F dx \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$$

oder

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}, \tag{322}$$

wobei

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} \tag{323}$$

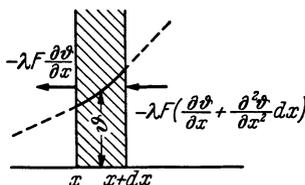


Abb. 167. Temperaturanstieg bei nicht stationärer Wärmeströmung.

als Temperaturleitzahl bezeichnet wird.

Die Gl. 322 ist eine partielle Differentialgleichung, um deren analytische Lösung sich FOURIER sehr verdient gemacht hat, wobei er die Methode der Fourierschen Reihen entwickelte. Man kann sie nach einem vom Verfasser¹ angegebenen Verfahren aber auch ohne großen mathematischen Aufwand graphisch in folgender Weise lösen:

Schreibt man die Differentialgleichung (322) als Differenzgleichung, so lautet sie:

$$\Delta_t \vartheta = a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \Delta_x^2 \vartheta. \tag{324}$$

Dabei ist dem Differenzenzeichen Δ der betreffende Index zur Kennzeichnung des partiellen Charakters der Differenzenbildung beigefügt. Unter Δt und Δx sind feste, kleine, aber endliche Werte zu verstehen, welche als Einheit des Zeit- und Längenmaßstabes dienen. Wird mit $\vartheta_{n,k}$ die Temperatur an der Stelle $n \cdot \Delta x$ zur Zeit $k \cdot \Delta t$ bezeichnet, so ist:

$$\begin{aligned} \Delta_t \vartheta &= \vartheta_{n,k+1} - \vartheta_{n,k}, \\ \Delta_x \vartheta &= \vartheta_{n+1,k} - \vartheta_{n,k}, \\ \Delta_x^2 \vartheta &= \vartheta_{n+1,k} + \vartheta_{n-1,k} - 2 \vartheta_{n,k}. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Werte geht die Differenzgleichung über in die Rekursionsformel:

$$\vartheta_{n,k+1} - \vartheta_{n,k} = a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} (\vartheta_{n+1,k} + \vartheta_{n-1,k} - 2 \vartheta_{n,k}). \tag{325}$$

Ist die Temperaturverteilung zur Zeit $k \cdot \Delta t$ durch die Reihe der Werte

$$\vartheta_{1,k}, \quad \vartheta_{2,k}, \quad \dots \vartheta_{n,k} \dots$$

für jeweils um Δx auseinanderstehende Punkte der Achse gegeben, so erlaubt Gl. (325) die Berechnung der Verteilung

$$\vartheta_{1,k+1}, \quad \vartheta_{2,k+1}, \quad \dots \vartheta_{n,k+1} \dots$$

zu der um Δt späteren Zeit. Sind diese Werte errechnet, so kann man in gleicher Weise um Δt fortschreiten und so schließlich den ganzen zeitlichen Verlauf der Temperatur ermitteln.

¹ SCHMIDT, E.: Über die Anwendung der Differenzenrechnung auf technische Anheiz- und Abkühlungsprobleme. Beiträge zur technischen Mechanik und technischen Physik (FÖPPL-Festschrift). Berlin: Springer 1924.

Die Formel (325) läßt sich sehr anschaulich geometrisch deuten:

In Abb. 168 soll die Linie $n - 2, n - 1, n, n + 1, n + 2$ eine Temperaturverteilung zur Zeit $k \cdot \Delta t$ darstellen; ihre Ordinaten sind also die Werte $\vartheta_{n-2,k}, \vartheta_{n-1,k}, \vartheta_{n,k}, \vartheta_{n+1,k}, \vartheta_{n+2,k}$. Verbindet man die Punkte $n - 1$ und $n + 1$ durch eine Gerade, welche die Senkrechte durch n in n' schneidet, so ist, wie man leicht ein- sieht, die Strecke

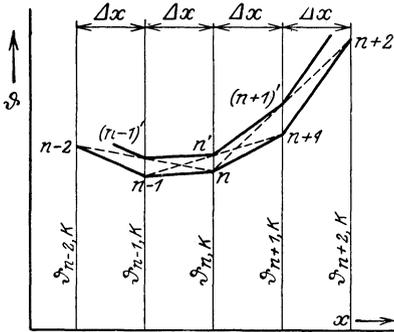


Abb. 168.

$n n' = \frac{1}{2} (\vartheta_{n+1,k} + \vartheta_{n-1,k} - 2\vartheta_{n,k})$ und der Zuwachs der Temperatur an der Stelle n in der Zeit Δt wird erhalten durch Multiplikation dieser Strecke mit dem konstanten Faktor $2a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}$. Geht man in gleicher Weise für alle Punkte vor, so ergibt sich der Temperaturverlauf zur Zeit $(k + 1) \Delta t$, und so kann man, jeweils um Δt fortschreitend, die aufeinanderfolgenden Temperaturkurven zeichnen.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens ist es zweckmäßig, die Werte von Δt und Δx so zu wählen, daß

$$a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} = \frac{1}{2} \tag{326}$$

wird.

Das ist ohne Einschränkung der Allgemeinheit immer möglich. In diesem Falle gibt der Punkt n' unmittelbar die Temperatur $\vartheta_{n,k+1}$ der nächsten Kurve an und die Rekursionsformel vereinfacht sich zu:

$$\vartheta_{n,k+1} = \frac{1}{2} (\vartheta_{n+1,k} + \vartheta_{n-1,k}). \tag{327}$$

Man kann also allein mit Hilfe eines Lineals aus einer gegebenen Anfangsverteilung schrittweise den ganzen zeitlichen Verlauf der Temperaturkurven ermitteln. Wird mit fortschreitendem Ausgleich das Liniengewirr zu groß, so braucht man nur die Δx -Teilung zu vergrößern, also z. B. jeden zweiten Punkt ausfallen zu lassen. Soll der Faktor $a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}$ trotz dieser Verdoppelung von Δx den Wert $\frac{1}{2}$ behalten, so muß Δt und damit der zeitliche Abstand aufeinanderfolgender Temperaturkurven vervierfacht werden.

Das Vorstehende erlaubt die Ermittlung der Temperaturkurven für das Innere einer Platte. Für die Anwendung auf technische Fragen muß noch eine Vorschrift für die Behandlung des Wärmeüberganges an der Oberfläche hinzutreten. Hierbei wird der Vorteil unseres Verfahrens besonders hervortreten, denn es erlaubt die Anpassung an beliebige, auch zeitlich veränderliche Grenzbedingungen.

Ist ϑ_i die Temperatur der Flüssigkeit, α die Wärmeübergangszahl, λ die Wärmeleitfähigkeit des Körpers und ϑ_o die Temperatur seiner Oberfläche, so gilt nach Gl. (321)

$$\lambda \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_o = \alpha (\vartheta_o - \vartheta_i).$$

Stellt man die Temperaturverteilung als Kurve über der x -Achse dar (Abb. 169), so bedeutet diese Bedingung, daß die Tangente an die Temperaturkurve in der Oberfläche $A-A$ durch einen Richtpunkt R gehen muß, dessen Ordinate ϑ_f und dessen Abstand von der Oberfläche $s = \frac{\lambda}{\alpha}$ ist.

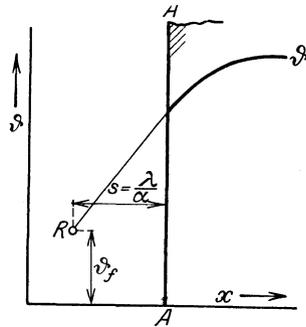


Abb. 169.

Die Wärmeübergangszahl hängt im allgemeinen in komplizierter Weise von der Temperatur und Beschaffenheit der Oberfläche, der Art und Temperatur des bespülenden Mediums, sowie von seiner Geschwindigkeit ab; dabei können diese Einflüsse noch mit der Zeit in vorgegebener oder erst durch den Verlauf des Ausgleichvorganges bedingter Weise schwanken. Geometrisch kann man diese Veränderlichkeit durch eine Verschiebung des Richtpunktes R längs einer Kurve darstellen. In solchen Fällen dürfte der Versuch einer Lösung nach FOURIER aussichtslos sein. Unserem Lösungsverfahren erwachsen dadurch, wie wir nun zeigen wollen, keine Schwierigkeiten.

In Abb. 170 denken wir uns den Körper von der Oberfläche $A-A$ an in Schichten von der Dicke Δx geteilt, in deren Mitte jeweils die Temperatur gegeben sein soll. Der Temperaturverlauf zur Zeit t ist also durch den gebrochenen Linienzug $0, 1, 2, 3 \dots$ dargestellt. Die Änderung der Temperaturkurve in der Zeit Δt ergibt sich für die Punkte 2, 3 usw. wie bisher. Den Punkt 2' z. B. erhält man als Schnittpunkt der Linie 1 3 mit der Ordinate von 2 usw. Um die Änderung des Punktes 1 zu ermitteln,

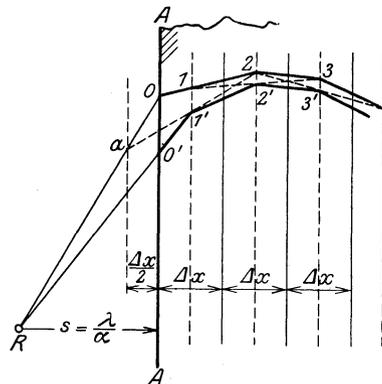


Abb. 170.

zeichnen wir eine Parallele zur Oberfläche im Abstande $\frac{\Delta x}{2}$ und verbinden den die Temperatur der Oberfläche kennzeichnenden Punkt 0 mit dem durch Flüssigkeitstemperatur und Wärmeübergangszahl bestimmten Richtpunkt R . Der Schnittpunkt dieser beiden Linien ergibt den Hilfspunkt a , welcher die Anfangstemperaturverteilung über die Oberfläche hinaus fortsetzt. Der Punkt 1' ergibt sich nun als Schnittpunkt der Verbindungslinie $a2$ mit der Ordinate durch 1. Ziehen wir noch die Verbindungslinie $R1'$, welche die Körperoberfläche in $0'$ schneidet, so ist $0', 1', 2', 3' \dots$ die gesuchte Temperaturkurve zur Zeit $t + \Delta t$. In dieser Weise setzt man die Konstruktion fort, wobei der Richtpunkt R entsprechend zu verschieben ist, wenn sich Wärmeübergangszahl und Flüssigkeitstemperatur ändern.

Die Anwendung des Verfahrens sei an folgendem Beispiel gezeigt:

Eine Betonwand von der Dicke $2 \cdot X = 0,4$ m, der Wärmeleitzahl $\lambda = 1,0$ kcal/m h grad, der spezifischen Wärme $c = 0,25$ kcal/kg grad und dem spez. Gewicht $\gamma = 2000$ kg/m³ soll eine gleichmäßige Temperatur von 20° haben und werde plötzlich in einen Raum von 0° gebracht, wobei die Wärmeübergangszahl $\alpha = 5$ sein soll. Die Temperaturleitzahl ist

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} = 0,0020 \text{ m}^2/\text{h}.$$

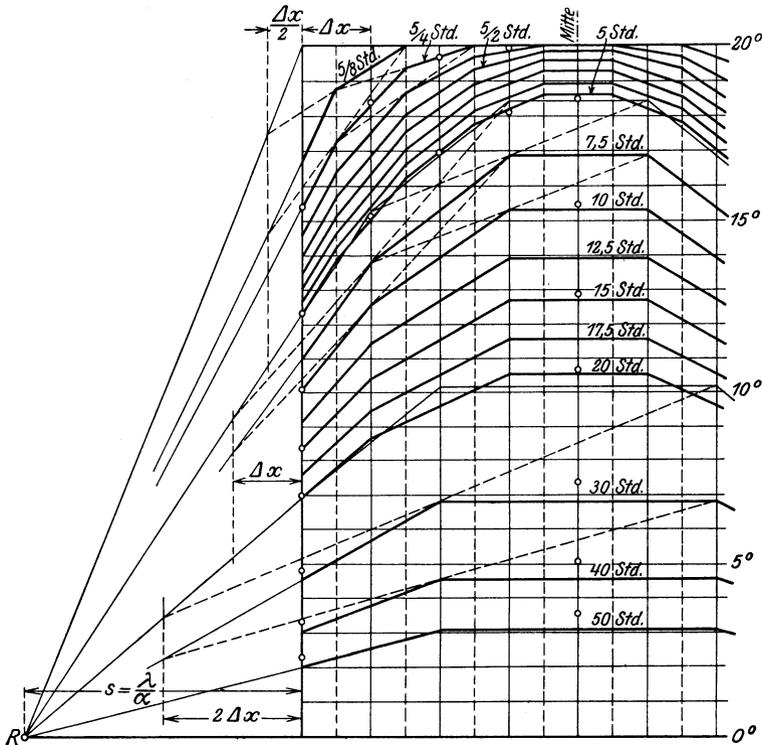


Abb. 171.

Der Abstand des Richtpunktes R von der Oberfläche ist dann

$$s = \frac{\lambda}{\alpha} = 0,2 \text{ m}.$$

Die Wand soll in 8 Schichten von der Dicke $\Delta x = 5$ cm unterteilt werden. Der zeitliche Abstand zweier aufeinanderfolgender Temperaturkurven ist dann nach Gl. (326)

$$\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2a} = \frac{0,0025}{2 \cdot 0,002} = \frac{5}{8} \text{ Std.}$$

Die graphische Konstruktion ist in Abb. 171 durchgeführt, wobei wegen der Symmetrie nur etwas mehr als eine Hälfte der Mauer gezeichnet ist. Die Linienzüge geben die Temperaturverteilung nach den

angeschriebenen Zeiten $\frac{5}{8}, \frac{5}{4}, \frac{1}{8}, \frac{5}{2} \dots$ bis 5 Stunden. Von hier an ist Δx verdoppelt worden, der zeitliche Abstand Δt also vervierfacht, und es ergeben sich die Kurven für 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 und 20 Std. wie gezeichnet. Nun wurde Δx noch einmal verdoppelt, Δt also auf $16 \cdot \frac{5}{8} = 10$ Std. gebracht und die Temperaturverteilung nach 30, 40, 50 Stunden gezeichnet.

Bei dem Übergang auf größere Δx -Teilung wird zweckmäßig nicht von den Punkten der Kurve der bisherigen Teilung ausgegangen, sondern von einem Linienzug der größeren Teilung, welcher mit der ersteren gleichen Flächeninhalt hat und sich ihr möglichst gut anpaßt, wie es Abb. 171 zeigt.

Tabelle 34.

		Zeit in		ϑ_o	ϑ_a	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	ϑ_4	ϑ_5	—
		Δt	Std.								
$\Delta x = 5 \text{ cm}$ $\Delta t = \frac{5}{8} \text{ Std.}$ $\vartheta_a = \frac{17,5}{22,5} \vartheta_1$ $\vartheta_o = \frac{20,0}{22,5} \vartheta_1$	0	0		20	17,50	20	20	20	20	20	—
	1	—		16,67	14,59	18,75	20	20	20	20	—
	2	1,25		15,38	13,46	17,30	19,38	20	20	20	—
	3	—		14,60	12,78	16,42	18,65	19,69	20	20	—
	4	2,50		13,98	12,23	15,72	18,06	19,33	19,85	19,85	—
	5	—		13,47	11,78	15,15	17,53	18,96	19,59	19,59	—
	6	3,75		13,02	11,39	14,66	17,06	18,56	19,28	19,28	—
	7	—		12,65	11,08	14,23	16,61	18,17	18,92	18,92	—
	8	5,00		12,31	10,77	13,85	16,20	17,77	18,55	18,55	—
$\Delta x' = 2 \Delta x = 10 \text{ cm}$ $\Delta t' = 4 \Delta t = 2,5 \text{ Std.}$ $\vartheta_o = \frac{15}{25} \vartheta_1$ $\vartheta_o = \frac{20}{25} \vartheta_1$	8	5,0		12,31	9,23	15,30	18,42	18,42	18,42	18,42	
	12	7,5		11,06	8,30	13,83	16,86	16,86	16,86	16,86	
	16	10,0		10,06	7,54	12,58	15,33	15,33	15,33	15,33	
	20	12,5		9,16	6,87	11,44	13,96	13,96	13,96	13,96	
	24	15,0		8,34	6,25	10,42	12,70	12,70	12,70	12,70	
	28	17,5		7,59	5,68	9,48	11,56	11,56	11,56	11,56	
	32	20,0		6,90	5,18	8,62	10,52	10,52	10,52	10,52	
$\Delta x'' = 4 \Delta x = 20 \text{ cm}$ $\Delta t'' = 16 \Delta t = 10 \text{ Std.}$ $\vartheta_a = \frac{10}{30} \vartheta_1$ $\vartheta_o = \frac{20}{30} \vartheta_1$	32	20		6,90	3,45	10,17	10,17	10,17	10,17	10,17	
	48	30		4,54	2,27	6,81	6,81	6,81	6,81	6,81	
	64	40		3,02	1,51	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54	
	80	50		2,02	1,01	3,03	3,03	3,03	3,03	3,03	

Die rechnerische Durchführung der vorstehenden Konstruktion zeigt Tab. 34, welche ebenso wie die Zeichnung wegen der Symmetrie nur um einen Punkt über die Mitte hinaus ausgeführt ist. Die Spalten ϑ_1 bis ϑ_5 geben die Temperatur im Innern der Wand, Spalte ϑ_o gibt die Oberflächentemperatur, und Spalte ϑ_a enthält die dem äußeren Hilfspunkte entsprechende Temperatur. ϑ_o ergibt sich der geometrischen Konstruktion gemäß nach der Formel

$$\vartheta_o = \vartheta_1 \frac{s}{s + \frac{\Delta x}{2}}$$

und für den Hilfspunkt gilt

$$\vartheta_a = \vartheta_o \frac{s - \frac{\Delta x}{2}}{s}.$$

Jede Ziffer der Tabelle wurde erhalten als Mittelwert der benachbarten in der darüberstehenden Zeile nach der Rekursionsformel (327).

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Differenzenmethode wurden die Temperaturverteilung nach 5/4 und nach 5 Std. sowie die Temperaturen der Mitte und der Oberfläche der Platte nach 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Std. nach der Methode der Fourierschen Reihen berechnet. Die erhaltenen Werte sind als kleine Kreise in Abb. 171 eingetragen und zeigen die Genauigkeit unseres graphischen Verfahrens.

Strömt die Wärme nicht nur in einer Richtung, so hat man die Wärmeeinströmung aller drei Koordinatenrichtungen zu addieren und erhält dann die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right). \quad (328)$$

89. Die Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung.

Die Wärmeübertragung zwischen einer festen Oberfläche und einem flüssigen oder gasförmigen Medium ist ein Problem der Hydrodynamik, wobei sich über die mechanischen Bewegungsvorgänge Wärmeströmungen lagern. Wir müssen daher die hydrodynamischen Grundgleichungen mit der Gl. (328) für die Wärmeleitung verbinden.

Beschränken wir uns auf stationäre Vorgänge, setzen die Geschwindigkeiten als klein gegen die Schallgeschwindigkeit voraus und lassen auch nur kleine Dichteänderungen zu, so gelten die folgenden Gleichungen:

1. Die Kontinuitätsgleichung sagt aus, daß die Summe aller in ein Volumenelement durch seine Oberflächen aus- und einströmenden Flüssigkeitsmengen null sein muß und lautet

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho w_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho w_y) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho w_z) = 0, \quad (329)$$

wobei w_x , w_y und w_z die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors w und ρ die Dichte sind.

2. Die Bewegungsgleichungen für zähe Flüssigkeiten wenden die Grundgesetze der Dynamik auf Flüssigkeiten an und setzen die Beschleunigungskraft gleich der Summe aus Auftrieb, Druckgefälle und Zähigkeitskräften. Der Auftrieb ist $g\rho\beta\vartheta$, wenn $g\rho = \gamma$ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit vor der Erwärmung, β der Ausdehnungskoeffizient und ϑ die Übertemperatur der erwärmten Teile der Flüssigkeit gegen die kalt gebliebenen ist. Wir legen im allgemeinen die x -Achse senkrecht nach oben, dann hat der Auftrieb nur eine Komponente, die wir nach oben positiv rechnen. Das Druckgefälle hat dagegen im allgemeinen die drei Komponenten $\frac{\partial p}{\partial x}$, $\frac{\partial p}{\partial y}$ und $\frac{\partial p}{\partial z}$. Die Zähigkeitskräfte haben ebenfalls drei Komponenten und hängen von den ersten und zweiten

Differentialquotienten der Geschwindigkeit w ab, die wir in ihre drei Komponenten w_x, w_y, w_z zerlegen. Die Bewegungsgleichungen lauten für die drei Koordinatenrichtungen:

$$\left. \begin{aligned} \rho \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) &= g \rho \beta \vartheta - \frac{\partial p}{\partial x} \\ &+ \eta \left[\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) \right] \\ \rho \left(w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_y}{\partial z} \right) &= - \frac{\partial p}{\partial y} \\ &+ \eta \left[\frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial z^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) \right] \\ \rho \left(w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) &= - \frac{\partial p}{\partial z} \\ &+ \eta \left[\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \right\} (330)$$

3. Die Energiegleichung sagt aus, daß im stationären Zustand in ein Volumenelement durch Strömung gerade soviel Energie hineingeführt werden muß, als durch Wärmeleitung daraus abfließt. Dabei wollen wir die Druckenergie vernachlässigen gegenüber der fühlbaren Wärme und auch von der Wärmeerzeugung durch Reibung in der Strömung absehen. Mit diesen fast immer zulässigen Vereinfachungen lautet die Energiegleichung

$$w_x \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + w_y \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + w_z \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = a \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right), \quad (331)$$

wobei a wieder die Temperaturleitzahl nach Gl. (323) ist.

In diesen drei Gleichungen, von denen eine aus drei Komponenten-gleichungen besteht, kommen als unabhängige Veränderliche die drei Koordinaten x, y, z und als Unbekannte die drei Größen w, ϑ und p vor, wovon der Vektor w drei Komponenten hat. Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind die folgenden räumlichen Felder:

$$\begin{aligned} \text{das Geschwindigkeitsfeld} \quad w_x &= f_{wx}(x, y, z) \\ &w_y = f_{wy}(x, y, z) \\ &w_z = f_{wz}(x, y, z) \\ \text{,, Temperaturfeld} \quad \vartheta &= f_{\vartheta}(x, y, z) \\ \text{,, Druckfeld} \quad p &= f_p(x, y, z) \end{aligned}$$

In die Funktionen f gehen die folgenden Konstanten der Differentialgleichungen ein:

$$\begin{aligned} \text{die Schwerebeschleunigung} &g \\ \text{,, Dichte bzw. das spez. Gewicht der Flüssigkeit beim Ausgangszustand} &\rho \text{ bzw. } \gamma \\ \text{,, kinematische Zähigkeit} &\nu = \frac{\eta}{\rho} \\ \text{,, Temperaturleitzahl} &a = \frac{\lambda}{c_p \gamma} \\ \text{der Ausdehnungskoeffizient} &\beta \end{aligned}$$

Der Ausdehnungskoeffizient $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ ergibt sich aus der Zustandsgleichung, bei vollkommenen Gasen wird $\beta = 1/T$. Die Stoffwerte können bei nicht zu großen Temperaturunterschieden als konstante Größen angesehen werden, die man gewöhnlich bei der mittleren Flüssigkeitstemperatur einsetzt.

Weiter sind die Lösungen abhängig von gewissen Grenzbedingungen. An bestimmten Flächen, welche die Ausdehnung des Feldes begrenzen, müssen gewisse Vorschriften für die Unbekannten w , ϑ und p bestehen, meist haben diese dort gegebene Werte.

Lösungen der Differentialgleichungen (329) bis (331) sind nur in wenigen einfachen Fällen bekannt. Im allgemeinen kann man über sie nur sog. Dimensions- oder Ähnlichkeitsbetrachtungen anstellen. Dabei vergleicht man ähnliche Probleme, d. h. Vorgänge, die sich in Räumen geometrisch ähnlicher Begrenzung abspielen und deren Grenzbedingungen sich auch nur durch konstante Faktoren unterscheiden. Ein einfaches Beispiel ist etwa ein sehr langes Rohr von kreisförmigem Querschnitt, das von einem ausgedehnten Flüssigkeitsstrom senkrecht zu seiner Achse bespült und dessen Wand durch Heizung auf einer höheren Temperatur gehalten wird. Alle Rohre von verschiedenem Durchmesser sind dann ähnliche Begrenzungen, deren Durchmesser sie kennzeichnet. Damit auch die Grenzbedingungen ähnlich sind, muß z. B. die Temperaturverteilung über den Umfang bei Rohren verschiedenen Durchmessers durch dieselbe Funktion darstellbar sein und darf sich nur durch einen konstanten Zahlenfaktor unterscheiden, weiter muß auch die Anströmgeschwindigkeit in gleicher Weise, z. B. längs der Rohrachse, verteilt und darf nur ihrer absoluten Größe nach verschieden sein.

Die Dimensionsbetrachtungen, die im einzelnen durchzuführen hier zu weit führen würde und die im Schrifttum eingehend behandelt sind¹, gehen davon aus, daß die Lösungen offenbar unabhängig davon sein müssen, welche Maßeinheiten man für die Unbekannten und die Konstanten der Differentialgleichungen wählt. Man wird von solcher Willkür frei, wenn man die Lösung nur in dimensionslosen Zahlen, z. B. w/w_0 und ϑ/Θ angibt, wobei w_0 und Θ kennzeichnende, meist den vorgeschriebenen Grenzbedingungen des Problems entnommene Werte sind. Die Dimensionsbetrachtungen ergeben, daß die Lösungen solcher ähnlichen Probleme nicht von allen Konstanten der Differentialgleichungen, sondern nur von gewissen dimensionslosen Verknüpfungen von ihnen, den sog. Kenngrößen abhängen.

Solche Kenngrößen sind:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{die Reynoldssche Zahl} & Re = \frac{w_0 l}{\nu} \\ \text{die Prandtlsche Zahl} & Pr = \frac{\nu}{a} \\ \text{die Grashofsche Zahl} & Gr = \frac{l^3 g \beta \Theta}{\nu^2} \end{array} \right\} \quad (332)$$

¹ Vgl. M. WEBER: Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip der Physik und sein Zusammenhang mit der Dimensionslehre und der Modellwissenschaft. Jb. schiffbau-

Darin ist l eine kennzeichnende, als Bezugsmaß dienende Längenabmessung, w_0 eine kennzeichnende Geschwindigkeit und Θ ein kennzeichnender Temperaturunterschied, z. B. zwischen der Temperatur ϑ_w der wärmeabgebenden Oberfläche und ϑ_0 der Flüssigkeit in großer Entfernung.

An Stelle der aus der Strömungslehre bekannten Reynoldsschen Zahl benutzt man bei der Wärmeübertragung auch

$$\text{die Pecletsche Zahl } Pe = \frac{w_0 l}{\alpha} = Re \cdot Pr, \quad (332a)$$

sie ist durch Re und Pr schon bestimmt, so daß von den drei Größen Re , Pr und Pe nur zwei als selbständige Kenngrößen gewählt werden dürfen.

Das Geschwindigkeits- und Temperaturfeld läßt sich dann z. B. in der dimensionslosen Form

$$\left. \begin{aligned} \frac{w}{w_0} &= f_w \left(\frac{x}{l}, \frac{y}{l}, \frac{z}{l}, Re, Pr, Gr \right) \\ \frac{\vartheta}{\Theta} &= f_\vartheta \left(\frac{x}{l}, \frac{y}{l}, \frac{z}{l}, Re, Pr, Gr \right) \end{aligned} \right\} \quad (333)$$

schreiben. Ähnlich berandete Felder sind also durch dieselben Funktionen f_w und f_ϑ darstellbar, wenn die Kenngrößen dieselben Zahlenwerte haben. Die Größen w und ϑ unterscheiden sich dann auch nur durch konstante, an allen Stellen gleiche Faktoren. Man nennt alle Felder, die so durch dieselben Funktionen darstellbar sind, einander *ähnlich*.

Die Ähnlichkeit der Felder setzt nicht voraus, daß alle Stoffwerte einzeln übereinstimmen, diese können vielmehr recht verschiedene Werte haben, nur muß ihre Zusammenfassung in den Kenngrößen dieselben Zahlen ergeben.

Für die Anwendungen braucht man meist nicht alle Einzelheiten des Temperatur- und Geschwindigkeitsfeldes, sondern es genügt die Wärmeübergangszahl α , sie ergibt sich nach Gl. (321) in dimensionsloser Schreibweise nach der Gleichung

$$\frac{\alpha l}{\lambda} = \frac{\partial \frac{\vartheta}{\Theta}}{\partial \frac{n}{l}} = \frac{\partial}{\partial \frac{n}{l}} f_\vartheta \left(\frac{x}{l}, \frac{y}{l}, \frac{z}{l}, Re, Pr, Gr \right) \quad (334)$$

durch Differentiation des dimensionslosen Temperaturfeldes nach einer auf der Normalen zur wärmeaustauschenden Oberfläche gemessenen Koordinate n .

Die dimensionslose Wärmeübergangszahl bezeichnet man auch als

$$\text{Nusseltsche Kenngröße } Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}. \quad (335)$$

Man kann sie wie folgt geometrisch deuten:

techn. Ges. 1930, S. 274. — BRIDGMAN-HOLL: Theorie der physikalischen Dimension. Leipzig und Berlin 1932. — MERKEL: Die Grundlagen der Wärmeübertragung. Dresden und Leipzig 1927. — GROEBER-ERK: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. Berlin 1933. — TEN BOSCH: Die Wärmeübertragung. Berlin 1936.

Denkt man sich den Wärmeübergangswiderstand hervorgerufen durch eine an der Oberfläche haftende ruhende Schicht des Mediums (Film) von der Dicke δ , die das ganze Temperaturgefälle aufnimmt, so ist

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\delta}{\lambda},$$

dieser Film muß also die Dicke $\delta = \frac{\lambda}{\alpha}$ haben. Die Größe $1/Nu = \frac{\lambda/\alpha}{l}$ ist dann nichts anderes als das Verhältnis der Filmdicke zu der kennzeichnenden Abmessung l des Körpers.

In der Regel sieht man auch noch von den Verschiedenheiten der Wärmeübergangszahl an verschiedenen Stellen ab und benutzt Mittelwerte, die einer Integration über die betrachtete Fläche entsprechen. Dabei fallen die Raumkoordinaten heraus und es bleibt für alle ähnlich berandeten Probleme nur die Abhängigkeit von den Kenngrößen

$$\frac{\alpha l}{\lambda} = \varphi (Re, Pr, Gr) \quad (336)$$

übrig. Über die Form der Funktion φ können Ähnlichkeitsbetrachtungen nichts aussagen, sondern sie muß für jeden Fall meist durch Versuche gefunden werden.

Die Ähnlichkeitstheorie gibt aber den Rahmen für solche Messungen, indem sie die Zahl der Veränderlichen auf einen Mindestwert beschränkt und zeigt, wie man das Ergebnis eines Versuches auf eine ganze Reihe ähnlicher Fälle übertragen kann. Manchmal erweitert man die Gl. (336) durch Einführung weiterer Maßverhältnisse, so daß sie nicht nur geometrisch ähnliche Fälle umfaßt. Bei der Strömung durch ein Rohr von kreisförmigem Querschnitt z. B. wird als kennzeichnende Längenabmessung gewöhnlich der Durchmesser d benutzt. Verschiedene Rohrlängen L bei gleichem Durchmesser berücksichtigt man dadurch, daß man das Verhältnis L/d der Länge zum Durchmesser als weitere Kenngröße einführt und

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \varphi \left(Re, Pr, Gr, \frac{L}{d} \right) \quad (337)$$

schreibt. In dieser Weise können noch mehr Veränderliche, z. B. bei gekrümmten Rohren das Verhältnis des Krümmungsradius zum Rohrdurchmesser eingeführt werden.

In Wirklichkeit braucht man nur selten die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von allen drei Kenngrößen der Gl. (336) zu berücksichtigen.

Bei vielen Anwendungen ist die durch äußere Kräfte erzeugte Bewegung so stark, daß sie durch die kleinen thermischen Auftriebskräfte nicht merklich verändert wird. Das Geschwindigkeitsfeld ist dann unabhängig vom Temperaturfeld und man spricht von aufgezweungener Strömung. Dabei fällt die Abhängigkeit von der Grashof'schen Kenngröße fort und Gl. (336) vereinfacht sich zu

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \varphi (Re, Pr). \quad (338)$$

Bei einer anderen Gruppe von Problemen wird die Bewegung allein durch die Auftriebskräfte hervorgerufen. Man spricht dann von freier Strömung oder von natürlicher Konvektion. Dabei fällt die Abhängigkeit von der Reynoldsschen Zahl fort und es gilt

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \varphi(Gr, Pr). \quad (339)$$

Bei natürlicher Konvektion in zähen Flüssigkeiten können die Trägheitskräfte oft gegen die Zähigkeit und den Auftrieb vernachlässigt werden, man spricht dann von schleichender Bewegung. Dabei werden die linken Seiten der Differentialgleichungen (330) zu null und die Wärmeübertragung hängt nur von dem Produkt $Gr \cdot Pr$, also von einer einzigen Kenngröße ab nach der Gleichung

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \varphi(Gr \cdot Pr). \quad (340)$$

Endlich hat die Prandtlsche Kenngröße für Gase gleicher Atomzahl denselben Wert und unterscheidet sich bei allen Gasen nicht sehr von 1. Man kann daher auch von ihrem Einfluß oft absehen.

90. Einzelprobleme der Wärmeübertragung.

Entsprechend der Vielheit der Formen von Wärmeaustauschern gibt es eine kaum übersehbare Fülle von Versuchsergebnissen, die nur zum kleinen Teil über den gerade behandelten Sonderfall hinaus Bedeutung haben. Zahlreiche Formeln mit mehr oder weniger engem Anwendungsbereich waren und sind noch verbreitet, von denen die wenigsten in ihrem Aufbau theoretischen Forderungen genügen. Erst die im wesentlichen von NUSSELT entwickelte Ähnlichkeitstheorie hat hier Ordnung geschaffen, und der Praktiker, dem das Rechnen mit Kenngrößen zunächst als unnötige Belastung erschien, hat die Vorteile der dimensionslosen Darstellung erkannt. Alle neueren Formeln sind daher auf den Kenngrößen aufgebaut. Im folgenden sollen solche Formeln für einige Sonderfälle angegeben werden.

a) Aufgezwungene Strömung.

Der häufigste und zugleich technisch wichtigste Fall dieser Art ist die Wärmeübertragung an ein Gas oder eine Flüssigkeit, die durch ein Rohr strömen.

Bei laminarer Strömung, wie sie in engen Rohren und bei zähen Flüssigkeiten vorkommt, wenn die Reynoldssche Zahl unter ihrem kritischen Wert von etwa 3000 liegt, strebt die Wärmeübergangszahl im Rohr vom Durchmesser d dem Grenzwert

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 3,65 \quad (340)$$

zu, der nach einer Anlaufstrecke $L = 0,05 \frac{wd^2}{a}$ bis auf 1% erreicht wird. In der Anlaufstrecke selbst nimmt die Wärmeübergangszahl gegen den Rohranfang hin stark zu.

Bei turbulenter Strömung vollzieht sich der Wärmeaustausch wesentlich durch turbulente Mischbewegung. In der Nähe der Wand ist aber stets eine an ihr haftende laminare Grenzschicht vorhanden, welche die Wärme nur durch gewöhnliche Leitung überträgt. Bei Gasen mit $Pr \approx 1$ verursacht diese Verschiedenheit des Mechanismus der Wärmeübertragung an der Wand und in größerer Entfernung von ihr keine Schwierigkeit, da Wärme- und mechanischer Impulsaustausch sowohl im laminaren wie im turbulenten Gebiet im gleichen Verhältnis stehen. Bei Flüssigkeiten mit $Pr > 1$ sind die Verhältnisse verwickelter, man kommt aber, wie PRANDTL gezeigt hat, auch hier zu einer Lösung, wenn man die Flüssigkeit zerlegt in eine laminare Randzone, in der die Wärmeübertragung nur durch Leitung erfolgt, und in einen turbulenten Kern, der Wärme nur durch Mischbewegung überträgt. Diese in Wirklichkeit nicht genau erfüllte Annahme ermöglicht die Berechnung der Wärmeübertragung allein aus Messungen des Druckabfalles und führt zu der Prandtl'schen Formel

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 0,0396 Pr \frac{(Re)^{3/4}}{1 + 1,74 (Re)^{-1/4} (Pr - 1)}, \quad (341)$$

die heute als die beste Darstellung der Wärmeübertragung bei Flüssigkeiten und Gasen in Rohren angesehen werden kann. Dabei ist ausgebildeter Strömungszustand vorausgesetzt, die Einlaufstörungen müssen also abgeklungen sein.

Für Luft, bei der Pr etwa den Wert 0,73 hat, hat MERKEL die folgenden, für die praktische Anwendung besonders zweckmäßigen Formeln angegeben¹, wobei er die Pecletsche Kenngröße $Pe = Pr \cdot Re$ an Stelle der Reynoldsschen Zahl als unabhängige Veränderliche benutzt.

1. Für die Strömung in geraden Rohren von größerer Länge als $L' = 0,015 (Pe) d$ gilt

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 0,040 (Pe)^{0,75} = 0,040 \left(\frac{wd}{a}\right)^{0,75} \quad (342)$$

Für kürzere Rohre von der Länge $L < L'$ ist $\alpha_L = \zeta \alpha$, wobei der Faktor ζ in folgender Weise von L/L' abhängt.

$L/L' =$	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	∞
$\zeta =$	∞	1,26	1,16	1,12	1,08	1,05	1,03	1,01	1,00	1,00

Bei gekrümmten Rohren vom Krümmungshalbmesser R ist α mit $1 + 1,77 d/R$ zu vervielfachen.

2. Für senkrecht zur Achse angeströmte Rohre gilt beim Einzelrohr

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 0,092 (Pe)^{0,75}, \quad (343)$$

beim Rohrbündel

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \zeta \cdot 0,075 (Pe)^{0,75}, \quad (344)$$

¹ Vgl. Hütte, 26. Aufl., Berlin 1931.

wobei der Faktor ζ in folgender Weise von der Zahl z der versetzt hintereinander liegenden Rohrreihen abhängt

$z =$	4	6	8	10
$\zeta =$	1,23	1,36	1,43	1,47

Beim Rohrbündel ist für w die Geschwindigkeit an der engsten Stelle zwischen nebeneinander liegenden Rohren einzusetzen.

3. Für die Strömung längs einer ebenen Platte von der Länge L gilt bei Geschwindigkeiten $w > 5 \text{ m/s}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha L}{\lambda} &= 0,075 (Pe)^{0,75} \\ &= 0,075 \left(\frac{wL}{a}\right)^{0,75} \end{aligned} \right\} (345)$$

Für das Rechnen mit diesen für die Anwendungen meist genügend genauen Formeln sind in der HütteZahlen- tafeln angegeben, die auch Umrechnungsfaktoren auf andere Gase als Luft enthalten. Die Stoffwerte λ und a sind dabei auf den Mittelwert der Wandtemperatur und der mittleren Flüssigkeitstemperatur zu beziehen.

b) Freie Strömung.

In ruhenden Gasen und Flüssigkeiten von gleichmäßiger Temperatur ändert ein wärmerer oder kälterer Körper durch Wärmeleitung die Temperatur und damit das spezifische Gewicht der angrenzenden Schichten des Mediums, so daß diese in Bewegung geraten.

Die Erfahrung zeigt nun, daß die Temperaturänderungen und die Bewegungen sich im allgemeinen auf eine Schicht geringer Dicke beschränken, von der Art einer Grenzschicht. Bei der Wärmeabgabe an atmosphärische Luft ist die Größenordnung der Schichtdicke 1 cm. Die Strömung ist dabei in den meisten praktischen Fällen laminar, wie man an Schlierenbildern erkennt, die E. SCHMIDT an wärmeabgebenden Oberflächen verschiedener Gestalt aufgenommen hat¹. Abb. 172 zeigt das

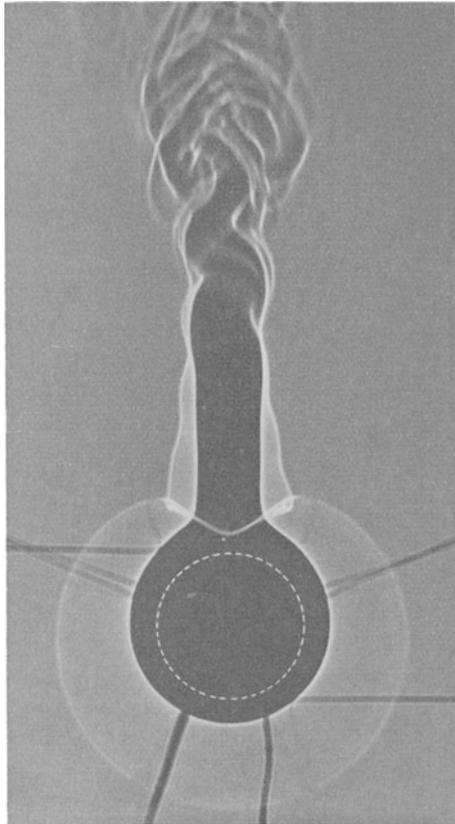


Abb. 172. Schlierenbild eines wärmeabgebenden Rohres von 50 mm Dmr. bei freier Strömung.

¹ Forschung. Bd. 3 (1932) S. 181.

Schlierenbild eines beheizten zylindrischen Rohres in Luft. Dabei streift paralleles Licht den Zylinder so, daß die Lichtstrahlen seiner Mantellinie parallel sind und fällt dann auf einen ziemlich weit entfernten Schirm. Ist das Rohr unbeheizt, so wirft es einen Schatten, der dem gestrichelten Kreis der Abbildung entspricht. Beim warmen Rohr werden Lichtstrahlen aus dem Temperaturfeld nach außen abgelenkt, so daß

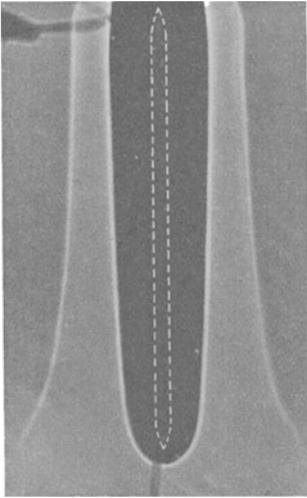


Abb. 173. Schlierenaufnahme einer wärmeabgebenden Platte von 12,5 cm Höhe.

dieses in seiner ganzen Ausdehnung einen tiefen Kernschatten wirft. Die erwärmte Luft strömt, wie die Abbildung zeigt, um das Rohr herum und vereinigt sich oben zu einem Band, das noch etwa 10 cm turbulenzfrei aufsteigt und sich dann erst im Wirbel auflöst. Die aus dem Temperaturfeld abgelenkten Lichtstrahlen treffen den Schirm in der hellen, den Kernschatten umgebenden Zone, deren äußerer Rand von den Strahlen gebildet wird, die das Rohr gerade streifen. Die Ablenkung dieser streifenden Strahlen ist, wie man leicht einsieht, dem Temperaturgefälle in der die Oberfläche berührende Luft und damit der Wärmeabgabe an jeder Stelle proportional. Dann stellt aber der radiale Abstand dieses äußeren Randes der hellen Zone von dem gestrichelten Rohrumriß zugleich die Verteilung der Wärmeübergangszahl über den Rohrumfang dar. Man sieht, daß die Wärmeübergangszahl an der Rohrunter-

seite ein flaches Maximum hat, um das Rohr herum abnimmt und oben, wo die beiden aufsteigenden Luftströme sich wieder vereinen, ein ausgesprochenes Minimum besitzt. Ein Schlierenbild einer senkrechten ebenen Platte mit zugeschärften Kanten, deren Umriss der gestrichelten weißen Linie entspricht, zeigt Abb. 173. Der dunkle Kernschatten ist wieder das Abbild des Temperaturfeldes und der Abstand der beiden äußeren hellen Linien von dem gestrichelten Umriss ist ein Maß für die Wärmeübergangszahl an jeder Stelle, sie hat ihren größten Wert an der Unterkante und nimmt nach oben ab.

Das Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld in der Nähe einer wärmeabgebenden senkrechten Platte und eines waagerechten Rohres wurde auch genau ausgemessen und theoretisch abgeleitet, wobei SCHMIDT und BECKMANN¹ für die Wärmeabgabe einer senkrechten ebenen Platte an Luft in der Höhe h über der Unterkante die Formel

$$\frac{\alpha h}{\lambda} = 0,360 \sqrt[4]{Gr} = 0,360 \sqrt[4]{\frac{g h^3 (T_w - T_0)}{\nu^2 T_0}} \quad (346)$$

finden.

¹ Techn. Mech. u. Thermodyn. (Forschung) Bd. I (1930) S. 341.

Darin sind T_w und T_0 die absoluten Temperaturen der Wand und des ungestörten Mediums und bei Gasen ist der Ausdehnungskoeffizient $\beta = 1/T_0$. Die kinematische Zähigkeit ν der Luft ist bei der Temperatur T_w einzusetzen.

Für die mittlere Wärmeübergangszahl α_m einer Platte von der Höhe H erhält man durch Integration

$$\frac{\alpha_m H}{\lambda} = \frac{4}{3} 0,360 \sqrt[4]{Gr} = 0,480 \sqrt[4]{\frac{g H^3 (T_w - T_0)}{\nu^2 T_0}}. \quad (347)$$

Nach den Arbeiten von K. JODLBAUER² und R. HERMANN³ kann man für die mittlere Wärmeübergangszahl des waagerechten Rohres vom Durchmesser d schreiben

$$\frac{\alpha_m d}{\lambda} = 0,37 \sqrt[4]{Gr} = 0,37 \sqrt[4]{\frac{g d^3 (T_w - T_0)}{\nu^2 T_0}}. \quad (348)$$

Für die Wärmeabgabe senkrechter Platten von der Höhe H an zähe Flüssigkeiten kann man die mittlere Wärmeübergangszahl α_m aus der Gleichung

$$\frac{\alpha_m H}{\lambda} = 0,52 \sqrt[4]{Gr \cdot Pr} = 0,52 \sqrt[4]{\frac{g H^3 (T_w - T_0)}{a \nu T_0}} \quad (349)$$

berechnen, für das waagerechte Rohr gilt

$$\frac{\alpha_m d}{\lambda} = 0,40 \sqrt[4]{Gr \cdot Pr} = 0,40 \sqrt[4]{\frac{g d^3 (T_w - T_0)}{a \nu T_0}}. \quad (350)$$

Auf weitere Fälle des Wärmeüberganges an flüssige und gasförmige Medien soll hier nicht eingegangen werden, sie sind in Sonderwerken ausführlich behandelt.

XV. Die Wärmeübertragung durch Strahlung.

91. Grundbegriffe, Gesetz von KIRCHHOFF.

Außer durch Berührung kann Wärme auch ohne jeden materiellen Träger durch Strahlung übertragen werden. Die Wärmestrahlung besteht aus einem kontinuierlichen Spektrum elektromagnetischer Wellen, die durch materielle Körper bei der Emission im allgemeinen aus fühlbarer Wärme erzeugt und bei der Absorption wieder in solche verwandelt werden.

Bei hohen Temperaturen wird die Strahlung sichtbar und ihre Energie steigt stark an. Für die Wärmeübertragung ist sie aber auch bei niedrigen Temperaturen von Bedeutung. Die für den Wärmeaustausch wichtigsten Strahlungsgesetze seien daher hier kurz behandelt.

Von der Oberfläche fester und flüssiger Körper wird Strahlung teils reflektiert, teils durchgelassen. Man nennt eine Oberfläche

spiegelnd, wenn sie einen auftreffenden Strahl unter gleichem Winkel gegen die Flächennormale reflektiert,

¹ Forschung. Bd. 4 (1933) S. 157.

² Wärmeübergang bei freier Strömung am waagerechten Zylinder in zweiatomigen Gasen. Hab.-Schrift Aachen 1935.

matt, wenn sie ihn zerstreut zurückwirft.

Der von der Oberfläche nicht reflektierte Teil der Strahlung wird entweder in tieferen Schichten des Körpers absorbiert oder durchgelassen. Bei inhomogenen Körpern kann auch eine Reflexion im Innern an eingebetteten Inhomogenitäten auftreten.

Fällt Strahlung der Intensität I auf einen Körper, so messen wir den reflektierten Bruchteil durch die Reflexionszahl R , den absorbierten Bruchteil durch die Absorptionszahl A , den durchgelassenen Bruchteil durch die Durchlaßzahl D .

Dann gilt die Gleichung

$$R + A + D = 1. \quad (351)$$

Je nach der Größe des reflektierten Anteils nennen wir einen Körper

weiß, wenn er alle auffallenden Strahlen reflektiert,

grau, wenn er von allen Wellenlängen den gleichen Bruchteil zurückwirft,

farbig, wenn er bei der Reflexion gewisse Wellenlängen bevorzugt,

schwarz, wenn er alle auffallenden Strahlen absorbiert und nichts zurückwirft.

Diese für sichtbare Strahlung gebräuchlichen Ausdrücke übertragen wir auch auf die unsichtbare Wärmestrahlung.

Für die Emission gilt das Kirchhoffsche Gesetz:

Der schwarze Körper emittiert den überhaupt möglichen Höchstbetrag, die sog. schwarze Strahlung. Jeder andere Körper emittiert weniger und das Verhältnis seiner Emission zu der des schwarzen Körpers, das wir Emissionsverhältnis ϵ nennen, ist gleich seiner Absorptionszahl A .

Dieses Gesetz gilt nicht nur für die Gesamtstrahlung, sondern auch für die Strahlung jeder Wellenlänge. Man kann es in folgender Weise aus dem zweiten Hauptsatz ableiten:

In einem geschlossenen Hohlraum, dessen Wände überall gleiche Temperatur haben, mögen sich nach Abb. 174 zwei Körper 1 und 2 von

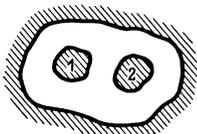


Abb. 174. Zum Beweis des Kirchhoffschen Gesetzes.

der Temperatur der Wände befinden, von denen 1 einen merklichen Bruchteil der auffallenden Strahlung reflektiert, während 2 alles absorbiert, also eine schwarze Oberfläche hat. Dann muß jeder der beiden Körper gerade so viel Strahlung emittieren, wie er absorbiert. Wäre das nicht der Fall und für einen Körper die Emission größer oder kleiner als seine Absorption, so müßte er im Laufe der Zeit

kälter oder wärmer werden als der ihn umgebende Hohlraum. Es wären also in einem auf gleicher Temperatur befindlichen System von selbst Temperaturunterschiede entstanden, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist. Die Emission muß demnach der Absorption gleich sein, wie es das Kirchhoffsche Gesetz behauptet.

Die Absorption von Strahlung erfordert stets eine gewisse Weglänge. Längs der Strecke dx nimmt die Strahlung der Wellenlänge λ von der

Intensität J_λ um dJ_λ ab, und es gilt

$$dJ_\lambda = -k_\lambda \cdot J_\lambda \cdot dx,$$

wobei k_λ der Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge λ ist. Durch Integration folgt daraus für die Intensität J_λ eines Strahles nach Zurücklegen des Weges s

$$J_\lambda = J_{\lambda_0} \cdot e^{-k_\lambda s}, \quad (352)$$

wenn seine Intensität zu Anfang J_{λ_0} war.

Eine Schicht von der Dicke s absorbiert demnach von der auffallenden Strahlung J_{λ_0} den Betrag

$$J_{\lambda_0} (1 - e^{-k_\lambda s}) \quad (353)$$

und hat nach dem Kirchhoffschen Gesetz für die Wellenlänge λ das Emissionsverhältnis

$$\varepsilon_\lambda = 1 - e^{-k_\lambda s}. \quad (353a)$$

Diese Beziehung ist für die Berechnung der Strahlung von Gasen wichtig. Mit wachsender Schichtdicke nimmt demnach die Absorption der Gase zu. Die elementaren Gase wie H_2 , N_2 , O_2 usw. lassen Wärmestrahlen ohne Absorption durch und emittieren daher auch keine. Die gasförmigen Verbindungen, z. B. H_2O und CO_2 haben dagegen bei gewissen Wellenlängen Absorptionsbanden im Spektrum und strahlen daher in diesen Bereichen Wärme aus. Die Berechnung der Gasstrahlung ist recht umständlich, da der Absorptionskoeffizient k_λ und damit auch das Emissionsverhältnis ε_λ in verwickelter Weise von der Wellenlänge abhängen und sich außerdem die Intensitätsverteilung der schwarzen Strahlung mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen verschiebt.

Die festen Körper absorbieren dagegen meist so stark, daß schon Schichten von wenigen tausendstel Millimetern keine Strahlung mehr durchlassen. Man kann daher bei ihnen praktisch von absorbierenden Oberflächen sprechen.

92. Die Strahlung des schwarzen Körpers.

Die schwarze Strahlung läßt sich mit Hilfe geschwärzter, z. B. berußter Oberflächen nur bis auf einige Prozent erreichen. Man kann sie aber beliebig genau verwirklichen durch einen Hohlraum, dessen Wände, wie in Abb. 174, überall gleiche Temperatur haben und in dem man eine im Vergleich zu seiner Ausdehnung kleine Öffnung zum Austritt der Strahlung anbringt.

Die Energie der schwarzen Strahlung verteilt sich auf die einzelnen Wellenlängen nach dem in Abb. 175 dargestellten Planckschen Strahlungsgesetz. Danach ist die Intensität J_λ der Wellenlänge λ gegeben durch

$$J_\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)}, \quad (354)$$

wobei

$$c_1 = 0,317 \cdot 10^{-15} \text{ kcal m}^2/\text{h} = 0,881 \cdot 10^{-12} \text{ cal cm}^2/\text{s} = 3,69 \cdot 10^{-12} \text{ Watt cm}^2$$

$$c_2 = 1,43 \text{ cm grad}$$

ist. Im technischen Maßsystem hat $J_\lambda d\lambda$ die Dimension kcal/m² h, also die einer Wärmestromdichte und ist bei dem zuerst angegebenen Wert von c_1 die je Quadratmeter und Stunde von einer schwarzen Oberfläche innerhalb des Wellenlängenbereiches λ bis $\lambda + d\lambda$ nach allen Richtungen des Halbraumes ausgestrahlte Energie in kcal.

Integriert man Gl. (354) über alle Wellenlängen, so erhält man das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung

$$\varepsilon = \sigma T^4, \tag{355}$$

wobei

$$\begin{aligned} \sigma &= 4,96 \cdot 10^{-8} \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}^4 \\ &= 5,77 \cdot 10^{-12} \text{ Watt/cm}^2 \text{ grad}^4 \end{aligned}$$

ist. In der Technik benutzt man meist die handlichere Form

$$E = C_s \left(\frac{T}{100} \right)^4, \tag{355a}$$

wobei man

$$\begin{aligned} C_s &= 4,96 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}^4 \\ &= 5,77 \text{ Watt/m}^2 \text{ grad}^4 \end{aligned}$$

als Strahlungszahl des schwarzen Körpers bezeichnet.

Bisher hatten wir nur die Gesamtstrahlung aller Richtungen betrachtet und wollen nun auf die Richtungsverteilung der von einem Flächenelement ausgehenden Strahlung eingehen.

In Richtung der Flächennormalen muß die von einer schwarzen Oberfläche ausgesandte oder aus der Öffnung eines Hohlraumes

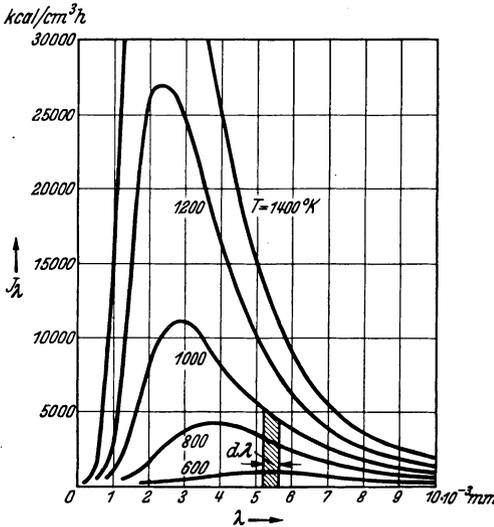


Abb. 175. Energieverteilung der schwarzen Strahlung nach dem Planckschen Gesetz.

herauskommende schwarze Strahlung offenbar ihren größten Wert haben und in Richtung φ gegen die Flächennormale entsprechend der Projektion der strahlenden Fläche in dieser Richtung abnehmen. Ist E_n die Strahlung in normaler Richtung, E_φ die in der Richtung φ gegen die Normale, so gilt demnach für die Strahlung das Lambertsche Cosinusgesetz

$$E_\varphi = E_n \cos \varphi. \tag{356}$$

Mit wachsender Entfernung vom Strahler nimmt die auf die Einheit einer zur Richtung der Strahlung senkrechten Fläche fallende Strahlung proportional $1/r^2$ ab. Da die scheinbare Größe der strahlenden Fläche, d.h. der Raumwinkel, unter dem sie von der bestrahlten Fläche aus gesehen erscheint, sich im gleichen Verhältnis verkleinert, bleibt die Flächenhelligkeit des Strahlers ungeändert.

Die Gesamtstrahlung E aller Richtungen des Halbraumes über einem Flächenelement erhält man durch Integration über alle Raumwinkel-elemente $d\Omega$ der Halbkugel nach der Gleichung

$$E = \int E_n \cos \varphi d\Omega,$$

wobei nach Abb. 176

$$d\Omega = \sin \varphi d\varphi d\psi$$

ist. Die Integration ergibt

$$E = \pi E_n. \quad (357)$$

Die Gesamtstrahlung ist also das π -fache der Strahlung je Raumwinkeleinheit in senkrechter Richtung.

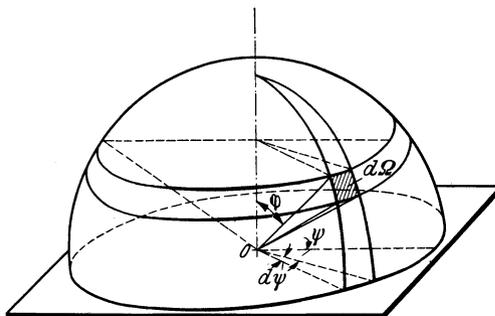


Abb. 176. Raumwinkelement der Halbkugel.

93. Die Strahlung technischer Oberflächen.

Die Strahlung wirklicher Körper weicht von der des schwarzen Körpers wesentlich ab, sie hat im allgemeinen eine andere Verteilung über die Wellenlängen und folgt auch nicht dem Lambertschen Cosinusgesetz. Die schwarze Strahlung bildet aber stets die obere Grenze, die für keine Wellenlänge und in keiner Richtung von anderen Körpern übertroffen werden kann, wenn diese nur auf Grund ihrer Temperatur strahlen. Für andere Arten der Strahlungserzeugung durch elektrische Entladungen in Gasen, durch chemische Vorgänge usw. gilt diese Begrenzung nicht.

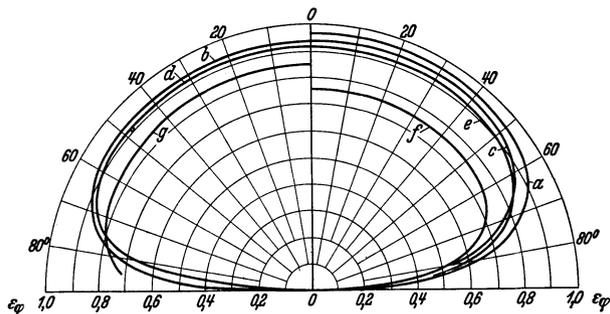


Abb. 177. Richtungsverteilung der Wärmestrahlung einiger Nichtleiter.
a feuchtes Eis, b Holz, c Glas, d Papier, e Ton, f Kupferoxyd, g grauer Korund.

Für die Zwecke der Wärmeübertragung genügt es in der Regel, das Emissionsverhältnis ε als unabhängig von der Wellenlänge, die strahlenden Körper also als grau anzusehen. Dann kann man das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung in der Form

$$E = \varepsilon C_s \left(\frac{T}{100} \right)^4 = C \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad (358)$$

auf alle Körper anwenden, wobei C ihre Strahlungszahl ist.

Die Richtungsverteilung der Strahlung weicht, wie Messungen von SCHMIDT und ECKERT¹ gezeigt haben, bei vielen Körpern erheblich vom Lambertschen Cosinusgesetz ab. Abb. 177 bis 179 zeigen die gemessenen

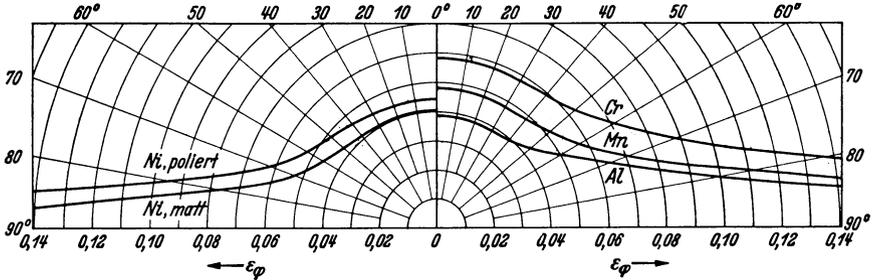


Abb. 178. Richtungsverteilung der Wärmestrahlung einiger Metalle.

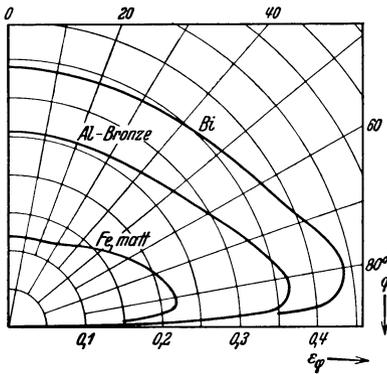


Abb. 179. Richtungsverteilung der Wärmestrahlung von Wismut, mattblankem Eisen und Aluminium-Bronze-Lackanstrich.

Emissionsverhältnisse ϵ_φ einiger Körper in Polardiagrammen. Das Lambertsche Cosinusgesetz wird dabei durch einen Halbkreis über der strahlenden Fläche dargestellt. Man erkennt, daß in der Nähe der streifenden Emission die Nichtleiter erheblich weniger, die blanken Metalle aber erheblich mehr strahlen. Das Emissionsverhältnis ϵ für die Gesamtstrahlung ist daher verschieden von dem Emissionsverhältnis ϵ_n in Richtung der Flächennormalen.

In Tab. 35 sind die Emissionsverhältnisse einiger Oberflächen bei der Temperatur t angegeben.

94. Der Wärmeaustausch durch Strahlung.

Bisher betrachteten wir die Strahlung eines einzigen Körpers. In der Regel haben wir es aber mit zwei Körpern zu tun, die miteinander im Strahlungsaustausch stehen. Dabei bestrahlt nicht nur der wärmere den kälteren, sondern auch der kältere den wärmeren und die übertragene Wärme ist die Differenz der jeweils absorbierten Anteile dieser beiden Strahlungsbeträge.

Als einfachsten Fall betrachten wir den Wärmeaustausch durch Strahlung zwischen zwei parallelen ebenen sehr großen Flächen 1 und 2 mit den Temperaturen T_1 und T_2 , den Emissionsverhältnissen ϵ_1 und ϵ_2 oder den Strahlungszahlen C_1 und C_2 . Dann emittieren nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die beiden Flächen die Strahlungen

$$E_1 = \epsilon_1 C_s \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \quad \text{und} \quad E_2 = \epsilon_2 C_s \left(\frac{T_2}{100} \right)^4. \quad (359)$$

¹ Forschung, Bd. 6 (1935) S. 175.

Tabelle 35.

Emissionsverhältnis ε_n der Strahlung in Richtung der Flächennormalen und ε der Gesamtstrahlung für verschiedene Körper bei der Temperatur t nach Messungen von E. SCHMIDT¹ und von E. SCHMIDT und E. ECKERT². Bei Metallen nimmt das Emissionsverhältnis mit steigender Temperatur zu, bei nichtmetallischen Körpern (Metalloxyde, organische Körper) in der Regel etwas ab. Soweit genauere Messungen nicht vorliegen, kann für blanke Metalloberflächen im Mittel $\varepsilon/\varepsilon_n = 1,2$, für andere Körper bei glatter Oberfläche $\varepsilon/\varepsilon_n = 0,95$, bei rauher Oberfläche $\varepsilon/\varepsilon_n = 0,98$ gesetzt werden.

Oberfläche	t	ε_n	ε
Gold, Silber poliert	20°	0,020—0,030	
Kupfer, poliert	20°	0,030	
„ „ leicht angelaufen	20°	0,037	
„ „ geschabt	20°	0,070	
„ „ schwarz oxydiert	20°	0,78	
„ „ oxydiert	130°	0,76	0,725
Aluminium, walzblank	170°	0,039	0,049
Aluminiumbronzeanstrich	100°	0,20—0,40	
Nickel, blank matt	100°	0,041	0,046
„ „ poliert	100°	0,045	0,053
Manganin, walzblank	118°	0,048	0,057
Chrom, poliert	150°	0,058	0,071
Eisen, blank geätzt	150°	0,128	0,158
„ „ abgeschmirgelt	20°	0,24	
„ „ rot angerostet	20°	0,61	
„ „ Walzhaut	20°	0,77	
„ „ Gußhaut	100°	0,80	
„ „ stark verrostet	20°	0,85	
Zink grau oxydiert	20°	0,23—0,28	
Blei grau oxydiert	20°	0,28	
Wismut blank	80°	0,340	0,366
Korund-Schmirgel rau	80°	0,855	0,84
Ton gebrannt	70°	0,91	0,86
Heizkörperlack	100°	0,925	
Mennigeanstrich	100°	0,93	
Emaile, Lacke	20°	0,85—0,95	
Ziegelstein, Mörtel, Putz	20°	0,93	
Porzellan	20°	0,92—0,94	
Glas	90°	0,940	0,876
Eis, glatt, Wasser	0°	0,966	0,918
Eis, rauher Reifbelag	0°	0,985	
Wasserglasrußanstrich	20°	0,96	
Papier	95°	0,92	0,89
Holz	70°	0,935	0,91
Dachpappe	20°	0,93	

Da beide Flächen aber nicht schwarz sind, wird die von 1 auf 2 fallende Strahlung dort teilweise reflektiert, der zurückgeworfene Teil fällt wieder auf 1, wird dort teilweise reflektiert, dieser Teil fällt wieder auf 1 usw. Das gleiche gilt für die Strahlung der Fläche 2. Es findet also ein dauerndes Hin- und Herwerfen von immer kleiner werdenden Strahlungsbeträgen statt, deren absorbierte Teile alle zur Wärmeübertragung

¹ Wärmestrahlung technischer Oberflächen bei gewöhnlicher Temperatur, München 1927.

² Forschung Bd. 6 (1935) S. 175.

beitragen. Man kann die übertragene Wärme durch Summieren aller dieser Einzelbeträge ermitteln, viel einfacher kommt man aber in folgender Weise zum Ziel:

Die gesamte je Flächeneinheit von jeder der beiden Oberflächen ausgehende Strahlung bezeichnen wir mit H_1 und H_2 . Im sichtbaren Bereich würde man von Helligkeit der Flächen sprechen und wir wollen diesen Begriff hier auf die Gesamtstrahlung übertragen. In H_1 und H_2 sind außer der eigenen Emission der Flächen auch alle an ihnen reflektierten Strahlungsbeträge enthalten.

Die ausgetauschte Wärmestromdichte ist dann gleich dem Unterschied

$$q_{12} = H_1 - H_2$$

der Gesamtstrahlung beider Richtungen. Die von der Fläche 1 ausgehende Strahlung besteht aus der eigenen Emission und dem an ihr reflektierten Bruchteil der Strahlung H_2 nach der Gleichung

$$H_1 = E_1 + (1 - \varepsilon_1) H_2.$$

Entsprechend gilt für die von der Fläche 2 ausgehende Strahlung

$$H_2 = E_2 + (1 - \varepsilon_2) H_1.$$

Berechnet man aus den beiden letzten Gleichungen H_1 und H_2 und setzt in die vorhergehende Gleichung ein, so wird

$$q_{12} = \frac{\varepsilon_2 E_1 - \varepsilon_1 E_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

oder wenn man E_1 und E_2 nach Gl. (359) einsetzt

$$q_{12} = \frac{C_s}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] = C_{12} \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]. \quad (360)$$

Dabei bezeichnet man

$$C_{12} = \frac{C_s}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_s}} \quad (360a)$$

als Strahlungsaustauschzahl, sie ist stets kleiner als die Strahlungszahl jedes der beiden Körper. Ist eine der Oberflächen z. B. die erste schwarz, so wird $C_{12} = C_2$, sind beide schwarz, so wird $C_{12} = C_s$.

Als nächsten Fall betrachten wir zwei im Strahlungsaustausch stehende, einander vollständig umschließende konzentrische Kugeln oder Zylinder nach Abb. 180. Die beiden einander zugekehrten Oberflächen F_1 und F_2 sollen diffus reflektieren und das Lambertsche Cosinusetz befolgen. Dann fällt von der Strahlung des Körpers 2 nur der Bruchteil φ auf 1 und der Bruchteil $1 - \varphi$ fällt auf 2 selbst zurück. Andererseits wird ein Flächenelement von 2 auch nur zum Bruchteil φ von 1 und zum Bruchteil $1 - \varphi$ von 2 angestrahlt.

Den Bruchteil φ erhält man in folgender Weise: Von jedem Punkt der Fläche 2 gehen nach allen Richtungen des Halbraumes Strahlen aus. Die Gesamtheit dieser Strahlen gruppieren wir nun zu lauter Bündeln von

Parallelstrahlen, deren jedes einer Richtung des Raumes zugeordnet ist. Von jedem dieser Bündel, dessen Querschnitt die Projektion der Kugel 2 ist, fällt ein Teil auf die Kugel 1, der ihrem projizierten Querschnitt entspricht. Da die Projektionen im gleichen Verhältnis stehen wie die Flächen selbst, ist

$$\varphi = \frac{F_1}{F_2}.$$

Dasselbe Ergebnis erhält man durch die gleichen Überlegungen für konzentrische Zylinder und man kann diesen Wert von φ näherungsweise auch auf andere einander vollständig umhüllende Flächen anwenden.

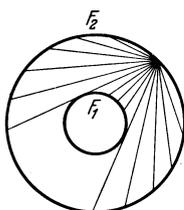


Abb. 180.

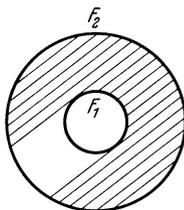


Abb. 181.

Abb. 180 u. 181. Strahlungsaustausch zwischen konzentrischen Flächen.

Sind wieder H_1 und H_2 die Helligkeiten der beiden Oberflächen, so geht von der Fläche F_1 die Wärmemenge $F_1 H_1$, von der Fläche F_2 die Wärmemenge $F_2 H_2$ aus, von der letzten fällt aber nur der Betrag

$$\varphi F_2 H_2 = F_1 H_2$$

auf F_1 und die übertragene Wärmemenge ist dann

$$q_{12} \cdot F_1 = Q_{12} = F_1 (H_1 - H_2)$$

und für H_1 gilt wie früher

$$H_1 = E_1 + (1 - \varepsilon_1) H_2.$$

Bei H_2 besteht die reflektierte Strahlung aber aus zwei Teilen, von denen der eine die von 1 kommende Strahlung φH_1 , der andere die von 2 wieder auf 2 zurückfallende Strahlung $(1 - \varphi) H_2$ berücksichtigt. Dann gilt

$$H_2 = E_2 + (1 - \varepsilon_2) \varphi H_1 + (1 - \varepsilon_2) (1 - \varphi) H_2.$$

Entfernt man aus diesen drei Gleichungen wieder H_1 und H_2 und setzt $\varphi = F_1/F_2$ sowie E_1 und E_2 aus Gl. (359) ein, so gilt für den Strahlungsaustausch solcher Flächenpaare

$$q_{12} = \frac{Q_{12}}{F_1} = \frac{C_s}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)} \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] = C_{12} \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right], \quad (361)$$

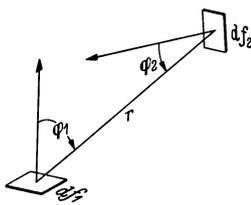
wobei

$$C_{12} = \frac{C_s}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_s} \right)} \quad (361a)$$

die Strahlungsaustauschzahl ist. Wenn $F_2 \gg F_1$ ist, wird $C_{12} = C_1$, d. h. dann ist die Strahlungszahl der Fläche F_2 gleichgültig. Dieser Fall trifft z. B. auf ein Thermometer zu, das im Strahlungsaustausch mit den Zimmerwänden steht.

Bei einander nicht umschließenden Flächen ist die Berechnung des Strahlungsaustausches verwickelter. In Abb. 182 seien df_1 und df_2 Elemente zweier solcher beliebig im Raum liegender Flächen mit den Temperaturen T_1 und T_2 , den Emissionsverhältnissen ε_1 und ε_2 und der Entfernung r .

Das Element df_1 strahlt dann im ganzen die Wärmemenge



$$\varepsilon_1 E_s df_1 = \varepsilon_1 C_s \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 df_1$$

aus, davon fällt je Raumwinkeleinheit in die Richtung φ_1 der Betrag

$$\frac{\varepsilon_1}{\pi} E_s \cos \varphi_1 df_1.$$

Auf das Element df_2 , das von df_1 gesehen den Raumwinkel

$$d\Omega = \frac{df_2 \cos \varphi_2}{r^2}$$

ausfüllt, trifft dann

$$\frac{\varepsilon_1}{\pi} E_s \cos \varphi_1 df_1 d\Omega = \frac{\varepsilon_1}{\pi} E_s \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2,$$

hiervon absorbiert df_2 den Betrag

$$\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\pi} E_s \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\pi} C_s \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2.$$

In gleicher Weise kann man die von df_1 absorbierte Strahlung des Elementes df_2 ausrechnen und erhält

$$\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\pi} C_s \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2.$$

Die Differenz dieser Beträge ist die ausgetauschte Wärmemenge

$$d^2 W_{12} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\pi} C_s \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2. \quad (362)$$

Für endliche Flächen ergibt die Integration die ausgetauschte Wärme

$$W_{12} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\pi} C_s \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \int_{f_1} \int_{f_2} \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2. \quad (362a)$$

Das über beide Flächen f_1 und f_2 zu erstreckende Doppelintegral ist dabei eine Größe, die nur von der räumlichen Anordnung der Flächen abhängt. Bei dieser Rechnung ist die Reflexion unberücksichtigt geblieben, d. h. es ist nicht beachtet, daß ein Teil der z. B. von f_1 kommenden und an f_2 reflektierten Strahlung wieder auf f_1 zurückgeworfen wird, hier

teils absorbiert, teils reflektiert wird usw. Der Ausdruck gilt daher nur, wenn diese wieder zurückgeworfenen Beträge klein gegen die ursprüngliche Emission sind. Das ist der Fall, wenn die Oberflächen wenig reflektieren, also in ihren Eigenschaften dem schwarzen Körper nahe kommen oder, wenn die Raumwinkel, unter denen die Flächen voneinander gesehen erscheinen, klein sind. In der Feuerungstechnik, wo man solche Berechnungen der gegenseitigen Zustrahlung braucht, haben die Flächen meist Emissionsverhältnisse von 0,8 bis 0,9, so daß Gl. (362 a) anwendbar ist. Die unbequeme Integration kann man oft dadurch umgehen, daß man für $\cos \varphi_1$, $\cos \varphi_2$ und r mittlere geschätzte Werte einsetzt.

95. Die Strahlung beim Wärmedurchgang durch Luftschichten.

Die Wärmestrahlung ist schon bei Zimmertemperatur von wesentlicher Bedeutung für den Wärmedurchgang durch Luftschichten, da diese Wärmestrahlen ungeschwächt durchlassen. Bei nicht zu großen Temperaturunterschieden ist es zweckmäßig, die Strahlung durch Gleichungen ähnlicher Art auszudrücken wie die durch Leitung und Konvektion übertragene Wärme. Dazu führt man eine Wärmeübergangszahl der Strahlung α_s ein nach der Gleichung

$$W = \alpha_s F (T_1 - T_2) = F C_{12} \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right], \quad (363)$$

wobei

$$\alpha_s = C_{12} \frac{\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4}{T_1 - T_2} = C_{12} \cdot a \quad (364)$$

ist. Für den nur von den beiden Temperaturen T_1 und T_2 abhängigen Ausdruck a erhält man

$$a = 10^{-8} [T_1^3 + T_1^2 T_2 + T_1 T_2^2 + T_2^3] = 10^{-8} \cdot 4 \cdot T_m^3, \quad (364 a)$$

wobei T_m ein geeigneter zwischen T_1 und T_2 liegender Mittelwert ist, der bei kleinen Temperaturunterschieden gleich $\frac{T_1 + T_2}{2}$ gesetzt werden kann.

In Tab. 36 sind Werte von a für eine Reihe von Temperaturen

$$t_1 = T_1 - 273^\circ \text{ und } t_2 = T_2 - 273^\circ$$

ausgerechnet. In der Nähe der Zimmertemperatur ist $a \approx 1$, mit steigender Temperatur nimmt es stark zu. Der andere Faktor von α_s die Strahlungsaustauschzahl C_{12} hängt von den Strahlungszahlen der beiden die Luftschicht begrenzenden Oberflächen ab.

Um einen Überblick über die Größe der Strahlung im Vergleich zu der Wärmeübertragung durch Leitung und Konvektion in einer senkrechten Luftschicht zu gewinnen, wollen wir die einzelnen Anteile für Luftschichten verschiedener Dicke δ und bei Temperaturen der Begrenzungen von $t_1 = 30^\circ \text{ C}$ und $t_2 = 10^\circ$ ausrechnen. Dazu ergibt sich $a = 1,01 \text{ grad}^3$.

Die beiden Begrenzungsflächen der Luftschicht sollen einmal aus Körpern hoher Strahlungszahl (wie Holz, Mauerwerk, Glas, oxydiertem

nach Gl. (364) zur Berechnung des Strahlungsaustausches.

$t_2 =$	-273	-200	-100	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000°
$t_1 = -273^\circ$	0													
$t_1 = -200^\circ$	0,0039	0,0156	0,207											
$t_1 = -100^\circ$	0,0518	0,0867	0,465	0,814										
$t_1 = 0^\circ$	0,2034	0,2764	0,923	1,380	2,076	4,233								
$t_1 = 100^\circ$	0,519	0,644	1,630	2,225	3,07	5,77	7,53							
$t_1 = 200^\circ$	1,058	1,251	2,673	3,408	4,42	7,75	9,73	12,19	18,48					
$t_1 = 300^\circ$	1,882	2,155	4,08	4,99	6,19	7,75	9,73	12,19	18,48					
$t_1 = 400^\circ$	3,05	3,418	5,94	7,03	8,44	10,23	12,46	15,19	18,48					
$t_1 = 500^\circ$	4,62	5,10	8,28	9,59	11,30	13,27	15,77	18,70	22,38					
$t_1 = 600^\circ$	6,66	7,24	11,19	12,72	14,62	16,92	19,71	23,04	26,96	31,55				
$t_1 = 700^\circ$	9,21	9,96	14,72	16,50	18,66	21,26	24,36	28,01	32,29	37,29	42,93			
$t_1 = 800^\circ$	12,35	13,26	18,92	20,97	23,42	26,33	29,76	33,76	38,41	43,75	49,85	56,8		
$t_1 = 900^\circ$	16,14	17,21	23,87	26,21	28,96	32,20	35,98	40,35	45,38	51,1	57,6	64,6		
$t_1 = 1000^\circ$	20,45	21,88											65,0	82,6

Metall usw.) mit einem Emissionsverhältnis von $\epsilon = 0,90$, das andere Mal aus Körpern niederer Strahlungszahl (blankem Metall, z. B. Aluminium) mit einem Emissionsverhältnis von $\epsilon = 0,05$ bestehen. Nach Gl. (360a) ist die Strahlungsaustauschzahl im ersten Falle $C_{12} = 4,05 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}^4$, im zweiten $0,127 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}^4$ und die entsprechenden Wärmeübergangszahlen der Strahlung sind $\alpha_s = 4,09 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}$ und $0,128 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}$.

Zum Vergleich der Wärmeübertragung durch Strahlung und durch natürliche Konvektion mit dem durch Leitung in der ruhenden Luft, die bei $+20^\circ$ Mitteltemperatur die Wärmeleitzahl $\lambda = 0,0215 \text{ kcal/m h grad}$ hat, führen wir scheinbare Wärmeleitzahlen $\lambda_s = \alpha_s \cdot \delta$ der Strahlung und λ_k der Konvektion ein. Diese scheinbaren Wärmeleitzahlen müßten den Luftraum ausfüllende feste Körper haben, um dieselbe Wärmemenge zu übertragen, wie sie zusätzlich über die Leitung in der ruhenden Luft hinaus durch Strahlung und durch Konvektion übertragen wird. Die Summe aller drei Beträge ist dann die äquivalente oder wirksame Wärmeleitzahl

$$\lambda_w = \lambda + \lambda_k + \lambda_s \quad (365)$$

der Luftschicht.

In Tab. 37 sind diese Beträge für verschiedene Dicken der Luftschicht angegeben, wobei λ_k den Versuchen verschiedener Beobachter entnommen ist.

Hauptsächlich durch die Wärmestrahlung wird also, wie die vorletzte Spalte der Tabelle zeigt, bei Begrenzung durch Oberflächen hoher

Tab. 37. Aufteilung des Wärmedurchganges durch eine Luftschicht von 20° Mitteltemperatur bei Begrenzung durch Oberflächen hoher Strahlungszahl ($\varepsilon = 0,90$) und niedriger Strahlungszahl (Aluminium $\varepsilon = 0,05$).

Dicke m	λ kcal/mh °C	λ_k kcal/mh °C	λ_s in kcal/mh °C		λ_w in kcal/mh °C		λ_w/λ	
			$\varepsilon = 0,9$	$\varepsilon = 0,05$	$\varepsilon = 0,9$	$\varepsilon = 0,05$	$\varepsilon = 0,9$	$\varepsilon = 0,05$
0,001	0,0215	0,000	0,00409	0,000128	0,0256	0,0216	1,19	1,005
0,01	0,0215	0,002	0,0409	0,00128	0,0644	0,0248	3,00	1,15
0,02	0,0215	0,01	0,0818	0,00256	0,1133	0,0341	5,28	1,59
0,05	0,0215	0,04	0,205	0,0064	0,2665	0,0679	12,40	3,16
0,10	0,0215	0,10	0,409	0,0128	0,5305	0,1343	24,70	6,25

Strahlungszahl der Wärmedurchgang durch eine Luftschicht von 20° Mitteltemperatur schon bei 1 cm Schichtdicke verdreifacht und wächst bei größerer Schichtdicke auf ein vielfaches an. Die Konvektion ist an diesem Anstieg, wie die Spalte 3 zeigt, weniger, bei Schichtdicken bis 2 cm nur in sehr geringem Maße beteiligt. Bei Begrenzung durch blanke Metalle nimmt dagegen der Wärmedurchgang durch die Luftschicht bis zu Schichtdicken von 2 cm sehr viel weniger zu. Von dieser Tatsache wird Gebrauch gemacht bei dem von E. SCHMIDT¹ angegebenen Wärmeisoliervorgang, das Aluminiumfolien zur Begrenzung und Unterteilung von Luftschichten verwendet (Alfol-Isolierung). Die Begrenzung durch blanke Metalle macht also den guten Wärmeschutz der Luft noch bis zu Schichtdicken von einigen Zentimetern wirksam.

Aufgabe 43. Die Wand eines Kühlhauses besteht aus folgenden Schichten: einer äußeren Ziegelmauer von 50 cm Dicke ($\lambda = 0,75$ kcal/m h grad)

„ Korksteinisolierung von 10 cm Dicke ($\lambda = 0,04$ „ „)

„ inneren Betonschicht von 5 cm Dicke ($\lambda = 1,0$ „ „)

Die Temperatur der Außenluft beträgt 25°, die der Luft im Innern -5°. Die Wärmeübergangszahl ist auf der Außenseite der Wand $a_a = 20$ kcal/m²h grad, auf der Innenseite $a_i = 7$ kcal/m²h grad.

Wieviel Wärme strömt stündlich durch ein qm Wand hindurch?

Aufgabe 44. Ein Wasservorwärmer besteht aus vier versetzt hintereinanderliegenden Rohrreihen mit je 10 Stahlrohren von 50 mm innerem und 56 mm äußerem Durchmesser, einer Länge der einzelnen Rohre von 2 m und einem lichten Abstand von 50 mm zwischen benachbarten Rohren.

Durch das Rohrbündel strömen Rauchgase im Querstrom mit einer mittleren Geschwindigkeit von 6 m/s (bezogen auf den zwischen den Rohren frei gebliebenen Querschnitt), in den Rohren strömt Wasser mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,15 m/s.

Wie groß sind die Wärmeübergangszahlen an der Rauchgas- und der Wasserseite der Rohre, wenn für die Rauchgase die Eigenschaften von Luft bei normalem Atmosphärendruck und eine mittlere Temperatur von 325°, für das Wasser eine mittlere Temperatur von 175° angenommen wird? Welche Abkühlung erfahren die Rauchgase? Um wieviel erwärmt sich das Wasser, wenn es alle Rohre nacheinander durchströmt?

Aufgabe 45. Ein Feuerbett von 4 m² Fläche und einer Temperatur von 1300° strahlt eine Kesselheizfläche von 200° an. Die Verbindungslinie von Feuerbettmitte zu Heizflächenmitte ist 5 m lang, sie steht senkrecht auf der Heizfläche und ist gegen die Normale der Feuerbetzebene um 30° geneigt. Die Entfernung des Feuerbettes von der Heizfläche ist also so groß, daß für alle Teile beider Flächen im Durchschnitt derselbe Neigungswinkel wie für die Verbindungslinie der Flächenmitten angesetzt werden kann. Die Strahlungszahl des Feuerbettes beträgt $\varepsilon_1 = 0,95$, die der Heizfläche $\varepsilon_2 = 0,80$.

Wie groß ist die je m² Heizfläche durch Strahlung übertragene Wärmemenge?

¹ Z. VDI. Bd. 71 (1927) S. 1395.

Anhang. Dampftabellen.

Tabelle Ia¹. Zustandsgrößen von Wasser

Temperatur °C <i>t</i>	Druck kg/cm ² <i>p</i>	Spez. Volumen des Wassers dm ³ /kg <i>v'</i>		Spez. Gewicht des Dampfes kg/m ³ <i>γ''</i>	Entropie <i>IT</i> kcal/kg grad		<i>s''—s'</i> = <i>r/T</i>
			des Dampfes m ³ /kg <i>v''</i>		des Wassers <i>s'</i>	des Dampfes <i>s''</i>	
0	0,00623	1,0002	206,3	0,004847	0	2,187	2,187
5	0,00889	1,0000	147,0	0,006804	0,0182	2,155	2,137
10	0,01251	1,0004	106,4	0,009398	0,0360	2,126	2,090
15	0,01738	1,0010	77,9	0,01283	0,0535	2,097	2,043
20	0,02383	1,0018	57,82	0,01729	0,0707	2,070	1,999
25	0,03229	1,0030	43,39	0,02305	0,0876	2,044	1,956
30	0,04325	1,0044	32,92	0,03037	0,1041	2,018	1,914
35	0,05732	1,0061	25,23	0,03964	0,1205	1,995	1,874
40	0,07520	1,0079	19,54	0,05118	0,1365	1,972	1,835
45	0,09771	1,0099	15,27	0,06548	0,1524	1,949	1,797
50	0,1258	1,0121	12,05	0,08290	0,1682	1,929	1,761
55	0,1605	1,0145	9,579	0,1044	0,1835	1,909	1,725
60	0,2031	1,0171	7,678	0,1302	0,1986	1,890	1,691
65	0,2550	1,0199	6,204	0,1611	0,2136	1,871	1,657
70	0,3178	1,0228	5,046	0,1982	0,2282	1,852	1,624
75	0,3931	1,0258	4,134	0,2419	0,2424	1,835	1,593
80	0,4829	1,0290	3,409	0,2933	0,2567	1,819	1,562
85	0,5894	1,0323	2,828	0,3536	0,2709	1,802	1,531
90	0,7149	1,0359	2,362	0,4234	0,2849	1,786	1,501
95	0,8619	1,0397	1,983	0,5043	0,2987	1,772	1,473
100	1,03323	1,0435	1,673	0,5978	0,3121	1,757	1,445
105	1,232	1,0475	1,419	0,7047	0,3256	1,743	1,417
110	1,461	1,0515	1,210	0,8265	0,3388	1,730	1,391
115	1,724	1,0558	1,036	0,9653	0,3519	1,716	1,364
120	2,025	1,0603	0,8917	1,121	0,3648	1,703	1,338
125	2,367	1,0649	0,7703	1,298	0,3776	1,690	1,313
130	2,754	1,0697	0,6682	1,496	0,3903	1,678	1,288
135	3,192	1,0747	0,5817	1,719	0,4029	1,667	1,264
140	3,685	1,0798	0,5082	1,968	0,4153	1,656	1,241
145	4,237	1,0851	0,4495	2,243	0,4276	1,645	1,217
150	4,854	1,0906	0,3925	2,548	0,4397	1,634	1,194
155	5,540	1,0963	0,3465	2,886	0,4518	1,623	1,171
160	6,302	1,1021	0,3068	3,259	0,4639	1,612	1,148
165	7,146	1,1082	0,2725	3,670	0,4758	1,602	1,126
170	8,076	1,1144	0,2426	4,123	0,4877	1,592	1,104
175	9,101	1,1208	0,2165	4,618	0,4994	1,581	1,082
180	10,225	1,1275	0,1938	5,160	0,5110	1,571	1,061
185	11,46	1,1344	0,1738	5,754	0,5225	1,563	1,041
190	12,80	1,1415	0,1563	6,398	0,5339	1,554	1,020
195	14,27	1,1489	0,1409	7,097	0,5453	1,545	1,000

¹ Die Werte der Tabellen I—III stützen sich auf die Festsetzungen der 3. internationalen Dampftafelkonferenz 1934 in New York (vgl. Z. VDI Bd. 79 [1935] S. 1359).

und Dampf bei Sättigung.

Temperatur °C <i>t</i>	Enthalpie oder Wärmeinhalt <i>IT</i> kcal/kg		Ver- dampfungs- wärme <i>IT</i> kcal/kg <i>r</i>	Energie <i>IT</i> kcal/kg		$u'' - u'$ = <i>q</i>	$AP \cdot$ ($v'' - v'$) = <i>ψ</i>
	des Wassers <i>i'</i>	des Dampfes <i>i''</i>		des Wassers <i>u'</i>	des Dampfes <i>u''</i>		
0	0	597,3	597,3	0	567,2	567,2	30,11
5	5,02	599,4	594,4	5,02	568,8	563,8	30,61
10	10,04	601,6	591,6	10,04	570,4	560,4	31,17
15	15,04	603,8	588,8	15,04	572,1	557,1	31,70
20	20,03	605,9	585,9	20,03	573,6	553,6	32,28
25	25,02	608,1	583,1	25,02	575,3	550,3	32,82
30	30,00	610,2	580,2	30,00	576,9	546,9	33,34
35	34,99	612,3	577,3	34,99	578,4	543,4	33,87
40	39,98	614,5	574,5	39,98	580,1	540,1	34,40
45	44,97	616,7	571,7	44,97	581,8	536,8	34,94
50	49,95	618,9	568,9	49,95	583,4	533,4	35,49
55	54,95	621,0	566,1	54,95	585,0	530,1	36,00
60	59,94	623,1	563,2	59,94	586,6	526,7	36,51
65	64,94	625,2	560,3	64,93	588,2	523,3	37,03
70	69,93	627,3	557,4	69,92	589,7	519,8	37,56
75	74,94	629,4	554,5	74,93	591,3	516,4	38,06
80	79,95	631,4	551,5	79,94	592,9	513,0	38,53
85	84,97	633,4	548,4	84,96	594,4	509,4	39,02
90	89,98	635,3	545,3	89,96	595,8	505,8	39,53
95	95,01	637,2	542,2	94,99	597,2	502,2	40,01
100	100,04	639,1	539,1	100,02	598,7	498,7	40,46
105	105,1	641,0	535,9	105,1	600,1	495,0	40,93
110	110,1	642,7	532,6	110,1	601,3	491,2	41,35
115	115,2	644,5	529,3	115,2	602,7	487,5	41,80
120	120,3	646,2	525,9	120,2	603,9	483,7	42,22
125	125,3	647,9	522,6	125,2	605,2	480,0	42,62
130	130,4	649,6	519,2	130,3	606,5	476,2	43,03
135	135,5	651,2	515,7	135,4	607,7	472,3	43,40
140	140,6	652,7	512,1	140,5	608,8	468,3	43,78
145	145,8	654,2	508,4	145,7	610,0	464,3	44,12
150	150,9	655,7	504,8	150,8	611,1	460,3	44,50
155	156,0	657,1	501,1	155,9	612,1	456,2	44,83
160	161,3	658,9	497,2	161,1	613,2	452,1	45,13
165	166,5	659,8	493,3	166,3	614,2	447,9	45,43
170	171,7	661,0	489,3	171,5	615,1	443,6	45,65
175	176,9	662,2	485,3	176,7	616,0	439,3	45,92
180	182,2	663,3	481,1	181,9	616,9	435,0	46,15
185	187,5	664,2	476,7	187,2	617,6	430,4	46,35
190	192,8	665,2	472,4	192,4	618,3	425,9	46,52
195	198,1	666,0	467,9	197,7	618,9	421,2	46,70

Fortsetzung

Temperatur °C <i>t</i>	Druck kg/cm ² <i>p</i>	Spez. Volumen		Spez. Gewicht des Dampfes kg/m ³ <i>γ''</i>	Entropie <i>IT</i> kcal/kg grad		<i>s'' - s'</i> = <i>r/T</i>
		des Wassers dm ³ /kg <i>v'</i>	des Dampfes m ³ /kg <i>v''</i>		des Wassers <i>s'</i>	des Dampfes <i>s''</i>	
200	15,86	1,1565	0,1272	7,862	0,5567	1,5359	0,9792
205	17,59	1,1644	0,1150	8,686	0,5681	1,5272	0,9591
210	19,46	1,1726	0,1042	9,597	0,5792	1,5184	0,9392
215	21,48	1,1812	0,0947	10,56	0,5904	1,5098	0,9194
220	23,66	1,1900	0,0861	11,62	0,6015	1,5012	0,8997
225	26,01	1,1992	0,07840	12,76	0,6124	1,4925	0,8801
230	28,53	1,2087	0,07148	13,99	0,6233	1,4839	0,8606
235	31,24	1,2187	0,06527	15,32	0,6344	1,4754	0,8410
240	34,14	1,2291	0,05968	16,75	0,6453	1,4671	0,8218
245	37,24	1,2399	0,05463	18,30	0,6563	1,4588	0,8025
250	40,56	1,2512	0,05006	19,98	0,6672	1,4504	0,7832
255	44,10	1,2631	0,04591	21,79	0,6782	1,4419	0,7637
260	47,87	1,2755	0,04215	23,72	0,6891	1,4333	0,7442
265	51,88	1,2886	0,03872	25,83	0,7001	1,4248	0,7247
270	56,14	1,3023	0,03559	28,09	0,7110	1,4162	0,7052
275	60,66	1,3166	0,03271	30,57	0,7219	1,4075	0,6856
280	65,46	1,3321	0,03012	33,20	0,7329	1,3987	0,6658
285	70,54	1,3483	0,02772	36,08	0,7440	1,3898	0,6458
290	75,92	1,3655	0,02552	39,18	0,7550	1,3806	0,6256
295	81,60	1,3842	0,02350	42,55	0,7662	1,3714	0,6052
300	87,61	1,4036	0,02163	46,23	0,7773	1,3618	0,5845
305	93,95	1,4247	0,01990	50,25	0,7884	1,3518	0,5634
310	100,64	1,4475	0,01830	54,65	0,8000	1,3422	0,5422
315	107,69	1,4724	0,01682	59,45	0,8118	1,3328	0,5210
320	115,12	1,4992	0,01544	64,76	0,8238	1,3211	0,4981
325	122,95	1,5278	0,01415	70,67	0,8358	1,3108	0,4750
330	131,18	1,5619	0,01295	77,22	0,8481	1,2987	0,4506
335	139,85	1,5990	0,01182	84,60	0,8607	1,2867	0,4260
340	148,96	1,6408	0,01076	92,94	0,8743	1,2737	0,3994
345	158,54	1,690	0,00976	102,5	0,8877	1,2592	0,3715
350	168,63	1,747	0,00880	113,6	0,9024	1,2442	0,3418
355	179,24	1,817	0,00788	126,9	0,9179	1,2279	0,3100
360	190,42	1,907	0,00696	143,7	0,9361	1,2079	0,2718
365	202,21	2,03	0,00601	166,4	0,9562	1,1847	0,2285
370	214,68	2,23	0,0050	200	0,9841	1,1505	0,1664
371	217,3	2,30	0,0048	210	0,9917	1,1417	0,1500
372	219,9	2,38	0,0045	222	1,0007	1,1312	0,1305
373	222,5	2,50	0,0042	239	1,0125	1,1176	0,1051
374	225,2	2,8	0,0036	274	1,0386	1,0931	0,0545

von Tabelle Ia.

Temperatur °C <i>t</i>	Enthalpie oder Wärmeinhalt ITkcal/kg		Verdampfungs- wärme ITkcal/kg <i>r</i>	Energie ITkcal/kg		$u'' - u'$ = <i>q</i>	$AP \cdot$ ($v'' - v'$) = <i>v</i>
	des Wassers <i>i'</i>	des Dampfes <i>i''</i>		des Wassers <i>u'</i>	des Dampfes <i>u''</i>		
200	203,5	666,8	463,3	203,1	619,5	416,4	46,84
205	208,9	667,5	458,6	208,4	620,1	411,7	46,90
210	214,3	668,0	453,6	213,8	620,5	406,7	46,95
215	219,8	668,3	448,5	219,2	620,7	401,5	47,00
220	225,3	669,0	443,7	224,7	621,3	396,6	47,03
225	230,9	669,2	438,3	230,2	621,4	391,2	47,03
230	236,4	669,4	433,0	235,6	621,6	386,0	46,97
235	242,0	669,5	427,5	241,2	621,7	380,5	46,88
240	247,7	669,4	421,7	246,7	621,7	375,0	46,76
245	253,4	669,2	415,8	252,3	621,5	369,2	46,59
250	259,2	668,9	409,7	258,1	621,3	363,2	46,37
255	265,1	668,4	403,3	263,8	621,0	357,2	46,10
260	271,0	667,8	396,8	269,5	620,6	351,1	45,81
265	277,0	666,9	389,9	275,4	619,9	344,5	45,45
270	283,0	666,0	383,0	281,3	619,2	337,9	45,07
275	289,1	664,9	375,8	287,2	618,5	331,3	44,52
280	295,3	663,6	368,3	293,3	617,4	324,1	44,14
285	301,6	662,0	360,4	299,4	616,2	316,8	43,56
290	308,0	660,4	352,4	305,6	615,0	309,4	42,94
295	314,5	658,4	343,9	311,8	613,4	301,6	42,29
300	321,0	656,1	335,1	318,0	611,7	293,7	41,52
305	327,6	653,6	326,0	324,5	609,8	285,3	40,66
310	334,6	650,8	316,2	331,2	607,7	276,5	39,73
315	341,7	647,6	305,9	338,0	605,2	267,2	38,72
320	349,0	644,2	295,2	345,0	602,6	257,6	37,58
325	356,4	640	284	352,0	600	248	36,37
330	364	636	272	359	596	237	34,98
335	372	631	259	367	592	225	33,47
340	381	626	245	375	588	213	31,80
345	389	619	230	383	583	200	29,92
350	399	612	213	392	577	185	27,86
355	409	603	194	402	570	169	25,59
360	421	593	172	412	562	150	22,53
365	435	579	144	424	550	125	19,03
370	452	559	107	441	534	93	13,90
371	457	554	96,6	446	530	84	12,57
372	463	547	84,2	451	524	73	10,91
373	471	539	67,9	458	517	59	8,76
374	488	523	35,3	473	504	31	4,53

Tabelle Ib.

Zustandsgrößen von Wasser

Druck kg/cm ² <i>p</i>	Temperatur		Spez. Volumen d. Dampfes m ³ /kg <i>v''</i>	Spez. Gewicht d. Dampfes kg/m ³ <i>γ''</i>	Entropie IT/kcal/kg grad		<i>s'' - s'</i> = <i>r/T</i>
	° C <i>t</i>	° K <i>T</i>			des Wassers <i>s'</i>	des Dampfes <i>s''</i>	
0,01	6,71	279,87	131,5	0,007605	0,0238	2,144	2,120
0,015	12,75	285,91	89,64	0,01118	0,0452	2,109	2,064
0,02	17,22	290,38	68,27	0,01465	0,0608	2,083	2,023
0,025	20,79	293,95	55,28	0,01809	0,0731	2,064	1,992
0,03	23,79	296,95	46,53	0,02149	0,0832	2,049	1,966
0,04	28,66	301,82	35,45	0,02821	0,0994	2,025	1,925
0,05	32,56	305,72	28,72	0,03482	0,1123	2,005	1,893
0,06	35,84	309,00	24,18	0,04136	0,1230	1,990	1,867
0,08	41,17	314,33	18,44	0,05423	0,1401	1,966	1,826
0,10	45,46	318,60	14,95	0,06689	0,1537	1,948	1,794
0,12	49,06	322,22	12,59	0,07722	0,1651	1,935	1,768
0,15	53,60	326,76	10,21	0,09794	0,1792	1,913	1,734
0,20	59,67	332,83	7,788	0,1284	0,1976	1,890	1,692
0,25	64,60	337,76	6,319	0,1582	0,2122	1,871	1,659
0,30	68,68	341,84	5,325	0,1878	0,2243	1,857	1,633
0,35	72,25	345,41	4,608	0,2170	0,2346	1,844	1,609
0,40	75,42	348,58	4,067	0,2459	0,2436	1,833	1,589
0,50	80,86	354,02	3,299	0,3031	0,2592	1,815	1,556
0,60	85,45	358,61	2,781	0,3596	0,2720	1,800	1,528
0,70	89,45	362,61	2,408	0,4152	0,2835	1,789	1,505
0,80	92,99	366,15	2,125	0,4706	0,2932	1,778	1,485
0,90	96,18	369,34	1,903	0,5255	0,3019	1,769	1,467
1,0	99,09	372,15	1,725	0,5797	0,3096	1,760	1,450
1,1	101,8	375,0	1,578	0,6337	0,3168	1,752	1,435
1,2	104,2	377,4	1,455	0,6873	0,3236	1,746	1,422
1,3	106,7	379,9	1,350	0,7407	0,3298	1,739	1,409
1,4	108,7	381,9	1,259	0,7943	0,3354	1,732	1,397
1,5	110,8	384,0	1,180	0,8475	0,3408	1,727	1,386
1,6	112,7	385,9	1,111	0,9001	0,3460	1,722	1,376
1,8	116,3	389,5	0,995	1,005	0,3554	1,712	1,357
2,0	119,6	392,8	0,901	1,110	0,3638	1,704	1,340
2,2	122,6	395,8	0,825	1,212	0,3715	1,696	1,324
2,4	125,5	398,7	0,7604	1,315	0,3787	1,689	1,310
2,6	128,1	401,3	0,7055	1,418	0,3854	1,682	1,297
2,8	130,6	403,8	0,6580	1,520	0,3917	1,678	1,286
3,0	132,9	406,1	0,6169	1,621	0,3975	1,672	1,274
3,2	135,1	408,3	0,5808	1,722	0,4030	1,667	1,264
3,4	137,2	410,4	0,5484	1,823	0,4082	1,661	1,253
3,6	139,2	412,4	0,5197	1,924	0,4133	1,656	1,243
3,8	141,1	414,3	0,4938	2,025	0,4180	1,652	1,234
4,0	142,9	416,1	0,4707	2,124	0,4224	1,648	1,226
4,5	147,2	420,4	0,4214	2,373	0,4330	1,639	1,206
5,0	151,1	424,3	0,3817	2,620	0,4424	1,630	1,188
5,5	154,7	427,9	0,3488	2,867	0,4511	1,623	1,172
6,0	158,1	431,3	0,3214	3,111	0,4593	1,615	1,156
6,5	161,2	434,4	0,2980	3,356	0,4668	1,609	1,142
7,0	164,2	437,4	0,2777	3,601	0,4739	1,604	1,130

und Dampf bei Sättigung.

Druck kg/cm ² <i>p</i>	Temperatur ° C <i>t</i>	Wärmeinhalt ITkcal/kg		Verdampfungswärme IT kcal/kg <i>r</i>	Energie ITkcal/kg		$u''-u'$ = <i>q</i>	$AP \cdot (v''-v')$ = <i>ψ</i>
		des Wassers <i>i'</i>	des Dampfes <i>i''</i>		des Wassers <i>u'</i>	des Dampfes <i>u''</i>		
0,01	6,71	6,74	600,1	593,4	6,74	569,3	562,6	30,80
0,015	12,75	12,79	602,8	590,0	12,79	571,3	558,5	31,49
0,02	17,22	17,26	604,7	587,4	17,26	572,7	555,4	31,98
0,025	20,79	20,82	606,2	585,4	20,82	573,8	553,0	32,37
0,03	23,79	23,81	607,5	583,7	23,81	574,8	551,0	32,69
0,04	28,66	28,66	609,5	580,8	28,66	576,2	547,5	33,25
0,05	32,56	32,56	611,2	578,6	32,56	577,6	545,0	33,63
0,06	35,84	35,83	612,7	576,9	35,83	578,7	542,9	33,98
0,08	41,17	41,15	615,0	573,8	41,15	580,4	539,2	34,55
0,10	45,46	45,43	616,8	571,4	45,43	581,8	536,4	35,01
0,12	49,06	49,01	618,5	569,5	49,01	583,2	534,2	35,33
0,15	53,60	53,55	620,4	566,8	53,55	584,5	530,9	35,87
0,20	59,67	59,61	623,0	563,4	59,61	586,5	526,9	36,48
0,25	64,60	64,54	625,0	560,5	64,53	588,0	523,5	36,99
0,30	68,68	68,61	626,8	558,5	68,60	589,7	521,1	37,40
0,35	72,25	72,19	628,3	556,1	72,18	590,5	518,3	37,76
0,40	75,42	75,36	629,5	554,1	75,35	591,4	516,0	38,09
0,50	80,86	80,81	631,8	551,0	80,80	593,2	512,4	38,62
0,60	85,45	85,42	633,6	548,2	85,41	594,5	509,1	39,07
0,70	89,45	89,43	635,1	545,7	89,41	595,6	506,2	39,46
0,80	92,99	92,99	636,4	543,4	92,97	596,6	503,6	39,79
0,90	96,18	96,20	637,7	541,5	96,18	597,6	501,4	40,09
1,0	99,09	99,13	638,8	539,7	99,11	598,4	499,3	40,38
1,1	101,8	101,8	639,9	538,1	101,8	599,2	497,4	40,62
1,2	104,2	104,3	640,7	536,4	104,3	599,8	495,5	40,86
1,3	106,7	106,8	641,6	534,8	106,8	600,5	493,7	41,07
1,4	108,7	108,8	642,3	533,5	108,8	601,0	492,2	41,25
1,5	110,8	110,9	643,1	532,2	110,9	601,6	490,7	41,41
1,6	112,7	112,9	643,7	530,8	112,9	602,1	489,2	41,59
1,8	116,3	116,5	645,0	528,5	116,5	603,0	486,5	41,91
2,0	119,6	119,9	646,1	526,2	119,9	603,9	484,0	42,19
2,2	122,6	122,9	647,0	524,1	122,8	604,5	481,7	42,46
2,4	125,5	125,8	648,0	522,2	125,7	605,3	479,6	42,68
2,6	128,1	128,5	649,0	520,5	128,4	606,0	477,6	42,89
2,8	130,6	131,0	649,8	518,8	130,9	606,7	475,8	43,08
3,0	132,9	133,4	650,6	517,2	133,3	607,3	474,0	43,26
3,2	135,1	135,6	651,3	515,7	135,5	607,8	472,3	43,45
3,4	137,2	137,7	651,9	514,2	137,6	608,2	470,6	43,58
3,6	139,2	139,8	652,4	512,6	139,7	608,6	468,9	43,73
3,8	141,1	141,7	653,0	511,3	141,6	609,0	467,4	43,86
4,0	142,9	143,6	653,6	510,0	143,5	609,5	466,0	44,00
4,5	147,2	148,0	654,9	506,9	147,9	610,5	462,6	44,30
5,0	151,1	152,0	656,1	504,1	151,9	611,4	459,5	44,57
5,5	154,7	155,7	657,0	501,4	155,6	612,1	456,6	44,80
6,0	158,1	159,3	657,9	498,6	159,1	612,7	453,6	45,01
6,5	161,2	162,5	658,8	496,3	162,3	613,4	451,1	45,20
7,0	164,2	165,6	659,6	494,0	165,4	614,1	448,7	45,36

Fortsetzung der

Druck kg/cm ² <i>p</i>	Temperatur		Spez. Volumen d. Dampfes m ³ /kg <i>v''</i>	Spez. Gewicht d. Dampfes kg/m ³ <i>γ''</i>	Entropie IT'kcal/kg grad des Wassers <i>s'</i>		<i>s''—s'</i> = <i>r/T</i>
	° C <i>t</i>	° K <i>T</i>			des Dampfes <i>s''</i>		
7,5	167,0	440,2	0,2602	3,843	0,4805	1,598	1,117
8,0	169,4	442,8	0,2448	4,085	0,4868	1,592	1,105
8,5	172,1	445,3	0,2311	4,327	0,4927	1,588	1,095
9,0	174,5	447,7	0,2188	4,570	0,4983	1,583	1,085
9,5	176,8	450,0	0,2078	4,813	0,5036	1,579	1,075
10	179,0	452,2	0,1979	5,053	0,5088	1,575	1,066
11	183,2	456,4	0,1808	5,531	0,5184	1,566	1,048
12	187,1	460,3	0,1663	6,013	0,5273	1,559	1,032
13	190,7	463,0	0,1539	6,498	0,5355	1,553	1,017
14	194,1	467,3	0,1434	6,974	0,5433	1,546	1,003
15	197,4	470,6	0,1342	7,452	0,5507	1,541	0,9898
16	200,4	473,6	0,1260	7,937	0,5577	1,535	0,9776
17	203,4	476,6	0,1189	8,410	0,5645	1,530	0,9654
18	206,1	479,3	0,1125	8,889	0,5708	1,525	0,9541
19	208,8	482,0	0,1066	9,381	0,5766	1,520	0,9438
20	211,4	484,6	0,1014	9,862	0,5823	1,516	0,9333
22	216,2	489,4	0,0924	10,82	0,5931	1,507	0,9142
24	220,8	494,0	0,0848	11,79	0,6031	1,500	0,8966
26	225,0	498,2	0,0784	12,76	0,6125	1,493	0,8802
28	229,0	502,2	0,0728	13,74	0,6211	1,486	0,8644
30	232,8	506,0	0,06798	14,71	0,6295	1,479	0,8496
32	236,3	509,5	0,06365	15,71	0,6374	1,473	0,8357
34	239,8	513,0	0,05988	16,70	0,6448	1,467	0,8224
36	243,0	516,2	0,05650	17,70	0,6521	1,462	0,8102
38	246,2	519,4	0,05347	18,70	0,6589	1,457	0,7979
40	249,2	522,4	0,05073	19,72	0,6655	1,452	0,7862
42	252,1	525,3	0,04825	20,73	0,6718	1,447	0,7750
44	254,9	528,1	0,04597	21,75	0,6779	1,442	0,7641
46	257,6	530,8	0,04389	22,78	0,6839	1,437	0,7535
48	260,2	533,4	0,04198	23,82	0,6895	1,433	0,7435
50	262,7	535,9	0,04022	24,86	0,6950	1,429	0,7335
55	268,7	541,9	0,03635	27,51	0,7082	1,418	0,7101
60	274,3	547,5	0,03310	30,21	0,7203	1,409	0,6884
65	279,5	552,7	0,03033	32,97	0,7320	1,400	0,6675
70	284,5	557,7	0,02794	35,79	0,7429	1,391	0,6478
75	289,2	562,4	0,02586	38,67	0,7532	1,382	0,6291
80	293,6	566,8	0,02403	41,62	0,7630	1,374	0,6110
85	297,9	571,1	0,02240	44,64	0,7726	1,366	0,5931
90	301,9	575,1	0,02096	47,71	0,7815	1,358	0,5764
95	305,8	579,0	0,01964	50,92	0,7900	1,350	0,5604
100	309,5	582,7	0,01845	54,20	0,7987	1,343	0,5444
110	316,6	589,8	0,01638	61,05	0,8156	1,329	0,5131
120	323,1	596,3	0,01463	68,35	0,8313	1,315	0,4835
130	329,3	602,5	0,01313	76,16	0,8462	1,300	0,4541
140	335,1	608,3	0,01182	84,60	0,8607	1,286	0,4254
150	340,6	613,8	0,01066	93,81	0,8760	1,273	0,3967
160	345,7	618,9	0,00964	103,7	0,8895	1,258	0,3682
180	355,3	628,5	0,00783	127,7	0,9189	1,226	0,3071
200	364,1	637,3	0,00627	159,5	0,9511	1,188	0,2365
225	373,9	647,1	0,00365	274	1,032	1,099	0,0665

Tabelle Ib

Druck kg/cm ² <i>p</i>	Temperatur ° C <i>t</i>	Wärmeinhalt ITkcal/kg		Verdampfungswärme IT kcal/kg <i>r</i>	Energie ITkcal/kg		$u''-u'$ = <i>q</i>	$AP \cdot$ ($v''-v'$) = <i>ψ</i>
		des Wassers <i>i'</i>	des Dampfes <i>i''</i>		des Wassers <i>u'</i>	des Dampfes <i>u''</i>		
7,5	167,0	168,6	660,3	491,7	168,4	614,6	446,2	45,51
8,0	169,6	171,3	660,9	489,6	171,1	615,0	443,9	45,66
8,5	172,1	173,9	661,5	487,6	173,7	615,5	441,8	45,79
9,0	174,5	176,4	662,0	485,6	176,2	615,9	439,7	45,89
9,5	176,8	178,8	662,6	483,8	178,5	616,4	437,9	45,98
10	179,0	181,1	663 0	481,9	180,8	616,6	435,8	46,09
11	183,2	185,5	663 9	478,4	185,2	617,3	432,1	46,29
12	187,1	189,7	664 6	474,9	189,4	617,8	428,4	46,44
13	190,7	193,5	665,3	471,8	193,2	618,4	425,2	46,54
14	194,1	197,1	665 9	468,8	196,7	618,9	422,2	46,64
15	197,4	200,7	666 5	465,8	200,3	619,4	419,1	46,73
16	200,4	204,0	666 9	462,9	203,6	619,7	416,1	46,81
17	203,4	207,2	667,3	460,1	206,7	620,0	413,3	46,87
18	206,1	210,3	667,6	457,3	209,8	620,2	410,4	46,91
19	208,8	213,1	667,9	454,8	212,6	620,4	407,8	46,93
20	211,4	215,9	668 2	452,3	215,3	620,7	405,4	46,96
22	216,2	221,3	668 7	447,4	220,7	621,1	400,4	46,99
24	220,8	226,2	669,1	442,9	225,5	621,4	395,9	47,03
26	225,0	230,8	669,2	438,5	230,1	621,5	391,4	47,03
28	229,0	235,2	669 3	434,1	234,4	621,6	387,2	46,96
30	232,8	239,5	669 4	429,9	238,6	621,6	383,0	46,91
32	236,3	243,6	669 5	425,8	242,7	621,7	379,0	46,81
34	239,8	247,5	669 4	421,9	246,5	621,7	375,2	46,71
36	243,0	251,2	669,4	418,2	250,2	621,7	371,5	46,61
38	246,2	254,8	669,2	414,4	253,7	621,6	367,9	46,49
40	249,2	258,3	669,0	410,7	257,1	621,5	364,4	46,36
42	252,1	261,7	668,7	407,0	260,5	621,2	360,7	46,22
44	254,9	265,0	668,5	403,5	263,7	621,1	357,4	46,07
46	257,6	268,1	668,1	400,0	266,7	620,8	354,1	45,91
48	260,2	271,2	667,8	396,6	269,8	620,6	351,8	45,76
50	262,7	274,2	667,3	393,1	272,7	620,2	347,5	45,60
55	268,7	281,5	666,3	384,8	279,7	619,5	339,8	45,15
60	274,3	288,2	665,1	376,9	286,3	618,6	332,3	44,66
65	279,5	294,8	663,7	368,9	292,8	617,5	324,7	44,17
70	284,5	301,0	662,3	361,3	298,8	616,5	317,7	43,61
75	289,2	306,9	660,7	353,8	304,5	615,3	310,8	43,03
80	293,6	312,7	659,0	346,3	310,1	614,0	303,9	42,44
85	297,9	318,3	657,0	338,7	315,5	612,4	296,9	41,81
90	301,9	323,5	655,2	331,7	320,5	611,0	290,5	41,20
95	305,8	328,7	653,2	324,5	325,5	609,5	284,0	40,52
100	309,5	333,9	651,1	317,2	330,5	607,9	277,4	39,82
110	316,6	344,1	646,7	302,6	340,3	604,5	264,2	38,38
120	323,1	353,6	641,9	288,3	349,3	600,8	251,5	36,86
130	329,3	363	637	274	358	597	239	35,14
140	335,1	372	631	259	367	592	225	33,52
150	340,6	382	625	243	376	588	212	31,67
160	345,7	391	619	228	384	582	198	29,76
180	355,3	410	603	193	402	570	168	25,33
200	364,1	431	582	151	422	553	131	20,00
225	373,9	484	527	43	470	508	38	4,89

Tab. II. Spezifisches Volumen des Wassers und des überhitzten Dampfes in dm³/kg.

Druck kg/cm ²	Temperatur in °C											
	0°	50°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°	550°
1	1,0002	1,0121	1,0173	1,0175	2,216	2,454	2,691	2,928	3,164	3,400	3,636	3,872
5	0,9999	1,0119	1,0432	1,0906	433,8	484,1	533,2	581,6	629,6	677,4	725,0	772,5
10	0,9997	1,0117	1,0431	1,0902	210,4	237,6	263,3	288,2	312,7	337,0	361,1	385,1
25	0,9989	1,0110	1,0422	1,0893	1,1556	89,0	101,1	112,1	122,6	132,7	142,7	152,6
50	0,9977	1,0099	1,0409	1,0877	1,1532	1,2495	46,41	53,12	59,05	64,6	69,9	75,1
75	0,9965	1,0088	1,0397	1,0861	1,1508	1,2452	27,48	33,22	37,78	41,83	45,62	49,25
100	0,9952	1,0077	1,0385	1,0845	1,1485	1,2410	1,398	23,03	27,05	30,41	33,45	36,32
125	0,9940	1,0067	1,0372	1,0829	1,1462	1,2369	1,388	16,66	20,53	23,52	26,14	28,55
150	0,9929	1,0056	1,0360	1,0814	1,1439	1,2330	1,378	11,98	16,10	18,90	21,25	23,36
200	0,9905	1,0035	1,0337	1,0784	1,1395	1,2255	1,361	1,671	10,31	13,05	15,11	16,87
250	0,9882	1,0015	1,0314	1,0755	1,1353	1,2184	1,3462	1,604	6,37	9,46	11,39	12,96
300	0,9859	0,9995	1,0291	1,0726	1,1312	1,2117	1,3327	1,557	3,02	6,98	8,90	10,35
350	0,9837	0,9975	1,0269	1,0698	1,1272	1,2054	1,3207	1,521				
400	0,9814	0,9956	1,0247	1,0670	1,1234	1,1994	1,3097					

← Wasser → Überhitzter Dampf

Das spezifische Volumen des Wassers bei 4° und dem Druck von 1 Atm beträgt 1,000027 dm³/kg.

Tab. III. Enthalpie oder Wärmehalt des Wassers und des überhitzten Dampfes in $IT\text{kcal/kg}$.

Druck kg/cm ²	Temperatur in °C											überhitzter Dampf →
	0	50°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°	
1	0,023	49,97	639,2	663,2	686,5	710,1	734,0	758,0	782	807	832	858
5	0,120	50,05	100,11	150,9	681,9	706,7	731,5	756,1	781	806	831	857
10	0,240	50,15	100,20	151,0	675,1	702,1	728,0	753,5	779	805	830	856
25	0,599	50,45	100,46	151,2	203,6	687,8	718,0	746,3	773	800	827	853
50	1,20	50,96	100,90	151,6	203,8	259,2	698,4	732,9	763	792	820	847
75	1,79	51,46	101,34	152,0	204,1	259,2	672,6	717,6	752	783	813	842
100	2,39	51,96	101,78	152,3	204,3	259,2	320,5	699,5	740	775	806	836
125	2,98	52,46	102,22	152,7	204,6	259,3	319,9	676,7	727	765	799	830
150	3,57	52,96	102,65	153,1	204,8	259,3	319,3	646,8	712	755	792	824
200	4,74	53,96	103,57	153,8	205,2	259,4	318,4	393,1	677	733	776	812
250	5,90	54,96	104,46	154,6	205,8	259,5	317,6	387,6	623	708	759	799
300	7,05	55,96	105,35	155,3	206,2	259,7	317,0	384,0	525	678	740	799

← Wasser

Tab. IV. Zustandsgrößen von Ammoniak, NH₃ bei Sättigung¹.

Temperatur t Grad	Druck p kg/cm ²	Rauminhalt		Spez. Gewicht		Wärmeinhalt		Verd.- Wärme r = i'' - i'	Entropie		$\frac{r}{T} =$ s'' - s'
		der Flüssig- keit v'	des Dampf- fes v''	der Flüssig- keit γ'	des Dampf- fes γ''	der Flüssig- keit i'	des Dampf- fes i''		der Flüssig- keit s'	des Dampf- fes s''	
-50	0,417	0,001 425	2,617	702	0,382	46,2	384,1	337,9	0,783	2,298	1,515
-45	0,556	0,001 437	2,002	696	0,500	51,5	386,1	334,6	0,806	2,274	1,468
-40	0,732	0,001 449	1,550	690	0,645	56,8	388,1	331,3	0,829	2,251	1,422
-35	0,950	0,001 462	1,215	684	0,823	62,1	390,0	327,9	0,852	2,229	1,377
-30	1,219	0,001 476	0,963	678	1,038	67,4	391,9	324,5	0,874	2,209	1,335
-25	1,546	0,001 490	0,771	671	1,297	72,7	393,7	321,0	0,896	2,190	1,294
-20	1,940	0,001 504	0,624	665	1,604	78,2	395,5	317,3	0,917	2,171	1,254
-15	2,410	0,001 519	0,509	659	1,966	83,6	397,1	313,5	0,938	2,153	1,215
-10	2,966	0,001 534	0,418	652	2,390	89,0	398,7	309,7	0,959	2,136	1,177
- 5	3,619	0,001 550	0,347	645	2,883	94,5	400,1	305,6	0,980	2,120	1,140
0	4,379	0,001 566	0,290	639	3,452	100,0	401,5	301,5	1,000	2,104	1,104
+ 5	5,259	0,001 583	0,244	632	4,108	105,5	402,8	297,3	1,020	2,089	1,069
+10	6,271	0,001 601	0,206	625	4,859	111,1	403,9	292,8	1,040	2,074	1,034
+15	7,427	0,001 619	0,175	618	5,718	116,7	405,0	288,3	1,059	2,060	1,001
+20	8,741	0,001 639	0,149	610	6,694	122,4	405,9	283,5	1,079	2,046	0,967
+25	10,225	0,001 659	0,128	603	7,795	128,1	406,8	278,7	1,098	2,032	0,934
+30	11,895	0,001 680	0,111	595	9,034	133,8	407,4	273,6	1,117	2,019	0,902
+35	13,765	0,001 702	0,096	588	10,431	139,7	408,0	268,3	1,135	2,006	0,871
+40	15,850	0,001 726	0,083	580	12,005	145,5	408,4	262,9	1,154	1,993	0,839
+45	18,165	0,001 750	0,073	571	13,774	151,4	408,6	257,2	1,172	1,981	0,809
+50	20,727	0,001 777	0,064	563	15,756	157,4	408,7	251,3	1,190	1,968	0,778

Tab. V. Zustandsgrößen von Kohlensäure, CO₂ bei Sättigung².

Temperatur t Grad	Druck p kg/cm ²	Rauminhalt		Spez. Gewicht		Wärmeinhalt		Verd.- Wärme r = i'' - i'	Entropie		$\frac{r}{T} =$ s'' - s'
		der Flüssig- keit v'	des Dampf- fes v''	der Flüssig- keit γ'	des Dampf- fes γ''	der Flüssig- keit i'	des Dampf- fes i''		der Flüssig- keit s'	des Dampf- fes s''	
-50	6,97	0,867	55,407	1153,5	18,1	75,01	155,57	80,56	0,9020	1,2631	0,3611
-45	8,49	0,881	45,809	1134,5	21,8	77,30	155,89	78,59	0,9120	1,2565	0,3445
-40	10,25	0,897	38,164	1115,0	26,2	79,59	156,17	76,58	0,9218	1,2503	0,3285
-35	12,26	0,913	32,008	1094,9	31,2	81,88	156,39	74,51	0,9314	1,2443	0,3129
-30	14,55	0,931	27,001	1074,2	37,0	84,19	156,56	72,37	0,9408	1,2385	0,2977
-25	17,14	0,950	22,885	1052,6	43,8	86,53	156,67	70,14	0,9501	1,2328	0,2827
-20	20,06	0,971	19,466	1029,9	51,4	88,93	156,72	67,79	0,9594	1,2272	0,2678
-15	23,34	0,994	16,609	1006,1	60,2	91,44	156,70	65,26	0,9690	1,2218	0,2528
-10	26,99	1,019	14,194	980,8	70,5	94,09	156,60	62,51	0,9787	1,2163	0,2376
- 5	31,05	1,048	12,141	953,8	82,4	96,91	156,41	59,50	0,9890	1,2109	0,2219
0	35,54	1,081	10,383	924,8	96,3	100,00	156,13	56,13	1,0000	1,2055	0,2055
+ 5	40,50	1,120	8,850	893,1	113,0	103,10	155,45	52,35	1,0103	1,1985	0,1882
+10	45,95	1,166	7,519	858,0	133,0	106,50	154,59	48,09	1,0218	1,1917	0,1699
+15	51,93	1,223	6,323	817,9	158,0	110,10	153,17	43,07	1,0340	1,1835	0,1495
+20	58,46	1,298	5,258	770,7	190,2	114,00	151,10	37,10	1,0468	1,1734	0,1266
+25	65,59	1,417	4,167	705,8	240,0	118,80	147,33	28,53	1,0628	1,1585	0,0957
+30	73,34	1,677	2,990	596,4	334,4	125,90	140,95	15,05	1,0854	1,1351	0,0497
+31	74,96	2,156	2,156	463,9	463,9	133,50	133,50	0	1,1098	1,1098	0

¹ Nach Bureau of Standards, vgl. Z. Kälte-Ind. 1921 S. 173.

² Nach PLANK und KUPRIANOFF: Beitr. Z. ges. Kälte-Ind. 1929, Heft 1.

Lösungen der Aufgaben.

Bei allen thermodynamischen Aufgaben empfiehlt es sich, so lange wie möglich mit Buchstaben zu rechnen und erst zum Schluß die Zahlenwerte einzusetzen. Dadurch erspart man Rechenarbeit. Besonderer Wert ist in folgenden Ausrechnungen auf Dimensionsrichtigkeit gelegt, auch die Zahlenwerte sind stets mit ihren Dimensionen eingesetzt.

Aufgabe 1 (S. 15). Nach Gl. (12) ist

$$t_m = \frac{(G_c + G_s c_s) t + G_a c_a t_a}{G_c + G_s c_s + G_a c_a}.$$

Auflösung nach c_a ergibt

$$\begin{aligned} c_a &= \frac{(G_c + G_s c_s)(t_m - t)}{G_a(t_a - t_m)} \\ &= \frac{\left(9,800 \text{ kg} \cdot 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} + 0,250 \text{ kg} \cdot 0,056 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} \right) (19,24^\circ - 15^\circ)}{0,200 \text{ kg} (100^\circ - 19,24^\circ)} \\ &= 0,217 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}}. \end{aligned}$$

Aufgabe 2 (S. 18). Die lebendige Kraft der Bleikugel vom Gewicht G vor dem Aufprall ist in Wärmemaß AGh , dann gilt für ihre Temperatursteigerung Δt

$$\frac{2}{3} AGh = Gc \Delta t$$

oder

$$\Delta t = \frac{2}{3} \frac{1}{427} \frac{\text{kcal}}{\text{mkg}} \cdot \frac{100 \text{ m kg grad}}{0,030 \text{ kcal}} = 5,20^\circ.$$

Aufgabe 3. Die Leistung der Kraftmaschine ist

$$\begin{aligned} N = M\omega &= 500 \text{ mkg} \cdot 2\pi \frac{1200}{60 \text{ s}} = 62\,800 \frac{\text{mkg}}{\text{s}} \\ &= 62\,800 \frac{\text{mkg}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{427} \frac{\text{kcal}}{\text{mkg}} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 530\,000 \text{ kcal/h}. \end{aligned}$$

Dann ist die Temperatur des ablaufenden Kühlwassers mit der spez. Wärme $c = 1 \text{ kcal/kg grad}$

$$t = 10^\circ + \frac{530\,000 \text{ kcal/h}}{8000 \text{ kg/h} \cdot 1 \text{ kcal/kg grad}} = 76,3^\circ.$$

Aufgabe 4 (S. 56). Die Gaskonstante für Gasgemische ist nach Gl. (44) $R_m = \frac{\sum G_i R_i}{\sum G_i}$. Aus den Raumteilen r_i erhält man die Gewichtsteile g_i nach der

Gleichung $g_i = \frac{G_i}{\sum G_i} = \frac{r_i \gamma_i}{\sum r_i \gamma_i}.$

Mit Hilfe von Tab. 11 (S. 41) erhält man

Gasart	r_i	ν_i	G_i	R_i	$G_i R_i$	g_i
H ₂	0,50	0,0899	0,0449	420,3	18,87	0,0844
CH ₄	0,30	0,7168	0,2150	52,89	11,38	0,4045
CO	0,15	1,250	0,1875	30,28	5,68	0,3526
CO ₂	0,03	1,9768	0,0593	19,25	1,14	0,1115
N ₂	0,02	1,2505	0,0250	30,26	0,70	0,0470
Summe	1,00		0,5317		37,77	1,0000

$$\text{Damit wird } R_m = \frac{37,77 \text{ mkg/grad}}{0,5317 \text{ kg}} = 71,10 \frac{\text{mkg}}{\text{kg grad}}.$$

Das mittlere Molekulargewicht M_m ist nach Gl. (41)

$$M_m = \frac{\Re \text{ kmol}}{R \text{ kg}} = \frac{848 \text{ mkg/grad kmol}}{71,10 \text{ mkg/kg grad}} \cdot \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} = 11,93.$$

Bei 25° und 750 mm QS = 750/735,56 at = 10200 kg/m² ist

$$\gamma = \frac{1}{v} = \frac{P}{RT} = \frac{10\,200 \text{ kg/m}^2}{71,10 \text{ mkg/kg grad} \cdot 298^\circ} = 0,481 \text{ kg/m}^3.$$

Aufgabe 5. Bei $T_2 = 273^\circ$ und $P_2 = 760 \text{ mm Q. S.} = 10\,332 \text{ kg/m}^2$

$$\text{ist } V_2 = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \cdot V_1 = \frac{1\,200\,000}{10\,332} \cdot \frac{273}{283} \cdot 0,02 \text{ m}^3 = 2,24 \text{ m}^3.$$

Aufgabe 6. Die Endtemperatur ist

$$T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1} = 293^\circ \frac{100\,000}{50\,000} = 586^\circ \text{ K} \quad \text{oder} \quad t_2 = 313^\circ \text{ C}.$$

Der Kessel enthält an Luft

$$G = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{50\,000 \text{ kg/m}^2 \cdot 2 \text{ m}^3}{29,27 \text{ mkg/kg grad} \cdot 293^\circ} = 11,67 \text{ kg}.$$

Die notwendige Wärmezufuhr wird bei Annahme konstanter spez. Wärme der Luft nach Tab. 11

$$Q_{12} = G c_v (t_2 - t_1) = 11,67 \text{ kg} \cdot 0,171 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} \cdot (313^\circ - 20^\circ) = 585 \text{ kcal}.$$

Will man genauer rechnen, so kann man aus Tab. 13 die mittlere Molwärme $[\mathbb{C}_p]_{0}^{300} = 7,06 \text{ kcal/grad kmol}$ entnehmen. Nach Abzug von $AR = 1,985 \text{ kcal/grad kmol}$ erhält man daraus $[\mathbb{C}_v]_{0}^{300} = 5,07 \text{ kcal/grad}$ und $c_v = \frac{[\mathbb{C}_v]_{0}^{300}}{M} = 0,175 \text{ kcal/kg grad}$.

Aufgabe 7. In 4000 m Höhe nimmt das Traggas $V_1 = 200\,000 \text{ m}^3$ bei $P_1 = \frac{400}{735,56} \cdot 10^4 = 5440 \text{ kg/cm}^2$ und $T_1 = 273^\circ \text{ K}$ ein, dann ist bei Wasserstoff

mit $R = 430,3 \text{ mkg/kg grad}$ sein Gewicht $G = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = 9480 \text{ kg}$, bei Helium mit $R = 211,9 \text{ mkg/kg grad}$ ist es 18 820 kg. Bei $P_2 = 700 \text{ mm Q. S.} = 9520 \text{ kg/m}^2$ und $T_2 = 293^\circ$ nimmt das Gas das Volumen V_2 ein, wobei

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} = \frac{293}{273} \cdot \frac{5440}{9520} = 0,613 \text{ ist}.$$

Der Auftrieb des Luftschiffes ist gleich dem Unterschied des Gewichts der verdrängten Luft und des Traggases also beim Zustand 1

$$\text{für Wasserstoff } \frac{P_1 V_1}{T_1} \left(\frac{1}{R_{\text{Luft}}} - \frac{1}{R_{\text{H}_2}} \right) = 126\,700 \text{ kg},$$

$$\text{für Helium } \frac{P_1 V_1}{T_1} \left(\frac{1}{R_{\text{Luft}}} - \frac{1}{R_{\text{He}}} \right) = 117\,400 \text{ kg.}$$

Aufgabe 8. a) Bei isothermer Entspannung ist das Endvolumen

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = 0,01 \text{ m}^3 \frac{100\,000}{10\,000} = 0,1 \text{ m}^3$$

die geleistete Arbeit nach Gl. (64b)

$$L_{12} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = 100\,000 \text{ kg/m}^3 \cdot 0,01 \text{ m}^3 \ln 10 = 2303 \text{ mkg, die zugeführte Wärme}$$

$$Q_{12} = AL_{12} = \frac{1}{427} \frac{\text{kcal}}{\text{mkg}} \cdot 2303 \text{ mkg} = 5,39 \text{ kcal.}$$

b) Bei adiabatischer Entspannung ergibt Gl. (66b):
für Luft mit $\kappa = 1,40$ unter Benutzung von Tab. 15,
für das Endvolumen

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\kappa} = 0,01 \text{ m}^3 \cdot 10^{1/\kappa} = 0,05188 \text{ m}^3.$$

Nach Gl. (68) ist die Endtemperatur

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 298^\circ \frac{1}{10^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = 154,3^\circ \text{ K also } t_2 = -118,7^\circ \text{ C.}$$

Nach Gl. (69d) wird an Arbeit geleistet

$$L_{12} = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = 1203 \text{ mkg.}$$

c) Bei polytropischer Entspannung ergibt sich nach den Gl. (70), (71) und (72)
für $n = 1,3$

$$V_2 = 0,05885 \text{ m}^3, \quad t_2 = -97,7^\circ \text{ C}, \quad L_{12} = 1372 \text{ mkg}$$

und für die zugeführte Wärme gilt nach Gl. (75)

$$Q_{12} = AL_{12} \frac{\kappa - n}{\kappa - 1} = 0,804 \text{ kcal.}$$

Aufgabe 9. Das Anfangsvolumen ist

$$V_1 = \frac{\pi D^2}{4} l = \frac{\pi (0,2 \text{ m})^2}{4} \cdot 0,5 \text{ m} = 0,0157 \text{ m}^3;$$

das Endvolumen ist $V_2 = \frac{1}{5} V_1 = 0,00314 \text{ m}^3.$

Bei der adiabatischen Kompression nimmt die Luft nach Gl. (69d) die Energie

$$L_{12} = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \frac{P_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \right] = -354 \text{ mkg}$$

auf. Davon wird aber von dem äußeren atmosphärischen Druck der Teil

$$P_1 (V_2 - V_1) = 10\,000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \left(-\frac{4}{5} \right) \cdot 0,0157 \text{ m}^3 = -126 \text{ mkg}$$

geleistet, so daß nur der Unterschied von $(354 - 126) \text{ mkg} = 228 \text{ mkg}$ tatsächlich vom Luftpuffer gespeichert wird.

Die Endtemperatur ist nach Gl. (68) $T_2 = 558^\circ \text{ K}$ oder $t_2 = 285^\circ \text{ C}$, der Enddruck nach Gl. (66b) $p_2 = 9,52 \text{ at.}$

Aufgabe 10. Das Volumen der angesaugten Luft ist

$$V_1 = 1000 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \frac{760 \cdot 293}{735,56 \cdot 273} = 1110 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Bei isothermer Verdichtung ist dann nach Gl. (81)

$$L = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = 10\,000 \text{ kg/m}^3 \cdot 1110 \text{ m}^3/\text{h} \ln \frac{1}{15} = -30\,070\,000 \text{ mkg/h}$$

oder mit $1 \text{ mkg} = 2,723 \cdot 10^{-6} \text{ kWh}$ nach Tab. 8

$$-L = 30,07 \cdot 10^6 \cdot 2,723 \cdot 10^{-6} \text{ kW} = 81,8 \text{ kW}.$$

Die Antriebsleistung ist also 81,8 kW und die abgeführte Wärme

$$Q = AL = -\frac{1 \text{ kcal}}{427 \text{ mkg}} \cdot 30,07 \cdot 10^6 \text{ mkg/h} = 70\,450 \text{ kcal/h}.$$

Bei adiabatischer Kompression ergibt Gl. (82b)

$$-L = 122,4 \text{ kW}.$$

Bei polytropischer Kompression liefert Gl. (84) mit $\kappa = 1,3$

$$-L = 112,6 \text{ kW}$$

und nach Gl. (75) und (83) ist die abgeführte Wärme

$$Q_{12} = \frac{\kappa - n}{\kappa - 1} AL_{12} = \frac{\kappa - n}{\kappa - 1} \frac{1}{n} AL = 18\,650 \text{ kcal/h}.$$

Aufgabe 11 (S. 106). Nach Gl. (90) kann in 1 h gewonnen werden die Arbeit

$$AL = Q \frac{T - T_0}{T} = 500\,000 \text{ kcal} \frac{573^\circ - 293^\circ}{573^\circ} = 2,44 \cdot 10^5 \text{ kcal}.$$

Dem entspricht nach S. 17 eine Leistung von

$$N = 2,44 \cdot 10^5 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \frac{1 \text{ kWh}}{860 \text{ kcal}} = 284 \text{ kW}.$$

An das Kühlwasser sind stündlich $500\,000 \frac{293^\circ}{573^\circ} \text{ kcal} = 2,56 \cdot 10^5 \text{ kcal}$ abzuführen.

Aufgabe 12. Eine nach dem Carnotprozeß arbeitende Kältemaschine erfordert nach Gl. (92) stündlich die Arbeit $AL = \frac{35^\circ}{258^\circ} 30\,000 \text{ kcal} = 4070 \text{ kcal}$ oder die theoretische Leistung $N = 4070 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{860 \text{ kcal}} = 4,73 \text{ kW}$. An das Kühlwasser sind $30\,000 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \frac{293^\circ}{258^\circ} = 34\,070 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$ abzuführen, was 4870 kg/h Wasser erfordert.

Aufgabe 13. Die Entropiezunahme ist $\frac{Q}{T} = \frac{5 \text{ kWh}}{293 \text{ grad}} \cdot \frac{860 \text{ kcal}}{1 \text{ kWh}} = 14,62 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}}$.

Aufgabe 14. Das Schmelzen erfordert die Wärmemenge

$$Q = 100 \text{ kg} \left(0,485 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} 5^\circ + 79,7 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} + 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} 20^\circ \right) = 10\,210 \text{ kcal},$$

die der Umgebung bei 293° K entzogen werden, damit erfährt sie eine Entropieabnahme von $\frac{10\,210 \text{ kcal}}{293 \text{ grad}} = 34,9 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}}$, andererseits erfährt das Eis die Entropiezunahme

$$\begin{aligned} \int \frac{dQ}{T} &= 100 \text{ kg} \left(0,485 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} \ln \frac{273}{268} + \frac{79,7 \text{ kcal}}{273 \text{ kg grad}} + 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grad}} \ln \frac{293}{273} \right) \\ &= 37,2 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}}. \end{aligned}$$

Die Entropiezunahme des ganzen Vorganges ist also

$$S = (37,2 - 34,9) \frac{\text{kcal}}{\text{grad}} = 2,3 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}}.$$

Um den Schmelzvorgang wieder rückgängig zu machen, muß nach Gl. (131) die maximale Arbeit des Eises $AL_{mt} = I_1 - I_2 - T_0(S_1 - S_2)$ aufgewandt werden. Gilt Index 1 für das Eis von -5° , Index 2 für das Wasser von $+20^\circ$, so ist $I_2 - I_1 = 10\,210$ kcal die oben berechnete Wärmezufuhr, $S_2 - S_1 = 37,2 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}}$ die Entropiezunahme und $T_0 = 293^\circ$ die Umgebungstemperatur. Damit wird

$$AL_{mt} = -10\,210 \text{ kcal} + 293 \cdot 37,2 \text{ kcal} = 690 \text{ kcal}$$

die gesuchte Arbeit.

Aufgabe 15. Bei isothermer Ausdehnung ist nach Gl. (64b)

$$L_{12} = 50 \cdot 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot 0,1 \text{ m}^3 \cdot \ln 50 = 195\,500 \text{ mkg},$$

wobei das Gas sich auf $V_2 = 5 \text{ m}^3$ ausdehnt. Die Überwindung des atmosphärischen Druckes erfordert dabei die Arbeit $P_2 \cdot (V_2 - V) = 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} (5 - 0,1) \text{ m}^3 = 49\,000 \text{ mkg}$.

Gewinnbare Arbeit ist die Differenz $195\,500 - 49\,000 = 146\,500 \text{ mkg}$.

Bei adiabatischer Entspannung ist nach Gl. (69d)

$$L_{12} = \frac{50 \cdot 10^4 \text{ kg}}{\kappa - 1 \text{ m}^2} \cdot 0,1 \text{ m}^3 \left[1 - \left(\frac{1}{50} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right] = 84\,000 \text{ mkg}$$

bei einem Endvolumen von $V_2 = 0,1 \cdot 50^{1/\kappa} \text{ m}^3 = 1,636 \text{ m}^3$. Die Verdrängung der Atmosphäre erfordert hier $10^4 \cdot (1,636 - 0,1) \text{ mkg} = 15\,360 \text{ mkg}$, so daß als Arbeit gewinnbar bleiben $84\,000 - 15\,360 = 68\,640 \text{ mkg}$. Die tiefste Temperatur beträgt nach Gl. (68) $96^\circ \text{ K} = -177^\circ \text{ C}$. Die Entropiezunahme bei isothermem Abblasen ermittelt man, indem man die isotherme Entspannung zunächst umkehrbar, also bei konstanter Entropie ausgeführt denkt, wobei, wie oben ausgerechnet, $146\,500 \text{ mkg}$ an Arbeit gewonnen werden, und diese Arbeit nachträglich durch Reibung in Wärme verwandelt. Dabei ist die Entropiezunahme

$$\frac{146\,500 \text{ kcal}}{427 \cdot 293 \text{ grad}} = 1,17 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}}.$$

Hiervon wohl zu unterscheiden ist die Entropiezunahme des Gases von

$$\frac{AL_{12}}{293^\circ} = \frac{195\,500 \text{ kcal}}{427 \cdot 293 \text{ grad}}.$$

Aufgabe 16. Beim Überströmen bleibt die innere Energie und damit nach S. 38 bei Temperaturlausgleich auch die Temperatur ungeändert. Vor dem Ausgleich sind in beiden Behältern die Luftmengen

$$G_1 = \frac{P_1 V_1}{RT} \quad \text{und} \quad G_2 = \frac{P_2 V_2}{RT}$$

nach dem Ausgleich ist

$$G_1 + G_2 = \frac{P(V_1 + V_2)}{RT},$$

daraus folgt der gemeinsame Enddruck

$$P = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{V_1 + V_2} = 6,43 \text{ at}.$$

G_2 expandiert von P_2 auf P , G_1 wird von P_1 auf P komprimiert. Bei reversiblen, isothermem Ausgleich kann die Arbeit

$$AL = P_2 V_2 \ln \frac{P_2}{P} - P_1 V_1 \ln \frac{P}{P_1} = 361\,000 \text{ mkg}$$

geleistet werden, bei irreversiblen Ausgleich tritt also eine Entropiezunahme

$$S = \frac{AL}{T} = 2,80 \frac{\text{kcal}}{\text{grad}} \text{ ein.}$$

Bei Ausgleich nur des Druckes, nicht der Temperaturen ergibt sich derselbe gemeinsame Enddruck $P = 6,43$ at aus der Bedingung konstanter innerer Energie. Im Behälter 2 expandiert die Luft adiabatisch von 20 at auf 6,43 at und kühlt sich auf

$$T_2 = T (P/P_2)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 212^\circ \text{K}$$

ab. Daraus kann man die Mengen G_2 und G_1 in beiden Behältern berechnen und aus $(G_1 + G_2) c_v T = G_1' c_v T_1 + G_2' c_v T_2$ folgt dann die Temperatur $T_1 = 345^\circ \text{K}$ des ersten Behälters.

Aufgabe 17. Aus Gl. (128) ergibt sich die Entmischungsarbeit bei 20° zu 4410 mkg je kg Luft, sie ist der Temperatur proportional, aber vom Druck unabhängig.

Aufgabe 18. Man läßt das Luftvolumen $V = 0,050 \text{ m}^3$ zunächst vom Druck $P_1 = 1,033$ at auf $P_2 = 0,01$ at isotherm expandieren, teilt dann davon $0,050 \text{ m}^3$ ab und komprimiert den Rest wieder auf P_1 . Die Summe der dabei zu leistenden Arbeiten mit Berücksichtigung der Arbeit der Atmosphäre ergibt den gesuchten Arbeitsaufwand

$$-L = VP_2 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 - \ln \frac{P_1}{P_2} \right) = 488 \text{ mkg.}$$

Aufgabe 19 (S. 130). Als Zwischendruck wählt man das geometrische Mittel

$$p_m = \sqrt{1,033 \cdot 40} \text{ at} = 6,41 \text{ at.}$$

Die angesaugte Luftmenge ist 122 kg/h, die Leistung der ersten Stufe

$$234 \cdot 10^4 \text{ mkg/h} = 6,38 \text{ kW,}$$

die der zweiten $262 \cdot 10^4 \text{ mkg/h} = 7,14 \text{ kW}$, Wärmeabfuhr im Niederdruckzylinder 1175 kcal/h, im Hochdruckzylinder 1050 kcal/h, im Zwischenkühler 3420 kcal/h. Lufttemperatur beim Verlassen des Hochdruckzylinders 220°C . Hubvolumen des Niederdruckzylinders 6,15 l, des Hochdruckzylinders 1,18 l.

Aufgabe 20. $p_2 = 15,4$ at, $t_2 = 368^\circ \text{C}$, $t_3 = 767^\circ \text{C}$, $p_4 = 1,6$ at, $t_4 = 203^\circ \text{C}$ Wärmezufuhr $Q = 0,564$ kcal je Hub, Wärmeabfuhr $Q_o = 0,246$ kcal je Hub, Arbeit $L = 136$ mkg je Hub.

Aufgabe 21. $p_2 = 40,2$ at, $t_2 = 712^\circ \text{C}$, $p_3 = 40,2$ at, $t_3 = 1697^\circ \text{C}$, $p_4 = 2,63$ at, $t_4 = 632^\circ \text{C}$. Wärmezufuhr $Q = 3,31$ kcal je Hub. Wärmeabfuhr $Q_o = 1,34$ kcal je Hub. Arbeit 1,97 kcal = 840 mkg je Hub. Theoretische Leistung bei 250 Umdrehungen je min. 34,4 kW.

Aufgabe 22. Nach Abb. 68 ist die zugeführte Wärme

$$c_v (T_2' - T_2) + c_p (T_3' - T_2'),$$

die abgeführte $c_v (T_4 - T_1)$ damit wird

$$\eta = 1 - \frac{c_v (T_4 - T_1)}{c_v (T_2' - T_2) + c_p (T_3' - T_2')} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{T_2'/T_1 - T_2/T_1 + \kappa(T_3'/T_1 - T_2'/T_1)}$$

wegen $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$ und $\frac{T_2'}{T_2} = \frac{P_2'}{P_2} = \psi$

folgt
$$\eta = 1 - \frac{\frac{T_3}{T_2} \frac{T_2'}{T_2} - 1}{\frac{T_2}{T_1} \left[\psi - 1 + \kappa \psi \left(\frac{T_3'}{T_2'} - 1 \right) \right]}$$

woraus sich nach Einsetzen von $T_3'/T_2' = \varphi$ und $T_2/T_1 = \varepsilon^{\kappa-1}$ sofort Gl. (151) ergibt.

Aufgabe 23 (S.153). Aus den Dampftabellen und dem i, s -Diagramm ergeben sich als zugeführte Wärmemengen: Im Vorwärmer 3 044 000 kcal/h, im Kessel 9 378 000 kcal/h und im Überhitzer 2 558 000 kcal/h.

Aufgabe 24. Das spez. Volumen des Dampfes ist $0,01463 \text{ m}^3/\text{kg}$. Im Kessel sind $36,6 \text{ kg}$ Dampf und $963,4 \text{ kg}$ Wasser. Der Wärmeinhalt des Dampfes ist $23\,500 \text{ kcal}$, der des Wassers $340\,000 \text{ kcal}$.

Aufgabe 25. Es müssen 215 kcal/kg zugeführt werden, wobei der Dampfgehalt auf $x = 0,937$ steigt.

Aufgabe 26. Es müssen $292\,000 \text{ kcal}$ zugeführt werden, wobei $12,9 \text{ kg}$ Wasser verdampfen.

Aufgabe 27. Aus dem i, s -Diagramm erhält man eine Endtemperatur von $99,1^\circ$, einen Dampfgehalt von $0,91$. Bei Expansion bis $5,1 \text{ at}$ wäre der Dampf gerade trocken gesättigt. Die Expansionsarbeit bei Entspannung bis auf 1 at ist $94,5 \text{ kcal}$ oder $40\,400 \text{ mkg}$ je kg Dampf.

Aufgabe 28. Der Dampfgehalt ist $5,4\%$. Die Entropiezunahme ist $0,307 \text{ kcal/kg grad}$.

Aufgabe 29 (S.189). Nach den Dampftabellen ist der Wärmeinhalt des Speisewassers $32,5 \text{ kcal/kg}$, nach dem i, s -Diagramm der des überhitzten Dampfes 773 kcal/kg ; im Kessel und Überhitzer müssen also $740,5 \cdot 10^4 \text{ kcal/h}$ zugeführt werden. Das adiabatische Wärmegefälle bei Entspannung auf $0,05 \text{ at}$ beträgt nach dem i, s -Diagramm $261,3 \text{ kcal/kg}$. Da die Turbine aber nur einen Wirkungsgrad von 80% hat, werden dem Dampf nur $0,80 \cdot 261,3 \text{ kcal/kg}$ entzogen, so daß er mit einem Wärmeinhalt von 564 kcal/kg entsprechend einem Dampfgehalt von $0,919$ in den Kondensator gelangt, dort müssen $(564 - 32,5) \text{ kcal/kg}$ entzogen werden, um ihn zu kondensieren. Die Leistung an der Turbinenwelle ist

$$0,95 \cdot 0,80 \cdot 209 \cdot 10^4 \text{ kcal/h} = 1845 \text{ kW}.$$

Der Dampfverbrauch ist $5,42 \text{ kg/kWh}$, der Wärmeverbrauch 4010 kcal/kWh .

Aufgabe 30. Aus dem i, s -Diagramm ergibt sich für den Clausius-Rankine-Prozeß ein Wirkungsgrad $\eta_{th} = 0,406$ bei einem Enddampfgehalt von $x = 0,731$, bei zweimaliger Zwischenüberhitzung ist $\eta_{th} = 0,414$ und $x = 0,962$.

Aufgabe 31. Je kg Dampf werden zugeführt im Kessel $627,9 \text{ kcal}$, im ersten Überhitzer $88,5 \text{ kcal}$, im zweiten Überhitzer $128,0 \text{ kcal}$. Im Kondensator werden abgeführt $577,2 \text{ kcal}$. Der thermische Wirkungsgrad ist $\eta_{th} = 0,316$, die Arbeit je kg Dampf beträgt $267,2 \text{ kcal}$. Durch eine Turbine an Stelle der Drosselung vom kritischen Druck auf 100 at werden an Arbeit mehr gewonnen $23,1 \text{ kcal/kg}$ oder $8,64\%$.

Aufgabe 32. Die Schmelzwärme des Eises ist rd. 80 kcal/kg ; um stündlich 500 kg Eis von 0° aus Wasser von $+20^\circ$ herzustellen, braucht man eine Kälteleistung von $50\,000 \text{ kcal/h}$.

Der Kälteprozeß entspricht grundsätzlich der Abb. 121 (S. 188), deren Bezeichnungen wir benutzen. Den Dampftabellen für Ammoniak entnimmt man

bei $t_0 = -10^\circ$ Sättigungstemperatur:

$$\begin{aligned} p_0 &= 2,966 \text{ at}, & v_0'' &= 0,418 \text{ m}^3/\text{kg}, & i_0' &= 89,0 \text{ kcal/kg}, & i_0'' &= 398,7 \text{ kcal/kg}, \\ r_0 &= 309,7 \text{ kcal/kg}, & s' &= 0,959 \text{ kcal/kg grad}, & & & & \\ & & & & s'' &= 2,136 \text{ kcal/kg grad} \end{aligned}$$

bei 10 at Sättigungsdruck:

$$t = +24,2^\circ, \quad i' = 127,3 \text{ kcal/kg}, \quad i'' = 406,7 \text{ kcal/kg};$$

für flüssiges Ammoniak bei $+15^\circ$ entsprechend der Unterkühlung in Punkt 5 ist $i_5' = 116,7 \text{ kcal/kg}$.

In Punkt 1 bei $x_1 = 0,98$ ist $i_1 = i_0' + x_1 r_0 = 392,5 \text{ kcal/kg}$, in Punkt 8 ist $i_8 = i_5' = 116,7 \text{ kcal/kg}$, daraus folgt die Kälteleistung $i_1 - i_8 = 275,8 \text{ kcal/kg}$.

Es müssen also stündlich $G = \frac{50\,000}{275,8} \text{ kg} = 181,5 \text{ kg}$ Ammoniak verdichtet werden.

Der Dampfgehalt bei 8 am Ende der Drosselung folgt aus $i_6' + x_8 r_0 = i_5'$ zu $x_8 = 8,95\%$. Bei der Kompression überhitzt sich der Dampf. Aus dem Mollier-Diagramm für Ammoniak findet man, auf einer Linie konstanter Entropie vom

Punkte 1 bis zur Isobare 10 at gehend: $i_2 = 431,6$ kcal/kg. An das Kühlwasser sind abzugeben $G(i_2 - i_5) = 57\,100$ kcal stündlich. Die Arbeit je kg Ammoniak ist $i_2 - i_1 = 39,1$ kcal/kg, die Leistungsziffer ist $\varepsilon = \frac{i_1 - i_8}{i_2 - i_1} = \frac{275,8}{39,1} = 7,05$. Beim Carnotprozeß zwischen -10° und $24,2^\circ$ wäre $\varepsilon = 7,70$. Der Leistungsbedarf des Kompressors ist $\frac{G(i_2 - i_1)}{0,75 \cdot 0,80 \cdot 1 \text{ h}} = 11\,820 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} = 13,75 \text{ kW}$. Das Hubvolumen bei einem spezifischen Volumen $v_1 = 0,98$, $v_0'' = 0,41 \text{ m}^3/\text{kg}$ und einem Liefergrad $\lambda = 0,9$ ist $v_h = \frac{G \cdot v}{60 n \cdot \lambda} = 2,76 \text{ l}$.

Aufgabe 33 (S. 236). Mit einem spezifischen Gewicht der Luft von $\gamma = 0,925$ wird nach Gl. (233) $w = 80 \text{ m/sec} = 288 \text{ km/h}$.

Aufgabe 34. Das Sicherheitsventil muß die ganze Dampferzeugung abführen können. Der Gegendruck ist kleiner als der kritische, dann ergibt sich der notwendige Querschnitt aus Gl. (261) mit $\psi_{\max} = 0,450$ und $v_1 = 0,134 \text{ m}^3/\text{kg}$ für Sattdampf zu $F_s = 13,15 \text{ cm}^2$. Wegen der Strahleinschnürung, deren Größe von der Formgebung des Ventils abhängt, muß man hierauf noch einen Zuschlag machen.

Aufgabe 35. Das Öffnungsverhältnis der Blende ist $m = 0,36$, dazu gehört nach Tab. 24 (S. 218) die Durchflußzahl $\alpha = 0,648$. Aus Gl. (240) ergibt sich dann

$$G' = 0,648 \cdot 78,5 \text{ cm}^2 \sqrt{2 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 0,753 \text{ kg/m}^3 \cdot 200 \text{ kg/m}^2} \\ = 0,277 \text{ kg/s} = 1000 \text{ kg/h}.$$

Aufgabe 36. Für den Zustand im engsten Querschnitt liefert Gl. (261) bei einem spez. Volumen des Dampfes $v_1 = 0,289 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $\psi_{\max} = 0,473$ die Dampfmenge $G' = 0,387 \text{ kg/s}$. Im engsten Querschnitt ist $p_s = 5,46 \text{ at}$, $t_{s_2} = 270^\circ \text{ C}$, $v_s = 0,461 \text{ m}^3/\text{kg}$, $w_s = 566 \text{ m/s}$. Im geraden Rohrstück ist $\psi = \psi_{\max} \frac{d_s}{d_2} = 0,118$. Den zugehörigen Druck erhält man durch Probieren aus Gl. (253) zu $p_2 = 9,8 \text{ at}$ und aus Gl. (250) die Geschwindigkeit $w_2 = 111 \text{ m/s}$. Im Austrittsquerschnitt wird $\psi_0 = \psi_{\max} \cdot \frac{d_s^2}{d_0^2} = 0,0757$. Durch Probieren aus Gl. (253) oder mit Hilfe von Abb. 148 erhält man $P_0 = 0,225 \text{ at}$ und aus Gl. (250) $w_0 = 1200 \text{ m/s}$. Hierbei ist angenommen, daß der Dampf nicht kondensiert. Die Expansion führt aber, wie man im Mollierdiagramm erkennt, ins Naßdampfgebiet. Mit dem i, s -Diagramm erhält man die Geschwindigkeit bei Berücksichtigung der Kondensation aus dem adiabatischen Wärmegefälle $i_1 - i_0 = 174 \text{ kcal/kg}$ mit Hilfe der Geschwindigkeitskala zu $w_0 = 1206 \text{ m/s}$, also einen etwas größeren Wert als oben.

Aufgabe 37. Wenn die Temperatur des Gases im Behälter durch Wärmeabfuhr auf T_1 gehalten wird, gilt nach Einströmen der Luftmenge G für den Druck P im Behälter $PV = GRT_1$ und für die Änderung in der Zeit z gilt

$$\frac{dP}{dz} \cdot \frac{V}{RT_1} = \frac{dG}{dz} = G',$$

wobei

$$G' = F\psi \sqrt{2g \frac{P_1}{v_1}}$$

ist, daraus folgt

$$\frac{dP}{dz} = F\psi \frac{RT_1}{V} \sqrt{2g \frac{P_1}{v_2}},$$

wobei in ψ nach Gl. (253) noch der Druck P vorkommt. Durch Trennen der Veränderlichen und Integrieren erhält man für die Zeit nach der im Behälter der

Druck P erreicht wird,

$$z = \frac{V}{FR T_1} \sqrt{\frac{v}{2g P_1}} \int_0^P \frac{1}{\psi} dP.$$

Das Integral auf der rechten Seite löst man graphisch, indem man $\frac{1}{\psi}$ über P aufträgt und planimetriert. Für $P < P_s$ ist dabei $\psi = \psi_{\max} = \text{konst.}$ einzusetzen. Der Druck im Behälter steigt also bis zum kritischen Wert geradlinig an und erreicht diesen, wie die Ausrechnung zeigt, nach 33,4 min. Danach nimmt der Druck immer langsamer zu.

Wird keine Wärme vom einströmenden Gas an die Behälterwände abgegeben, so erhöht sich die innere Energie $G c_v T_1$ der einströmenden Luft um die an ihr von der Atmosphäre geleistete Verdängungsarbeit $AP_1 v_1 = AR T_1$. Im Behälter muß die Luft daher eine höhere Temperatur

$$T_a = \frac{c_v + AR}{c_v} \cdot T_1 = \kappa T_1$$

annehmen. Damit wird die Einströmzeit $z_a = \frac{z}{\kappa}$. Der oben berechnete zeitliche Verlauf des Druckes behält also dieselbe Form, nur die Zeiten sind im Verhältnis $1 : \kappa$ verkürzt.

Aufgabe 38 (S. 257). Nach Gl. (279) ergibt sich $\mathcal{S}_u = 7450$ kcal/kg. Nach Gl. (282) ist die Kennziffer $\sigma = 1,159$. Nach Gl. (283) müssen $11,24$ Nm³/kg Luft zugeführt werden und es entstehen $11,59$ Nm³/kg Rauchgas mit $1,46$ Nm³ CO₂, $0,585$ Nm³ H₂O, $0,007$ Nm³ SO₂, $8,86$ Nm³ N₂ und $0,675$ Nm³ O₂.

Aufgabe 39. Mit Hilfe von Gl. (302) und der mittleren spez. Wärme der Tab. 13 (S. 44) ergibt sich eine theoretische Verbrennungstemperatur von 1610° C.

Aufgabe 40. Nach Gl. (290) ist $\sigma = 1,01$, nach Gl. (291) ist $\nu = 0,099$. Aus Gl. (297) ergibt sich damit die Luftüberschußzahl $\lambda = 1,51$.

Aufgabe 41. Das Knallgas besteht aus $0,00449$ kg H₂ und $0,0356$ kg O₂, seine Verbrennungswärme bei konstantem Druck von 1 at ist $152,4$ kcal. Bei 80° ist nach Gl. (300) die Verbrennungswärme um $1,35$ kcal kleiner, da die spez. Wärme des Knallgases größer ist als die des entstandenen Wassers. Bei der Verbrennung bei konstantem Volumen bleiben $0,0293$ kg Wasser dampfförmig bei einem Sättigungsdruck von $0,483$ at. Die Verbrennungswärme vermindert sich daher um die Verdampfungswärme von $0,0293 \cdot 551,5$ kcal = $16,15$ kcal sowie um die Arbeit des Unterschiedes zwischen dem atmosphärischen Druck und dem Dampfdruck, also noch um $0,1$ m³ (10 000 — 4830) kg/m² · $\frac{1 \text{ kcal}}{427 \text{ mkg}} = 1,21$ kcal. Damit wird die gesamte Verbrennungswärme für diesen Fall $133,7$ kcal.

Bei 1 at und 20° ist die Verbrennungswärme $152,4 - 0,34 = 152,06$ kcal. Bei 20 at und 20° ist nach Gl. (278) die Verbrennungswärme um $5,82$ kcal größer, wobei $V_1 = 0,083$ m³ und V_2 vernachlässigbar. Bei 20 at ist also die Verbrennungswärme bei konstantem Druck $152,06 + 5,82 = 157,9$ kcal. Für die Verbrennung in der Bombe bei konstantem Volumen erhält man durch dieselben Überlegungen wie oben $1,94$ kcal weniger, also rd. $156,0$ kcal.

Aufgabe 42. In dem Behälter sind $0,000472$ kmol CO. Ein kmol CO mit 50% Luftüberschuß, also mit $3,57$ kmol Luft verbrannt, liefert 1 kmol CO₂, $2,82$ kmol N₂ und $0,25$ kmol O₂, also $4,07$ kmol Gas, wobei bei 0° und 1 at 67580 kcal/kmol frei werden. Bei konstantem Volumen ist nach Gl. (278) die Verbrennungswärme um 272 kcal/kmol kleiner, also gleich 67308 kcal/kmol. Aus Gl. (302) und den mittleren spez. Molwärmern $[\mathcal{C}_v]_m = [\mathcal{C}_p]_m - 1,986$ nach Tab. 13 ergibt sich eine Verbrennungstemperatur von 2249° C. Der Druck ist $\frac{4,07}{4,57} \cdot \frac{2249^\circ + 273^\circ}{273^\circ} = 8,23$ at. Bei $4,115$ at ist die Temperatur 988° C. Dazu gehört eine innere Energie von 26550 kcal/kmol, so daß je kmol 40758 kcal abzuführen sind. Für die wirkliche Gasmenge ergibt das $0,000472 \cdot 40758 = 19,22$ kcal.

Aufgabe 43. Der Wärmedurchgangswiderstand ist nach Gl. (319)

$$R = 3,41 \frac{\text{m}^2 \text{h grad}}{\text{kcal}}$$

und es gehen 8,80 kcal/m²h durch die Wand hindurch.

Aufgabe 44. Auf der Rauchgasseite erhält man mit $a = 0,260 \text{ m}^2/\text{h}$, $\lambda = 0,0371$ und $P_e = 3460$ nach Gl. (344) eine Wärmeübergangszahl $\alpha_r = 32,0 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}$. Auf der Wasserseite wird mit

$$v = 17,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}, a = 6,85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{h}, \lambda = 0,581 \text{ kcal/m h grad},$$

also $Pr = 0,92$ und $Re = 43\,100$ nach Gl. (341) die Wärmeübergangszahl

$$\alpha_w = 1315 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad}.$$

Nach Gl. (320) erhält man dann einen Wärmestrom von 66 000 kcal/h durch die Rohrwände. Dabei kühlen sich die Rauchgase ($c_p = 0,250 \text{ kcal/kg grad}$) um 50,5° ab, das Wasser erwärmt sich um 66,0°.

Aufgabe 45. Mit Hilfe von Gl. (362), in die man für φ_1 und φ_2 mittlere Werte und für df_1 und df_2 die endliche Fläche von Rost und Heizfläche einsetzt, erhält man eine Wärmestromdichte in der Heizfläche allein durch Strahlung von

$$95\,400 \text{ kcal/m}^2 \text{ h}.$$

Schrifttum.

Zusammenfassende Darstellungen.

- CLAUSIUS, R.: Die mechanische Wärmetheorie. 1887.
 KIRCHHOFF, G.: Vorlesungen über die Theorie der Wärme. 1894.
 LORENZ, H.: Technische Wärmelehre. 1904.
 ZEUNER, G.: Technische Thermodynamik. 1905.
 WEYRAUCH, J.: Grundriß der Wärmetheorie. 1907.
 PLANCK, M.: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung 1923.
 — Vorlesungen über Thermodynamik. 1927.
 — Einführung in die Theorie der Wärme. 1930.
 SCHÜLE, W.: Technische Thermodynamik. 1930.
 — Leitfaden der technischen Wärmemechanik. 1928.
 BLASIUS, H.: Wärmelehre. 1931.
 NUSSELT, W.: Technische Thermodynamik. 1934.
 BOŠNJAKOVIĆ, FR.: Technische Thermodynamik. 1935.
 EWING, I. A.: Thermodynamics for Engineers. 1920.
 KIEFER, P. J. und STUART, M. C.: Principles of engineering Thermodynamics. 1930.
 MERKEL, F.: Die Grundlagen der Wärmeübertragung. 1927.
 GRÖBER, H. und ERK, S.: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. 1933.
 TEN BOSCH, M.: Die Wärmeübertragung. 1936.
 MÜLLER-POUILLET: Lehrbuch der Physik, Bd. 3, Thermodynamik 1926.
 GEIGER, H. und SCHEEL, K.: Handbuch der Physik. 1927.
 WIEN, W. und HARMS, F.: Handbuch der Experimentalphysik. 1930.

Stoffwerte und Tafeln.

- HÜTTE: Des Ingenieurs Taschenbuch. 1931.
 DUBBEL, Taschenbuch für den Maschinenbau. 1935.
 MOLLIER: Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. 1932.
 KNOBLAUCH, RAISCH, HAUSEN, KOCH: Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. 1932.
 LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. 1923.

Zeitschriften.

- | | | |
|-------------------------|--|---------------------|
| Z. VDI. | | Arch. Wärmewirtsch. |
| Forschg. Ing.-Wes. | | Physik. Ber. |
| Z. ges. Kälteindustrie. | | |

Namen- und Sachverzeichnis.

- Abdampfturbine 169.
 absoluter Nullpunkt 3.
 absolute Temperatur 3,
 31, 87.
 — Temperaturskala 79.
 Absorptionskoeffizient
 279.
 Absorptionszahl 278.
 Ackeret 228.
 Adiabate 47, 148.
 Affinität, chemische 104.
 Ähnlichkeitstheorie 268.
 Alfol-Isolierung 287.
 allgemeine Gaskonstante
 35.
 Aluminiumbromid 184.
 Arbeit, äußere 25.
 —, technische 55.
 Atomwärme 155.
 Atmosphäre 4.
 aufgezogene Strömung
 272, 273.
 Ausdehnungskoeffizient 2,
 24.
 Ausfließziffer 223.
 Ausnutzungsgrad 118.
 Auspuffvorgang 125.
 äußere Verdampfungswärme
 139.
 Austrittsverlust 169.
 Avogadro, Gesetz von
 34.
 Bauer-Wach 169.
 Beckmann 276.
 Belpaire 90.
 Benson-Kessel 181.
 Bernoullische Gleichung
 215.
 binäre Gemische 186.
 Black 15.
 Blende, Normblende 215,
 218.
 Boltzmann-Plancksche
 Konstante 112.
 Boulvin 175.
 Boyle 30.
 Boyle-Mariottesches
 Gesetz 30.
 Boyle-Temperatur 38.
 Brauer, Polytropenkon-
 struktion 51.
 Brennermotor 124.
 Brennstoffe 240, 241, 242,
 243.
 Brickwedde 153.
 British Thermal Unit 14.
 Callendar 196.
 Caratheodory 94.
 Carnot 60.
 Carnotscher Kreisprozeß
 60, 69, 79.
 Carnotisierung des Dampf-
 maschinenprozesses
 182.
 Celsius-Skala 3.
 charakteristische Tempe-
 ratur 156.
 Clausius 18, 66, 96.
 Clausiussche Differential-
 gleichung 206.
 Clausiussches Integral 73.
 Clausiussche Zustandsglei-
 chung 195.
 Clausius-Clapeyronsche
 Gleichung 151.
 Clausius-Rankine-Prozeß
 160.
 Cranz 234.
 Daltonsches Gesetz 35.
 Dämpfe 131.
 Dampfdruckkurve 133.
 Dampfmantel 179.
 Dampfmaschine 157.
 Dampfpunkt 1, 4.
 Dampfverbrauch 163.
 Debye 156.
 Detonation 256.
 Dichte 13.
 Dieselmotor 124.
 Differenzenverfahren 263.
 Diffusion 101.
 Diphenyloxyd 133, 146,
 184.
 dritter Hauptsatz 90, 157.
 Drosselung 150.
 Drosselverluste 117, 172.
 Druck 13.
 Dulong 155.
 Dulong-Petitsche Regel
 155.
 Durchfließzahl 218.
 Düse, Normdüse 215, 218.
 dynamischer Druck 215.
 dynamische Zähigkeit 211.
 Eckert 282.
 effektiver Wirkungsgrad
 162.
 Eichelberg 196.
 Einschnürungszahl 217.
 Einspritzverhältnis 127.
 Eis 155.
 Eispunkt 1, 4.
 Eispunkt-Depression 7.
 Elemente, elektro-chemi-
 sche 105.
 Emissionsverhältnis 278,
 283.
 Energie 17.
 —, freie 105, 203.
 Energieeinheiten 17.
 Enthalpie 27, 106.
 —, freie 106, 200.
 Entmischungsarbeit 103.
 Entropie 69, 72, 199.
 —, Absolutwert 156.
 — der Gase 89.
 Entropiediagramm 90,
 144.
 Entzündungstemperatur
 254.
 Erstarren 154.
 erster Hauptsatz 15.
 Erweiterungsverhältnis
 231.
 Erzeugungswärme 139.
 Explosion 256.
 Fadenberichtigung 8.
 Fadenthermometer 8.
 Fehling 251.
 Festpunkte, thermome-
 trische 1, 6.
 Flüssigkeitsthermometer
 7.
 Flüssigkeitswärme 138.
 Förderleistung 118.

- Fourier 263.
 Freie Energie 105.
 — Enthalpie 106.
 Freiheitsgrade 40.
 freie Strömung 273.
 Füllung 169, 171.
 Füllungsgrad 115.

 Gas, vollkommenes 30.
 Gasgemische 35.
 Gaskonstante 33.
 Gasstrahlung 130, 279.
 Gastheorie, kinetische 21.
 Gasthermometer 2.
 Gay-Lussac 16, 38.
 Gefrieren 154.
 Gerry 197.
 Gesamtdruck 215.
 Geschwindigkeitsverteilung 210.
 Gewicht, spezifisches 13.
 Gibbs, thermodynamisches Potential 106.
 Gleichdruckmotor 124, 126.
 Gleichstrommaschine 180.
 Goldpunkt 4.
 Grashof 227.
 Grashofsche Zahl 270.
 Grad 162.

 Hakenrohr 215.
 halbdurchlässig 102.
 Hauptsatz, erster 15.
 —, zweiter 64.
 —, dritter 90.
 Hausen 110, 197.
 Heißdampf 179.
 Heißluftmaschine 120.
 Heizwert 238.
 Hermann 277.
 van t' Hoff 102, 105.
 Holborn 37, 45.
 Hubarbeit 214.

 Impulsquanten 113.
 indizierter Wirkungsgrad 162.
 innere Energie 26, 204.
 — Verdampfungswärme 139.
 Integrabilitätsbedingung 75.
 integrierender Nenner 76.
 internationale Dampftafelkonferenz 141.
 — Tafelkalorie 17.
 irreversible Vorgänge 64.
 Isentrope 73.
 Isobare 46, 147.

 Isochore 45, 147.
 Isotherme 46.
 — Drosselung 209.
 i, t-Diagramm der Verbrennung 251.

 Jaeger 16.
 Jakob 45, 140.
 Jodlbauer 277.
 Joule 16, 38.
 Justi 43.

 Kalorie 14.
 kalorische Zustandsgleichung 28.
 — Zustandsgrößen 138, 198.
 Kaldampfmaschine 188.
 Kältemaschine 188.
 Kammerlingh Onnes 195.
 Kenngrößen 270.
 Kennzahl von Brennstoffen 243.
 Kelvin 3.
 Keyes 197.
 Kilomol 34.
 Kilowattstunde 17.
 kinematische Zähigkeit 211.
 kinetische Gastheorie 21.
 Kirchhoff 277.
 Klopfen von Motoren 257.
 Knoblauch 140, 197.
 Koch 140, 197.
 Koemann 186.
 Kohäsionsdruck 190.
 Kompressibilitätskoeffizient 24.
 Kompressionsverhältnis 126.
 Kompressor 54, 114.
 Kondensatorverlust 167.
 Kontinuitätsgleichung 213.
 Konvektion 258.
 Kopfwele 234.
 Kovolumen 190.
 Kreisprozeß 59.
 kritischer Druck 225.
 — Faktor 193.
 — Punkt 133, 134.
 kritische Zustandsgrößen 193.
 kritisches Druckverhältnis 233.

 Lambertsches Cosinusetz 280.
 laminaire Strömung 210.
 de Laval 228.

 Lavaldüse 228.
 Leistungsziffer 64, 189.
 Linde 150.
 Liter 5.
 Loschmidtsche Zahl 34.
 Lüder 43.
 Luftbedarf 240, 253.
 Luftschichten 289.
 Luftüberschußzahl 244.
 Luftverdichter 114.

 Mahlke 8.
 Makrozustand 108.
 Mariotte 30.
 maximale Arbeit 103.
 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung 21.
 Mayer, Robert 16, 39.
 mechanisches Wärmeäquivalent 15.
 mechanischer Wirkungsgrad 162.
 mehrstufige Expansion 179.
 Merkel 274.
 metastabil. Gleichgewicht 192.
 Meterkilogramm 17.
 Mikrozustand 109.
 Mischung 101.
 Mol 34.
 Molekulargewicht 34.
 Mollier 30, 92, 141, 243, 245.
 Mollier-Diagramme 30.
 Molvolumen 35.
 Molwärme 40, 43.
 Murphy 153.
 Mutterteilungen 7.

 Nägel 255.
 nasser gesättigter Dampf 161.
 natürliche Konvektion 273.
 Nernst 90.
 Nernstscher Wärmesatz 90, 113, 157.
 Neumann 255.
 nichtumkehrb. Vorgänge 64, 97, 166.
 normale Atmosphäre 4.
 Normalkubikmeter 35, 238.
 Nusselt 271, 273, 200, 208.
 Nusseltsche Kenngröße 271.

 Öffnungsverhältnis 217.
 Ohm, internationales 16.

- Ostwald 67.
 Otto 37.
- Pecletsche Zahl 270.
 Perpetuum mobile erst.
 Art 18.
 — — zweit. Art 67.
 Petit 155.
 Pfaffsche Differentialgleichung 76.
 Phase 132.
 Pitotrohr 215.
 Planck, Max 67, 84, 113.
 Plancksches Strahlungsgesetz 279.
 — Wirkungsquantum 42.
 Plank, Rudolf 110.
 Polytrope 49.
 Potential, thermodynamisches 106.
 Prandtl 216, 274.
 Prandtl'sches Staurohr 216.
 Prandtl'sche Zahl 270.
- Quantentheorie 113.
 Quecksilber 133.
 Quecksilberkraftanlage 184.
- Raisch 140, 197.
 Rankinisieren 175.
 Rauchgase 240, 253.
 Rauchgasanalyse 245.
 Reflexionszahl 278.
 Reibung 97.
 Reibungsarbeit 220.
 reversibel 65.
 reversible Heizung 63, 187.
 Reynold'sche Zahl 211, 270.
 Richtungsverteilung der Strahlung 282.
 Rosin 251.
 Rumford 15.
- Sättigungszustand 132.
 Sauerstoffpunkt 4.
 Schädlicher Raum 115, 173.
 Schallgeschwindigkeit 224, 225.
 schleichende Bewegung 273.
 Schlierenaufnahme 228, 234, 275.
 Schmidt 263, 275, 282, 289.
 Schornsteinverlust 250.
- Schüle 251.
 schwarzer Körper 278.
 Schwefelpunkt 4.
 schweres Wasser 153.
 semipermeabel 102.
 Silberpunkt 4.
 Smith 197.
 Spannungskoeffizient 24.
 Speisepumpe 158.
 Speisewasservorwärmung, stufenweise 182.
 spezifisches Gewicht 13.
 — Volumen 13.
 spezifische Wärme 14.
 — Wärme der Gase 38.
 spiegelnd 277.
 Sprengstoffe 237.
 statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes 108.
 statischer Druck 215.
 stationäre Strömung 210.
 statistisches Gewicht 109, 114.
 Staurohr 215.
 Steinwehr 16.
 Stefan-Boltzmann'sches Gesetz 280.
 Stodola 236.
 Stumpf 180.
 de St. Venant 227.
 Strahlung 258.
 Strahlungsaustauschzahl 284.
 Strahlungsthermometer 11.
 Strahlungszahl 280.
 Sugawara 197.
- Technische Arbeit 55.
 Temperatur 2.
 Temperaturleitzahl 263.
 Temperaturskala, absolut. 2.
 — gesetzliche 3.
 — thermo-dynamische 2, 71, 83.
 thermischer Wirkungsgrad 162.
 Thermometer 1, 7.
 thermometr. Füllungsgrad 118.
 Thomson 67.
 Thomson-Joule Effekt 150, 209.
 Tripelpunkt 154.
 trocken gesättigter Dampf 161.
 turbulente Strömung 210.
- Übereinstimmende Zustände 194.
 überhitzter Dampf 132.
 —, gesättigter Dampf 132.
 umkehrbare Zustandsänderung 65.
 Unterkühlung von Dampf 192.
 unvollkommene Verbrennung 254.
 unvollständige Expansion 168.
 Urey 153.
- Verbrennung 237.
 Verbrennungsmotor 123.
 Verbrennungstemperatur 249.
 Verdampfung 131.
 Verdampfungswärme 139.
 Verdichter 54.
 Verdichtungsverhältnis 126.
 Vergleichsprozesse v. Verbrennungsmotoren 124.
 Verlustaufteilung bei Dampfmaschinen 174.
 Verluste von Dampfmaschinen 166.
 Verpuffungsmotor 124.
 Viertaktverfahren 123.
 Volligkeitsgrad 174.
 vollkommenes Gas 2, 20.
 vollständiges Differential 74.
 volumetrischer Wirkungsgrad 116.
- van der Waals 190.
 Wärme, spezifische 14.
 Wärmediagramm 91, 145.
 Wärmedurchgang 262.
 Wärmegefälle 158, 219.
 Wärmehalt 27, 204.
 — der Rauchgase 249.
 Wärmeleitung 97, 258.
 Wärmeleitfähigkeit 258.
 Wärmepumpe 64, 187.
 Wärmestrahlung 277.
 Wärmestrom 258.
 Wärmestromdichte 258.
 Wärmetheorem, Nernst'sches 90, 113, 156.
 Wärmeübergang 261.
 Wärmeübergangszahl 261.
 Wärmeübergang in Dampfmaschinen 178.
 Wärmeübertragung 257.
 Wärmeverbrauch 163.

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Wahrscheinlichkeit 94,
113. | Wohl 195. | Zustandsfläche 135. |
| Wandungswirkungen 118. | Zähigkeit 211. | Zustandsgleichung 22. |
| Wantzel 227. | Zeuner 227. | — von Dämpfen 150. |
| Wandverluste 169, 179. | Zinkchloridammoniak | Zustandsgrößen 22. |
| Wasserdampf 134. | 186. | Zweitaktverfahren 123. |
| Wellengleichung 226. | Zündermotor 124. | Zweistoffkraftprozesse |
| Wirkungsgrade 120, 162. | Zündgeschwindigkeit 255. | 184. |
| Wirkungsquantum 113. | Zündgrenze 255. | Zwischenüberhitzung 179. |

Die Wärmeübertragung. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für den praktischen Gebrauch. Von Prof. Dipl.-Ing. **M. ten Bosch**, Zürich. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Mit 148 Textabbildungen, 41 Anwendungsbeispielen und 5 Nomogrammtafeln. IX, 282 Seiten. 1936. Gebunden RM 26.70

Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. Von Prof. Dr.-Ing. **H. Gröber** (Berlin) und Reg.-Rat Dr.-Ing. **S. Erk** (Berlin). Zugleich zweite, völlig neu bearbeitete Auflage des Buches: H. Gröber, Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges. Mit 113 Textabbildungen. XI, 259 Seiten. 1933. Geb. RM 22.50

Wärmetechnische Tafeln. Unterlagen für die Rechnungen des Wärmeingenieurs in Schaubildern und Zahlentafeln. Zusammengestellt und bearbeitet von Dipl.-Ing. **F. Habert**. Herausgegeben mit Unterstützung der Wärmestelle Düsseldorf des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. (Anlage: „Wo finde ich?“ Schrifttumsverzeichnis für feuerungstechnische Berechnungen, zusammengestellt von Dr.-Ing. **H. Schwiedessen**.) Mit 36 Tafeln. V, 145 Blätter (einseitig bedruckt) und Seiten. 1935. In Mappe mit Schraubklammern RM 14.50 (Gemeinsam mit Verlag Stahl Eisen m. b. H., Düsseldorf.)

Leitfaden der technischen Wärmemechanik. Kurzes Lehrbuch der Mechanik der Gase und Dämpfe und der mechanischen Wärmelehre. Von Prof. Dipl.-Ing. **W. Schüle**. Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 132 Textfiguren und 6 Tafeln. VIII, 323 Seiten. 1928. RM 6.75; geb. RM 8.10

Technische Wärmelehre der Gase und Dämpfe. Eine Einführung für Ingenieure und Studierende. Von Dipl.-Ing. **Franz Seufert**, Oberingenieur für Wärmewirtschaft. Vierte, verbesserte Auflage. Mit 27 Textabbildungen und 5 Zahlentafeln. IV, 86 Seiten. 1931. RM 2.70

Der Wärme- und Stoffaustausch. Dargestellt im Mollierschen Zustandsdiagramm für Zweistoffgemische. Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. **Adolf Busemann** (Dresden). Mit 51 Textabbildungen. VIII, 76 Seiten. 1933. RM 6.—

Thermodynamik. Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten. Eine Hinführung zu den thermodynamischen Problemen unserer Kraft- und Stoffwirtschaft. Von Prof. Dr. **W. Schottky**. In Gemeinschaft mit Priv.-Doz. Dr. **H. Ulich** und Priv.-Doz. Dr. **C. Wagner**. Mit 90 Abbildungen und 1 Tafel. XXV, 619 Seiten. 1929. RM 50.40; geb. RM 52.92

Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. Von **Otto Sackur** †. Zweite Auflage von **Cl. v. Simson**. Mit 58 Abbildungen. XVI, 347 Seiten. 1928. RM 16.20

Elektrothermie. Die elektrische Erzeugung und technische Verwendung hoher Temperaturen. Vorträge zahlreicher Fachleute, veranstaltet durch den Elektrotechnischen Verein E. V. zu Berlin, in Gemeinschaft mit dem Außeninstitut der Technischen Hochschule zu Berlin. Herausgegeben von Prof. Dr. **M. Pirani**. Mit 268 Abbildungen im Text. VIII, 293 Seiten. 1930. Geb. RM 32.40

Theorien der Wärme. Bearbeitet von **K. Bennewitz, A. Byk, F. Henning, K. F. Herzfeld, W. Jaeger, G. Jäger, A. Landé, A. Smekal.** Redigiert von **F. Henning.** (Handbuch der Physik, Bd. IX.) Mit 61 Abbildungen. VIII, 616 Seiten. 1926. RM 41,85; geb. RM 44,28

Thermische Eigenschaften der Stoffe. Bearbeitet von **C. Drucker, E. Grüneisen, Ph. Kohnstamm, F. Körber, K. Scheel, E. Schrödinger, F. Simon, J. D. van der Waals jr.** Redigiert von **F. Henning.** (Handbuch der Physik, Bd. X.) Mit 207 Abbildungen. VIII, 486 Seiten. 1926. RM 31,86; geb. RM 33,75

Anwendung der Thermodynamik. Bearbeitet von **E. Freundlich, W. Jaeger, M. Jakob, W. Meißner, O. Meyerhof, C. Müller, K. Neumann, M. Robitzsch, A. Wegener.** Redigiert von **F. Henning.** (Handbuch der Physik, Bd. XI.) Mit 198 Abbildungen. VIII, 454 Seiten. 1926. RM 31,05; geb. RM 33,48

Kraft- und Wärmewirtschaft in der Industrie.

Erster Band: Allgemeine Grundlagen der Kraft- und Wärmewirtschaft in der Industrie. Von Dr.-Ing. **Ernst Reutlinger** (Köln), unter Mitwirkung von Oberbaurat Ing. **M. Gerbel** (Wien). Gleichzeitig dritte, vollständig erneuerte und erweiterte Auflage von Urbahn-Reutlinger, Ermittlung der billigsten Betriebskraft für Fabriken. Mit 109 Textabbildungen und 53 Zahlentafeln. V, 264 Seiten. 1927. Geb. RM 14,85

Zweiter Band: Spezielle Kraft- und Wärmewirtschaft in den einzelnen Industrien. Von Oberbaurat Ing. **M. Gerbel** (Wien), unter Mitwirkung von Dr.-Ing. **Ernst Reutlinger** (Köln). Gleichzeitig dritte, vollständig erneuerte und erweiterte Auflage von Gerbel, Kraft- und Wärmewirtschaft in der Industrie (Abfallenergie-Verwertung). Mit 102 Textabbildungen und 33 Zahlentafeln. VII, 338 Seiten. 1930. Geb. RM 18.—

Wärmewirtschaft. Von Dr.-Ing. **K. W. Geisler.** (Technische Fachbücher, Bd. 12.) Mit 26 Textabbildungen und 97 Aufgaben nebst Lösungen. IV, 135 Seiten. 1927. RM 2,02

Messungen und Untersuchungen an wärmetechnischen Anlagen und Maschinen. Von Prof. Dr.-Ing. habil. **Heinrich Netz** (Aachen). Mit 107 Textabbildungen. IV, 205 Seiten. 1933. RM 10,50; geb. RM 12.—

Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. Von **Gilbert Newton Lewis** und **Merle Randall** (Berkeley, Kalifornien). Übersetzt und mit Zusätzen und Anmerkungen versehen von **Otto Redlich** (Wien). Mit 64 Textabbildungen. XX, 598 Seiten. 1927. RM 45.—; geb. RM 46,80

Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante. Anleitung, Tabellen und Nomogramme zur praktischen Durchführung von Berechnungen. Von Dr.-Ing. **Rudolf Doczeckal** VDI unter Mitarbeit von Ing. **Heinrich Pitsch** (Wien). Mit 32 Textabbildungen, 22 Tabellen und 3 Tafeln. IV, 69 Seiten. 1935. RM 6,60
