# Einführung <sup>in die</sup> technische Thermodynamik

Von

Dr.-Ing. Ernst Schmidt

o. Professor imi Reichsdienst Leiter des Institutes für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring Direktor des Instituts für Wärmetechnik an der Technischen Hochschule Braunschweig

Zweite, verbesserte und urweiterte Auflage

Mit 193 Abbildungen im Text und 3 Dampftafeln



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1944

# Einführung <sup>in die</sup> technische Thermodynamik

Von

Dr.-Ing. Ernst Schmidt

o. Professor im Reichsdienst Leiter des Institutes für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring Direktor des Instituts für Wärmetechnik an der Technischen Hochschule Braunschweig

Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage

Mit 193 Abbildungen im Text und 3 Dampftafeln



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1944

#### ISBN 978-3-662-35950-1 ISBN 978-3-662-36780-3 (eBook) DOI 10.1007/978-3-662-36780-3

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Copyright 1936 and 1944 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG. in Berlin 1944.

# Vorwort zur ersten Auflage.

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 spektroskopischen 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.

Dem Springer-Verlag danke ich für die verständnisvolle und sorgfältige Ausführung des Druckes.

Danzig-Langfuhr, im Juni 1936.

ERNST SCHMIDT.

# Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Jahre 1941 war dieses Buch vergriffen. Meine starke Inanspruchnahme durch Aufgaben des Krieges verzögerte leider das Erscheinen der neuen Auflage. Bei der Überarbeitung habe ich zahlreiche kleinere Änderungen und Verbesserungen vorgenommen und mehrere neue Abschnitte hinzugefügt. Die Behandlung der Maßsysteme und Einheiten wurde vertieft und der bei dimensionsrichtiger Schreibweise der Formeln überflüssige Faktor A des mechanischen Wärmeäquivalentes fortgelassen. In der ersten Auflage hatte ich noch daran festgehalten, um die Einführung eines neuen Buches nicht durch das Abweichen von dem gewohnten Bild der Formeln zu erschweren. Ein Abschnitt über logarithmische Diagramme wurde hinzugefügt. Dafür ist die geometrische Konstruktion der Polytrope nach Brauer fortgelassen. Der Einfluß von Gaszusammensetzung und Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen auf Gasmaschinenprozesse wurde ausführlicher behandelt, wobei für die wichtigsten Gase Tabellen der inneren Energie, Enthalpie und Entropie für Temperaturen bis 3000° gebracht werden. Der Abschnitt über die Zustandsgleichungen des Wasserdampfes ist den neuen VDI-Wasserdampftafeln angepaßt. Bei den Verbrennungserscheinungen ist auf das Klopfen des Verbrennungsmotors ausführlicher als bisher eingegangen. Größere Änderungen an verschiedenen Stellen erfuhr der Abschnitt über die Grundbegriffe der Wärmeübertragung, insbesondere wurde er durch zwei neue Kapitel über die Beziehungen zwischen Wärmeübergang und Strömungswiderstand sowie über die Wärmeübertragung beim Kondensieren und Verdampfen ergänzt. Schließlich habe ich einen neuen Abschnitt über Dampf-Luft-Gemische aufgenommen, in dem das Molliersche i,x-Diagramm und auch die Beziehungen zwischen Stoffaustausch und Wärmeübergang behandelt sind. Alle Zahlenangaben und Tabellenwerte und selbstverständlich auch die Dampftafeln des Anhanges habe ich dem neuesten Stande angepaßt. Die Ausstattung mit Zahlenangaben für Stoffeigenschaften usw. ist reichlicher als sonst bei einem Lehrbuch üblich, damit der Leser die wichtigsten Unterlagen zur Lösung praktischer Aufgaben zur Hand hat und nicht immer in den bekannten Tabellenwerken nachzuschlagen braucht. Das Auffinden solcher Zahlenwerte wird durch ein dem Inhaltsverzeichnis angefügtes Verzeichnis der Tabellen sowie durch das erweiterte Namen- und Sachverzeichnis erleichtert.

Für das Erscheinen des im Vorwort der ersten Auflage in Aussicht gestellten zweiten Bandes muß ich meine Leser leider bis nach Kriegsende vertrösten.

Zahlreichen Freunden und Kollegen danke ich für wertvolle Ratschläge und Berichtigungen, die ich bemüht war, bei der Neuauflage zu berücksichtigen. Insbesondere habe ich dem Springer-Verlag zu danken für sein bereitwilliges Eingehen auf meine Wünsche und die trotz des Krieges noch so gute Ausstattung des Buches.

Braunschweig, im Juli 1944.

#### ERNST SCHMIDT.

	I. Temperatur und Wärn	ne	me	nge.									Seite
1.	Einführung des Temperaturbegriffs, di	ie	Ter	npe	rat	ur	$\mathbf{sk}$	ala	d	es	vo	11-	
	kommenen 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. Größengle	eic	hur	igen					•				11
5.	Wärmemenge und spezifische Wärme			•••			•		•				15
	Aufgabe 1	Ĺ											

## II. Erster Hauptsatz der Wärmelehre.

6.	Das mechanische Wärmeäquivalent. Energieeinheiten.	17
	Aufgabe 2-3.	
7.	Das Prinzip der Erhaltung der Energie und die mechanische Deutung	
	der Wärmeerscheinungen	20

## III. Der thermodynamische Zustand eines Körpers

8.	Die thermische Zustandsgleichung. Zustandsgrößen.		<b>24</b>
9.	Äußere Arbeit, innere Energie und Wärmeinhalt oder Enthalpie		<b>27</b>
10.	Die kalorischen Zustandsgleichungen	•	<b>3</b> 0

#### IV. Das vollkommene Gas.

11.	Die Gesetze von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC und die thermi-	
	sche Zustandsgleichung der vollkommenen Gase	32
12.	Die Gaskonstante und das Gesetz von Avogadro. Normtemperatur,	
	Normdruck, Normzustand	35
13.	Die Zustandsgleichung von Gasgemischen	38
14.	Die Abweichungen der wirklichen Gase von der Zustandsgleichung des	
	vollkommenen Gases	38
15.	Die spezifischen Wärmen und die kalorischen Zustandsgleichungen der	
	vollkommenen Gase	<b>4</b> 0
16.	Die spezifischen Wärmen der wirklichen Gase	44
17.	Einfache Zustandsänderungen vollkommener Gase	48
	a) Zustandsänderung bei konstantem Volumen oder Isochore	48
	b) Zustandsänderung bei konstantem Druck oder Isobare	48
	c) Zustandsänderung bei konstanter Temperatur oder Isotherme.	49
	d) Adiabate Zustandsänderung	<b>49</b>
	e) Polytrope Zustandsänderung	51
	f) Logarithmische Diagramme zur Darstellung von Zustandsände-	
	rungen	53
18.	Ermittlung des Temperaturverlaufes und des polytropen Expo-	
	nenten bei empirisch gegebenen Zustandsänderungen	54
19.	Das Verdichten von Gasen und der Arbeitsgewinn durch Gasentspan-	
	nung	<b>5</b> 6
	- Aufgabe 4-10.	

	V. Kreisprozesse.	Seite
20.	Die Umwandlung von Wärme in Arbeit durch Kreisprozesse	61
21.	Der Carnotsche Kreisprozeß und seine Anwendung auf das vollkom-	
	mene Gas	62
22.	Die Umkehrung des Carnotschen Kreisprozesses	65
	VI. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre.	
23.	Umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge	66
24.	Der Carnotsche Kreisprozeß mit beliebigen Stoffen	71
25.	Die Temperaturskala des vollkommenen Gases als thermodynamische Temperaturskala	73
26.	Beliebige umkehrbare Kreisprozesse, Arbeitsverlust bei nicht um-	72
27.	Die Entropie als Zustandsgröße. Das Clausiussche Integral des	15
90	umkehrbaren Prozesses	75
28.	Die Entropie als vollstanuiges Differential und die absolute 1em-	77
29.	Ableitung des Wirkungsgrades des Carnotschen Kreisprozesses und	••
	der absoluten Temperaturskala ohne Benutzung der Eigenschaften	<b>Q</b> 9
30.	Einführung der absoluten Temperaturskala und des Entropiebegriffes	04
	ohne Hilfe von Kreisprozessen	87
31.	Die Entropie der Gase und anderer Körper	90
32.	Die Entropiediagramme	93
33.	Das Entropie-Diagramm der Gase	95
34.	Das Verhalten der Entropie bei nicht umkehrbaren Vorgängen. Der zweite Hauptsatz als das Prinzip der Vermehrung der Entropie	96
35.	Spezielle nicht umkehrbare Prozesse	100
	a) Relbung	100
	c) Drosselung	101
	d) Mischung und Diffusion	104
36.	Die maximale Arbeit von physikalischen und chemischen Zustands- änderungen	107
	Aufgabe 11–18.	10.
37.	Statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes	111
	a) Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Zustandes	111
	b) Entropie und thermodynamische Wahrscheinlichkeit	115
	c) Die endliche Größe der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit,	118
	Quantentheorie, Nernstsches warmetheorem	117
VII. A	nwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschin	en.
<b>3</b> 8.	Der technische Luftverdichter	119
	a) Schädlicher Raum, Füllungsgrad	119
	b) Drosselverluste	122
	<ul> <li>d) Mehrstufige Verdichter.</li> </ul>	$\frac{122}{123}$
	e) Wirkungsgrade	125
39.	Die Heißluftmaschine und die Gasturbine	125
40.	Die Arbeitsprozesse bei Verbrennungsmotoren	131
	a) Das Otto- oder Verpullungsverlahren	134
	c) Der gemischte Vergleichsprozeß	136
	d) Abweichungen des Vorgangs in der wirklichen Maschine vom	100
	theoretischen Vergleichsprozeß: Wirkungsgrade	137
41.	Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen	L
	Wärmen und der Änderung der Zusammensetzung des Arbeitsmittels	5
	bei Gasmaschinenprozessen	139
	$\mathbf{Aufgabe}  19 22.$	

## VII

	VIII. Die Eigenschaften der Dämpfe.	Seite
42.	Gase und Dämpfe, der Verdampfungsvorgang und die P, v, T-Dia-	
	gramme	145
43.	Die kalorischen Zustandsgrößen von Dämpfen	151
44.	Tabellen und Diagramme der Zustandsgrößen von Dämpfen	155
<b>45</b> .	Einfache Zustandsänderungen von Dämpfen	160
	a) Isobare Zustandsänderung	161
	b) Isochore Zustandsänderung	161
	c) Adiabate Zustandsänderung	162
	d) Drosselung	164
<b>46</b> .	Die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON	165
47.	Das schwere Wasser	167
	Aufgabe 23-28.	

#### IX. Das Erstarren und der feste Zustand.

<b>48</b> .	Das	Gefrieren	und d	er Tripelı	ounkt	, .									168
<b>4</b> 9.	Die	spezifische	Wärn	ne fester	Körp	er.									169
50.	$\mathbf{Der}$	Åbsolutwe	ert der	Entropie	unđ	$\operatorname{der}$	Ner	msts	sche	W	ärn	nes	atz		171
				-											

#### X. Anwendungen auf die Dampfmaschine.

51.	Die theoretische Arbeit des Dampfes in der Maschine	171
52.	Wirkungsgrade, Dampf- und Wärmeverbrauch	176
53.	Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Arbeit des Clausius-	
	Rankine-Prozesses	178
<b>54</b> .	Die Abweichungen des Vorganges in der wirklichen Maschine vom	
	theoretischen Arbeitsprozeß.	180
	a) Verluste durch Wärmeströmung unter Temperaturgefälle	181
	b Verlust durch unvollständige Expansion	182
	c) Wandverluste	184
	d) Drosselverluste	186
	e) Verluste durch schädlichen Raum	187
55.	Trennung der Verluste durch Vergleich des Indikatordiagrammes mit	
	dem theoretischen Prozeß	188
56.	Die Übertragung des Indikatordiagrammes in das T,s-Diagramm.	189
57.	Der Wärmeübergang im Zylinder und die Vorteile des überhitzten	
	Dampfes	192
58.	Konstruktive Maßnahmen zur Verminderung der Wandverluste.	193
	a) Der Dampfmantel	193
	b) Die mehrstufige Expansion und die Zwischenüberhitzung	193
	c) Die Gleichstrommaschine	194
59.	Besondere Arbeitsverfahren	195
	a) Die Verwendung von Dampf in der Nähe des kritischen Zustandes	195
	b) Die Carnotisierung des Clausius-Rankine-Prozesses durch stufen-	
	weise Speisewasservorwärmung	196
	c) Quecksilber und andere Stoffe hohen Siedepunktes als Arbeits-	
	mittel für Kraftanlagen	198
	d) Binäre Gemische als Arbeitsmittel	200
60.	Die Umkehrung der Dampfmaschine.	201
	a Die reversible Heizung und die Wärmepumpe	201
	b) Die Kaltdampfmaschine als Kältemaschine	202
	Aufgabe 29-32.	

#### XI. Zustandsgleichungen von Dämpfen.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung	204
Zustandsgleichungen des Wasserdampfes	209
Die Beziehungen der kalorischen Zustandsgrößen zur thermischen	
Zustandsgleichung	212
Die Entropie als Funktion der einfachen Zustandsgrößen	213
	Die van der Waalssche Zustandsgleichung

65	Die Enthalnie und die innere Energie als Funktion der einfachen	Seite
66.	Zustandsgrößen	219 222
67.	Die Ermittlung der kalorischen Zustandsgleichung aus kalorischen Messungen	224

#### XII. Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen.

68. Laminare und turb	verteilung
und mittlere Geschwi	225
69. Kontinuitätsgleichung	lebendige
Kraft	228
70. Meßtechnische Anwei	e
71. Enthalpie und lebend	234
72. Die Reibungsarbeit d	236
73. Die Strömung eines vo	ündungen 238
74. Die Schallgeschwindi	$\ldots$
75. Die erweiterte Düse n	245
76. Andere Behandlung d	248
77. Die Lavaldüse bei un	250

#### XIII. Die Verbrennungserscheinungen.

78.	Allgemeines, Grundgleichungen der Verbrennung, Heizwerte	253
<b>7</b> 9.	Sauerstoff- und Luftbedarf der vollkommenen Verbrennung, Menge	
	und Zusammensetzung der Rauchgase	257
	a) Feste und flüssige Brennstoffe	259
	b) Gasförmige Brennstoffe	262
80.	Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der trockenen	
	Rauchgase, der Zusammensetzung des Brennstoffes und dem Luft-	
	verhältnis	262
81.	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck	<b>264</b>
81. 82.	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie) der Rauchgase	264 266
81. 82. 83.	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie) der Rauchgase Das i, t-Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbren-	264 266
81. 82. 83.	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie) der Rauchgase Das i, t-Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbren- nungsvorgänge	264 266 267
81. 82. 83. 84.	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie) der Rauchgase Das i, t-Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbren- nungsvorgänge	264 266 267 271
81. 82. 83. 84. 85.	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie) der Rauchgase Das i, t-Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbren- nungsvorgänge	264 266 267 271 271
<ul> <li>81.</li> <li>82.</li> <li>83.</li> <li>84.</li> <li>85.</li> <li>86.</li> </ul>	Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie) der Rauchgase Das i, t-Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbren- nungsvorgänge	264 266 267 271 271 274

# XIV. Die Grundbegriffe der Wärmeübertragung.

87.	Allgemeines				<b>275</b>
88.	Stationäre Wärmeleitung				<b>276</b>
89.	Wärmeübergang und Wärmedurchgang	•	•		<b>279</b>
90.	Nicht stationäre Wärmeströmungen	•			280
91.	Die Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung	•			287
92.	Wärmeübergang und Strömungswiderstand			• •	294
93.	Einzelprobleme der Wärmeübertragung ohne Zustandsänder	ur	ıg	$\mathbf{des}$	
	Mittels		•		301
	a) Aufgezwungene Strömung		•		302
	b) Freie Strömung				305
94.	Wärmeübertragung beim Kondensieren und Verdampfen.				307
	-				

#### XV. Die Wärmeübertragung durch Strahlung.

95. Grundbegriffe	, Gesetz von Kirchhoff			•					•							313
96. Die Strahlung	des schwarzen Körpers		•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	315
97. Die Strahlung	g technischer Oberflächer	1	•	•	•	•.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	317
98. Der Wärmeau	stausch durch Strahlung	g.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	318
99. Die Strahlung beim Wärmedurchgang durch Luftschichten							L	•	•	•	•	322				
	Aufgabe 43—	<b>4</b> 5.	•													

#### $\mathbf{IX}$

XVI. Dampf-Gas-Gemische.						
100. Allgemeines				325		
101. Das i, x-Diagramm der feuchten Luft nach MOLLIER				328		
a) Enthalpieänderung bei gleichbleibendem Wassergehalt	• •		•	330		
b) Mischung zweier Luftmengen		•	•	331		
c) Zusatz von Wasser oder Dampf	• •	•	•	332		
d) Feuchte Luft streicht über eine Wasser- oder Eisfläche	• •	•	•	333		
102. Der Stofftransport durch Diffusion	• •	•	•	335		
103. Stoffaustausch und Wärmeübergang	• •	•	٠	336		
Anhang: Dampitabellen und Tafeln.						
Tabelle Ia und Ib. Zustandsgrößen von Wasser und Dampf b	ei S	ätt	i-			
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•••	•	٠	338		
,, 11. Spezifisches Volumen, Enthalpie und Entropie des	was	sse	rs	946		
III Zustandagrößen von Ammoniak hei Sättigung	• •	·	•	340		
IV Zustandsgrößen von Kohlensäure hei Sättigung	• •	•	•	340		
Tafal A Mallian (i. a) Diagrammer an Wassandowerf	•••	·	•	040		
Befin , B. Mollier- $(v, s)$ -Diagramm von Wasserdampi Befin , B. Mollier- $(\log p, i)$ -Diagramm von Ammoniak	den 18 de der 7	sicl s B Fase	h a ucl che	am hes e.		

# Verzeichnis der Tabellen.

Nr.		Seite
1.	Thermometrische Festpunkte.	6
2.	Mutterteilungen für Quecksilberthermometer.	7
3.	Berichtigungsfaktor c für den herausragenden Faden	8
4.	Thermokraft und ungefähre höchste Verwendungstemperatur von Metall-	
	paaren für Thermoelemente	10
5.	Grundeinheiten im physikalischen und technischen Maßsystem	12
6.	Umrechnung von Druckeinheiten.	14
7.	Spez. Wärme c von Wasser bei 760 mm QS.	16
8.	Umrechnung von Energieeinheiten	19
9.	Werte von $\frac{Pv}{ng}$ für Luft	39
10.	Werte von $\frac{Tv}{RT}$ für Wasserstoff	39
11.	Wichte (spez. Gewicht) und spezifische Wärme von Gasen	43
12.	Wahre spezifische Wärme $\mathbb{C}_p$ von Gasen bei verschiedenen Temperaturen	45
13.	Mittlere spezifische Wärme $[\mathfrak{G}_p]_{\mathfrak{a}}^t$ von Gasen zwischen 0° C und $t$	<b>46</b>
14.	Mittlere spezifische Wärme der Luft zwischen 20° und 100° bei verschie-	,
	denen Drücken	47
15.	Adiabate und polytrope Expansion von Gasen	<b>58</b>
16.	Entropiedifferenz $\mathfrak{S}_{p_0}$ der Gase zwischen 0° C und $t$	92
17.	Ergebnisse von 432 Würfen mit zwei Würfeln	112
18.	Thermodynamische Wahrscheinlichkeit W der Verteilung von N-Molekülen	
	auf zwei Raumhälften	113
19.	Theoretische Wirkungsgrade des Ottomotors	136
20.	Theoretische Wirkungsgrade des Dieselmotors	136
21.	Differenz der inneren Energie $\mathfrak{l}$ zwischen 0° C und t für einige Gase	142
22.	Differenz der Enthalpie $\Im$ zwischen 0° C und $t$ für einige Gase	143
23.	Differenz der Entropie $\mathfrak{S}_{v}$ zwischen 0° C und $t$ für einige Gase	144
24.	Kritische Daten einiger Stoffe	148
25.	Spezifische Wärme von Eis	169
26.	Arbeit L von I kg Dampf und Wirkungsgrad neh des Clausius-Rankine-	
	Prozesses der Dampimaschine in Abhangigkeit von Druck und Übernit-	150
07	zungstemperatur	179
21.	Öffennssen hältet	094
90	Wittigebe Developered ältnige	204
40. 90	Frusitarungevarkältnig und Caschwindigkeitevarkältnig hei Laveldügen	241 947
29. 20	Erweiterungsvernattnis und Geschwindigkeitsvernattnis bei Lavaldusen.	241
о <u>р</u> . 91	Reizwerte der einfachsten Dreinistoffe	200
01. 90	Zusammensetzung und Heizwert lester Drennstolle	201
ეე. ეე	Verbrennung flussiger Dreini- und Kräftstoffe	200
ეე. ე₁	Verbrennung einiger einfacher Gase	209
04. วะ	Zusammensetzung der trockenen atmosphärischen Luit.	209
30. 26	Coaluftanniache Zünderengen und Entaündungstemperstur	200
97. 97	Wärmeleitzehlen	210
91. 30	Rachnariache Durchführung des Differenzenverfehrens nach E Setterne	411 995
30	Konstantan der Claichung des Wärmeibergenges am guer von Luft ange-	200
<b>U</b> J.	strömten Rohr nach Hupper	304
	STOMPON FOM MOUT HILFERT	001

Nr.		Seite
40. ]	Mittlere Anhaltwerte für die Wärmeübergangszahl $\alpha$ an siedendes Wasser	
•	von $100^{\circ}$	<b>3</b> 09
<b>41</b> . `	Wärmetechnische Stoffwerte	310
<b>42</b> . ]	Emissionsverhältnis en der Strahlung in Richtung der Flächennormalen	
1	und $\varepsilon$ der Gesamtstrahlung für verschiedene Körper	319
43. '	Temperaturfaktor $a = \frac{(T_1/100)^4 - (T_1/100)^4}{T_1 - T_2}$ zur Berechnung des Strah-	
	lungsaustausches	323
44. 4	Aufteilung des Wärmedurchganges durch eine Luftschicht von 20° Mittel- temporatur, bei Berenzung durch Oberflächen, hoher Strahlungszahl	
45. <sup>(</sup>	$(\varepsilon = 0.90)$ und niederer Strahlungszahl (Aluminium $\varepsilon = 0.05)$ Teildruck, Dampfgehalt und Enthalpie gesättigter feuchter Luft	324 329

# XII

# 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 1Atm) die Temperatur 100° (Dampfpunkt) 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 Dampfpunkt 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

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

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 Dampfpunkt, 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 etwa auf Teilstrich 48 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 Dampfpunkt 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 völlig 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 erhalten so eine natürliche untere 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  $^{\circ}$ C, die vom absoluten Nullpunkt gezählte als absolute oder Kelvinsche Skala, gemessen in  $^{\circ}$  abs oder  $^{\circ}$ 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 Temperaturskala<sup>1</sup> 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, Thermoelemente 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.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Z. Physik 49 (1928) S. 742.

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

$$t_p = t_{760} + 0.0126 \left(p - 760\right) - 0.0000065 \left(p - 760\right)^2 \tag{1}$$

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 (Dampfpunkt)

$$t_p = t_{760} + 0.0367 (p - 760) - 0.000023 (p - 760)^2.$$
<sup>(2)</sup>

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

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

e) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Silber bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Silberpunkt) . . . . . .

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/cm<sup>3</sup> an einem Ort mit der Schwerebeschleunigung 980,665 cm/s<sup>2</sup> ausübt. Dieser Druck ist gleich 1013250 dyn/cm<sup>2</sup>.

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

$$R_t = R_0 \left( 1 + A \cdot t + B \cdot t^2 \right) \tag{4}$$

960,5°

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

$$R_{t} = R_{0} \left[ 1 + A \cdot t + B \cdot t^{2} + C \left( t - 100 \right) t^{3} \right]$$
(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

$$e = a + bt + ct^2 \tag{6}$$

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. d) Oberhalb des Goldpunktes wird die Temperatur durch das bei der Wellen-

länge  $\lambda$  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

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

bestimmt, falls  $\lambda$  (t + 273) kleiner als 0,3 cm · Grad ist. Die Konstante c hat den Wert 1,432 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  $-39^{\circ}$  ist die gesetzliche Temperatur um etwa 0,033°, in der Nähe von  $-78^{\circ}$  um 0,046° kleiner 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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 dm<sup>3</sup> 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. Da der absolute Nullpunkt der natürliche Anfangspunkt der Temperaturskala ist und man heute seine Lage fast ebenso genau ermitteln kann wie die von Eispunkt und Dampfpunkt, würde man die Temperaturskala zweckmäßig durch den absoluten Nullpunkt und seinen willkürlich ausgesuchten Festpunkt z. B. den Eispunkt definieren. Wenn man den Temperaturunterschied beider Punkte wie bisher in 273,16 Grade einteilt, wird praktisch nichts geändert, aber man kommt mit weniger willkürlichen Festsetzungen aus.

Die in Anbetracht der beschränkten Meßgenauigkeit möglichen Abweichungen der gesetzlichen Temperaturskala von der des idealen Gases betragen etwa

bei	200	°.									0,04°
,,	-100	0		•							0,04°
von	$-50^{\circ}$	bis	+	-10	0°	•					$0,02^{\circ}$
bei	$500^{\circ}$			•							$0,05^{\circ}$
,,	1000°									•	$0,5^{\circ}$
,,	$1500^{\circ}$	•		•							$2^{\circ}$
,,	$2000^{\circ}$	•								•	<b>4</b> °
,,	<b>3</b> 000°			•	•	•	•	•	•	•	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, Sd.: Siedepunkt, Sm.: Schmelzpunkt, U.: Umwandlungspunkt. HeliumSd. $-268,94^{\circ}$ WasserstoffSd. $-252,780^{\circ}$ StickstoffSd. $-195,81^{\circ}$ SauerstoffSd. $-182,97^{\circ}$ SchwefelkohlenstoffTTBenzophenon . . . .  $Sd. + 305,9^{\circ}$ Kadmium . . . . . . E. +320,9° Zink . . . . . . . . E.  $+419,4^{\circ}$ Schwefelkohlenstoff. .  $E. -112,0^{\circ}$ Antimon . . . . . . E. +630,5°  $E. - 95,0^{\circ}$ Silber. . . . . . .  $\underline{E}$ . +960,5° Toluol Kohlendioxyd . . . . Sb.  $-78,53^{\circ}$ Gold  $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots E$ .  $+1063^{\circ}$ Chloroform . . . . .  $E. - 63,5^{\circ}$  $+1083^{\circ}$ Kupfer . . . . . . E. Chlorbenzol . . . .  $E. - 45,5^{\circ}$ Palladium . . . . . . . E. +1555° Quecksilber . . . .  $E. - 38,87^{\circ}$ Platin . . . . . . . .  $Sm. + 1773^{\circ}$ Natriumsulfat . . . . U. + 32,38° Molybdän....  $Sm. + 2600^{\circ}$ Wolfram $\dots$  $Sm. +3380^{\circ}$ Kohlenstoff $\dots$  $Sb. +3540^{\circ}$ Naphthalin . . . .  $Sd. + 217,90^{\circ}$ Zinn  $\ldots$   $\ldots$   $\ldots$  E.  $+231,9^{\circ}$ 

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° 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°. In Deutschland werden hauptsächlich benutzt:

Jenaer	Normalglas 16111	verwendbar	bis	$350^{\circ}$
,,	Borosilikatglas 59111	,,	,,	$500^{\circ}$
,,	Supremaxglas 1565III	,,	,,	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 teinstellt.

Tab. 2. Mutterteilungen für Quecksilberthermometer.

t	16 <sup>111</sup>	$59^{III}$	$1565^{III}$
$-30^{\circ} \\ 0 \\ +50 \\ 100 \\ 150 \\ 200 \\ 250 \\ 300$	$\begin{array}{r} -30,28^{\circ}\\ 0,00\\ +50,12\\ 100,00\\ 149,99\\ 200,29\\ 251,1\\ 302,7\end{array}$	$\begin{array}{r} -30,13^{\circ}\\ 0,00\\ +50,03\\ 100,00\\ 150,23\\ 200,84\\ 252,2\\ 304,4\end{array}$	
350 400		358,0 412.6	356,6
450		468,8	465,9
$\begin{array}{c} 500 \\ 600 \end{array}$		526,9 	523,1 644
700	- 1		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

Tab. 3
Berichtigungsfaktor c für
den herausragenden
Faden.

Glasart	с
Glas 16111	0,000158
,, 59111	0,000164
,, 1565111	0,000172
Quarzglas	0,000180

a seine Länge in Grad, so ist die Ablesung um den Betrag

$$(t - t_0) c$$
 (8)

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 Queckilbergefäßes 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 ein-Ist der herausragende Faden des Hauptzusetzen. thermometers 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.

> 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 sind<sup>1</sup>.

#### 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.



thermometer

nach Mahlke.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. KNOBLAUCH, O. und K. HENCKY: Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen. München u. Berlin, 2. Aufl. 1926. VDI-Temperaturmeßregeln. Berlin, 2. Aufl. 1940.

Metallegierungen haben sehr viel kleinere Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und sind daher für Widerstandsthermometer ungeeignet. Bei Manganin und Konstantan (Zusammensetzung vgl. S. 10) ist der Widerstand in der Nähe der Zimmertemperatur sogar praktisch temperaturunabhängig. Manganin wird deshalb besonders für Normalwiderstände benutzt.

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



Widerstandsthermometer in Brückenschaltung.

 $w_a: w_d = w_b: w_c$ .

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

#### c) 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 Instrumentenklemmen 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 geringerem Zeitaufwand auszuführen als mit anderen Thermometern.

Die durch die Temperaturdifferenz der Lötstellen erzeugte elektro-

motorische 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 Thermo-

> element stromlos sind. Dann ist die gesuchte thermoelektrische Kraft gerade gleich dem Spannungsabfall  $i \cdot w$  des Kompensationswiderstandes.

> 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

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	$800^{\circ}$	5
Chromnickel-Konstantan	1000°	46
Chromnickel-Nickel	11000	4
Platinrhodium-Palladiumgold	12000	4
Platinrhodium-Platin (90% Pt, 10% Rh)	1500°	1
Iridium-Iridiumrhodium (40% Ir, 60% Rh).	2000°	0,5
Iridium-Iridiumrhodium (90% Ir, 10% Rh).	<b>23</b> 00°	0,5
Wolfram-Wolframmolybdän (75% W, 25% Mo)	2600°	0,3



Abb. 3. Thermoelemente mit Kompensationsschaltung.

einschalten, der gegen Kupfer die kleinere Thermokraft hat, also z.B. in den Kupfer- oder Manganindraht.

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 genau bekannt aber 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. Größengleichungen.

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 genormten Fallbeschleunigung von g = 9,80665 m/s<sup>2</sup> ausgeübt wird<sup>1</sup>. Diese Anziehungskraft heißt auch Gewicht, genauer Normgewicht. Wir wollen im allgemeinen mit dem abgerundeten Wert der Fallbeschleunigung von g = 9,81 m/s<sup>2</sup> rechnen.

 $^1$  Für die Abhängigkeit der Fallbeschleunigung am Meeresspiegel von der geographischen Breite $\varphi$ gilt

 $g = 9,78049 \ (1 + 5,2884 \cdot 10^{-3} \sin^2 \varphi - 5,9 \cdot 10^{-6} \sin^2 2 \varphi).$ 

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.	Grundeinheiten	im	physikalischen	und	technischen
		Ma.	ßsystem.		

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

Die Einheit der Masse im technischen Maßsystem ist diejenige Masse, die unter der Beschleunigung  $1 \text{ m/s}^2$ das Gewicht von 1 kghat. Nun hat das Kilogramm-Masse dieses Gewicht erst bei der Beschleunigung  $9.81 \text{ m/s}^2$ . Die Masseneinheit des technischen Maßsystems ist daher um den Faktor 9.81 größer und  $9.81 \text{ kg}^*$  gleich. In der technischen Mechanik wird die Masseneinheit des technischen Maßsystems benutzt.

In der Thermodynamik und in der Chemie braucht man ein Maß für die Menge eines Stoffes. Da alle Stoffe aus Einzelindividuen, den Molekülen, aufgebaut sind, kann man das Molekül oder eine verabredete große Anzahl davon als Mengeneinheit benutzen. Wir werden später ein solches Maß — das Mol — einführen.

Da aber die meisten Stoffe nicht nur aus gleichartigen Molekülen bestehen und da auch nicht immer eindeutig angebbar ist, wo man beim Abzählen die Grenze zwischen den Molekülen zu ziehen hat, braucht man einfachere Maße für Stoffmengen. Dazu kann jede-mit der Stoffmenge proportional wachsende Eigenschaft benutzt werden. Am gebräuchlichsten sind die Masse, das Gewicht und das Volumen.

Der Physiker benutzt die Masse, meßbar durch die zur Beschleunigung eines Körpers notwendige Kraft, als Maß der Stoffmenge. Als Masseneinheit dienen das Kilogrammprototyp oder danach hergestellte Normalmassen (Gewichtstücke). Damit werden andere Stoffmengen auf der Waage verglichen. Alle spezifischen, d. h. je Mengeneinheit anzugebenden Größen werden auf die Masseneinheit des Stoffes bezogen.

Die Masse ist zweifellos das geeignetste Maß der Stoffmenge, denn ihre Größe hat unabhängig vom Ort und den dort vorhandenen Beschleunigungsfeldern immer denselben Wert.

Der Techniker benutzt das Gewicht, d. h. die auf einen Stoff durch die Erde ausgeübte Kraft, als Maß der Stoffmenge. Diese Kraft ist im Gegensatz zur Masse nicht vom Orte unabhängig, sondern ändert sich mit der geographischen Breite und der Höhe über dem Meeresspiegel. Man muß daher eine bestimmte Fallbeschleunigung verabreden und nennt Normgewicht das Gewicht bei der genormten Fallbeschleunigung von 9,80665 m/s<sup>2</sup>. Dabei setzt sich die Fallbeschleunigung aus der Schwerebeschleunigung und der Zentrifugalbeschleunigung infolge der Erddrehung zusammen. Dieses Normgewicht ist das Maß der Stoffmenge, auch wenn man gewöhnlich nur vom Gewicht spricht. Dadurch, daß als Einheit des Normgewichtes dasjenige des Kilogrammprototyps in Paris gewählt wird, erhalten Stoffmengen im physikalischen und im technischen Maßsystem den gleichen Zahlenwert, trotz verschiedener Dimensionen. Würde der Techniker die Masseneinheit seines Maßsystems als Einheit der Stoffmenge wählen, so müßte er alle in der Physik angegebenen Zahlenwerte spezifischer Größen mit 9,81 multiplizieren.

Im physikalischen Maßsystem ist die Einheit der Kraft das Dyn. Für größere Kräfte benutzt aber auch der Physiker das Kilogramm-Kraft. Andererseits ist es für den Techniker oft bequem, das Kilogramm-Masse zu verwenden.

Wenn man Kilogramm-Masse und Kilogramm-Gewicht genau auseinanderhält, am besten durch Einführen eines anderen Namens für das eine von ihnen, kann man das physikalische und das technische Maßsystem in einem System mit vier Grundeinheiten zusammenfassen, wobei dann alle spezifischen Größen auf die Masseneinheit bezogen werden können.

Gegen eine solche Erhöhung der Zahl der Grundeinheiten ist nichts einzuwenden, denn ihre Dreizahl ist willkürlich und ohne tieferen Grund, sie kommt dadurch zustande, daß man mit Hilfe des dynamischen Grundgesetzes : Kraft = Masse · Beschleunigung eine der beiden Einheiten Kraft und Masse auf die andere und die Einheiten von Länge und Zeit zurückführt. Würde man noch ein zweites nicht weniger grundlegendes Gesetz der Mechanik, nämlich das der allgemeinen Massenanziehung hinzunehmen und die Kraft gleich setzen dem Produkt zweier sich anziehender Massen, dividiert durch das Quadrat ihres Abstandes, so könnte man sowohl die Kraft wie die Masse und ebenso alle anderen mechanischen Größen nur durch die zwei Einheiten der Länge und der Zeit ausdrücken.

Nach einem Vorschlag des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (AEF) wird von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für das Kilogramm-Kraft die Bezeichnung Kilopond, abgekürzt kp, benutzt. Die Einheit der Arbeit ist dann das Meterkilopond (mkp). In der letzten Zeile der Tab. 5 sind die Einheiten dieses zweifellos zweckmäßigen Systems zusammengestellt. Da dieser Vorschlag aber noch nicht allgemein eingeführt ist und er vielleicht bei der anzustrebenden internationalen Vereinbarung noch Änderungen erfährt, wollen wir in diesem Buche in der Regel das technische Maßsystem verwenden und die spez. Größen auf das Normge wicht als Mengeneinheit beziehen.

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

$$v = rac{V}{G}$$
 gemessen in m<sup>3</sup>/kg ,

die Wichte, das spez. Gewicht oder das Gewicht der Volumeneinheit

$$\gamma = \frac{G}{V}$$
 gemessen in kg/m<sup>3</sup>

die Dichte oder die Masse der Volumeneinheit

$$arrho = rac{m}{V} = rac{\mathrm{G}}{\mathrm{g}\,V} \,\mathrm{gemessen}\,\,\mathrm{in}rac{\mathrm{kg}\,\mathrm{s}^2}{\mathrm{m}^4}\,.$$

Die Kraft auf die Flächeneinheit nennen wir Druck. Er wird im technischen Maßsystem gemessen in kg/m<sup>2</sup> oder in kg/cm<sup>2</sup>. Den Druck von 1 kg/cm<sup>2</sup> bezeichnet man als technische Atmosphäre oder 1 at. Dem Druck von 1 kg/m<sup>2</sup> 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<sup>3</sup> einnimmt. Es ist üblich, in kg/m<sup>2</sup> gemessene Drucke mit großen Buchstaben P, in kg/cm<sup>2</sup> gemessene Drucke mit kleinen Buchstaben p zu bezeichnen. Diese Unterscheidung ist jedoch ohne Bedeutung, wenn man mit Größengleichungen rechnet (vgl. unten).

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

Die verschiedenen Druckeinheiten sind mit ihren Umrechnungszahlen in Tab. 6 zusammengestellt. Statt in  $kg/m^2$  kann man Drücke auch in mkg/m<sup>3</sup> also als eine Arbeit je Volumeneinheit angeben. Rechnet man hierbei mit Hilfe des mechanischen Wärmeäquivalentes die Arbeit in Wärmemaß um, so erhält man den Druck in kcal/m<sup>3</sup>. Da dieses Druckmaß sich manchmal bei thermodynamischen Rechnungen ergibt, ist es in die Tabelle aufgenommen. Weiter ist auch die engliche Druckeinheit Pfund je Quadratzoll (lb/in<sup>2</sup>) mit aufgeführt.

	at	Torr	Atm	Bar	kcal/m <sup>3</sup>	lb/in²
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$1 \\ 1,35951 \\ 1,03323 \\ 1,01972 \\ 0,42681 \\ 0.70307$	735,56 1000 760 750,06 31,394 517,15	0,96784 1,31579 1 0,98692 0,41308 0,68046	$\begin{array}{c} 0,980665\\ 1,333224\\ 1,01325\\ 1\\ 0,41856\\ 0,68948 \end{array}$	$\begin{array}{r} 2,34296\\ 3,18528\\ 2,42081\\ 2,38915\\ 10\\ 16,4726\end{array}$	$\begin{array}{r} 14,2233\\ 19,3368\\ 14,6959\\ 14,5038\\ 6,07065\\ 10\end{array}$

Tab. 6. Umrechnung von Druckeinheiten.

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.

Die Frage des Maßsystems verliert sehr an Bedeutung, wenn man alle physikalischen Gleichungen als Größengleichungen schreibt, wie wir das im folgenden stets tun wollen, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist. Dabei wird jede physikalische Größe aufgefaßt als Produkt aus dem Zahlenwert (der Maßzahl) und der Einheit oder Dimension. Physikalische Größen und alle Beziehungen zwischen ihnen sind unabhängig von den benutzten Einheiten, denn die Naturgesetze bleiben dieselben, gleichgültig mit welchen Maßstäben und Meßgeräten man sie beobachtet. Benutzt man kleinere Maßeinheiten, so erhält man größere Maßzahlen, aber die physikalischen Größen als Produkt aus beiden bleiben ungeändert. Auch empirische Faktoren in Größengleichungen sind in der Regel keine reinen Zahlen, sondern physikalische Größen mit einer Dimension.

Führt man in Größengleichungen bestimmte Werte ein, so ist nicht nur der Zahlenwert, sondern stets auch die Einheit mit einzusetzen. Ist z. B. in der Gleichung Geschwindigkeit = Weg : Zeit oder

$$v = \frac{s}{t}$$

der zurückgelegte Weg s = 270 km und die dabei verflossene Zeit t = 3 h, so hat man zu schreiben:

$$v = \frac{270 \text{ km}}{3 \text{ h}} = 90 \frac{\text{km}}{\text{h}}$$

Will man auf andere Einheiten, z. B. cm und s übergehen, so braucht man nur km und h mit Hilfe der Gleichungen

$$egin{array}{lll} {
m km} &= 10^5 \ {
m cm} \ {
m h} &= 3600 \ {
m s} \ {
m ilt} \ v &= 90 \ {
m \frac{10^5 \ {
m cm}}{3600 \ {
m s}}} = 2500 \ {
m \frac{{
m cm}}{{
m s}}}. \end{array}$$

zu ersetzen und erhä

Für das praktische Rechnen mit Größengleichungen geben die Aufgaben und ihre am Ende dieses Buches durchgerechneten Lösungen weitere Beispiele. Dem Leser wird die Bearbeitung dieser Aufgaben dringend empfohlen.

#### 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 Menge 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 eingeführt<sup>1</sup>.

An Stelle dieser sog.  $15^{\circ}$ -Kalorie ist im Ausland auch die mittlere Kalorie im Gebrauch, d.i. 1/100 der zum Erwärmen von 1 kg Wasser von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  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  $1^{\circ}$  Fahrenheit erwärmt. Es ist

$$1 \text{ BTU} = 0,25209 \text{ kcal.}$$

Auf die neuerdings vorgeschlagene Festlegung der Kilokalorie mit Hilfe der elektrischen Einheiten gehen wir auf S. 19 ein.

Erwärmt man verschiedene Stoffe, so findet man, daß je nach ihrer Art recht verschieden 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

$$dQ = G \cdot c \cdot dt. \tag{9}$$

Die Dimension der spez. Wärme im technischen Maßsystem ergibt sich daraus zu dim  $[c] = \frac{\text{kcal}}{\text{grd kg}}$ . In Dimensionsformeln wollen wir für "Grad" die Abkürzung "grd" benutzen, da ° als Exponent der davorstehenden Maßbezeichnung gelesen werden könnte.

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  $+33,5^{\circ}$  ein Minimum, wie die Tabelle 7 zeigt.

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

t =	0°	10°	$15^{\circ}$	$20^{\circ}$	$25^{\circ}$	<b>3</b> 0°	<b>33,</b> 5°	40°	$50^{\circ}$	

 $c = \left|1,008 \right| 1,0013 \left|1,0000 \right| 0,9990 \left|0,9983 \right| 0,9979 \left|0,99785 \right| 0,9982 \left|0,9996 \right| \text{ kcal/grd kg} \right|$ 

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

$$Q_{12} = G \int_{t_1}^{t_2} c \, dt = G \cdot [c] \int_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \,, \qquad (9a)$$

wobei man den Ausdruck

$$\begin{bmatrix} c \end{bmatrix}_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c \, dt \tag{10}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Reichsgesetzblatt (1924) Teil I Nr. 52, S. 676 und Z. Physik Bd. 29 (1924) S. 392.

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

$$t_m = \frac{G_1 c_1 t_1 + G_2 c_2 t_2}{G_1 c_1 + G_2 c_2} \quad \text{oder} \quad t_m = \frac{\sum G c t}{\sum G c_1}$$
(11)

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 grd 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. Energieeinheiten.

Früher betrachtete man die Wärme als einen unwägbaren Stoff, der aus 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. POGGENDORFF lehnte die Aufnahme der Mayerschen Arbeit in die Annalen der Physik wegen einiger Unklarheiten ab. Sie wurde erst 1842 von LIEBIG in den Annalen der Chemie und Pharmazie veröffentlicht.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Ohne von Mayers Arbeit zu wissen, bestimmte JOULE 1843 das mechanische Wärmeäquivalent, indem er nach Abb. 4 die Arbeit  $G \cdot h$  eines um



Abb. 4. Versuch von Joule.

die Höheh 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.

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 STEINWEHR<sup>1</sup> in der Physikalisch Technischen Reichsanstalt in Berlin durchgeführten Versuche ergaben für die Umwandlung von Arbeit in Wärme

$$1 \text{ kcal} = 426,78 \text{ mkg.}$$
 (12)

Wir wollen für technische Zwecke im allgemeinen den abgerundeten Wert 427 mkg benutzen. Als Arbeitswert der Kilokalorie bezeichnet man die Größe

$$J=427\,rac{
m mkg}{
m kcal}$$
 .

Früher benutzte man ihren Kehrwert das mechanische Wärmeäquivalent

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

und setzte auch in die allgemeinen Formeln überall den Faktor A vor das Formelzeichen L der Arbeit, wenn diese im Wärmemaß angegeben werden sollte. Das ist aber überflüssig, und wir wollen davon absehen, denn nach Gl. (12) ist sowohl J wie A identisch gleich 1, und wenn man Größengleichungen benutzt, ist es gleichgültig, ob man eine Arbeit in kcal oder in mkg angibt. Kommen beim Einsetzen beide Einheiten nebeneinander in derselben Gleichung vor, so wird man selbstverständlich mit Hilfe der Gl. (12) die eine in die andere umrechnen, ohne daß es dazu eines besonderen Hinweises durch den Buchstaben A oder J bedarf.

In absoluten Einheiten des CGS-Systems ist

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

In internationalen elektrischen Einheiten ergibt sich

1 kcal = 4184 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 mm<sup>2</sup> Quer-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> F. HENNING: Wärmetechn. Richtwerte. Berlin 1938.

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

$$kcal = 1/860, 4 \text{ kWh}.$$
 (12a)

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

1 mittl. kcal = 1/860.2 kWh.

während in den Vereinigten Staaten

1 mittl. kcal = 1/859.7 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 Dampftafelkonferenz 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 Dampftafeln zugrunde liegt, Internationale Tafel-Kalorie und setzt demnach

$$1 \text{ IT-kcal} = 1/860 \text{ kWh.}$$
 (12b)

Es ist zu hoffen, daß dieser Vorschlag über den Rahmen der Dampftafeln 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.

BTU	$\begin{array}{c} 9,2938 \cdot 10^{-3} \\ 9,4770 \cdot 10^{-11} \\ 9,4799 \cdot 10^{-4} \\ 3,9667 \\ 3,9683 \end{array}$	$3,4128 \cdot 10^{3}$	1
int. kWh	$\begin{array}{c} 2,72325\cdot10^{-6}\\ 2,7769\cdot10^{-14}\\ 2,7778\cdot10^{-7}\\ 1,1622\cdot10^{-3}\\ 1,1622\cdot10^{-3}\\ 1,1628\cdot10^{-3}\end{array}$	1	$2,9301 \cdot 10^{-4}$
IT-kcal	$\begin{array}{c} 2,3420\cdot10^{-3}\\ 2,3882\cdot10^{-11}\\ 2,3889\cdot10^{-4}\\ 9,9956\cdot10^{-1}\\ 1\end{array}$	860,00	$2,5200 \cdot 10^{-1}$
15° kcal	$\begin{array}{c} 2,3431\cdot10^{-3}\\ 2,3893\cdot10^{-11}\\ 2,3899\cdot10^{-4}\\ 2,3899\cdot10^{-4}\\ 1\\ 1,0005\end{array}$	$8,6041 \cdot 10^{2}$	$2,5209 \cdot 10^{-1}$
int. Joule	$\begin{array}{c} 9,80371\\ 9,9970\cdot 10^{-8}\\ 1\\ 4,1840\cdot 10^{3}\\ 4,1860\cdot 10^{3}\end{array}$	$3\ 600\ 000$	$1.0549 \cdot 10^3$
erg	$\begin{array}{c} 9,80665\cdot10^7\\ 1\\ 1,0003\cdot10^7\\ 4,1853\cdot10^{10}\\ 4,1873\cdot10^{10}\end{array}$	$3,6011 \cdot 10^{13}$	$1.05518 \cdot 10^{10}$
mkg	$\begin{array}{c} 1\\ 1,0197\cdot 10^{-8}\\ 1,0200\cdot 10^{-1}\\ 4,2681\cdot 10^{2}\\ 4,2699\cdot 10^{2}\end{array}$	$3,6721 \cdot 10^{5}$	$1.0760 \cdot 10^{2}$

2\*

8. Umrechnung von Energieeinheiten

Tab.

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 Wärmeeinheit 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  $^{2}/_{3}$  in die Bleikugel geht. Die spez. Wärme von Blei ist c = 0.030 kcal/kg grd.

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 m<sup>3</sup> 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 CLAUSIUS 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 Energie, 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 Maxwellsche 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 Abstande b erreichen und dann wieder abnehmen. Bei Überschreiten des Maximums reißen die Teilchen unter der Wirkung einer konstanten Kraft auseinander, ähnlich wie ein



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 ausschwingen 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.

Abb. 5. Kräfte zwischen Molekülen.

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 czum 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

$$rac{N}{3}rac{c}{2\,a}\,2\,m\,c=\,rac{N\,m\,c^2}{3\,a}$$

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

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

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

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

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

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 10332 \text{ kg/m}^2 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2}{1,293 \text{ kg/m}^3}} = 465 \text{ m/s}.$$

Bei Wasserstoff ergibt sich unter den gleichen Bedingungen c = 1839m/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 Maxwellschen 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 andern mit bestimmt sind. Gase oder Flüssigkeiten gegebener chemischer Zusammensetzurg 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 Tvon der Form

$$F(P, v, T) = 0 \tag{13}$$

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:

$$P = P(v, T), \quad v = v(P, T) \quad \text{und} \quad T = T(P, v).$$
 (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 Tdarstellen. 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 andern 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 + Pv oder  $ln(Pv^{\varkappa})$ , wobei c und  $\varkappa$  konstante oder vom Zustand abhängige 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

$$d T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{v} dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{P} dv. \qquad (14)$$

Dabei sind

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{v}$$
 und  $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{P}$ 

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 um dvvoneinander entfernten Ebenen v = konst., die Linien  $b_1$  und  $b_2$  Schnittkurven mit zwei um dP entfernten Ebenen P = konst. Beide Kurvenpaare schneiden aus der Fläche das kleine Viereck 1234 heraus. Durch die Punkte I und 3 sind dann zwei um dT entfernte Ebenen T = 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 vverlaufenden 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

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

und

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT.$$
(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 $0^\circ$  und nennt die Größe

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

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

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

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

$$dv = \left(rac{\partial v}{\partial P}
ight)_T dP$$

und wenn man auf das Volumen  $v_0$  bei  $0^\circ$  bezieht, kann man die Größe

$$\chi = -\frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \tag{19}$$

als Kompressibilitätskoeffizient bezeichnen.

Wendet man die Gl. (16) auf eine Linie v = 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  $v = \text{konst.} \operatorname{auch} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v}$  schreiben und erhält

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{P} = -1.$$
(20)

26

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 abgegebeneArbeit

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

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.



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

$$dU = dQ - dL = dQ - PdV . (22)$$

Die Änderung der inneren Energie beim Übergang eines Körpers von einem beliebigen Zustand 1 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 1 nach 2 gelangt. Wäre das nicht der Fall und würde die innere Energie des Körpers, dessen Zustand z. B. auf einem Wege von 1 nach 2 und auf einem andern Wege wieder zurück von 2nach 1 gelangt, dabei nicht auch genau wieder den Ausgangspunkt erreichen, so wäre dem Körper im ganzen ein endlicher Energiebetrag entzogen oder zugeführt worden und es 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 L, wie die Darstellung als Fläche in Abb. 8 zeigt, nicht durch Anfang und Ende einer Zustandsänderung bestimmt, sondern wesentlich von ihrem durch die Kurve 12 dargestellten Verlauf abhängig. Dann ist wegen Gl. (22)

aber auch die zugeführte Wärme 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

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, gekenn-



Abb. 9. Enthalpie und Arbeitsleistung.

zeichnet 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 Drücke in beiden Behältern denken wir 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 in den Behälter II eintretenden Gases ist.

Damit ergibt sich für die Änderung der inneren Energie des Gases  $U_1 - U_2 = L + P_2 V_2 - P_1 V_1$ 

oder

$$L = (U_1 + P_1 V_1) - (U_2 + P_2 V_2).$$
(23)

Für die Klammerausdrücke führt man die Bezeichnung

$$I = U + PV \tag{24}$$

ein, wobei I eine neue Zustandsgröße ist, die man Enthalpie oder Wärmeinhalt nennt. Sie ist die Summe aus der inneren Energie Uund 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. Wir wollen im allgemeinen die Bezeichnung "Enthalpie" benutzen, denn "Wärmeinhalt" ist mißverständlich, weil man dabei an die in einem Körper enthaltene Wärme denkt. Diese wird aber gerade als "innere Energie" bezeichnet. Die in der Enthalpie über die innere Energie hinaus enthaltene Verdrängungsarbeit befindet sich aber nicht mehr im betrachteten Körper, sondern ist an die Umgebung abgegeben worden. — Das Fremdwort hat hier, wie auch sonst manchmal, vor der deutschen Bezeichnung den Vorteil, daß man sich dabei zunächst gar nichts — und daher auch nichts Falsches — denken kann.

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 der Enthalpie des Arbeitsmittels vor und nach der Arbeitsleistung entsprechend der Gleichung

$$L = I_1 - I_2$$
. (23 a)

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 L kleiner und dafür  $I_2$  größer; sie gilt auch nicht nur für positive Werte von L, 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. (24) erhält man durch Differenzieren

$$dI = dU + (PdV + VdP). \tag{24a}$$

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

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

$$dQ = dI - VdP \tag{26}$$

oder auf 1 kg bezogen

$$dq = du + Pdv \tag{25a}$$

$$dq = d\iota - vdP \tag{26a}$$

geben. Durch Integration wird daraus

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + \int_{1}^{3} P dV$$
 (25b)

$$Q_{12} = I_2 - I_1 - \int_{1}^{\frac{3}{2}} V dP$$
, (26b)

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

Wenn Reibung auftritt, ist bei Anwendung der Gl. (25) und (26)zu beachten, daß unter Q nicht nur die von außen zugeführte, sondern auch die durch Reibung an der Wand oder im Innern des Gases entstehende Wärme mit zu verstehen ist.

Das Integral  $\int_{1}^{1} PdV$  hatten wir in Abb. 8 bereits geometrisch gedeutet. In ähnlicher Weise ist VdP in Abb. 10 der schraffierte waagerechte



Abb. 10. Die technische Arbeit eines Gases.

wollen wir für Volumen, innere Energie, Enthalpie, Wärme usw. die großen Buchstaben V, U, I, Q benutzen, für die Mengen-

> einheit von 1 kg dagegendie kleinen v, u, i, q, so daß also  $\frac{V}{v} = \frac{U}{u} = \frac{I}{i} = \frac{Q}{q} = G$  ist. Die genannten Größen und einige später noch

Flächenstreifen und  $-\int VdP$  die Fläche 12 cd. Für dP = 0 folgt aus Gl. (26), daß die

bei konstantem Druck zugeführte Wärme gleich der Änderung der Enthalpie ist.

Für eine beliebige Menge Geines Körpers

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,

30

die sich als Fläche im Raum oder als Kurvenschar in der Ebene darstellen läßt. Die Beziehung zwischen den einfachen Zustandsgrößen P, v und Thatten 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

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} dv .$$
(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 Be-

deutung 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

de
$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{r} dT$$
 und  $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} dv$ .



Abb. 11. Setzt man du aus Gl. (27) Zur Differentiation der kalorischen Zustandsgleichung. in Gl. (25a) ein, so erhält man für die Mengeneinheit

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v} dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} + P\right] dv.$$
(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

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

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

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

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

$$dq = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{P} dT + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_{T} - v\right] dP.$$
(31)

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

$$dq = \left(rac{\partial i}{\partial T}
ight)_P dT = c_p \, dT$$

wobei man bei homogenen Körpern

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

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 = konst. in der i,T-Ebene bzw. durch Kurven T = konst. in der i,P-Ebene dargestellt wird. Noch wichtiger ist das i,s-Diagramm, auf das wir später eingehen, wenn wir die Entropie skennengelernt 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

$$Pv = f(t) \tag{33}$$

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

Die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase.

$$\alpha = 1/273, 16^{\circ}, \tag{34}$$

33

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

$$v = v_0 (1 + \alpha t). \tag{35}$$

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

$$v_{P_{0}, t} = v_{P_{0}, 0^{0}} (1 + \alpha t), \qquad (35a)$$

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

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

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

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

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

$$R = P_0 \cdot v_{P_0, 0^0} \cdot \alpha \tag{37}$$

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

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

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

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

einzuführen, deren Nullpunkt bei -273,16° 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 Gasmoleküle auf die Wände ist, muß das Verschwinden des Druckes bei  $-273,16^{\circ}$  zugleich das Aufhören der Wärmebewegung der Moleküle

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Das vollkommene Gas.

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

Emininen von 1 minnt Gi. (30a) die emiache Form

$$Pv = RT \tag{36b}$$

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 Grenzgesetzes.

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. (36b) 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 Dampfpunkt und beim Eispunkt 100 Einheiten der Temperaturskala beträgt.

Die Konstante R wird also bestimmt durch die Gleichung

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

Dadurch ist die Temperaturmessung zurückgeführt auf Messungen des 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 ° abs oder °K angeben (nach Lord KELVIN, der den absoluten Nullpunkt einführte). Vom Eispunkt gezählte Temperaturangaben sollen mit kleinen Buchstaben t bezeichnet und in ° oder °C angegeben werden.

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

Durch Differenzieren erhält man aus Gl. (36b)

$$Pdv + v \, dP = R \, dT \tag{36c}$$

34

oder wenn man vor dem Differenzieren logarithmiert

$$\frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} .$$
(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

$$PV = GRT. \tag{36e}$$

Die Zustandsgleichung Pv = RT wird geometrisch durch die in Abb. 12 perspektivisch dargestellte Fläche wiedergegeben. Die Fläche wird von allen Ebenen pri

T = konst. in gleichseitigen Hyperbeln, von allen Ebenen P = konst.und v = 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



Abb. 12. Zustandsfläche des vollkommenen Gases.

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. Normtemperatur, Normdruck, Normzustand.

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

 $P = 760 \,\mathrm{mm}$  Q.-S. = 10332 kg/m<sup>2</sup> und  $t = 0^{\circ}$  oder  $T = 273,16^{\circ}$ ein spez. Gewicht  $\gamma = \frac{1}{v} = 1,293 \,\mathrm{kg/m^3}$ .

Damit wird die Gaskonstante der Luft

$$R = rac{P v}{T} = rac{10\,332 \, \mathrm{kg/m^2}}{1,293 \, \mathrm{kg/m^3} \cdot 273,16 \, \mathrm{grd}} = 29,27 \; rac{\mathrm{mkg}}{\mathrm{grd} \; \mathrm{kg}} \; .$$

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

$$\dim \left[ R \right] = \frac{\mathrm{mkg}}{\mathrm{grd} \, \mathrm{kg}} \, .$$

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

$$1 \text{ kmol} = M \text{ kg}. \tag{39}$$

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  $\Re = 6,023 \cdot 10^{26}$ /kmol beträgt.

Dann hat aber auch das Volumen & eines Mols bei allen Gasen dieselbe Größe. Nach den neuesten Messungen ist das Molvolumen

$$\mathfrak{B} = 22,415 \text{ m}^3/\text{kmol}$$
 bei 0° und 1 Atm oder 760 mm Q.-S. (40)

Bei 10° und 1 at ist gerade  $\mathfrak{B} = 24,00 \text{ m}^3/\text{kmol}$ .

Als Normtemperaturen gelten 0° und 20°, als Normdrücke 1 Atm = 1,03323 kg/cm<sup>2</sup> und 1 at = 1 kg/cm<sup>2</sup>. Die Zusammenstellung 0° und 1 Atm heißt "physikalischer" Normzustand, die Zusammenstellung 20° und 1 at "technischer" Normzustand. Die bei 0° und 1 Atm in 1 m<sup>3</sup> enthaltene Gasmenge heißt Normkubikmeter, abgekürzt Nm<sup>3</sup>. Demnach ist 1 Nm<sup>3</sup> = 1/22,415 kmol kein Volumen, sondern die in Raumeinheiten ausgedrückte Angabe einer Gasmenge.

Wir wollen im allgemeinen mit dem physikalischen Normzustand entsprechend einem Molvolumen von abgerundet  $\mathfrak{B} = 22.4 \text{ m}^3/\text{kmol}$ rechnen.

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

$$(M \, \text{kg/kmol}) \, R = \Re \tag{41}$$

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

$$P \mathfrak{V} = \mathfrak{R} T . \tag{42}$$

Der Zahlenwert der allgemeinen Gaskonstanten ergibt sich daraus zu

$$\Re = \frac{P \Re}{T} = \frac{22,415 \,\mathrm{m^3/kmol \cdot 10332,3 \, kg/m^2}}{273,16 \,\mathrm{grd}} = 847,85 \,\mathrm{mkg/grd \, kmol}.$$

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

$$\begin{aligned} \Re &= 847,85 \text{ mkg/grd kmol}, \\ &= 8,3149 \cdot 10^{10} \text{ erg/grd kmol}, \\ &= 8312,4 \text{ int. joule/grd kmol}, \\ &= 1,9867 \text{ kcal/grd kmol}, \\ &= 1,9857 \text{ IT kcal/grd kmol}, \\ &= 2,3090 \cdot 10^{-3} \text{ kWh/grd kmol}. \end{aligned}$$

$$(43)$$

Wir wollen im allgemeinen mit dem abgerundeten Wert

$$\Re = 848 \text{ mkg/grd kmol} = 1,986 \text{ kcal/grd kmol}$$
 (43a)

rechnen.

Bezieht man die Gaskonstante auf 1 Molekül, indem man durch die Loschmidtsche Zahl dividiert, so erhält man die sog. Boltzmannsche Konstante

$$k = \Re/\Re = 1,3797 \cdot 10^{-16} \,\mathrm{erg/grd}$$
  
= 3,2964 \cdot 10^{-27} \kappa cal/grd.

### 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 verbreitet 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

$$\begin{split} \frac{P_1 V = G_1 R_1 T}{P_2 V = G_2 R_2 T} \\ (\overline{P_1 + P_2) V = (G_1 R_1 + G_2 R_2) T}. \end{split}$$

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

$$R_m = \frac{G_1}{G} R_1 + \frac{G_2}{G} R_2 = \frac{\Sigma G_i R_i}{\Sigma G_i}$$

$$\tag{44}$$

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

			K 1		
t =	00	50°	100•	1500	200•
p = 0	1	1	1	1	1
10	0,9945	0,9990	1,0012	1,0025	1,0031
20 30	0,9855	0,9981	1.0045	1.0078	1,0004
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
90 100 kg/cm²	0,9704	1,0036	1,0201 1.0235	1,0279	1,0322
g/om	1 - , - 0 - 0		_,		, _,

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

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 Otto<sup>1</sup> gemessene Werte des Ausdruckes  $\frac{P_v}{RT}$  angegeben, der beim vollkommenen Gas stets gleich 1 ist.

			101				
<i>t</i> =	- 1500	1000	50 <b>°</b>	0°	500	100°	<b>20</b> 0°
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
<b>4</b> 0	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
$100 \text{ kg/cm}^2$	1,0699	1,0756	1,0697	1,0625	1,0554	1,0492	1,0392

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

Bei Drücken 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 Drücken besonders in der Nähe der Verflüssigung werden die Abweichungen größer. In Abb. 13 ist für Kohlensäure der Wert des 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Z. Physik Bd. 33 (1935) S. 1.



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

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 Pvbis zu Drucken von über 100 at merklich konstant, wie es das Boylesche Gesetz für vollkommene Gase verlangt: man bezeichnet diese Temperatur 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

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

wobei  $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$  die Änderung der inneren Energie bei einer Volumenvergrößerung 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:

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 Temperaturausgleich 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. 28 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

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

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

$$du = c_v \, dT \tag{46}$$

oder

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

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)

$$dq = c_v dT = c_v dT + P dv. ag{47}$$

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

$$c_p - c_v = R. \tag{48}$$

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, sie lieferte aus den durch Versuche bekannten spez. Wärmen  $c_p$ und  $c_v$  die Gaskonstante R in Kilokalorien. Der Vergleich mit ihrem durch Messung zusammengehöriger Werte von P, v und T nach der Gleichung Pv = RT in Meterkilogramm bestimmten Wert ergab dann das mechanische Wärmeäquivalent.





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

Ersetzt man in Gl. (24) mit Hilfe der Zustandsgleichung Pv durch RT und differenziert, so wird für die Mengeneinheit

$$di = du + R dT$$
.

Mit  $du = c_v dT$  und  $c_p = c_v + R$  folgt daraus beim vollkommenen Gas für beliebige Zustandsänderungen, nicht nur für solche konstanten Druckes,  $di = c_n dT$ 

oder

$$i = \int c_p \, dT = c_p \, T + i_0, \tag{49}$$

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

$$\varkappa = c_p / c_v \tag{50}$$

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

$$\frac{c_p}{R} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \quad \text{und} \quad \frac{c_v}{R} = \frac{1}{\varkappa - 1}. \tag{51}$$

Berechnet man aus den Versuchswerten für verschiedene Gase das Verhältnis der beiden spez. Wärmen, so findet man, wie Tab. 11 zeigt, daß  $\varkappa$  für Gase gleicher Atomzahl im Molekül jeweils nahezu gleiche Werte hat, und zwar ist

für einatomige Gase 
$$\varkappa = 1,66$$
,, zweiatomige Gase  $\varkappa = 1,40$ ,, dreiatomige Gase  $\varkappa = 1,30$ .

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

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

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

$$\mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = \mathfrak{R} , \qquad (53)$$

$$\mathfrak{C}_p = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \,\mathfrak{R} \qquad \text{und} \qquad \mathfrak{C}_v = \frac{1}{\varkappa - 1} \,\mathfrak{R} \,. \tag{54}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$\Re = \mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = \frac{847.9 \text{ mkg/grd kmol}}{426.8 \text{ mkg/kcal}} = 1,986 \text{ kcal/grd kmol} .$$

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

Gasen.	mon honochnot
ne von	Moleol.
e Wärn	and one
pezifisch	and dome no
Gewicht) und s	lilinganisht
(spez.	The second
Wichte	
Tab. 11.	TTT: -1
	F 711 1
	-

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

0	0					)							
		IU	Molekula	rgewicht	Gas- Fonstante	Wich	te bei	Relativ- gewicht	Spezifisc	he Wärme <sup>1</sup> Dru	bei 0° und cke	kleinem	Ţ,
Gas	Chem. Zeichen	ezmo	4	-	Runsvauve	kg kg	/m <sup>3</sup>	bezogen auf	für 1	kg	für 1	kmol	$\frac{a_{n}}{c_{n}} = x$
	-	otA	rund	genau	grd kg	be- rechnet	ge- messen	Luft = 1 gemessen	$c_p$	cv.	Cp.	Gv	
Helium	$_{ m Ar}^{ m He}$	11	4 40	4,002 39,944	$211,9\\21,23$	0,1786 1,7821	0,1785 1,7834	$0,1381 \\ 1,379$	$1,251 \\ 0,125$	0,755 0,076	5,00 5,00	3,01 3,01	$1,66 \\ 1,66$
Wasserstoff	$\operatorname{O}_2^2$	ରାରାର	35 8 73 35 8 73	2,016 28,016 32,000	$\begin{array}{c} 420,3\\ 30,26\\ 26,49\\ 00,07\\ 00,07\\ 00,07\\ 00\\ 01\\ 01\\ 00\\ 01\\ 01\\ 01\\ 01\\ 01\\ 01$	0,08994 1,2499 1,4276 1,9099	0,08987 1,2505 1,42895	0,0695 0,968 1,105	3,403 0,2482 0,2184	2,417 0,1774 0,1562	6,86 6,96 6,99	4,87 5,00 7 05	1,409 1,400 1,399 1,400
Kohlenoxyd	00 NO	20	30.8 30.8 30.8	28,00 28,00 30,008	29,21 30,28 28,25	1,2322 1,2495 1,3388	1,2500 1,2500 1,3402	1,000 0,967 1,037	0,2486 0,2384	0,1775 0,1775 0,1722	6,96 7,16	4,97 5,17	1,400 1,385
Chlorwasserstoff	HCI	61	36,5	36,465	23,25	1,6265	1,6391	1,268	0,191	0,136	6,96	4,97	1,40
Kohlendioxyd Stickoxydul	$\mathbf{N_{20}^{00}}$		44 44	44,00 44,016	19,25 $19,26$	1,9634 $1,9637$	1,9768 1,9878	1,530 1,538	0,1957 $0,2131$	0,1505 $0,1680$	9,39 19,39	2,6,62	1,301 1,270
Schweflige Säure Ammoniak	NH <sup>3</sup>	co 4 ≁	64 17 96	64,06 17,032 96.016	13,24 49,78 29 50	2,8581 0,7598 1 1607	2,9265 0,7713 1,1700	2,264 0,596 0.006	0,1453 0,491 0.3613	0,1143 0,374 0,9004	9,31 8,36 10 13	7,32 6,37 8 14	1,272 1,313 1,255
Azetylen	С <sub>2</sub> н <sub>2</sub> СН <sub>4</sub> СН <sub>3</sub> С)	ы 10 го 14	20 16 50,5	20,010 16,031 50,48	52,89 52,89 16,79	0,7152 2,2522	0,7168 2,3084	0,554 1,785	0,515 0,176	0,390 0,137	8,24 8,87	6,25 6,88	1,319 1,29
Äthylen	$\stackrel{\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}}{\underset{\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}\mathrm{C}_{1}}{\overset{\mathrm{C}_{3}\mathrm{H}_{6}}{\overset{\mathrm{C}_{3}\mathrm{C}_{3}\mathrm{H}_{5}}}}$	<u>م</u> مو ص	28 30 64,5	28,031 30,047 64,50	30,25 28,22 13,14	$\begin{array}{c} 1,2506\\ 1,3406\\ 2,8776\end{array}$	$1,2604\\1,3560\\2,8804$	$0,975 \\ 1,049 \\ 2,228$	$\begin{array}{c} 0,385\\ 0,413\\ 0,32\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,308\\ 0,345\\ 0,276\end{array}$	10,02 12,41 20,3	$^{8,03}_{10,34}$	$1,249 \\ 1,20 \\ 1,16$

## Spez. Wärme der vollkommenen Gase.

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  $\Re$ , so findet man, daß beim

einatomigen Gas 
$$\mathfrak{C}_{v} \approx \frac{3}{2} \mathfrak{R}$$
 und  $\mathfrak{C}_{p} = \frac{5}{2} \mathfrak{R}$   
zweiatomigen Gas  $\mathfrak{C}_{v} \approx \frac{5}{2} \mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{C}_{p} = \frac{7}{2} \mathfrak{R}$   
dreiatomigen Gas  $\mathfrak{C}_{v} \approx \frac{6}{2} \mathfrak{R}$  und  $\mathfrak{C}_{p} = \frac{8}{2} \mathfrak{R}$  (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 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

$$\frac{1}{2} \Re = 0.993 \text{ kcal/grd kmol}.$$
(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

											0	т														т							
etzten	Luft	6,95	6,99	7,09	7,23	7,40	7,55	7,70	7,86	7,99	8,10	8, 20	8, 29	8,37	8,43	8,49	8,55	8,60	8,65	8,69	8,72	8,76	8,80	8,83	8,86	8, 89	8,92	8,94	8,96	8,98	9,00 9,00	9,02	28.964
in der l	$SO_2$	9,29	10,16	10,92	11,52	12,00	12,35	12,63	12,85	13,01	13, 14	13, 25	13,33	13,40	13,46	13,51	13,55	13,59	13,62	13,65	13,67	13,69	13,70	13,72	13,73	13,74	13,76	13,77	13,77	13,78	13,79	13,79	64.06
ch das i	$N_2O$	9,36	10,05	10,77	11,40	11,89	12,37	12,73	13,07	13,28	13,48	13,66	13,79	13,92	14,02	14,11	14,19	14,25	14,31	14,36	14,40	14,44	14,47	14,50	14,53	14,56	14,59	14,61	14,62	14,64	14,66	14,07	44.02
ist dur en.	co2	8,60	9,63	10,46	11,12	11,69	12,17	12,57	12,91	13, 19	13,43	13,63	13,80	13,95	14,08	14,20	14,30	14,39	14,47	14,54	14,60	14,66	14,72	14,77	14,82	14,86	14,91	14,95	14,99	15,03	15,06	10,10	44.00
uf 1 kg lividier	$D_2O$	8,10	8,40	8,76	9,14	9,55	9,95	10,34	10,68	11,02	11,31	11,57	11,81	12,01	12,20	12,34	12,48	12,60	12,71	12,81	12,89	12,97	13,03	13,09	13,15	13,20	13,24	13, 29	13,32	13,36	13,39	13,42	20.03
hnung a t M zu c	$H_2O$	8,00	8,14	8,35	8,60	8,80	9,18	9,49	9,81	10,13	10,44	10,72	10,98	11,22	11,44	11,66	11,86	12,04	12, 22	12,36	12,50	12,62	12,75	12,86	12,97	13,07	13, 17	13,26	13,34	13,42	13,48	13,00	18.02
Umrec] tgewicht	NO	7,16	7,15	7,25	7,42	7,62	7,79	7,95	8,09	8,22	8,32	8,41	8.48	8,55	8,61	8,65	8,69	8,73	8,77	8,80	8,82	8,85	8,87	8,89	8,91	8,93	8,95	8,96	8,98	8,99	9,01	8,UZ	30.01
an. Zur olekula	CO	6,96	7,99	7,08	7,22	7,39	7,57	7,74	7,89	8,03	8,14	8,24	8,33	8,40	8,46	8,52	8,57	8,61	8,65	8,69	8,72	8,74	8,77	8,79	8,81	8,83	8,85	8,87	8,89	8,91	8,92	8,93	28.00
erstande bene M	HO	7,16	7,09	7,05	7,05	7,07	7,13	7,21	7,30	7,42	7,53	7,64	7,75	7,85	7,95	8,04	8,13	8,22	8,30	8,36	8,43	8,49	8,55	8,60	8,65	8,69	8,74	8,78	8,83	8,88	8,92	8,91	17,01
stoff ve angege	02	66'9	7,14	7,36	7,60	7,82	8,01	8,17	8,30	8,41	8,50	8,58	8,65	8,72	8,78	8,85	8,91	8,96	9,02	9,07	9,03	9,18	9,23	9,28	9,33	9,37	9,42	9,46	9,50	9,54	9,58	9,02	32,00
Wasser Zeile	N2 aus Luft	6,93	6,95	7,01	7,13	7,27	7,44	7,60	7,74	7,87	7,98	8,08	8,18	8,27	8,34	8,40	8,45	8,50	8,54	8,58	8,62	8,65	8,68	8,70	8,73	8,75	8,77	8,79	8,80	8,82	x 2 4 2	8,80 1	28.16
hwere	$\mathbf{N}_{2}$	6,95	6,98	7,04	7,15	7,30	7,47	7,63	7,78	7,91	8,03	8,13	8, 22	8,31	8,38	8,44	8,50	8,55	8,59	8,63	8,66	8,69	8,72	8,75	8,77	8,79	8,81	8,83	8,85	8,87	60 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80	8,90	28.02
der se	D2	6,97	6,98	7,01	7,06	7,16	7,27	7,39	7,52	7,67	7,81	7,94	8,06	8,16	8,26	8,35	8,43	8,51	8,58	8,64	8,70	8,76	8,82	8,87	8,91	8,96	<b>6,</b> 00	9,04	9,08	9,11 1	9,14 0,14	9,10	4,03
r D ist	H,	6,84	6,96	6,99	7,01	7,03	7,06	7,12	7,19	7,28	7,38	7,49	7,59	7,69	7,79	7,89	7,98	8,07	8,16	8,24	8,31	8,38	8,45	8,51	8,57	8,62	8,67	8,72	8,77	8,82	8,80	8,8U	2,02
Unte	t	0	100	200	300	400	500	600	700	800	006	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	2000	M

können, braucht man zur Anregung eine Mindestenergie vom Betrage h v, wobei

$$h = 6.610 \cdot 10^{-27} \, \mathrm{erg \ sec} \tag{57}$$

das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz der

Schwingung 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.

in kcal/grd kmol bei verschiedenen Für  $\mathfrak{C}_{v}$  gilt  $\mathfrak{C}_{v} = \mathfrak{C}_{x} - 1,986 \text{ kcal/grd kmol}.$ Tab. 12. Wahre spezifische Wärme  $\mathfrak{C}_p$  von Gasen Temperaturen t (°C) und konstantem Druck p = 0 at.

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $																																
<i>Lut</i> Unrenolmug art i kg and de Zahlen duch die in der lecten Zahle augesterenen Molendiageweichte at dividieren.           i         H_         N         auwTurt         0.         Ot         KO         HO         HA         Sol         NH         Lut         CH		C <sub>3</sub> H <sub>1</sub>	10,13	11,67	12,25	12,70	13,10	13.80	14,12	14,40	14,67																					26,04
Zur Umrechnung art I ig sind die Zuhin durfe dur lekten Zelle ausgestenen Mohenlangewichte zu dividiten.           i         Hs.         Ns. $mN_{JH}$ 0s.         0f.         No.         Hs.         Nit.         Lutr         Cl.           i         Hs.         Ns. $mN_{JH}$ 0s.         0f.         0.0         Hs.         Sol.		$C_2H_4$	10,02	12,46	13,55	14,57	15,49	17.08	17,90	18,46	19,08																					28,03
Lut Uncombining and 1 kg sind die Zahlen duch die in der lexten Zeile angegebnenn Moleculargereichte zn dividing $N_{\rm rel}$ Lut $N_{\rm r}$ Nut $N_{\rm r}$ N_{\rm r}         N_{\rm	lieren.	CH4	8,24 8,66	9,40	10,10	10,77	11,41	12,62	13,17	13,68	14,17																					16,03
Lit Unrecomme and Lig and die Zahlen durch die In der lexten Zahle angegebenen Molednargerricht           i         Hi         Ni $M_{\rm MILHI}$ 0.         OI         CO         NO         He         No         Sol         NUL           10         6.984         6.96         7.16         7.15         5.08         7.15         5.09         7.10         5.09         7.00         7.00         7.00         7.01         9.01         9.29         8.36         9.11         9.	e zu divid	Luft	6,95 6,97	7,00	7,05	7,12	7,19	7,33	7,42	7,49	7,56	7,62	7,68	7,73	7,78	7,83	7,88	$^{7,92}_{-}$	7,96	8,00	8,03	8,07	8,10	8,14	8,17	8,20	8,22	8,25	8,27 8,20	0000	20,0	28,964
Zur Umrechnung att I kg sind die Zahlen durch die in der letzten Zeile angegebenen Molenla           i         H_         N         au $N_{11}$ O <sub>1</sub> O1         NO         HO         H <sub>1</sub> N <sub>1</sub> <th< td=""><td>rgewicht</td><td>•HN</td><td>8,36 8,69</td><td>9,11</td><td>9,56</td><td>10,03</td><td>10,52</td><td>11.47</td><td>11,91</td><td>12,31</td><td>12,68</td><td>13,02</td><td>13,34</td><td>13,63</td><td>13,89</td><td>14,14</td><td>14,38</td><td>14,60</td><td>14,80</td><td>14,99</td><td>15,16</td><td>15,32</td><td>15,47</td><td>15,61</td><td>15,75</td><td>15,88</td><td>16,00</td><td>16,11</td><td>16,21</td><td>10601</td><td>10,41</td><td>17,03</td></th<>	rgewicht	•HN	8,36 8,69	9,11	9,56	10,03	10,52	11.47	11,91	12,31	12,68	13,02	13,34	13,63	13,89	14,14	14,38	14,60	14,80	14,99	15,16	15,32	15,47	15,61	15,75	15,88	16,00	16,11	16,21	10601	10,41	17,03
Zur Untrechnung auf 1 kg sind die Zahlen durch die in der letzen Zelle augegebenen           i         H.         N. $anX_{11}$ O.         OH         CO         NO         H,O         H,S         CO_1         NO           i         H.         N. $anX_{11}$ O.         OH         CO         NO         H,O         H,S         CO_1         NO           100         6,92         6,93         6,99         7,16         7,03         7,15         7,03         7,16         8,07         8,26         9,10         10,12         10,17         9,17         9,17         9,17         11,21         10,17         10,12         10,10         10,11         10,11         10,11         10,11         10,11         10,10         10,12         10,12         10,12         10,10         10,12         12,01	Molekula	s0s	$9,29 \\ 9,74$	10,16	10.52	10,82	11,09	11.54	11,72	11,87	12,00	12,13	12,23	12,33	12,41	12,48	12,55	12,61	12,67	12,71	12,77	12,81	12,85	12,89	12,93	12,96	12,99	13,02	13,04	0.01	01,61	64,06
Zur Untrechnung auf I kg sind die Zahlen durch die In der letzten Zelle ause.           i         H.         N. $nss Lutt$ O.         OH         CO         NO         Het         Het         No         Stot         Stot <t< td=""><td>gebenen</td><td>N<sub>8</sub>O</td><td>62.6 9.79</td><td>10,12</td><td>10,45</td><td>10,74</td><td>11,02</td><td>11.50</td><td>11,71</td><td>11,90</td><td>12,07</td><td>12,21</td><td>12,35</td><td>12,48</td><td>12,60</td><td>12,69</td><td>12,78</td><td>12,88</td><td>12,95</td><td>13,01</td><td>13,09</td><td>13,17</td><td>13,21</td><td>13,28</td><td>13,33</td><td>13,38</td><td>13,42</td><td>13,46</td><td>13,51</td><td>0,01</td><td>10,09</td><td>44,02</td></t<>	gebenen	N <sub>8</sub> O	62.6 9.79	10,12	10,45	10,74	11,02	11.50	11,71	11,90	12,07	12,21	12,35	12,48	12,60	12,69	12,78	12,88	12,95	13,01	13,09	13,17	13,21	13,28	13,33	13,38	13,42	13,46	13,51	0,01	10,09	44,02
Lut Untrechning ati 1 kg sind die Zahlen durch die in der letzten Z           i         Ha,         Na $N_{11}$ O.         OH         CO         NO         HaO         HaS           1         Ha,         Na $N_{11}$ Oa         OH         CO         NO         HaO         HaS           100         6,997         6,997         6,997         7,106         7,116         6,967         7,118         8,109         8,100         8,100         8,100         8,100         8,100         8,100         8,100         8,100         7,100         7,117         8,15         8,163         8,163         8,100         8,101         7,127         7,127         8,164         9,00         9,100         9,16         9,100         9,126         8,164         9,100         9,100         9,126         9,100         9,126         9,100         9,126         10,142 <td>eile ange</td> <td>c0ª</td> <td><math>8,60 \\ 9,17</math></td> <td>9,61</td> <td>9,97</td> <td>10,34</td> <td>10,66</td> <td>11.19</td> <td>11,45</td> <td>11,66</td> <td>11,85</td> <td>12,02</td> <td>12,18</td> <td>12,32</td> <td>12,45</td> <td>12,57</td> <td>12,68</td> <td>12,78</td> <td>12,86</td> <td>12,95</td> <td>13,04</td> <td>13,12</td> <td>13,20</td> <td>13,17</td> <td>13,33</td> <td>13,40</td> <td>13,46</td> <td>13,52</td> <td>13,57</td> <td></td> <td>10,01</td> <td>44,00</td>	eile ange	c0ª	$8,60 \\ 9,17$	9,61	9,97	10,34	10,66	11.19	11,45	11,66	11,85	12,02	12,18	12,32	12,45	12,57	12,68	12,78	12,86	12,95	13,04	13,12	13,20	13,17	13,33	13,40	13,46	13,52	13,57		10,01	44,00
Zur Ummechnung auf I kg sind die Zahlen durch die In der 1           i         H_         N_         aus Lutt         0_ $0$ NO         NO         He           i         H_         N_         aus Lutt         0_ $0$	etzten Z	Н₃S	8,10 8,26	8, <b>43</b>	8,61	8,80	9,00 0,00	9,40	9,60	9,78	9,96	10,12	10,28	10,42	10,55	10,68	10,80	10,92	11,02	11,11	11,21	11,30	11,38	11,45	11,53	11,60	11,66	11,72	11,78		06'TT	34,09
Zur Umrechnung auf 1 kg sind die Zahlen durch die $t$ H <sub>a</sub> N <sub>a</sub> $aus_{Luth}$ O <sub>a</sub> OH         CO         NO $t$ H <sub>a</sub> N <sub>a</sub> $aus_{Luth}$ O <sub>a</sub> OH         CO         NO $100$ $6.94$ $6.93$ $6.93$ $6.93$ $7.16$ $7.12$ $6.96$ $7.15$ $7.00$ $7.11$ $200$ $6.93$ $6.93$ $6.93$ $6.93$ $7.05$ $7.12$ $7.12$ $7.12$ $7.12$ $7.12$ $7.12$ $7.12$ $7.22$ $7.13$ $7.12$ $7.73$ $7.22$ $7.73$ $7.32$ $7.73$ $7.73$ $7.73$ $7.73$ $7.73$ $7.74$ $7.56$ $7.73$ $7.74$ $7.76$ $7.73$ $7.77$ $11000$ $7.12$ $7.44$ $7.76$ $7.73$ $7.76$ $7.76$ $7.76$ $7.76$ $11000$ $7.12$ $7.44$ $7.76$ $7.76$ $7.71$ $7.76$ $7.94$ $7.76$	e in der l	H <sub>1</sub> 0	8,00 8,07	8,15	8,25	8,38	8,52 0 84	8.77	8,94	9,08	9,23	9,39	9,52	9,66	9,79	9,92	10,04	10,17	10,28	10,39	10,51	10,61	10,71	10,81	10,90	10,98	11,06	11,15	11,23	00 11	00'11	18,02
LIT Unrechnung auf 1 kg sind die Zahlen           t         H_1         N_1 $\mathbf{N}_{11}^{\mathrm{M}}$ O_1         CO           0         6,94         6,99         6,99         7,16         6,98           200         6,99         6,99         7,15         7,09         7,12           500         6,99         6,99         6,99         7,16         7,12           600         7,01         7,02         6,99         7,15         7,19         7,09           700         6,99         6,99         7,11         7,49         7,08         7,19           700         7,01         7,27         7,11         7,59         7,09         7,27           700         7,01         7,27         7,39         7,84         7,11         7,34           700         7,12         7,49         7,39         7,44         7,50         7,13           700         7,12         7,49         7,46         7,16         7,16         7,13           11000         7,12         7,44         7,53         7,71         8,94         7,56         7,56           111000         7,24         7,58         8,14         7,40	durch di	NO	7,16	7,17	7,22	7,30	7,38	7.54	7,62	7,70	7,76	7,83	7,89	7,94	7,99	8,03	8,08	8,12	8,15	8,19	8,22	8,26	8,29	8,31	8,34	8,36	8,38	8,40	8,42 8,42	1.0	0,40	30,01
Lit Unrechnung auf 1kg sind dit           t         H <sub>1</sub> N <sub>1</sub> $N_{11}$ $N_{11}$ $O_{11}$ $O_{11}$ 0         6,94         6,99         6,94         7,05         7,12         01           100         6,92         6,93         6,94         7,05         7,12         7,12           200         6,99         7,13         7,11         7,49         7,08         7,03           7,01         7,02         6,99         7,13         7,11         7,49         7,03           7,00         7,01         7,24         7,93         7,01         7,12         7,13           7,01         7,24         7,93         7,34         7,13         7,11         7,49         7,03           7,00         7,03         7,44         7,13         7,11         7,49         7,03           7,00         7,12         7,44         7,13         7,11         7,49         7,03           11000         7,12         7,44         7,13         7,11         7,49         7,40           11000         7,26         7,93         7,44         7,13         7,44           11000         7,44 <td>Zahlen</td> <td>co</td> <td>6,96 6.98</td> <td>7,00</td> <td>7,06</td> <td>7,12</td> <td>7,19</td> <td>7.34</td> <td>7,43</td> <td>7,50</td> <td>7,57</td> <td>7,63</td> <td>7,69</td> <td>7,75</td> <td>7,80</td> <td>7,85</td> <td>7,90</td> <td>7,94</td> <td>7,98</td> <td>8,02</td> <td>8,05</td> <td>8,08</td> <td>8,12</td> <td>8,15</td> <td>8,18</td> <td>8,21</td> <td>8,24</td> <td>8,26</td> <td>8,28 8,28</td> <td></td> <td>20,0</td> <td>28,00</td>	Zahlen	co	6,96 6.98	7,00	7,06	7,12	7,19	7.34	7,43	7,50	7,57	7,63	7,69	7,75	7,80	7,85	7,90	7,94	7,98	8,02	8,05	8,08	8,12	8,15	8,18	8,21	8,24	8,26	8,28 8,28		20,0	28,00
Zur Umrechnung auf I Ik.           t         H <sub>a</sub> N <sub>a</sub> $M_{ab}$ Iunt         O <sub>a</sub> 100         6,94         6,95         6,93         6,94         7,05           200         6,944         6,95         6,94         7,05         7,15           200         6,994         6,99         6,94         7,05         7,15           200         6,994         6,99         6,94         7,05         7,38           600         7,01         7,20         7,117         7,59         7,59           700         7,03         7,324         7,39         7,84         7,94           1000         7,12         7,42         7,39         7,84         7,94           1100         7,12         7,42         7,39         7,84         7,94           1100         7,12         7,42         7,39         7,84         7,75           11000         7,12         7,46         7,91         7,76         8,94           11000         7,12         7,55         8,14         7,75         8,94           11000         7,12         7,56         7,56         8,24           11200 <td< td=""><td>g sind die</td><td>ĦО</td><td>7,16</td><td>7,09</td><td>7,08</td><td>1.0,1</td><td>7,08</td><td>5,11 11.7</td><td>7,15</td><td>7,18</td><td>7,22</td><td>7,26</td><td>7,30</td><td>7,35</td><td>7,40</td><td>7,44</td><td>7,49</td><td>7,53</td><td>7,58</td><td>7,62</td><td>7,67</td><td>7,71</td><td>7,75</td><td>7,79</td><td>7,82</td><td>7,86</td><td>7,89</td><td>7,92</td><td>7,95</td><td>oo'.</td><td>20,0</td><td>17,01</td></td<>	g sind die	ĦО	7,16	7,09	7,08	1.0,1	7,08	5,11 11.7	7,15	7,18	7,22	7,26	7,30	7,35	7,40	7,44	7,49	7,53	7,58	7,62	7,67	7,71	7,75	7,79	7,82	7,86	7,89	7,92	7,95	oo'.	20,0	17,01
Zur Umrechnung           t         H.         N.         Jurtechnung           t         H.         N.         aus.Luft           0         6.94         6.95         6.93         6.94         7.11         7.11         7.11         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         7.12         8.12         8.12         8.1	g auf 1k	•0	6,99 7,05	7,15	7,26	1,38	7,49.	7.68	7,77	7,84	7,91	7,98	8,04	8,09	8,14	8,19	8,24	8,28	8,32	8,36	8,40	8,43	8,47	8,51	8,54	8,57	8,61	8,64	8,67 8,70		0,10	32,00
$t$ $H_{4}$ $N_{4}$ $N_{10}$ $2200$ $6,994$ $6,995$ $6,997$ $7,002$ $5000$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,002$ $7,012$ $7,271$ $7,002$ $7,132$ $7,122$ $7,722$ $7,772$ $7,722$ $7,772$ $7,722$ $7,772$ $7,766$ $111000$ $7,722$ $7,772$ $7,772$ $7,772$ $7,772$ $7,772$ $7,772$ $7,772$ $7,742$ $7,772$ $7,742$ $7,772$ $7,742$ $7,772$ $7,742$ $7,772$ $7,742$ $7,772$ $7,792$ $7,772$ $7,792$ $7,772$ $110000$ $7,742$ $7,772$ $7,792$ $7,772$ $120000$ $7,942$ <th< td=""><td>rechnung</td><td>N2 aus Luft</td><td>6,93 6,94</td><td>6,96</td><td>6,99</td><td>GU,1</td><td>7,11</td><td>7.24</td><td>7,29</td><td>7,39</td><td>7,46</td><td>7,52</td><td>7,58</td><td>7,63</td><td>7,68</td><td>7,73</td><td>7,78</td><td>7,82</td><td>7,86</td><td>7,90</td><td>7,94</td><td>7,97</td><td>8,01</td><td>80°3</td><td>8,07</td><td>8,09</td><td>8,12</td><td>8,14</td><td>8,17 8,10</td><td>10 0</td><td>17,0</td><td>28,16</td></th<>	rechnung	N2 aus Luft	6,93 6,94	6,96	6,99	GU,1	7,11	7.24	7,29	7,39	7,46	7,52	7,58	7,63	7,68	7,73	7,78	7,82	7,86	7,90	7,94	7,97	8,01	80°3	8,07	8,09	8,12	8,14	8,17 8,10	10 0	17,0	28,16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Zur Un	N.	6,95	6,99	7,02	10.1	7,13	7.27	7,34	7,42	7,49	7,55	7,61	7,66	7,72	7,77	$\frac{7,81}{2}$	7,86	7,90	7,94	7,98	8,01	8,04	8,07	8,10	8,13	8,16	8,19	8,21 8,21		0,20	28,02
$ \begin{array}{c} t \\ 0 \\ 10$		H.	6,84	6,94	6,96	6,97	6,99	7,03	7,06	7,09	7,12	7,16	7,20	7,24	7,27	7,32	7,36	7,41	7,46	7,50	7,54	7,58	1,62	7,66	7,70	7,74	7,77	7,81	7,84		16'1	2,02
		t	001	200	300	400	500	2002	800	006	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800 9000		0000	∥ W

Tab. 13. Mittlere spezifische Wärme  $[\mathfrak{C}p]_0^t$  von Gasen in kcal/grd kmol zwischen 0° C und t bei konstantem Druck p=0 at. Die mittlere spezifische  $[\mathfrak{C}v]_0^t$  erhält man durch Verkleinern der Zahlen der Tabelle um 1,986.

**4**6

Das vollkommene Gas.

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 §  $\Re$ .

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 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 der Temperatur<sup>1</sup>. Die Zahlen gelten aber nur für niedere Drucke, also solange die Gase der Zustandsgleichung Pv = RT gehorchen. 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 wie wir später zeigen wollen.

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

<i>p</i> =	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 grd

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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> JUSTI, Spez. Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase und Dämpfe. Berlin 1938, Springer-Verlag. Die Werte von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Luft und Luftstickstoff wurden von meinem Mitarbeiter K. EDSE mit den neuesten Werten der Atomkonstanten neu berechnet. Im Luftstickstoff ist der Argongehalt berücksichtigt. Das Absinken der spez. Wärmen zwischen 0 und 200° bei OH und von 0 bis 100° bei NO entsteht dadurch, daß die Moleküle dieser Gase schon bei so niederer Temperatur Elektronen aus dem Grundzustand in angeregte Zustände höherer Energie übertreten lassen. Der damit verbundene Beitrag zur spez. Wärme nimmt mit steigender Temperatur wieder ab, weil mit zunehmender Häufigkeit der angeregten Zustände die einer kleinen Temperatursteigerung entsprechende Zahl der Übergänge zu höheren Energiestufen sich wieder vermindert.

"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

$$P_1V_1 = GRT_1$$
 und  $P_2V_2 = GRT_2$ 

für den Druck  $P_2$  des Endzustandes

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$
.

Bei der Isochore verhalten sich also die Drucke <sup>Isochore Zustandsänderung.</sup> wie die absoluten Temperaturen. Die gesamte Wärmezufuhr längs des Weges 1-2 ist

$$Q_{12} = U_2 - U_1 = G_T^{T_2} c_v \, dT \,. \tag{59}$$

(58)

#### 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

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

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

$$Q_{12} = I_2 - I_1 = G \int_{T_1}^{T_2} dT = G \int_{T_1}^{T_2} dT + P (V_2 - V_1)$$
(61)
Isobare

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



Q12

Abb. 15.

V

 $P(V_2 - V_1)$ , 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

$$PV = P_1V_1 = RT_1 = \text{konst.}$$
 (62)

oder differenziert

$$VdP + PdV = 0. \tag{62a}$$

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



$$dQ = PdV = dL \tag{63}$$

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

$$dQ = GRT\frac{dV}{V} \tag{64}$$

oder integriert

$$Q_{12} = L_{12} = GRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{64a}$$

oder

$$L_{12} = P_1 V_1 ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 ln \frac{P_1}{P_2}.$$
 (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) Adiabate Zustandsänderung.

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

$$dQ = Gc_v dT + PdV = 0. ag{65}$$

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Mit  $c_v = \frac{R}{\varkappa - 1}$  und GR dT = PdV + VdP nach Gl. (36c) ergibt sich daraus die Differentialgleichung der adiabaten Zustandsänderung

$$\frac{dP}{P} + \varkappa \frac{dV}{V} = 0 \tag{66}$$

oder integriert bei konstantem  $\varkappa$ , also konstanter spez. Wärme

$$lnP + \varkappa lnV = ln$$
 konst. (66a)

Durch Delogarithmieren erhält man daraus die Gleichung der Adiabate

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

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

Abb. 18. Adiabate Zustandsänderung.

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  $\alpha_i$  der Tangente bestimmt durch

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

Für den Neigungswinkel  $\alpha_a$  der Tangente der Adiabate folgt aus Gl. (66) entsprechend

$$\mathrm{tg}\,\alpha_{a} = \frac{dP}{dV} = -\varkappa \frac{P}{V} \,\cdot$$

Die Adiabate ist also  $\varkappa$ -mal steiler als die Isotherme durch denselben Punkt. Die Subtangente der Hyperbel ist bekanntlich gleich der Abszisse V, die Subtangente der Adiabate dagegen gleich  $\frac{V}{\varkappa}$  (vgl. Abb. 17



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

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 damit auch T sinken, d. h. bei der adiabaten Expansion kühlt sich ein Gas ab, bei adiabater 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:

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

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

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

Auch diese Gleichungen kann man als Gleichungen der Adiabate bezeichnen.

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

$$dL = P \, dV = -G \, c_v \, dT \tag{69}$$

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

$$L_{12} = \int_{1}^{2} P \, dV = G \, c_v \, (T_1 - T_2) \, . \tag{69a}$$

Führt man für  $T_1$  und  $T_2$  wieder  $\frac{P_1V_1}{GR}$  und  $\frac{P_2V_2}{GR}$  ein und berücksichtigt  $\frac{c_v}{R} = \frac{1}{\varkappa - 1}$ , so wird

$$L_{12} = \frac{1}{\varkappa - 1} \left( P_1 V_1 - P_2 V_2 \right)$$
(69b)

oder

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

oder

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

Setzt man in diese Gleichungen für V das spez. Volumen v ein, so erhält man die Arbeit  $l_{12}$  für 1 kg Gas.

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

Bei der adiabaten 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) Polytrope Zustandsänderung.

Die isotherme Zustandsänderung setzt vollkommenen Wärmeaustausch mit der Umgebung voraus. Bei der adiabaten 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 polytrope Zustandsänderung ein durch die Gleichung

$$PV^{n} = \text{konst.}$$
(70)

oder logarithmisch differenziert

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

wobei n eine beliebige Zahl ist, die in praktischen Fällen meist zwischen l und  $\varkappa$  liegt.

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

n = 0 gibt  $PV^0 = P =$  konst. und ist die Isobare,

n = 1 gibt  $PV^1$  = konst. und ist die Isotherme,

 $n = \varkappa$  gibt  $PV^{\varkappa} =$ konst. und ist die Adiabate,

 $n = \infty$  gibt  $PV^{\infty} = \text{konst}^{\infty}$  oder  $P^{1/\infty} V = \text{konst.}$  oder V = konst.und ist die Isochore.

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

$$PV^{n} = P_{1}V_{1}^{n} = \text{konst}$$

$$\tag{70}$$

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

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

Ebenso kann man die früheren Ausdrücke hinschreiben

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

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

$$L_{12} = Gc_v \frac{\varkappa - 1}{n - 1} (T_1 - T_2).$$
 (72 c)

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

$$dQ = Gc_{\iota}dT + dL$$

Führt man darin aus Gl. (72c)

$$dL = -Gc_v rac{lpha - 1}{n - 1} dT$$

ein, so wird

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

wobei

$$c_n = c_v \frac{n-\varkappa}{n-1} \tag{73}$$

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

$$Q_{12} = Gc_v \frac{n - \varkappa}{n - 1} (T_2 - T_1) .$$
 (74)

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

$$\frac{Q_{12}}{L_{12}} = \frac{\varkappa - n}{\varkappa - 1} \,. \tag{75}$$

n.

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  $n = \varkappa$  ist  $Q_{12} = 0$ , für  $1 < n < \varkappa$  wird  $Q_{12} < L_{12}$ , 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



Abb. 20. Polytropen mit verschiedenen Exponenten.

in das schraffierte Gebiet hinein, so muß man Wärme zuführen, geht man nach der anderen Seite der Adiabate, so muß Wärme abgeführt werden.

#### f) Logarithmische Diagramme zur Darstellung von Zustandsänderungen.

Verwendet man logarithmische Koordinaten für die Zustandsgrößen, so lassen sich die vorstehend behandelten Zustandsänderungen in besonders einfacher Weise darstellen<sup>1</sup>. Als logarithmische Koordinaten benutzen wir die Größen

$$\mathfrak{P} = \log rac{P}{P_{\mathbf{0}}}, \mathfrak{v} = \log rac{v}{v_{\mathbf{0}}} ext{ und } \mathfrak{T} = \log rac{T}{T_{\mathbf{0}}}.$$

Dabei sind  $P_0$ ,  $v_0$  und  $T_0$  gewisse verabredete Normwerte der Zustandsgrößen z. B.  $P_0 = 1$  at,  $v_0 = 1$  m<sup>3</sup>/kg und  $T_0 = P_0 v_0/R$  die wir einführen, weil man einen Logarithmus sinnvoll nur von einer reinen Zahl bilden kann. In diesen Koordinaten nimmt die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase die einfache Form

$$\mathfrak{P} + \mathfrak{v} = \mathfrak{T}$$
 (76)

an, das ist die Gleichung einer Ebene im Raum. Stellt man diese durch Höhenschichtlinien dar, so erhält man die Isothermen im B, v-Dia-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. R. GRAMMEL, Ing. Arch. Bd. 2 (1931) S. 353.

gramm als Schar paralleler unter  $45^{\circ}$  geneigte Geraden, wie das Abb. 21 zeigt.





Die Gleichung der Polytropen lautet in logarithmischen Koordinaten

#### $\mathfrak{P} + n \mathfrak{v} = \text{konst.}$

Bei Annahme temperaturunabhängiger spez. Wärmen sind die Polytropen also ebenfalls Scharen paralleler Geraden von der Neigung — n. Die Adiabaten für  $n = \varkappa = 1,40$  sind gestrichelt in Abb. 21 eingetragen, diese ist damit gleichbedeutend mit Abb. 19.

Will man Polytropen in gewöhnlichen Koordinaten P und v darstellen, so zeichnet man sie am bequemsten erst auf übliches Logarithmenpapier als gerade Linien und überträgt sie dann punktweise in gewöhnliche

Koordinaten.

# 18. Ermittlung des Temperaturverlaufes und des polytropen 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 Tempe-



ratur  $T_1$  bekannt ist. Dazu schreibt man die Zustandsgleichung für beide Punkte hin und erhält durch Division

$$\frac{PV}{P_1V_1} = \frac{T}{T_1}$$

$$T = \frac{T_1}{P_1} \cdot \frac{PV}{V_1}.$$
(77)

Abb. 22. Konstruktion des Temperaturverlaufes zu gegebener Expansionslinie.

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

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 um

den gegebenen Faktor  $T_1/P_1$  verschieden. Trägt man die Temperatur als Ordinate über V auf und wählt den Maßstab so, daß 1D sowohl  $P_1$  wie  $T_1$  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 Indikatordiagramm, das unmittelbar nur die geleistete Arbeit als Fläche zeigt, nach Gl. (75) auch den Wärmeumsatz  $Q_{12} = L_{12} \frac{\varkappa - n}{\varkappa - 1}$ erhalten. Meist 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 polytroper Exponent zu bestimmen ist. Wenn die Kurve eine Polytrope sein soll, muß gelten

$$P_1V_1^n = P_2V_2^n$$

oder

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

Daraus ergibt sich



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  $n = tg \varphi$  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

$$n = \frac{V}{a} \tag{79}$$

das Verhältnis der Abszisse 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 Ansaugeventil 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.

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 ausgeschoben, 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.

linken Endlage (innerer Totpunkt)

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.

Das Verdichten von Gasen und der Arbeitsgewinn durch Gasentspannung. 57

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

 $L_{41} =$  Fläche  $41ac = P_1V_1$  die vom angesaugten Gas geleistete Verschiebearbeit, sie ist als gewonnene Arbeit positiv,

$$L_{12} = \text{Fläche } 12ba = \int_{1}^{1} P \, dV$$
 die dem Gas zugeführte Kompressions-  
arbeit, sie kommt, wie es sein muß,  
negativ heraus, da  $dV$  bei Volumen-  
abnahme negativ ist.

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

der arbeitslose Druckwechsel.

Die Summe dieser vier Teilarbeiten

 $L_{34} = 0$ 

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} = \int_{1}^{2} P dV - P_2 V_2 + P_1 V_1$$
(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. (23a) gleich der Änderung der Enthalpie des Gases, so daß

$$L = -\int_{1}^{2} V dP = I_{1} - I_{2}$$

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. (64b)

$$L = L_{12} = P_1 V_1 ln \frac{P_1}{P_2}.$$
 (81)

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

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

$$L_{12} = \frac{1}{\varkappa - -1} (P_1 V_1 - P_2 V_2).$$

Damit wird

	2 41 - 11 - 2	Für n	=			Für 1	ı=	
$\frac{P_1}{P_2}$	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 $(P_1/$	$(P_2)^{(n-1)}$	$n = T_1/T_2$	
			1 000	1 000	1.000	1.000	1.016	1.000
1,1	1,070	1,076	1,083	1,090	1,028	1,022	1,010	1,009
1,2	1,139	1,151	1,104	1,180	1,055	1,040	1,001	1,017
1,3	1,206	1,224	1,244	1,209	1,078	1,002	1,045	1,024
1,4	1,271	1,295	1,525	1,508	1,101	1,001	1,005	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
95	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	6 295	7 276	9.945	1.09/	1 739	1 491	1 944
11	5,044	0,320	7,070	0,040	9.024	1,700	1,401	1,211
12	0,900	7 102	0 470	10.20	2,034	1,774	1,513	1,200
13	0,247	7,195	0,470	11,50	2,001	1,007	1,000	1,200
14 15	6,919	7,014 8.030	9,018 9.551	11,01	2,120	1,855	1,549	1,279
	<b>F</b> ALC	0.490	10.00	19.44	0.000	1 906	1 597	1 997
16	7,240	8,438	10,08	12,44	2,208	1,090	1,001	1,401
17	7,500	8,841	10,60	13,14	2,247	1,925	1,004	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
<b>23</b>	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
$\overline{25}$	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
$\frac{1}{27}$	10,53	12,62	15,58	20,01	2,564	2,140	1,732	1,349
$\frac{1}{28}$	10.81	12.98	16.07	20.68	2,591	2,158	1,743	1,354
$\overline{29}$	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

Tab. 15. Adiabate und polytrope Expansion von Gasen. Für  $P_1/P_2 < 1$  hat man die Kehrwerte der Zahlen der Tafel zu bilden.

	1	Für 1	<i>i</i> =			Für	n =	
$\frac{P_1}{P_2}$	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 ( $P_1$ /	$P_{2}(n-1)$	$\frac{1}{n} = T_1/T$	2 =
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
<b>35</b>	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
<b>37</b>	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
<b>3</b> 9	13,69	16,74	21,18	27,95	2,848	2,329	1,842	1,395
<b>4</b> 0	13,94	17,07	21,63	28,60	2,869	2,343	1,850	1,398

Fortsetzung der Tab. 15.

$$L = \frac{1}{\varkappa - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) + P_1 V_1 - P_2 V_2$$
$$L = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2).$$
(82)

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

$$-\int_{1}^{2} VdP = \varkappa \int_{1}^{2} PdV.$$
(83)

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

$$L = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P_1 V_1 \left[ 1 - \frac{T_2}{T_1} \right]$$
 (82a)

und

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

3. Bei polytroper Kompression hat man in Gl. (82b) nur  $\varkappa$  durch n zu ersetzen und erhält

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

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 z 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 isotherme 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

Abb. 27. Verdichterarbeit bei isothermer nahezu als Adiabate angesehen werden. und adiabater Verdichtung.

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, nur ist  $P_2 < P_1$ , und es ergeben sich für Arbeiten und Wärmemengen umgekehrte Vorzeichen.

In Tab. 15 sind zur Rechenerleichterung 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 27. Aufl., Bd. I [1941] S. 552).

Aufgabe 4. Für Leuchtgas ergab die Analyse folgende Zusammensetzung in Raumteilen: 50% H<sub>2</sub>, 30% CH<sub>4</sub>, 15% CO, 3% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub>. Welches ist die Gaskonstante und das mittlere Molekulargewicht des Leucht-

gases ? 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  $V_1 = 201$  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  $V = 2 \text{ m}^3$  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 Bruch-

teil 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 m<sup>3</sup> Inhalt, der durch einen Kolben abgeschlossen ist, a) isotherm, b) adiabat, c) polytrop 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 adiabat erfolgt? Welche Endtemperatur und welchen Enddruck erreicht dabei die Luft?

Aufgabe 10. Eine Druckluftanlage soll stündlich 1000 Nm<sup>3</sup> 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) isotherm, b) adiabat, c) polytrop mit n = 1,3erfolgt? 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,  $\rho$ 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 Flächen-



streifen, gleichzeitig wird eine kleine Wärmemenge dQ = dU + PdVzu- 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 Kreisprozesse.

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

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

$$\oint dQ = \oint dL. \tag{85}$$

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, die Summe aller abgeführten Wärmemengen mit  $|Q_0|$ . Die beiden Striche vor und hinter  $Q_0$  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

$$L = Q - |Q_0| . \tag{85a}$$

Unter dem thermischen Wirkungsgrad eines Kreisprozesses sei das Verhältnis

$$\eta = \frac{L}{Q} \tag{86}$$

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.

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, adiabate Expansion, isotherme Kompression und adiabate 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 adiabaten 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 Der Carnotsche Kreisprozeß und seine Anwendung auf das vollkommene Gas. 63

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 adiabat expandient, in d adiabat 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 auf-



Abb. 29. Kreisprozeß nach Carnot.

treten. 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 für die Entspannung und Verdichtung 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

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

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 Arbeits-

umsatz 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 (Fläche



Carnotscher Kreisprozeß in getrennten Zylindern.

12 ba in Abb. 29) und zugeführten Arbeit (Fläche  $34\,\mathrm{d\,c})$ nach den Gleichungen

$$Q = L_{12} = \int_{1}^{2} P dV$$
 und  $|Q_0| = |L_{34}| = |\int_{3}^{4} P dV|.$ 

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

$$Q = GRT \int_{1}^{2} \frac{dV}{V} = GRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$|Q_0| = |GRT_0 \int_{1}^{3} \frac{dV}{V}| = |GRT_0 \ln \frac{V_3}{V_4}|.$$
(87)

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

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

oder integriert

$$ln \frac{V_{3}}{V_{2}} = -\int_{T}^{T_{0}} \frac{1}{\varkappa - 1} \frac{dT}{T}$$
$$ln \frac{V_{4}}{V_{1}} = -\int_{T}^{T_{0}} \frac{1}{\varkappa - 1} \frac{dT}{T}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$L = Q - |Q_0|,$$

und wir erhalten für den Wirkungsgrad den einfachen Ausdruck

Umkehrung des Carnotschen Kreisprozesses.

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{T - T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{T} .$$
(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

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \tag{91}$$

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, son-

dern es muß die Arbeit |L|zugeführt werden. Längs der Isotherme 43 wird die Wärmemenge  $Q_0$  dem Behälter von der niederen Temperatur  $T_0$  entzogen und längs der Isotherme 21 die Wärmemenge

$$|Q| = Q_0 + |L|$$

an den Behälter von der höheren Temperatur T abgeführt. Es wird also Arbeit in Wärme verwandelt, zugleich wird eine Wärmemenge einem Körper niederer 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

Schmidt, Thermodynamik. 2, Aufl,

etwa bei 80°C entsprechend T = 353°K eine Wärmemenge |Q| abzugeben. Dann ist

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

oder

$$Q=4,41\,L.$$

Würde man die Arbeit L 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  $|Q| = Q_0 + |L|$  abgegeben. In diesem Falle ist das als Leistungsziffer der Kälteanlage bezeichnete Verhältnis

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{L} = \frac{T_0}{T - T_0} \tag{92}$$

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 L 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, der auch für die Kältetechnik der ideale Vergleichsprozeß ist, nach dem man die Güte der praktisch benutzten Arbeitsverfahren beurteilt.

## 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 unbedenklich 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 fallen, 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, Abb. 32. Umkehrbare Kompression und Expansion eines Gases.

daß der Kolben bei adiabater Expansion in jeder Lage stehenbleibt, gerade so wie eine im indifferenten Gleichgewicht befindliche Waage. Die Zugabe oder Wegnahme eines beliebig kleinen Gewichts 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. 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 Übergewichts, also einer im Grenzfall 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 Wärmevorrat 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 WIL-HELM 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 einem Körper z. B. bei Umgebungstemperatur Wärme entziehen, daraus Arbeit gewinnen, diese Arbeit 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 es geht mit dem beteiligten Gas noch eine andere Veränderung vor, indem es von höherem auf niederen Druck entspannt wird. 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. 18). 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. 41) 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 adiabater Verdichtung im Gas bleibt, oder bei isothermer Verdichtung an einen 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 Arbeitsmittelist.

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 L umsetzen und zwischen den gleichen Temperaturen T und  $T_0$  arbeiten, wobei  $T > T_0$  sein soll. Dann gilt für den ersten Prozeß

$$|L| = |Q| - |Q_0|$$

für den zweiten Prozeß

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



Abb. 34. Carnotscher Kreisprozeß mit zwei verschiedenen Stoffen.

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

$$|Q'| > |Q|$$
 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 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 niederer 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

$$|Q'| \le |Q|$$
 und  $|Q'_0| \le |Q_0|$ .

Nehmen wir an, es sei

$$|Q'| < |Q| \, \, {
m und} \, \, |Q'_{\scriptscriptstyle 0}| < |Q_{\scriptscriptstyle 0}|,$$

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 niederer Temperatur an den höherer 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

$$\eta = 1 - \frac{|Q_0|}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T} \,. \tag{93}$$

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

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \tag{94}$$

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. Ein Hauptsatz wird als allgemein gültiges Prinzip an die Spitze gestellt und die Richtigkeit oder Unrichtigkeit von Schlüssen 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

$$\frac{Q}{|Q_0|} = \frac{T}{T_0} \,. \tag{94a}$$

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 Dampfpunkt 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 Druckoder Volumenmessungen liefert.

## 26. Beliebige umkehrbare 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. Dabei ist es gleichgültig, ob der zweite Prozeß wirklich durchführbar ist oder ob wir ihn uns nur vorstellen. (Denkbar wäre z. B. ein thermoelektrischer Prozeß, bei dem der warmen Lötstelle Wärme zugeführt, der kalten Wärme entzogen und so unmittelbar, also ohne Hilfe einer Wärmekraftmaschine Wärme in elektrische Energie verwandelt wird. Leider ist dieses verlockende Verfahren praktisch von sehr geringem Wirkungsgrad, da gute elektrische Leiter auch die Wärme gut leiten und daher zuviel Wärme nicht umkehrbar von der warmen zur kalten Lötstelle fließen lassen.) 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: der Wirkungsgrad aller zwischen Wärmespeichern derselben Temperaturen arbeitenden umkehrbaren Kreisprozesse ist derselbe.

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 keinenfalls 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 einem Verlust an Arbeit, die dann als Wärme wieder erscheint.

Bei der Reibung ist der Arbeitsverlust offenbar. Er ist aber auch bei der Wärmeübertragung durch Leitung unter endlichem Temperaturgefälle vorhanden. Hätten wir nämlich in dieses Temperaturgefälle einen Carnotschen Kreisprozeß eingeschaltet, bei dem Wärme in umkehrbarer Weise von höherer auf niedere 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.

Umkehrbare Vorgänge lassen sich in Diagrammen als Linien darstellen. Bei nichtumkehrbaren ist das nicht ohne weiteres möglich, denn dabei besitzt das Arbeitsmittel im allgemeinen überhaupt keinen einheitlichen Zustand, sondern es kommen verschiedene Zustände nebeneinander vor. Wird z. B. Wärme unter endlichem Temperaturgefälle entzogen, so treten im Arbeitsmittel, das unter einheitlichem Druck stehen möge, örtliche Temperaturunterschiede auf und damit auch Verschiedenheiten des spez. Volumens, der inneren Energie usw. Wenn man trotzdem manchmal den Verlauf nichtumkehrbarer Vorgänge als Kurven in Diagramme einzeichnet (vgl. S. 181 ff.), so hat das nur insofern einen Sinn als man sich in jedem Augenblick den nichtumkehrbaren Vorgang beendet und durch Mischung und Ausgleich einen einheitlichen Zwischenzustand hergestellt denken kann.

### 27. Die Entropie als Zustandsgröße. Das Clausiussche Integral des umkehrbaren Prozesses.

Betrachten wir einen schmalen Carnotprozeß mit einem beliebigen Körper zwischen benachbarten Adiabaten  $\alpha$  und  $\beta$  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  $\alpha$  auf die Adiabate  $\beta$  übergehen, so ist wieder

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

daraus folgt

$$\frac{dQ'_a}{T'_a} = \frac{dQ_a}{T_a} \,,$$

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

Wir können daher nach CLAUSIUS jeder Adiabaten eine Größe S zuordnen, die da-

durch bestimmt ist, daß sie sich beim Übergang zur benachbarten Adiabaten um

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{95}$$

ändert. Diese Größe S nennen wir die Entropie des arbeitenden Körpers. Ihre Änderung ist durch Messung der in umkehrbarer Weise zugeführten Wärme und der Temperatur zu ermitteln. Nach der Gl. (25) und (26) des ersten Hauptsatzes kann man dafür auch



Abb. 35. Carnotprozeß zwischen benachbarten Adiabaten.

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \tag{95a}$$

oder 
$$dS = \frac{dI - VdP}{T}$$
 (95b)

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

Längs jeder Adiabate ist dQ = 0 und daher S = konst. Die Adiabaten sind also zugleich Linien konstanter Entropie oder Isentropen. Für jeden Körper lassen sich die Adiabaten durch Versuche bestimmen, sie bilden im 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 dieser Isotherme zugeführt 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

$$S_2 - S_1 = \int_{1}^{2} \frac{dQ}{T}$$
, (95 c)

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

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint dS = 0 , \qquad (95d)$$

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 bei umkehrbarer Wärmeübertragung sind die Entropieänderungen der Speicher 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<sup>1</sup>.

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

$$dQ = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{v} dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{P} + P\right] dV$$

war ebenso wie die geleistete Arbeit vom Wege abhängig, wie wir bereits auf S. 28 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

$$dS = \frac{dU + PdV}{T(P, V)} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{v} dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{P} + P\right] dV}{T(P, V)}$$
(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

$$dz = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy = f_x(x, y) dx + f_y(x, y) dy.$$

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, gilt zwischen ihnen die Gleichung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Abschnitte 28-30 stellen etwas höhere Ansprüche und können beim ersten Studium zunächst überschlagen und später nachgeholt werden, falls der Leser auf zu große Schwierigkeiten stößt.

$$\frac{\partial f_x(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial f_y(x,y)}{\partial x}, \qquad (97)$$

wie man sofort erkennt, wenn man die partiellen Differentialquotienten  $\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}$  und  $\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}$  das zweite Mal nach der zuerst konstant gehaltenen Veränderlichen differenziert. Die Beziehung (97) 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 Ostund 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. dyfortschreitet, 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 $x_2^{x_1, y_1}$ 

schied  $\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_1} dz = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1)$  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 = Adx + Bdy 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

$$dZ = X(x, y) dx + Y(x, y) dy$$
(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

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 (100) und schreiben

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X(x,y)}{Y(x,y)}, \quad (100 \,\mathrm{a})$$

wobei die rechte Seite dieses Ausdrucks

$$-\frac{X(xy)}{Y(x,y)} = R(x,y) \quad (101)$$





eine gegebene Funktion von x und y ist. Dadurch ist in jedem Punkte x, yeine 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

$$\varphi\left(x,\,y\right)=z\tag{102}$$

2~

angesehen werden, wobei jeder Kurve ein bestimmter Wertc von z zugeordnet ist. Das Differential dieser Fläche ist natürlich ein vollständiges und lautet

$$dz = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy.$$

Für jede Kurve z = konst. dieser Fläche gilt

$$rac{\partial arphi}{\partial x} dx + rac{\partial arphi}{\partial y} dy = 0 \quad ext{oder} \quad rac{dy}{dx} = -rac{\partial arphi}{\partial x} rac{\partial arphi}{\partial y}$$

Andererseits ist nach Gl. (100a)

$$\frac{d y}{d x} = -\frac{X(x, y)}{Y(x, y)}.$$

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 Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{X(x,y)}{N(x,y)}$$
 und  $\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{Y(x,y)}{N(x,y)}$ 

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

$$d\varphi = rac{X(x,y)}{N(x,y)}dx + rac{Y(x,y)}{N(x,y)}dy$$

ein vollständiges Differential ist, und wird mit  $F(\varphi)$  eine willkürliche Funktion von  $\varphi$  eingeführt, so sieht man sofort, daß auch

$$d \Phi = F(\varphi) d\varphi = \frac{X(x,y)}{\left[\frac{N(x,y)}{F(\varphi)}\right]} dx + \frac{Y(x,y)}{\left[\frac{N(x,y)}{F(\varphi)}\right]} dy$$
(103)

ein vollständiges Differential und demnach  $\frac{N(x,y)}{F(\varphi)}$  ein neuer integrierender Nenner ist. Dabei geht  $d \Phi$  aus  $d\varphi$  durch Multiplikation mit einer nur von  $\varphi$  abhängigen willkürlichen Funktion hervor, was mit einer willkürlichen Verzerrung des Maßstabes von  $\varphi$  gleichbedeutend ist.

Zur Erläuterung dieser mathematischen Überlegungen betrachten wir das Differential

$$dz = -ydx + x\,dy. \tag{104}$$

Die Prüfung an Hand von Gl. (97) ergibt

$$rac{\partial (-y)}{\partial y} = -1 \quad ext{und} \quad rac{\partial x}{\partial x} = 1.$$

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:

$$\begin{array}{ll} x = r\cos\alpha; & dx = \cos\alpha\,dr - r\sin\alpha\,d\alpha\\ y = r\sin\alpha; & dy = \sin\alpha\,dr + r\cos\alpha\,d\alpha, \end{array}$$

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  $\alpha$  die Größe  $\frac{dz}{rd\alpha} = r$  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 verschiebt. Jedem Punkt des Raumes ist so ein Flächenelement zugeordnet.

Von der Lage aller dieser Flächenelemente kann man sich auch auf folgende Weise ein Bild machen: Dreht man um eine in der z-Achse liegende Schraubenspindel eine Schraubenmutter, so beschreiben alle Punkte der beliebig ausgedehnt gedachten Mutter bei geeigneter Steigung



Abb. 37. Lage der durch das unvollständige Differential (104) definierten Flächenelemente.

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  $\varphi$  nach der Gleichung

$$dz = N(x, y) d\varphi = -y dx + x dy$$

eingeführt. Die durch diese Gleichung definierten Flächenelemente haben im Koordinatensystem  $x, y, \varphi$  offenbar eine andere Neigung gegen die Ebene  $\varphi = \text{konst.}$  als vorher im System x, y, z gegen die Ebene z = 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 (97) erfüllt, wie man durch Differenzieren leicht erkennt.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Die Integration ergibt

$$\varphi = ln \frac{y}{x} + \text{konst.}$$

Das ist eine Schar von Flächen, die durch Parallelverschieben längs der  $\varphi$ -Achse auseinander hervorgehen. Der Ausdruck N(xy) = 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.

$$F(\varphi) = e^{\varphi} = e^{ln\frac{x}{y}} = \frac{x}{y},$$

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

$$\Phi = -rac{x}{y} + ext{konst.}$$

Das ist wieder eine Schar von Flächen, die durch Parallelverschieben längs der  $\Phi$ -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  $Q_1 - |Q_2| = L$  in Arbeit, die wir uns etwa in Gestalt eines gehobenen Gewichtes aufgespeichert denken. Da der Vorgang umkehrbar



Abb. 38 und 39. Carnotsche Kreisprozesse bei beliebiger empirischer Temperaturskala.

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

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{L}{Q_1}$$

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 L liefern, und nach Abbildung so miteinander gekoppelt sein, daß der eine zum Antrieb des andern dient, wobei ein Schwungrad die Ungleichmäßigkeit der Arbeitsabgabe und -aufnahme 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 Veränderungen auftreten. Das ist aber nach dem zweiten Hauptsatz ausgeschlossen. Es kann also nur  $|Q_{1a}| > |Q_{1b}|$  und damit auch  $|Q_{2a}| > |Q_{2b}|$ sein.

Wäre aber  $|Q_{1a}| > |Q_{1b}|$  und  $|Q_{2a}| > |Q_{2b}|$ , so brauchte man nur die Arbeitsweise beider Maschinen umzukehren, 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  $\eta$  und das Verhältnis  $\vartheta$  der umgesetzten Wärmemengen unabhängig sind von der Art des Arbeitsmittels, sie können nur abhängen von den Temperaturen der beiden Wärmespeicher, und man kann schreiben

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{1-\eta} = \vartheta(t_1, t_2).$$
(105)

Um die noch unbekannte Funktion  $\vartheta(t_1, t_2)$  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

$$\begin{split} \frac{|Q_1|}{|Q_2|} &= \vartheta \left( t_1, \, t_2 \right) \\ \frac{|Q_2|}{|Q_3|} &= \vartheta \left( t_2, \, t_3 \right) \, . \end{split}$$

Daraus folgt durch Multiplikation

$$\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \vartheta(t_1, t_2) \cdot \vartheta(t_2, t_3) .$$

$$(106)$$

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 $\mathbf{t}_3$ abgibt, so muß  $|Q'_3| = |Q_3|$  und damit die Arbeit  $L_3$  des dritten Prozesses gleich der Summe der Arbeiten  $L_1 + L_2$  der ersten beiden sein. Wäre das nicht der Fall und wäre etwa  $L_3 > (L_1 + L_2)$  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  $L_3 - (L_1 + L_2)$  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  $L_3$ — $(L_1 + L_2)$  geleistet allein dadurch, daß dem Speicher t<sub>3</sub> Wärme entzogen wird. Nach dem zweiten Hauptsatz ist aber ein solcher Vorgang unmöglich, es kann daher nicht  $|L_3| > (L_1 + L_2)$  und  $|Q_3| > |Q'_3|$  sein.

In gleicher Weise kann man durch Umkehrung der drei Prozesse nachweisen, daß auch nicht  $L_3 < (L_1 + L_2)$  und  $|Q_3| < |Q'_3|$  sein kann. Nur  $L_3 = L_1 + L_2$  und  $|Q_3| = |Q'_3|$  ist mit dem zweiten Hauptsatz verträglich.

Dann gilt aber für den dritten Prozeß auch

$$\frac{Q_1'|}{Q_3'|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \vartheta(t_1, t_3) .$$
(107)

Aus Gl. (106) und (107) folgt

$$\vartheta(t_1, t_3) = \vartheta(t_1, t_2) \cdot \vartheta(t_2, t_3) . \tag{108}$$

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  $\vartheta$  dieselbe Gestalt haben, muß  $\vartheta$  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 tist. 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

$$\vartheta(t_1, t_3) = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_3)},\tag{109}$$

und das Verhältnis der bei einem beliebigen Carnotprozeß zwischen den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  umgesetzten Wärmemengen ist

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\Theta(t_1)}{\Theta(t_2)} \,. \tag{110}$$

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  $\tau$  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  $\Theta$  als Funktion von  $\tau$  die Form

#### $\Theta[f(\tau)]$ .

Da  $\Theta$  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  $\Theta$  heraus. Man bezeichnet daher die von den zufälligen Eigenschaften eines Temperaturmeßgeräts unabhängige Größe  $\Theta$  als thermodynamische Temperatur. Da die Gl. (110) uns nur Verhältnisse von  $\Theta$  liefert, ist in der thermodynamischen Temperatur noch ein konstanter Faktor willkürlich, den wir so bestimmen, daß die Differenz der Werte beim Dampfpunkt 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)

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{T_1}{T_2} \,. \tag{111}$$

 $\Theta$  und T können sich also nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden. Da wir aber den Gradwert von T auf S. 1 auch so bestimmt hatten, daß

$$T_D - T_E = 100^\circ$$

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 angegebenemWege ableiten, der auch ohne Kreisprozesse auskommt.

Der Ausdruck für die einem beliebigen Körper zugeführte Wärme

$$dQ = dU + PdV = rac{\partial U}{\partial t} dt + \left(rac{\partial U}{\partial V} + P
ight) dV,$$

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

$$dS = \frac{dU + PdV}{N(t,V)} \tag{112}$$

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 integrierende 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 = 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. Eben-



Abb. 40. Umkehrbare Zustandsänderung zweier Körper.

so 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.

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 adiabate 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

$$dU_1 + P_1 dV_1 + dU_2 + P_2 dV_2 = 0, (113)$$

wobe<br/>i $U_1$ und $U_2$  bzw.  $P_1$ und<br/>  $P_2$  Funktionen von  $V_1$  bzw.  $V_2$ und der gemeins<br/>amen Temperatur t sind. Dafür kann man nach Gl. (112) <br/> 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 Veränderlichen  $V_1$ ,  $V_2$  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 vollständig 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 nichtumkehrbar, 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

$$F(S_1, S_2) = 0 \tag{114}$$

oder differenziert

$$\frac{\partial}{\partial S_1} \frac{F}{\delta S_1} dS_1 + \frac{\partial}{\partial S_2} \frac{F}{\delta S_2} dS_2 = 0.$$
 (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

$$N_1 = f_1(S) \cdot T \quad ext{ und } \quad N_2 = f_2(S) \cdot T$$

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 Dampfpunktes 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)

$$dS = \frac{dU + PdV}{T},\tag{115}$$

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 Erfahrungstatsachen, 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

$$ds = \frac{c_v \, d \, T + P \, d \, v}{T} \, , \tag{116}$$

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

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = c_v \left( \frac{dT}{T} + (\varkappa - 1) \frac{dv}{v} \right)$$
(117)

oder integriert bei konstanter spezifischer Wärme

$$s = c_v \left[ \ln T + (\varkappa - 1) \ln v \right] + s_1$$
 (117a)

oder

$$s = c_v ln (Tv^{\varkappa} - 1) + s_1$$
, (117b)

wobe<br/>i $s_1$  die Integrationskonstante ist. Eliminiert ma<br/>nv, so erhält man

$$s = c_p \ln \frac{T}{P \frac{\kappa - 1}{\kappa}} + s_2 .$$
 (118)

Durch Elimination von T ergibt sich

$$s = c_v \ln \left( P v^{\varkappa} \right) + s_3 \,. \tag{119}$$

Die Formeln zeigen, daß die Entropie, wie es sein muß, längs der Adiabate  $Pv^{z} =$  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,

$$\mathfrak{S} = \int_{0}^{T} \mathfrak{C}_{v} \frac{d T}{T} + \Re \ln \mathfrak{B} + \mathfrak{S}_{\mathbf{0}}, \qquad (120)$$

wobei  $\mathfrak{S}_0$  die Integrationskonstante ist.

Geht man von der spezifischen Wärme  $\mathbb{C}_p$  aus, so erhält man aus

$$dQ = \frac{\mathfrak{G}_p \, d \, T \, - \, \mathfrak{V} \, d \, P}{T}$$

in entsprechender Weise

$$\mathfrak{S} = \int_{0}^{T} \mathfrak{S}_{p} \frac{dT}{T} - \mathfrak{R} \ln P + \mathfrak{S}_{0}' \,. \tag{121}$$

Diese beiden Gleichungen stellen für  $\mathfrak{B} = \text{konst.}$ , bzw. P = 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. Zur Auswertung der Integrale in Gl. (120) und (121) trägt man zweckmäßig  $\mathfrak{C}_v$  bzw.  $\mathfrak{C}_p$  über ln T auf, denn es ist zwischen beliebigen Grenzen

$$\int_{T_1}^{T_2} \mathfrak{G}_v \frac{d}{T} T = \int_{T_1}^{T_2} \mathfrak{G}_v d(\ln T) \quad \text{und} \quad \int_{T_1}^{T_2} \mathfrak{G}_p \frac{d}{T} T = \int_{T_1}^{T_2} \mathfrak{G}_p d(\ln T)$$

und die Integrale auf den rechten Seiten dieser Gleichungen sind dann unmittelbar die Flächen über der  $(ln \ T)$ -Achse zwischen den Ordinaten  $ln \ T_1$  und  $ln \ T_2$ .

Für eine isotherme Zustandsänderung zwischen zwei Punkten 1 und 2 folgt aus Gl. (120) und (121)

$$\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 = \mathfrak{R} \ln \frac{\mathfrak{B}_1}{\mathfrak{B}_2} = \mathfrak{R} \ln \frac{P_2}{P_1}.$$
 (121a)

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 LÜDER<sup>1</sup> mit Ergänzungen und Berichtigungen von K. EDSE zusammengestellt. Die Zahlen gelten genügend genau, auch noch bei 1 at, nur bei den Dämpfen treten in der Nähe der Sättigung Abweichungen auf.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschg. Ing.-Wes. Bd. 6 (1935) S. 209. Vgl. S. 47 Fußnote.

ab. 16. ruck j	Entr p = 0a	opiedi t. Zur	fferen r Umre	$[\mathbf{z} \ \mathbb{S}_{p_o}]$	n kca. auf 11	l/kmol kg ist d	grd d lurch d	ler Ga as Mole	se zw. ekularg	ischen ewicht	0° un M (letz	d t be te Zeile	i kons e) zu di	tantem vidieren.
t	H <sub>2</sub>	D2 .	$N_2$	N2 aus Luft	02	HO	C0	NO	$H_2O$	$D_2O$	co.	$N_2O$	$SO_2$	Luft
100	2,15	2,29	2,18	2,17	2,19	2,31	2,18	2,30	2,50	2,56	2,79	3,86	3,09	2,18
200	3,78	4,08	3,82	3,81	3,90	4,18	3,86	4,00	4,46	4,58	5,15	6,41	5,62	3,83
300	5,10	5,44	5,17	5,15	5,31	5,33	5,18	5,40	6,05	6,28	7,20	8,53	7,82	5,16
400	6,23	6,63	6,32	6,29	6,59	6,46	6,35	6,60	7,43	7,81	9,05	10,41	9,75	6,34
500	7,20	7,60	7,34	7,31	7,76	7,42	7,40	7,61	8,67	9,16	10,69	12,07	11,47	7,38
009	8,05	8,53	8,25	8,22	8,74	8,32	8,35	8,55	9,82	10,39	12,18	13,63	13,00	8,33
700	8,82	9,35	9,09	9,05	9,54	9,12	9,17	9,53	10,89	11,51	13,57	15,01	14,40	9,20
800	9,54	10,10	9,85	9,81	10,38	9,83	10,00	10,23	11,87	12,58	14,87	16,30	15,68	10,00
006	10,19	10,78	10,56	10,51	11,12	10,50	10,73	10,96	12,80	13,59	16,06	17,50	16,86	10,72
1000	10,79	11,38	11,23	11,18	11,82	11,13	11,38	11,66	13,68	14,53	17,19	18,59	17,94	11,38
1100	11,35	11,98	11,86	11,80	12,50	11,72	12,03	12,33	14.50	15,41	18,24	19,62	18,96	12,01
1200	11,88	12,55	12,46	12,40	13,11	12,30	12,61	12,92	15,28	16,25	19,24	20,61	19,90	12,60
1300	12,38	13,08	13,00	12,93	13,69	12,82	13,16	13,67	16,03	17,04	20, 19	21,53	20,78	13,15
1400	12,95	13,60	13,52	13,44	14,23	13,30	13,68	14,00	16,75	17,78	21,07	22,41	21,64	13,67
1500	13,40	14,10	14,02	13,94	14,74	13,73	14,18	14,48	17,41	18,52	21,89	23, 25	22,41	14,16
1600	13,83	14,55	14,49	14,40	15,24	14,15	14,66	14,95	18,06	19,20	22,67	24,02	23,18	14,62
1700	14,24	15,11	14,93	14,84	15,69	14,37	15,02	15,40	18,68	19,88	23,40	24,75	23,87	15,06
1800	14,64	15,43	15,35	15,25	16, 11	14,97	15,46	15,85	19,24	20,50	24,07	25,47	24,56	15,47
1900	15,02	15,82	15,75	15,65	16,52	15,35	15,88	16,26	19,81	21,11	24,72	26, 14	25,18	15,87
2000	15,39	16,23	16,14	16,02	16,92	15,74	16,28	16,68	20,37	21,69	25,36	26,78	25,79	16, 26
2100	15,75	16,58	16,52	16,40	17,34	16,11	16,66	17,07	20,91	22,24	26,00	27,41	26,38	16,64
2200	16,10	16,93	16,87	16,75	17,71	16,46	17,03	17,45	21,44	22,79	26,60	27,98	26,95	17,01
2300	16,44	17,30	17,22	17,09	18,10	16,80	17,39	17,85	21,96	23,30	27,20	28,56	27,50	17,36
2400	16,77	17,65	17,56	17,42	18,45	17,15	17,73	18,18	22,45	23,80	27,78	29, 23	28,01	17,69
2500	17,09	17,98	17,88	17,74	18,79	17,46	18,06	18,57	22,92	24, 29	28, 34	29,73	28,52	18,02
2600	17,40	18,30	18,19	18,05	19,12	17,80	18,38	18,90	23,38	24,77	28,87	30,30	28,99	18, 34
2700	17,77	18,60	18,50	18,35	19,44	18,09	18,68	19,25	23,83	25,21	29,38	30,67	29,47	18,66
2800	17,99	18,90	18,80	18,65	19,76	18,37	18,97	19,58	24,28	25,65	29,89	31,25	29,94	18,95
2900	18,27	19, 19	19,09	19,94	20,07	18,65	19,25	19,91	24,72	26,09	30,38	31,63	30,42	19,23
3000	18,54	19,47	19,37	19,21	20,37	18,92	19,52	20,24	25,14	26,51	30,76	32,09	30,83	19,51
= W	2,02	4,03	28,03	28,16	32,00	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

$$ds = \frac{d u + P d v}{T}$$

zu berechnen. Für feste und flüssige Körper kann man bei nicht zu hohen Drucken wegen ihrer kleinen Wärmeausdehnung in der Regel die Expansionsarbeit Pdv gegen du vernachlässigen. Dann verschwindet der Unterschied zwischen zugeführter Wärme Q, innerer Energie u und

92

#### Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre.

Enthalpie i, und wir brauchen nur eine spezifische Wärme c einzuführen. Für die Mengeneinheit gilt dann

$$ds = \frac{du}{T} = c\frac{dT}{T} \tag{122}$$

oder

$$s = \int_{0}^{T} c \frac{dT}{T} + s_{0}$$
, (122a)

wobei  $s_0$  die Integrationskonstante ist.

Neuere theoretische Untersuchungen, die zu dem sog. Nernstschen Wärmetheorem führten, das man auch als den dritten Hauptsatz der Wärmelehre bezeichnet, vgl. S. 171, 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

$$s = \int_{0}^{T} c \, \frac{dT}{T} \,. \tag{122b}$$

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 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  $L = Q - |Q_0|$  der geleisteten



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 Qist gleich der Fläche 12ba, die abgeführte  $|Q_0|$  gleich der Fläche 43ba und die geleistete Arbeit  $L = Q - |Q_0|$  ist das Rechteck 1234. Die Formel für den Wirkungsgrad  $\eta = \frac{L}{Q} = \frac{T - T_0}{T}$  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)

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{L} = \frac{T_0}{T - T_0}$$

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. Für Gase konstanter spezifischer Wärme unterscheiden sich die beiden Diagramme nur durch den Ordinatenmaßstab, denn es ist überall  $i = c_n T$ .

### 33. Das Entropiediagramm der Gase.

Die Entropie der Mengeneinheit eines Gases von konstanter spezifischer Wärme war nach Gl. (117a)

$$s = c_v [ln T + (\varkappa - 1) ln v] + s_1,$$

bei konstantem Volumen ist dann

$$s_v = c_v \ln T + C_1,$$

wobei  $C_1 = c_v (\varkappa - 1) \ln v + s_1$  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

$$dq = T \, ds_v = c_v \, dT$$

zugeführt, demnach ist

$$\frac{c_v}{T} = \frac{ds_v}{dT} \, .$$

In Abb. 46 ist die Tangente an die Isochore gelegt und die Subtangente ac gezeichnet. Daraus folgt

$$ac = T \frac{ds_v}{dT}$$

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)

$$s_p = c_p \ln T + C_2,$$

wobe<br/>i $C_2=-c_p\frac{\varkappa-1}{\varkappa}ln\,P+s_2$ für jeden Druck Peine Konstante ist. Die



Abb. 46. T,s-Diagramm der vollkommenen Gase mit Isobaren (ausgezogen) und Isochoren (gestrichelt).

Isobaren sind also im T,s-Diagramm auch logarithmische Linien, die durch Parallelverschieben längs der s-Achse miteinander zur Dekkung 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.

Benutzt man im T,S-Diagramm für die Temperatur logarithmische Koordinaten, so werden die Isobaren und Isochoren des vollkommenen Gases konstanter spezifischer Wärme gerade Linien, was das Zeichnen der Diagramme erleichtert, man kann dann aber die Flächen nicht mehr als Wärmemengen deuten.

Eine logarithmische Temperaturskala ist auch sonst vorgeschlagen worden, in ihr hätte der absolute Nullpunkt die Temperatur —  $\infty$ , was die Schwierigkeit sich ihm zu nähern und die Unmöglichkeit, ihn zu erreichen oder gar zu unterschreiten, gut veranschaulicht. Dabei gelten aber nicht mehr so einfache Beziehungen zwischen Wärmemengen und Temperaturen bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit.

## 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 Speicher für mechanische Energie gehören etwa in Form von Gewichten, die gehoben und gesenkt werden 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 unerreichbaren 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

97

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

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 noch 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 reversiblem 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 adiabaten 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

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

bei diesen beiden Teilvorgängen. Bei einem reversiblen adiabaten Vorgang ist Das Prinzip der Vermehrung der Entropie.

$$dQ = dU + PdV = 0$$

und damit auch die Entropieänderung gleich Null.

Bei dem zweiten Teilvorgang der Zustandsänderung bei konstantem Volumen — der Erzeugung von Reibungswärme — 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 zur Berechnung der Entropieänderung verwendbar ist, sondern es wird

$$dS > rac{dQ}{T}$$

(vgl. S. 103).

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 adiabaten 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 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 Zustandänderungen 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 Zustandänderungen eines abgeschlossenen Systems, so können wir auf reversiblem, adiabatem 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  $PV^{z} =$  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 Tund  $T_0$ , einer Maschine zur Ausführung Carnotscher Kreisprozesse mit einem beliebigen Arbeitsmedium und einem GewichtG zur Aufspeicherung mechanischer Arbeit. Durch einen Carnotschen Kreisprozeß können wir dem Behälter T die Wärmemenge Q entziehen, die Arbeit L 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<sub>0</sub> eine Entropiezu-

also



nahme  $\frac{Q_0}{T_0}$ . Nach dem zweiten Hauptsatz ist

 $\sum \frac{Q}{T} = 0$ 



Die Arbeit  $L = G \cdot h$  ist dabei in dem gehobenen Gewicht aufgespeichert.

 $\Delta S = \frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = 0 \; .$ 

Lassen wir nun unter Reibung das Gewicht heruntersinken, wobei die entwickelte Reibungswärme  $Q_r = L$  an den Behälter  $T_0$  abgeführt wird, so erfährt dieser eine Entropiezunahme

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_0} = \frac{L}{T_0} \,. \tag{123}$$

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 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 also 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. (11)

$$t_m = rac{G_1 c_1 t_1 + G_2 c_2 t_2}{G_1 c_1 + G_2 c_2},$$

und die Entropiezunahme des Vorganges beträgt bei konstanten spez. Wärmen

$$\Delta S = G_1 c_1 \int_{T_1}^{T_m} \frac{dT}{T} - G_2 c_2 \int_{T_m}^{T_2} \frac{dT}{T} = G_1 c_1 ln \frac{T_m}{T_1} - G_2 c_2 ln \frac{T_2}{T_m} .$$
(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 oder dgl. eingebaut, derart, daß das Gas einen 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 und durch die Rohrwand überhaupt 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  $P_1v_1$  zuführt, während der rechte vom Gas die Arbeit  $P_2v_2$  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



$$\begin{array}{c} u_2 - u_1 + \left( \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g} \right) = (P_1 v_1 - P_2 v_2) \\ \text{er} \\ u_1 + P_1 v_1 + \frac{w_1^2}{2g} = u_2 + P_2 v_2 + \frac{w_2^2}{2g} \end{array}$$

Abb. 48. Drosselung eines Gases durch einen porösen Pfropfen a. und mit

i = u + Pv $i_1 + \frac{w_1^2}{2g} = i_2 + \frac{w_2^2}{2g}$ . (125)

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 die Enthalpie 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

$$dq = di - v dP$$

auf den Drosselvorgang mit di = 0 an, so wird

$$dq = -vdP$$
 oder integriert  $q_{12} = -\int_{P_1}^{P_2} vdP$ .

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  $-\int\limits_{P_1}^{P_2} v dP$  ist, wie wir bei der Um-

kehrung der Drucklufterzeugung 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. Tatsächlich wird diese Arbeit aber nicht gewonnen sondern im Drosselpfropfen 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 und dann dem Gas zugeführte mitgerechnet werden. Das gilt auch für andere nicht umkehrbare Vorgänge.

Daher ist die Definitionsgleichung der Entropie je kg in der Form

$$ds = \frac{d q}{T}$$

für nicht umkehrbare Vorgänge nur richtig, wenn unter dq solche in nicht umkehrbarer Weise aus Arbeit entstandenen Wärmemengen mitgezählt werden. Dasselbe gilt für die aus der Verbindung der Gl. (25) und (26) mit der Entropiedefinition folgenden Gleichungen

$$ds = \frac{du + Pdv}{T}$$
 und  $ds = \frac{di - vdP}{T}$ . (126)

Bei irreversiblen Vorgängen ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ist

$$ds = rac{dL_v}{T}$$
, (127)

wobei  $dL_v$  der durch irreversible Verwandlung in Wärme verlorene Teil der bei reversibler Durchführung des Prozesses bis zum gleichen Endvolumen gewinnbaren Arbeit ist. Die zweite Gl. (126) liefert mit di = 0den Entropiezuwachs bei der Drosselung

$$s_2 - s_1 = -\int \frac{v}{T} dP. \tag{126a}$$

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 die Enthalpie konstant bleibt und haben daher längs einer Linie i = konst. zu integrieren. Bei vollkommenen Gasen ist das zugleich die Isotherme und wir erhalten mit Hilfe der Zustandsgleichung Pv = RT die Entropieänderung bei der Drosselung

$$s_2 - s_1 = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$
. (126 b)

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 Wärmeinhalt 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 adiabate 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

$$P_1 = P \frac{V_1}{V}$$
 und  $P_2 = P \frac{V_2}{V}$  (128)

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 VANT'HOFF in die Thermodynamik eingeführten halbdurchlässigen oder semipermeablen Wände. Solche Wändelassen 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 Wasserhaut 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 Gase 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



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

$$L_2 = Q_2 = PV_2 ln \frac{V}{V_2}$$

ist. Für das Gas 1 erhält man in gleicher Weise

$$L_1 = Q_1 = PV_1 ln \frac{V}{V_1}$$

und die gesamte Arbeit der reversiblen Mischung wird:

$$L = L_1 + L_2 = PV\left(\frac{V_1}{V} ln \frac{V}{V_1} + \frac{V_2}{V} ln \frac{V}{V_2}\right), \qquad (129)$$

wobei zugleich die Wärmemenge L=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 Gmit 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

$$\Delta S = \frac{L}{T} = \frac{PV}{T} \left( \frac{V_1}{V} \ln \frac{V}{V_1} + \frac{V_2}{V} \ln \frac{V}{V_2} \right)$$
(130)

oder wenn wir für beide Gasteile die Zustandsgleichung benutzen und nach Gl. (128) die Volumenverhältnisse durch die Druckverhältnisse ersetzen

$$\Delta S = G_1 R_1 ln \frac{P}{P_1} + G_2 R_2 ln \frac{P}{P_2}.$$
 (130a)

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

106

Die maximale Arbeit von physikalischen und chemischen Zustandsänderungen. 107

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  $L_m$  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)

$$dU = dQ - dL.$$

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 dL setzt sich zusammen aus der maximalen Arbeit  $dL_m$ , die wir nutzbar machen können, und der Arbeit  $P_0 dV$ , die zur Überwindung des Druckes der Umgebung aufgewendet werden muß. Damit wird

$$dU = T_0 dS - dL_m - P_0 dV,$$

und die Integration ergibt für die maximale Arbeit

$$L_m = U_1 - U_2 - T_0(S_1 - S_2) + P_0(V_1 - V_2).$$
(131)

Dabei gelten die Indizes 1 und 2 für die Zustandsgrößen des Körper 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  $(P_1 - P_0) V_1$ , also um den Überschuß an Verdrängungsarbeit, den das Volumen  $V_1$  vom Drucke  $P_1$  in der Umgebung vom Drucke  $P_0$  besitzt. Damit ergibt sich ähnlich wie auf S. 29 unter Benutzung des Wärmeinhaltes oder der Enthalpie die technische maximale Arbeit

$$L_{mt} = I_1 - I_2 - T_0 (S_1 - S_2).$$
(131 a)

Bei der Dampfmaschine mit adiabater Expansion und mit Kondensation bei der Temperatur  $T_0$  der Umgebung ist z. B.  $I_1$  der Wärmeinhalt des Frischdampfes,  $I_2$  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. 106 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

$$dU = TdS - dL. \tag{132}$$

Darin kann man bei isothermer Durchführung der Reaktion T als konstante Größe auch hinter das Differentialzeichen setzen und erhält dann für die geleistete Arbeit

$$dL = -d \left( U - TS \right). \tag{132a}$$

Die vorausgesetzte isotherme Durchführung der Reaktion erscheint zu-

Die maximale Arbeit von physikalischen und chemischen Zustandsänderungen. 109

nächst 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

$$dL_m = dL - PdV.$$

In der Chemie ist es aber üblich, dL selbst als maximale Arbeit des chemischen Prozesses zu bezeichnen. Nach Gl. (132 a) ist dann diese maximale Arbeit gleich der Abnahme der Zustandsgröße

$$U - TS = F, \tag{133}$$

die man freie Energie nennt, und für einen endlichen Vorgang erhält man durch Integration

$$L = U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2) = F_1 - F_2 , \qquad (132a)$$

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

$$L = I_1 - I_2 - T (S_1 - S_2) = G_1 - G_2, \qquad (134)$$

also gleich der Änderung der Zustandsgröße

$$I - TS = G , \qquad (135)$$

die man freie Enthalpie (früher auch Gibbssches thermodynamisches Potential) nennt.

Freie Energie und freie Enthalpie sind in der üblichen Bezeichnungsweise negative Größen. Man kann sie im T,s-Diagramm anschaulich als Flächen darstellen, wie das Abb. 130 auf S. 214 am Beispiel des Wasserdampfes zeigt. Dabei teilt die Isobare das Rechteck  $T \cdot s$  in die beiden Teile i und -g entsprechend der Gleichung Ts = i - g, wenn wir wieder die auf 1 kg bezogenen Zustandsgrößen mit kleinen Buchstaben bezeichnen. In entsprechender Weise teilt die Isochore das Rechteck  $T \cdot s$  in u und -f.

Bei einer Änderung der inneren Energie U = F + TS bzw. der Enthalpie I = 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 in stärkerem Maße zu als U und I. Bei Umgebungstemperatur ist für die meisten chemischen Prozesse  $T (S_1 - S_2)$  klein gegen  $U_1 - U_2$  bzw.  $I_1 - I_2$ .

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  $U_{\mathbf{1}}-U_{\mathbf{2}}$ als Wärmetönung bei konstantem Volumen,  $I_1 - I_2$  als Wärmetönung bei konstantem Druck leicht bestimmen. Da bei Verbrennung technischer Brennstoffe die Änderung der gebundenen Energie nur 1-3% der Wärmetönung ausmacht, sollte theoretisch fast der gesamte Heizwert in Nutzarbeit zu verwandeln sein.

Bei reinem Kohlenstoff (Graphit) ist die maximale Arbeit bei+20 °C sogar um 0,2% größer als die Enthalpieänderung der Verbrennung.

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, 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 es sich um  $7^{\circ}$ erwärmt?

Aufgabe 13. Ein Elektromotor mit 5 kW Leistung 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  $t_1 = \pm 20^{\circ}$  schmelzen 100 kg Eis von  $-5^{\circ}$  zu Wasser von  $\pm 20^{\circ}$ . Die Schmelzwärme des Eises ist  $q_{\rm s} = 79.7$  kcal/kg, seine spez. Wärme c = 0.485 kcal/kg grd.

Wie groß ist bei diesem nicht umkehrbaren Vorgang die 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 Wärme-austausch 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  $V_1 = 5 \text{ m}^3$  Inhalt mit Luft von  $p_1 = 1$  at und  $t_1 = 20^\circ$ , der andere von  $V_2 = 2 \text{ m}^3$  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 Temperaturausgleich ein? Welche Arbeit würde bei umkehrbarer Durchfüh-

110

rung 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.-%  $N_2$  und 21 Vol.-%  $O_2$ ), wenn diese nachher denselben Druck und dieselbe Temperatur haben?

Aufgabe 18. Ein Raum von V = 50l 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  $20^{\circ}$  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 — wenigstens grundsätzlich —, 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 vorhandenen Mikrozustand kann verschiedenes eintreten. Diese Unbestimmtheit umgehen wir dadurch, daß wir vom gleichen Makrozustand ausgehend sehr viele Versuche derselben Art ausführen und die Ergebnisse mitteln. 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, proportionalist, 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 vielmals, so nähert sich mit steigender Gesamtzahl der Würfe mit 2 Augen beliebig genau dem Wert 6.

In Tab. 17 ist das tatsächliche Ergebnis von 432 Würfen 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.

Augenzahl	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
theoretische Häufigkeit . wirkliche Häufigkeit	12 11	24 16	36 38	48 53	60 69	72 75	60 57	$\begin{array}{c} 48\\ 45\end{array}$	36 27	24 29	$12 \\ 12$

Tab. 17. Ergebnisse von 432 Würfen mit 2 Würfeln.

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<sup>3</sup> 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  $N! = 3628\,800$  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 NMoleküle 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 auf die beiden Raumhälften ist offenbar  $2^N = 1024$ , 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. 23 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 Raumhälften und relative Wahrscheinlichkeit W/Wm 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
Ŵ	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 <sub>1</sub>	0	10	20	30	40	45	50	
$N_{2}$	100	90	80	70	60	55	50	
Ŵ	1	$1,6 \cdot 10^{13}$	$5,25 \cdot 10^{20}$	$2,8 \cdot 10^{25}$	$1,31 \cdot 10^{28}$	$6,65 \cdot 10^{28}$	$11,15 \cdot 10^{28}$	
$W/W_m$	$9 \cdot 10^{-30}$	$1,44 \cdot 10^{-16}$	4,72 · 10-9	$2,51 \cdot 10^{-4}$	0,1175	0,5970	1,0000	

N <sub>1</sub> 400 450 460 475	490 500
$N_2$ 600 550 540 525	510 500
$\vec{W} = 6,25 \cdot 10^{290} = 1,82 \cdot 10^{297} = 1,1 \cdot 10^{298} = 7,7 \cdot 10^{398}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$W/W_m$ 2,31 · 10 - 9 6,72 · 10 - 3 0,0408 0,285	7 0,819 1,000

N = 1000 Moleküle:

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

von 500 m/sec, wie sie etwa bei Luft von Zimmertemperatur vorhanden ist, in der Längsrichtung des Raumes bewegen. Dann legt ein Molekül



Abb. 51. Verhältnis der Häufigkeit W irgendeiner Verteilung  $N_1/N$  von N-Molekülen auf 2 Räume zur Häufigkeit  $W_m$  der gleichmäßigen Verteilung  $N_1/N = 0.5$ .

die Strecke von 2 cm in der Sekunde 25 000 mal zurück und in der Sekunde kommt es im Mittel  $25000 \cdot \frac{100}{3} = 833000$ mal vor, daß ein Molekül von einer Hälfte des Raumes in die andere hinüberwechselt<sup>1</sup>. Um alle 1,268 · 10<sup>30</sup> Möglichkeiten der Verteilung durchzuspielen, braucht man  $\frac{1,268\cdot10^{30}}{833\,000}$  Sekunden oder  $48300 \cdot 10^{12}$  Jahre. Erst etwa alle 50000 Billionen Jahre ist demnach einmal zu erwarten, daß alle Moleküle sich in einer Raumhälfte befinden und dann dauert dieser Zustand nur etwa1/25000 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, 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 Makrozuständes mit der Zahl aller überhaupt möglichen Mikrozustände vergleicht. Dabei ergibt sich, daß bei 1 Million Molekülen in unserem Raum von 2 cm<sup>3</sup> in einer Hälfte Druckschwankungen von 1/1000 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. 40 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 Wahrschein-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 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.

lichkeit 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

$$S = f(W) \tag{136}$$

zwischen der ebenfalls zunehmenden 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 voneinander 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

$$S = S_1 + S_2$$
,

da Entropie ebenso wie Volumen, innere Energie und Enthalpie der Stoffmenge verhältnisgleiche Zustandsgrößen sind. Für seine thermodynamische Wahrscheinlichkeit gilt

$$W = W_1 \cdot W_2$$

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

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$
(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 Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre.

$$f'(W_1 \cdot W_2) + W_1 \cdot W_2 f''(W_1 \cdot W_2) = 0,$$

oder

$$f'(W) + W f''(W) = 0.$$
(138)

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$f(W) = k \ln W + \text{const.}$$

wobei sich durch Einsetzen in Gl. (137) const. = 0 ergibt.

Damit erhalten wir zwischen Entropie und thermodynamischer Wahrscheinlichkeit die universelle Beziehung

$$S = k \ln W , \qquad (139)$$

Durch diese Gleichung erhält unsere auf S. 97 getroffene Verabredung, dem Endzustand eines nichtumkehrbaren Vorganges eine größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben als dem Anfangszustand, eine tiefere Begründung und einen genaueren Inhalt.

Die Größe k ist dabei die bereits auf S. 38 erwähnte Boltzmannsche Konstante, d. h. die auf ein Molekül bezogene Gaskonstante, wie man auf folgende Weise einsieht:

Ein Kilomol eines Gases, das bekanntlich  $\Re = 6,026 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ Moleküle enthält, füllt bei einer bestimmten Temperatur einen Raum vom Volumen  $\mathfrak{B}_1$  aus. Wir wollen uns nun vorstellen, daß alle Moleküle sich zufällig in einem Teil  $\mathfrak{B}_2$  des Raumes  $\mathfrak{B}_1$  zusammenfinden und den Rest  $\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_2$  leer lassen. Dabei soll von außen keine Energie zugeführt werden, so daß die innere Energie und damit auch die Temperatur des als vollkommen angenommenen Gases unverändert bleibt. Aus der Erfahrung wissen wir, daß dieser Vorgang nicht von selbst verläuft, denn seine Umkehrung, die Expansion eines Gases ohne Leistung äußerer Arbeit vom Volumen  $\mathfrak{B}_2$  auf  $\mathfrak{B}_1$  ist der früher als Drosselung bezeichnete nicht umkehrbare Vorgang. Dabei nahm nach Gl. (121a) die auf das Kilomol bezogene Entropie um

 $\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 = \Re \ln \frac{\mathfrak{B}_1}{\mathfrak{B}_2}$ 

zu.

Wir fragen nun nach der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit der Versammlung von  $\mathfrak{N}$  Molekülen in dem Teilraum  $\mathfrak{B}_2$  verglichen mit der Wahrscheinlichkeit  $W_1$  ihres Aufenthaltes im Gesamtraum  $\mathfrak{B}_1$ . Um die Zahl der möglichen Mikrozustände abzählen zu können, denken wir uns den Raum  $\mathfrak{B}_1$  in eine sehr große Zahl n sehr kleiner aber gleich großer Zellen aufgeteilt. Auf den Teilraum  $\mathfrak{B}_2$  entfallen dann  $\frac{\mathfrak{B}_2}{\mathfrak{B}_1} \cdot n$ Zellen. Ein einzelnes Molekül im Raume  $\mathfrak{B}_1$  kann sich in jedem der n Zellen befinden, es kann also n Mikrozustände annehmen und hat demnach die thermodynamische Wahrscheinlichkeit n. Für seinen Aufenthalt in dem Teilraum  $\mathfrak{B}_2$  besteht dagegen nur die thermodynamische Wahrscheinlichkeit  $\frac{\mathfrak{B}_2}{\mathfrak{B}_1} \cdot n$ . Für jedes andere Molekül gilt dasselbe. Befinden sich gleichzeitig zwei Moleküle in dem Raum, so kann jeder Mikrozustand des einen mit jedem Mikrozustand des anderen kombiniert wer-

116

den, und die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt im Raume  $\mathfrak{B}_1$  ist  $n^2$ , im Raume  $\mathfrak{B}_2$  also $\left(\frac{\mathfrak{P}_2}{\mathfrak{P}_1}\right)^2 n^2$ . Für drei Moleküle gilt entsprechend  $n^3$  und  $\left(\frac{\mathfrak{B}_2}{\mathfrak{B}_1}\right)^3 n^3$ . Für  $\mathfrak{N}$  Moleküle sind demnach die thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten

$$W_{1}=n^{\mathfrak{N}} \quad ext{und} \quad W_{2}=\left(rac{\mathfrak{B}_{2}}{\mathfrak{B}_{1}}
ight)^{\mathfrak{N}}\cdot n^{\mathfrak{N}}$$

Setzt man die Werte in Gl. (139) ein, so erhält man

$$\mathfrak{S}_1 = k\,\mathfrak{N}\,ln\,n \quad \mathrm{und} \quad \mathfrak{S}_2 = k\,\mathfrak{N}\,ln\,n + k\,\mathfrak{N}\,ln\,rac{\mathfrak{S}_2}{\mathfrak{B}_1}$$

oder

$$\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 = k \, \mathfrak{N} \, ln \, rac{\mathfrak{V}_1}{\mathfrak{V}_2}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gl. (121a) so erhält man

$$k = \Re/\Re = 1,3797 \cdot 10^{-16} \,\mathrm{erg/grd}$$
, (140)

also die Boltzmannsche Konstante.

Verkleinert man die Zellen, indem man ihre Zahl um den Faktor cauf  $c \cdot n$  erhöht, so wächst  $W_1$  um den Faktor  $c^{\mathfrak{N}}$  und  $\mathfrak{S}_1$  erhöht sich um  $k \mathfrak{N} \ln c$ . Die Entropie enthält also eine willkürliche additive Konstante, deren Größe von der Feinheit der gewählten Zellenteilung abhängt.

### 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 Zustand 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  $N_1, N_2, N_3 \ldots N_n$  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  $\varepsilon$  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. Dabei ist "Impuls" bekanntlich das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit. Tragen wir die Impulskomponenten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf, so erhalten wir den sog. Impulsraum, den wir uns in würfelförmige Zellen von der Kantenlänge  $\delta$  aufgeteilt denken können. Hat ein Molekül bestimmte Impulskomponenten, so sagen wir, es befindet sich an einer

m

bestimmten Stelle des Impulsraumes oder in einer bestimmten Zelle desselben. Die Verteilung der Impulskomponenten 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  $\delta$  gewählt werden.

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Verteilung von Molekülen auf den gewöhnlichen Raum und den Impulsraum enthält also noch einen unbestimmten Faktor C, der von den, die Feinheit der Unterteilung von Raum und Impuls kennzeichnenden kleinen Größen  $\varepsilon$  und  $\delta$  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 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 als kleinen Oscillator gedachten strahlenden Körpers nicht beliebig klein wählt, sondern für das Produkt  $\varepsilon \cdot \delta$  von der Dimension eines Impulsmomentes (Länge · Impuls) oder einer Wirkung (Energie · Zeit) eine bestimmte sehr kleine, aber doch endliche Größe, das Plancksche Wirkungsquantum

## $h = 6,626 \cdot 10^{-27} \, { m erg \ sec}$

annimmt. Dieses neue Prinzip bildet die Grundlage der Quantentheorie. Danach ist jeder Mikrozustand vom benachbarten um einen endlichen Betrag verschieden. Der zu einem sechsdimensionalen Raum der Lagen- und Impulskomponenten zusammengefaßte Verteilungsraum der Moleküle hat nicht beliebig kleine Zellen sondern nur solche der Kantenlänge h. 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 Wärmetheorem 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 Preßlufterzeugung bezog sich auf einen vollkommenen Verdichter ohne schädlichen Raum und auf seine Umkehrung, die vollkommene Preßluftmaschine. Der wirkliche technische Verdichter unterscheidet sich davon in mehrfacher Weise und wir wollen den Einfluß dieser Abweichungen jetzt untersuchen.<sup>1</sup>

### 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, das nicht in die Druckleitung ausgeschoben werden kann. Man nennt dieses Restvolumen den schädlichen Raum und kennzeichnet seine Größe durch das Verhältnis  $\varepsilon_0$  des schädlichen Raumes zum Hubvolumen.

In Abb. 52 ist das Diagramm eines Kompressors mit schädlichem Raum dargestellt, darin ist  $V_h$  das Hubvolumen,  $\varepsilon_0 V_h$  der schädliche

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Regeln für Abnahme- und Leistungsversuche an Verdichtern. 3. Aufl. DIN 1945. Berlin: VDI-Verlag 1934.

### 120 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen

Raum; seine Größe ist aus der Konstruktionszeichnung zu entnehmen, wird aber genauer durch Ausfüllen mit Öl an der fertigen Maschine bestimmt.



Abb. 52. Diagramm eines Kompressors mit schädlichem Raum.

Nach der Umkehr des Kolbens expandiert zunächst die im schädlichen Raum komprimierte Gasmenge längs der 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. 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

$$-L = \frac{n}{n-1} P_1 V_{1b} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] - \frac{n}{n-1} P_1 V_{4b} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$
$$-L = \frac{n}{n-1} P_1 V_{14} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right],$$

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 auf 1-2%, bei Schieberverdichtern auf 3-4% des Hubvolumens vermindert werden.

Das Verhältnis  $\mu = \frac{V_{14}}{V_h}$  des Ansaugevolumens zum Hubvolumen nennt man Füllung sgrad (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 Polytropen 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

oder

$$\frac{V_{4b}}{V_{3a}} = \frac{V_{4b}}{\varepsilon_0 V_h} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{n}}$$

wird

$$\mu = 1 - \varepsilon_0 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right].$$
(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

$$\varepsilon_{0}\left[\left(\frac{P_{2}}{P_{1}}\right)^{\frac{1}{n}}-1\right]=1,$$

$$\frac{P_{2}}{P_{1}}=\left(\frac{1}{\varepsilon_{0}}+1\right)^{n}$$
(142)

also

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 Indikatordiagramm 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 Ansaugeleitung auftreten, kann bei geeigneter Frequenz dieser Eigenschwingungen der Druck am Ende des Ansaugehubes größer als  $P_1$  werden, so daß die Kompressionslinie oberhalb der Linie  $P_1 =$  konst. beginnt. In diesem Falle hat man die Kompressionslinie über den Totpunkt hinaus

bis zum Schnitt mit der Linie  $P_1 =$  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.

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 Ansaugelinie 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 Flächenteile 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 Ausschiebens 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  $\lambda$  ein<sup>1</sup> und versteht darunter das Verhältnis der tatsächlich je Hub in den Druckraum geförderten Luftmenge, ausgedrückt durch ihr Volumen im Ansaugezustand, zum Hubvolumen. Der Liefergrad ist zusammen mit dem Hubvolumen ein einwandfreies Maß für die Förderleistung des Kompressors, er kann aber nicht aus dem Indikatordiagramm ermittelt werden.

Füllungsgrad  $\mu$  und Liefergrad  $\lambda$  unterscheiden sich hauptsächlich wegen der Erwärmung der Luft beim Ansaugen und wegen der nicht vollkommenen Dichtheit von Kolben, Ventilen und Stopfbüchsen.

<sup>1</sup> In den Verdichterregeln (vgl. S. 119, Fußnote) wird unser Liefergrad als "Ausnutzungsgrad" bezeichnet und das Wort "Liefergrad" in anderer Bedeutung benutzt. 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 Indikatordiagramm 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

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{T_0}{T_1} , \qquad (143)$$

wenn  $T_0$  die Temperatur der Luft im Ansaugeraum,  $T_1$  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 Verdichtungslinie 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 Indikatordiagramm 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, Wärme-

### 124 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

spannungen) und den thermometrischen Füllungsgrad verkleinern. Diese Schwierigkeiten legen schon die mehrstufige Kompression in mehreren hintereinander geschalteten Zylindern nahe. Der Haupt-



Abb. 55. Zweistufige Verdichtung.

vorteil 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 *lefabc* die adiabate, *ldgabc* 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 adiabater Kompression die

Summe der beiden Flächen 1ebc und d2ab. Es wird also im Vergleich zur adiabaten 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.

Wir wollen nun den günstigsten Wert des Zwischendruckes  $P_x$  bestimmen. Bei polytroper Kompression und für  $n = \varkappa$  auch bei adiabater ist die Summe der Leistungen beider Stufen

$$\begin{split} -L = GRT_1 \frac{n}{n-1} \bigg[ \bigg( \frac{P_x}{P_1} \bigg)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \bigg] + GRT_1 \frac{n}{n-1} \bigg[ \bigg( \frac{P_2}{P_x} \bigg)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \bigg] \\ -L = GRT_1 \frac{n}{n-1} \bigg[ \bigg( \frac{P_x}{P_1} \bigg)^{\frac{n-1}{n}} + \bigg( \frac{P_2}{P_x} \bigg)^{\frac{n-1}{n}} - 2 \bigg] \,. \end{split}$$

oder

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

$$\frac{m P_x^{m-1}}{P_1^m} - \frac{m P_2^m}{P_x^{m+1}} = 0$$

oder  $P_x^{2m} = P_1^m P_2^m$  oder  $\frac{P_x}{P_1} = \frac{P_2}{P_x}$ . (144)

Die Arbeitsersparnis 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.

Bei sehr hohen Drucken (bei Luft etwa oberhalb 100 at) führt die Rechnung nach den vorstehenden Formeln zu merklichen Abweichungen von der Wirklichkeit, da die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase, auf der sich unsere bisherigen Ableitungen aufbauen, ihre Gültigkeit verliert. Man arbeitet dann besser mit Zustandsdiagrammen, wie wir sie am Beispiel des Wasserdampfes ausführlich behandeln werden.

### e) Wirkungsgrade.

Zur Beurteilung von ausgeführten Verdichtern ist die isotherme 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

$$\eta_i = \frac{N_{is}}{N_i}$$
 der indizierte Wirkungsgrad,  
 $\eta_m = \frac{N_i}{N_e}$  der mechanische Wirkungsgrad,  
 $\eta_g = \eta_i \cdot \eta_m$  der Gesamtwirkungsgrad.

Manchmal werden die Wirkungsgrade noch auf die adiabate Verdichtungsarbeit bezogen, dabei ist aber zu beachten, daß 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 und die Gasturbine.

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. An die Stelle der gezeichneten Kolbenmaschinen können auch Turbomaschinen für Verdichtung und Entspannung treten. Die folgende theoretische Behandlung gilt für beide Maschinenarten. Zur Vereinfachung sei das Arbeitsmittel als vollkommenes Gas von konstanter spezifischer Wärme angenommen.

#### 126 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

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 Rohrschlange, bei dem konstanten Druck P unter

Zufuhr der Wärmemenge

 $Q = G c_p \left( T_3 - T_2 \right)$ 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



Abb. 56. Schema einer Heißluftmaschine mit adiabater Kompression und Expansion.

austretende Luft in einem Kühler bei dem konstanten Druck  $P_0$  wieder auf die Anfangs-

temperatur  $T_1$  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 adiabat oder isotherm ablaufen.



Abb. 57 u. 58. Prozeß der Heißluftmaschine und der Gasturbine mit adiabater Kompression und Expansion im P,V- und T,S-Diagramm.

Bei adiabaten Zustandsänderungen zwischen denselben Druckgrenzen und bei gleichen Exponenten » für Expansion und Kompression gilt für die Temperaturen

$$\frac{T_{1}}{T_{2}} = \frac{T_{4}}{T_{3}} = \left(\frac{P_{0}}{P}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad \text{und} \quad \frac{T_{4} - T_{1}}{T_{3} - T_{2}} = \frac{T_{1}}{T_{2}} = \left(\frac{P_{0}}{P}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

Die geleistete Arbeit ist die Differenz der zugeführten und der abgeführten Wärmen

$$L = Q - |Q_0| = Gc_p (T_3 - T_2) \left[ 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \right] = Gc_p (T_3 - T_2) \left[ 1 - \frac{T_1}{T_2} \right]$$

und der Wirkungsgrad wird

$$\eta = \frac{L}{Q} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa}}.$$
 (145)

Der Wirkungsgrad des adiabaten Prozesses der verlustlosen Heißluftmaschine hängt also nur vom Temperaturverhältnis  $T_1/T_2$  oder dem

Druckverhältnis  $P_0/P$  der Verdichtung ab, er ist unabhängig von der Größe der Wärmezufuhr und von der Höhe der damit verbundenen Temperatursteigerung. Abb. 57 und 58 zeigen den Vorgang im P,Vund imT,S-Diagramm. In beiden Diagrammen ist die Arbeitsfläche schraffiert, in Abb. 57 bedeutet die Fläche 12ab die Kompressions-, 34ba die



Abb. 59. Schema einer Heißluftmaschine mit isothermer Kompression und Expansion.

Expansions arbeit, 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 u. 61. Prozeß der Heißluftmaschine und der Gasturbine mit isothermer Kompression und Expansion im P,V- und T, S-Diagramm.

 $T_1\!=\!T_2 ~~{\rm und} ~~T_3\!=\!T_4\!.$ 

Die beiden in Erwärmer und Kühler ausgetauschten Wärmemengen

$$Q_{23} = Gc_p (T_3 - T_2)$$
 und  $|Q_{41}| = Gc_p (T_4 - T_1)$ 

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

127

#### 128 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

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

$$\begin{split} Q_{34} = G \, R \, T_3 \, ln \, \frac{P}{P_0} \\ |Q_{12}| = G \, R \, T_1 \, ln \, \frac{P}{P_0} \\ L = Q_{34} - |Q_{12}| = G \, R \, (T_3 - T_1) \, ln \, \frac{P}{P_0} \, . \end{split}$$

Damit wird der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{L}{Q_{34}} = \frac{T_3 - T_1}{T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_3}.$$
 (146)

Der Wirkungsgrad der Heißluftmaschine mit isothermer Kompression und Expansion ist also gleich dem des Carnotschen Prozesses.

Die vorstehenden Formeln gelten für verlustlose Maschinen, bei Berücksichtigung von Wirkungsgraden der Kompression und Expansion werden die Ausdrücke verwickelter.

Die Heißluftmaschine als Kolbenmaschine ist heute ohne praktisches Interesse, als Strömungsmaschine bestehend aus einem Turboverdichter und einer Gasturbine beginnt sie dagegen größere Bedeutung zu gewinnen dank der Steigerung der Gütegrade dieser Maschine durch die Fortschritte der Strömungslehre.

Bei der Gasturbine kann die Erhitzung der verdichteten Arbeitsluft durch Einspritzen von Brennstoff als innere Wärmezufuhr oder wie beim Dampfkessel durch Heizflächen hindurch als äußere Wärmezufuhr erfolgen. Bei dem sog. offenen Kreislauf saugt der Verdichter die Luft aus dem Freien mit dem Druck und der Temperatur der Umgebung an, und die Turbine läßt sie mit höherer Temperatur wieder ins Freie austreten. Lufterhitzung durch innere Wärmezufuhr ist nur bei offenem Kreislauf möglich. Bei geschlossenem Kreislauf läuft immer dasselbe Arbeitsgas um, ihm wird im Erhitzer Wärme durch Heizflächen hindurch zugeführt und hinter der Turbine vor Wiedereintritt in den Verdichter ebenfalls durch Heizflächen hindurch wieder entzogen.

Will man hohe Wirkungsgrade erreichen, so ist bei beiden Systemen ein Wärmetauscher nötig, der im Gegenstrom Wärme von dem heißen Arbeitsgas hinter der Turbine an das aus dem Verdichter kommende kältere Gas überträgt, bevor ihm die Verbrennungswärme zugeführt wird.

Das Schema einer Gasturbinenanlage mit offenem Kreislauf<sup>1</sup> und innerer Wärmezufuhr zeigt Abb. 62. Die aus dem Freien angesaugte Luft wird im Verdichter a auf höheren Druck gebracht, vorgewärmt und dann in der Brennkammer b durch Einspritzen von Brennstoff erhitzt. Darauf wird sie in der Turbine c unter Arbeitsleistung entspannt, gibt im Wärme-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> STODOLA, A.: Z. VDI, Bd. 84 (1940) S. 17.

tauscher d einen Teilihrer Restwärme zur Luftvorwärmung ab und tritt dann ins Freie aus. Im Stromerzeuger e wird endlich die Nutzarbeit des Prozesses in elektrische Energie verwandelt. Das T,S-Diagramm des

Vorganges zeigt Abb. 63. Dabei entspricht die Isobare AB der Erhitzung durch innere Verbrennung, BC ist die Expansionslinie, deren Neigung gegen die Senkrechte die Entropiezunahme durch Verluste angibt. Längs

wieder



Abb.62. Gasturbinenprozeß Verdichter, b Brenn c Gasturbine, kammer, d Wärmetauscher, e elektrischer Stromerzeuger.

CD wird Wärme im Wärmeaustauscher entzogen, DE entspricht dem mit dem Auspuff verbundenen Wärmeentzug. Bei E wird frische Luft angesaugt und längs EF verdichtet, wobei die Neigung der Kompressionslinie



die Entropie- Abb. 63. Wärmediagramm des Gasturbinenprozesses mit offenem Kreiszunahme durch die Verlauf nach Abb. 62. luste des Verdichters

darstellt. Längs FA wird der verdichteten Luft die dem Abgas längs CD entzogene Wärme zugeführt. Da der Wärmetauscher ein Temperaturgefälle benötigt, liegen die Punkte von CD bei höheren Temperaturen als die entsprechenden der Kurve AF.

Eine Gasturbine mit geschlossenem Kreislauf<sup>1</sup> zeigt schematisch die Abb. 64. Dabei ist a der Lufterhitzer mit der Rostfeuerung b und dem Vorwärmer c für die Verbrennungsluft. In der Rohrschlange des Lufterhitzers wird die in geschlossenem Kreislauf umlaufende Arbeitsluft erhitzt, dann leistet sie Arbeit in der Gasturbine d, gibt in dem Wärmetauscher e einen Teil ihrer Restwärme an die aus dem Verdichter kommende Luft ab und wird

einem Flüssigkeitsin kühler f möglichst tief heruntergekühlt. Dann wird sie im Verdichter qauf höheren Druck gebracht, im Wärmetauscher vorgewärmt und in der Feuerung weiter erdes Vorganges für einen oberen Druck des Arbeits-



uer reuerung weiter er-hitzt. Das T, s-Diagramm des Vorganges für einen e Wärmetauscher, f Kühler, z Verdichter, h elektrischer Stromerzeuger.

mittels von 24 at und einen unteren Druck von 6 at zeigt Abb. 65. Dabei entspricht AB der Wärmezufuhr in der Feuerung, BC der Entspannung in der Turbine. Längs CD wird Wärme im Wärmeaustauscher e wieder in den Kreislauf gegeben, längs DE wird Wärme durch den

<sup>1</sup> ACKERET, J. und C. KELLER: Z. VDI, Bd. 85 (1941) S. 491.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Kühler f abgeführt. Die Verdichtung erfolgt in diesem Beispiel in drei Stufen EF, GH und JK, dazwischen wird längs FG und HJ gekühlt. (Diese Zwischenkühler sind in dem Schema der Abb. 65 fortgelassen.) Auf der Strecke KA wird im Wärmetauscher die längs CD abgegebene Wärme wieder aufgenommen. Die zugeführte Wärme entspricht der Fläche unter AB, die abgeführte der Summe der Flächen unter DE, FGund HJ. Die gewonnene Nutzarbeit ist die Differenz beider. An Hand eines maßstäblichen T, S-Diagrammes der Luft lassen sich so alle Einzelheiten des Vorganges genau verfolgen.



Abb. 65. Wärmediagramm des Gasturbinenprozesses mit geschlossenem Kreislauf nach Abb. 64.

Die stufenweise Verdichtung mit Zwischenkühlung ist bereits eine Annäherung an die theoretisch günstigere isotherme Verdichtung. Auch die Entspannung läßt sich der Isotherme annähern, indem man sie in mehrere Stufen zerlegt und dazwischen immer wieder Wärme zuführt<sup>1</sup>. Bei sehr vielen Stufen für Verdichtung und Entspannung nähert man sich dann dem Prozeß der Abb. 61, dessen Wirkungsgrad dem des Carnotprozesses entspricht und damit das absolute Optimum eines zwischen gegebenen Temperaturgrenzen arbeiten-Wärmekraftprozesses erreicht. den Wie weit sich eine solche stufenweise Entspannung und Erhitzung

durchführen läßt, müssen praktische Gesichtspunkte entscheiden.

Der offene Gasturbinenprozeß mit innerer Verbrennung ist einfacher und benötigt weniger Heizfläche, er erfordert aber hochwertige ohne Rückstände wie Asche, Teer usw. verbrennende Brennstoffe, da sonst Wärmetauscher und Turbine verschmutzt oder beschädigt werden. Der geschlossene Kreislauf braucht Heizflächen ähnlich einem Dampfkessel, er kommt mit beliebigem billigem Brennstoff aus. Wärmetauscher und Turbine werden nur von reiner Luft oder einem andern Arbeitsgas beaufschlagt und bleiben sauber. Außerdem erlaubt er die Wahl eines erhöhten Druckniveaus für die Arbeitsluft, wodurch die Abmessungen von Verdichter, Turbine und Wärmetauschern sich verkleinern. Die Leistung regelt man durch Steuern der Brennstoffzufuhr ebenso wie beim Zugleich ändert man aber auch den Druck und offenen Prozeß. damit die Dichte des Arbeitsmittels durch Zufuhr oder Ablassen von Luft, denn die Leistung aller Strömungsmaschinen ist der Dichte des Arbeitsmittels verhältnisgleich. Dieses Regelverfahren erlaubt es, Verdichter und Turbine auch bei Teillast an demselben günstigsten Betriebspunkt zu fahren, indem man zwar die Absolutwerte des Druckes ändert, aber alle Druckverhältnisse und damit auch alle Geschwindigkeiten ungeändert läßt.

<sup>1</sup> MANGOLD, G.: Z. VDI, Bd. 81 (1937) S. 489.

## 40. Die Arbeitsprozesse bei Verbrennungsmotoren.

Die weitaus wichtigste Heißgasmaschine ist heute der Verbrennungsmotor als Kolbenmaschine mit innerer Verbrennung, wobei die Wärme durch Verbrennen eines Gemisches von Luft mit Gas oder mit einem

nebelförmigen Kraftstoff<sup>1</sup>  $\mathbf{im}$ Zylinder entwickelt wird.

Man unterscheidet zwei Verfahren, das Viertakt- und das Zweitaktverfahren.

Beim Viertaktverfahren, dessen Diagramm Abb. 66 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 Ausschieben der Verbrennungsgase (4. Takt)

Beim Zweitaktverfahren,

dessen Diagramm Abb. 67 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)

- $4-\theta$  den Auspuff

Der Auspuff erfolgt bei Zweitaktmaschinen, wie in der Abb. 67 angedeutet, meist durch Schlitze. welche durch den Kolben freigelegt werden.

Ferner unterscheidet man: Ottomotoren, auch Verpuffungs- oder Zündermotoren genannt, mit plötzlicher durch besondere, in der Regel elektrische Zündung eingeleitete Verbrennung im Totpunkt mit raschem Druck. anstieg entsprechend der Linie 23 der Abb. 66. Dieselmotoren,



Abb. 66. Viertaktverfahren mit Verpuffung.



auch Gleichdruck- oder Bren- zweitaktverfahren mit Gleichdruckverbrennung.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bei Verbrennungsmotoren wird der Brennstoff meist als "Kraftstoff" bezeichnet.
132 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

nermotoren genannt, saugen reine Luft an, verdichten sie und spritzen den Brennstoff bei nahezu gleichbleibendem Druck nach Linie 23 der Abb. 67 in die hochverdichtete und dadurch stark erhitzte Luft ein, wobei er sich von selbst entzündet.

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) Das Otto- oder Verpuffungsverfahren.

Am Ende des Saughubes ist der Zylinder in Punkt 1 der Abb. 68 mit dem brennbaren Gemisch von Umgebungstemperatur und atmosphärischem Druck gefüllt. Bei flüssigen Kraftstoffen kann das Gemisch entweder vor dem Zylinder in einem Vergaser gebildet werden (Vergasermotor) oder durch Einspritzen des Kraftstoffesin den Zylinder während des Saughubes (Einspritzmotor). Längsder 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. 69 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 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 adiabate Expansion nach Abb. 68 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

$$L_v = ext{Fläche 144'} = Q_0 - |Q_0'|$$

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.



Abb. 68 u. 69. Theoretischer Prozeß des Verpuffungsmotors im P, V- und T, S-Diagramm.

Bezeichnet man als Verdichtungsverhältnis den Ausdruck

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_k + V_h}{V_k} , \qquad (147)$$

so ist, wenn für Kompressions- und Expansionslinie Adiabaten mit gleichen Exponenten  $\varkappa$  angenommen werden,

$$\frac{P_2}{P_1} \!=\! \frac{P_3}{P_4} \!=\! \varepsilon^{\varkappa}$$

und

$$\frac{T_2}{T_1} \!=\! \frac{T_3}{T_4} \!=\! \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} \!=\! \varepsilon^{\varkappa - 1} \,. \label{eq:T2}$$

Bei konstanter spez. Wärme der Gase ist für G kg Arbeitsgas

134 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

und der Wirkungsgrad $\eta=\frac{L}{Q}=1-\frac{|Q_0|}{Q}=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}$ oder

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\varkappa - 1}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}.$$
 (148)

Der Wirkungsgrad hängt also ebenso wie bei der adiabaten Heißluftmaschine außer von  $\varkappa$  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 Ottomotoren durch die Selbstentzündungstemperatur des Gemisches begrenzt, die bei der adiabaten Verdichtung nicht erreicht werden darf, da sonst die Verbrennung schon während der Kompression einsetzen würde.

### b) Das Diesel- oder Gleichdruckverfahren.

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



Abb. 70 u. 71. Theoretischer Prozeß des Gleichdruckmotors im P,V- und T,S-Diagramm.

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. 70 durch das Einspritzvolumen  $V_e$  und bezeichnen

Die Arbeitsprozesse bei Verbrennungsmotoren.

$$\varphi = \frac{V_k + V_e}{V_k} \tag{149}$$

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

$$Q = G c_p (T_{3'} - T_2)$$

die längs der Isochore 41 abgeführt gedachte Auspuffwärme ist

$$|Q_0| = G c_v (T_4 - T_1).$$

In Abb. 71 ist der Gleichdruckprozeß in ein T, S-Diagramm übertragen. Darin werden die Wärmemengen Q und  $|Q_0|$  durch die Flächen 23' b a und 41 ab dargestellt. Da längs der Adiabaten 12 und 3' 4 ein Wärmeaustausch nicht stattfindet, ist

und

$$\eta = \frac{L}{Q} = 1 - \frac{1}{\varkappa} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

 $L = Q - |Q_0|$ 

oder

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varkappa} \frac{\frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} - \frac{T_1}{T_2}}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \,.$$

Für den Verpuffungsprozeß 1234 war

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \frac{1}{\epsilon^{\varkappa - 1}}$$

Weiter ist auf der Isobare 23'

$$\frac{T_{\mathbf{3}'}}{T_{\mathbf{2}}} = \frac{\varphi V_k}{V_k} = \varphi ,$$

auf der Adiabate 33'

$$\frac{T_3}{T_{3'}} = \varphi^{\varkappa - 1},$$

Damit wird

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_{3'}}{T_2} \frac{T_3}{T_{3'}} = \varphi^{\varkappa},$$

dieses eingesetzt ergibt

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varkappa \, \varepsilon^{\varkappa - 1}} \, \frac{\varphi^{\varkappa} - 1}{\varphi - 1} \,. \tag{150}$$

Der theoretische Wirkungsgrad des Gleichdruckprozesses hängt also außer von  $\varkappa$  nur vom Verdichtungsverhältnis  $\varepsilon$  und vom Einspritzverhältnis  $\varphi$  ab, das sich mit steigender Belastung vergrößert.

135

136 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

### 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



Abb. 72. Gemischter Prozeß des Verbrennungsmotors.

nach Abb. 72 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

$$\eta = 1 - \frac{\psi \varphi^{\varkappa} - 1}{\varepsilon^{\varkappa - 1} [\psi - 1 + \varkappa \psi (\varphi - 1)]}.$$
(151)

Darin sind Gl. (148) und (150) als Sonderfälle enthalten. (Ableitung s. Aufg. 22 S. 145.)

Tab.19 zeigt für Verpuffungsmotoren die nach Gl. (148) für ein Gas mit  $\varkappa = 1,35$ 

berechnete Zunahme des Wirkungsgrades mit dem Druckverhältnis $P_2/P_1$  der Kompression und dem zugehörigen Verdichtungsverhältnis  $\varepsilon$ .

Tab. 19. Theoretische Wirkungsgrade des Ottomotors.

$P_{2}/P_{1}$	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 6, bei Flugmotoren bis zu 8, 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  $\varkappa = 1,35$  die Änderung des Wirkungsgrades mit dem Einspritzverhältnis nach Gl. (150) berechnet.

Tab. 20. Theoretische Wirkungsgrade des Dieselmotors.

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) Abweichungen des Vorganges in der wirklichen Maschine vom theoretischen Vergleichsprozeß; Wirkungsgrade.

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 Vergleichsprozeß:

1. Die Verbrennung erfolgt beim Verpuffungsprozeß nicht augenblicklich im Totpunkt, sondern erstreckt sich über längere Zeit. Dadurch wird die scharfe Spitze des Verpuffungsprozesses abgerundet und die Arbeitsfläche verkleinert. Beim Gleichdruckprozeß 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 Ausschieben der Verbrennungsgase und das Ansaugen des neuen Gemisches ist Arbeit erforderlich, die im Diagramm des Viertaktmotors nach Abb. 66 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)<sup>1</sup>.

Unter L haben wir die Arbeit des theoretischen Vergleichsprozesses einer vollkommenen Maschine verstanden, wobei aber je nach dem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> NUSSELT, W.: Der Wärmeübergang in der Verbrennungskraftmaschine. VDI-Forsch.-H. 264, Berlin 1929.

### 138 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

Arbeitsverfahren (Gasturbine, Otto- oder Dieselmotor) verschiedene Prozesse zugrunde gelegt werden können und auch keine Einheitlichkeit darüber herrscht, ob man die wirklichen Eigenschaften des Arbeitsmittels (Temperaturabhängigkeit der spez. Wärmen, Änderungen der Zusammensetzung durch Gaswechsel und gegebenenfalls durch Dissoziation zugrunde legen oder mit einem idealisierten Arbeitsmittel konstanter spez. Wärme und unveränderlicher Zusammensetzung rechnen soll.

Unter Q haben wir die bei der Verbrennung entwickelte Wärme entsprechend dem Heizwert des Kraftstoffes verstanden. Wir bezeichnen mit  $L_i$  die mit Hilfe eines Indikatordiagrammes zu ermittelnde innere oder indizierte Arbeit, mit  $L_e$  die effektive oder Nutzarbeit an der Welle. Dann ist

$$\eta_{th} = rac{L}{Q}$$
 der thermische Wirkungsgrad des theoretischen Prozesses der vollkommenen Maschine

$$\eta_i = rac{L_i}{Q}$$
 der innere Wirkungsgrad der Maschine,  
 $\eta_g = rac{L_i}{L}$  der Gütegrad (auch indizierter Wirkungsgrad),  
 $\eta_m = rac{L_e}{L_i}$  der mechanische Wirkungsgrad,

 $\eta_e = \eta_{th} \cdot \eta_g \cdot \eta_m = \eta_i \cdot \eta_m = rac{L_e}{Q} ext{ der effektive oder Nutzwirkungsgrad}.$ 

Berechnet man die theoretische Arbeit L mit den wirklichen Eigenschaften des Arbeitsmittels, so ist  $\eta_q$  der Gütegrad der Maschine und  $1 - \eta_q$  ein Maß für die vorstehend unter 1 bis 4 angegebenen Verluste. Wird dagegen die theoretische Arbeit mit einem idealen Arbeitsmittel konstanter spez. Wärme und unveränderlicher Zusammensetzung berechnet, so kann man  $\eta_q$  in zwei Faktoren zerlegen, von denen der eine den Gütegrad der Maschine angibt, während der andere ein Maß für die Abweichung des Arbeitsmittels vom Idealfall ist und als Gütegrad des Arbeitsmittels bezeichnet werden kann.

Beim mechanischen Wirkungsgrad ist zu beachten, daß er nicht nur die Reibung des Kolbens und der Lager umfaßt, sondern auch die Antriebsarbeit für die Hilfsmaschinen, wie Zündmaschine, Pumpen zur Schmierung, Spülung und Einspritzung und gegebenenfalls des Laders.

Statt der Arbeit L benutzt man häufig die Arbeit je Zeiteinheit oder Leistung N. Ferner gebraucht man oft den Begriff des mittleren Arbeitsdruckes P, der sich in kg/m<sup>2</sup> aus der Leistung N in mkg/s, dem Hubvolumen  $V_h$  in m<sup>3</sup> und der sekundlichen Drehzahl n nach der Formel

$$P = k \frac{N}{n V_h}$$

ergibt. Dabei ist k = l für Zweitaktmotoren und k = 2 für Viertaktmotoren, da bei diesen nur auf jede zweite Umdrehung ein Arbeitshub kommt. Setzt man die Leistung in PS, die Drehzahl in U/min und das Hubvolumen in Litern ein, so erhält man den mittleren Arbeitsdruck in at nach der Formel Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit usw.

$$p[\text{at}] = K \frac{N[\text{PS}]}{n[1/\text{min}] Vh[1]}$$

die aber nun keine Größengleichung (vgl. S. 15) mehr darstellt und in der K = 450 für Zweitakt- und K = 900 für Viertaktmotoren ist. Bei doppeltwirkenden Zylindern sind die Hubräume von Kurbel- und Deckelseite zu addieren, bei Mehrzylindermaschinen ist unter  $V_h$  die Summe der Hubräume aller Zylinder zu verstehen.

Der Arbeit je Zeiteinheit entspricht eine Wärmezufuhr je Zeiteinheit oder Wärmeleistung, die man als Produkt  $BH_u$  aus dem meist in kg/h gemessenen Kraftstoffverbrauch B und dem in kcal/kg angegebenem unteren Heizwert  $H_u$  erhält. Die je Einheit der Zeit und Leistung verbrauchte meist in g/PSh angegebene Kraftstoffmenge heißt spezifischer Kraftstoffverbrauch b. In gleicher Weise spricht man von dem in g/PSh angegebenen spezifischen Schmierstoffverbrauch  $b_s$ . Bei Messungen ist zu beachten, daß auch der Schmierstoff teilweise mitverbrennen und zur Leistung der Maschine beitragen kann.

# 41. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen und der Änderung der Zusammensetzung des Arbeitsmittels bei Gasmaschinenprozessen.

Bei der Behandlung der Heißluftmaschine, der Gasturbine und des Verbrennungsmotors haben wir bisher angenommen, daß sich das Arbeitsmittel wie ein vollkommenes Gas konstanter spezifischer Wärme verhält, das chemisch unverändert bleibt und dem in einem Kreisprozeß nur Wärme und Arbeit zugeführt oder entzogen wird. Durch diese Vereinfachungen ergeben sich geschlossene Formeln, aus denen man leicht die wesentlichen Zusammenhänge erkennt. Die Ergebnisse weichen aber zahlenmäßig erheblich von der Wirklichkeit ab aus folgenden Gründen:

Bei hohen Temperaturen macht sich die Zunahme der spezifischen Wärme geltend. Dazukommt, daß alle Gase insbesondere gasförmige Verbindungen bei Temperaturen über 1500°C teilweise in ihre Bestandteile dissoziieren, wobei Wärme gebunden wird und sich im allgemeinen die Molzahländert. Für den Arbeitsprozeß des Ottomotors hat Schnell<sup>1</sup> die genauere Rechnung unter Berücksichtigung veränderlicher spezifischer Wärmen und der Dissoziation durchgeführt, sie ist recht umständlich und ergibt nicht unerheblich kleinere Wirkungsgrade als die vereinfachte Rechnung. Bei einem Benzinmotor mit einem Druckverhältnis der Verdichtung von z. B.  $P_2/P_1 = 8$  erhält man nach Schnell  $\eta = 0.34$  an Stelle des in Tab. 19 angegebenen Wertes von 0.417. Trotzdem werden der Einfachheit halber meist Vergleichsprozesse mit konstanter spezifischer Wärme benutzt. Man muß sich dann aber 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 Eigen-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> SCHNELL, H.: Der indizierte Wirkungsgrad der Gasmaschine. VDI-Forsch.-Heft 316. Berlin 1929.

### 140 Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen.

schaften des Arbeitsmittels von denen eines vollkommenen Gases mit konstanter spezifischer Wärme zurückzuführen sind.

Auch mittels vollständiger Zustandsdiagramme, z. B. i,s-Tafeln läßt sich die genaue Berechnung durchführen, aber diese Tafeln müssen genau genommen für jede Gaszusammensetzung besonders gezeichnet werden. Praktisch genügt allerdings ein Satz von Tafeln für verschiedene typische Brennstoffe und für eine Anzahl von Brennstoff-Luft-Verhältnissen, wie sie z. B. Pflaum<sup>1</sup> berechnet hat. Ein Diagramm, das in einem Kurvenblatt Änderungen der Gaszusammensetzung und des Luftüberschusses näherungsweise bei Temperaturen bis zu 1400°C zu berücksichtigen erlaubt, haben Lutz und Wolf<sup>2</sup> angegeben. Dabei ist die Adiabate nicht mehr senkrecht, sondern je nach der Gaszusammensetzung mehr oder weniger geneigt.

Für die Berechnung von Verbrennungsmotoren und Gasturbinen genügt es für alle praktischen Zwecke, nur die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen zu berücksichtigen<sup>3</sup> und das Gas als vollkommen anzusehen. Im folgenden wollen wir zeigen, wie man dann ohne großen Aufwand die Rechnung durchführen kann.

Beziehen wir die Zustandsgrößen auf 1 kmol als Mengeneinheit des arbeitenden Gases und benutzen dafür wieder große deutsche Buchstaben, so lautet die Zustandsgleichung

$$P\mathfrak{B} = \mathfrak{R}T$$

und es ist auch bei veränderlichen spezifischen Wärmen

$$\mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = \mathfrak{R}T.$$

Für den Arbeitsgewinn bei einmaliger Entspannung einer bestimmten Gasmenge gilt

$$L_{12} = \int_{1}^{2} P d\mathfrak{B} = \mathfrak{U}_{1} - \mathfrak{U}_{2}$$
 wobei  $\mathfrak{U} = \mathfrak{U}(t) = \int_{0}^{t} \mathfrak{C}_{v} dt$ 

wird. Die technische Arbeit eines durch eine Maschine dauernd hindurchtretenden Gases ist dagegen

$$L = \int_{1}^{2} \mathfrak{B} dP = \mathfrak{F}_{1} - \mathfrak{F}_{2} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{F} = \mathfrak{F}(t) = \int_{0}^{t} \mathfrak{G}_{p} t.$$

Die Entropieänderung bei umkehrbaren Vorgängen ist (vgl. S. 91)

$$d\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{C}_v dT}{T} + \mathfrak{R} \, \frac{d\mathfrak{V}}{\mathfrak{V}} = \frac{\mathfrak{C}_p dT}{T} - \mathfrak{R} \, \frac{dP}{P}$$

oder integriert

$$\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 = \int\limits_{a}^{1} \mathfrak{C}_v \, rac{dT}{T} + \mathfrak{R} \, \ln rac{\mathfrak{V}_1}{\mathfrak{V}_2} = \int\limits_{a}^{1} \mathfrak{C}_p \, rac{dT}{T} - \mathfrak{R} \, \ln rac{P_1}{P_2} \, .$$

Die Entropieänderung setzt sich also zusammen aus einem nur von der Temperaturänderung abhängigen Teil

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> PFLAUM, W.: J, s-Diagramm für Verbrennungsgase und ihre Anwendung auf die Verbrennungsmaschine. Berlin: VDI-Verlag 1932. <sup>2</sup> LUTZ, O. und F. WOLF: J, S-Tafel für Luft und Verbrennungsgase. Berlin

<sup>1938.</sup> 

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> SCHMIDT, E.: Ib. 1938 d. dtsch. Luftfahrtforschung, Erg. Bd. S. 314.

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit usw.

$$\mathfrak{S}_{c1} - \mathfrak{S}_{c2} = \int_{2}^{1} \mathfrak{C}_{c} \frac{dT}{T}$$
 bzw.  $\mathfrak{S}_{p1} - \mathfrak{S}_{p2} = \int_{2}^{1} \mathfrak{C}_{p} \frac{dT}{T}$ 

und einem nur vom Volumen bzw. vom Druck abhängigen Teil

$$\Re \ln \frac{\mathfrak{B}_1}{\mathfrak{B}_2} \quad \text{bzw.} \quad - \Re \ln \frac{P_1}{P_2} \,.$$
  
Die Ausdrücke  $\mathfrak{S}_v = \int_{\mathfrak{o}^{\mathfrak{G}_{\mathcal{C}}}}^t \mathfrak{S}_v \frac{dT}{T} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}_p = \int_{\mathfrak{o}^{\mathfrak{G}_{\mathcal{C}}}}^t \mathfrak{S}_p \frac{dT}{T} \text{ bei denen der}$ 

Index angibt, ob sie aus der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck gebildet sind, hängen nur von der Temperatur ab und werden als "Entropiefunktionen" bezeichnet.

Da bei adiabater Zustandsänderung die Entropie konstant bleibt, muß die durch Verändern des Volumens oder des Druckes verursachte Änderung des einen, von diesen Zustandsgrößen unmittelbar abhängigen Teils der Entropie gerade ausgeglichen werden durch eine entgegengesetzte gleiche Änderung des anderen Teils, also der zugehörigen Entropiefunktion, d. h. es muß sein

$$\mathfrak{S}_{i1} - \mathfrak{S}_{v2} = - \, \Re \ln rac{\mathfrak{B}_1}{\mathfrak{B}_2} \, \, \, \mathrm{bzw.} \, \, \, \, \mathfrak{S}_{p1} - \mathfrak{S}_{p2} = \mathfrak{R} \ln rac{P_1}{P_2} \, .$$

Als Unterlage für die Rechnung sind für die wichtigsten in Verbrennungsgasen vorkommenden Gase innere Energie und Enthalpie und Entropiefunktion S, in Tab. 21, 22 und 23 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, sie sind<sup>1</sup> aus den spezifischen Wärmen der Tab. 12 und 13 (S. 45 und 46) berechnet. Die Entropie function  $\mathfrak{S}_p$  ist mit der bereits in Tab. 16 Entropiedifferenz  $\mathfrak{S}_{p_{\bullet}}$ identisch.



(S. 92) wiedergegebenen Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spez. Fintropiodifferenze

tropledifierenz  $\mathfrak{S}_{p_0}$  Das Diagramm ist maßstäblich richtig für die Verbrennung ntisch. von Benzin (c = 0.85; h = 0.15) mit dem Luftverhältnis Um z.B. die technische  $\lambda = 1.4$ . Die Zustandsänderung 12 entspricht einer adiabaten Entspannung im Verhältnis  $P_1$ ;  $P_2 = 10$ .

der adiabaten Entspannung eines Rauchgases zwischen gegebenen Druckgrenzen zu ermitteln, berechnet man zunächst für die gegebene Zusammensetzung des Gases mit Hilfe der Tab. 13 und 16 die Enthal-

Arbeit  $L = \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2$  bei

141

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. Fußnote S. 47.

#### Tab. 21.

Differenz der inneren Energie  $\mathfrak{U}$  in kcal/kmol zwischen 0°C und der Temperatur t für einige Gase im idealen Gaszustand (ohne Berücksichtigung der Dissoziation).

t °C	${ m H}_2$	$N_2$ rein	O <sub>2</sub>	со	$H_2O$	CO2	SO2	Luft	N2 aus Luft <sup>1</sup>
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	122.4	124.4	125.4	124.4	151.4	167.4	184.4	124.4	124.3
100	493.4	498.4	506.4	499.4	608.4	718.4	775.4	498.4	498.3
200	990.8	999.8	1 034	1 003	1 232	1 524	1 634	1 003	999.6
300	1 4 9 2	1 510	1582	1 519	1 878	2395	2558	1 519	1 510
400	1 995	2 034	2 1 5 6	2053	2556	3342	3531	2053	2033
500	2500	2574	2 750	2 602	3 266	4339	4551	2601	2573
600	3 011	3 128	3 360	3 168	3 994	5377	5606	3164	3 1 2 6
700	3 530	3 698	3 984	3 751	4 748	6445	6677	3744	3695
800	4 059	4263	4626	4351	5563	7574	7 785	4344	4259
900	4 595	4892	5271	4962	6 388	8 702	8 894	4953	4 886
1000	5139	5502	5 924	5583	7248	9867	10 016	5575	5495
1100	5692	6 1 1 9	6 589	6 210	8 141	11 038	11 145	6 197	6111
1200	6255	6748	7259	6848	9 0 3 9	12 239	12 281	6828	6738
1300	6825	7 381	7 937	7 493	9 980	13 434	13420	7467	$7\ 369$
1400	7402	8 0 2 2	8 6 2 0	8 141	10 922	14 646	$14\ 580$	8 0 4 9	8 008
1500	7 997	8 671	9 306	8 795	11 900	15 880	15740	8766	8655
1600	8 603	9 326	10 000	9461	12 890	17 110	16 910	9424	9 309
1700	9 221	9 982	10 700	10 120	13 910	18 360	18 090	10 0 90	9962
1800	9841	10 640	11 390	10 780	14 930	19 580	19 270	10750	10 620
1900	10470	11 300	12 100	11450	15970	20 830	20460	11420	11280
2000	11 110	11 970	12 820	12 130	17040	22 110	21660	12 100	11 950
2100	11740	12650	13 540	12 800	18 110	23 380	_	12 780	$12\ 620$
2200	12 390	13 320	14270	13 490	19 190	24660		13 460	13 290
2300	13 040	14 010	15000	14 170	20 290	25 940		14 150	13 970
2400	13 710	14680	15730	14-850	21 390	27 230		14 830	$14\ 650$
2500	14 370	15370	16470	15540	22500	$28\ 520$		15 520	$15\ 330$
2600	15 040	16050	$17\ 220$	16 230	23 610	29 820		16 220	16 010
2700	15 730	16740	17 970	16 910	24730	31 130		16 910	16690
2800	16 400	17430	18 720	$17\ 600$	25880	32430		17 600	17 380
2900	17 080	18 110	19 480	18 300	27 020	<b>33</b> 750		18 300	18 060
3000	17 780	18 800	20240	18 990	28180	35050		19 000	$18\ 750$

<sup>1</sup> d. h. bei Berücksichtigung des Gehaltes an Argon.

pie  $\Im$  und die Entropiefunktion  $\mathfrak{S}_p$  nach der Mischungsregel und trägt sie, wie Abb. 73 zeigt, über die Temperatur t auf.

Zu der gegebenen Temperatur  $t_1$  des Anfangszustandes erhält man in den Punkten 1 und 1' die zugehörigen Werte von  $\mathfrak{F}_1$  und  $\mathfrak{S}_{p1}$ . Vermindert man  $\mathfrak{S}_{p1}$  um  $\mathfrak{R} \ln \frac{P_1}{P_2}$  so ergibt sich im Punkte 2' die Entropiefunktion des Endzustandes und als dessen Abzisse die Temperatur  $t_2$  und dazu im Punkte 2 auch die Enthalpie  $\mathfrak{F}_2$  des Endzustandes. Die Ordinatendifferenz der Punkte 1 und 2 ist dann die gesuchte technische Arbeit  $L = \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2$ .

In entsprechender Weise erhält man die Arbeit  $L_{12}$  der einmaligen Entspannung, indem man von  $\mathfrak{l}$  und  $\mathfrak{S}_v$  ausgeht und  $\mathfrak{S}_v$  um  $\Re \ln \frac{\mathfrak{B}_2}{\mathfrak{B}_1}$ vermindert.

### Tab. 22.

Differenz	der Enthalpie 3 in kcal/kmol zwischen 0°C und der Te	•m-
	peratur t für einige Gase im idealen Gaszustand	
	(ohne Berücksichtigung der Dissoziation).	

A									
°C t	${ m H_2}$	$N_2$ rein	$O_2$	со	$H_2O$	CO2	$SO_2$	Luft	N2 aus Luft
	0	0	0	0	0	0	0	0	0
95	179	174	175	174	901	917	924	174	179 4
100	609	607	705	609	201	017	434 074	607	604 5
200	1388	1 307	1 / 31	1400	1 690	1 0 917	2 021	1 400	1 209
300	2.088	2 106	2178	2115	2 474	2 9 9 1	3 154	2115	2 008
400	2 789	2 828	2 950	2 847	3 350	4 136	4 325	2 847	2818
500	3 493	3 567	3 743	3 595	4259	5 3 2 9	5544	3 594	3 554
600	4 203	4 320	4 552	4 360	5 186	6 569	6 798	4 356	4 304
700	4 920	5 088	5 374	5141	6 138	7 835	8 067	5 134	5 068
800	5 648	5 852	6 215	5 940	7152	9 163	9 374	5 933	5 829
900	6 382	6 6 7 9	7 058	6749	8 175	10 4 90	10 680	6 740	6 6 5 2
1000	7 125	7 488	7 910	7569	9 2 3 4	11 850	12000	7561	7457
1100	7 877	8 304	8 774	8 395	10 330	13 223	13 330	8 382	8 269
1200	8 638	9 131	9 642	9 231	11420	14 620	14660	9 211	9 0 9 2
1300	9 407	9 963	10520	10 080	12560	16 020	16 000	10 050	9 920
1400	10 180	10 800	11400	10 920	13 700	17 430	17 360	10 890	10750
1500	10 980	11650	12 290	11 770	14,880	18850	18 720	11 750	11600
1600	11780	12 500	13 180	12 460	16 070	20 290	20 090	12 600	12450
1700	12600	13 360	14070	13500	17 290	21 740	21 470	13 460	13 300
1800	13 420	14 210	14 970	14 360	18500	23 150	22840	14 320	14150
1900	14240	15080	15880	15 230	19 740	24 610	24 230	15 190	15010
2000	15080	15950	16 790	16 100	21010	26 080	25640	16 070	15870
2100	15910	16820	$17\ 710$	16 970	22280	27 550	-	16950	16 740
2200	16760	17 690	18640	17860	$23\ 560$	29030		$17\ 830$	$17\ 610$
2300	$17\ 610$	18570	19570	18740	24860	30510		18 720	18490
2400	18 470	19 450	20 497	19 620	26 150	32 000		19 600	19 360
2500	19 340	20 330	21 435	20 502	27 460	33 490		20 490	20 230
2600	20 200	21 220		21 390		34 990	-		21 110
2700	21 080	22 100		22 275	30 100	36 490			21 990
2800	21 960	22 990		23 165	31 440	37 990		23 160	22 880
2900	22 840			24 056	32 780	39 510		24 060	23 750
3000	23 730	24 760	26 200	24,950	34 140	41 010		24 970	24640

Auch auf die adiabate Verdichtung reiner Luft oder eines Kraftstoffgas-Luft-Gemisches läßt sich das Verfahren anwenden, doch ist hier wegen der niedrigeren Temperaturen die elementare Rechnung mit konstanten spezifischen Wärmen weniger ungenau und bei Druckverhältnissen bis etwa 1:20 praktisch meist ausreichend.

Beachtet man, wie später im Abschn. XIII gezeigt wird, daß bei der Verbrennung unter konstantem Druck die vom Eispunkt an gezählte Enthalpie sich um den Heizwert bei konstantem Druck, bei der Verbrennung unter konstantem Volumen die innere Energie um den Heizwert bei konstantem Volumen erhöht, so lassen sich alle einzelnen Zustandsänderungen und damit auch die ganzen Kreisprozesse von Gasturbinen und Verbrennungsmotoren unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen und der Änderung der Zusammensetzung des Arbeitsmittels durch den Gaswechsel berechnen. Für Verbrennungsmotoren kann man dabei mit Vorteil von Leitertafeln

144	Anwandung dar Gasgasatza und dar baidan Hauntsä	tzo auf Casmasahinon
TII	Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsa	uze aut Gasmaschmen.

### Tab. 23.

Differenz der Entropie  $\mathfrak{S}_v$  in kcal/kmol grd zwischen 0°C und der Temperatur t für einige Gase im idealen Gaszustand (ohne Berücksichtigung der Dissoziation).

			1	1					
⁺ ℃	$\mathbf{H}_{2}$	N₂ rein	02	со	$H_2O$	CO2	SO2	Luft	N2 aus Luft
	0	0		0	0	0	0	0	0
25	0 38	0.40	0.42	0.44	0.48	0.57	0 69	0.43	0.40
100	1.52	1.55	1.57	1.56	1.99	0,07	9.49	1.56	1.55
200	9,60	9.74	1,07	9.77	1,00	4.06	4,40	9.74	1,00
200	2,05	2,74	2,01	2,11	1 59	5 73	6 19	2,14	2,14
400	3,00	3,08	1 20	3,71	5.66	7.96	0,10	3,09	4 50
500	5 10	5.97	5.61	5 22	6,00	9 69	0.14	5 21	5.94
300 600	5,10	5.04	6 99	6,00	0,02	0,04	3,14	6,01	5.01
700	6 90	0,04	6 00	0,03	7,01	3,07	10,40	0,04	0,91
200	6,00	0,07	0,98	0,00	0,00	11,03	11,00	0,00	0,00
000	0,82	7,10	0,00	1,40	9,10	12,19	12,72	7,02	7,15
1000	7,04	0.01	0,20	0.94	9,00	10,21	10,74	1,00	0,07
11000	7,91	0,01	0,70	0,04	10,09	14,14	14,00	8,32	8,10
100	8,10	8,09	9,29	0,80	11,24	10,04	10,40	0,00	8,03
1200	8,00	9,10	9,70	9,20	11,90	10,87	10,29	9,25	9,00
1300	8,93	9,04	10,21	9,69	12,50	10,71	17,03	9,67	9,47
1400	9,31	9,94	10,63	10,07	13,14	17,40	17,75	10,06	9,80
1500	9,65	10,32	11,03	10,44	13,68	18,16	18,43	10,45	10,24
1600	9,98	10,67	11,42	10,81	14,25	18,83	19,07	10,80	10,58
1700	10,30	11,02	11,79	11,14	14,75	19,47	19,66	11,16	10,92
1800	10,60	11,30	12,08	11,45	15,21	20,02	20,20	11,43	10,20
1900	10,88	11,61	12,40	11,77	15,69	20,58	20,74	11,74	11,51
2000	11,15	11,92	12,71	12,07	16,16	21,15	21,31	12,05	11,81
2100	11,44	12,23	13,03	12,35	$16,\!62$	21,70	-	12,35	12,11
2200	11,72	12,49	13,33	12,62	17,06	22,22		12,61	12,37
2300	11,98	12,77	13,65	12,91	17,51	22,75	-	12,91	12,64
2400	12,23	13,03	13,92	13,17	17,93	$23,\!25$		13,16	12,89
2500	12,49	13,28	14,19	13,42	18,32	23,73		13,42	13, 14
2600	12,73	13,52	14,45	13,68	18,71	24,21	_	13,67	13,38
2700	12,95	13,76	14,70	13,94	19,10	24,64	—	13,92	13,61
2800	13,18	$13,99^{\circ}$	14,96	14,16	19,48	25,07	-	14,14	13,84
2900	13,40	14,22	15,20	14,38	19,85	25,50		14,36	14,07
3000	13.61	14.44	15,46	14,59	20,21	25.93		14.58	14.18

Gebrauch machen<sup>1</sup>; für Gasturbinen ist eine Darstellung der Enthalpie über dem Luftverhältnis zweckmäßig.

Aufgabe 19. Ein einfachwirkender zweistufiger Kompressor soll bei n = 300 Umdr./min stündlich V = 100 m<sup>3</sup> Luft von b = 760 mm Q.S. und  $t_1 = 15^{\circ}$  auf  $p_2 = 40$  at verdichten. Wie verteilt man das Druckgefälle auf beide Stufen? Wie groß ist die theore-

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 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. Ein Ottomotor mit 6 Liter Hubvolumen und 1 Liter Kompressionsvolumen saugt brennbares Gasgemisch von  $20^{\circ}$  und 1 at an (1), verdichtet adiabatisch (2), zündet und verbrennt bei konstantem Volumen (3), wobei

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> SCHMIDT, E.: Jb. 1938 d. dtsch. Luftfahrtsforschg., Erg.-Bd. S. 314.

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 ?

Auf gabe 21. Der Zylinder einer einfachwirkenden Dieselmaschine hat 131 Hubraum und 11 Verdichtungsraum. Der Arbeitsvorgang der Maschine werde durch folgenden Idealprozeß ersetzt: Adiabate 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). Adiabate 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. 42. 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 Drücken 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 Erstarren 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 Ge-

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

misch 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 soviele flüssige und feste Phasen vorhanden wie nicht miteinander mischbare Bestandteile. Auch ein chemisch einheitlicher Körper kann mehr als eine feste Phase haben,



Abb. 74. Die Verdampfung.

wenn er in verschiedenen Modifikationen vorkommt.

In einem Zylinder befinde sich 1 kg Wasser von 0° unter konstantem, etwa nach Abb. 74 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° 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. 75 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. 76, die linke und die rechte Grenzkurve. Bei nicht zu hohen Drücken verläuft die linke Grenzkurve fast parallel zur Achse. Mit steigendem Druck wird die VolumenGase und Dämpfe, der Verdampfungsvorgang und die P, v, T-Diagramme. 147

zunahme v''-v' bei der Verdampfung immer kleiner, die beiden Kurven nähern sich und gehen schließlich, wie Abb. 76 zeigt, in einem Punkte Kineinander über, den man als kritischen Punkt bezeichnet. Versucht man bei noch höheren Drücken 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 gasförmige Phase trennt. In Dampfkesseln wird manchmal 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



Abb. 75. Dampfdruckkurven einiger Flüssigkeiten.

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  $v_k=3,09$   $10^{-3}$  m<sup>3</sup>/kg.

In Tab. 24 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 Drücken in der Nähe ihres Erstarrungspunktes. Bei den meisten organischen Flüssigkeiten liegt der kritische Druck zwischen 30 und 80 at.

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 Drücken 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

Stoff	Zeichen	Krit. Druck kg/cm²	Krit. Temp. °C	Krit. Volumen <i>v<sub>k</sub></i> dm <sup>s</sup> /kg	Normales Volumen v <sub>o</sub> d.Flüssigkeit dm <sup>3</sup> /kg	$\frac{v_k}{v_0}$
Quecksilber	$_{ m Hg}$	1077	1460	0,2	0,074	2,71
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	54,1	425,7			
Wasser	H <sub>2</sub> O	225,5	374,1	3,04	1,00016	3,04
Benzol	$C_6H_6$	49,6	288,6	3,28	1,11	2,98
Alkohol	$C_2H_6O$	65,1	243	3,6	1,36	2,64
Äther	$C_4H_{10}O$	37,5	194	3,8	1,4	2,7
Äthylchlorid	$C_2H_5Cl$	5 <b>4</b> ,8	185			
Schwefl. Säure	SŌ,	80,4	157,3	1,92	0,64	3,0
Methylchlorid	CH <sub>3</sub> Cl	68,1	143,1	2,7		
Ammoniak	NH,	115,2	132,4	4,24	1,43	2,96
Chlorwasserstoff .	HCl	85,8	51,4			
Stickoxydul	N <sub>2</sub> O	74,0	36,5	2,2		
Azetylen	C <b>,H</b> ,	64,1	35.7	4,33		
Äthan	$C_{a}H_{6}$	50,5	35,0	4.8		
Kohlendioxyd	CÔ, °	75,8	31,0	2,16	0.84	2.57
Äthylen	C <sub>2</sub> H,	52,3	9,5	4.7	· —	
Methan	CĦ	47,2		6,18		•
Stickoxvd	NO	67.2	94,0			
Sauerstoff	0.	51.4	-118 <b>.8</b>	2,33	0.80	2,92
Argon	Ar	49,6	-122.4	1,9	0,698	2.75
Kohlenoxyd	CO	35,6	-140.2	3,22	1.17	2,76
Luft		38,5	-140.7	3,2	1.26	2.5
Stickstoff	N.	34,6	-147.1	3,22	1.14	2.82
Wasserstoff	H,	13,2	-239.9	32,3	13.3	2.43
Helium	Не́	2,34	-267,9	15	6,8	2,24

Tab. 24. Kritische Daten einiger Stoffe, geordnet nach den kritischen Temperaturen.



Abb. 76. P, v-Diagramm des Wasserdampfes.

atmosphärischen ist, weicht das Verhalten ihrer Dämpfe bei atmosphärischem Druck nur wenig von dem des vollkommenen Gases ab.

Verdichtet man überhitzten Dampf bei konstanter Temperatur z. B.

Gase und Dämpfe, der Verdampfungsvorgang und die P, v, T-Diagramme. 149

von  $300^{\circ}$  durch Verkleinern seines Volumens, so nimmt der Druck ähnlich wie bei einem vollkommenen Gase nahezu nach einer Hyperbel zu, vgl. Abb. 76. Sobald der Sättigungsdruck erreicht ist, beginnt die Kondensation, 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. 76. Bei Temperaturen unterhalb der kri-



Abb. 77. Zustandsfläche des Wasserdampfes in perspektivischer Darstellung.

tischen 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 Wendetangente richtet sich auf, bis schließlich der Kurvenverlauf sich immer mehr glättet und sich den hyperbelförmigen Isothermen des vollkommenen Gases angleicht.

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 gelehrt hatte, unter die



kritischenTemperaturen dieser Gase herunterzukommen, gelang es, sie zu verflüssigen.

Die Kurvenschar der Abb. 76 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. 77 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. 78. Eine dritte Darstellung nach Abb. 79 durch Isochoren in der P. t-Ebene erhält als Schar der man Schnittkurven der Zu-

standsfläche mit den Ebenen v = 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.

0,03

0,05

400

300

£ -

Abb. 79. p, t-Diagramm des Wasserdampfes.

200

100

 $= 0.1 \, m^3/kg$ 

Außerhalb der Grenzkurven ist der Zustand des Dampfes oder der

500

°C 600

100

50

0

Flüssigkeit stets durch zwei beliebige Zustandsgrößen gekennzeichnet. Zwischen den Grenzkurven ist durch eine der beiden Angaben von Poder T die andere mitbestimmt, da während des ganzen Verdampfungsvorganges P und T unverändert bleiben. Es wächst dabei aber das spezifische Volumen, über das wir nun eine Angabe machen müssen. Bezeichnen wir den Dampfgehalt, d.h. den jeweils verdampften Bruchteil des Stoffes mit x, so daß x = 0 der Flüssigkeit bei Sättigungs-



temperatur 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 linearen Gleichung

$$v = (1 - x) v' + x v'' = v' + x (v'' - v').$$
(152)

In Abb. 76 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. 80, in der  $\frac{P_v}{T}$  über tfür verschiedene Drücke dargestellt ist. Für den Druck Null ist dieser Ausdruck gleich der Gaskonstanten R.

# 43. 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. 212), daß man sie auch aus der thermischen Zustandsgleichung ableiten kann. Ebenso wie beim spezifischen Volumen sollen die Zustandsgrößen für Flüssigkeit im Sättigungszustand mit i', u' und s', für Dampf im Sättigungszustand mit i'', u'' und s''bezeichnet werden. Für die Technik am wichtigsten sind die Enthalpie (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 die Enthalpie  $i = i'_0 = 0$  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+Pv den kleinen negativen Wert

$$u_0' = -P_0 v_0' = -62.3 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^2} \cdot 0.001 \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}} = -0.0623 \frac{\mathrm{mkg}}{\mathrm{kg}}$$

Fügt man auf der rechten Seite den Faktor  $\frac{1 \text{ kcal}}{426.8 \text{ mkg}}$  hinzu, der nach Gl. (12) auf S. 18 den Wert 1 hat, so erhält man in Wärmemaß

$$u'_0 = -0,000146 \, rac{
m kcal}{
m kg}$$
 .

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  $i_0 = Pv_0$ , d. h. die Enthalpie 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

$$u = \int dq - \int P dv$$

bestimmt werden; dabei ist  $-\int P dv$  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  $Pv_0$ . Ist  $i_0$  für alle Drücke bekannt, so ermittelt man die Enthalpie bei beliebigen Temperaturen durch Messen der bei konstantem Druck zur Erwärmung von 0° auf t notwendigen Wärmezufuhr.

Als Flüssigkeitswärme  $q_f$  bezeichnet man die Wärmemenge, die nötig ist, um Wasser bei irgendeinem beliebigen, konstant gehaltenen Druck von 0° auf Sättigungstemperatur zu bringen, sie hängt mit der Enthalpie durch die Gleichung

$$i' = i_0 + q_t \tag{153}$$

zusammen. Bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$  sind i', u' und  $q_f$  praktisch gleich, bei hohen Temperaturen werden aber die Unterschiede merklich:

bei	$200^{\circ}$	entspr	. 15,86	at	ist $i$	2' = 203,5	u'=203,1	q = 203,1
,,	<b>3</b> 00°	,,	87,6	,,	,,	= 321,0	= 318,1	= 318,9
,,	<b>3</b> 50°	,,	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

$$r = i'' - i' = u'' - u' + P(v'' - v')$$
(154)

gleich der Zunahme der Enthalpie bei der Verdampfung und besteht nach

$$r = \rho + \psi \tag{154a}$$

aus der inneren Verdampfungswärme

$$\varrho = u^{\prime\prime} - u^{\prime} \tag{154b}$$

und der äußeren Verdampfungswärme

$$\psi = P\left(v^{\prime\prime} - v^{\prime}\right) \ . \tag{154c}$$

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  $1/13}$  der gesamten Verdampfungswärme.

Die Summe

$$\lambda = q_t + r \tag{155}$$

aus Flüssigkeits- und Verdampfungswärme bezeichnet man auch als Erzeugungswärme des trocken gesättigten Dampfes.

Die Entropiezunahme bei der Verdampfung beträgt

$$s^{\prime\prime} - s^{\prime} = \frac{r}{T_s} , \qquad (156)$$

wobei  $T_s$  die Sättigungstemperatur ist.

Für das überhitzte Gebiet bestimmt man die Enthalpie 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

$$i = i'' + q_{\bar{u}} = i'' + \int_{T_s}^T c_p \, dT$$
 (157)

Die Entropie des überhitzten Dampfes ergibt sich aus

$$s = s^{\prime\prime} + \int_{T_s}^T c_p \frac{dT}{T} , \qquad (158)$$

wobei wieder längs einer Isobare zu integrieren ist.



Abb. 81. 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. 81 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 andie Grenzkurve ab- $\mathbf{mit}$ nehmender Temperatur stark an und wird im kritischen Punkt, wie wir später sehen werden, so- $\mathbf{gar}$ unendlich groß. Durch Integrieren der Fläche unter einer Iso-

bare erhält man unmittelbar das für die Berechnung der Enthalpie 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

$$u = u'' + \int_{T_s}^{T} c_v \, d \, T,$$
 (159)

wobei längs einer Isochoren zu integrieren ist oder besser nach der Gleichung u = i - Pv auf dem Wege über die Enthalpie. 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 Enthalpie 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.

# 44. 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.





Tab. I, III und IV des Anhanges zeigen solche Dampftafeln.

Für das Naßdampfgebiet zwischen den Grenzkurven erhält man die Zustandsgrößen für einen gegebenen Dampfgehalt x ebenso wie beim spezifischen Volumen nach den Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} v = (1-x) v' + x v'' = v' + x (v'' - v'), \\ i = (1-x) i' + x i'' = i' + xr, \\ u = (1-x) u' + x u'' = u' + x (u'' - u'), \\ s = (1-x) s' + x s'' = s' + x \frac{r}{T}. \end{array} \right\} (160)$$

Für das Gebiet der Flüssigkeit und des überhitzten Dampfes gibt Tab. II des Anhanges das spezifische Volumen, die Enthalpie und die Entropie für eine Anzahl von Drücken und Temperaturen.



Abb. 83. i, p-Diagramm des Wasserdampfes.

Anschaulicher als Tabellen sind Darstellungen der Zustandsgrößen Diagrammen. in Die Enthalpie des Wassers und Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck gibt das *i*, *t*-Diagramm der Abb. 82, in das die Isobaren eingezeichnet sind. Man sieht daraus, daß Enthalpie die des gesättigten Dampfes i'' und damit auch die davon nur um die kleine. aus Tab. II des Anhanges entnehmbare Größe  $i_0$  verschiedene Erzeugungswärme, mit steigender Temperatur zunächst ansteigt, ein Maximum überschreitet und dann wieder fällt. Gesättigter Dampf z.B.



Abb. 84. p, i-Diagramm der Kohlensäure.

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 Drücken, die dem kritischen nahekommen, ist der Unterschied bei hohen Temperaturen nicht zu vernachlässigen, wie die Isobare für 250 at zeigt.



Abb. 85. T. s-Diagramm des Wasserdampfes mit Isobaren (ausgezogen), Isochoren (gestrichelt) und Kurven gleichen Wärmeeinhaltes (strichpunktiert).

Eine etwas andere Darstellung gibt das i, p-Diagramm der Abb. 83 mit den Isothermen. Solche Diagramme sind besonders in der Kältetechnik gebräuchlich. Abb. 84 gibt ein mit der Enthalpie als Abszisse und dem Druck als Ordinate gezeichnetes p, i-Diagramm der Kohlensäure. Darin ist unten auch der Bereich der festen Kohlensäure mitenthalten. Der Sprung *ab* in der linken Grenzkurve bedeutet die Erstarrungswärme der Kohlensäure und das anschließende Stück *bd* ist die Grenzkurve für die Verdampfung oder Sublimation der festen Kohlensäure. Das Gebiet *aKc* des Diagramms gilt für Gemische von flüssiger und gasförmiger, das Gebiet *dbce* für Gemische von fester und gasförmiger Kohlensäure. Für Wasserdampf bevorzugt man in der Technik Diagramme mit der Entropie als Abszisse. Abb. 85 zeigt das T, s-Diagramm des Wasserdampfes. Darin sind die Isobaren 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. 86. 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 Drucke bei Annäherung an die Grenzkurve zunehmen und im kritischen Punkt unendlich werden muß. Im Gebiet der Flüssigkeit fallen die Isobaren bei nicht zu hohen Drucken 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 oabcde unter der Isobare in Abb. 86 die Enthalpie von überhitztem Dampf dar. Dabei ist abgo die Enthalpie i' des Wassers im Sättigungszustand oder praktisch auch die Flüssigkeitswärme  $q_f$ , das Rechteck gbcf die Verdampfungswärme r und die Fläche cdef die Überhitzungswärme  $q_{ii}$ . 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 schmäler werdenden Streifen zusammenschrumpft.

Ermittelt man für alle Zustandspunkte T, s die Enthalpie als Fläche unter der zugehörigen Isobare und verbindet die Punktegleicher Enthalpie,



Abb. 87. i, s-Diagramm des Wasserdampfes.

so erhält man im T,s-Diagramm die Kurven i = konst. der Abb. 85. 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. 87. 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 praktisch 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-Dia-



gramm kann man den Verlauf der Isothermen und Isobaren im einzelnen entwickeln. In das Naßdampfgebiet des i, s-Diagramms der Abb. 87 sind endlich noch die Kurvengleichen Dampfgehaltes x 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. 87 durch starke Umrahmung abgegrenzten und in Tafel A des Anhanges in größerem Maßstab gezeichneten Teil des *i*, *s*-Diagramms aus.

Grenzkurve von Diphenyloxyd, 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. bei Benzol oder dem als Wärmetransportmittel bei hohen Temperaturen gebrauchten und auch als Betriebsflüssigkeit für Dampfkessel vorgeschlagenen Diphenyloxyd hängt die Grenzkurve, wie in Abb. 88 dargestellt, nach rechts über.

### 45. 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 Mollierschen 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.

### 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

$$u_2 - u_1 = (x_2 - x_1) \varrho$$

und es wird die Expansionsarbeit

$$L_{12} \!=\! (x_2 \!-\!\!x_1) \, P \, (v^{\prime\prime} \!-\!\!v^\prime) = (x_2 \!-\!\!x_1) \, \psi$$

geleistet. In der letzten Gleichung kann für nicht zu große Drücke das Flüssigkeitsvolumen v' gegen das Dampfvolumen v'' in der Regel vernachlässigt werden. Aus den letzten drei Gleichungen folgt

$$q_{12}: (u_2 - u_1): L_{12} = r: \varrho: \psi.$$
(161)

Im überhitzten Gebiet erhält man die Wärmezufuhr längs der Isobare aus den Diagrammen als Änderung der Enthalpie.

### 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. 89 zeigt. Soll der Druck von  $P_1$  im Punkte 1 mit dem Anfangsdampfgehalt  $x_1$  auf  $P_2$  in Punkt 2 mit dem noch unbekannten 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
$$v_{1} = v_{2}, \text{ damit wird}$$

$$x_{2} = x_{1} \frac{v''_{1} - v'_{1}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$+ \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{1} = v_{2}, u_{2} = v_{2} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{2} = v_{2} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{2} = v_{2} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{3} = v_{3} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{3} = v_{3} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{3} = v_{3} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

$$u_{3} = v_{3} + \frac{v'_{1} - v'_{2}}{v''_{2} - v'_{2}},$$

und es ist die Wärmemenge



 $q_{12} = u_2 - u_1 = u'_2 - u'_1 + x_2 \varrho_2 - x_1 \varrho_1$ 

zuzuführen, wobei die Zustandsgrößen an den Grenzkurven für die Drucke  $P_1$  und  $P_2$  aus den Dampftafeln 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

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

bei Drucksteigerung durch Wärmezufuhr den linken Ast der Grenzkurve entsprechend der Linie *ab* der Abb. 89, bei *b* ist dann aller Dampf wieder verflüssigt. Denken wir uns z.B. ein geschlossenes Gefäß mit dem unveränderlichen Volumen von 0,002 m<sup>3</sup>, 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 $100^{\circ}$	200°	<b>3</b> 00°	<b>33</b> 0°	<b>34</b> 0°	<b>3</b> 50°	<b>3</b> 60°	<b>364°</b>	
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  $340^{\circ}$  und 149 at sein Maximum mit x = 0,0394 erreicht. Bei weiterer Temperatursteigerung kondensiert der Dampf wieder, bis bei etwa  $364^{\circ}$  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. 85 bereits dargestellten Verlauf der Isochoren. Die Flächen unter den Isochoren im T, s-Diagramm stellen die innere Energie dar.

### c) Adiabate Zustandsänderung.

Adiabate 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. 90, 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 weiterer Entspannung längs der Line 34 der Druck bis auf den des Tripelpunktes (vgl. S. 168), so gefriert das zunächst in Form feiner Flüssigkeitstropfen ausgeschiedene Wasser bei 0,0098° 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. Dabei treten aber häufig Unterkühlungen und Übersättigungen auf, d. h. Wasser bleibt noch flüssig und Dampf noch gasförmig bis herab zu Temperaturen, bei denen eigentlich nur der feste oder flüssige Zustand möglich sein sollte. Man spricht dann von "metastabilem" Gleichgewicht (vgl. S. 206). Durch eine geeignete Störung, z. B. durch Hineinbringen einer winzigen Menge der Gleichgewichtsphase — eines Eiskristalles oder eines Wassertröpfchens — stellt sich aber rasch das stabile Gleichgewicht unter Entropiezunahme ein.

Entspannt man Wasser vom Sättigungszustand adiabatisch, so verdampft es teilweise entsprechend der Linie *ab* der Abb. 90, 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 geschwun-

genen, von der Senkrechten nur wenig 7 abweichenden Linie x = 0.5.

Im P, v-Diagramm kann man die Adiabaten des überhitzten Dampfes bei nicht zu hohen Drücken wie bei den Gasen durch die Gleichung

$$Pv^{1,30} = P_1v_1^{1,30} = \text{konst.}$$
 (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 adiabate Expansion näherungsweise durch die Polytrope
$$Pv^n = P_1v^n_1$$
 (163)

darstellen, wobei der Exponent nach der Gleichung

$$n = 1,035 + 0,1x \tag{163a}$$

vom Dampfgehalt x bei Beginn der adiabaten Expansion abhängt; für x = 1, also trocken gesättigten Dampf gilt demnach näherungsweise  $Pv^{1,135} = P_1v_1^{-1,135}$ . (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. 90 erkannt hatten. Da Heißdampf- und Sattdampfadiabate verschiedene Exponenten haben, treffen sie sich im P, v-Diagramm an der Grenzkurve mit einem leichten Knick, wie Abb. 89 zeigt.

11\*



Ebenso wie bei den Gasen nach Gl. (72) kann man aus der Dampfadiabate  $Pv^n$  die Arbeit der adiabaten Expansion nach der Gleichung

$$L_{12} = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

berechnen. Falls die Adiabate die Grenzkurve überschreitet, muß aber die Änderung des Exponenten beachtet und die Arbeit für das Heißund Naßdampfgebiet getrennt berechnet werden.

In der Praxis verfolgt man adiabate Zustandsänderungen bequemer und genauer mit Hilfe der Dampftafeln und -diagramme.

### d) Drosselung.

Bei der Zustandsänderung durch Drosseln bleibt die Enthalpie konstant, sie kann daher am besten an Hand des *i*, s-Diagramms oder eines T, s-Diagramms mit eingezeichneten Kurven konstanter Enthalpie 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. 85 in Verbindung mit den Kurven x = konst. der Abb. 86 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. 87, in dem die Kurven konstanter Enthalpie waagerecht 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, sDiagramm durch einen Punkt des überhitzten Gebietes eindeutig festgelegt. Von diesem Punkt braucht man nur waagerecht in das Naßdampfgebiet bis zur Geraden des gemessenen Anfangsdruckes zu gehen und kann dann an den Kurven x = konst. den anfänglichen Dampfgehalt ablesen.

## 46. Die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON.

Führt man im Sattdampfgebiet zwischen den Grenzkurven den im P, v-Diagramm der Abb. 91 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

$$dL = (v^{\prime\prime} - v^{\prime}) \, dP$$

ist. Überträgt man den Kreisprozeß in das T,s-Diagramm nach Abb. 92, so ist dort der schraffierte Flächenstreifen von der Höhe dT und der



Abb. 91 u. 92. Zur Ableitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

Länge $s^{\prime\prime}-s^\prime$ das Wärme<br/>äquivalent der geleisteten Arbeit, und mit Gl. (156) wird

$$dL = (s^{\prime\prime} - s^{\prime}) dT = \frac{r}{T} dT .$$

Setzt man beide Ausdrücke einander gleich, so erhält man die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$r = (v^{\prime\prime} - v^{\prime}) T \frac{dP}{dT}$$
 (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. Die Eigenschaften der Dämpfe.

Insbesondere kann man mit ihrer Hilfe aus gemessenen Werten von Verdampfungswärme, Temperatur und Volumenzunahme die Dampfdruckkurve erhalten. Davon wird bei kleinen Drücken, 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

$$\frac{dP}{P} = \frac{r}{R} \frac{dT}{T^2}$$

oder integriert bei konstanter Verdampfungswärme r

$$lnP = -\frac{r}{RT} + \text{konst.}$$
(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  $b = 0,58 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}}$ , so erhält man für die Dampfdruckkurve

$$\ln P = -\frac{a}{RT} - \frac{b}{R} \ln T + \text{konst.}$$
(166)

Führt man Briggs'sche 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  $R = 47,06 \frac{\text{mkg}}{\text{kg grd}}$  die Gleichung

$$\lg P = 25,51 - \frac{2976}{T} - 5,262 \lg T, \tag{166a}$$

in die P in kg/m<sup>2</sup> einzusetzen ist, was hinzugefügt werden muß, da Gl. (166a) keine dimensionsrichtige Größengleichung ist.

Trägt man den Logarithmus des Sättigungsdruckes über dem Kehrwert 1/T der absoluten Temperatur auf, so erhält man bei allen Stoffen nahezu eine Gerade [bei strenger Gültigkeit der Gl. (165) würde es eine genaue Gerade sein]. Diese Auftragung eignet sich daher besonders gut zur Interpolation von Dampfdrücken.

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

$$q_s = (v' - v''') T \frac{dP}{dT}.$$
(167)

Dabei ist das Volumen v''' des Eises aber größer als das des Wassers v'. Da  $q_s$  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

$$\frac{dT}{T} = \frac{(v''-v')}{r} dP \tag{168}$$

oder integriert

$$ln(CT) = \int \frac{(v''-v')}{r} dP, \qquad (168a)$$

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.

### 47. 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<sub>2</sub>O mit dem Molekulargewicht 18 und die beiden schwereren HDO und D<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O hat bei 20° ein spez. Gewicht von 1,1059 gegen 0,9982 kg/dm<sup>3</sup> bei natürlichem Wasser. Unter normalem Druck gefriert es bei  $+3,82^{\circ}$  und siedet bei 101,42°. Sein Dichtemaximum liegt bei 11,6°. 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<sup>3</sup> 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? Welche Enthalpie 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<sup>3</sup> 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  $60^{\circ}$  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 Wasser-

Aufgabe 28. Nasser Dampf von 20 at wird zur Bestimmung seines Wassergehaltes in einem Drosselkalorimeter auf 1 at entspannt, wobei seine Temperatur auf 110<sup>o</sup> sinkt.

Wie groß ist der Wassergehalt? Welche Entropiezunahme erfährt der Dampf bei der Drosselung?

# IX. Das Erstarren und der feste Zustand.

# 48. 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. 166 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° 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 gleichzeitig 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 Dampfpunkt 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 Die spezifische Wärme fester Körper.

$$s_0^{\prime\prime\prime} = -\frac{79.7}{273,16} = -0.292 \text{ kcal/kg grd}$$
 .

Bei weiterer Abkühlung erhält man die Entropie  $s^{\prime\prime\prime}$  des Eises bei Temperaturen T unter 0° aus

$$s''' = s_0''' - \int_T^{273^\circ} c \, \frac{dT}{T} \tag{169}$$

wobei die spez. Wärme c des Eises nach folgender Tabelle von der Temperaturen abhängt:

Tab. 25. Spez. Wärme von Eis in kcal/kg grd.

 
$$t = | 0^{\circ} | -20^{\circ} | -40^{\circ} | -60^{\circ} | -80^{\circ} | -100^{\circ} | -250^{\circ}$$
 $c = | 0,487 | 0,465 | 0,434 | 0,396 | 0,350 | 0,325 | 0,030$ 

Die so berechneten Werte der Entropie kann man in das T,s-Diagramm eintragen und erhält dann nach Abb. 93 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 zwi-



Abb. 93. Grenzkurven von Wasser und Eis.

schen b d und c e entspricht der Sublimation, also dem unmittelbaren Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand, wobei die Sublimationswärme gleich der Summe aus Schmelz- und Verdampfungswärme ist.

# 49. Die spezifische Wärme fester Körper.

Bei den Gasen hatten wir gesehen, daß die Molwärmen von Gasen gleicher Atomzahl im Molekül nahezu übereinstimmen. Bei den kristallisierten festen Elementen haben DULONG und PETIT 1819 gefunden, daß das Produkt aus der auf 1 kg bezogenen spez. Wärme und dem Atomgewicht, die Atomwärme, unabhängig von der Art des Körpers nahezu gleich 6,2 kcal/grd 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/grd 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/grd.

Die Abweichungen von der Dulong-Petitschen Regel sind im wesentlichen auf die verschiedene Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme zurückzuführen. Abb. 94 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



man für jeden Körper eine besondere charakteristische Temperatur $\Theta$ einführt und seine spez. Wärme über  $T/\Theta$  aufträgt. Für ganz tiefe Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes ist, wie DEBEYE 1912 theoretisch ableitete, für alle Körper die Atomwärme bei konstantem Volumen

$$C_v = a \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (170)$$

Abb. 94. Spez. Wärme einiger festen Körper bei tiefen Temperaturen.

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

$$U_{abs} = a \int_{0}^{T} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3} dT = \frac{a}{4} \Theta \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{4}.$$
 (171)

# 50. 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

$$s_{abs} = \int_{T=0}^{T} c \frac{dT}{T} . \qquad (172)$$

Nach einem von NERNST gefundenen und von M. PLANCK verallgemeinerten Satz (vgl. S. 119) 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  $s_{abs} = 0.85$  kcal/kg grd. Dieser Wert ist aber wegen der Unsicherheit der Messung der spez. Wärme bei tiefen Temperaturen viel weniger genau als die Entropiedifferenzwerte der Dampftafeln. Man wird daher für technische Rechnungen auch in Zukunft die Zählung der Entropie vom Eispunkt an beibehalten.

# X. Anwendungen auf die Dampfmaschine.

## 51. Die theoretische Arbeit des Dampfes in der Maschine.

Der Arbeitsprozeß einer Dampfkraftanlage ist folgender: Im Dampfkessel a (vgl. Abb. 95) wird das Wasser bei konstantem Druck von Speisetemperatur bis zum Siedepunkt erwärmt und dann unter großer Volumenzunahme verdampft. Der Dampf wird in einem Überhitzer bgewöhnlich noch überhitzt und tritt dann in den Zylinder c ein, in dem er unter Arbeitsleistung adiabat 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



Abb. 95. Dampfkraftanlage. a Kessel, b Überhitzer, c Arbeitszylinder, d Kondensator, e Speisepumpe.

wird und den Dampf an einen Kondensator mit dem Druck  $P_0$  abgibt, zeigt Abb. 96. Darin ist

- 4-1 die Füllung bei dem konstanten Drucke P,
- 1-2 die adiabate Expansion,
- 2-3 das Ausschieben des Dampfes in den Kondensator bei dem konstanten Drucke  $P_0$ , 3—4 Umkehr des Kolbens mit Druckwechsel.





Arbeitsdiagramm der Dampfmaschine.

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.

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 adiabater Expansion mit  $q_{12} = 0$  auch schreiben

$$L = -\int_{1}^{2} v dP = i_1 - i_2.$$
 (173)

Die Arbeit des Dampfes ist also gleich der Abnahme seiner Enthalpie, wie wir bei Gasen auf S. 57 gesehen hatten. Die Enthalpiedifferenz  $i_1 - i_2$  heißt auch Wärmegefälle.

Aus dem Kondensator wird das Wasser nach Abb. 95 durch die Speisepumpe e wieder in den Kessel gedrückt. Das Diagramm dieser Pumpe zeigt Abb. 97, darin bedeutet:

3-2' das Ansaugen des Wassers,

----

2'-1' das Verdichten des Wassers vom Kondensatordruck  $P_0$ auf den Kesseldruck P,

1'-4 das Ausschieben des Wassers in den Kessel,

4-3 das Umkehren des Kolbens mit Druckwechsel.

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

$$L_w = -\int_{2'}^{1'} v_w dP = -(i_{1'} - i_{2'}),$$
 (174)

die Enthalpie 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 adiabaten 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

$$L_{w} = -\int_{2'}^{1} v' dP = -v' (P - P_{0}) = -\Delta i_{w}. \quad (174a)$$

Die Nutzarbeit der Dampfmaschine ist der Unterschied

$$L - |L_w| = i_1 - i_2 - \Delta i_w$$
 (173a)

Abb. 97. Arbeitsdiagramm der Speisepumpe.

der Arbeit des Dampfmaschinenzylinders und der Speisepumpe. In den meisten praktischen Fällen ist  $L_w$  sehr

klein gegen L. Bei P = 20 at und  $P_0 = 0,1$  at ist z.B. die Speise-pumpenarbeit

$$-L_w = 0,001~(200\,000 - 1\,000)~{
m mkg\over kg} = {199\over 427} {
m kcal\over kg} = 0,466~{
m kcal/kg}$$
 ,

während die Nutzarbeit des Dampfes z.B. von 350° und 20 at bei adiabater 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. 98. Darin bedeutet:

- 1-2 die adiabate Entspannung des trockengesättigten Dampfes, der dabei feucht wird,
- 2 a das Ausschieben und die Verflüssigung des Dampfes im Kondensator unter Entzug der Wärmemenge 2ace,
- $a a_1$  die adiabate Verdichtung des Wassers in der Speisepumpe von Kondensator- auf Kesseldruck,
- $a_1$ —b die Erwärmung des Wassers unter Kesseldruck von Kondensator- auf Sattdampftemperatur unter Zufuhr der Flüssigkeitswärme  $a_1bdc$ ,
- b-1 die Verdampfung im Kessel unter Zufuhr der Verdampfungswärme bled.

In der Abb. 98 ist die Entfernung des Punktes  $a_1$  und der Isobare  $a_1b$ von der Grenzkurve stark übertrieben. Die wirkliche Abweichung geht aus der folgenden Tabelle hervor. Darin sind die Temperatursteigerungen  $\Delta t$  für verschiedene Sättigungstemperaturen  $t_s$  ausgerechnet, wenn man Wasser vom Sättigungszustand adiabat auf Enddrucke von 25, 100 und 200 at bringt.

Sättigungstemperatur	$t_{s}$	0 ° C	50°	100 •	150°	2000	250°	300 •	350 •
Temperatursteigerung $\Delta t$ bei Drucksteige- rung von Sättigung auf	$\begin{cases} 25 \mathrm{at} \\ 100 \mathrm{at} \\ 200 \mathrm{at} \end{cases}$	$-0,013 \\ -0,5 \\ -0,8$	$^{+0,1}_{+0,35}_{+0,71}$	$\begin{array}{c} 0,15 \\ 0,7 \\ 0,31 \end{array}$	$0,2 \\ 1,1 \\ 2,0$	$0,15 \\ 1,4 \\ 3,2$	$\frac{-}{1,5}$ 3,5	$0,5 \\ 4,5$	
Die Isobare für 100 a über der Grenzkurve	t liegt, die 1	t also in Isobare :	1 <i>T</i> , s-I für 200	Diagra at bi	umm s 4,5	höchs °übe	stens r ihr	um 2. Be	1,5° ei 0°



tritt durch die adiabate 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.

Die Enthalpie  $i_1$  des Dampfes im Punkte 1 ist dann dargestellt durch die Fläche ofb12e. Die Enthalpie des Dampfes  $i_2$  im Punkte 2 durch die Fläche ofa2e Abb. 98. Dampfmaschinenprozeß im T,s-Diagramm. und die Arbeit  $L = i_1 - i_2$  ist die

schraffierte Fläche ab12. Tritt

der Dampf feucht z. B. mit dem Zustande  $I_1$  in den Zylinder ein, so ist die Arbeit gleich der Fläche ab1121 und die im Kondensator abgeführte Wärme gleich der Fläche  $2_1 ace_1$ . Ist der Dampf bei Eintritt in den Zylinder überhitzt, entsprechend dem Zustand im Punkt  $I_2$ , so ist die Arbeitsfläche ab11<sub>2</sub>2<sub>2</sub> und die abzuführende Wärme gleich der Fläche  $2_2 ace_2$ .

Dieser Arbeitsprozeß, gekennzeichnet durch isobare Wärmezufuhr im Kessel, adiabate Entspannung im Zylinder, isobare Wärmeabfuhr im Kondensator und adiabate Speisung des Kondensators 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  $b_1 b$  adiabat 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 der Enthalpie i'' entspricht die Arbeit  $L = i'' - i_0$  der Fläche 12ab. Die Enthalpie  $i_0$  im Punkte 2 kann als Differenz der Flächen ofagh und 2ghe ausgedrückt werden durch die Zustandswerte an den Grenzkurven und beträgt

 $i_0 = i_0^{\prime\prime} - (s_0^{\prime\prime} - s^{\prime\prime}) T_0$ 

damit wird

$$L = i'' - i''_0 + (s''_0 - s'') T_0.$$
(175)

### Für nassen Dampf

vom Dampfgehalt x und der Enthalpie i = i' + xr ist die Arbeitsfläche  $abI_12_1$  um das Stück  $122_1I_1$  kleiner als die Arbeit L des trocken gesättigten Dampfes. Da die Fläche 1bde gleich der Verdampfungswärme r ist, ergibt sich durch Vergleich der Höhen und Breiten die Fläche  $122_1I_1$  zu  $r(1-x)\frac{T-T_0}{T}$ . Damit wird die Arbeit des nassen Dampfes

$$L_n = L - r(1 - x) \frac{T - T_0}{T}$$

oder

$$L_n = i'' - i''_0 + (s''_0 - s'') T_0 - r(1 - x) \frac{T - T_0}{T}.$$
 (176)

#### Für überhitzten Dampf

mit der Enthalpie *i* entspricht die Arbeit  $L_{\ddot{u}} = i - i_0$  der Fläche  $ab11_22_2$  und die Enthalpie  $i_0$  im Endpunkt  $2_2$  der Entspannung ist um die Fläche  $2_2ghe_2$  gleich  $T_0$   $(s''_0 - s)$  kleiner als die Enthalpie  $i'_0$  an der Grenzkurve. Damit wird die Arbeit des überhitzten Dampfes

$$L_{i} = i - i_{0}^{\prime\prime} + T_{0}(s_{0}^{\prime\prime} - s). \qquad (177)$$

Liegt der Endzustand im überhitzten Gebiet, so kann man die Arbeit auch aus der Gleichung  $Pv^{k} =$  konst. der Heißdampfadiabate mit  $\varkappa = 1,30$  ermitteln und erhält entsprechend Gl. (82b)

$$L_{\vec{u}} = -\int_{P}^{P_{o}} v \, dP = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P v \left[ 1 - \left(\frac{P_{o}}{P}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right] \,. \tag{177a}$$

Einfacher und genauer ist aber bei überhitztem Dampf und in der Regel auch im Naßdampfgebiet die Ermittlung der Arbeit mit Hilfe des i, s-Diagramms. In dem i, s-Diagramm der Abb. 99 ist 12ab das Bild



Abb. 99. Dampfmaschinenprozeß im i, s-Diagramm.

er Abb. 99 ist 12ab das Bild eines Clausius-Rankine-Prozesses mit überhitztem Dampf, und die Arbeit ist unmittelbar der Unterschied der Ordinaten der Punkte 1 und 2 nach der Gleichung

$$L = i_1 - i_2.$$

Da diese Gleichung, wie wir auf S. 29 gesehen hatten, ganz allgemein auch für nicht umkehrbare Vorgänge gilt, liefert sie auch die Arbeit der wirklichen Maschine. Entspricht die Senkrechte 12in Abb. 99 der adiabaten Expansion vom Drucke P

auf  $P_0$  in einer vollkommenen Maschine, so wird in der mit Verlusten behafteten wirklichen Maschine die Expansion vielleicht im Punkte 3 der Isobare  $P_0$  endigen. Dann ist die Arbeit der wirklichen Maschine gleich dem durch die senkrechte Entfernung 14 der Punkte 1 und 3 dargestellten Wärmegefälle  $i_1-i_3$  und damit um die Verluste  $i_4-i_2$  kleiner als das adiabate Wärmegefälle  $i_1-i_2$ .

## 52. Wirkungsgrade, Dampf- und Wärmeverbrauch.

Unter L hatten wir die Arbeit der verlustlosen, nach dem Clausius-Rankine-Prozeß arbeitenden Maschine verstanden. An Wärme wurde dem Kessel der Unterschied  $Q = i - i_w$  der Enthalpie i des Dampfes und  $i_w$  des Speisewassers zugeführt. Wir bezeichnen mit  $L_i$  die mit dem Indikator gemessene Arbeit der wirklichen Maschine, mit  $L_e$  die effektive Nutzarbeit an der Welle der Maschine und nennen  $\eta_{th} = \frac{L}{Q} = \frac{i - i_0}{i - i_w}$  den thermischen Wirkungsgrad des theoretischen Prozesses nach CLAUSIUS-RAUKINE,

 $\eta_g = rac{L_i}{L}$  den Gütegrad der Maschine, oder den indizierten Wirkungsgrad

 $\eta_t = rac{Li}{i - iw}$  den thermischen Wirkungsgrad des wirklichen Prozesses,

 $\eta_m = \frac{L_e}{L_i}$  den mechanischen Wirkungsgrad,

 $\eta_{e} = \eta_{th} \cdot \eta_{g} \cdot \eta_{m} = \frac{L_{e}}{Q}$  den effektiven Wirkungsgrad.

In der Praxis rechnet man statt mit der Arbeit L in kcal je kg Dampf oft mit dem Kehrwert

$$D=\frac{1}{L},$$

dem Dampfverbrauch in k<br/>g je kcal Arbeit. Meist wird der Dampfverbrauch auf die Pferdekraftstund<br/>e $D_{\rm PSh}$ oder die Kilowattstunde $D_{\rm kWh}$  bezogen. Da

$$1 \text{ kcal} = \frac{1}{632} \text{ PSh} = \frac{1}{860} \text{ kWh}$$

ist, wird

$$D_{\mathrm{PSh}} = rac{1}{L} \cdot 632 \, rac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{PSh}}$$

und

$$D_{\mathrm{kWh}} = \frac{1}{L} \cdot 860 \, \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kWh}} \, .$$

Zum Vergleich mit anderen Wärmekraftmaschinen (Verbrennungsmotoren usw.) benutzt man den Wärmeverbrauch W in kcal je Arbeitseinheit. Dann ist offenbar

$$W = \frac{1}{n}$$

Bezogen auf die Pferdekraftstunde wird

$$W_{\rm PSh} = \frac{632}{\eta} \frac{\rm kcal}{\rm PSh}$$
,

bezogen auf die Kilowattstunde

$$W_{\rm kWh} = \frac{860}{\eta} \frac{\rm kcal}{\rm kWh}$$

wobei für  $\eta$  je nach Bedarf  $\eta_{th}$ ,  $\eta_t$  oder  $\eta_e$  einzusetzen ist.

Bei guten, ausgeführten Dampfmaschinen kommt je nach den Betriebsbedingungen etwa vor:

$$egin{array}{l} \eta_g = 0{,}5 \,\, {
m bis} \,\, 0{,}9 \ \eta_t = 0{,}1 \ \ ,, \ 0{,}35 \ \eta_m = 0{,}8 \ \ ,, \ 0{,}9 \end{array}$$

und der Wärmeverbrauch bezogen auf die Effektivleistung wird  $W_{\rm kWh} \approx 2500$  bis 8000 kcal/kWh.

Dagegen ist bei der Gasmaschine etwa

 $W_{\rm kWh} \approx 3000 \, \rm kcal/kWh$ ,

bei der Dieselmaschine

$$W_{\rm kWh} \approx 2000 \, \rm kcal/kWh$$
.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

12

# 53. 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.



Für eine Maschine, der trocken gesättigter Dampf von 16 at und 200,4° zugeführt wird, und deren Abdampf im Kondensator bei 30° und 0,0433 at kondensiert, ist in Abb. 100 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.

Abb. 100. Arbeit der Dampfmaschine bei Auspuff- und bei Kondensationsbetrieb.

Auspuff-und bei Kondensationsbetrieb. 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. 101 erkennen lassen, die Arbeiten beim



Abb. 101. Arbeit von Sattdampf bei verschiedenen Drucken.

Abb. 102. Einfluß der Überhitzung auf die Arbeit des Dampfes.

Clausius-Rankine-Prozeß nicht in demselben 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. 102 wieder bei 20, 100 und 220 at und für 400° Dampftemperatur zeigt, um die schraf-

der

des Clausius-Rankine-Prozesses

Flächenstücke fierten Dadurch vergrößert. steigt derWirkungsgrad, 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. 26 in Abhängigkeit vom Druck die Arbeit L und der Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  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. 103 ist  $\eta_{th}$  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

			a) Kon	densatio	nsbetrieł	b mit 0,0	4 at Kon	densator	druck				
	p in at	-	ъ	10	15	20	30	50	75	100	150	200	225
trocken gesättigt	L in kcal/kg	109,3 0,179	165,8 0,264	189,9 0,299	$203,9 \\ 0,319$	$213,0 \\ 0,333$	224,7 0,350	$237,9 \\ 0,372$	$245,0 \\ 0,388$	246,6 0,396	$243,4 \\ 0,407$	224,9 0,406	190,5 0,391
überhitzt auf 400°	$L$ in kcal/kg $\eta_{th}$	$168.4 \\ 0,223$	220,9 0,293	242,6 0,323	254,9 0,340	263,1 0,352	273,8 0,368	285.8 0,389	$292,3 \\ 0,403$	$293,8 \\ 0,412$	$289,0 \\ 0,423$	$274.5 \\ 0,426$	$263,1 \\ 0,424$
überhitzt auf 500°	$L$ in kcal/kg $\eta_{th}$	194,5 0,242	250,3 0,312	272,3 0,340	285,1 0,365	294,0 0,368	305,7 0,383	$318,9 \\ 0,403$	$328,0 \\ 0,417$	$332,7 \\ 0,426$	336,7 0,440	335,6 0,447	333,4 $0,449$
				b) Aus	puffbetri	ieb mit 1	at Geger	ndruck.					
trocken 5 gesättigt	$L$ in kcal/kg $\eta_{th}$		65,6 0,118	93,3 0,165	109,3 0,192	120.5 0,212	135,30,237	151,70,267	$162,3 \\ 0,289$	166,9 0,302	168,4 0,320	155,6 0,322	$129,0 \\ 0,310$
* überhitzt auf 400°	L in kcal/kg $\eta th$		98,9 0,145	$131,0 \\ 0,192$	146,7 0,216	157,5 0,233	171,8 0,255	$188.4 \\ 0,283$	$198,1 \\ 0,303$	203,6 0,317	204,0 0,333	$195,2 \\ 0,340$	$187,7 \\ 0,341$
überhitzt auf 500°	L in kcal/kg	11	116,5 0.159	152,0 0.208	171,1 0.234	183,0 0,251	198,2 0,273	$216.1 \\ 0.299$	228,0 0,319	$236,2 \\ 0,333$	244,0 0,351	246,0 0,363	$246,0 \\ 0,367$

Arbeit L von 1 kg Dampf und Wirkungsgrad  $\eta n$  des Clausius-Rankine-Proze Dampfmaschine in Abhängigkeit von Druck und Überhitzungstemperatur.

26.

Tab.

179

verwendet werden soll. Die Angaben der Abb. 103 beziehen sich dann nur auf den ersten Teil des Gesamtvorganges.

# 54. 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. 103. 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 gewonnen 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.

Wenn man nichtumkehrbare Vorgänge durch Kurven in Diagrammen darstellt, ist zu beachten, daß in solchen Fällen, wie z. B. bei der Strömung mit Reibung oder bei der Wärmeleitung unter endlichem Temperaturgefälle, das Medium gar keinen einheitlichen Zustand hat, sondern daß die Temperatur und damit auch andere Zustandsgrößen örtlich verschiedene Werte zeigen. Dann kann aber der Zustand nicht durch einen Punkt des Diagramms und ein Zustandsverlauf nicht durch eine einzige Kurve gekennzeichnet werden. Wenn man trotzdem solche Darstellungen benutzt, so ist dabei stillschweigend vorausgesetzt, daß Mittelwerte von Zustandsgrößen gemeint sind, wie man sie sich etwa durch Umrühren in jedem Augenblick hergestellt denken kann.

## 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 Ver-

schmutzung 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



Abb. 104. Verlust durch Temperaturgefälle im Kondensator.

durch Temperaturgefälle im Kondensator ist in dem T, s-Diagramm der Abb. 104 durch den schraffierten Flächenstreifen dargestellt, er beträgt in dem gezeichneten Falle bei einer Sattdampftemperatur von 200° bei etwa 16 at, einer Dampftemperatur im Kondensator von etwa 35° und einer Kühlwassereintrittstemperatur von  $15^{\circ}$ rd. 13% der theoretischen Arbeit.

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 Dampftemperatur verkleinern, aber die Festigkeit der Baustoffe erlaubt heute nicht über 600° 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. 105 schraffiert gezeichnete Spitze 23d der Arbeitsfläche, kommt dafür aber mit einem kürzeren Kolbenhub



Abb. 105.



Abb. 105 u. 106. 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. 105 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

$$L_{vu} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P_2 v_2 \left[ 1 - \left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right] - v_2 (P_2 - P_0)$$
(178)

oder bequemer mit Hilfe des i, s-Diagramms aus der Gleichung

$$L_{vu} = i_2 - i_3 - v_2 (P_2 - P_0) , \qquad (178a)$$

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. 106 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 seine Enthalpie 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. 107 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. 107 schraffierte Flä-

che 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. 107 unter die Gegendrucklinie hinab fortsetzt. Auch in



Abb. 107. Einfluß der Füllung auf den Verlust durch unvollständige Expansion.

diesem Falle tritt ein Verlust ein, da im letzten Teil des Hubes die Maschine nicht Arbeit leistet, sondern verbraucht, denn die Fläche  $32_b 4$ 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 bei Schiffsmaschinen wiederholt angewandt wurde (Bauer-Wach-Abdampfturbine).

183

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 Kondensatordrucken 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.

#### 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 teilweise, wenn er gesättigt war; 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. 108 mit der theoretischen Arbeitsfläche 12ba beginnt dann die Expansion im Punkte  $I_1$  statt in I.



Abb. 108. 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. 108 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 durch diesen Punkt 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  $11_1ml - l2_12$  ein, die man als Wandverlust bezeichnet.

Aus dem P, v-Diagramm der Abb. 108 ist die Zustandsänderung in das T,s-Diagramm der Abb. 109 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  $l_1ml_2$  gefunden, die uns nun auch Aufschluß über die ausgetauschten Wärmemengen gibt: Während der Eintrittskondensation führt der Dampf die Wärmemenge 11<sub>1</sub>ed an die Wände ab. Während des ersten Teiles der Expansion wird weiter die Wärme  $1_1mfe$  abgegeben. Dann kehrt der Wärmestrom seine Richtung um, und es fließt während des zweiten Teiles der Expansion die Wärmemenge  $ml_{2,qf}$  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  $11_1ml - l2_12$  verringert. Dieser Verlust erscheint im Dampf wieder als Wärme, indem sein Wärmeinhalt beim Eintritt in den Kondensator um die Fläche  $22_1gd = 11_1ml - l2_12$  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 ikliegende Spitze der Arbeitsfläche verloren. Dem entspricht im T, s-

Diagramm die Fläche  $ik2_1$ . Auch dieser Verlust muß als Wärme im austretenden Dampf bleiben, dessen Wärmeinhalt sich noch um die Fläche  $2_12_2hg = ik2_1$  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 Teils der Expansion vom Dampf an die Wand abgegebene Wärme während des zweiten Teils der Expansion in vollem



Abb. 109. Wandverlust im T, s-Diagramm.

Betrage an den Dampf zurückfließt, sie entstehen allein dadurch, daß der Dampf diese Wärme bei hoher Temperatur abgibt und bei niederer Temperatur wieder aufnimmt.

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



Abb. 110. Drosselverluste.

auf. Diese Drosselverluste usw. Druckverluste auf. Diese Drosselverluste sind durch die schraffierten Flächen der Abb. 110 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 imPunkte VA (Vorausströmung). Dadurch werden die Ecken des Diagramms abgerundet, wie die Abb. 110 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 Ausschiebens noch mit Dampf von Kondensatordruck 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 die Enthalpie 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 ausschiebt, sondern

das Auslaßventil schon vorher schließt, so daß der Kolben den Restdampf gerade bis zum Kesseldruck komprimiert. 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 die Form 1234 der Abb. 111.



Abb. 111. Verlust durch schädlichen Raum.

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 (S. 120). Die Fläche 43ba ist keine Verlustfläche, da die Expansionslinie 12 sich nicht auf das der Einströmlinie 41 entsprechende Füllungsgewicht  $G_i$  bezieht, sondern die gemeinsame Expansion des ganzen Zylinderinhaltes  $G_f + G_r$ , also von Füllung  $G_i$  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. 111 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 die Enthalpie 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 Ausschiebens 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.

# 55. 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 adiabate Expansion des Füllungsgewich-



tes  $G_i$ . Das Verhältnis beider Diagrammflächen, das man auch als Völligkeitsgrad bezeichnet, ist der Gütegrad oder indizierte Wirkungsgrad 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 Regelzeichnet man die beiden Diagramme nach Abb. 112 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  $G_t$  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 gnq, sie wird begrenzt durch das Stück qg der adiabaten 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 gng, wie bereits ausgeführt, z.T. wiedergewonnen, da die verlorene Arbeit in Wärme umgewandelt im Dampf bleibt und seine Enthalpie erhöht. Die Expansionslinie bc verläuft daher im Indikatordiagramm etwas weiter rechts, als es sonst der Fall wäre. Die ganze waagerecht 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 qg als Wandverlust gerechnet werden, denn das theoretische Diagramm wurde für das Füllungsgewicht  $G_i$  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.

# 56. Die Übertragung des Indikatordiagramms 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 Ausschiebens 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  $G_j + G_r$  einen Kreisprozeß im Zylinder durch, ähnlich, wie wir bei der theoretischen Behandlung der Gasmaschinen getan hatten.

Das Füllungsgewicht  $G_j$  erhält man aus dem gemessenen stündlichen 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.



Abb. 113. Indikatordiagramm der Dampfmaschine.

Das Indikatordiagramm legen wir nach Abb. 113 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  $G_t + G_r$  ein. Die linke Grenzkurve fällt dabei praktisch mit der P-Achse zusammen. die rechte verläuft außerhalb des Indikatordiagramms oder schneidet es, je nachdem der Dampf naß oder überhitzt

ist. In der Abb. 113 ist nasser Dampf angenommen.

Die Übertragung in das für die Dampfmenge  $G_f + G_r$  gezeichnete T, S-Diagramm der Abb. 114 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. 114 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 einzuzeichnen 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  $G_f + G_r$  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  $G_f$  allein betrifft, ergibt sich aus dem für diese Dampfmenge gezeichneten T, S-Diagramm der Abb. 115. 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. 113 und 114 hatten wir den im Zylinder befindlichen Restdampf als trocken gesättigt angenommen. Der Füllungsdampf befindet sich gleichzeitig als Flüssigkeit im Kondensator. Die



Abb. 114 u. 115. Übertragung des Prozesses der wirklichen Dampfmaschine in das T, S-Diagramm nach BOULVIN.

Strecke e'e entspricht daher dem dampfförmigen Restdampf  $G_r$ , die Strecke ee'' dem flüssigen Füllungsdampf  $G_f$  und es ist

$$G_j: (G_j + G_r) = ee'': e'e''.$$

Da das für  $G_f$  gezeichnete Diagramm der Abb. 115 im Verhältnis

$$G_{f}: (G_{f} + G_{r})$$

schmaler ist als das für  $G_f + G_r$ , kann man das erste, wie in Abb. 114 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. 112 wirkliche und theoretische Arbeitsflächen so aufeinander, daß der in Abb. 114 schraffierte Flächenunterschied unmittelbar die Verluste darstellt. Dabei ist das schmale Flächenstück efhe 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.

# 57. 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 aber nicht kondensierte 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 m<sup>2</sup> 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 10000 bis 40000 kcal/m<sup>2</sup>h grd, bei Heißdampf solche von 100 bis 1000 kcal/m<sup>2</sup>h grd.

Heißdampf verkleinert also bei gleichem Temperaturunterschied gegenüber der Wand 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 adiabaten 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.

# 58. 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 Temperatur-

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

unterschiede 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



Abb. 116. Dampfmaschinenprozeß mit Zwischenüberhitzung.

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. 116 ist für ein Druckgefälle von 100 at auf 0.05 at ein Prozeß mit Zwischen-

überhitzung bei 10 at auf die anfängliche Überhitzungstemperatur von 400° gezeichnet. Die ursprüngliche Arbeitsfläche ist schräg, der Arbeitsgewinn durch die Zwischenüberhitzung waagerecht schraffiert. Die adiabate Entspannung in der ersten Stufe endet im Naßdampf-



Abb. 117. Die Gleichstrommaschine von Stumpf.

überhitzung einen solchen von  $\eta_{th} = 39.6$  Prozent.

### c) Die Gleichstrommaschine.

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Wandverluste bietet die Gleichstrommaschine von STUMPF. Bei ihr tritt der Dampf nach Abb. 117 durch Schlitze aus, die von dem sehr langen Kolben

gebiet bei einem Dampfgehalt von x = 0.9. Da wegen der Verluste die Entspannung aber nicht genau adiabatisch, sondern unter Entropiezunahme erfolgt. wird die 10at-Isobare wahrscheinlich noch im Heißdampfgebietgetroffen. 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 Zwischengesteuert werden. Der Dampf strömt dann nur in einer Richtung durch die Maschine, und der kältere Auspuffdampf streicht beim Ausschieben 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. 117 für einen doppelt wirkenden Zylinder dargestellt.

## 59. Besondere Arbeitsverfahren.

## a) Die Verwendung von Dampf in der Nähe des kritischen Zustandes.

Aus Abb. 103 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 plötzlicheVolumenzunahme stetig in den Dampfzustand übergeht. Man kann also Wasser in einem einfachen Rohr im Durchflußvollständig 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



Abb. 118. Temperatur- und Volumenzunahme von Wasser, das beim kritischen Druck durch ein gleichmäßig beheiztes Rohr strömt.

sich die Wassertemperatur t längs des Rohres nach Abb. 118. Die Kurve der Temperatur steigt zunächst ungefähr geradlinig, wird dannflacher, 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 adiabate Entspannung in der Maschine bei größeren Entropiewerten beginnt und die Grenzkurve erst bei kleineren Drucken wieder trifft.

In Abb. 119 ist ein solcher Prozeß mit Überhitzung auf  $450^{\circ}$ , Drosselung auf 100 at und nochmalige Überhitzung auf  $450^{\circ}$  gezeichnet. Vor der Drosselung ist die theoretische Arbeit bei 0,05 at Kondensatordruck durch die Fläche *abcd* dargestellt und die adiabate Entspannung führt im Punkte *d* zu sehr nassem Dampf von x = 0,67. Da bei der Drosselung auf 100 at längs der Linie *ce* die Enthalpie konstant bleibt, ist die theoretische Arbeit *abfeg* um das Rechteck unter *dg* kleiner als *abcd*, und die adiabate Entspannung führt in *g* auf etwas weniger nassen Dampf mit x = 0,71. Erhitzt man von *e* nochmal auf  $450^{\circ}$ , 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 Drücke 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



Abb. 119. Überhitzung und Drosselung von Dampf von kritischem Druck.

nicht auf, wenn sich an die Verdampfung noch eine genügend hohe Überhitzung anschließt.

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 auf S. 175 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. 120 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. 120) bei der Kondensation in einem Wärmeaustauscher die Flüssigkeitswärme des Speisewassers zwischen den Drucken  $P_2$  und  $P_3$  deckt (Fläche cd43). Beim Drucke  $P_2$ wird soviel Dampf entnommen, daß er das Speisewasser von b auf c bringt,

nur die Wärmemenge den94, die gleich aenmlkihgf61 ist, zu liefern, und die Arbeitsfläche wird dargestellt durch die Fläche aenmlkihgf, 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 Flüssigkeitswärme die 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. 120. Stufenweise Speisewasservorwärmung, dargestellt im *T*,s-Diagramm.

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



Abb. 121. Schema einer Dampfkraftanlage mit stufenweiser Speisewasservorwärmung.

Vergrößert man die Zahl der Anzapfungen, so wird die Annäherung an den Carnot-Prozeß immer besser und im Grenzfall unendlich vieler Stufen wird er völlig erreicht. Grundsätzlichen Betrachtungen legt man gewöhnlich diesen Grenzfall zugrunde und erhält dann statt der Treppenlinie die gestrichelt gezeichnete Linie nt, die zur Grenzkurve caparallel verläuft und gegen sie nur um die Strecke en waagerecht verschoben ist.

Ein schematisches Bild einer solchen Vorwärmanlage gibt Abb. 121. 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 dann durch das Drosselventil  $g_1$  in die Ansaugeleitung 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. 75 zeigte die Dampfdruckkurven einiger Stoffe. Praktisch angewandt wurde trotz seines hohen Preises bisher nur Quecksilber. Diphenyloxyd ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>O wurde zwar vorgeschlagen, aber noch nicht benutzt, da 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<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>) 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 bei 1076 at und 1460°. Bei Umgebungstemperatur ist sein Dampfdruck außerordentlich klein und beträgt z.B. bei 30° nur  $3,7 \cdot 10^{-6}$  at so daß dann 1 kmol Quecksilberdampf (einatomig, Atomgewicht 200,6) einen Raum von  $6,82 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> einnimmt, während 1 kmol Wasserdampf bei derselben Temperatur nur etwa  $5,92 \cdot 10^3$  m<sup>3</sup> 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. 122 ist ein solcher Quecksilber-Wasserdampf-Prozeß dargestellt, wobei die T, s-Diagramme für l kg Wasserdampf und für 9,73 kg Quecksilber übereinander gezeichnet sind. Die gesamte von der Feue-

rung gelieferte Wärme setzt sich aus der dem Quecksilberzugeführten Wärme *abcde* und der

Überhitzungswärme fghd des Wasserdampfes zusammen. Ein Teilder Flüssigkeitswärme des Wassers wird in Abb. 122 durch Anzapfdampf mit unendlich vielstufig angenommener Vorwärmung gedeckt. Den Rest  $\operatorname{der}$ Flüssigkeitswärme und die Verdampfungswärme liefert der Quecksilberkondensator. Die obere schraffierte Fläche ist die theoretische Arbeit der Quecksilberturbine. die mittleredie der Dampfturbine. Bei den Bedingungen des für die Abb. 122 gewählten Beispiels, das einer ausgeführten Anlage entspricht, werden im Quecksilberteil (Verdampfung bei 500°



Abb. 122. Zweistoffprozeß Quecksilber – Wasserdampf im T, s-Diagramm. Das Diagramm des Wasserdampfes gilt für 1 kg, das des Quecksilbers für 9,73 kg.

und 8,37 at, Kondensation bei  $250^{\circ}$  0,1 at) 27,4%, im Dampfteil (Verdampfung bei  $235^{\circ}$  und 31,2 at, Überhitzung auf  $400^{\circ}$  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 Kühlwasser des Kondensators. Der Vergleich mit den Wirkungsgraden der Abb. 103 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<sub>2</sub> 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.

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  $480^{\circ}$ . Dabei entsteht aus der Lösung überhitzter Dampf von  $480^{\circ}$ , während die Sättigungstemperatur bei diesem Druck 197,4° beträgt. Der Dampf wird nach seiner Arbeitsleistung in der Maschine in konzentrierter Kalilauge niederer 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 (assoziieren). Eine solche Verbindung ist z.B. Zinkchloriddiammoniak ZnCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ein bei 140° schmelzendes Salz, das bei Erwärmung auf 480° überhitztes NH<sub>3</sub> von gleicher Temperatur und 7,1 at abgibt, wobei es in Zinkchloridmonammoniak ZnCl<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> ab und nimmt es bei niederer 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.

## 60. 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 der diesem Druck entsprechenden höheren Sättigungstemperatur kondensieren. Auf diese Weise wird der verdampfenden Flüssigkeit bzw. ihrer Umgebung bei niederer 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. 123 dargestellt. Dabei wird bei der Temperatur  $T_0$  und dem zugehörigen Sättigungsdruck  $P_0$  längs der Linie *ab* Wasser verdampft unter Auf-

nahme der Verdampfungswärme ab41aus der Umgebung. Der feuchte Dampf wird im Kompressor adiabatisch auf den Druck P komprimiert, wobei er sich überhitzt. Dann werden vom Dampf bei abnehmenderTemperatur 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.



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 der Schweiz<sup>1</sup> hat man solche Heizungen für Gebäude benutzt. Ist die obere Temperatur z. B.  $+80^{\circ}$ C, die untere 0°C, so ist, wie das Verhältnis der Flächen *aedc41* und *abcde* der Abb. 123 zeigt, ein mehrfaches des Wärmewertes der etwa in Form von aus Wasserkraft gewonnener 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. 124 zeigt.

Der Kompressor a saugt beim Drucke P und der Temperatur TDampf aus dem Verdampfer b an und komprimiert ihn um  $\Delta P$ , wobei seine Sättigungstemperatur um  $\Delta T$  steigt. Der verdichtete Dampf kondensiert in der Rohrschlange c wieder, wobei er seine Kondensationswärme unter dem Temperaturgefälle  $\Delta T$  an die verdampfende

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> EGLI, M.: Schweiz. Bauztg. Bd. 116 (1940) S. 59.

Flüssigkeit abgibt und damit ihre Verdampfungswärme bestreitet. Der Arbeitsaufwand L zur Verdampfung von 1 kg Flüssigkeit ist um



 Abb. 124. Die Wärmepumpe zum Destillieren und Eindampfen.
 a Kompressor, b Verdampfer, c Kondensator, d Gegenstromwärmeaustauscher.

so kleiner, ein je kleineres Temperaturgefälle  $\Delta T$  man zur Übertragung der Verdampfungswärme r vom kondensierenden Dampf an die verdampfende Flüssigkeit braucht. Bei kleinem  $\Delta T$ ist annähernd

$$\frac{L}{r} = \frac{\Delta T}{T}, \qquad (179)$$

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. 124 ein Gegenstromwärmeaustauscher dvorgesehen, in dem das ablaufende Destillat seine Flüssigkeitswärme an die ankommende Flüssigkeit abgibt.

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 Kaltdampfmaschine als Kältemaschine.

Liegt der Temperaturbereich des umgekehrten Dampfmaschinenprozesses unter der Umgebungstemperatur, so erhält man eine Kälte-



Abb. 125. Schema einer Kältemaschine mit einem Dampf als Arbeitsmittel.

a Kompressor, b Verdampfer, c Kondensator, d Drosselventil.

maschine, die Körpern niederer Temperatur (meist einer Salzlösung als Kälteträger) durch Verdampfung des Arbeitsmittels Wärme entzieht und bei Umgebungstemperatur Wärme an das Kühlwasser oder die Luft abgibt.

Da Wasserdampf bei Temperaturen unter Null Grad ein unbequem großes spezifisches Volumen hat, verwendet man andere Dämpfe, wie Ammoniak NH<sub>3</sub>, schweflige Säure SO<sub>2</sub>, Kohlensäure CO<sub>2</sub>, Methylchlorid CH<sub>3</sub>Cl, Äthylchlorid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, Äthyldichlorid C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Dimethyläther (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, Difluordichlormethan CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> usw.

Das Schema einer Kälteanlage zeigt Abb. 125. Der Kompressor *a* saugt Dampf aus dem

Verdampfer b beim Drucke  $P_0$  und der zugehörigen Sättigungstemperatur $T_0$  an und verdichtet ihn längs der Adiabate 12 auf P unter Aufwand der in Abb. 126 als schraffierte Fläche 123456 dargestellten Arbeit. Der Dampf wird dann im Kondensator c beim Drucke Pniedergeschlagen. 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. 126 durch die Fläche 2345bf 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 17bf.

Im Interesse der Vereinfachung der Anlage verzichtet man in der Praxis in der Regel auf die Arbeit des Expansionszylinders und ersetzt diesen durch ein



Abb. 126. Kältemaschinenprozeß im T, s-Diagramm.

Drosselventil d, in dem die Flüssigkeit auf einer Linie konstanter Enthalpie 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  $\varepsilon = \frac{Q_0}{L}$  der Kälteanlage mit Drosselventil ist dann dargestellt durch das Verhältnis der beiden in Abb. 126 schraffierten Flächen 18df und 12346.

Auf ga be 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 CLAUSIUS-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 i, s-Diagramm maßstäblich darzustellen.

Aufgabe 31. In einer Hochdruckanlage wird folgender Prozeß durchgeführt: Beim kritischen Druck wird aus Wasser von 28,6° 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  $-10^{\circ}$  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  $-10^{\circ}$  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%.

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/min und einem Liefergrad von 90%?

## XI. Zustandsgleichungen von Dämpfen.

### 61. Die van der Waalssche Zustandsgleichung.

Die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase gilt für wirkliche Gase und Dämpfe nur als Grenzgesetz bei unendlich kleinen Drücken. 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 haben. 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 Drücken 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

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{180}$$

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



Abb. 127. Isothermen nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

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 Waalssche Zustandsgleichung ist im ganzen von viertem, für die Koordinate v von drittem Grade und enthält drei Konstante a, bund R, man kann sie schreiben: Zustandsgleichungen von Dämpfen.

$$(Pv^2 + a) (v - b) = RTv^2$$

oder

$$v^3 - v^2 \left( \frac{RT}{P} + b \right) + v \frac{a}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$
. (180a)

In Abb. 127 ist sie durch Isothermen in der P, v-Ebene dargestellt, dabei sind als Koordinaten die weiter unten eingeführten reduzierten, 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. 127 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 Kdes 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.



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 adiabater 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. 128 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 unstabil 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 cdeder Abb. 127 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 berechnen d.h. auf die Konstanten a, b und R zurückführen:

Im kritischen Punkt hat die Isotherme einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente, es ist dort also

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$$
 und  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$ . (181)

Mit Einschluß der van der Waalsschen Zustandsgleichung hat man dann die drei Gleichungen

$$\begin{split} P &= \frac{R\,T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ & \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{R\,T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \\ & \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2\,R\,T}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \;, \end{split}$$

die die kritischen Werte  $v_k, T_k$  und  $P_k$  bestimmen. Ihre Auflösung ergibt die kritischen Zustandsgrößen

$$\begin{array}{l} v_k = 3b \\ T_k = \frac{8a}{27 \, bR} \\ P_k = \frac{a}{27 \, b^2} \,, \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{c} (182) \end{array} \right.$$

ausgedrückt durch die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung.

Löst man wieder nach b, a und R auf, so wird

$$b = \frac{v_k}{3}$$

$$a = 3 P_k v_k^2$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_k v_k}{T_k}.$$
(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



Abb. 129. Verdrängungsarbeit  $P_r \cdot v_r$  nach der van der Waalsschen Gleichung.

$$rac{T}{T_k} = T_r$$

ein, so erhält man die reduzierte Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r,$$
 (184)

in der nur dimensionslose Größen und universelle Zahlwerte vorkommen. Man bezeichnet diese Gleichung als das Gesetz der übereinstimmenden 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. 127 stellte bereits die reduzierte Form der van der Waalsschen Gleichung dar. Abb. 129 gibt die nach VAN DER WAALS berechneten Werte der Verdrängungsarbeit  $P_r v_r$  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 umgebene Körper, die sich nicht in so einfacher Weise anziehen, wie die van der Waalssche 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

$$Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}$$
(185)

angegeben, wobei die Koeffizienten die folgenden wieder durch Reihen dargestellten Temperaturfunktionen sind:

$$A = RT$$
  

$$B = b_1T + b_2 + \frac{b_3}{T} + \frac{b_4}{T^2} + \dots$$
  

$$C = c_1T + c_2 + \frac{c_3}{T} + \frac{c_4}{T^2} + \dots$$
  
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. PLANK<sup>1</sup> neuerdings die Gleichung fünften Grades in v

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{A_2}{(v - b)^2} + \frac{A_3}{(v - b)^3} - \frac{A_4}{(v - b)^4} + \frac{A_5}{(v - b)^5}$$
(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.

#### 62. Zustandsgleichungen des Wasserdampfes.

Die Eigenschaften des Wasserdampfes werden durch die van der Waalssche Gleichung für technische Zwecke nicht genau genug dargestellt. Man hat daher Gleichungen mit mehr als drei empirischen Kon-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschg. Ing.-Wes. Bd. 7 (1936) S. 161.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

stanten vorgeschlagen, von denen die wichtigsten hier angeführt werden sollen.

Von CLAUSIUS stammt die Form

$$\left[P + \frac{\varphi(T)}{(v+c)^2}\right](v-b) = RT \tag{187}$$

oder

$$P(v-b) = RT - \varphi(T) \frac{v-b}{(v+c)^2}$$
. (187a)

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 cgegen v, so wird

$$v-b=rac{RT}{P}-rac{\varphi(T)}{Pv}$$
.

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

$$v - b = \frac{RT}{P} - \psi(T) , \qquad (188)$$

die wegen der gemachten Vernachlässigungen nur für Dämpfe nicht zu hohen Druckes gelten kann.

Für Wasserdampf setzte CALLENDAR auf Grund der Versuche

$$\psi\left(T
ight)=0,075\left(rac{273^\circ}{T}
ight)^{10/3}$$

Mit R = 47 und b = 0,001 ergibt das die Callendarsche Zustandsgleichung in der üblichen, nicht dimensionsrichtigen Schreibweise

$$v = 47 \frac{T}{P} + 0,001 - 0,075 \left(\frac{273^{\circ}}{T}\right)^{10/3},$$
 (189)

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

$$v = 47.1 \frac{T}{P} - \frac{2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{10/3}} - \frac{1.9}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14} \cdot 10^4} P^2$$
(190)

verwendbar. Sie liegt der 6. Auflage der Mollierschen Dampftafeln zugrunde und ist in der 25. und 26. Auflage der Hütte<sup>1</sup> benutzt. Dort sind zur Erleichterung der Rechnungen auch Tabellen für die Temperaturfunktionen

$$V_1 = \frac{2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{10/3}}$$
 und  $V_2 = \frac{1.9 \cdot 10^8}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}}$  (191)

angegeben.

<sup>1</sup> "Hütte", des Ingenieurs Taschenbuch, Berlin 1925 und 1931 Ernst u. Sohn.

Zustandsgleichungen des Wasserdampfes.

Den deutschen Wasserdampftafeln von 1937<sup>1</sup> liegt die Kochsche Zustandsgleichung:

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{A}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{2,82}} - P^{2} \left[\frac{B}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{14}} + \frac{C}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{31,6}}\right]$$
(192)

zugrunde mit

$$egin{aligned} R &= 47,06 \; rac{\mathrm{mkg}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{grd}} \,, & A &= 0,9172 \, rac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}} \,, \ B &= 1,3088 \cdot 10^{-4} \; rac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}} \cdot \left( rac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{kg}} 
ight)^2 , & C &= 4,379 \cdot 10^7 rac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}} \cdot \left( rac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{kg}} 
ight)^2 ; \end{aligned}$$

sie gilt nicht mehr in der Nähe des kritischen Punktes und wird hier durch die graphisch interpolierten Versuchswerte ersetzt.

Für die amerikanischen Wasserdampftafeln haben KEYES, SMITH und GERRY<sup>2</sup> eine Zustandsgleichung aufgestellt, die auf unser Maßsystem also auf P in kg/m<sup>2</sup>, v in m<sup>3</sup>/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

$$\begin{split} R &= 47,063 \, \frac{\mathrm{mkg}}{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{grd}} \;, \qquad T = 273,16^{\circ} + t \;, \\ B &= \left[ 1,890 - \frac{2641,6}{T}^{\circ} \cdot 10^{(284,38^{\circ}/T)^2} \right] 10^{-3} \; \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}} \;, \\ f_1(T) &= \frac{376,00}{T}^{\circ} - 0,7400 \left( \frac{1000}{T}^{\circ} \right)^2 \;, \\ f_2(T) &= 20,630 - 12,000 \left( \frac{1000}{T}^{\circ} \right)^2 \;, \\ f_3(T) &= 28994 - 5,398 \left( \frac{1000}{T}^{\circ} \right)^{24} \;. \end{split}$$

Bei empirischen Zustandsgleichungen ist zu beachten, daß sie leider meist nicht dimensionsrichtig geschrieben werden, sie gelten daher nur für bestimmte Maßeinheiten der Zustandgrößen, die stets besonders angegeben werden müssen. In die vorstehenden Gl. (189) bis (191) ist Pin kg/m<sup>2</sup>, v in m<sup>3</sup>/kg und T in °K einzusetzen. Die Gl. (192) und (193) sind dagegen dimensionsrichtig angegeben, ebenso ist die reduzierte van der Waalssche Zustandsgleichung stets dimensionsrichtig. Man sollte in Zukunft auch die empirischen Zustandsgleichungen dimensionsgerecht schreiben.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> VDI-Wasserdampftafeln, 2. Aufl. Berlin 1941, bearb. von WE. KOCH. Diese Tafeln sind an die Stelle der früheren von Mollier sowie von KNOBLAUCH, RAISCH, HAUSEN und KOCH getreten.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> KEYES, J. H., L. B. SMITH und H. T. GERRY: Mech. Eng., Bd. 57 (1935) S. 164 und KEENAN, J. H. und F. S. KEYES: Thermodynamik properties of steam. New York 1936.

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, KOCH 8, 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 Zustandgrößen 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 Zustandgrößen berechnen.

# 63. 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 uund 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 nachweisen, keinen grundsätzlichen Beschränkungen unterworfen, d.h. mit den thermodynamischen Gesetzen sind beliebige Formen der Zustandgleichung 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 unterworfen, daß das Integral  $s = \int \frac{dq}{T}$  vom Wege unabhängig sein muß. Wenn also für eine bestimmte Zustandsänderung kalorimetrische Mes-

Wenn also für eine bestimmte Zustandsanderung 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. (25a) u. (26a) des ersten Hauptsatzes mit der Definitionsgleichung der Entropie und erhalten die beiden Gleichungen

$$dq = Tds = du + Pdv \tag{194}$$

$$dq = Tds = di - vdP , \qquad (195)$$

deren jede den Inhalt des ersten und zweiten Hauptsatzes zusammenfaßt. Wendet man Gl. (194) auf die Isochore dv = 0 an, so erhält man

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$$
 . (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

$$c_v = T \left( rac{\partial s}{\partial T} 
ight)_v \cdot$$
 (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

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$$
 (199)

Hält man in Gl. (194) u. (195) die Entropie konstant, wendet sie also auf die Adiabate an, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_{s} = v \tag{200}$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s} = -P \,. \tag{201}$$

und

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.

## 64. 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

$$Tds = d(Ts) - s dT = di - v dP$$
$$d(i - Ts) = v dP - s dT.$$
 (202)

oder

Darin ist i - Ts = g als Funktion der Zustandsgrößen i, T und s auch selbst eine Zustandsgröße, die wir freie Enthalpie nennen, sie ist eine negative Größe, da stets Ts > i ist. Die freie Enthalpie ist in dem



Ts > i ist. Die freie Enthalpie ist in dem T,s-Diagramm z.B. des Wasserdampfes der Abb. 130 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.

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

$$df(x, y) = rac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + rac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$
.

Abb. 130. Enthalpie i und freie Enthalpie g.

$$\left(\frac{\partial (i-Ts)}{\partial P}\right)_T = v$$
 und  $\left(\frac{\partial (i-Ts)}{\partial T}\right)_P = -s$ , (203)

und wenn man nochmal die linke Gleichung nach T, die rechte nach P partiell differenziert, erhält man

Es ist also

$$rac{\partial^2 (i-Ts)}{\partial P \, \partial T} = \left( rac{\partial v}{\partial T} 
ight)_P \quad ext{und} \quad \quad rac{\partial^2 (i-Ts)}{\partial T \, \partial P} = - \left( rac{\partial s}{\partial P} 
ight)_T$$

Da die Reihenfolge der beiden Differentiationen gleichgültig ist, folgt daraus

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \qquad (204)$$

worin außer s nur die drei einfachen Zustandsgrößen vorkommen.

Diese Gleichung läßt sich nach NUSSELT<sup>1</sup> anschaulicher auch durch Vergleich des T,s-Diagramms mit dem P,v-Diagramm ableiten. Dazu sind in das T,s-Diagramm der Abb. 131 benachbarte Isothermen und Isobaren eingetragen, die einen elementaren Kreisprozeß 1234 mit der Arbeit

$$dL = ds \cdot dT$$

umgrenzen. Dabei erfolgt die Entropieänderung ds auf Isothermen, also bei T = konst., während man um dP von einer Isobaren zur benachbarten fortschreitet, man kann daher schreiben

$$ds = - \left( rac{\partial s}{\partial P} 
ight)_T dP$$

Damit wird

$$dL = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP dT . \qquad (205)$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschg. Ing.-Wes. 3 (1932), S. 173.

Im P, v-Diagramm der Abb. 132 ist der gleiche elementare Kreisprozeß 1234 gezeichnet, wobei



ist. Die Volumenänderung dv erfolgt hier längs der Isobare, also bei P = konst., während die Temperatur sich um dT ändert. Man kann daher schreiben

und

$$dL = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT dP$$
 . (206)

Durch Gleichsetzen von Gl. (205) und Gl. (206) folgt wieder Gl. (204).

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

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 133



Abb. 133. Geometrische Deutung von Gl. (204).

(204) kann man auf der in Abb. 133 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 = konst. gegen die T-Achse. Anderseits 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

$$\left( rac{\partial s}{\partial P} 
ight)_T dP = - \left( rac{\partial v}{\partial T} 
ight)_P dP$$

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:

$$s = \int \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP = -\int_0^T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP + f_0(T).$$
 (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

$$dq = T ds = c_{ns} dT$$

wenn  $c_{p_o}$  die spezifische Wärme bei dem konstanten Druck Null ist. Damit wird die Entropie beim Drucke P = 0:

$$s_0 = f_0(T) = \int c_{p_0} \frac{dT}{T} + \text{konst.}$$
, (204 b)

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

$$s = \int c_{p_0} \frac{dT}{T} - \int_{0}^{P} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + \text{konst.}$$
 (204 c)

Als Beispiel wollen wir die Entropie des Wasserdampfes mit Hilfe der Kochschen Zustandsgleichung (192) ausrechnen. Durch partielles Differenzieren folgt aus ihr

$$\left(rac{\partial v}{\partial T}
ight)_{P} = rac{R}{P} + rac{2,82\,A}{100^{\circ} \Big(rac{T}{100^{\circ}}\Big)^{3,82}} + P^2 \!\!\left[rac{14\,B}{100^{\circ} \!\left(rac{T}{100^{\circ}}\!
ight)^{15}} + rac{31,6\,C}{100^{\circ} \!\left(rac{T}{100^{\circ}}\!
ight)^{32,6}}
ight]$$

und weiter durch Integration

$$\begin{split} \int & \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP = R \ln P + \frac{2,82}{100^\circ} \frac{A}{\left(\frac{T}{100^\circ}\right)^{3,82}} + \frac{P^3}{3} \Biggl[ \frac{14 \ B}{100^\circ \left(\frac{T}{100^\circ}\right)^{15}} + \\ & + \frac{31,6 \ C}{100^\circ \left(\frac{T}{100^\circ}\right)^{32,6}} \Biggr] \end{split}$$

Für die Temperaturabhängigkeit von  $c_{p_0}$  setzt Koch näherungsweise die quadratische Gleichung an

$$c_{p_0} = \frac{H}{100^{\circ}} - 2 \frac{J}{100^{\circ}} \left(\frac{T}{100^{\circ}}\right) + 3 \frac{K}{100^{\circ}} \left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^2$$
 (204 c)

wobei die Konstanten

$$H = 45,493 \, {{
m kcal}\over {
m kg}}\,, \ \ J = 0,45757 \, {{
m kcal}\over {
m kg}}\,, \ \ K = 0,0717 \, {{
m kcal}\over {
m kg}}$$

durch Vergleich mit Versuchsergebnissen und den spektroskopisch ermittelten spez. Wärmen der Tab. 12 auf S. 45 bestimmt werden. (Die etwas umständliche Form des Ansatzes, Gl. (204c), rührt daher, daß die Größen H, J, und K bei Koch die Konstanten eines Ausdruckes für die Enthalpie sind, den wir in Gl. (213c) bringen. Um in den Bezeichnungen nicht von den VDI-Dampftafeln abzuweichen, haben wir dieselben Konstanten beibehalten.)

Aus  $c_{p_0}$  erhält man nach Gl. (204b) für die Entropie beim Drucke Null

$$s_{0} = \mathrm{konst.} + rac{H}{100^{\circ}} \ln\left(rac{T}{100^{\circ}}
ight) - 2 \, rac{J}{100^{\circ}} \!\!\left(rac{T}{100^{\circ}}
ight) + rac{3}{2} \, rac{K}{100^{\circ}} \!\left(rac{T}{100^{\circ}}
ight)^{2}$$

oder in der Schreibweise der Dampftafeln

$$s_{0} = Q + S \, \ln \left( rac{T}{100^{\circ}} 
ight) - U \left( rac{T}{100^{\circ}} 
ight) + V \left( rac{T}{100^{\circ}} 
ight)^{2}$$

wobei Q eine noch zu bestimmende Integrationskonstante ist und die Größen S, U und V bis auf einfache Zahlenfaktoren mit H, J und K identisch sind.

Für die Entropie bei beliebigem Druck P ergibt sich dann

$$s = Q + \frac{H}{100^{\circ}} \ln\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right) - 2\frac{J}{100^{\circ}} \left(\frac{T}{100^{\circ}}\right) + \frac{3}{2}\frac{K}{100^{\circ}} \left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{2} - R \ln\left(\frac{P}{\frac{kg}{m^{2}}}\right) (207)$$
$$- 2,82\frac{A}{100^{\circ}} \frac{P}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{3.82}} - P^{3} \left[\frac{14}{3}\frac{B}{100^{\circ}}\frac{1}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{15}} + \frac{31,6}{3}\frac{C}{100^{\circ}}\frac{1}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{32,6}}\right].$$

Dabei sind die Konstanten R, A, B und C in Wärmemaß einzusetzen, ihre Zahlwerte nach Gl. (192) also durch 427 zu dividieren. Die Integrationskonstante G erhält man dadurch, daß Gl. (207) für gesättigten Dampf von  $T = 273,16^{\circ}$  und  $P = 62,28 \text{ kg/m}^2$  den aus Messungen der Verdampfungswärme bekannten Wert

$$s^{\prime\prime} = \frac{r}{T} = \frac{597,2}{273,16} = 2,1863$$

ergeben muß, wobei wieder die Entropie des flüssigen Wassers im Sättigungszustand am Eispunkt nach Verabredung gleich Null gesetzt ist.

In den VDI-Dampftafeln ist die Entropie in der Form

$$s = s_0 - L \ln\left(\frac{P}{\text{kg/m}^2}\right) - M \frac{P}{\left(\frac{T}{100^\circ}\right)^{3,82}} - P^3 \left[\frac{N}{\left(\frac{T}{100^\circ}\right)^{15}} + \frac{O}{\left(\frac{T}{100^\circ}\right)^{32.6}}\right] (207a)$$

geschrieben, wobei sich aus Gl. (207) und (192) für die Konstanten die Werte

$$L = 0,110213 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{grd}},$$
  $M = 6,0575 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{grd}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{kg}},$   
 $N = 1,43041 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{grd}} \cdot \left(\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}\right)^3,$   $O = 10802,4 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{grd}} \cdot \left(\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}\right)^3$ 

ergeben. Wegen der Wichtigkeit der Wasserdampftafeln sind wir darauf etwas genauer eingegangen und kehren nun zu den allgemeinen Betrachtungen zurück.

Das vollständige Differential der Entropie

$$ds = \left( rac{\partial \, s}{\partial \, T} 
ight)_P dT + \left( rac{\partial \, s}{\partial \, P} 
ight)_T dP$$

für die unabhängigen Veränderlichen T und P lautet nach Einsetzen von Gl. (199) und (204)

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP . \qquad (208)$$

Geht man von Gl. (194) aus, so erhält man an Stelle von Gl. (202) in gleicher Weise wie oben

$$d (u - Ts) = -Pdv - s dT, \qquad (209)$$

wobei u - Ts = f eine neue Zustandsgröße ist, die man freie Energie nennt und die in der chemischen Thermodynamik viel benutzt wird, sie ist ebenso wie die freie Enthalpie eine negative Größe (vgl. S. 214). Da ihr Differential ein vollständiges sein muß, folgt

$$\left(\frac{\partial \left(u-Ts\right)}{\partial v}\right)_{T}=-P$$
 und  $\left(\frac{\partial \left(u-Ts\right)}{\partial T}\right)_{v}=-s$ 

und durch nochmaliges Differenzieren

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \,. \tag{210}$$

Hiermit und mit Gl. (197) erhält das vollständige Differential der Entropie

$$ds = \left( rac{\partial s}{\partial T} 
ight)_v dT + \left( rac{\partial s}{\partial v} 
ight)_T dv$$

in den unabhängigen Veränderlichen T und v die Form

$$ds = rac{c_v}{T} dT + \left(rac{\partial P}{\partial T}
ight)_v dv \;.$$
 (208a)

Wählt man endlich P und v als unabhängige Veränderliche, so ist

$$ds = \left(rac{\partial s}{\partial P}
ight)_v dP + \left(rac{\partial s}{\partial v}
ight)_P dv \; .$$

Setzt man darin

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial s}{\partial P} \\ \frac{\partial s}{\partial P} \\ v \end{pmatrix}_{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial s}{\partial T} \\ \frac{\partial r}{\partial P} \\ v \end{pmatrix}_{v} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial P} \\ \frac{\partial r}{\partial P} \\ v \end{pmatrix}_{v} = \frac{c_{v}}{T} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial P} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial P} \\ v \end{pmatrix}_{P} = \frac{c_{p}}{T} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ v \end{pmatrix}_{P} = \frac{c_{p}}{T} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ v \end{pmatrix}_{P} = \frac{c_{p}}{T} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \end{pmatrix}_{P} = \frac{c_{p}}{T} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \end{pmatrix}_{P} = \frac{c_{p}}{T} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial v} \\ \frac{\partial r}{\partial v} \\ \frac{\partial r$$

und so wird

$$ds = \frac{c_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \frac{c_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv .$$
 (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.

## 65. Die Enthalpie und die innere Energie als Funktion der einfachen Zustandsgrößen.

Um die Enthalpie durch die einfachen Zustandsgrößen auszudrücken, schreiben wir Gl. (195) in der Form

$$ds = rac{di}{T} - rac{v}{T} dP$$
 .

Mit Hilfe der mathematischen Formel

$$drac{i}{T} \!=\! rac{di}{T} \!-\! irac{d}{T^2}$$

für die Differentiation eines Quotienten erhält man daraus

$$d\left(s - \frac{i}{T}\right) = \frac{i}{T^2} dT - \frac{v}{T} dP. \qquad (211)$$

Dabei ist

$$s - \frac{i}{T} = \varphi$$

eine Zustandsgröße, die sich von der oben eingeführten freien Enthalpie g nur durch den Faktor —  $\frac{1}{T}$  unterscheidet: Da  $\varphi$  eine Zustandsgröße ist, muß die Gl. (211) die Form eines vollständigen Differentials haben und es ist

$$\left[\frac{\partial \left(s - \frac{i}{T}\right)}{\partial T}\right]_{P} = \frac{i}{T^{2}} \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial \left(s - \frac{i}{T}\right)}{\partial P}\right]_{T} = -\frac{v}{T} \,. \tag{212}$$

Nochmaliges Differenzieren ergibt

$$\frac{\partial^2 \left(s - \frac{i}{T}\right)}{\partial T \partial P} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \left(s - \frac{i}{T}\right)}{\partial P \partial T} = -\left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P$$

Daraus folgt die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_{T} = -T^{2} \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_{P} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P} + v \qquad (213)$$

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 DruckeP=0erhält man $${}^{P}$ 

$$i = \int \left(\frac{\partial i}{\partial P}
ight)_T dP = -T^2 \int_0^T \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T}
ight)}{\partial T}
ight]_P dP + f_i(T) ,$$
 (213a)

wobei  $f_i(T)$  der Integrationskonstante entsprechend, der Anfangswert der Enthalpie auf jeder Isotherme beim Drucke Null ist. Bei sehr kleinen Drucken verhält sich aber der Dampf wie ein vollkommenes Gas und es ist:

$$f_i(T) = i_0 = \int c_{p_0} dT + \text{konst.},$$
 (213 b)

wobei konst. die gewöhnliche, durch Vereinbarung festzusetzende Integrationskonstante ist. Damit wird

$$i = \int c_{p_0} dT - T^2 \int_{0}^{P} \left[ \frac{\partial \left( \frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dP + \text{konst.}$$
 (213 c)

Für Wasserdampf erhält man aus Gl. (204c) und (213b)

$$i_0 = G + H \frac{T}{100^\circ} - J \left(\frac{T}{100^\circ}\right)^2 + K \left(\frac{T}{100^\circ}\right)^3$$
 (214a)

wobei H, J und K die bei Gl. (204c) angegebenen Größen sind und die Integrationskonstante G noch zu bestimmen ist. Wendet man nun Gl. (213c) auf die Kochsche Zustandsgleichung (192) an so ergibt sich:

$$i = G + H \frac{T}{100^{\circ}} - J \left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{2} + K \left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{3} - 3.82 A \frac{P}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{2.82}} - P^{3} \left[\frac{15}{3} B \frac{1}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{14}} + \frac{32.6}{3} C \frac{1}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{31.6}}\right]$$
(214 b)

oder in der Schreibweise der VDI-Wasserdampftafeln

$$i = i_0 - D rac{P}{\left(rac{T}{100^{\circ}}
ight)^{2,82}} - P^3 igg[rac{E}{\left(rac{T}{100^{\circ}}
ight)^{14}} + rac{F}{\left(rac{T}{100^{\circ}}
ight)^{81,6}}igg], \qquad (214\,\mathrm{c})$$

wobei man aus den durch Division mit 427 in Wärmemaß umgerechneten Zahlwerten von A, B und C für die Konstanten die Werte

$$D=0,0082056\,rac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kg}}\cdotrac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{kg}}\,,\ \ E=1,5326\cdot10^{-6}\,rac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kg}}\cdot\left(\!rac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{kg}}\!
ight)^3$$

und

$$F=1,1144\cdot 10^{6}\,rac{\mathrm{kal}}{\mathrm{kg}}\cdot\left(rac{\mathrm{m}^{2}}{\mathrm{kg}}
ight)^{3}$$

erhält. Die Integrationskonstante G wird dann so bestimmt, daß die aus Gl. (214b) berechneten Werte der Enthalpie in möglichst guter Übereinstimmung mit Meßergebnissen sind.

Das vollständige Differential der Enthalpie

$$di = \left( rac{\partial i}{\partial T} 
ight)_P d T + \left( rac{\partial i}{\partial P} 
ight)_T dP$$

für die unabhängigen Veränderlichen P und T ergibt sich mit den partiellen Differentialquotienten (32) und (213) zu

$$di = c_p \, dT - T^2 \left[ \frac{\partial \left( \frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P \, dP \tag{215}$$

oder

$$di = c_p dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right] dP . \qquad (215a)$$

Das vollständige Differential der inneren Energie lautet

$$d u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v d T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T d v$$

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

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P ,$$

und mit Hilfe von Gl. (210)

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P ,$$

damit wird dann

$$d u = c_v d T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv . \qquad (216)$$

In ähnlicher Weise kann man auch für die anderen Paare von unabhängigen Veränderlichen die vollständigen Differentiale von i und uangeben. Für die unabhängigen Veränderlichen P und v folgt z. B. aus Gl. (208b) mit Hilfe von Gl. (194) u. (195)

$$du = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P - P\right] dv \qquad (216a)$$

und

$$di = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + \left[c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v + v\right] dP.$$
(215b)

# 66. Die spezifischen Wärmen als Funktion der einfachen Zustandsgrößen.

Differenziert man  $c_p$  in Gl. (199) partiell nach P bei konstantem T, so erhält man

$$\left( \frac{\partial \dot{c}_p}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial P} ,$$

andererseits ergibt Gl. (204) bei nochmaligem Differenzieren

$$\frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

Daraus folgt die Clausiussche Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P , \qquad (217)$$

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. 133 mit Gl. (204) geschah.

Integrieren wir Gl. (217) längs einer Isotherme, vom Drucke Null beginnend, so wird

$$c_{p} = \int \left(\frac{\partial c_{p}}{\partial P}\right)_{T} dP = -T \int_{0}^{P} \left(\frac{\partial^{2} v}{\partial T^{2}}\right)_{P} dP + f_{c}(T) .$$
(218)

Dabei ist  $f_c(T)$  nichts anderes als die spezifische Wärme  $c_{p_0}$  beim Druck Null und wir können schreiben

$$c_p = c_{p_0} - T \int_0^P \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP . \qquad (218a)$$

Wendet man diese Gleichung auf die Kochsche Zustandsgleichung des Wasserdampfes (192) an, so erhält man mit  $c_{p_0}$  aus Gl. (204c) und mit den früher angegebenen Konstanten

$$c_{p} = c_{p_{0}} + 3,82 \cdot 2,82 \frac{A}{100^{\circ}} \frac{P}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{3,82}} + P^{3} \left[\frac{15 \cdot 14}{3} \cdot \frac{B}{100^{\circ}} \frac{1}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{15}} + \frac{32,6 \cdot 31,6}{3} \cdot \frac{C}{100^{\circ}} \frac{1}{\left(\frac{T}{100^{\circ}}\right)^{32,6}}\right].$$
(219)

Diese Formel entspricht der Darstellung der gemessenen  $c_p$ -Werte in Abb. 81, bei höheren Drucken gibt sie aber die Versuchswerte nicht mehr genau wieder.

In entsprechender Weise kann man  $c_v$  in Gl. (197) bei konstantem Tpartiell nach v differenzieren und erhält dann mit Hilfe von Gl. (210)

Die spezifischen Wärmen als Funktion der einfachen Zustandsgrößen. 223

für  $c_v$  die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \,. \tag{220}$$

Die Differenz der spezifischen Wärmen  $c_p - c_v$  ist bei Dämpfen nicht mehr gleich R wie beim vollkommenen Gas. Setzt man die beiden Ausdrücke (208) und (208a) für das Differential der Entropie einander gleich, so erhält man

$$c_p - c_v = T \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \frac{d v}{d T} + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{d P}{d T} \right].$$
(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

$$c_p - c_v = T \left( rac{\partial P}{\partial T} 
ight)_v \left( rac{\partial v}{\partial T} 
ight)_P .$$
 (222)



Abb. 134 u. 135. Zur Ableitung von Gl. (222).

Wendet man die Beziehung auf die Zustandsgleichung der vollkommenen Gase an, so muß ihre rechte Seite, wie man sich leicht überzeugt, natürlich R ergeben.

Auch die Gl. (222) läßt sich nach NUSSELT<sup>1</sup> unmittelbar anschaulich ableiten. Dazu ist in dem T,s- und dem P,v-Diagramm der Abb. 134 und 135 derselbe elementare Kreisprozeß 123 dargestellt, begrenzt von einer Isobare, einer Isotherme und einer Isochore. Beachtet man, daß im T,s-Diagramm die Subtangenten der Isobaren und Isochoren die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschg. Ing.-Wes. 3 (1932) S.173.

spezifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$  darstellen, so ist die Strecke 45 gleich  $c_p - c_v$  und aus der Ähnlichkeit der Dreiecke 123 und 145 folgt

$$\frac{ds}{dT} = \frac{c_p - c_v}{T}$$

Damit kann man die Fläche des Dreieckes 123 schreiben

$$dL = \frac{1}{2} dT \cdot ds = \frac{c_p - c_v}{2T} (dT)^2 .$$

Andererseits ist im P, v-Diagramm der Abb. 135

$$dL = \frac{1}{2} dv \cdot dP$$

dabei ist  $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT$ , weil 12 auf einer Isobare und  $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT$ , weil 13 auf einer Isochore liegt. Setzt man nun die beiden Ausdrücke für dL einander gleich, so erhält man Gl. (222).

## 67. Die Ermittlung der kalorischen Zustandsgleichung aus kalorischen Messungen.

Wir waren bisher von der thermischen Zustandsgleichung ausgegangen und hatten daraus nach Gl. (213b) die Enthalpie durch eine Differentiation und eine Integration erhalten, wobei die willkürliche Funktion die durch kalorische Messungen zu bestimmende spezifische Wärme  $c_{p_s}$  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 die Enthalpie sich aus ihr ohne große Fehler ergeben soll.

Man bestimmt daher die Enthalpie 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 der Enthalpie und wenn man durch den Temperaturanstieg dividiert,

erhält man die spezifische Wärme  $c_p = \left(rac{\partial i}{\partial T}
ight)_P$  .

Außer dieser naheliegenden Methode kann auch der Drosseleffekt zur Messung der Enthalpie dienen. Entspannt man den Dampf in einem Drosselkalorimeter, das den Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert um  $\Delta P$ , so tritt bei konstanter Enthalpie eine Temperaturabnahme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i \cdot \varDelta P,$$

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 = konst. im P, T-Diagramm. Bestimmt man solche Neigungen für viele Punkte, so kann man daraus durch Integration die ganze Schar der Kurven gleicher Enthalpie erhalten. Meßtechnisch noch günstiger ist die 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)

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = - - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T \,.$$

Durch Integrieren erhält man daraus

$$\frac{\partial v}{\partial T} = -\int \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T \frac{dT}{T} + f(P)$$

und

$$v = -\int \int \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T \frac{dT^2}{T} + Tf(P) + f_1(P), \qquad (223)$$

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

$$v = \frac{RT}{P} - \int \int \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T \frac{dT^2}{T} + f_1(P) + Tf_2(P) , \qquad (223a)$$

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  $f_1(P) + Tf_2(P)$  endlich bleibt, während  $\frac{RT}{P}$  unendlich groß wird.

# XII. Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen.

## 68. 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

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

ruhenden Gas. Zur Kennzeichnung der Strömung braucht man Größe und Richtung der Geschwindigkeit an jeder Stelle des Feldes.

Der wichtigste Fall der Strömung, auf den wir uns hier beschränken wollen, ist die Strömung durch Kanäle, die zylindrisch, erweitert



Geschwindigkeitsverteilung in einem Rohr bei laminarer und bei turbulenter Strömung. 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 Strömungsgeschwindigkeit über den Querschnitt eines Rohres nicht konstant ist, sondern nach Abb. 136 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 perio-

disch 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

$$Re = \frac{wd}{v} . \tag{224}$$

Dabei ist

- w die mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s],
- d eine kennzeichnende Längenabmessung, bei der Strömung in Rohren der Durchmesser [m],
- $v = \frac{\eta}{\varrho}$  die kinematische Zähigkeit [m<sup>2</sup>/s],  $\eta$  die dynamische Zähigkeit [kg s/m<sup>2</sup>],  $\varrho = \frac{\gamma}{q}$  die Dichte [kg s<sup>2</sup>/m<sup>4</sup>].

Die dynamische Zähigkeit  $\eta$  der Flüssigkeit oder des Gases ist bestimmt durch die Gleichung für die Schleppkraft K oder die Schubspannung  $\tau$ 

$$K = \tau F = \eta F \frac{d w}{d y}, \qquad (225)$$

die eine Strömung nach Abb. 137 auf eine parallel zu ihrer Richtung liegende Fläche F ausübt, wenn das Geschwindigkeitsgefälle an der Fläche senkrecht zu ihr  $\frac{d w}{d y}$  ist. Zahlenwerte der Zähigkeit einiger Flüssigkeiten und Gase enthält Tabelle 41.

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.

Die Erfahrung zeigt nun, daß es für jede Strömung eine bestimmte kritische Reynoldssche Zahl gibt, unter-



einer Strömung nahe einer Wand.

halb 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 Rauhigkeiten der Oberfläche, besonders beim Einlauf in einen Strömungskanal entstehen. Näheres darüber findet man in Büchern über Strömungsmechanik<sup>1</sup>. Im allgemeinen kann man für Re > 3000 in technischen Rohren mit turbulenter Strömung rechnen.

Bei der Laminarströmung ist die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt in einem zylindrischen Rohr in genügender Entfernung von der Einlaufstelle eine Parabel. Bei turbulenter Strömung ist die Geschwindigkeitsverteilung in der Mitte flacher und fällt an den Rändern steiler ab (vgl. Abb. 136). 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

$$w_m = \frac{1}{F} \int w \, dF \tag{226}$$

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

$$w_m = \frac{1}{F} \int_{r=0}^{R} w \, dF = \frac{2}{R^2} \int_{0}^{R} rf(r) \, dr$$
.

Man darf also nicht gleich die Ordinaten des Geschwindigkeitsprofils

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Z.B. PRANDTL-TIETJENS: Hydro- und Aeromechanik. Berlin: Julius Springer 1931. L. PRANDTL: Führer durch die Strömungslehre. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1942.

mitteln, sondern muß erst das Produkt rf(r) nach Abb. 138 bilden und kann dann die schraffierte Fläche planimetrieren.

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit kann man auch mit Hilfe

des durch das Rohr fließenden Gasgewichtes G' in kg/s definieren nach der Gleichung  $w_m = \frac{G'}{vF} = \frac{G'v}{F}$ . (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 oder des Aggregatzustandes in einem Querschnitt vorhanden sind.

Abb. 138. Ermittlung der ( mittleren Geschwindigkeit in einem Kreisrohr.

Da wir von jetzt ab nur mit mittleren Geschwindigkeiten rechnen, wollen wir unter w die mittlere Geschwindigkeit verstehen.

## 69. 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

$$\frac{Fw}{v} = \text{konst.}$$
 (227)

Durch Logarithmieren und Differenzieren erhält man daraus

$$\frac{dF}{F} + \frac{dw}{w} = \frac{dv}{v}, \qquad (227a)$$

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. 139 möge ein Gas in Richtung der positiven x-Achse strömen, wobei seine Geschwindigkeit zunehmen soll. Die Verjüngung erfolge so allmählich, daß Geschwindigkeiten senkrecht zur Achse gegen die Axialgeschwindigkeit vernachlässigt werden können, man spricht dann von eindimensionaler Strömung. Um das Gas in der Verjüngung zu beschleunigen 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. 139 schraffierte Scheibe von der Fläche F und der Dicke dxwirken dann in Richtung der Achse folgende Kräfte,  $f_{\lambda} = f_{\lambda} dF$ 

wobei wir von links nach rechts, also im Sinne wachsender x gerichtete als positiv bezeichnen:

Auf die linke Grundfläche wirkt  $P \cdot F$ , auf die rechte Grundfläche — (P + dP) (F + dF), wobei dFund 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



Abb. 139. Strömung im verjüngten Kanal.

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  $\frac{\gamma}{g}Fdx$  die Beschleunigung  $\frac{Dw}{dt}$  nach der Gleichung

$$-FdP = \frac{\gamma}{g}F\,dx \cdot \frac{D\,w}{dt}$$

Darin besteht die sog. substantielle, d. h. auf ein bestimmtes Massenteilchen bezogene Beschleunigung.

$$\frac{Dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + w \frac{\partial w}{\partial x}$$
(228)

im allgemeinen aus einem Teil  $\frac{\partial w}{\partial t}$ , der den zeitlichen Anstieg der Geschwindigkeit 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  $\frac{\partial w}{\partial x}$  darstellt. 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

$$-dP = \frac{\gamma}{g} w \, dw \tag{229}$$

oder

$$-v dP = \frac{1}{g} w dw = d \frac{w^2}{2g} = dL.$$
 (229a)

In dieser Gleichung ist -vdP 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 Schwerefelde aufwärts strömt, und ist der Strömungsvorgang mit Reibung verbunden, so ist allgemeiner

$$dL = -v dP = d\frac{w^2}{2g} + dh + dR, \qquad (230)$$

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

$$\int_{1}^{2} v \, dP + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + (h_2 - h_1) + R_{12} = 0$$
(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

$$L = -\int_{1}^{2} v \, d \, P = \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g} \,. \tag{231}$$

Diese durch Fläche 12ba der Abb. 140 dargestellte Arbeit kann man durch ein Rechteck 1'2'ba ersetzen nach der Gleichung



Abb. 140. Umsetzung von Ausdehnungsarbeit in lebendige Kraft der Strömung.

Abb. 141. Messung des statischen Druckes in der Anbohrung einer Rohrwand.

(231a)

wobei  $v_m$  bzw.  $\gamma_m$  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 Hydromechanik

$$P_1 + \frac{\gamma_m}{2g} w_1^2 = P_2 + \frac{\gamma_m}{2g} w_2^2 . \qquad (232)$$

Man bezeichnet  $rac{\gamma_m}{2g} w^2 = P_d$  als dynamischen Druck oder Stau-

druck und nennt zum 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.

## 70. 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. 141 in einer sauberen Anbohrung der



Abb. 142. Hakenrohr zur Messung des statischen Druckes in einer Strömung.



Abb. 143. Messung des Gesamtdruckes mit dem Pitotrohr.

Wand messen oder nach Abb. 142 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. 143 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. 144 den Gesamtdruck und den statischen Druck als Überdruck gegen die Atmosphäre und ihre Differenz, den dynamischen Druck unmittelbar messen kann. In der Abb. 144 ist noch ein Barometer *b* eingetragen, um auch die absoluten Drucke kennzeichnen zu kön-



nen. Die genauen Maße des Abb. 144. Prandtlsches Staurohr zur Messung des Prandtlschen Staurohrs sind <sup>statischen</sup>, des dynamischen und des Gesamtdruckes in einer Strömung.

nach Abb. 145 auf zwei beliebig wählbare Grundmasse d und  $\delta$  bezogen sind 1.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. Regeln über Abnahme- und Leistungsversuche an Verdichtern DIN 1945, 3. Aufl. Berlin 1934. Neue Auflage!

Aus dem dynamischen Druck erhält man die Strömungsgeschwindigkeit nach der Gleichung

$$w = \sqrt{\frac{2g}{\gamma_m} P_d} \tag{233}$$

Mit dem Staurohr kann man den dynamischen Druck und damit auch den Geschwindigkeitsverlauf über einen Strömungsquerschnitt



punktweise abtasten und daraus die mittlere Geschwindigkeit erhalten. In Rohrleitungen kommt man einfacher zum Ziel, wenn man die Geschwindigkeit der Strömung durch eine Einschnürung des Querschnittes erhöht und die Drucksenkung beobachtet. Die Einschnürung kann durch Düsen mit abge-

Abb. 145. Genormte Maße des Prandtlschen Staurohres. Kann durch Dusen mit abgerundetem Einlauf nach Abb.

146 oder durch Blenden in Form ebener Scheiben mit scharfkantiger Öffnung nach Abb. 147 erfolgen. Bei gerundetem Einlauf tritt das Medium als zylindrischer Strahl vom Querschnitt der Öffnung aus, bei

der scharfkantigen Blende zieht er sich wie Abb. 147 zeigt, nach dem Austritt zusammen (Strahleinschnürung) und erreicht seinen engsten Querschnitt und seine höchste Geschwindigkeit erst etwas hinter der Öffnung.









Abb. 146 u. 147. Mengenmessungen in Rohrleitungen mit Düse und mit Blende.

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

$$P_1' - P_2' = \frac{\gamma}{2g} (w_2'^2 - w_1'^2), \qquad (234)$$

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

$$\mu = F_2 / F_0 \tag{235}$$

die Einschnürungszahl. Führt man das Öffnungsverhältnis

$$m = F_0/F_1 \tag{236}$$

ein, so wird  $w'_1 = w'_2 \mu m$ . Damit erhält man aus Gl. (234) durch Auflösen

$$w_2' = \frac{1}{\sqrt{1-\mu^2 m^2}} \sqrt{\frac{2 g}{\gamma}} (P_1' - P_2') .$$

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  $\varphi$  zusammen, so daß die wirkliche Geschwindigkeit  $w_2$  im engsten Querschnitt sich aus der Gleichung

$$w_{2} = \frac{\varphi}{\sqrt{1 - \mu^{2} m^{2}}} \sqrt{\frac{2g}{\gamma}} \left( P_{1} - P_{2} \right)$$
(237)

ergibt. Das ausströmende Gasgewicht  $G' = \mu \gamma F_0 w_2$  ist dann

$$G' = \frac{\varphi \mu}{\sqrt{1 - \mu^2 m^2}} F_0 \sqrt{2 g \gamma (P_1 - P_2)} .$$
 (238)

Da sich  $\varphi$  und  $\mu$  schlecht getrennt messen lassen, führt man eine Durchflußzahl

$$\alpha = \frac{\varphi \mu}{\sqrt{1 - \mu^2 m^2}} \tag{239}$$

ein. Damit erhält man für die strömende Menge G' die einfache Gleichung

$$G' = \alpha F_0 \sqrt{2 g \gamma \left( P_1 - P_2 \right)} . \tag{240}$$

Die Durchflußzahl  $\alpha$  hängt außer von der Form der Düse oder Blende wesentlich vom Öffnungsverhältnis m ab. Die Maße der Normdüse und Normblende enthalten Abb. 148 und 149, wobei die oberen Hälften Druckentnahme durch Ringschlitze, die unteren durch einfache Anbohrungen zeigen. Die Durchflußzahlen nach den "VDI-Durchfluß-Meßregeln"<sup>1</sup> sind in Tab. 27 angegeben.



Abb. 148. Normdüse.



Abb. 149. Normblende.

Tab. 27.

Durchflußzahlen  $\alpha_d$  für Normdüse und  $\alpha_b$  für Normblende bei verschiedenem Öffnungsverhältnis m.

$\boldsymbol{m}$	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
αd αb	0,987 0,598	0,989 0,602	0,993 0,608	0,999 0,615	1,007 0,624	1,016 0,634	$1,028 \\ 0,645$	1,041 0,660	1,059 0,676	1,081 0,695	1,108 0,716	1,142 0,740	1,183 0,768	0,802

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.

## 71. Enthalpie und lebendige Kraft der Strömung.

Nach dem ersten Hauptsatz in der Form der Gl. (26a) gilt für 1 kg Gas

$$dq = di - v dP$$
.

Bei einer mit Reibung behafteten Strömung hat man dabei, wie die Behandlung der Drosselung auf S. 103 ergab, unter q nicht nur die von außen zugeleitete Wärme  $q_a$  sondern auch die durch Reibung entstandene und dem Gas ebenfalls zugeführte Wärme  $q_r$  zu verstehen, es gilt also

$$dq = dq_a + dq_r = di - vdP.$$

Setzt man hierin nach Gl. (230)

$$-vdP=drac{w^2}{2g}+dh+dR$$
 ,

<sup>1</sup> DIN 1952 5. Aufl. Berlin: VDI-Verlag 1943.

so erhält man

$$d\,q_a+d\,q_r=di+d\,rac{w^2}{2g}+d\,h+dR$$

Hierin ist  $dq_r$  auf der linken Seite nichts anderes als das Wärmeäquivalent der Reibungsarbeit dR auf der rechten Seite. Beide Beträge sind also gleich und können gegeneinander gestrichen werden. Damit ergibt sich<sup>1</sup>

$$dq_a = di + d\frac{w^2}{2g} + dh \tag{241}$$

oder integriert:

$$q_{a12} = i_2 - i_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + h_2 - h_1.$$
 (241a)

In diesen auch bei Reibung gültigen Gleichungen kommt zwar die Reibungsarbeit nicht unmittelbar vor, aber wenn Reibung vorhanden ist, wird bei gleichbleibender äußerer Wärmezufuhr  $q_a$  die Zunahme der lebendigen Kraft oder der Hubhöhe kleiner, wofür dann eine entgegengesetzt gleiche Änderung der Enthalpie eintritt.

Läßt man die bei Gasen meist vernachlässigbare Hubarbeit weg, so wird

$$dq_a = di + d\frac{w^2}{2g}, (242)$$

setzt man darin nach Gl. (230) bei dh = 0

$$drac{w^2}{2g} = -v dP - dR$$
 ,

so wird

$$dq_a + dR = di - vdP. \tag{243}$$

Für eine Strömung ohne äußere Wärmezufuhr, also bei dq = 0 erhält man aus Gl. (242)

$$d\frac{w^2}{2g} = -di , \qquad (244)$$

oder integriert

$$\left(\!\frac{w_2^2}{2g}\!-\!\frac{w_1^2}{2g}\!\right)\!=\!i_1\!-\!i_2$$
. (244a)

Die Enthalpiedifferenz  $i_1 - i_2 = H$  bezeichnet man auch als Wärmegefälle. 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

$$\frac{w^2}{2g} = i_1 - i_2 , \qquad (245)$$

$$1\ \mathrm{m} = 1\ \frac{\mathrm{mkg}}{\mathrm{kg}} = \frac{1}{426,8} \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kg}}\,. \label{eq:kg}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bei Zahlenrechnungen sind selbstverständlich alle Größen der Gl. (241) und (241a) in derselben Maßeinheit einzusetzen. Ist z. B. *i* in kcal/kg angegeben,  $\frac{w^2}{2g}$  und *h* aber in m, so rechnet man nach Gl. (12) folgendermaßen 1 m in kcal/kg um:

Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen.

oder

$$w = \sqrt{2} g (i_1 - i_2)$$
 . (245a)

Um die Geschwindigkeit ohne Rechnung zu ermitteln, ist neben das i, s-Diagramm für Wasserdampf der Abb. 87, 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

$$w_2 = \sqrt{w_1^2 + 2g(i_1 - i_2)}. \tag{246}$$

### 72. Die Reibungsarbeit der Strömung.

Für die Strömung ohne äußere Wärmezufuhr erhält man aus Gl. (243) und (244) die Reibungsarbeit

$$dR = di - v \, dP = -\left(v \, dP + d \frac{w^2}{2g}\right) \tag{247}$$

und integriert

$$R_{12} = -\int_{1}^{2} v \, dP - (i_1 - i_2) \text{ oder } R_{12} = -\int_{1}^{2} v \, dP - \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g}. \quad (247a)$$

Die Reibungsarbeit ist also gleich dem Unterschied der Arbeitsfläche des tatsächlichen Zustandsverlaufes und der Zunahme der lebendigen Kraft der Strömung bzw. der Änderung der Enthalpie. In Abb. 150 sei 13 die adiabate 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<sup>1</sup>. Man veranschaulicht sich den Vorgang am besten, indem 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 das schräg schraffierte Stück 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  $i_2 =$  konst., so trifft diese die Adiabate in 5, dann ist c 45d = 123 der wiedergewonnene Teil der Reibungsarbeit,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Darstellung einer nichtumkehrbaren Zustandsänderung mit örtlich verschiedenen Zuständen durch eine Kurve ist, wie auf S. 181 ausgeführt, nur insofern möglich, als die Punkte der Kurve in jedem Augenblick Mittelwerte der Zustandsgrößen bezeichnen.

und nur die Fläche d53b ist Arbeitsverlust durch Reibung entsprechend dem Unterschied  $i_2 - i_3$  der Enthalpien am Endpunkt der wirklichen und der verlustlosen Expansion.

Im T, s-Diagramm eines Dampfes der Abb. 151 sei 12 der Verlauf der Zustandsänderung bei der Strömung mit Reibung, 13 die Adiabate und 25 eine Linie konstanter Enthalpie, 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. 150 u. 151. Die Reibungsarbeit im P, v- und im T, s-Diagramm.

Bei der vorstehenden Überlegung hatten wir angenommen, daß nur die theoretische Arbeit oder ein Bruchteil davon in Reibungsarbeit verwandelt würde, indem wir die zunächst erzeugte elektrische Energie dem Gas durch elektrische Heizung wieder zuführten. Dann erhöht sich die Gasarbeit wegen der Volumenzunahme um die Fläche 123 der Abb. 150 und 151, die wir uns nutzbar gemacht dachten. Bei der reinen Drosselung wird auch dieser zusätzliche Arbeitsbetrag ebenso wie die ganze theoretische Arbeit in Reibungswärme verwandelt. Die Linie 12 ist dann eine Isenthalpe (i =konst.), beim vollkommenen Gas also zugleich eine Isotherme, und es wird die gesamte Gasarbeit gleich der Fläche zwischen der Senkrechten ab und der Isenthalpe 12 in Reibungswärme verwandelt.

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 adiabaten, als Widerstandszahl oder Verlustziffer der Strömung den Ausdruck

$$\zeta = \mathbf{l} - \eta = \frac{i_2 - i_3}{i_1 - i_3}.$$
 (248a)

Am einfachsten liest man diese Größen als Verhältnisse von Ordinatenunterschieden im i,s-Diagramm ab, wie das Abb. 99 auf S. 176 zeigte. Dabei ist aber zu beachten, daß die Indexziffern in Abb. 99 z. T. anders gewählt sind als hier. Die durch die Reibungsverluste hervorgerufene Verkleinerung der Geschwindigkeit drückt man auch durch eine Geschwindigkeitsziffer  $\varphi$  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

$$p = \sqrt{\eta} = \sqrt{1 - \zeta} \tag{249}$$

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.

## 73. 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. 152 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



Gas mit konstanter spez. Wärme gilt  $i_1 - i_0 = c_p (T_1 - T_0)$ . Damit folgt aus Gl. (245)

$$\frac{w_0^2}{2g} = c_p (T_1 - T_0) = c_p T_1 \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \cdot$$

Abb. 152. Verläuft die Strömung reibungsfrei und ohne Wärmeaustausch, so ändert der Zustand des Gases sich nach der Adiabate

$$\frac{T_{\mathbf{0}}}{T_{\mathbf{1}}} = \left(\frac{p_{\mathbf{0}}}{p_{\mathbf{1}}}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}},$$

und wenn wir noch  $T_1 = \frac{P_1 v_1}{R_1}$  und  $\frac{c_p}{R} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}$  setzen, wird

$$w_{0} = \sqrt{2 g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P_{1} v_{1} \left[ 1 - \left( \frac{p_{0}}{p_{1}} \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right]}.$$
 (250)

Bei der Strömung mit Reibung ist die wirkliche Geschwindigkeit  $w_{or}$ kleiner als die theoretische, was wir durch eine Geschwindigkeitsziffer  $\varphi$ berücksichtigen, dann ist

$$w_{or} = \varphi w_0 = \varphi \left[ \sqrt{2g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} P_1 v_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right]. \quad (250a)$$

Die Strömung eines vollkommenen Gases durch Düsen und Mündungen. 239

Ist die Mündung nicht gerundet, sondern eine scharfkantige Öffnung, so zieht der Strahl sich nach dem Austritt zusammen, wie wir es schon in Abb. 147 bei der Meßblende gesehen hatten und die Geschwindigkeit  $w_0$ tritt erst ein Stück hinter der Öffnung in engstem Querschnitt  $\mu F_0$  auf, wobei  $\mu$  die Einschnürungszahl ist. Bei gut gerundeten Düsen mit zur Achse paralleler Austrittstangente ist  $\mu = 1$ .

Die in der Zeiteinheit ausströmende Gasmenge ist

$$G' = \mu \varphi w_0 F_0 \gamma_0 = \alpha F_0 \frac{w_0}{v_0}, \qquad (251)$$

wenn wir

$$\alpha = \mu \varphi$$

als Ausflußziffer bezeichnen. Um nicht immer den Faktor  $\alpha$  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 Adiabatengleichung

$$\frac{v_1}{v_0} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}$$

erhalten wir dann

$$G' = F_0 \cdot \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} \left[ 1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right] \cdot \sqrt{2g\frac{P_1}{v_1}} \,. \tag{252}$$

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

$$G' = F\psi \sqrt{2g\frac{P_1}{v_1}}, \qquad (252a)$$

wobei

$$\psi = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right]} = \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} \sqrt{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{2}{\varkappa}} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa}}}$$
(253)

die Abhängigkeit der Ausflußmenge vom Druckverhältnis und von  $\varkappa$  enthält, während der übrige Teil der Gl. (252a) nur von festen Größen und dem Zustand des Gases im Druckraum abhängt. In Abb. 153 ist die Funktion  $\psi$  über dem Druckverhältnis  $p/p_1$  für einige Werte von  $\varkappa$  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

$$\frac{p_{\delta}}{p_1} = \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} \tag{254}$$
von der Größe

$$\psi_{max} = \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa + 1}} \,. \tag{255}$$

Bei gleichem Druckverhältnis und damit gleichem  $\psi$  hängt die Ausflußmenge eines bestimmten Gases nur vom Anfangszustand im Druckraum ab. Für vollkommene Gase mit  $P_1v_1 = RT_1$  erhält man

$$G' = F \psi P_1 \sqrt{\frac{2g}{RT_1}} , \qquad (256)$$

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

$$F \cdot \psi = \mathrm{konst}$$

sein. Bei einer Düse, deren Querschnitt F sich nach Abb. 152 in Richtung der Strömung stetig verjüngt, so daß sie ihren engsten Querschnitt am Ende hat, muß dann  $\psi$  in Richtung der Strömung und damit in Richtung abnehmenden Drukkes bis zum Düsenende dauernd zunehmen.

Nach Abb. 153 nimmt aber  $\psi$  vom Werte Null bei  $p/p_1 = 1$ mit abnehmendem Druck nur solange zu, bis es beim kri-

tischen 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  $P_a \ge P_s$  ist, darf man also  $P_0 = P_a$  setzen und schreiben

$$w = \sqrt{2g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P_1 v_1 \left[ 1 - \left(\frac{p_a}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right]}$$
(257)

$$G' = F_o \left[ \sqrt{2g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \frac{P_1}{v_1} \left[ \left( \frac{p_a}{p_1} \right)^{\frac{2}{\varkappa}} - \left( \frac{p_a}{p_1} \right)^{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa}} \right]}$$
(258)

Ist gerade  $P_a = P_s$ , so wird wegen Gl. (254) im engsten Querschnitt

$$w_s = \sqrt{2g \frac{\varkappa}{\varkappa + 1} P_1 v_1} \tag{259}$$

Führen wir mit Hilfe der Adiabatengleichung  $P_1 v_1^{\varkappa} = P_s v_s^{\varkappa}$  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

$$w_s = \sqrt{g \varkappa P_s v_s} \,. \tag{260}$$

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 erreicht werden, da der Druck an dieser Stelle nicht unter  $P_s$  sinken kann. Für  $P_a \leq P_s$  gilt also

$$w = w_{s} = \sqrt{2g \frac{\varkappa}{\varkappa + 1}} P_{1} v_{1}$$

$$G' = F_{s} \psi_{max} \sqrt{2g \frac{P_{1}}{v_{1}}} = F_{s} \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa + 1}} \sqrt{2g \frac{P_{1}}{v_{1}}}.$$
(261)

Die Ausflußmenge hängt dann außer von  $\varkappa$  nur vom Zustand im Druckraum, nicht mehr vom Gegendruck ab.

In Tab. 28 sind für eine Anzahl von  $\varkappa$ -Werten die kritischen Druckverhältnisse und die Werte von  $\psi_{max}$  angegeben.

× =	1,4	1,3	1,2	1,135
$P_{s}/P_{1} = \\ \psi_{max} =$	0,530 0,484	0,546 0,473	0,564 0,459	$0,577 \\ 0,450$

Tab. 28. Kritische Druckverhältnisse.

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

$$w_0 = \sqrt{2g(i_1 - i_0) + w_1^2}$$

oder bei Gasen

$$w_{0} = \sqrt{2g \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P_{1}v_{1} \left[1 - \left(\frac{p_{0}}{p_{1}}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right] + w_{1}^{2} \,.}$$

### 74. 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

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Verschiebungen s der Gasteilchen aus ihrer Ruhelage auf. An der Stelle xmögen 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 gm Querschnitt mit der Masse  $\rho dx$  wirkt dann nach Abb. 154 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

$$\varrho \frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} \,. \tag{262}$$

Ferner muß der Unterschied der in die Schicht dx ein- bzw. aus ihr ausströmenden Gasmassen  $\varrho w$  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

$$\varrho \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial \varrho}{\partial t} . \tag{263}$$

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  $v = 1/g\rho$  schreiben kann



$$\frac{dP}{d\varrho} = \varkappa \frac{P}{\varrho} \,. \tag{264}$$

 $\frac{\partial \overline{dx} dx}{\partial \overline{dx} dx} \qquad \qquad \frac{\overline{d\varrho} = \varkappa \frac{1}{\varrho} . \qquad (264)$ In diesen drei Gleichungen können wir bei kleinen Amplituden der Schallwelle Druck und Dichte, soweit sie nicht als Differentiale auf-treten, durch ihre mittleren West ersetzen.

Bei adiabater Zustandsänderung hängt P nach Gl. (264) nur von  $\rho$  ab, gleichgültig zu welcher Abb. 154. Zur Ableitung der Schallgeschwindigkeit. Zeit t und an welchem Ort x der Welle. Die partielle Ableitung  $\frac{\partial P}{\partial \rho}$  ist daher mit dem gewöhnlichen Differentialquotienten  $\frac{dP}{d\rho}$  identisch und auf der rechten Seite der Gl. (262) kann geschrieben werden

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial o} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} = \frac{dP}{do} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} = \varkappa \frac{P_o}{\rho_o} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

was in Gl. (262) eingesetzt, die drei Gl. (262) bis (264) auf das Glei-

chungspaar

$$\varrho_o \frac{\partial w}{\partial t} = -\varkappa \frac{P_o}{\varrho_o} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x}$$
(265)

$$\varrho_o \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial \varrho}{\partial t} \tag{265a}$$

vermindert, in dem nur mehr die zwei Unbekannten w und  $\varrho$  vorkommen. Differenziert man Gl. (265) nochmal partiell nach x, Gl. (265a) nochmal nach t, so liefert der Vergleich der Ergebnisse

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial t^2} = \varkappa \frac{P_0}{\varrho_0} \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}$$
oder wenn wir zur Abkürzung  $\varkappa \frac{P_0}{\varrho_0} = g \varkappa P_0 v_0 = c^2$  einführen  
$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}.$$
(266)

Das ist die bekannte Wellengleichung, ihre allgemeine Lösung ist, wie man durch Einsetzen leicht nachweist

$$\varrho = f_1(x + ct) + f_2(x - ct). \tag{267}$$

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

$$c = \sqrt{x \frac{P_0}{\varrho_0}} = \sqrt{\frac{dP}{d\varrho}}$$
(268)

oder wenn wir den Index 0 fortlassen und  $\frac{1}{\rho}$  durch gv ersetzen

$$c = \sqrt[4]{g_{\varkappa} P v} = \sqrt[4]{g_{\varkappa} R T}$$
(268a)

wirklich die Schallgeschwindigkeit in einem Gase ist, sie wächst beim vollkommenen Gas proportional  $\sqrt[7]{T}$ .

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 ändert: In Abb. 155 möge das Gas aus einem Raum 1 konstanten Druckes durch die konvergente Düse ain 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



Abb. 155. Die Schallgeschwindigkeit als höchste Austrittsgeschwindigkeit konvergenter Düsen.

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 WANTZEL<sup>1</sup> erkannt, theoretisch und experimentell vollständig ge-



Abb. 156. Abb. 157. Abb. 156 u. 157. Strahlformen, wenn Gegendruck über oder unter dem kritischen liegt.

klärt wurde sie von GRASHOF<sup>2</sup> und ZEUNER<sup>3</sup>.

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 2-4%, die Ausflußziffer ist also 0,96-0,98.



Abb. 158. 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).

- <sup>1</sup> Journ. école polyt. 27 (1839) S. 85.
- <sup>2</sup> Theoretische Maschinenlehre. Leipzig 1875.
  <sup>3</sup> Technische Thermodynamik. Leipzig 1900.

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. 156 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. 157 der Strahl sofort nach dem Austritt. Das in der Mündung noch unter dem kritischen Druck stehende Gas gelangt plötzlich in einen Raum niederen Druckes und dehnt sich explosionsartig aus wie der Inhalt einer platzenden 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 Schlierenaufnahme der Abb. 158 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.

### 75. Die erweiterte Düse nach DE LAVAL.

Nach dem vorstehenden wird in einer verjüngten Düse nur der in Abb. 159 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 Schallenergie und Reibungswärme und geht dadurch verloren. Wie DE LAVAL gezeigt hat, kann man aber das ganze Wärmegefälle bis herab zum Druck  $P_o$  in lebendige Kraft verwandeln, wenn man nach Abb. 160 an die verjüngte Düse eine schlanke Erweiterung anschließt (Lavaldüse), in der der Querschnitt von seinem kleinsten Wert  $F_s$  auf  $F_o$  zunimmt. Da im engsten Querschnitt schon die Schallgeschwindigkeit erreicht wird, muß im erweiterten Teil Überschallgeschwindigkeit auftreten.



Abb. 159. Expansionsarbeit und kritischer Druck. Zur Erklärung der Erscheinungen in der Lavaldüse gehen wir auf unsere Grundgleichungen für die reibungsfreie Strömung zurück. Nach Gl. (231) in Verbindung mit Gl. (82 b)



Abb. 160. Lavaldüse.

--- 17

ist die lebendige Kraft der Strömung

$$L = \frac{w^2}{2g} = -\int v \, dP = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} P_1 v_1 \left[ 1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \right]$$

und die Strahlgeschwindigkeit beträgt:

$$w = \sqrt{2gL} = \sqrt{-2g\int v dP} = \sqrt{2g\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}P_1v_1} \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right],$$



Abb. 161. Ermittlung der Zustandsänderungen in der Lavaldüse. ferner ist nach der Kontinuitätsgleichung

$$F = G' \frac{v}{w} \tag{269}$$

oder nach Gl. (252a)

$$F\psi = rac{G'}{\sqrt{2grac{P_1}{v_1}}} = ext{konst.}$$

Den Inhalt dieser Gleichungen stellt Abb. 161 graphisch dar. Die lebendige Kraft L ist die Fläche links der Expansionslinie v vom Drucke

 $P_1$  bis zu dem beliebigen Drucke P. Integriert man diese Flächen von  $P_1$  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 den Querschnitt F, der notwendig ist, um die Expansion und die Geschwindigkeitssteigerung durchzuführen. Dabei ist das sekundliche Gasgewicht G' natürlich für alle Querschnitte dasselbe. In Abb. 161 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 Ergebniserhält man mit Hilfe der Gl. (252) und der in Abb.153 dargestellten Abhängigkeit der Größe  $\psi$  vom Druckverhältnis der Expansion. Wie wir dort gesehen hatten, nimmt  $\psi$  mit abnehmendem Druck zunächst zu bis zu einem Maximum beim kritischen Druck. Da  $F \cdot \psi$ wegen der Kontinuitätsgleichung konstant ist, konnte in einer konvergenten Düse  $\psi$  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 Fzu und damit muß  $\psi$  abnehmen, d. h. der Druck kann weiter sinken und wir kommen auf den linken Ast der  $\psi$ -Kurve, der nun den Vorgang im erweiterten Teil der Düse beschreibt. Da an jeder Stelle wieder

$$F \cdot \psi = F_s \cdot \psi_{\max} = \text{konst.}$$

 $\mathbf{246}$ 

sein muß, ist nach Abb. 162

$$\frac{F}{F_s} = \frac{\psi_{\max}}{\psi} = \frac{AC}{AB}.$$

Die  $\psi$ -Kurve liefert damit das Erweiterungsverhältnis  $F/F_s$  der Düse,

das notwendig ist, um das Wärmegefälle bis herab zu unterkritischen Drücken in lebendige Kraft umzusetzen.

Führt man bei Gasen die Werte von w und  $\psi_{\text{max}}$  nach Gl. (253) und (255) ein, so erhält man für das Verhältnis des engsten Querschnittes  $F_s$  zum Austrittsquerschnitt  $F_0$  einer Düse, die ein Gas von  $P_1$  bis  $P_0 < P_s$  adiabatisch unter Umwandlung von Enthalpie in lebendige Kraft entspannt, die Gleichung



Abb. 162. Erweiterungsverhältnis von Lavaldüsen.

$$\frac{F_{s}}{F_{0}} = \frac{\psi_{0}}{\psi_{\max}} = \left(\frac{\varkappa + 1}{2}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \sqrt{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}} \left[ \left(\frac{p_{0}}{p_{1}}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa}} - \left(\frac{p_{0}}{p_{1}}\right)^{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa}} \right] \\
= \left(\frac{\varkappa + 1}{2}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \left(\frac{p_{0}}{p_{1}}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \sqrt{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}} \left[ 1 - \left(\frac{p_{0}}{p_{1}}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right].$$
(270)

Das Erweiterungsverhältnis  $F_0/F_s$  hängt also außer von  $\varkappa$  nur vom Druckverhältnis ab.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten erhält man aus Gl. (250) und (259)

$$\frac{w_0}{w_s} = \sqrt{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1} \left[ 1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa}} \right]}.$$
(271)

In Tab. 29 sind für zweiatomige Gase und für überhitzten Dampf,

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

$$\frac{w_0}{w_s} = \sqrt{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}} = 2,45.$$

Tab. 29. Erweiterungsverhältnis  $F_0/F_s$  und Geschwindigkeitsverhältnis wo/ws bei Lavaldüsen für 2-atomige Gase ( $\varkappa = 1,4$ ) und überdie zu verschiedenen hitzten Dampf (z = 1,3) bei reibungsfreier Strömung.

	× =	a 1,4	× =	= 1,3
$p_1/p_0$	$F_0/F_s$	w _/w _s	$F_{o}/F_{s}$	w ,/w s
$\infty$	$\infty$	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
<b>2</b>	1,02	1,04	1,03	1,07

Wir erreichen also in diesem Grenzfalle am Düsenende das 2,45fache der Schallgeschwindigkeit im engsten Querschnitt. Nach der Gleichung der Adiabate wird zugleich

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} = 0.$$

Die Temperatur sinkt also bis auf den absoluten Nullpunkt, wenn wir annehmen, daß das Gas sich nicht verflüssigt. Es wird dann die ganze Enthalpie des Gases in lebendige Kraft umgesetzt, die Moleküle haben keine ungeordneten Bewegungen mehr, sondern bewegen sich sämtlich auf parallelen Bahnen.

In Abb. 161 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. 161 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.

# 76. 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 lautete

$$rac{Fw}{v} = \mathrm{konst} \;\; \mathrm{oder} \;\; rac{dF}{F} + rac{dw}{w} = rac{dv}{v}$$
 ,

die Strömungsgleichung ergab

$$-vdP=rac{w\,dw}{g}\quad ext{oder}\quad\quad-rac{dw}{w}=rac{g\,v}{w^2}dP\,,$$

die Adiabatengleichung war

$$Pv^{arkappa} = ext{konst} \quad ext{oder} \quad rac{dP}{P} + arkappa rac{dv}{v} = 0 \ .$$

Durch Einsetzen von  $\frac{dw}{w}$  und  $\frac{dv}{v}$  aus den beiden letzten Gleichungen in die erste erhält man

$$\frac{dF}{F} = \left(\frac{gv}{w^2} - \frac{1}{\varkappa P}\right) dP . \qquad (272)$$

Darin ist der Klammerausdruck auf der rechten Seite positiv oder negativ je nachdem  $w^2$  kleiner oder größer als  $g \varkappa P v$  ist, d.h. nach Gl. (268a), je nachdem w kleiner oder größer als die Schallgeschwindigkeit

$$w_s = \sqrt{g_{\varkappa} P v}$$
 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 ent-

sprichteine Zunahme der Geschwindigkeit. In einem in Richtung der Strömung erweiterten Kanal, den man auch als Diffusor 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. 163 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)  $w_1 < w_s$  und  $w_e < w_s$ .



Die Strömung zeigt das von den Flüssigkeiten her bekannte Bild: Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt nach Abb. 163a 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)  $w_1 < w_s$  aber  $w_e = w_s$ .

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. 163b zeigt. Wir haben eine reine Expansionsströmung, in der, abgesehen von Verlusten durch Wandreibung, das ganze Druckgefälle in Geschwindigkeit umgesetzt wird.

c)  $w_1 > w_s$  und  $w_e > w_s$ .

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. 163c wieder unter Druckabnahme beschleunigt.

d)  $w_1 > w_s$  und  $w_e = w_s$ .

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. 163d eine reine Verdichtungsströmung, bei der ebenso wie unter a) im erweiterter Teil wegen der Strahlablösung erhebliche Druckverluste auftreten, die die gewöhnliche Wandreibung weit übersteigen.

### 77. Die Lavaldüse bei unrichtigem Gegendruck.

Zu einem bestimmten Erweiterungsverhåltnis 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.



Abb. 164. Kopfwelle eines mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden Geschosses.

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. 164 eine sie einhüllende kegelförmige Druckwelle, die mit dem Geschoß fortschreitet, ebenso wie die Bugwelle mit einem fahrenden Schiff. Abb. 165 zeigt eine der schönen Schlierenaufnahmen einer solchen Kopfwelle eines Gewehrgeschosses von CRANZ. Für den halben Öffnungswinkel des Kegels, den sog. Machschen Winkel  $\psi$  gilt die Beziehung

$$\sin \psi = \frac{w_s}{w} \,, \tag{273}$$

wobei w die Geschoß- und  $w_s$  die Schallgeschwindigkeit ist. Bei Flachbahngeschützen mit ihren hohen Geschoßgeschwindigkeiten hört ein Beobachter, über den die Geschoßbahn hinweggeht, die Kopfwelle als



Abb. 165. Schlierenaufnahme der Kopfwelle 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.

Steigert man den Außendruck weiter, so löst sich der Strahl nach Abb. 166 von der Wand der Düse ab. Denn wegen der Reibung muß die Geschwindigkeit bei Annäherung



Abb. 166. Strahlablösung in einer Lavaldüse bei zu großem Gegendruck.

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. Diese Überlegungen werden bestätigt durch Messungen des Druckverlaufes längs der Achse einer Lavaldüse, die STODOLA<sup>1</sup> durchgeführt hat. Bei richtigem Gegendruck verläuft der Druck in Abb. 167 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



Abb. 167. Messungen des statischen Druckes längs der Achse einer Lavaldüse bei verschiedenen Gegendrücken nach StodolA.

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. 245 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> STODOLA, A.: Dampf- und Gasturbinen. 6. Aufl. Berlin: Julius Springer, S. 69.

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.

Auf gabe 33. In einem Flugzeug wird die Fluggeschwindigkeit aus dem Staudruck eines in die Flugrichtung eingestellten Prandtlschen Staurohrs gemessen, das bei einer Lufttemperatur von  $-10^{\circ}$  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 Sattdampf von 15 at.

Wie groß muß der freie Querschnitt des Sicherheitsventils mindestens sein ?

Aufgabe 35. In eine Dampfleitung von  $D_1 = 100 \text{ mm}$  1. Weite, durch die Dampf von 1,5 at und 150° strömt, ist zur Messung der Dampfmenge eine Normblende von  $d_0 = 60 \text{ mm}$  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  $V = 1,5 \text{ m}^3$ Rauminhalt strömt Luft aus der Atmosphäre von  $t_1 = 20^{\circ}$  und  $p_1 = 1$  at durch eine gut gerundete Düse von  $F_0 = 2 \text{ mm}^2$  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.

# XIII. Die Verbrennungserscheinungen.

### 78. 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 Verbren-

nungsmaschine 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 Thermitschweißverfahren 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:

$C + O_2 = CO_2$	+ 97 200 kcal	
$C + \frac{1}{2} O_2 = CO$	+ 29 620 kcal	
$\mathrm{CO} + \frac{1}{2} \mathrm{O}_2 = \mathrm{CO}_2$	+ 67 580 kcal	(074)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = (H_2 O)_f$	$_{ m fl}~+~68~500~{ m kcal}$	(274)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = (H_2O)_8$	$_{ m gas}+~57~750~{ m kcal}$	
$S + O_2 = SO_2$	+ 70 860 kcal	J

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<sub>2</sub> steht für 32 kg Sauerstoff, CO<sub>2</sub> für 44 kg Kohlensäure, H<sub>2</sub> für 2 kg (genauer 2,016 kg) Wasserstoff usw. Bei H<sub>2</sub>O 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 hier 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.

$$\left. \begin{array}{c} \operatorname{CH}_4 + 2 \operatorname{O}_2 &= \operatorname{CO}_2 &+ 2 \left(\operatorname{H}_2\operatorname{O}\right)_{\mathrm{fl}} + 212 \ 400 \ \mathrm{kcal} \\ \operatorname{C}_2\operatorname{H}_6 + 3\frac{1}{2}\operatorname{O}_2 = 2 \ \operatorname{CO}_2 + 3 \ (\operatorname{H}_2\operatorname{O})_{\mathrm{fl}} + 372 \ 900 \ \mathrm{kcal} \\ \operatorname{C}_2\operatorname{H}_4 + 3 \operatorname{O}_2 &= 2 \ \operatorname{CO}_2 + 2 \ (\operatorname{H}_2\operatorname{O})_{\mathrm{fl}} + 346 \ 200 \ \mathrm{kcal} \end{array} \right\} \ (275)$$

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. Statt auf das Mol bezieht man in der Technik den Heizwert meist auf 1 kg oder auf 1 Normkubikmeter (Nm<sup>3</sup>), 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<sup>3</sup> enthaltenen Gasmenge entspricht. Früher wurden manchmal auch 10° und 1 at als Bezugszustand benutzt; dabei enthält Nm<sup>3</sup> gerade 1/24,00 kmol, was für verbrennungstechnische Rechnungen bequem war. Um aber nicht mit mehreren Bezugszuständen rechnen zu müssen, hat man 0° und 760 mm Q.-S. als Normzustand vereinbart.

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

$$\mathfrak{H} = i_1 - i_2 \tag{276}$$

ist daher der Unterschied der Enthalpien (Wärmeinhalte)  $i_1$  und  $i_2$  der Verbrennungsteilnehmer vor und nach der Verbrennung. Wird bei konstantem Volumen verbrannt, so ist der Heizwert

$$\mathfrak{H}_v = u_1 - u_2 \tag{277}$$

gleich dem Unterschied der inneren Energien. Beide Heizwerte unterscheiden sich um die bei der Verbrennung geleistete Ausdehnungsarbeit nach der Gleichung

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_{v} + P\left(v_{1} - v_{2}\right), \qquad (278)$$

wenn  $v_1$  und  $v_2$  die spez. Volumina der Verbrennungsteilnehmer vor und nach der Verbrennung sind. Auf die bei den gewöhnlichen Schwankungen der Umgebungstemperatur praktisch meist bedeutungslose 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 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  $\mathfrak{H}$  und vom unteren Heizwert  $\mathfrak{H}_u$ . Beide unterscheiden sich durch die Verdampfungswärme r des in den Verbrennungserzeugnissen enthaltenen Wassers. Auf 1 kmol H<sub>2</sub> bezogen ist demnach

$$\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_u = M \cdot r = 18,016 \cdot 597,3 = 10750 \text{ kcal/kmol},$$

d. h. der obere Heizwert ist bei H<sub>2</sub> 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. 30 sind die Heizwerte bei 0° und 760 mm Q.S. nach den Verbrennungsgleichungen bezogen auf verschiedenen Mengeneinheiten angegeben.

Heizwert	0	0	]	H <sub>2</sub>	s a l
in kcal	C	0	oberer	unterer	5
je kmol ,, kg ,, Nm <sup>3</sup>	97 200 8 100 4 338	67 580 2 412 3 014	68 500 33 980 3 057	$57\ 750\\28\ 640\\2\ 577$	70 860 2 212 3 162

Tab. 30. Heizwerte der einfachsten Brennstoffe.

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:  $\alpha$ -Graphit 7832 kcal/kg,  $\beta$ -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. 31 bis 33 und 35 angegeben<sup>1</sup>.

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

$$\mathfrak{H}_{u} = \begin{bmatrix} 8100 \ c + 28000 \ (h - o/8) \\ + 2500 \ s - 600 \ w \end{bmatrix} \operatorname{kcal/kg}$$
(279)

aus dem Heizwert der Bestandteile berechnen.

Eine Verbrennung heißt vollkommen, wenn alles Brennbare zu  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $SO_2$  verbrannt ist, sie heißt unvollkommen, wenn die Verbrennungserzeugnisse noch Kohle (in der Asche, der Schlacke

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. auch Hütte Bd. I, 27. Aufl. (1941) S. 616 ff.

oder als Ruß in den Abgasen) oder brennbare Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan oder andere Kohlenwasserstoffe) enthalten.

# 79. 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 Raumteile (RT) und messen die Gase in Normkubikmeter. Auch für feste Stoffe kann man das Nm<sup>3</sup> als Mengenmaß benutzen, wobei statt des Molekulargewichtes bei C und S das Atomgewicht einzusetzenist. Bei Kohlenstoff ist also  $1 \text{ Nm}^3 = \frac{12}{22,41} \text{ kg}$ , bei Schwefel ist  $1 \text{ Nm}^3 = \frac{32}{22,41} \text{ kg}$ .

Bei festen und flüssigen Brennstoffen bezeichnen wir<sup>1</sup> mit c, h, o, n, s, w und a den Gehalt in GT an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Wasser und Asche. Es ist also

c + h + o + n + s + w + a = 1.

Bei gasförmigen Brennstoffen sei (CO)<sub>b</sub>,  $(H_2)_b$ ,  $(CH_4)_b$ ,  $(N_2)_b$  usw. der Gehalt des Brennstoffes an den betreffenden Gasen in RT.

Omin sei die zur vollkommenen Verbrennung der Mengeneinheit des Brennstoffes stöchiometrischen Gleichungen nach den gerade erforderliche Sauerstoffmenge in Nm<sup>3</sup> oder kmol.

 $L_{\min}$  sei die dazu erforderliche Luftmenge in Nm<sup>3</sup> oder kmol.

Da Luft aus 21 Vol.- % Sauerstoff und 79 Vol.-% Stickstoff besteht, ist

$$O_{\min} = 0.21 L_{\min}$$
. (280)

<sup>1</sup> Vgl. Hütte Bd. I, 27. Aufl. S. 604. Berlin 1941.

Zusammensetzung und Heizwert fester Brennstoffe.

unterer

8888888

rert in kcal/kg rendungszustand

	Tab. 31	. Zusamn	lensetzung	g una nei	ZWEFUIES	ther Drent	IS to I I e.	
Brennstoff	Asche	Wasser	Zusammens	etzung der aso in Ge	thefreien Troc 3w. %	kensubstanz		Heizv im Verv
nidt.	0	0 / 0	C	н	s	0	И	oberer
Holz, lufttrocken	< 0.5	10-20	50	9	0,0	43,9	0,1	3800-43
Torf, lufttrocken	$\wedge$ 15	15 - 35	50 - 60	4,5-6	0,3-2,5	30 - 40	14	3300-39
Rohbraunkohle	2-8	50 - 60	65-75	7 2 2	0.5-4	15-26	0.5 - 2	2500-31
3 Braunkohlenbrikett	4-10	12-18	2. on (	) )	-			Te-000e
Steinkohle	3-12	0-10	80 - 90	$4^{6}$	0,7-1,4	4-12	0,6-2	7000 - 84
🛱 Anthrazit	2-6	05	90 - 94	34	0,7-1	0,5-4	1-1,5	800083
<sup>°</sup> Zechenkoks · · · · · ·	8-10	17	97	0,40,7	0,6-1	0,5-1	1-1,5	670073
ge oc ir V - 19	ir n na	(I B	de st u	st is	da st da	te ui te ki	$egin{array}{c} { m ke} \ { m de} \ (2 \ { m ge}) \end{array}$	V
er de 1 	n ui a c	I, re	ez er :0: no	t	as as	il nc il ul	en er 7-	er

					- 0							
Brennstoff	Mole- kular-	Gel in Ge	alt w%	Kenn- zahl	spez. Gew. bei 15°	Siede- temperatur	Heizwert i	n kcal/kg	Verbrei erfor	anung dert	Bei de brennung	r Ver- entstehen
	gewicht M	С	Η	α	kg/dm³	°C	oberer	unterer	$0_{ m min}^{0min}$ Nm <sup>3</sup> /kg	$L_{min}$ Nm <sup>3</sup> /kg	CO <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /kg	H <sub>a</sub> O Nm <sup>3</sup> /kg
Alkohol C <sub>3</sub> H <sub>s</sub> O	46,1	52	13	1,50	0,794	78,5	7 140	6440	1.45	6,93	76.0	1.46
Spiritus $95\%$	. 1	1		1,50	0,809	78,6	6740	6040	1,38	6,58	0.92	1,45
$ 90\%$ $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	1	I		1,50	0,823	78,7	6390	5700	1,31	6,23	0,87	1,44
$85\% \cdots$		I		1,50	0,836	78,9	$6\ 030$	5 340	1,24	5,89	0,83	1,42
$ m Benzol  (rein)  C_{6} H_{6}  \cdot  \cdot  \cdot$	78,1	92,2	7,8	1,25	0,884	80,2	10 000	9590	2,16	10,28	1,72	0,87
Toluol , $C_7H_8 \cdot \cdot \cdot$	92,1	91,2	8,8	1,285	0,890	110,8	10210	9750	2,20	10,46	1.70	0.99
$Xylol$ , $C_8H_{10}$	106	90,5	9,5	1,313	0,870	139,4	10270	9.740	2,22	10,56	1,69	1,06
Handelsbenzol I (00er Renzol) 1		1 60	0 4	1 96	0 220			0 600	916	06.01	CL -	00.0
Handelsbenzol II		1,20		U4(1	700.0			000 e	7,10	10,00	1,12	0,09
$(50er Benzol)^2 \dots$		91,6	8,4	1,30	0,876	1	10 100	9650	2,18	10,38	1,71	0.94
${ m Naphthalin}~{ m (rein)}~{ m C_{10}H_8}$												
$(Schmelztemp. 80^{\circ})$ .	128	93,7	6,3	1,20	0,977	218	9640	$9\ 300$	2,10	10,01	1,75	0,71
					$(001 80^{-})$							
				1	$(festb.15^{\circ})$							
Tetralin (rein) $C_{10}H_{12}$ · ·	132	90,8	9,2	1,30	0,975	205	10240	9750	2,21	10,53	1,70	1,03
Pentan C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,1	83,2	16,8	1,60	0,627	36,0	11 750	10850	2,49	11,88	1,55	1,88
Hexan $C_6H_{14}$	86,1	83,6	16,4	1,584	0,659	68,7	11 550	10 670	2,48	11,81	1,56	1,84
Heptan C, H <sub>16</sub>	100	83,9	16,1	1,571	0,683	98,4	11460	10 600	2,47	11,75	1,57	1,80
Oktan C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	84,1	15,9	1,562	0,702	125,5	11500	10 650	2,46	11,72	1,57	1,78
Benzin (Mittelwerte)	1	85	15	1,53	0,7-0,74	60-120	11 000	$10\ 200$	2,43	11,56	1,59	1,68

<sup>2</sup> 0,43 Benzol, 0,46 Toluol, 0,11 Xylol.

<sup>1</sup> 0,84 Benzol, 0,13 Toluol, 0,03 Xylol.

Tab. 32. Verbrennung flüssiger Brenn- und Kraftstoffe.

258

### Die Verbrennungserscheinungen.

Gasart	Formel	Mole- kular- gewicht M	Dichte bezogen auf Luft = 1	σ	Sauerstoff- bedarf O <sub>min</sub> Nm³/Nm³	Luftbedarf L <sub>min</sub> Nm³/Nm³	Heiz Oberer kcal/Nm³	zwert unterer kcal/Nm³
Wasserstoff Kohlenoxyd Methan Aethan Propan Butan Aethylen .	$\begin{array}{c} H_{2} \\ CO \\ CH_{4} \\ C_{2}H_{6} \\ C_{3}H_{8} \\ C_{4}H_{10} \\ C_{5}H_{4} \end{array}$	$\begin{array}{r} 2,016\\ 28,00\\ 16,03\\ 30,05\\ 44,06\\ 58,08\\ 28,03 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,0695\\ 0,967\\ 0,554\\ 1,049\\ 1,52\\ 2,00\\ 0.975\end{array}$	$0 \\ 0,50 \\ 2,00 \\ 1,75 \\ 1,67 \\ 1,625 \\ 1.50$	0,5 0,5 2,0 3,5 5,0 6,5 3.0	2,38 2,38 9,52 16,7 23,8 31,0 14,3	$\begin{array}{r} 3\ 057\\ 3\ 014\\ 9\ 570\\ 16\ 600\\ 22\ 500\\ 30\ 600\\ 15\ 400 \end{array}$	$\begin{array}{r} 2 \ 577 \\ 3 \ 014 \\ 8 \ 620 \\ 15 \ 170 \\ 21 \ 670 \\ 28 \ 300 \\ 14 \ 470 \end{array}$
Propylen . Butylen Azetylen .	$\begin{array}{c} C_2H_4\\ C_3H_6\\ C_4H_8\\ C_2H_2\end{array}$	42,05 56,06 26,02	1,45 1,935 0,906	1,50 1,50 1,25	$     4,5 \\     6,0 \\     2,5   $	$     \begin{array}{r}       14, \\       21, \\       28, \\       11, 9     \end{array} $	$   \begin{array}{r}     19  400 \\     22  270 \\     29  100 \\     16  050 \\   \end{array} $	$   \begin{array}{r}     14 470 \\     20 850 \\     27 300 \\     13 460   \end{array} $

Tab. 33. Verbrennung einiger einfacher Gase.

Dabei ist der Gehalt an Argon und anderen Gasen von rd. 1% zum Stickstoff gerechnet. Die genaue Zusammensetzung der trockenen atmosphärischen Luft zeigt Tab. 34.

 $V_{r \min}$  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.

Tab. 34. Zusammensetzung der trockenen atmosphärischen Luft.

	$N_2$	02	Ar	CO2	$\mathbf{H}_{2}$	Ne	He	Kr	x
Vol% Gew%	$78,03 \\ 75,47$	$20,99 \\ 23,20$	0,933 1,28	$0,030 \\ 0,046$	$0,01 \\ 0,001$	0,0018 0,0012	0,0005 0,00007	0,0001 0,0003	0,0 <sub>5</sub> 9 0,0 <sub>4</sub> 4

#### 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

$c \ \mathrm{kg} \ \mathrm{C}$	$\operatorname{mit}$	$rac{c}{12} \operatorname{kmol} \operatorname{O}_2$	zu	$\frac{c}{12}$ kmol	l CO <sub>2</sub>
$h$ ,, $H_2$	,,	$\frac{h}{4}$ ,, $O_2$	,,	$\frac{h}{2}$ ,,	H <sub>2</sub> O
s., S	"	$\frac{s}{32}$ ,, $O_2$	,,	$\frac{s}{32}$ ,,	$SO_2$

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 Brennstoff

$$O_{\min} = \left(\frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32}\right) \operatorname{kmol/kg}$$
(281)

oder in  $Nm^3 = \frac{1}{22,41}$  kmol.

$$O_{\min} = rac{22,41}{12} \left[ c + 3 \left( h - rac{o-s}{8} 
ight) 
ight] \mathrm{Nm^{3/kg}} = 1,868 \ c \ \sigma \ \mathrm{Nm^{3/kg}}$$
 , (281a)

wobei wir nach MOLLIER die Größe

$$\sigma = 1 + 3 \frac{h - (o - s)/8}{c}$$
 (282)

als Kennzahl des Brennstoffes einführen; sie ist das Verhältnis des Sauerstoffbedarfes des Brennstoffes zu seinem Kohlenstoffgehalt, wenn beide Größen in kmol oder Nm<sup>3</sup> gemessen werden oder auch das Verhältnis des gesamten Sauerstoffbedarfs 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 Kohlensäure oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbunden ist.

Der Mindestluftbedarf an trockener Verbrennungsluft ist dann

$$L_{\min} = \frac{O_{\min}}{0.21}$$
  
= 8,89  $\left[ c + 3 \left( h - \frac{o - s}{8} \right) \right] Nm^3/kg$   
= 8,89  $c \sigma Nm^3/kg$ . (283)

Die Kennzahl $\sigma$  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 1,55.

Den Stickstoffgehalt des Brennstoffes kennzeichnet man nach MOLLIER durch die Kennzahl

$$v = \frac{n/28}{c/12} = \frac{3}{7} \frac{n}{c}$$
, (284)

sie ist das Verhältnis des Stickstoffgehaltes in kmol zum Kohlenstoffgehalt in kmol. Bei festen und flüssigen Brennstoffen kann die

		Tat	<ol> <li>35. V</li> </ol>	erbren	nung e	einiger	r techn	ischen	· Heiz	gase.				
Gasart	W	littlere Z	usammen	setzung i	n Vol%	、 <b>0</b>	Schein- bares Mole-	Dichte bezogen	۲	;	Sauer- stoff- bedarf	Luft- bedarf	Heiz	vert
	H2	CO	CH4	Cm H <sub>n</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	CO2	N2	kuiar- gewicht M	auf Luft = 1	5	<u>`</u>	0 <sub>min</sub> Nm³/Nm³	Lmin Nm²/Nm³	oberer kcal/Nm <sup>s</sup>	unterer kcal/Nm³
Steinkohlen-Schwelgas	27	7	48	13	с Э	5	15,7	0,54	1,81	0.024	1.52	7.25	7630	6920
Leuchtgas I	51	œ	32	4	01	<b>m</b>	11,2	0,39	2,11	0,060	1,055	5,03	5480	4890
Leuchtgas II	56	13	23	2,5	\$1	3,5	11,0	0,38	2,15	0,085	0,88	4,19	4690	4170
Koksofengas.	50	œ	29	4	01	2	11,85	0,41	2,11	0,149	0,99	4,72	5150	4600
Wassergas.	49	42	0,5	1	ŋ	<b>m</b>	15,9	0,55	0,979	0,063	0.465	2,215	2810	2580
Mischgas	12	<b>2</b> 8	<del>م</del>	0,2	en	54	25,1	0,87	0,773	1,57	0.266	1,267	1540	1440
Mondgas	25	12	4	0,3	16	43	23,7	0,82	0,840	1,32	0,274	1,305	1550	1390
Luftgas	9	23	ო	0,2	ñ	62	26, 6	0,92	0,672	1,97	0,211	1,005	1200	1150
Gichīgas	4	28	I	1	œ	60	28,2	0,97	0,445	1,67	0,16	0,763	970	950

Stickstoffkennzahl oft vernachlässigt werden, dagegen ist sie von Bedeutung bei den technischen Heizgasen.

Wir betrachten nun die Zusammensetzung der Rauchgase. Aus 1 kg Brennstoff entstehen bei vollkommener Verbrennung

an Kohlensäure  $\frac{c}{12}$  kmol/kg =  $\frac{22,41}{12}$  c Nm<sup>3</sup>/kg =  $\frac{11}{3}$  c kg/kg,

an Wasser 
$$\left(\frac{h}{2} + \frac{w}{18}\right)$$
 kmol/kg =  $\frac{22,41}{18}$  (9 h + w) Nm<sup>3</sup>/kg = (9 h + w) kg/kg

an Schwefeldioxyd  $\frac{s}{32}$  kmol/kg =  $\frac{22,41}{32}$  s Nm<sup>3</sup>/kg = 2 s 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

$$\left(\frac{c}{12} + \frac{h}{2} + \frac{w}{18} + \frac{s}{32}\right) \text{kmol/kg} = \frac{22,41}{12} \left(c + 6h + \frac{2}{3}w + \frac{3}{8}s\right) \text{Nm^3/kg}.$$
(285)

Dafür wird der Verbrennungsluft an Sauerstoff  $O_{\min}$  nach Gl. (281a) entzogen und wir erhalten die Rauchgasmenge

$$V_{r\min} = L_{\min} + rac{22,41}{12} \left( 3 \ h + rac{3}{8} \ o + rac{2}{3} \ w 
ight) \, \mathrm{Nm^3/kg},$$
 (286)

d. h. bei der Verbrennung wächst das Gasvolumen um

$$rac{22,41}{12} \Big( 3 \ h + rac{3}{8} \ o \ + rac{2}{3} \ w \Big) \ {
m Nm^3/kg}.$$

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

$$L = \lambda L_{\min}$$
 (287)

zu, wobei  $\lambda$  das Luftverhältnis<sup>1</sup> (früher sagte man "Luftüberschußzahl") ist. Den Kehrwert  $\beta = 1/\lambda$  nennt man auch Brennstoffverhältnis. Die Rauchgase haben dann das Volumen

$$V_r = L + \frac{22,41}{12} \left( 3 h + \frac{3}{8} o + \frac{2}{3} w \right) \text{Nm}^3/\text{kg.}$$
 (288)

Der überschüssige Sauerstoff  $(\lambda - 1)$   $O_{\min}$  und der gesamte Stickstoff  $0.79 \cdot L$  gehen unverändert durch die Feuerung hindurch.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Bezeichnung "Luftüberschußzahl" ist irreführend, denn bei Verbrennung mit der stöchiometrischen Luftmenge ist  $\lambda = 1$ , während der Luftüberschuß Null ist. Ganz unsinnig wird die Bezeichnung bei Luftmangel ( $0 < \lambda < 1$ ) wo der Luftüberschuß positiv ist, obwohl man — wenn überhaupt — nur von einem negativen Luftüberschuß sprechen kann.

Die Verbrennungserscheinungen.

#### b) Gasförmige Brennstoffe.

Bei gasförmigen Brennstoffen geben wir die Zusammensetzung in Raumteilen einer willkürlichen Raumeinheit (RE) an und erhalten z.B. durch die Analyse

 $(CO)_{b} + (H_{2})_{b} + (CH_{4})_{b} + (C_{2}H_{4})_{b} + (O_{2})_{b} + (N_{2})_{b} + (CO_{2})_{b} = 1 \text{ RE},$  (289)

wobei die einzelnen Klammerausdrücke Zahlen sind, die den Gehalt des Brennstoffes an dem betreffenden Gas in Bruchteilen des Gesamtvolumens angeben. Der Index b gibt an, daß es sich um Brenngas handelt. zum Unterschied von dem später für Rauchgas benutzten Index r. Die genannten Bestandteile sind nur als Beispiel gewählt, es können natürlich noch weitere vorkommen, wobei sich die Zahl der Glieder der Gl. (289) entsprechend erhöht.

Zur vollständigen Verbrennung dieses Brennstoffes braucht man nach den Gl. (274) und (275) die Sauerstoffmenge

$$O_{\min} = 0.5 [(CO)_b + (H_2)_b] + 2 (CH_4)_b + 3 (C_2 H_4)_b - (O_2)_b$$
 (290)

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  $\sigma$  unseres Gases ist

r

$$\sigma = \frac{0.5 \left[ (\text{CO})_{b} + (\text{H}_{2})_{b} \right] + 2 (\text{CH}_{4})_{b} + 3 \left( \text{C}_{2}\text{H}_{4} \right)_{b} - (\text{O}_{2})_{b}}{(\text{CO})_{b} + (\text{CH}_{4})_{b} + 2 \left( \text{C}_{2}\text{H}_{4} \right)_{b} + (\text{CO}_{2})_{b}} .$$
(291)

Für die Stickstoffkennzahl des Brennstoffes ergibt sich

$$V = \frac{(N_2)_b}{(CO)_b + (CH_4)_b + 2(C_2H_4)_b + (CO_2)_b}.$$
 (292)

# 80. Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der trockenen Rauchgase, der Zusammensetzung des Brennstoffes und dem Luftverhältnis.

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

$$[CO_2]_r + [O_2]_r + [N_2]_r = 1 \text{ RE},$$
 (293)

wobei die Klammerausdrücke den Gehalt an dem betreffenden Gas in Bruchteilen einer willkürlichen Raumeinheit angeben und der Index ranzeigt, daß es sich um eine Angabe über die Zusammensetzung von Rauchgas handelt. Wir wollen nun das Verhältnis der Bestandteile durch das Luftverhältnis  $\lambda$  und die Kennzahlen  $\sigma$  und  $\nu$  des Brennstoffes ausdrücken.

Die Kennzahl $\sigma$  war das Verhältnis des gesamten Sauerstoffbedarfs des Brennstoffes zu seinem Kohlenstoffgehalt, beide in Mol angegeben. Nun entstehen bei der vollkommenen Verbrennung aus einer Mengeneinheit Brennstoff ebenso viel Mole CO<sub>2</sub> als Mole C im Brennstoff vorhanden waren. Es ist daher auch

$$\sigma = \frac{O_{\min}^{\text{kmol}}}{[\text{CO}_2]_r^{\text{kmol}}},$$
(294)

wenn  $[CO_2]_r^{kmol}$  die  $CO_2$ -Menge des Rauchgases in kmol ist. Andererseits enthalten die Rauchgase an Sauerstoff in kmol

$$[O_2]_r^{\text{kmol}} = (\lambda - 1) O_{\min}^{\text{kmol}}$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis des Sauerstoffgehaltes zum Kohlensäuregehalt des Rauchgases, das wir statt in Mol auch in RT angeben können

$$\frac{[O_2]_r^{\text{kmol}}}{[CO_2]_r^{\text{kmol}}} = \frac{[O_2]_r}{[CO_2]_r} = (\lambda - 1) \sigma.$$
(295)

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<sub>2</sub>-Menge der Rauchgase ergibt sie sich mit Hilfe von Gl. (294) für die Stickstoffmenge  $\frac{0.79}{0.21} \lambda \sigma [\text{CO}_2]_r^{\text{kmol}}$ . Den Stickstoffgehalt des Brenngases bezogen auf seinen Kohlenstoffgehalt hatten wir mit  $\nu$  bezeichnet. Da der Stickstoff unverändert ins Rauchgas übergeht und da dieses ebenso viele Mol CO<sub>2</sub> enthält wie Mol C im Brennstoff waren, ist die aus dem Brennstoff stammende Stickstoffmenge des Rauchgases  $\nu [\text{CO}_2]_r^{\text{kmol}}$ . Damit erhalten wir für das Verhältnis des gesamten Stickstoffgehaltes des Rauchgases zu seinem Kohlensäuregehalt die Gleichung

$$\frac{[N_2]_r^{kmol}}{[CO_2]_r^{kmol}} = \frac{[N_2]_r}{[CO_2]_r} = \frac{0.79}{0.21} \lambda \sigma + \nu.$$
(296)

Löst man die drei Gl. (293), (295) u. (296) nach  $[\rm CO_2]_r, ~[O_2]_r$  und  $[\rm N_2]_r$  auf, so erhält man

$$\begin{bmatrix} CO_2 \end{bmatrix}_{\mathbf{r}} = \frac{0,21}{(\lambda - 0,21) \sigma + 0,21 (\nu + 1)}, \\ [O_2]_{\mathbf{r}} = \frac{0,21 (\lambda - 1) \sigma}{(\lambda - 0,21) \sigma + 0,21 (\nu + 1)}, \\ [N_2]_{\mathbf{r}} = \frac{0,79 \lambda \sigma + 0,21 \nu}{(\lambda - 0,21) \sigma + 0,21 (\nu + 1)}, \end{bmatrix}$$
(297)

und aus der ersten dieser Gleichungen

$$\lambda = \frac{0.21}{\sigma} \left( \frac{1}{[\mathrm{CO}_2]_{\mathbf{r}}} + \sigma - 1 - \nu \right). \tag{298}$$

Bei festen und flüssigen Brennstoffen ist in der Regel der Stickstoffgehalt zu vernachlässigen und man erhält:

$$[CO_{2}]_{r} = \frac{0,21}{(\lambda - 0,21)\sigma + 0,21},$$
  

$$[O_{2}]_{r} = \frac{0,21(\lambda - 1)\sigma}{(\lambda - 0,21)\sigma + 0,21},$$
  

$$[N_{2}]_{r} = \frac{0,79\lambda\sigma}{(\lambda - 0,21)\sigma + 0,21},$$
(299)

$$\lambda = \frac{0.21}{\sigma} \left( \frac{1}{[CO_2]r} + \sigma - 1 \right). \tag{300}$$

Diese Formeln erlauben aus dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der trockenen Rauchgase bei bekannten Kennziffern  $\sigma$  und  $\nu$  des Brennstoffes auf das Luftverhältnis, mit dem die Verbrennung erfolgte, zu schließen.

Bei der vollkommenen Verbrennung von reinem Kohlenstoff ist stets  $[N_2]_r = 0.79$  und  $[CO_2]_r + [O_2]_r = 0.21$ , da für den verbrauchten Sauerstoff das gleiche Volumen Kohlensäure entsteht, unabhängig vom Luftverhältnis.

Bei stickstoffreiem Brennstoff kann man aus den ersten beiden Gl. (298) die Kennziffer  $\sigma$  entfernen und erhält, wenn man nach  $\lambda$  auflöst, für das Luftverhältnis

$$\lambda = \frac{1 - [CO_2]r - [O_2]r}{1 - [CO_2]r - \frac{1}{0.21}[O_2]r}.$$

Diese Formel ist aber unverwendbar, da sie eine praktisch nicht erreichbare Genauigkeit der Rauchgasanalyse voraussetzt.

# 81. 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  $\mathfrak{H}_0$  bei 0°. Führt man den Vorgang bei anderen Temperaturen, so ergeben sich im allgemeinen andere Verbrennungswärmen  $\mathfrak{H}_t$ . Erwärmt man die Stoffe vor der Verbrennung von 0° auf t, verbrennt unter Abfuhr der Verbrennungswärme  $\mathfrak{H}_t$  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

$$\mathfrak{H}_{t} = \mathfrak{H}_{0} + t \left( \Sigma \left[ G_{1} c_{p1} \right] - \Sigma \left[ G_{2} c_{p2} \right] \right), \tag{301}$$

 $\mathbf{264}$ 

Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von Temperatur und Druck. 265

wobei  $G_1$  und  $G_2$  die Gewichte und  $c_{p_1}$  und  $c_{p_2}$  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  $c_p$  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 kcal/kg grd von Sauerstoff  $c_p = 0,218$  kcal/kg grd, von Kohlensäure  $c_p = 0,202$  kcal/kg grd. Damit ergibt Gl. (301) für den Heizwert bei der Temperatur t

$$egin{aligned} \mathbf{\mathfrak{H}}_t &= \mathbf{\mathfrak{H}_0} + t\left(0,20 + rac{8}{3}\cdot 0,218 - rac{11}{3}\cdot 0,202
ight) ext{ kcal/kg grd} \ &= \left(8100 + 0,04 \ rac{t}{ ext{grd}}
ight) ext{ kcal/kg}, \end{aligned}$$

also nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit.

Größer ist die Temperaturabhängigkeit des Heizwertes bei der Verbrennung von Wasserstoff zu flüssigem Wasser nach der Gleichung

$$1~{
m Nm^3\,H_2} + rac{1}{2}~{
m Nm^3\,O_2} = 1~{
m Nm^3}~({
m H_2O})_{fl} + 3057~{
m kcal}.$$

Mit den spez. Wärmen in kcal/kmol gr<br/>d von 6,86 für  $\rm H_2,~6,99$  für  $\rm O_2$  und 18,016 für  $\rm (H_2O)_{fl}$ erhält man

$$egin{aligned} \mathbf{\tilde{y}}_t &= \mathbf{\tilde{y}_0} + rac{t}{22,41} \left( 6,86 + rac{6,99}{2} - 18,016 
ight) ext{kcal/Nm^3 grd} \ &= \left( 3057 - 0,342 \ rac{t}{ ext{grd}} 
ight) ext{kcal/Nm^3}. \end{aligned}$$

Innerhalb der normalen Schwankungen der Umgebungstemperatur kann man die Temperaturabhängigkeit meist vernachlässigen.

Vom Druck hängt der Heizwert nicht ab, solange man — und das ist bei der begrenzten Genauigkeit technischer Heizungsrechnungen stets zulässig — Verbrennungsluft und Rauchgas als vollkommen ansehen kann, denn innere Energie und Enthalpie (Wärmeinhalt) sind beim vollkommenen Gase von Druck und Volumen unabhängig und nur Funktionen der Temperatur.

### 82. Verbrennungstemperatur und Wärmeinhalt (Enthalpie)<sup>1</sup> der Rauchgase.

Die bei der Verbrennung entstehende Wärme erhöht die Temperatur der Rauchgase. Wenn keine Wärme nach außen verlorengeht, und die Gase nicht dissozieren, wird die theoretische Verbrennungstemperatur erreicht. Diese ist dadurch bestimmt, daß die mitgebrachte fühlbare Wärme von Brennstoff und Luft, vermehrt um den unteren Heizwert, dem Wärmeinhalt 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  $\lambda L_{\min}$  in Mol je kg Brennstoff von der Temperatur  $t_l$  und der mittleren Molwärme  $[\mathfrak{C}_p]_{Luft}^{t_l}$  bringt die Wärme-

menge  $\lambda L_{\min}[\mathfrak{G}_p]_{\text{Luft}}^{t_l} \cdot t_l$  mit. Der Wärmeinhalt des Rauchgases ergibt sich als Summe der Wärmeinhalte seiner einzelnen Bestandteile CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> aus ihren mittleren spez. Wärmen und der gesuchten theoretischen Verbrennungstemperatur. Es gilt also die Gleichung

$$\begin{split} \mathfrak{H}_{u} + \left[ c \right]_{0}^{t} b \cdot t_{b} + \lambda L_{min} \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t_{l}} \mathrm{Luft} \cdot t_{l} = \left\{ \frac{c}{12} \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t} \mathrm{Co}_{2} + \left( \frac{h}{2} + \frac{w}{18} \right) \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t} \mathrm{H}_{2} \mathrm{O} \right\} \\ + 0.21 \left( \lambda - 1 \right) L_{\min} \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t} + 0.79 \lambda \mathrm{L}_{\min} \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t} \mathrm{L}_{0} \right\} \cdot t , \end{split}$$

$$(302)$$

wobei die mittleren spez. Wärmen je kmol aus Tabelle 13 S. 46 zu entnehmen sind.

Bei gasförmigen Brennstoffen geht man besser von 1 kmol Brenngas aus und erhält die Gleichung

$$\mathfrak{F}_{u}^{\mathrm{kmol}} + t_{b} \cdot \Sigma \left( B \right) \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t} b + t_{l} \cdot \lambda L_{\min} \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t_{l}} = t \cdot \Sigma \left[ R \right] \left[ \mathfrak{C}_{p} \right]_{0}^{t}. \tag{303}$$

Dabei bezeichnet (B) die nach Gl. (289) im Brenngas, [R] die nach Gl. (293) im Rauchgas enthaltenen Bestandteile, jeweils gemessen in kmol je kmol Brenngas. Die Summen sind über alle Bestandteile nach Multiplikation mit den zugehörigen mittleren Molwärmen zu erstrecken.

Die unbekannte theoretische Verbrennungstemperatur t kommt auf der rechten Seite von Gl. (302) und (303) auch noch in den mittleren spez. Wärmen 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. Wärmen 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 Schorn-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bei den Verbrennungserscheinungen in Feuerungen, die unter gewöhnlichem Druck brennen, wollen wir die anschaulichere Bezeichnung "Wärmeinhalt" statt "Enthalpie" weiterbenutzen, da hier keine Gefahr falscher Auffassung besteht (vgl. S. 29).

stein abziehen, so stellen die rechten Seiten dieser Gleichungen den Schornsteinverlust dar bei einer Umgebungstemperatur von  $0^{\circ}$ .

Erfolgt die Verbrennung bei konstantem Volumen, so sind in den vorstehenden Gleichungen statt der spezifischen Wärmen 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 Flammtemperatur 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.

# 83. 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. SCHÜLE<sup>1</sup> vorgeschlagenen i,t-Diagramms, in dem der Wärmeinhalt je Nm<sup>3</sup> Rauchgas über der Temperatur aufgetragen ist. Dabei ist als Wärmeinhalt i aber nur die fühlbare Wärme des Rauch-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Z. VDI, Bd. 60 (1916) S. 630.

gases 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, wozu man die Tab. 22 benutzen kann. Die Erfahrung zeigt aber, wie P. ROSIN und R. FEHLING<sup>1</sup> 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<sup>3</sup> Rauchgas bei Kohlenstoff nahezu derselbe wie bei Wasserstoff. Denn aus 1 Nm<sup>3</sup> = 1/22,41 kmol Kohlenstoff mit  $\mathfrak{H}_u = 4338$  kcal/Nm<sup>3</sup> entstehen  $\left(1 + \frac{79}{21}\right)$  Nm<sup>3</sup> Rauchgas mit dem Wärmeinhalt

$${\mathfrak i}=rac{4338}{1+rac{79}{21}}=910~{
m kcal/Nm^3}\,.$$

Aus l Nm<sup>3</sup>Wasserstoff mit  $\mathfrak{H}_{u} = 2577 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ entstehen} \left(1 + \frac{79}{2 \cdot 21}\right) \text{Nm}^3$ Rauchgas mit dem Wärmeinhalt

$$\mathfrak{i} = rac{2577}{1+rac{79}{2\cdot 21}} = 894 \; \mathrm{kcal/Nm^3} \, .$$

Ferner ist auch die mittlere spez. Wärme von 1 Nm<sup>3</sup> Kohlenstoffrauchgas nahezu die gleiche wie von 1 Nm<sup>3</sup> Wasserstoffrauchgas. Bei 1500° z. B. ist mit den Zahlen der Tab. 13 (S. 46) bei vollständiger Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge die mittlere Molwärme von Kohlenstoffrauchgas

 $[\mathfrak{C}_p]_0^{1500} = 0.21 \cdot 12.56 + 0.79 \cdot 7.78 = 8.78 \text{ kcal/kmol grd}$ von Wasserstoffrauchgas

 $[\mathfrak{C}_{p}]_{0}^{1500} = (0.42 \cdot 9.84 + 0.79 \cdot 7.78)/1.21 = 8.50 \text{ kcal/kmol grd.}$ 

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<sup>3</sup> 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.

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<sub>2</sub> einsetzen, ohne einen größeren Fehler als höchstens  $\pm 1,5\%$  zu machen, der bei der sonstigen Unsicherheit der Verbrennungsrechnungen erträglich ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Z. VDI, Bd. 71 (1927) S. 383 und Das i, t-Diagramm der Verbrennung. Berlin: VDI-Verlag 1929.

Wenn die spez. Wärmen praktisch dieselben sind, muß auch die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes je Nm<sup>3</sup> Rauchgas von der Temperatur für alle Brennstoffe dieselbe sein. Diese Abhängigkeit gibt die oberste Kurve des i, t-Diagramms der Abb. 168 nach ROSIN und FEHLING. Die Kurve berücksichtigt auch schon die oberhalb 1500° merklich wer-

dende Dissoziation. Ihre Berechnung, auf die wir hier nichteingehen wollen, zeigt, daß man auch hier mit einer Kurve für alle Brennstoffe auskommt ohne praktisch ins Gewicht fallende Fehler zu machen. Die Dissoziation vermindert bei gleichem Wärmeinhalt die Temperatur, da ein Teil der Wärme zur Spaltung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O aufgewandt wird.

Wird nicht mit der theoretischen Luftmenge, sondern mit Luftüberschuß verbrannt, so ist die



Das i, t-Diagramm der Verbrennung nach Rosin und FEHLING.

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

 $[\mathfrak{C}_{p}]_{0}^{1500} = 7,84 \text{ kcal/kmol grd.}$ 

Denken wir uns das Rauchgas nur aus Luft bestehend, so stellt die unterste Kurve der Abb. 168 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 dem Luftverhältnis  $\lambda$ ist der Luftgehalt durch die Gleichung

$$l = \frac{(\lambda - 1) L_{\min}}{V_r} = \frac{(\lambda - 1) L_{\min}}{V_r \min + (\lambda - 1) L_{\min}}$$
(304)

verknüpft, wobei  $V_r$  das gesamte Rauchgasvolumen nach Gl. (288) ist.

Das i, t-Diagramm kann in folgender Weise benutzt werden:

Man geht aus von dem Heizwert  $\mathfrak{H}_{u}$  des Brennstoffes und bestimmt aus seiner Zusammensetzung nach Gl. (283) und (286)  $L_{\min}$  und  $V_{r\min}$  und erhält damit und mit dem nach der Erfahrung zu wählenden Luftüberschuß  $\lambda$  nach Gl. (304) den Luftgehalt des Rauchgases. Weiter bestimmt man den Wärmeinhalt des Rauchgases

$$\dot{i} = \frac{\delta u}{V_{r\min} + (\lambda - 1) L_{\min}}, \qquad (305)$$

geht damit in das i, t-Diagramm der Abb. 168 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:

$$V_{r\min} = \left(\frac{0.89 \ \mathfrak{H}_{u}}{1000 \ \mathrm{kcal/kg}} + 1.65\right) \frac{\mathrm{Nm^{3}}}{\mathrm{kg}}; \qquad | \qquad (306)$$
$$L_{\min} = \left(\frac{1.01 \ \mathfrak{H}_{u}}{1000 \ \mathrm{kcal/kg}} + 0.5\right) \frac{\mathrm{Nm^{3}}}{\mathrm{kg}}.$$

Schweröle (nicht für Benzine gültig):

$$V_{r\min} = \left(\frac{1,11 \, \mathfrak{H}_u}{1000 \, \mathrm{kcal/kg}}\right) \frac{\mathrm{Nm^3}}{\mathrm{kg}};$$

$$L_{\min} = \left(\frac{0,85 \, \mathfrak{H}_u}{1000 \, \mathrm{kcal/kg}} + 2,0\right) \frac{\mathrm{Nm^3}}{\mathrm{kg}}.$$
(307)

Armgase (Hochofengas, Generatorgas, Wassergas):

$$V_{r\min} = \left(\frac{0,725 \ \mathfrak{H}_{u}}{1000 \ \mathrm{kcal/Nm^{3}}} + 1,0\right) \frac{\mathrm{Nm^{3}}}{\mathrm{Nm^{3}}};$$

$$L_{\min} = \left(\frac{0,875 \ \mathfrak{H}_{u}}{1000 \ \mathrm{kcal/Nm^{3}}}\right) \frac{\mathrm{Nm^{3}}}{\mathrm{Nm^{3}}}.$$
(308)

Reichgase (Leuchtgas, Koksofengas, Ölgas):

$$V_{r\min} = \left(\frac{1.14 \ \mathfrak{H}_{u}}{1000 \ \text{kcal/Nm}^{3}} + 0.25\right) \frac{\text{Nm}^{3}}{\text{Nm}^{3}};$$

$$L_{\min} = \left(\frac{1.09 \ \mathfrak{H}_{u}}{1000 \ \text{kcal/Nm}^{3}} - 0.25\right) \frac{\text{Nm}^{3}}{\text{Nm}^{3}}.$$
(309)

Bei den festen und flüssigen Brennstoffen ist  $\mathfrak{H}_u$  je kg, bei den Gasen je Nm<sup>3</sup> angegeben.

Mit diesen Formeln ergibt sich aus dem Heizwert sofort  $L_{\min}$  und  $V_{r\min}$ . Mit Hilfe des Luftverhältnisses erhält man die gesamte Rauchgasmenge  $V_r = V_{r\min} + (\lambda - 1) L_{\min}$  und den Luftgehalt l der Rauchgase nach Gl. (304). Mit dem Wärmeinhalt i  $= \frac{\mathfrak{H}_u}{V_r}$  geht man nun in das i, t-Diagramm der Abb. 168 hinein und findet mit Hilfe der Kurve des Luftgehaltes die Verbrennungstemperatur.

Durch dieses empirische, für praktische Zwecke meist genügend ge-

naue Näherungsverfahren wird die Verbrennungsrechnung außerordentlich vereinfacht. Man kann es aber nur auf die Verbrennung mit gewöhnlicher Luft, nicht auf die Verbrennung mit Sauerstoff anwenden.

### 84. 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 Feuerraum 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.

### 85. 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 Gasgemischen, 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 ober bei Molekülen mit vielen Atomen erst in Gruppen von Atomen zerschlagen oder wenigstens in einem Zustand höherer Energie versetzt werden müssen, bevor aus diesen Teilen die neue Verbindung entstehen kann. Diese Dissoziation oder Aktivierung 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. Nach neueren Untersuchungen wirkt bei der Fortpflanzung der Verbrennung auch die Diffusion aktivierter Teilchen wesentlich mit.

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 NEUMANN<sup>1</sup> 2,3 m/s, mit CH<sub>4</sub> 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 36 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 theoretischen Sauerstoffmenge ein, sondern ist etwas in das Gebiet des Sauerstoffmangels verschoben, um so mehr je stabiler das Brennstoffmolekül ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. VDI Heft 54 (1908) u. Heft 79 (1909).

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. 36. Gasluftgemische<sup>1</sup>.

des Gemisches von stöchiometr	rischer Zusam	mensetzung be	ei lat.
Stoff	Zündg untere	grenze obere	Entzündungs- temperatur
Wasserstoff $H_2$ Dgl. mit reinem $O_2$ Kohlenoxyd CO (feucht)Methan $CH_4$ Äthan $C_2H_6$ Pentan $C_5H_{12}$ Azetylen $C_2H_2$ Äthylen $C_2H_4$ Alkohol $C_2H_5$ (OH)Äther $(C_2H_5)_2O$	$\begin{array}{c} 4,1-10,0\\ 4,4-11,1\\ 12,5-16,7\\ 5,3-6,2\\ 2,5-4,2\\ 1,1-2,4\\ 1,5-3,4\\ 3,3-5,7\\ 2,6-4,0\\ 1,6-2,7\\ 1,4-2,4\end{array}$	$\begin{array}{c} 60 - 80 \\ 90, 8 - 96, 7 \\ 70 - 80 \\ 11, 9 - 15, 4 \\ 9, 5 - 10, 7 \\ 4, 5 - 5, 4 \\ 46 - 82 \\ 13, 7 - 25, 6 \\ 12, 3 - 13, 6 \\ 6, 9 - 7, 7 \\ 4, 0 - 5, 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 585\\ 585\\ 650\\ 650\\ 520\\ -750\\ 520\\ -630\\ -\\ 425\\ 545\\ 350\\ 400\\ 415\\ 415\\ 415\\ 415\\ 415\\ 415\\ 415\\ 415$
Benzol $C_6H_6$	1,3-2,7	6,3-7,0	570

Zündgrenzen (in Vol.-% Brenngas im Gemisch) und Entzündungstemperatur in °C

Während bei der Explosion das unverbrannte Gemisch durch Wärmeleitung auf Entzündungstemperatur gebracht wird, erfolgt dies bei der Detonation durch die adiabate Kompression in der von der Verbrennung erzeugten Druckwelle. Die Detonation muß sich daher mindestens 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 10<sup>5</sup> at bei Sprengstoffen auf, was ihre zerstörende Wirkung erklärt. In technischen Maschinen und Apparaten muß man daher Detonationswellen vermeiden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nach Hütte, 27. Aufl. 1941, Bd. 1 S. 625.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

### 86. Das Klopfen von Verbrennungsmotoren.

Eine unerwünschte Form der Verbrennung ist das sog. Klopfen der Verbrennungsmotoren. In dem geschlossenen Verbrennungsraum des Motors wird durch die Volumenzunahme des zuerst verbrannten Gemisches der noch unverbrannte Gemischrest adiabatisch auf hohe Temperatur verdichtet. Dabei steigt die Verbrennungsgeschwindigkeit im Gemischrest auf Werte von einigen hundert Metern je s und der bei seiner Verbrennung auftretende Überdruck kann sich nicht mehr stetig ausgleichen, sondern erzeugt Druckwellen hoher Amplitude und steiler Front, deren Auftreffen auf die Wände das harte metallische, als Klopfen bezeichnete Geräusch verursacht. Außer der starken mechanischen Stoßbeanspruchung erhöht das Klopfen auch den Wärmeübergang an die Wand, dadurch sinkt der Wirkungsgrad und weniger gut gekühlte Wandteile werden zu heiß. Das Klopfen ist eine spezifische Eigenschaft des Kraftstoffes, es tritt bei jedem Kraftstoff um so eher auf, je stärker der Motor aufgeladen und je höher das Gemisch vorgewärmt oder verdichtet wird, außerdem hängt es vom Luftverhältnis und von der Bauart und der Betriebsweise des Motors ab. Gedrungene Form des Verbrennungsraumes, gute Kühlung, kleine Zylinderabmessungen, starke Verwirbelung des Gemisches, hohe Drehzahl vermindern die Klopfneigung.

Man kennzeichnet das Klopfverhalten eines Kraftstoffes durch seine "Oktanzahl" und mißt diese durch Vergleich mit einem Eichkraftstoff gleicher Klopffestigkeit. Als Eichkraftstoffe dienen Gemische aus dem sehr klopffesten Isooktan, für das man die Oktanzahl 100 festgesetzt hat und dem sehr klopffreudigen n-Heptan mit der verabredeten Oktanzahl Null. Ein Kraftstoff hat z. B. die Oktanzahl 70 (abgekürzt OZ. 70) wenn er unter den gleichen Bedingungen, d. h. bei gleicher Temperatur des angesaugten Gemisches und allmählich gesteigerter Verdichtung bei demselben Verdichtungsverhältnis in einem bestimmten Versuchsmotor unter gewissen verabredeten Betriebsbedingungen zu klopfen beginnt wie ein Gemisch aus 70 Vol.- % Isooktan und 30 Vol.- % n-Heptan. Statt das Verdichtungsverhältnis zu steigern, kann man auch den Druck der dem Motor zugeführten Luft erhöhen.

Kraftstoffe mit langen, gestreckten Molekülen (geradreihige Paraffine) sind um so weniger klopffest, je länger das Molekül ist. Gedrungene Form des Moleküls (Isoparaffine mit verzweigten Reihen, Ringform des Moleküls bei Benzol und anderen Aromaten) erhöht die Klopffestigkeit. Geringe Zusätze von manchen organischen Metallverbindungen (Klopffeinde) setzen die Klopfneigung stark herab. Am wirksamsten ist Bleitetraäthyl. Da länger anhaltendes Klopfen den Bestand des Motors gefährdet, begrenzt der Klopfbeginn die Steigerung der Zylinderleistung durch Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses oder des Druckes der zugeführten Luft (Aufladung).

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 Luftverhältnis von  $\lambda = 1.4$  vollkommen verbrannt.

Welchen Heizwert hat die Kohle und wie groß ist ihre Kennzahl o? Wieviel

Luft muß der Feuerung zugeführt werden, wieviel Rauchgas entsteht dabei und wie ist seine Zusammensetzung?

Auf gabe 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 grd.)

Aufgabe 40. Wassergas von folgender Zusammensetzung  $(H_2)_b = 0,50$ ; (CO)<sub>b</sub> = 0,40; (CH<sub>4</sub>)<sub>b</sub> = 0,005; (CO<sub>2</sub>)<sub>b</sub> = 0,050; (N<sub>2</sub>)<sub>b</sub> = 0,045 wird unter Luftüberschuß vollständig verbrannt. Die Analyse der trockenen Rauchgase ergab: [CO<sub>2</sub>]<sub>r</sub> = 0,136; [O<sub>2</sub>]<sub>r</sub> = 0,069; [N<sub>2</sub>]<sub>r</sub> = 0,795.

Wie groß war das Luftverhältnis bei der Verbrennung?

Aufgabe 41. 100 Liter Wasserstoffknallgas  $(2H_2 + O_2)$  von  $80^{\circ}$  und 1 at werden a) bei v = konst.; b) bei p = 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 501 Inhalt explodiert bei konstantem Volumen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft mit einem Luftverhältnis  $\lambda = 1.5$ , 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.

# 87. 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.

### 88. Stationäre Wärmeleitung.

Werden die beiden Oberflächen einer ebenen Wand von der Dicke  $\delta$ auf verschiedenen Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  gehalten<sup>1</sup>, so strömt durch die Fläche F der Wand in der Zeit t nach dem Fourierschen Gesetz die Wärmemenge

$$Q = \lambda F \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\delta} t \tag{310}$$

hindurch. Dabei ist  $\lambda$  eine Stoffkonstante, die man Wärmeleitzahl nennt, von der Dimension kcal/m h grd im technischen Maßsystem. Wir führen als neue Begriffe ein den Wärmestrom

$$\mathfrak{Q} = \frac{Q}{t} = \lambda F \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\delta}, \qquad (311)$$

das ist die in der Zeiteinheit durch eine Oberfläche hindurchströmende Wärmemenge und die Wärmestromdichte

$$\mathfrak{q} = rac{\mathfrak{L}}{F} = \lambda rac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\delta}$$
, (312)

das ist die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchtretende Wärmemenge. Die Wärmestromdichte ist dasselbe wie die Heizflächenbelastung der Feuerungstechnik.

Betrachten wir statt der Wand von der endlichen Dicke  $\delta$  eine aus ihr senkrecht zum Wärmestrom herausgeschnittene Scheibe von der Dicke dx, so können wir an Stelle von Gl. (311) und (312) schreiben:

$$\mathfrak{Q} = -\lambda F \, \frac{d \,\vartheta}{d \,x} \tag{311a}$$

und

$$q = -\lambda \frac{d \vartheta}{d x}, \qquad (312a)$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> In den folgenden Abschnitten bezeichnen wir Temperaturen mit  $\vartheta$ , da wir den Buchstaben t für die Zeit gebrauchen.

wobei das negative Vorzeichen ausdrückt, daß die Wärme in Richtung abnehmenden Temperaturgefälles strömt.

Tabelle 37 gibt die Wärmeleitzahlen 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 Elektrotechnik schreiben kann:

oder

Tab.	37.	Wärmeleitzahlen $\lambda$ in kcal/m h grd.
		Vgl. auch Tabelle 41.

e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	
Feste Körper bei 20°	λ
Silber	360 350 300
Gold, rein	$266 \\ 175 \\ 135$
Messing	50-100 60 50
Eisen	40-50 50
Konstantan	$ \begin{array}{c} 40\\ 20\\ 20\\ 20\\ \end{array} $
Nickelstahl mit 40% Ni	$9 \\ 1-4 \\ 1,2-1,6$
Beton	0,7-1,5 0,5-1,5 0,5-1,0
Ziegelmauerwerk normal feucht "ganz trocken Anorganische Wärmeschutzstoffe	0,6-0,9 0,35-0,5 0.04-0.10
(Kieselgur, Magnesia, Wärmeschutz- massen, Schlackenwolle, Glaswolle) Organische Wärmestoffe (Kork, Torf.)	0,01 -0,10
Faserstoffe)	0,03-0,06

Flüssigkeiten		λ
Wasser (nach E. SCHMIDT und W. SELLSCHOPP) Schmieröle Kohlensäure bei 10° (nach W. SELLSCHOPP)	bei $0^{\circ}$ , $20^{\circ}$ , $50^{\circ}$ , $100^{\circ}$ , $200^{\circ}$ , $250^{\circ}$ , $300^{\circ}$ , $20^{\circ}$ und 80 at	$\begin{array}{c} 0,477\\ 0,514\\ 0,554\\ 0,586\\ 0,590\\ 0,572\\ 0,538\\ 0,48\\ 0,100,15\\ 0,089 \end{array}$

Gase bei	1 at und bei de	r Temperatur <i>t</i>
Wasserst	off $\lambda = 0.149$	(1 + 0.003 t)
Kohlensä	$\lambda = 0,020$ solution $\lambda = 0,012$	24 (1 + 0.004 t)

Temperaturunterschied = Wärmewiderstand  $\cdot$  Wärmestrom

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = R_l \cdot \mathfrak{Q}.$$

Den Kehrwert der Wärmeleitfähigkeit

$$\varrho_l = \frac{1}{\lambda} \tag{313a}$$

nennt man auch spezifischen Wärmeleitwiderstand.

Bei einer aus mehreren hintereinander liegenden Schichten bestehenden Wand addieren sich die Wärmewiderstände  $R_i$  der einzelnen

Schichten und man erhält für den Wärmestrom

$$\mathfrak{Q} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\Sigma R_i}.$$
(314)



Abb. 169.

Nächst der ebenen Wand ist die Wärmeströmung durch zylindrische Schichten (Rohrschalen) am wichtigsten. In einer solchen Rohrschale von der Länge *l* 

Rohrschale. Storik in eine in ihr liegende, in der Abb. 169 gestrichelt angedeutete konzentrische Zylinderfläche vom Radius r nach Gl. (311a) der Wärmestrom

$$\mathfrak{Q} = -\lambda \cdot 2\pi r \, l \, \frac{d \, \vartheta}{d \, r}$$

hindurch. Bei stationärer Strömung ist der Wärmestrom für alle Radien gleich und der vorstehende Ausdruck ist die Differentialgleichung des Temperaturgefälles. Trennt man die Ver-



Abb. 170. Temperaturverlauf in einer Rohrschale.

änderlichen  $\vartheta$  und r und integriert, so erhält man den Temperaturverlauf

$$-\vartheta = \frac{\mathfrak{Q}}{\lambda \, 2 \, \pi \, l} \ln r + C.$$

Ist für die innere Oberfläche der Schale bei  $r = r_i$  die Temperatur  $\vartheta_i$  gegeben, so muß

$$-\vartheta_{i} = \frac{\mathfrak{Q}}{\lambda \, 2 \, \pi \, l} \ln r_{i} + C$$

sein und durch Subtraktion fällt die Integrationskonstante C heraus, so daß wir erhalten

$$\vartheta_i - \vartheta = \frac{\mathfrak{Q}}{\lambda 2 \pi l} \ln \frac{r}{r_i}$$

Die Temperatur nimmt also, wie Abb.170 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  $\mathfrak{Q}$  den Wärmestrom durch eine Zylinderschale

$$\mathfrak{Q} = \lambda \, 2 \, \pi \, l \, \frac{\vartheta_i - \vartheta_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \,. \tag{315}$$

Diese Gleichung ist wichtig für die Berechnung des Wärmeverlustes von Rohrisolierungen.

 $\mathbf{278}$ 

### 89. 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  $\vartheta_i$  der Flüssigkeit und der Temperatur  $\vartheta_o$  der Wandoberfläche ein Temperatursprung vorhanden wäre, dem der übergehende Wärmestrom

$$\mathfrak{Q} = \alpha F \left( \vartheta_{f} - \vartheta_{o} \right) \tag{316}$$

proportional gesetzt wird, wobei man den Faktor $\alpha$ , der alle Einflüsse der Eigenschaften und des Bewegungszustandes der Flüssigkeit zusammenfaßt, als Wärmeübergangszahl bezeichnet.  $\alpha$  hat die Dimension kcal/m<sup>2</sup> h grd.

Die Größe

$$R_{ij} = \frac{1}{\alpha F} \tag{317}$$

bezeichnet man als Wärmeübergangswiderstand und den Kehrwert der Wärmeübergangszahl

$$\varrho_{\vec{u}} = \frac{1}{\alpha} \tag{317a}$$

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  $\vartheta_a$  und  $\vartheta_b$  die Temperaturen der beiden Flüssigkeiten,  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  die der beiden Oberflächen und  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die zugehörigen Wärmeübergangszahlen sind, gilt für die Temperaturdifferenzen nach Gl. (311) und (316)

$$\begin{array}{l} \vartheta_{a} - \vartheta_{1} = \frac{\mathfrak{Q}}{\alpha_{1}F} = R_{\vec{u}_{1}} \cdot \mathfrak{Q}, \\ \vartheta_{1} - \vartheta_{2} = \frac{\delta \mathfrak{Q}}{\lambda F} = R_{l} \cdot \mathfrak{Q}, \\ \vartheta_{2} - \vartheta_{b} = \frac{\mathfrak{Q}}{\alpha_{2}F} = R_{\vec{u}_{2}} \cdot \mathfrak{Q}. \end{array}$$

$$(318)$$

Die Temperaturdifferenzen verhalten sich also wie die Wärmewiderstände. Durch Addieren ergibt sich

$$\vartheta_a - \vartheta_b = \left(\frac{1}{\alpha_1 F} + \frac{\delta}{\lambda F} + \frac{1}{\alpha_2 F}\right) \mathfrak{Q} = (R_{\vec{u}_1} + R_l + R_{\vec{u}_2}) \mathfrak{Q}.$$

Es summieren sich einfach die Wärmewiderstände zu dem Gesamtwiderstand

$$R = \frac{1}{\alpha_1 F} + \frac{\delta}{\lambda F} + \frac{1}{\alpha_2 F}.$$
 (319)

Schreibt man den Wärmestrom in der Form

$$\mathfrak{Q} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} F\left(\vartheta_a - \vartheta_b\right) = \varkappa F\left(\vartheta_a - \vartheta_b\right), \qquad (320)$$

so bezeichnet man

$$\varkappa = rac{1}{rac{1}{lpha_1} + rac{\delta}{\lambda} + rac{1}{lpha_2}}$$
 (320 a)

auch als Wärmedurchgangszahl, sie hat die Dimension kcal/m<sup>2</sup> h grd.

Trägt man nach Abb. 171 bei einem Wärmedurchgangsvorgang die Temperatur der Wand über ihrem Querschnitt und die mittleren Temperaturen  $\vartheta_a$  und  $\vartheta_b$  der beiden Flüssigkeiten in den Entfernungen  $\lambda/\alpha_1$ und  $\lambda/\alpha_2$  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. 171 zeigt.

Bei jedem Wärmeübergang besteht demnach zwischen dem Temperaturgefälle  $\left(\frac{\partial}{\partial x}\partial_{o}\right)_{o}$ im festen Körper unmittelbar unter seiner Oberfläche, gemessen in der zur Fläche senkrechten *x*-Richtung, und dem Unterschied der Temperatur  $\partial_{o}$  der Oberfläche und  $\partial_{f}$  der Flüssigkeit die Gleichung

$$\lambda \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_o = \alpha \left(\vartheta_o - \vartheta_f\right). \tag{321}$$

Diese Beziehung gilt auch für nicht stationäre Wärmeströmungen, weshalb das partielle Differentialzeichen benutzt wurde.

### 90. 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. 172 tritt an der Stelle x ein Wärmestrom  $-\lambda F \frac{\partial}{\partial x} a$  aus, der im allgemeinen von dem an der Stelle x + dx in die Scheibe eintretenden Wärmestrom  $-\lambda F \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2 \partial}{\partial x^2} dx\right)$  verschieden ist. Der Wärmegewinn  $\lambda F \frac{\partial^2 \partial}{\partial x^2} dx$  erhöht die Temperatur der Scheibe vom

280

spezifischen Gewicht  $\gamma$  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
$$-\lambda F \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}, \quad (322)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}, \quad (323)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}, \quad (323)$$

Abb. 172. Temperaturanstieg bei nicht stationärer Wärmeströmung.

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 Verfasser<sup>1</sup> angegebenen Verfahren aber auch ohne großen mathematischen Aufwand graphisch in folgender Weise lösen:

Schreibt man die Differentialgleichung (322) als Differenzengleichung, so lautet sie:

$$\Delta_t \vartheta = a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \Delta_x^2 \vartheta.$$
 (324)

Dabei ist dem Differenzenzeichen  $\Delta$  der betreffende Index zur Kennzeichnung des partiellen Charakters der Differenzenbildung beigefügt. Unter  $\Delta t$  und  $\Delta x$  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 Differenzengleichung über in die Rekursionsformel:

$$\vartheta_{n,k+1} - \vartheta_{n,k} = a \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \left( \vartheta_{n+1,k} + \vartheta_{n-1,k} - 2 \,\vartheta_{n,k} \right). \tag{325}$$

Ist die Temperaturverteilung zur Zeit  $k \cdot \Delta t$  durch die Reihe der Werte

$$\vartheta_{1,k}, \quad \vartheta_{2,k}, \quad \ldots \, \vartheta_{n,k} \ldots$$

~

für jeweils um  $\Delta x$  auseinanderstehende Punkte der Achse gegeben, so erlaubt Gl. (325) die Berechnung der Verteilung

$$\vartheta_{1,k+1}, \quad \vartheta_{2,k+1}, \quad \ldots \vartheta_{n,k+1} \ldots$$

zu der um  $\Delta t$  späteren Zeit. Sind diese Werte errechnet, so kann man in gleicher Weise um  $\Delta t$  fortschreiten und so schließlich den ganzen zeitlichen Verlauf der Temperatur ermitteln.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> SCHMIDT, E.: Über die Anwendung der Differenzenrechnung auf technische Anheiz- und Abkühlungsprobleme. Beiträge zur technischen Mechanik und technischen Physik (Förpri-Festschrift). Berlin: Springer 1924. Vgl. auch Fußnote auf S. 286.

Die Formel (325) läßt sich sehr anschaulich geometrisch deuten:

In Abb. 173 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'



Abb. 173. Konstruktion des Temperaturverlaufs.

schneidet, so ist, wie man leicht einsieht, die Strecke

 $nn' = \frac{1}{2} (\vartheta_{n+1, k} + \vartheta_{n-1, k} - 2\vartheta_{n, k})$ und der Zuwachs der Temperatur an der Stelle n in der Zeit  $\Delta t$  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  $\Delta t$ fortschreitend, die aufeinanderfolgenden Temperaturkurven zeichnen.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens ist es zweckmäßig, die Werte von  $\Delta t$  und  $\Delta x$  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:

$$\vartheta_{n,k+1} = \frac{1}{2} \left( \vartheta_{n+1,k} + \vartheta_{n-1,k} \right). \tag{327}$$

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  $\Delta x$ -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  $\Delta x$  den Wert  $\frac{1}{2}$  behalten, so muß  $\Delta t$  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 deutlich, denn es erlaubt die Anpassung an beliebige, auch zeitlich veränderliche Grenzbedingungen.

Ist  $\vartheta_f$  die Temperatur der Flüssigkeit,  $\alpha$  die Wärmeübergangszahl,  $\lambda$  die Wärmeleitzahl des Körpers und  $\vartheta_o$  die Temperatur seiner Oberfläche, so gilt nach Gl. (321)

$$\lambda \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_o = \alpha \ (\vartheta_o - \vartheta_f).$$

Stellt man die Temperaturverteilung als Kurve über der x-Achse dar (Abb. 174), so bedeutet diese Bedingung, daß die Tangente an die Temperaturkurve in der Oberfläche A-A durch

einen Richtpunkt R gehen muß, dessen Ordinate  $\vartheta_i$  und dessen Abstand von der Oberfläche  $s = \frac{\lambda}{\pi}$  ist.

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 Ausgleichsvorganges 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. 175 denken wir uns den Körper von der Oberfläche A-A an in Schichten von der Dicke  $\Delta x$  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... dargestellt. Die Änderung der Temperaturkurve in der Zeit  $\Delta t$  ergibt sich für die Punkte 2, 3 usw. wie bisher. Den Punkt 2' z. B. erhält man als ASchnittpunkt der Linie 1 3 mit der Ordinate von 2 usw. Um die Änderung des Punktes 1 zu ermitteln,



Abb. 174. Erfüllung der Randbedingung.



Abb. 175. Konstruktion des Temperaturverlaufes in der Nähe der Oberfläche.

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 *a*2 mit der Ordinate durch 1. Ziehen wir noch die Verbindungslinie *R*1', welche die Körperoberfläche in 0' schneidet, so ist 0', 1', 2', 3'... 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 grd, der spezifischen Wärme c = 0.25 kcal/kg grd und dem spez. Gewicht  $\gamma = 2000$  kg/m<sup>3</sup> soll eine gleichmäßige Temperatur von 20° haben und werde plötzlich in einen Raum von 0° gebracht, wobei die Wärmeübergangszahl  $\alpha = 5$  kcal/m<sup>2</sup> h grd sein soll. Die





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)

$$\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2 \alpha} = \frac{0.0025}{2 \cdot 0.002} = \frac{5}{8} \text{ Std.}$$

Die graphische Konstruktion ist in Abb. 176 durchgeführt, wobei wegen der Symmetrie nur etwas mehr als eine Hälfte der Mauer gezeichnet ist. Die Linienzüge geben die Temperaturverteilung nach den angeschriebenen Zeiten  $\frac{5}{8}$ ,  $\frac{5}{4}$ ,  $\frac{15}{8}$ ,  $\frac{5}{2}$ ... bis 5 Stunden. Von hier an ist  $\Delta x$  verdoppelt worden, der zeitliche Abstand  $\Delta t$  also vervierfacht, und es ergeben sich die Kurven für 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 und 20 Std. wie gezeichnet. Nun wurde  $\Delta x$  noch einmal verdoppelt,  $\Delta t$  also auf  $16 \cdot \frac{5}{8}$  = 10 Std. gebracht und die Temperaturverteilung nach 30, 40, 50 Stunden gezeichnet.

Bei dem Übergang auf größere  $\Delta x$ -Teilung wird zweckmäßig nicht von den Punkten der Kurve der bisherigen Teilung ausgegangen, sondern von einen Linienzug der größeren Teilung, welcher mit der ersteren gleichen Flächeninhalt hat und sich ihr möglichst gut anpaßt, wie es Abb. 176 zeigt.

	Z ∆t	eit in Std.	θο	θa	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	θ	ϑ	$\vartheta_{\mathfrak{s}}$	-
$\Delta x = 5 \text{ cm}$ $\Delta t = \frac{5}{8} \text{ Std.}$ $\vartheta_a = \frac{17.5}{22.5} \vartheta_1$ $\vartheta_o = \frac{20.0}{22.5} \vartheta_1$	$\begin{array}{c} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array}$	$0 \\ 1,25 \\ 2,50 \\ - \\ 3,75 \\ - \\ 5,00$	20 16,67 15,38 14,60 13,98 13,47 13,02 12,65 12,31	17,50 14,59 13,46 12,78 12,23 11,78 11,39 11,08 10,77	20 18,75 17,30 16,42 15,72 15,15 14,66 14,23 13,85	20 20 19,38 18,65 18,06 17,53 17,06 16,61 16,20	20 20 20 19,69 19,33 18,96 18,56 18,57 17,77	20 20 20 19,85 19,59 19,28 18,92 18,55	20 20 20 19,85 19,59 19,28 18,92 18,55	
$ \begin{aligned} \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 \end{aligned} $	8 12 16 20 24 28 32	5,0 7,5 10,0 12,5 15,0 17,5 20,0	$12,31 \\ 11,06 \\ 10,06 \\ 9,16 \\ 8,34 \\ 7,59 \\ 6,90$	9,23 8,30 7,54 6,87 6,25 5,68 5,18	15     13     12     11     10     9     8	,30 ,83 ,58 ,44 ,42 ,48 ,62	18, 16, 15, 13, 12, 11, 10,	42 86 33 96 70 56 52	18 16 15 13 12 11 10	,42 ,86 ,33 ,96 ,70 ,56 ,52
$ \begin{array}{c} \Delta x^{\prime\prime} = 4  \Delta x = 20  \mathrm{cm} \\ \Delta t^{\prime\prime} = 16  \Delta t = 10  \mathrm{Std.} \\ \vartheta_a = \frac{10}{30}  \vartheta_1 \\ \vartheta_o = \frac{20}{30}  \vartheta_1 \end{array} $	32 48 64 80	20 30 40 50	6,90 4,54 3,02 2,02	3,45 2,27 1,51 1,01		10 6 4 3	,17 ,81 ,54 ,03		10 6 4 3	9,17 5,81 5,54 5,03

Tab. 38. Rechnerische Durchführung des Differenzenverfahrens nach E. Schmidt.

Die rechnerische Durchführung der vorstehenden Konstruktion zeigt Tab. 38, welche ebenso wie die Zeichnung wegen der Symmetrie nur um einen Punkt über die Mitte hinaus ausgeführt ist. Die Spalten  $\vartheta_1$  bis  $\vartheta_5$ geben die Temperatur im Innern der Wand, Spalte  $\vartheta_o$  gibt die Oberflächentemperatur, und Spalte  $\vartheta_a$  enthält die dem äußeren Hilfspunkte entsprechende Temperatur.  $\vartheta_o$  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. 176 eingetragen und zeigen die Genauigkeit unseres graphischen Verfahrens.

Das Differenzenverfahren läßt sich in gleicher Weise auch auf zylindrische und kugelförmige Körper anwenden, indem man das Temperaturfeld über dem Logarithmus bzw. dem Reziprokwert des Radius aufträgt. Weitere Verallgemeinerungen der Methode ergeben sich, wenn man den Körper nicht in gleich dicke Schichten unterteilt, sondern die Schichtdicke nach einer geeigneten Funktion abstuft<sup>1</sup>.

Strömt die Wärme nicht nur in einer Richtung, so hat man die Wärmeeinströmung aller drei Koordinatenrichtungen zu addieren und erhält dann die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} = a \left( \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right). \tag{328}$$

Dividiert man die Veränderlichen durch bestimmte feste, gleichsam als Maßeinheiten dienende Bezugsgrößen  $l, t_0$  und  $\Theta$ , so erhält man die Gl. (328) in der dimensionslosen Form

$$\frac{\partial \frac{\partial}{\Theta}}{\partial \frac{t}{i_0}} = \frac{a t_0}{l^2} \left[ \frac{\partial^2 \frac{\partial}{\Theta}}{\left(\partial \frac{x}{l}\right)^2} + \frac{\partial^2 \frac{\partial}{\Theta}}{\left(\partial \frac{y}{l}\right)^2} + \frac{\partial^2 \frac{\partial}{\Theta}}{\left(\partial \frac{z}{l}\right)^2} \right]$$
(328a)

Darin ist, wie man sich leicht überzeugt, auch der Faktor  $\frac{at_0}{l^2}$  eine dimensionslose Größe.

Um den räumlich-zeitlichen Verlauf der Temperatur in einem bestimmten Körper berechnen zu können, muß man die Randbedingungen kennen, d. h. es muß z. B. die Temperatur auf gewissen, das zu berechnende Temperaturfeld begrenzenden Flächen für alle Zeiten vorgegeben und zu einer bestimmten Zeit im ganzen Felde bekannt sein. Dann bestimmt die Differentialgleichung eindeutig den ganzen weiteren Verlauf der Temperatur. Da die Temperatur in allen Gliedern der Gleichung in der ersten Potenz vorkommt, sieht man sofort, daß sie mit einem beliebigen konstanten Faktor multipliziert werden darf, ohne daß sich etwas ändert. Darausfolgt, daß ähnliche, d. h. nur um einen konstanten Faktor

286

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. E. Schmidt: Das Differenzenverfahren zur Lösung von Differentialgleichungen der nichtstationären Wärmeleitung, Diffusion und Impulsausbreitung. Forschg. Ing. Wes. Bd. 13 (1942) S. 177/85.

der Temperatur verschiedene Randbedingungen auch im ganzen Gebiet die Temperatur nur um denselben Faktor ändern.

Vergrößert oder verkleinert man den Körper ähnlich durch Verändern seiner linearen Maße im Verhältnis  $\mu$ , so bleiben die dimensionslosen Koordinaten x/l, y/l und z/l dieselben, wenn man auch die Bezugslänge lim gleichen Verhältnis  $\mu$  ändert. Damit ändert sich in der Differentialgleichung die dimensionslose Konstante; man kann sie aber wieder auf ihren alten Wert zurückführen, wenn man  $t_0$  mit dem Faktor  $\mu^2$  multipliziert. D. h. in einem im Maßstab  $\mu$  vergrößerten Körper treten bei ähnlichen Randbedingungen ähnliche Temperaturfelder zu im Verhältnis  $\mu^2$  vergrößerten Zeiten auf.

Betrachtet man schließlich einen Körper anderer Temperaturleitfähigkeit a, so gilt die Lösung auch für diesen Fall, wenn man den Maßstab der Länge oder der Zeit so ändert, daß die dimensionslose Größe  $\frac{at_0}{t^2}$  denselben Wert behält.

Ein für bestimmte Randbedingungen gefundene Lösung gilt also bei entsprechender Wahl der Bezugsgrößen von Länge und Zeit auch für alle ähnlichen Fälle.

# 91. 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 damit nur kleine Dichteänderungen zu, so gelten folgende 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

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\varrho \, w_{x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\varrho \, w_{y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varrho \, w_{z}\right) = 0, \qquad (329)$$

wobei  $w_x$ ,  $w_y$  und  $w_z$  die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors w und  $\varrho$  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 je Volumeinheit ist  $-g \rho \beta \vartheta$ , wenn g der Vektor der Fallbeschleunigung mit dem Absolutwert g = 9,80665 m/s<sup>2</sup> und  $\rho = \gamma/g$  die Dichte der Flüssigkeit vor der Erwärmung,  $\beta$  der Ausdehnungskoeffizient und  $\vartheta$  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 der Richtung des Vektors der Fallbeschleunigung entgegengesetzt ist und daher negatives Vorzeichen erhält. 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 wab, die wir in ihre drei Komponenten  $w_x, w_y, w_z$ zerlegen. Die Bedingungen für das Gleichgewicht der Kräfte in den drei Koordinatenrichtungen führen zu den folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\varrho \left( w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) = g \varrho \beta \vartheta - \frac{\partial p}{\partial x} \\
+ \eta \left[ \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) \right] \\
\varrho \left( w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} \\
+ \eta \left[ \frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial z^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) \right] \\
\varrho \left( w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} \\
+ \eta \left[ \frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) \right]$$
(330)

3. Die Energiegleichung sagt aus, daß im stationären Zustand in ein Volumenelement gerade soviel Energie durch Strömung 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 Vektorschreibweise lauten die Gleichungen:

$$\operatorname{div}\left(\varrho\mathfrak{w}\right)=0. \tag{329a}$$

$$arrho \; (\mathfrak{w} \; ext{grad}) \; \mathfrak{w} = \mathfrak{g} \, arrho eta \, \vartheta \longrightarrow ext{grad} \; p + \eta \, \varDelta \, \mathfrak{w} \, + \, 1_3 \, ext{grad} \; ext{div} \; \mathfrak{w} \, .$$
 (330a)

$$(\mathfrak{w} \operatorname{grad}) \vartheta = a \varDelta \vartheta. \tag{331a}$$

In diesen drei Gleichungen, von denen eine aus drei Komponentengleichungen besteht, kommen als unabhängige Veränderliche die drei Koordinaten x, y, z und als Unbekannte die drei Größen  $w, \vartheta$  und p vor, wovon der Vektor w drei Komponenten hat. Die Lösungen dieses Gleichungssystemes sind die folgenden räumlichen Felder:

das	Geschwindigkeitsfeld	$w_{x}=f_{wx}\left(x,y,z\right)$
		$w_y = f_{wy}\left(x,  y,  z\right)$
		$w_z = f_{wz} \left( x,  y,  z \right)$
,,	Temperaturfeld	$\vartheta = f_{\vartheta}(x, y, z)$
;,	Druckfeld	$p = f_p(x, y, z)$

 $\mathbf{288}$ 

Dabei ist das Druckfeld nach den Gl. (330) durch die Felder der Geschwindigkeit und der Temperatur bereits bestimmt. Der Druck ist also keine selbständige Veränderliche, denn man kann ihn aus diesen Gleichungen eliminieren, indem man z. B. die erste partiell nach y, die zweite partiell nach x differenziert und dann beide voneinander abzieht. In gleicher Weise kann man die zweite und dritte Gleichung nach z bzw. ydifferenzieren und voneinander abziehen. Auf diese Weise erhält man an Stelle der drei Gl. (330) zwei neue Bewegungsgleichungen, in denen der Druck nicht mehr vorkommt.

In die Funktionen f gehen die folgenden fünf Konstanten der Differentialgleichungen ein:

Fallbeschleunigung	g
Dichte bzw. das spez. Gewicht der Flüssig-	
keit beim Ausgangszustand	$\varrho$ bzw. $\gamma$
kinematische Zähigkeit	$v = \frac{\eta}{\varrho}$
Temperaturleitzahl	$a = \frac{\lambda}{c_n \gamma}$
Ausdehnungskoeffizient	β
	Fallbeschleunigung Dichte bzw. das spez. Gewicht der Flüssig- keit beim Ausgangszustand kinematische Zähigkeit Temperaturleitzahl Ausdehnungskoeffizient

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 und  $\vartheta$  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<sup>1</sup>. 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vgl. M. WEBER: Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip der Physik und sein Zusammenhang mit der Dimensionslehre und der Modellwissenschaft. Jb. schiffbautechn. Ges. 1930, S. 274. — BRIDGMAN-HOLL: Theorie der physikalischen Dimensionen. 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.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

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.

Um die Bedingungen für die Ähnlichkeit der ganzen Felder bei vorausgesetzter Ähnlichkeit der Begrenzung und der Randbedingungen abzuleiten, schreiben wir Gl. (330) auf dimensionslose Veränderliche um, ähnlich wie wir das bei Gl. (328) getan hatten, indem wir die Komponenten der Geschwindigkeit  $w_x$ ,  $w_y$ ,  $w_z$ , die Übertemperatur  $\vartheta$  und die Längenkoordinaten x, y, z auf gewisse kennzeichnende Werte  $w_0$ ,  $\Theta$  und lbeziehen. Diese kennzeichnenden Werte sind in der Regel durch die Grenzbedingungen gegeben, indem  $w_0$  und  $\Theta$  z. B. an gewissen Stellen des Randes vorgegebene Größen sind und l eine die Größe des Körpers kennzeichnende Abmessung ist. Meist wird  $\Theta$  der Unterschied der Temperatur der Wand  $\vartheta_0$  und der Flüssigkeit  $\vartheta_f$  in größerer Entfernung sein. Wir multiplizieren Gl. (330) mit  $l/\varrho w_0^2$  und erhalten, wenn wir die kinematische Zähigkeit  $v = \eta/\varrho$  einführen und uns auf kleine Dichteänderungen beschränken, bei denen die Ableitungen der Divergenz  $\frac{\vartheta w_x}{\vartheta x} + \frac{\vartheta w_y}{\vartheta y}$ 

 $+\frac{\vartheta w_z}{\vartheta z}$ nach den Raumkoordinaten vernachlässigt werden können, die dimensionslose Form

$$\frac{w_x}{w_0} \frac{\partial}{\partial \frac{x}{l}} \left( \frac{w_x}{w_0} \right) + \frac{w_y}{w_0} \frac{\partial}{\partial \frac{y}{l}} \left( \frac{w_x}{w_0} \right) + \frac{w_z}{w_0} \frac{\partial}{\partial \frac{z}{l}} \left( \frac{w_x}{w_0} \right) = -\frac{lg \beta \vartheta}{w_0^2} - \frac{\partial \frac{p}{\varrho w_0^2}}{\partial \frac{x}{l}} + \frac{\nu}{w_0 l} \left[ \frac{\partial^2 \frac{w_x}{w_0}}{\left( \partial \frac{x}{l} \right)^2} + \frac{\partial^2 \frac{w_x}{w_0}}{\left( \partial \frac{y}{l} \right)^2} + \frac{\partial^2 \frac{w_x}{w_0}}{\left( \partial \frac{z}{l} \right)^2} \right]$$

und zwei entsprechende Gleichungen für  $w_y/w_0$  und  $w_z/w_0$ , die wir nicht hinzuschreiben brauchen. Der Druck ist dabei dimensionslos gemacht mit Hilfe des Impulsflusses  $\varrho w_0^2$ , der dem doppelten Staudruck gleich ist. Ordnet man etwas anders und führt zur Erleichterung der Übersicht für die dimensionslosen Veränderlichen die Buchstaben

$$\xi = \frac{x}{l}, \ \eta = \frac{y}{l}, \ \zeta = \frac{z}{l}, \ \omega_x = \frac{w_x}{w_0}, \ \omega_y = \frac{w_y}{w_0}, \ \omega_z = \frac{w_z}{w_0}, \ \pi = \frac{p}{\varrho w_0^2}$$

und  $\vartheta_{\Theta} = \frac{\vartheta}{\Theta}$  ein, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 \omega_x}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \omega_x}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \omega_x}{\partial \zeta^2} = \frac{w_0 l}{\nu} \left[ \omega_x \frac{\partial \omega_x}{\partial \xi} + \omega_y \frac{\partial \omega_x}{\partial \eta} + \omega_z \frac{\partial \omega_x}{\partial \zeta} + \frac{\partial \pi}{\partial \xi} \right] + \frac{l^2 g \beta \Theta}{\omega_0 \nu} \cdot \vartheta_{\Theta}$$
(330 b)

und zwei entsprechende Gleichungen für  $\omega_y$  und  $\omega_z$ , aber ohne das Auftriebsglied. Aus Gl. (331) ergibt sich ebenso

$$\frac{\partial^2 \vartheta_{\Theta}}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \vartheta_{\Theta}}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \vartheta_{\Theta}}{\partial \zeta^2} = \frac{w_0 l}{a} \left[ \omega_x \frac{\partial \vartheta_{\Theta}}{\partial \xi} + \omega_y \frac{\partial \vartheta_{\Theta}}{\partial \eta} + \omega_z \frac{\partial \vartheta_{\Theta}}{\partial \zeta} \right]$$
(331 b)

In der Kontinuitätsgleichung können wir bei Beschränkung auf kleine Dichte<br/>änderungen  $\varrho$  fortlassen und erhalten

$$\frac{\partial \omega_x}{\partial \xi} + \frac{\partial \omega_y}{\partial \eta} + \frac{\partial \omega_z}{\partial \zeta}$$
(329b)

In diesen Differentialgleichungen kommen außer den Veränderlichen die drei dimensionslosen Parameter  $\frac{w_0 l}{v}$ ,  $\frac{w_0 l}{a}$  und  $\frac{l^2 \beta g \Theta}{w_0 v}$  vor. Damit bei ähnlicher Berandung und ähnlichen Grenzbedingungen auch die Felder in ihrer ganzen Ausdehnung einander ähnlich sind, müssen die dimensionslos gemachten Veränderlichen denselben Differentialgleichungen gehorchen, d. h. es müssen auch die genannten drei Parameter der Differentialgleichungen übereinstimmende Werte haben. Davon ist der Ausdruck

$$Re = \frac{w_0 l}{v} \tag{332}$$

die uns schon bekannte Reynoldssche Zahl, den Parameter

$$Pe = \frac{w_0 l}{a} \tag{333}$$

nennen wir Pécletsche Zahl. Statt des Parameters  $\frac{l^2g\beta\Theta}{w_0v}$  ist es üblich, die sog. Grashofsche Zahl

$$Gr = \frac{l^3g\,\beta\Theta}{v^2} = \frac{l^2g\beta\Theta}{w_0v} \cdot Re \tag{334}$$

zu benutzen. Das kommt auf dasselbe hinaus, denn wenn jede der drei Größen Re, Pe und  $\frac{l^2g\beta\Theta}{w_0\nu}$  einen bestimmten Wert hat, muß auch jede Funktion dieser Größen einen bestimmten Wert annehmen, also auch die Grashofsche Zahl. Allgemein kann man statt der genannten drei Größen auch drei beliebige voneinander unabhängige Funktionen von ihnen verwenden. Wir wollen insbesondere die sog. Prandtlsche Zahl

$$Pr = \frac{v}{a} = \frac{Pe}{Re} \tag{335}$$

benutzen, die gegenüber der Pécletschen Zahl den Vorteil hat, daß sie nur Stoffwerte enthält. Man bezeichnet diese dimensionslosen Parameter auch als Kenngrößen.

Im allgemeinen Fall, d. h. für beliebige Werte der Kenngrößen hängen die gesuchten Felder der Geschwindigkeit und der Temperatur außer von Ortskoordinaten noch von den drei Kenngrößen ab, und wir können die Lösungen in der Form

$$\frac{\mathfrak{w}}{w_{0}} = f_{\mathfrak{w}}\left(\frac{x}{l}, \frac{y}{l}, \frac{z}{l}, Re, Pr, Gr\right)$$

$$\frac{\vartheta}{\Theta} = f_{\vartheta}\left(\frac{x}{l}, \frac{y}{l}, \frac{z}{l}, Re, Pr, Gr\right)$$
(336)

schreiben, wobei die erste Gleichung für drei Komponentengleichungen steht.

Ahnlich berandete Felder sind also durch dieselben Funktionen  $f_{w}$ und  $f_{\theta}$  darstellbar, wenn die Kenngrößen dieselben Zahlenwerte haben. Die Größen wund  $\vartheta$  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 Kenntnis der auf S. 279 eingeführten Wärmeübergangszahl  $\alpha$  an gewissen festen Begrenzungen des Temperaturfeldes. Benutzt man als kennzeichnende Temperatur den Unterschied  $\Theta = \vartheta_0 - \vartheta_i$  der Temperatur der Wand  $\vartheta_0$ und der Flüssigkeit  $\vartheta_i$  in größerer Entfernung, so geht durch die Fläche Fder Wärmestrom  $\alpha F \Theta$ . Da in der unmittelbar an der Wand haftenden Flüssigkeitsschicht von der Wärmeleitzahl  $\lambda$  die Wärme nur durch Leitung

übertragen wird, kann man den Wärmestrom auch durch  $\lambda F\left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_{0}$  aus-

drücken, wenn n die auf der Normalen zur wärmeabgebenden Öberfläche gemessene Koordinate ist. Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke, Einführen dimensionsloser Veränderlicher und Einsetzen von Gl. (321) erhält man

$$\frac{\alpha l}{\lambda} = \frac{\partial \frac{v}{\Theta}}{\partial \frac{n}{l}} = \frac{\partial}{\partial \frac{n}{l}} f_{\vartheta} \left( \frac{x}{l}, \frac{y}{l}, \frac{z}{l}, Re, Pr, Gr \right)$$
(337)

durch Differentiation des dimensionslosen Temperaturfeldes nach einer auf der Normalen zur wärmeaustauschenden Oberfläche gemessenen Koordinate n.

Die dimensionslose Wärmeübergangszahl bezeichnet man auch als

Nusseltsche Kenngröße 
$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$$
. (338)

Man kann sie wie folgt anschaulich deuten:

0

Denkt man sich den Wärmeübergangswiderstand hervorgerufen durch eine an der Oberfläche haftende ruhende Schicht des Mediums (Film) von der Dicke  $\delta$ , die das ganze Temperaturgefälle aufnimmt, so ist

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\delta}{\lambda} ; \qquad (339)$$

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.

An Stelle der Nusseltschen Kennzahl ist manchmal auch die Benutzung der dimensionslosen Größe

$$\frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\alpha}{w \gamma c_p} \tag{340}$$

zweckmäßig. Bei der Wärmeübertragung in einem Rohr von der Querschnittsfläche f und der wärmeabgebenden Mantelfläche F ist sie ein

Maß für den Temperaturanstieg  $\Delta \vartheta$  der Flüssigkeit im Vergleich zur Übertemperatur  $\Theta$  der Wand gegen die Flüssigkeit. Denn durch Gleichsetzen der von der Wand abgegebenen Wärme  $\alpha F \Theta$  und der von der Flüssigkeit aufgenommenen Wärme  $w \gamma c_n f \Delta \vartheta$  erhält man

$$\frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\alpha}{w \gamma c_p} = \frac{\Delta \vartheta}{\Theta} \frac{f}{F}, \qquad (340a)$$

woraus für ein zylindrisches Rohr vom Durchmesser d und der Länge L

$$\frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\Delta \vartheta}{\Theta} \cdot \frac{d}{4L}$$
(340b)

wird. Man kann auch die Größe

$$\frac{\Delta \vartheta}{\Theta} = \frac{\alpha F}{w \gamma c_{pf}} = \frac{N u}{R e \cdot P r} \cdot \frac{F}{f}, \qquad (341)$$

für die ich die Bezeichnung Temperatursteigerungsverhältn is vorschlage, als neue Kenngröße einführen; sie ist anschaulicher und hat in praktischen Fällen die Größenordnung 1, während Nu/RePr meist eine sehr kleine Zahl ist. Für das Rohr wird, wie man aus Gl. (340b) abliest, Nu/RePr das Temperatursteigerungsverhältnis eines Rohrstückes von der Länge d/4.

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

$$\frac{\alpha l}{\lambda} = \varphi \ (Re, \ Pr, \ Gr) \tag{342}$$

übrig. Über die Form der Funktion  $\varphi$  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 Lbei gleichem Durchmesser berücksichtigt man dadurch, daß man das Verhältnis L/d der Länge zum Durchmesser als weitere Kenngröße einführt und

$$\frac{d}{\lambda} = \varphi\left(Re, \ Pr, \ Gr, \frac{L}{d}\right)$$
 (343)

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 letzte Glied der Differentialgleichung (330b) fällt dann fort, das Geschwindigkeitsfeld wird unabhängig vom Temperaturfeld und man spricht von aufgezwungener Strömung. Dabei verschwindet die Abhängigkeit von der Grashofschen Kenngröße und Gl. (342) vereinfacht sich zu

$$\frac{\alpha \ l}{\lambda} = \varphi \ (Re, \ Pr). \tag{344}$$

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

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \varphi \ (Gr, \ Pr). \tag{345}$$

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 (330a) zu null und die Wärmeübertragung hängt nur von dem Produkt  $Gr \cdot Pr$ , also von einer einzigen Kenngröße ab nach der Gleichung

$$\frac{\alpha}{\lambda} \frac{d}{dt} = \varphi \ (Gr \cdot Pr). \tag{346}$$

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.

### 92. Wärmeübergang und Strömungswiderstand.

Der ähnliche Bau der Differentialgleichungen (330b) und (331b) der Geschwindigkeit und der Temperatur im Falle der aufgezwungenen Strömung, also bei Fortfall des Auftriebsgliedes, läßt eine Verwandtschaft zwischen den Feldern beider Größen erkennen. Man kann diese Zusammenhänge aber auch ohne Benutzung der Differentialgleichungen auf einfachere Weise verstehen, wenn man die Ausdrücke für die Wärmestromdichte q nach Gl. (312a) und die Schubspannung  $\tau$  nach Gl. (225) für den Fall einer laminar und parallel zur Wand strömenden Flüssigkeit miteinander vergleicht, sie lauten<sup>1</sup>

$$-\mathfrak{q}_l = \lambda \frac{d}{d} \frac{\vartheta}{y} \quad \mathrm{und} \quad -\tau_l = \eta \frac{d}{d} \frac{w}{y} , \qquad (347)$$

wobei  $\vartheta$  und w nur von der zur Wand senkrechten Koordinate y abhängen und der Index l auf den laminaren Charakter der Strömung hinweist. Die Analogie wird noch anschaulicher, wenn man die Gleichungen mit Hilfe der kinematischen Zähigkeit  $v = \eta/\rho$  und der Temperaturleit-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Schubspannung ist hier mit dem negativen Vorzeichen versehen, um die Analogie deutlicher hervortreten zu lassen.

fähigkeit  $a = \lambda/c_p \gamma = \lambda/c_p g \varrho$  auf die Form

$$-\mathfrak{q}_l = a \frac{d(c_p \gamma \vartheta)}{dy} \quad \text{und} \quad -\tau_l = v \frac{d(\varrho w)}{dy} \qquad (347 \, \mathrm{a})$$

bringt. Die Differentialquotienten stellen jetzt das senkrecht zur Wand gemessene Gefälle des Wärmeinhaltes oder der Enthalpie  $c_p \gamma \vartheta$  und des Impulses  $\varrho w$  dar und die Größen a und v haben beide dieselbe Dimension m<sup>2</sup>/s. Aus beiden Gleichungen folgt

$$\mathfrak{q}_l = \tau_l \frac{gc_p}{Pr} \frac{d\,\vartheta}{d\,w} \tag{348}$$

oder für eine endliche Schichtdicke

$$\mathfrak{q}_l = \tau_l \, \frac{g c_p}{Pr} \, \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{w_2 - w_1}, \qquad (348a)$$

wobei  $Pr = \frac{v}{a}$  die Prandtlsche Zahl ist, die bei Gasen wesentlich von der Zahl der Atome im Molekül abhängt.

Nach der kinetischen Gastheorie ist bei idealen zweiatomigen Gasen Pr = 0,70, bei dreiatomigen = 0,89, bei vieratomigen etwa = 1,00. Für einige reale Gase und Flüssigkeiten ist Pr in Tab. 41 in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Man sieht, daß die Werte für Luft im Temperaturbereich  $0-1000^{\circ}$  zwischen 0,71 und 0,77 liegen und für manche Gase, wie z. B. Wasserdampf dem Wert 1 sehr nahe kommen. Vom Druck hängt die Prandtlsche Zahl praktisch nicht ab. Bei Flüssigkeiten kann Pr wesentlich größer als 1 sein und bei zähen Ölen, wie die Tab. 41 zeigt, sehr hohe Werte erreichen. Bei flüssigem Wasser nähert sich die Prandtlsche Zahl mit zunehmenden Drücken den Werten des dampfförmigen Zustandes. Dasselbe gilt auch für andere Flüssigkeiten.

In turbulenter Strömung übersteigt der Austausch durch turbulente Mischbewegung wesentlich den durch Wärmeleitung und Reibung. Dabei werden durch die unregelmäßigen Schwankungen der Geschwindigkeit Flüssigkeitsballen von makroskopischer Ausdehnung hin und her bewegt, wobei sie Wärmeinhalt und Impuls ihres alten Ortes quer zur Hauptrichtung der Strömung an den neuen Platz überführen. Zur Veranschaulichung stellen wir uns eine Strömung paral-

lel zu einer Wand vor, in der Temperatur  $\vartheta$ und Geschwindigkeit w mit dem Abstand von der Wand zunehmen. In dieser Strömung betrachten wir nach Abb. 177 den turbulenten Stoffaustausch zwischen zwei zur Wand parallelen Flüssigkeitsschichten 1 und 2, von denen die der Wand nähere 1 die



Abb. 177. Schema des turbulenten Austausches in der Nähe einer Wand.

Temperatur  $\vartheta_1$  und die Geschwindigkeit  $w_1$ , die entferntere die entsprechenden Werte  $\vartheta_2$  und  $w_2$  besitzen möge. Die turbulente Querbewegung denken wir uns in der Weise ausgeführt, daß je Flächeneinheit der Schicht und je Zeiteinheit Flüssigkeitsballen vom Gesamtgewicht G' von der Schicht 2 zur Schicht 1 hinüberwandern. Dann müssen natürlich aus Gründen der Kontinuität an irgend welchen anderen Stellen der Schicht andere Ballen eine gleich große Flüssig. keitsmenge G' in der umgekehrten Richtung befördern. Betrachten wir den Flüssigkeitstransport in beiden Richtungen und nehmen an, daß jeder Ballen den mittleren Zustand der Schicht, aus der er kommt, mitbringt, so ergibt sich ein Wärmetransport von der Stromdichte

$$-\mathfrak{q}_t = G' c_p \left(\vartheta_2 - \vartheta_1\right) - G' c_p \left(\vartheta_1 - \vartheta_2\right) = 2 G' c_p \left(\vartheta_2 - \vartheta_1\right), \quad (349)$$

der wie eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Mediums wirkt. Die Flüssigkeitsballen befördern gleichzeitig auch Impuls von der Stromdichte  $2\frac{G'}{g}$  ( $w_2-w_1$ ) von einer Schicht zur anderen. Ein Impulstransport wirkt aber wie eine Erhöhung der Zähigkeit und vergrößert daher auch die Schubspannung, denn wenn z. B. ein Flüssigkeitsballen hoher Geschwindigkeit in ein Gebiet niederer Geschwindigkeit eindringt, so gibt er von seinem größeren Impuls an die langsamere Umgebung ab und sucht diese zu beschleunigen in gleicher Weise wie eine auf die Flüssigkeit parallel zur Strömungsrichtung wirkende Schubspannung. Wir können daher die Impulsstromdichte durch eine turbulente Schubspannung ausdrücken nach der Gleichung

$$-\tau_t = 2 \frac{G'}{g} (w_2 - w_1) ; \qquad (350)$$

denn nach dem Impulssatz der Mechanik ist die sekundliche Änderung des Impulses oder der Impulsstrom gleich der angreifenden Kraft, die Impulsänderung je Zeit- und Flächeneinheit demnach gleich der angreifenden Spannung, in unserem Falle also gleich der Schubspannung  $\tau_t$ . Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$q_t = \tau_t g c_p \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{w_2 - w_1} \tag{351}$$

oder wenn man die Schichten sehr nahe zusammenrücken läßt

$$\mathfrak{q}_t = au_t g c_p \, rac{d \vartheta}{d w} \, .$$
 (351a)

Das sind bis auf die fehlende Prandtlsche Kennzahl im Nenner dieselben Ausdrücke wie wir sie für den laminaren Austausch in Gl. (348) und (348a) gefunden hatten. Für Pr = 1 werden beide Ausdrücke identisch und für die Summe aus laminarem und turbulentem Austausch  $q = q_l + q_t$ nebst der entsprechenden Schubspannung  $\tau = \tau_l + \tau_t$  gilt

$$q = \tau g c_p \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{w_2 - w_1} \tag{352}$$

und

$$\mathfrak{q} = \tau g c_p^{\cdot} \frac{d\vartheta}{dw} \,. \tag{352a}$$

Ist die Prandtlsche Zahl Pr wenig von 1 verschieden, was bei Gasen der Fallist, so kann man ihren Einfluß praktisch vernachlässigen, besonders bei großen Reynoldsschen Zahlen, wo der Austausch durch turbulente Mischbewegung wesentlich den durch Wärmeleitung und Reibung übersteigt. In unmittelbarer Nähe der Wand wird sich zwar immer eine laminare Grenzschicht ausbilden, aber sie ist bei großen Reynoldsschen Zahlen so dünn, daß sie nicht besonders berücksichtigt zu werden braucht. Bei Flüssigkeiten mit großen Prandtlschen Zahlen ist diese Näherung nicht mehr zulässig, worauf wir bei der Wärmeübertragung im Rohr noch eingehen.

Für Pr = 1 werden die Differentialgleichungen (330 b) und (331 b) für den Fall der aufgezwungenen Strömung, also bei Fortfall des Auftriebsgliedes noch ähnlicher und unterscheiden sich nur um das dem Druckabfall Rechnung tragende Glied  $\partial \pi/\partial \xi$ . Bei einer längs angeströmten wärmeabgebenden Platte in einer ausgedehnten Parallelströmung ist der Druck an allen Stellen derselbe, also  $\partial \pi/\partial \xi = 0$ . In diesem Falle sind bei Vernachlässigung der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Wand für Pr = 1, also für  $\nu = a$ , die Differentialgleichungen (330 b) und (331 b) identisch, und es wird das Geschwindigkeitsfeld dem Temperaturfeld ähnlich. Näherungsweise besteht diese Ähnlichkeit bei  $Pr \approx 1$ und bei genügend hohen Reynoldsschen Zahlen auch noch für die Strömung im Rohr.

Bei Voraussetzung der Ähnlichkeit des Temperaturfeldes und des wesentlich nur aus einer Komponente bestehenden Geschwindigkeitsfeldes entsprechend der Gleichung

$$\vartheta = Cw \tag{353}$$

ergibt sich eine wichtige Beziehung zwischen der Wärmeabgabe einer Oberfläche und ihrem Strömungswiderstand, die wir nun ableiten wollen.

Dazu wenden wir die Gl. (352) auf den Wärmeübergang an einer ebenen Platte von der Fläche F an. Dabei möge die Flüssigkeitsschicht 1 der Wand unmittelbar anliegen und somit die Temperatur  $\vartheta_1 = \vartheta_w$  der Wand und die Geschwindigkeit  $w_1 = 0$  besitzen. Die Schicht 2 befinde sich in genügend großer Entfernung von der Wand, wo die Strömung noch nicht beeinflußt ist und die Temperatur  $\vartheta_2 = \vartheta_0$  und die Geschwindigkeit  $w_2 = w_0$  herrschen. Führen wir zur Abkürzung den Temperaturunterschied  $\Theta = \vartheta_0 - \vartheta_w$  ein, so kann man für die Wärmestromdichte schreiben

$$\mathfrak{q} = \tau g c_p \, \frac{\Theta}{w_0} \tag{354}$$

oder für den Wärmestrom durch die Fläche F

$$\mathfrak{Q} = au F g c_p \, \frac{\Theta}{w_0} \,.$$
 (354a)

Darin ist  $\tau F = W_r$  der Reibungswiderstand der wärmeabgebenden Fläche, und wir erhalten die 1874 von OSBORNE REYNOLDS angegebene Beziehung

$$\mathfrak{Q} = W_r g c_p \frac{\Theta}{w_0} \,. \tag{355}$$

Die Gleichung zeigt, daß eine gegebene Wärmeleistung bei um so kleinerem Widerstand übertragen wird, je kleiner die Anströmgeschwindigkeit  $w_0$  ist.

Außer dem Reibungswiderstand hat jede materielle, also nicht unendlich dünne Fläche auch noch Formwiderstand, die Summe beider ist der Gesamtwiderstand W. Geht man mit diesem in Gl. (355) hinein, so bleibt sie nur richtig, wenn man eine Gütezahl $\mu < 1$  einführt und schreibt:

$$\mathfrak{Q} = \mu W g c_p \frac{\Theta}{w_0} . \tag{356}$$

Dabei kann die Gütezahl zugleich berücksichtigen, daß bei indirekten Heizflächen, d. h. bei Kühlrippen, die äußeren Teile dieser Rippen eine niedrigere Übertemperatur haben als die Heizfläche, auf der sie sitzen. Bei nur direkten Heizflächen ist  $\mu = 0.90$  bis 0.95, bei Rippenrohren und Kühlrippen auf ebenen Flächen kann es zwischen 0.4 und 0.7 liegen.

Die vorstehenden Gleichungen lassen sich auch auf Kühler mit zahlreichen parallel durchströmten Kanälen anwenden (Lamellenkühler, Röhrchenkühler). Dabei ist besonders in der Luftfahrt neben dem Widerstand W die Schleppleistung  $W \cdot w_0$  von Bedeutung, für die man nach Gl. (356) schreiben kann

$$N = W \cdot w_0 = \frac{\mathfrak{Q} \cdot w_0^2}{\mu g c_p \Theta} \,. \tag{357}$$

Die Schleppleistung wächst demnach bei gegebener Wärmeleistung mit dem Quadrat der Geschwindigkeit und ist um so kleiner je höher die Übertemperatur. Es ist daher vorteilhaft, die anströmende Luft zu verzögern und erst dann mit den Kühlflächen in Berührung zu bringen (Düsenkühler). Das Verzögern und Wiederbeschleunigen muß



bei möglichst geringem Verlust erfolgen. Außerdem darf die mit der Verzögerung notwendig verbundene Querschnittsvergrößerung keinen zu großen zusätzlichen Widerstand ergeben. Ein solcher Düsenkühler besitzt nach Abb. 178 vor dem eigentlichen Kühlerblock einen Dif-

fusor und dahinter eine Düse. Im Diffusor wird die von links her eintretende Luft verzögert und dadurch auf den zur Überwindung des Strömungswiderstandes des Kühlers erforderlichen Überdruck gebracht. In der Düse wird die Luft wieder beschleunigt. Bei sorgfältig gebauten Düsenkühlern gelingt es, die Luft mit höherer Geschwindigkeit aus der Düse austreten zu lassen, als sie in den Diffusor eintritt. Diese Steigerung des Impulses der Luft beim Durchtritt durch den Kühler hat einen Vortrieb zur Folge ebenso wie eine Luftschraube. In praktischen Fällen wird jedoch dieser Vortrieb durch die Widerstände des Düsenkühlers wieder aufgezehrt, so daß zwar kein nutzbarer Vortrieb, aber immerhin eine merkliche Verkleinerung des Schleppwiderstandes erzielt wird.

In den Gl. (355) bis (357) kommt überraschenderweise die Wärmeübergangszahl  $\alpha$  nicht vor. Es ist also für den Kühlerwiderstand gleichgültig, ob eine gegebene Wärmeleistung  $\mathfrak{Q} = \alpha F \Theta$  bei hohen Wärmeübergangszahlen und somit kleinen Kühlflächen oder mit kleinen Wärmeübergangszahlen und großen Kühlflächen abgeführt wird. Da auch die Wichte der Kühlluft nicht auftritt, ist es vom Standpunkt des Widerstandes demnach einerlei, ob man die gegebene Wärmeleistung bei großer Luftwichte am Boden oder bei der geringeren Luftwichte der Höhe abführt. Die Kühlung wird beim Höhenflug wegen der größeren

298

Temperaturdifferenz sogar noch günstiger. Nicht gleichgültig ist aber die mit abnehmender Luftwichte  $\gamma$  und somit abnehmender Wärmeübergangszahl wachsende Kühlerfläche (s. Gl. (367)) vom Standpunkt des Kühlergewichtes, denn dieses wächst mit der Kühlfläche und erfordert auch größere Tragflächen und somit indirekt größere Schleppleistung.

Bei der Strömung durch ein Rohr kann man statt der bei der Platte benutzten Temperatur  $\vartheta_0$  und der Geschwindigkeit  $w_0$  in größerer Entfernung die Werte in der Rohrachse oder auch die über den Rohrquerschnitt gemittelten Werte

$$w_m = \frac{1}{f} \int w df$$
 und  $\vartheta_m = \frac{1}{f} \int \vartheta df$  (358)

einführen; das sind die mittleren Höhen der über dem Querschnitt errichteten Profilflächen von Geschwindigkeit und Temperatur. Meist benutzt man allerdings an Stelle von  $\vartheta_m$  den Strömungsmittelwert

$$\vartheta_{m'} = \frac{\int \vartheta \, w \, df}{\int w \, df} = C \frac{\int w^2 df}{\int w \, df} \tag{359}$$

der die mittlere Temperatur der durch den Rohrquerschnitt hindurchgegangenen Flüssigkeitsmenge angibt; dabei ist C die für die Ähnlichkeit der Felder von Temperatur und Geschwindigkeit maßgebende Konstante der Gl. (353). Für  $\vartheta = \vartheta_m'$  und  $w = w_m$  gilt die Beziehung (355) nicht mehr genau, denn die rechten Seiten der Gl. (353) und (359) sind voneinander verschieden, weil

$$\int w^2 df \neq w \int w df$$

ist. Bei der ohnehin beschränkten Genauigkeit von Wärmeübergangsrechnungen kann von diesem Unterschied in der Regel abgesehen werden, er ist um so kleiner, je näher die Profile der gleichmäßigen Verteilung über den ganzen Querschnitt kommen.

Bei der axialen Durchströmung eines Einzelrohres oder des Bündels paralleler Rohre eines Wärmeaustauschers tritt ein Druckverlust  $\Delta P$  auf und man kann damit die Widerstandsleistung der Durchströmung auch schreiben

$$N = f w_m \cdot \Delta P, \qquad (360)$$

wenn f der lichte Querschnitt des Einzelrohres oder die Summe der lichten Querschnitte der Rohre des Bündels ist. Bei der Durchströmung erwärmt sich das Gas um

$$\Delta \vartheta = \frac{Q}{G'c_p},\tag{361}$$

wenn G' das je Zeiteinheit hindurchströmende Gasgewicht ist. Aus diesen Gleichungen folgt in Verbindung mit Gl. (357), in der  $w_0$  für die Rohrströmung durch die mittlere Geschwindigkeit  $w_m$  zu ersetzen ist:

$$\frac{w_m}{f} = \mu g \, \frac{\Delta P}{G'} \, \frac{\Theta}{\Delta \vartheta} \,. \tag{362}$$

Andererseits ist nach der Kontinuitätsgleichung (227)

$$wf=rac{G'}{\gamma}$$
 .

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich

$$f = G' \sqrt{\frac{1}{\mu g \gamma \Delta P} \cdot \frac{\Delta \vartheta}{\Theta}}$$
(363)

$$w_{m} = \sqrt{\mu g \frac{\Delta P}{\gamma} \cdot \frac{\Theta}{\Delta \vartheta}} . \tag{364}$$

Dabei ist  $\frac{\Delta \vartheta}{\Theta}$  das von uns bereits auf S. 293 benutzte Verhältnis der Temperatursteigerung des Gases zum Temperaturgefälle der Wärmeübertragung, das wir als Temperatursteigerungsverhältnis bezeichnet hatten.

Die Gl. (363) und (364) sind für die überschlägliche Berechnung von Wärmeaustauschern sehr bequem, denn sie liefern unmittelbar den gesamten Querschnitt der Strömung und ihre mittlere Geschwindigkeit, wenn gegeben sind die sekundliche Gasmenge G', ihr spezifisches Gewicht  $\gamma$ , der Druckabfall  $\Delta P$ , das Temperatursteigerungsverhältnis  $\frac{\Delta \vartheta}{\Theta}$ und die Gütezahl  $\mu$  des Wärmeaustauschers. Sie lassen aber noch offen, ob man den gesamten Strömungsquerschnitt in viele enge oder in wenige entsprechend weitere Rohre aufteilt, im ersten Falle erhält man einen kurzen, im zweiten Falle einen langen Wärmeaustauscher mit entsprechend großem Raumbedarf. Man wird daher möglichst enge und demnach entsprechend zahlreiche Rohre verwenden und den Rohrdurchmesser so klein wählen, wie es die Herstellbarkeit und praktische Rücksichten auf Preis, Verschmutzungs- und Korrosionsgefahr zulassen.

Für die Berechnung der Rohrlänge zu dem gewählten Durchmesser braucht man die im nächsten Abschnitt behandelten Wärmeübergangsgleichungen für das Rohr, auf die wir hier vorgreifen. Am genauesten wäre Gl. (371a); um die Rechnung aber übersichtlicher zu machen, wollen wir darin Pr = 1 setzen, was nach Tabelle 41 für Wasserdampf von etwa 190 ° C zutrifft. Wenn wir den Zahlenfaktor von 0,0396 auf 0,040 abrunden, erhalten wir die unter Beachtung von Gl. (340b) mit der Merkelschen Gleichung (374) übereinstimmende Form

$$\frac{L}{d} = \frac{\sqrt[4]{Re}}{0,16} \cdot \frac{\Delta \vartheta}{\Theta} \,. \tag{365}$$

Setzt man in  $Re = \frac{w_m d}{v} = \frac{w_m d\gamma}{g \eta}$  den Wert  $w_m$  aus Gl. (364) ein, so erhält man

$$\frac{L}{l} = 6,25 \left(\frac{\Delta \vartheta}{\Theta}\right)^{7/8} \left(\frac{\gamma d^2}{g \eta^2} \cdot \Delta P\right)^{1/8}.$$
(366)

Die für das Gewicht des Wärmeaustauschers maßgebende Größe der Heizfläche F ergibt sich aus der Oberfläche  $Ld\pi$  jedes Röhrchens und ihrer Anzahl  $n = \frac{4f}{d^2\pi}$  mit Hilfe von Gl. (363) zu

$$F = 25 \ G' \left(\frac{\Delta \vartheta}{\Theta}\right)^{11/8} \frac{d^{1/4}}{\mu^{1/2} g^{5/8} \gamma^{3/8} (\Delta P)^{3/8} \eta^{1/4}}.$$
 (367)

Von Interesse ist noch das Gesamtvolumen der Röhrchen

$$V = fL = F \frac{d}{4} = 6,25 \ G' \left(\frac{\Delta \vartheta}{\Theta}\right)^{11/8} \frac{d^{5/4}}{\mu^{1/2} \ g^{5/8} \ \gamma^{3/8} \ (\Delta P)} \frac{d^{5/4}}{\sqrt{3}}, \quad (368)$$

da es einen Anhalt für den Raumbedarf des Wärmeaustauschers liefert. Die Länge und das Volumen der Röhrchen wachsen also mit der 1,25ten Potenz des Durchmessers.

Bei der vorliegenden Betrachtung haben wir nur den Wärmeaustausch zwischen der inneren Wand der Röhrchen und dem durchströmenden Gas betrachtet. Das genügt, wenn der Wärmeübergang auf der anderen Seite sehr gut ist, etwa bei kondensierendem Dampf oder bei einer verdampfenden Flüssigkeit. Werden die Röhrchen aber außen auch von Luft oder Gas im Gleich- oder Gegenstrom bespült, so hat man hierfür die gleichen Überlegungen nochmal durchzuführen. Die Wahl des an die Stelle des Rohrdurchmessers tretenden hydraulischen Durchmessers des Zwischenraumes zwischen den Rohren ist dann aber nicht mehr frei, sondern muß so getroffen werden, daß Gl. (365) auf dieselbe Rohrlänge L führt.

Man kann die Betrachtungen noch verfeinern, indem man an Stelle von Gl. (365) die genauere auch für  $Pr \neq 1$  gültige Gl. (371a) benutzt. Bei Gasen ist das aber in der Regel nicht nötig, da wegen der praktisch niemals genau zu definierenden Einlaufverhältnisse die Rechnung doch mit Unsicherheiten behaftet ist, die den Einfluß der Prandtlschen Zahl übersteigen. Bei Wärmeaustauschern mit großen Änderungen  $\Delta \vartheta$  der Gastemperatur muß man die Gesamtlänge in Teilstücke zerlegen, in denen jeweils mit einem konstanten mittleren Zustand des Gases gerechnet werden kann. Bei gleichbleibenden Rohrquerschnitten ist dabei aber zu beachten, daß die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases längs des Austauschers Druckänderungen hervorruft, die nach dem Impulssatz zu ermitteln und zu den Reibungsdruckverlusten hinzuzurechnen sind.

## 93. Einzelprobleme der Wärmeübertragung ohne Zustandsänderung des Mittels.

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 NUSSELTentwickelte 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

$$\frac{x \ d}{\lambda} = 3,65 \tag{369}$$

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.

Für den Druckabfall in Rohren hat sich bei Reynoldsschen Zahlen bis zu 100 000 die Blasius'sche Gleichung

$$\Delta P = \xi \frac{l}{d} \gamma \frac{w^2}{2g} \quad \text{mit} \quad \xi = 0,3164 \ (Re)^{-1/4} \tag{370}$$

gut bewährt, wobei w die mittlere Geschwindigkeit ist. Damit ergibt sich für den Wärmeübergang im Rohr bei ausgebildeter Strömung, also nach Abklingen der Einlaufstörung die Prandtlsche Formel

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 0,0396 \ Pr \frac{(Re)^{3/4}}{1 + A (Re)^{-1/8} (Pr-1)}$$
(371)

oder unter Benutzung von Gl. (340b)

$$\frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\varDelta \vartheta}{\varTheta } \frac{d}{4L} = 0.0396 \frac{(Re)^{-1/4}}{1 + A (Re)^{-1/8} (Pr - 1)} .$$
(371a)

Die Größe A wird dabei nach BÜHNE<sup>1</sup> zweckmäßig als Funktion der Prandtlschen Zahl wie folgt eingesetzt:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. BÜHNE: Die Wärme Bd. 61 (1928) S. 162/65. Jb. 1937 d. Deutschen Luftfahrtforschung Bd. 2 (Triebwerk) S. 57/66.

Pr	-	1	10	20	30	50	75	100	150	200
$\overline{A}$	=	1,74	1,40	1,13	0,96	0,84	0,79	0,75	0,69	0,67

Die Prandtlsche Gleichung ist neuerdings von HOFMANN<sup>1</sup> und REI-CHARDT<sup>2</sup> ergänzt worden, worauf wir hier aber nicht eingehen wollen, denn es ist fraglich, ob der mit der weiteren Komplizierung der Gleichung verbundene erhöhte Rechenaufwand sich bei der durch Ungenauigkeiten der Herstellung bedingten Unsicherheit von Wärmeübergangsrechnungen noch lohnt.

Neben der Prandtlschen Formel hat sich die einfachere Nusseltsche Gleichung mit den von KRAUSSOLD<sup>3</sup> an Hand umfangreicher eigener und fremder Versuche neu bestimmten Zahlenwerten in der für das beheizte Rohr gültigen Form

$$Nu = 0.024 \ (Re)^{0.8} \ (Pr)^{0.37} \tag{372}$$

sehr gut bewährt. Versuche von K. WINKLER an Wasser bei Pr = 3und Re von 19000 bis 500000 werden durch die Kraußoldsche Formel noch etwas besser wiedergegeben als durch die Prandtlsche. Bei gekühlten Rohren, also Wärmeströmung von der Flüssigkeit zum Rohr, ist der Wärmeübergang nach KRAUSSOLD bei Flüssigkeiten mit ihrer stark temperaturabhängigen Zähigkeit merklich anders und kann durch die Gleichung

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} = 0.024 \ (Re)^{0.8} \ (Pr)^{0.31}$$
(373)

dargestellt werden. Die Stoffwerte sind auf den arithmetischen Mittelwert der Wand- und der mittleren Flüssigkeitstemperatur zu beziehen.

Für Luft, bei der Pr etwa den Wert 0,73 hat, hat MERKEL die folgenden, für die praktische Anwendung besonders zweckmäßigen Formeln angegeben<sup>4</sup>, wobei er die Pécletsche 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

$$rac{x\,d}{\lambda} = 0,040 \,\left(Pe\right)^{0,75} = 0,040 \left(rac{w\,d}{a}
ight)^{0,75}$$
 (374)

oder 
$$\alpha = 0.040 \, (w \, \gamma \, c_p)^{0.75} \left(\frac{\lambda}{d}\right)^{0.25}$$
. (374a)

Für kürzere Rohre von der Länge L < L' ist  $\alpha_L = \zeta \alpha$ , wobei der Faktor  $\zeta$ 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	$\infty$
$\zeta =$	$\infty$	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  $\alpha$  mit 1+1,77 d/R zu vervielfachen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> E. HOFMANN: Z. ges. Kälteind. Bd. 44 (1936) S. 99. <sup>2</sup> H. REICHARDT: Z. angew. Math. u. Mech. Bd. 20 (1940) S. 297/328; vgl. auch die kurze Übersicht von E. ECKERT: Z. VDI Bd. 85 (1941) S. 581/83. <sup>3</sup> H. KRAUSSOLD: Forschg. a. d. Geb. d. Ing. Wes. Bd. 4 (1933) S. 39/44.

Vgl. Hütte, 27. Aufl., Berlin 1941, Bd. 1 S. 592.

2. Für senkrecht zur Achse angeströmte Rohre gilt beim Einzelrohr

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 0,092 \ (Pe)^{0,75},$$
 (375)

beim Rohrbündel

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \zeta \cdot 0,075 \ (Pe)^{0.75}, \qquad (376)$$

wobei der Faktor  $\zeta$  in folgender Weise von der Zahlz 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 m/s

$$\frac{\alpha L}{\lambda} = 0.075 \left(Pe\right)^{0.75} = 0.075 \left(\frac{w L}{a}\right)^{0.75}$$
(377)

Für das Rechnen mit diesen für die Anwendungen meist genügend genauen Formeln sind in der Hütte Zahlentafeln angegeben, die auch Umrechnungsfaktoren auf andere Gase als Luft enthalten. Die Stoffwerte  $\lambda$  und *a* sind dabei auf den Mittelwert der Wandtemperatur und der mittleren Flüssigkeitstemperatur zu beziehen.

Für das von Luft quer angeströmte Einzelrohr fand HILPERT<sup>1</sup> in sorgfältigen, über einen weiten Bereich von Reynoldsschen Zahlen erstreckten Versuchen bei Rohrtemperaturen von  $100^{\circ}$  und Lufttemperaturen von etwa  $20^{\circ}$  die Gleichung

$$Nu = C (Re)^m \tag{378}$$

wobei C und m jeweils für gewisse Bereiche der Reynoldsschen Zahl die in Tab. 39 angegebenen konstanten Werte haben und sich an den Grenzen der Bereiche sprunghaft ändern.

Tabelle 39. Konstanten der Gleichung des Wärmeüberganges am quer von Luft angeströmten Rohr nach HILPERT.

Reynolds	sche Zahl	C	m		
von	von bis				
1	4	0,891	0,330		
4	40	0,821	0,385		
40	4000	0,615	0,4666		
4000	40000	0,174	0,618		
40000	400000	0,0239	0,805		

Bei Messungen der Verteilung der Wärmeabgabe über den Umfang eines quer angeströmten Rohres fanden E. SCHMIDT und K. WENNER<sup>2</sup>,

304

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> HILPERT, Forsch. a. d. Geb. d. Ing. Wes. Bd. 4 (1933) S. 215/24.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> E. SCHMIDT und K. WENNER: Förschg. a. d. Geb. d. Ing. Wes. Bd. 12 (1941) S. 65/73.

daß die Wärmeabgabe im vorderen Staupunkt ein flaches Maximum besitzt, das nach den Seiten bis zu den Ablösungspunkten hin abfällt. Hinter den Ablösungsstellen in etwa 100° Entfernung vom vorderen Staupunkt treten zwei steile Maxima der Wärmeabgabe auf, die sich bei großen Reynoldsschen Zahlen so vergrößern, daß die rückwärtige Hälfte des Rohres im ganzen mehr Wärme abgibt als die vordere.

#### 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 hat<sup>1</sup>. Abb. 179 zeigt das 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 Ab-



Abb. 179. Schlierenbild eines wärmeabgebenden Rohres von 50 mm Dmr. bei freier Strömung.

bildung entspricht. Beim warmen Rohr werden Lichtstrahlen aus dem Temperaturfeld nach außen abgelenkt, so daß dieses in seiner ganzen Ausdehnung einen tiefen Kernschatten wirft. Die erwärmte Luft strömt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschung. Bd. 3 (1932) S. 181.

Schmidt, Thermodynamik. 2 Aufl.

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 streiften. Die Ablenkung dieser streifenden Strahlen



Abb. 180. Schlierenaufnahme einer wärmeabgebenden Platte von 12,5 cm Höhe.

ist, wie man leicht einsieht, dem Temperaturgefälle in der die Oberfläche berührenden 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 Rohrunterseite 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. 180. 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 Wärmeübergangs-

zahl 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 E. SCHMIDT und H. BECKMANN<sup>1</sup> für die Wärmeabgabe einer senkrechten ebenen Platte an Luft in der Höhe h über der Unterkante die Formel

$$\frac{xh}{\lambda} = 0.360 \sqrt[4]{Gr} = 0.360 \sqrt[4]{\frac{gh^3(T_w - T_0)}{\nu^2 T_0}}$$
(379)

fanden.

Darin sind  $T_w$  und  $T_0$  die absoluten Temperaturen der Wand und des ungestörten Mediums und bei Gasen ist der Ausdehnungskoeffizient  $\beta = 1/T_0$  eingesetzt. Die kinematische Zähigkeit  $\nu$  der Luft ist bei der Temperatur  $T_w$  einzusetzen.

Für die mittlere Wärme<br/>übergangszahl $\alpha_m$ einer Platte von der Höh<br/>eHerhält man durch Integration

$$\frac{\alpha_m H}{\lambda} = \frac{4}{3} \, 0.360 \, \sqrt[4]{Gr} = 0.480 \, \sqrt[4]{\frac{\overline{gH^3(T_w - T_0)}}{\nu^2 T_0}}.$$
(380)

<sup>1</sup> Techn. Mech. u. Thermodyn. (Forschung) Bd. 1 (1930) S. 341.

Nach den Arbeiten von K. JODLBAUER<sup>1</sup> und R. HERMANN<sup>2</sup> kann man für die mittlere Wärmeübergangszahl des waagerechten Rohres vom Durchmesser d schreiben

$$\frac{x_m d}{\lambda} = 0.37 \, \sqrt[4]{Gr} = 0.37 \, \sqrt[4]{\frac{g d^3 (T_w - T_0)}{\nu^2 T_0}} \,. \tag{381}$$

Für die Wärmeabgabe senkrechter Platten von der Höhe H an zähe Flüssigkeiten kann man die mittlere Wärmeübergangszahl  $\alpha_m$  aus der Gleichung

$$\frac{\alpha_m H}{\lambda} = 0.52 \,\sqrt[4]{Gr \cdot Pr} = 0.52 \,\sqrt[4]{\frac{g \beta H^3 (T_w - T_0)}{a \nu}} \tag{382}$$

berechnen, für das waagerechte Rohr gilt

$$\frac{\alpha_m d}{\lambda} = 0.40 \sqrt[4]{Gr \cdot Pr} = 0.40 \sqrt[4]{\frac{g\beta d^3 (T_w - T_0)}{a \nu}}.$$
(383)

Auf weitere Fälle des Wärmeüberganges an flüssige und gasförmige Medien soll hier nicht eingegangen werden, sie sind in Sonderwerken ausführlich behandelt.

### 94. Wärmeübertragung beim Kondensieren und Verdampfen.

Bisher hatten wir vorausgesetzt, daß das wärmeaustauschende flüssige oder gasförmige Mittel seinen Aggregatzustand nicht ändert. Ist die Temperatur einer Wandoberfläche aber kleiner als die Sättigungstemperatur des berührenden Dampfes, so kondensiert dieser, ist die Wandtemperatur größer als die Siedetemperatur der berührenden Flüssigkeit. so verdampft sie. In beiden Fällen wird die erhebliche Verdampfungswärme des Mittels umgesetzt. Mit kleinen Temperaturunterschieden lassen sich daher beträchtliche Wärmemengen übertragen, d. h. es treten große Wärmeübergangszahlen auf.

Die Wärmeübertragung bei der Kondensation hat NUSSELT<sup>3</sup> 1916 theoretisch behandelt, indem er die Dicke  $\delta$  der an der gekühlten Wand herablaufenden Wasserhaut unter der Annahme laminarer Strömung berechnete. Die Wärmeübergangszahl ist dann der Kehrwert des Wärmewiderstandes dieses Wasserfilmes nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta}$$

Die Rechnung, auf die wir hier nicht eingehen wollen, ergibt, daß die Dicke der Wasserhaut nach unten mit der Entfernung x von der Oberkante der Wand zunimmt nach der Gleichung

$$\delta = \sqrt[4]{\frac{4}{\frac{\nu\lambda\left(\vartheta_s - \vartheta_w\right)x}{g\gamma r}}} . \tag{384}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forschung. Bd. 4 (1933) S. 157.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Wärmeübergang bei freier Strömung am waagerechten Zylinder in zweiatomigen Gasen. Hab.-Schrift Aachen 1935. <sup>3</sup> NUSSELT, W.: Z. VDI, Bd. 60 (1916) S. 541.

#### Die Grundbegriffe der Wärmeübertragung.

Dabei ist  $\vartheta_s$  die Sättigungstemperatur des Dampfes

- $\vartheta_w$  die Temperatur der Wandoberfläche
- v die kinematische Zähigkeit des Wassers
- $\lambda$  die Wärmeleitzahl des Wassers
- $\gamma$  das spezifische Gewicht des Wassers
- r die Verdampfungswärme des Wassers
- $g = 9.81 \text{ m/s}^2$  die Fallbeschleunigung

Für die örtliche Wärmeübergangszahl an der Stelle xergibt sich daraus

$$Nu = \frac{\alpha x}{\lambda} = \sqrt[4]{\frac{g \gamma r x^3}{4 \nu \lambda (\vartheta_s - \vartheta_w)}} .$$
(385)

Bei Höhen der Wand von der Größenordnung 10 cm erhält man nach der Nusseltschen Formel Wärmeübergangszahlen von der Größenordnung





5000—10000 kcal/m<sup>2</sup> h grd. Bei großen Höhen der Wand (senkrechte Rohre) kann die Wasserhaut turbulent werden; für diesen Fall hat GRIGULL die Wärmeübergangszahl berechnet<sup>1</sup>.

Die Nusseltsche Gleichung (385) stimmt im allgemeinen mit der Erfahrung gut überein. Hin und wieder z. B. in den Zylindern von Kolbendampfmaschinen werden aber auch wesentlich größere Wärme-

308

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> GRIGULL, U.: Forsch. Ing.-Wes., Bd. 13 (1942) S. 49/57.

übergangszahlen beobachtet. Die Erklärung hierfür gaben E. SCHMIDT, SCHURIG und SELLSCHOPP<sup>1</sup>, die beobachteten, daß an glatten Oberflächen, besonders wenn diese leicht eingefettet sind, sich keine zusammenhängende Wasserhaut bildet, sondern der Dampf in Form kleiner Tropfen kondensiert, die sich vergrößern, bis sie unter dem Einfluß der Schwere herunterlaufen. Dabei fegen sie eine Bahn frei, auf der sich ein neuer Pelz feiner Tröpfchen bildet. Abb. 181 zeigt ein Bild des Vorganges. Bei dieser Tröpfchenkondensation wurden besonders hohe Wärmeübergangszahlen von der Größenordnung 30000—40000 kcal/m<sup>2</sup> h grd gemessen. Tropfenkondensation tritt am leichtesten an sauberen glatten Oberflächen auf, besonders wenn sie eine dünne Fetthaut haben, die sie für Wasser unbenetzbar macht.

Da Tropfenkondensation sich im Betriebe nicht mit Sicherheit auf die Dauer aufrecht erhalten läßt, rechnet man zweckmäßig nach den Formeln der Hauttheorie.

Noch verwickelter als bei der Kondensation ist der Wärmeübergang bei der Verdampfung. Bei kleinen Heizflächenbelastungen wird die der Wand unmittelbar anliegende Flüssigkeit etwas über die Sättigungstemperatur erwärmt, und es entsteht eine Auftriebsströmung. Steigert man die Wärmezufuhr, so treten Dampfblasen auf, die meist von Rauhigkeiten der Wand ausgehen und sich beim Aufsteigen durch Verdampfen aus der umgebenden etwas über Sättigungstemperatur befindlichen Flüssigkeit vergrößern. Diese aufsteigenden Dampfblasen üben eine kräftige Rührwirkung auf die Flüssigkeit aus, die den Wärmeübergang mit steigender Heizflächenbelastung zunehmend erhöht. Anhaltswerte für die Wärmeübergangszahl an siedendes Wasser von 100° in Abhängigkeit von der Heizflächenbelastung auf Grund eigener und fremder Versuche sind nach W. FRITZ<sup>2</sup> in Tab. 40 angegeben. Das Rohr ist dabei, ähnlich wie bei einem Wasserrohrkessel, so angeschlossen zu denken, daß die Flüssigkeit in ihm aufsteigt und auf einem andern Wege wieder zurückläuft.

	an steachad		<b>ven</b> 100 .	
Heizflächenbelastung (Wärmestromdichte)	Waagerechte Platte. Gefäße, Pfannen (ohne Rührer)		Rohr, 30 bis 60 t bis 2 m Länge natürl	mm 1. W. icher Umlauf
q	α	$\Delta t$	α	∆t
kcal/m² h	kcal/m <sup>2</sup> h grd	٥C	kcal/m² h grd	۰C
10 000	1 700	6,0	2 100	4.8
$20\ 000$	$2\ 500$	8,0	3 300	6,0
$40\ 000$	$4\ 200$	9,5	5400	7.4
$60\ 000$	5 700	10,5	7 200	8,3
80 000	7 000	11,3	8 800	9,1
$100\ 000$	8 300	12,0	10 300	9.7
$150\ 000$	11 300	13,3	13 700	11.0
$200\ 000$	14 000	14.3	<b>⊢</b>	
$250\ 000$	16 500	15,1	-	

Tab. 40. Mittlere Anhaltswerte für die Wärmeübergangszahlα an siedendes Wasser von 100°.

<sup>1</sup> SCHMIDT, E., W. SCHURIG und W. SELLSCHOPP: Techn. Mech. Thermodyn., Bd. 1 (1930) S. 53.

<sup>2</sup> FRITZ, W.: Z. VDI, Beihefte Verfahrenstechnik Nr. 5 (1937) S. 149-55.

Stoff	t °C	$\gamma$ kg/m <sup>3</sup>	c kcal/kg grd	λ kcal/m h grd	a m²/h
Metalle	<u> </u>	<u></u>			
Silber	20	10 500	0.0559	353	0.602
Kunfer sehr rein	20	8 930	0,0005	340	0,002
Handelsware	20	8 300	0,0315	290	0,410
Gold roin	20	10,900	0,100	320	0,37
Aluminium 00 75 Al	20	19 290	0,0309	207	0,448
Aluminium 99, 75 Al	20	2 700	0,214	197	0,341
		2 700	0,218	142	0,241
94—96 AI, 3—5 Cu,	100			156	
0,5 Vg	200			167	-
Magnesium, rein Elektron 93,5 Mg,	20	1 740	0,243	123	0,291
4 Zn, 0,5 Cu	20	1 800		100	
Messing	20	8 600	0,091	70-100	0.09 - 0.13
Zink	20	7 130	0.092	97	0.148
Zinn	20	7 280	0,0541	57	0,145
Schmiedeeisen, rein	0	7 850	0.111	51	0.0585
	200			45	0,0000
	400		0.15	38	·
	600		0,10	39	
	800			02	
Gubaigan 2% C	900	7000 7700	0 190	20	0.059
Chromstahl 0,8 Cr,	20	1000-1100	0,129	50	0,053
$0, 2 \cup \ldots \cup \ldots \cup \ldots$	20			34	
Chromnickelstahl,	20	7 900	0,114	12,5	0,0139
nichtr. 17—19 Cr,	200			14,8	
8  Ni, 0, 1 - 0, 2  C.	500	_	0,145	18	
V2A-Stahl, verg	20	8 000	0,114	13	0,0143
Blei, rein	0	11340	0,0306	30,2	0,0870
-	100		0,0320	28,7	
	300		0,0338	25,6	
Verschiedene, anorgani	sche, fe	este Körper.			······
Graphit fest	20			10-150	
Silikestoine	100	1700 9000			
	500	1700-2000		10,7 = 1,10	
	1000			1,0 - 1,3	
Schemetterteine	1000	1700 0000	0.00	1,2 - 1,0	0.0010 0.000
Schamottesteine	100	1700-2000	0,20	0,4 - 1,0	0,0012-0,0025
	1000		0,27		
TZ 1/1	1000			0,6 - 1,2	_
Kesselstein	100	300-2700		0,07-2	
Beton	20	1900 - 2300	0,21	0,7 - 1,2	0,0018-0,0025
Ziegelstein, trocken	20	1600 - 1800	0,20	0,330,45	0,00100,0012
Ziegelmauerwerk	20		—	0,60-0,75	
Verputz	20	1690		0,68	
Spiegelglas	20	2700	0.2	0.65	0.0012
Kies (Schotter)	20	1850		0.32	
Erdreich, grobkiesig	20	2040	0.44	0.45	0.00050
Sandboden .	20	1600		0.92	
Tonhoden	20	1450	0.21	1 10	0.0036
Sandstein	20	21502200	0.17	14_19	0.00380.0048
Marmar	20	2500 2700	0,109	1, <del>1</del> 1,0	0,0050
$\frac{\text{marmor}}{\text{Sobmod}} (\text{Doif})$	20	4000	0,190	4, <del>4</del> 0,19	0,0000
$\mathbf{r}_{\mathbf{r}}}}}}}}}}$	U	200	0 10	0,13	0.0045
		917	0,40	1,9	0,0040
. I	-60	924	—	z,5	

Tab. 41. Wärmetechnische Stoffwerte. a) Feste Körper.

				_									
Stoff			t °C			γ kg/m³	c kcal/kg g	grd k		λ al/m h grd		a m²/h	
Organische, feste Stoffe: Bakelit Gummi Gummischwamm Leder Papier Plexiglas Zelluloid Buche, axial j, axial , tangential , tangential (20% Feuchtigkeit) Steinkohle			20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		0,38 — — — — — — — — — — — 0,57 — — — 0,65 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —			200 11-0,5 047 12-0,1 12 158 30 15-0,1 32 ,10 ,12 ,22 ,093 ,22 ,10	$\begin{array}{c c} 0 & 0 & 0 \\ -0.2 \\ 7 & -0.14 \\ 3 \\ 5 & 0 \\ -0.18 & 0.000 \\ 0.000 \\ 3 & 0.000 \\ 0.000 \end{array}$		41 	
b) Flüssigkeiten (bei 1 at).													
Stoff	t °C	kg,	y /m³	c <sub>j</sub> kca gi	o l/kg d	10 <sup>6</sup> η kg s/m <sup>2</sup>	ν cm²/s	λ kcal/ gr	m h d	104a m²/h		Pr	$\beta$ 1/grd
Hg	$20 \\ 20 \\ 40 \\ 60 \\ 80 \\ 100 \\ 150 \\ 200 \\ 250$	13, 99 98 97 95 91 80 70	$\begin{array}{c} 13,550 \\ 998,2 \\ 992,2 \\ 0,997 \\ 983,2 \\ 0,997 \\ 983,2 \\ 0,997 \\ 971,8 \\ 1,006 \\ 916,9 \\ 1,026 \\ 864,7 \\ 1,076 \\ 709,2 \\ 1 \\ 16 \end{array}$		333 986 977 978 02 06 20 75 6	$155,4 \\ 100,5 \\ 65,3 \\ 47,0 \\ 35,4 \\ 28,2 \\ 18,4 \\ 13,8 \\ 11,2 \\ 12,2 \\ 10,1 $	$\begin{array}{c} 0,00115\\ 0,01007\\ 0,00658\\ 0,00478\\ 0,00364\\ 0,00294\\ 0,00201\\ 0,00160\\ 0,00140 \end{array}$	8 0,515 0,539 0,560 0,575 0,586 0,587 0,572 0,537		$180 \\ 5,16 \\ 5,44 \\ 5,71 \\ 5,90 \\ 6,08 \\ 6,28 \\ 6,16 \\ 5,80 \\ 5$		0,023 7,03 4,35 3,01 2,22 1,74 1,15 0,935 0,869	0,00181 0,00018 0,00038 0,00054 0,00065 0,00078 0,00113 0,00155 0,00229
CO <sub>2</sub>	20 30	7' 59	$\begin{array}{c c} 71 \\ 97 \\ - \end{array}$		7	4,8	0,000623 0,000536	0,075 0,061				2,01	0,0066 0,0147
$\mathrm{NH}_3$ $\mathrm{SO}_2$	$     \begin{array}{c}       0 \\       20 \\       -20 \\       0 \\       20     \end{array} $	6 6 148 14 13	$\begin{array}{c} 639 \\ 610 \\ 1485 \\ 1435 \\ 1383 \\ 0 \end{array}$		1 4 04 24 32	$24 \\ 22 \\ 46,5 \\ 36,8 \\ 30,4$	0,00376 0,00361 0,00313 0,00256 0,00220	$\begin{array}{c} 0,464 \\ 0,425 \\ 0,192 \\ 0,182 \\ 0,171 \end{array}$		6,54 6,12 4,31 3,96 3,75		2,07 2,12 2,61 2,33 2,11	$\begin{array}{c} 0,00211\\ 0,00244\\ 0,00178\\ 0,00172\\ 0,00194 \end{array}$
Benzol Äthylen- glykol	20 20 40 60 80 100	8' 11 109 109 109	79,1 13 99 85 70 56	0,4 0,5 0,5 0,6 0,6	15 69 91 12 33 55	65 2 130 965 530 330 240	0,00740 0,1915 0,0878 0,0489 0,0308 0,0227	$\begin{array}{ c c } 0,1 \\ 0,2 \\ 0,2 \\ 0,2 \\ 0,2 \\ 0,2 \\ 0,2 \\ 0,2 \end{array}$	32 15 20 23 25 26	3,62 3,39 3,39 3,36 3,32 3,28	2	7,36 203 93,2 52,4 33,4 24,9	0,00106 0,00064 0,00065 0,00065 0,00066 0,00067
Spindelöl	$     \begin{array}{r}       20 \\       40 \\       60 \\       80 \\       100 \\       120     \end{array} $	8' 8' 8' 8' 8' 8'	71 58 45 32 20 07	0,4 0,4 0,5 0,5 0,5	42 62 82 02 22 42	$1 \ 310 \\ 680 \\ 418 \\ 283 \\ 200 \\ 154$	0,150 0,0792 0,0495 0,0339 0,0244 0,0191	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	24 23 22 21 20 19	3,22 3,10 3,00 2,90 2,80 2,72		168 92,0 59,4 42,1 31,4 25,3	$\begin{array}{c} 0,00074\\ 0,00075\\ 0,00075\\ 0,00076\\ 0,00076\\ 0,00077\\ 0,00078\end{array}$

Tabelle 41 (Fortsetzung).
Stoff	t °C	γ kg/m³	cp kcal/kg grd	10 <sup>6</sup> η kg s/m²	ν cm²/s	λ kcal/mh grd	104a m²/h	Pr	β 1/grd
Transforma- torenöl	$20 \\ 40 \\ 60$	866 852 842	$\begin{array}{c} 0,452 \\ 0,476 \\ 0,500 \end{array}$	3 160 142 730	0,365 0,167 0,087	0,107 0,106 0,105	2,73 2,61 2,49	481 230 126	0,00069 0,00069 0,00070
Flugmotoren-	$\frac{80}{100}$	830 818 893	$0,525 \\ 0,548 \\ 0.439$	430 310 79 600	$0,052 \\ 0,038 \\ 89.2$	$\begin{array}{c} 0,103 \\ 0,102 \\ 0,125 \end{array}$	2,36 2,27 3,18	79,4 60,3	0,00071 0,00072 0.00068
öl Rotring	$\begin{array}{c} 40\\60\\80\end{array}$	881 868 856	0,459 0,479 0,499	$\begin{array}{r} 20\ 400\\ 7\ 120\\ 3\ 150\end{array}$	23,1 8,20 3,67	$\begin{array}{c} 0,123\\ 0,123\\ 0,121\\ 0,120\\ \end{array}$	3,04 2,92 2,81	$     \begin{array}{r}       2740 \\       1011 \\       469     \end{array} $	0,00069 0,00070 0,00071
	$100 \\ 120 \\ 140$	844 832 819	$0,520 \\ 0,542 \\ 0,564$	1 660 990 650	1,97 1,19 0,795	0,118 0,117 0,115	2,70 2,59 2.50	262 165 114	0,00072 0,00073 0,00074
Sole 20% MgCl <sub>2</sub> .	$20 \\ 0 \\ -20$	1184 1184 1184	$\begin{array}{c} 0,736 \\ 0,725 \\ 0,714 \end{array}$	$285 \\ 549 \\ 1\ 295$	$0,0241 \\ 0,0464 \\ 0,1093$	0,389 0,337	 4,53 3,98	$\frac{\overline{36,9}}{98,8}$	

Tabelle 41 (Fortsetzung).

			c) Ga	se (ber	I at).			
Stoff	t °C	γ kg/m³	cp kcal/kg grd	10 <sup>6</sup> η kg s/m <sup>2</sup>	ν cm²/s	λ kcal/m h °C	a m²/h	Pr
Luft	$ \begin{array}{c} -50 \\ 0 \\ 50 \\ 100 \\ 200 \\ 300 \\ 400 \\ 600 \\ 800 \\ 1000 \\ 1200 \\ 1400 \\ 1600 \end{array} $	$\begin{array}{c} 1,52\\ 1,251\\ 1,057\\ 0,916\\ 0,722\\ 0,596\\ 0,508\\ 0,391\\ 0,318\\ 0,268\\ 0,232\\ 0,204\\ 0,199\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,240\\ 0,240\\ 0,240\\ 0,241\\ 0,245\\ 0,255\\ 0,266\\ 0,276\\ 0,283\\ 0,289\\ 0,294\\ 0,$	1,46 1,71 1,96 2,18 2,56 2,94 3,29 3,88 4,44 4,93 5,37 5,37	0,095 0,136 0,136 0,238 0,359 0,497 0,648 0,992 1,39 1,84 2,27 2,78 2,78 2,29	$\begin{array}{c} 0,0176\\ 0,0208\\ 0,0239\\ 0,0267\\ 0,0316\\ 0,0369\\ 0,0417\\ 0,0500\\ 0,0575\\ 0,0655\\ 0,0727\\ 0,080\\ \end{array}$	0,0483 0,0693 0,0942 0,121 0,179 0,247 0,322 0,481 0,656 0,864 1,084 1,34	0,71 0,708 0,708 0,708 0,712 0,718 0,724 0,763 0,766 0,755 0,747
$\substack{Wasserstoff\\H_2}$	$   \begin{array}{r}     -50 \\         -50 \\         50 \\         100 \\         200 \\         300   \end{array} $	0,182 0,1064 0,0869 0,0734 0,0636 0,0502	$ \begin{array}{c} 0,296\\\\ 3,40\\ 3,43\\ 3,45\\ 3,47\\ 3,48\\ \end{array} $	6,16 0,73 0,84 0,94 1,03 1,21 1,39	3,32 0,73 0,97 1,28 1,62 2,41	$\begin{array}{c} 0,087\\ 0,0126\\ 0,0151\\ 0,0174\\ 0,0197\\ 0,0237\\ 0,0255\end{array}$	1,61  0,511 0,691 0,898 1,36 	0,742  0,684 0,667 0,650 0,638 
Wasserdampf H <sub>2</sub> O	$100 \\ 200 \\ 300 \\ 400 \\ 500$	0,578 0,452 0,372 0,316 0,275	$\begin{array}{c} 0,510\\ 0,46\\ 0,48\\ 0,490\\ 0,52 \end{array}$	$1,28 \\ 1,66 \\ 2,01 \\ 2,35 \\ 2,68$	0,221 0,368 0,541 0,744 0,975	$\begin{array}{c} 0,0208\\ 0,0282\\ 0,0367\\ 0,0474\\ 0,0647\end{array}$	0,0706 0,1355 0,2055 0,306 0,452	$1,12 \\ 0,978 \\ 0,948 \\ 0,876 \\ 0,777$
Kohlen- dioxyd CO <sub>2</sub>	$-50 \\ 0 \\ 50 \\ 100 \\ 200$	2,373 1,912 1,616 1,40 1,103	$\begin{array}{c}\\ 0,198\\ 0,209\\ 0,221\\ 0,238\end{array}$	$1,13 \\ 1,38 \\ 1,62 \\ 1,85 \\ 2,29$	0,0476 0,0722 0,100 0,132 0,208	$\begin{array}{c} 0,0094\\ 0,0123\\ 0,0153\\ 0,0183\\ 0,0243 \end{array}$	$0,0325 \\ 0,0453 \\ 0,0592 \\ 0,0926$	0,811 0,795 0,803 0,809

e) Gase (bei 1 at).

Stoff	t °C	γ kg/m³	c <sub>q</sub> kcal/kg grd	$10^6\eta$ kg s/m <sup>2</sup>	<b>ب</b> cm²/s	λ kcal/m h °C	a m²/h	Pr
Schwefel-	0	2,83	0,149	1,16	0,0410	0,0072	0,0171	0,863
dioxyd	50	·	0,155	1,40				
SŎ,	100		0,161	1,63			-	
-	200		0,172	2,07				
Ammoniak	0	0,746	0,518	0,93	0,125	0,0189	0,0489	0,920
$NH_3$	50	0,626	0,525	1,11	0,177			
•	100	0,540	0,533	1,30	0,241	0,0258	0,0897	0,967
	200	0,425	0,572	1,66	0,391	-		

Tabelle 41 (Fortsetzung).

# XV. Die Wärmeübertragung durch Strahlung.

## 95. 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,

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 1 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

$$R + A + D = 1. (386)$$

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  $\varepsilon$  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. 182 zwei Körper 1 und 2 von



Abb. 182. 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  $\lambda$  von der Intensität  $J_{\lambda}$  um  $dJ_{\lambda}$  ab, und es gilt

$$dJ_{\lambda} = -k_{\lambda} \cdot J_{\lambda} \cdot dx,$$

wobei  $k_{\lambda}$  der Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge  $\lambda$  ist. Durch Integration folgt daraus für die Intensität  $J_{\lambda}$  eines Strahles nach Zurücklegen des Weges s

$$J_{\lambda} = J_{\lambda 0} \cdot e^{-k_{\lambda}s}, \qquad (387)$$

wenn seine Intensität zu Anfang  $J_{\lambda 0}$  war.

Eine Schicht von der Dicke sabsorbiert demnach von der auffallenden Strahlung  $J_{\lambda o}$  den Betrag

$$J_{\lambda o} \left( 1 - e^{-k_{\lambda} s} \right) \tag{388}$$

und hat nach dem Kirchhoffschen Gesetz für die Wellenlänge  $\lambda$  das Emissionsverhältnis

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - e^{-k_{\lambda}s}. \tag{389}$$

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<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> 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  $k_{\lambda}$  und damit auch das Emissionsverhältnis  $\varepsilon_{\lambda}$  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 hundertstel Millimetern keine Strahlung mehr durchlassen. Man kann daher bei ihnen praktisch von absorbierenden Oberflächen sprechen.

#### 96. 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. 182, 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. 183 dargestellten Planckschen Strahlungsgesetz. Danach ist die Intensität  $J_{\lambda}$  der Wellenlänge  $\lambda$  gegeben durch

$$J_{\lambda} = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)},$$
(390)

wobei

 $\begin{array}{l} c_1 = 0.317 \cdot 10^{-15} \, \rm kcal \, m^2/h = 0.881 \cdot 10^{-12} \, \rm cal \, cm^2/s = 3.69 \cdot 10^{-12} \, \rm Watt \, cm^2 \\ c_2 = 1.432 \, \rm cm \, grd \end{array}$ 

ist. Im technischen Maßsystem hat  $J_{\lambda} d\lambda$  die Dimension kcal/m<sup>2</sup> 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  $\lambda$  bis  $\lambda + d\lambda$  nach allen Richtungen des Halbraumes ausgestrahlte Energie in kcal.

Integriert man Gl. (390) über alle Wellenlängen, so erhält man das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung

$$e = \sigma T^4, \tag{391}$$

wobei

$$\sigma = 4.96 \cdot 10^{-8} \text{ kcal/m}^2 \text{h grd}^4$$
  
= 5.77 \cdot 10^{-12} Watt/cm<sup>2</sup> grd <sup>4</sup>

ist. In der Technik benutzt man meist die handlichere Form

$$E = C_s \left(\frac{T}{100}\right)^4,\tag{392}$$

wobei man

$$C_s = 4,96 \text{ kcal/m}^2 \text{ h grad }^4 = 5,77 \text{ Watt/m}^2 \text{ grad }^4$$

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.



Abb. 183. Energieverteilung der schwarzen Strahlung nach dem Planckschen Gesetz.

Abb. 184. Raumwinkelelement der Halbkugel.

In Richtung der Flächennormalen muß die von einer schwarzen Oberfläche ausgesandte oder aus der Öffnung eines Hohlraumes herauskommende schwarze Strahlung offenbar ihren größten Wert haben und in Richtung  $\varphi$  gegen die Flächennormale entsprechend der Projektion der strahlenden Fläche in dieser Richtung abnehmen. Ist  $E_n$  die Strahlung in normaler Richtung,  $E_{\alpha}$  die in der Richtung  $\varphi$  gegen die Normale, so gilt demnach für die Strahlung das Lambertsche Cosinusgesetz

 $E_{\varphi} = E_n \cos \varphi. \quad (393)$ 

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



$$E=\int E_n\cos\varphi\,d\,\Omega,$$

w

 $d\,\Omega=\sin arphi\,darphi\,darphi\,darphi$ 

ist. Die Integration ergibt

$$E = \pi E_n. \quad (394)$$

Die Gesamtstrahlung ist also das  $\pi$ -fache der Strahlung je Raumwinkeleinheit in senkrechter Richtung.

316

## 97. 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



Abb. 185. Richtungsverteilung der Wärmestrahlung einiger Nichtleiter. a feuchtes Eis, b Holz, c Glas, d Papier, e Ton, f Kupferoxyd, g rauher Korund.



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.

Für die Zwecke der Wärmeübertragung genügt es in der Regel, das Emissionsverhältnis  $\varepsilon$  als unab-



Abb. 187. Richtungsverteilung der Wärmestrahlung von Wismut, mattblankem Eisen und Aluminium-Bronze-Lackanstrich.

hängig von der Wellenlänge, die strahlenden Körper also als grau anzusehen. Dann kann man das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung in der Form

$$E = \varepsilon C_s \left(\frac{T}{100}\right)^4 = C \left(\frac{T}{100}\right)^4$$
(395)

auf alle Körper anwenden, wobei Cihre Strahlungszahl ist.

Die Richtungsverteilung der Strahlung weicht, wie Messungen von E. SCHMIDT und ECKERT<sup>1</sup>gezeigt haben, bei vielen Körpern erheblich vom Lambertschen Cosinusgesetz ab. Abb. 185 bis 187 zeigen die gemessenen Emissionsverhältnisse  $\varepsilon_{\varphi}$  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  $\varepsilon$  für die Gesamtstrahlung ist daher verschieden von dem Emissionsverhältnis  $\varepsilon_n$  in Richtung der Flächennormalen.

In Tab. 42 sind die Emissionsverhältnisse einiger Oberflächen bei der Temperatur t angegeben.

### 98. 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  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  oder den Strahlungszahlen  $C_1$  und  $C_2$ . Dann emittieren nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die beiden Flächen die Strahlungen

$$E_1 = \varepsilon_1 C_s \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 \text{ und } E_2 = \varepsilon_2 C_s \left(\frac{T_2}{100}\right)^4. \tag{396}$$

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 2 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 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.

<sup>1</sup> Forschung, Bd. 6 (1935) S. 175.

#### Der Wärmeaustausch durch Strahlung.

#### Tabelle 42.

Emissionsverhältnis  $\varepsilon_n$  der Strahlung in Richtung der Flächennormalen und  $\varepsilon$ der Gesamtstrahlung für verschiedene Körper bei der Temperatur t nach Messungen von E. SCHMIDT<sup>1</sup> und von E. SCHMIDT und E. ECKER<sup>2</sup>. 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	$\varepsilon_n$	ε
Gold, Silber poliert	$20^{\circ}$	0.020-0.030	
Kupfer, poliert	$20^{\circ}$	0.030	
leicht angelaufen	$20^{\circ}$	0.037	
" geschabt	$20^{\circ}$	0.070	
"schwarz oxydiert	$20^{\circ}$	0.78	
oxvdiert	130°	0.76	0.725
Aluminium, walzblank	170°	0.039	0.049
Aluminiumbronzeanstrich	100°	0.20-0.40	0,010
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	$\overline{150}^{\circ}$	0.128	0.158
	$20^{\circ}$	0.24	0,100
., rot angerostet	$20^{\circ}$	0.61	
"Walzhaut.	$\overline{20}^{\circ}$	0.77	
"Gußhaut	100°	0.80	
"stark verrostet	$20^{\circ}$	0.85	
Zink grau oxydiert	$20^{\circ}$	0.23 - 0.28	
Blei grau oxydiert	$20^{\circ}$	0.28	
Wismut blank.	80°	0.340	0.366
Korund-Schmirgel rauh	80°	0.855	0.84
Ton gebrannt.	70°	0.91	0.86
Heizkörperlack	100°	0.925	0,00
Mennigeanstrich	100°	0.93	
Emaille, Lacke	$20^{\circ}$	0.85 - 0.95	
Ziegelstein, Mörtel, Putz	$20^{\circ}$	0.93	
Porzellan	$20^{\circ}$	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	$20^{\circ}$	0.96	
Papier	$95^{\circ}$	0.92	0.89
Holz	70°	0.935	0.91
Dachpappe	$20^{\circ}$	0,93	

Die ausgetauschte Wärmestromdichte ist dann gleich dem Unterschied

## $\mathfrak{q}_{\mathbf{12}}=H_{\mathbf{1}}-H_{\mathbf{2}}$

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

$$H_1 = E_1 + (1 - \varepsilon_1) H_2$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Wärmestrahlung technischer Oberflächen bei gewöhnlicher Temperatur, München 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Forschung Bd. 6 (1935) S. 175.

Entsprechend gilt für die von der Fläche 2 ausgehende Strahlung

$$H_2 = E_2 + (1 - \epsilon_2) H_1.$$

Berechnet man aus den beiden letzten Gleichungen  $H_1$  und  $H_2$  und setzt in die vorhergehende Gleichung ein, so wird

$$\mathfrak{q}_{12} = \frac{\varepsilon_2 E_1 - \varepsilon_1 E_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

oder wenn man  $E_1$  und  $E_2$  nach Gl. (396) einsetzt

$$q_{12} = \frac{C_s}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right] = C_{12} \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right].$$
(397)

Dabei bezeichnet man

$$C_{12} = \frac{C_s}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_s}}$$
(397a)

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. 188 und 189. Die beiden einander zugekehrten Oberflächen  $F_1$  und  $F_2$  sollen diffus reflektieren und das Lambertsche Cosinusgesetz befolgen. Dann fällt von der Strahlung des Körpers 2 nur der Bruchteil  $\varphi$  auf 1 und der Bruchteil 1 —  $\varphi$  fällt auf 2 selbst zurück. Andererseits wird ein Flächenelement von 2 auch nur zum Bruchteil  $\varphi$ von 1 und zum Bruchteil 1 —  $\varphi$  von 2 angestrahlt.



Abb. 188 u. 189. Strahlungsaustausch zwischen konzentrischen Flächen.

Den Bruchteil  $\varphi$  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 nach Abb. 189, 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

$$\varphi = rac{F_1}{F_2}.$$

Dasselbe Ergebnis erhält man durch die gleichen Überlegungen für konzentrische Zylinder und man kann diesen Wert von  $\varphi$  näherungsweise auch auf andere einander vollständig umhüllende Flächen anwenden.

Sind wieder  $H_1$  und  $H_2$  die Helligkeiten der beiden Oberflächen, so geht von der Fläche  $F_1$  die Wärmemenge  $F_1H_1$ , von der Fläche  $F_2$  die Wärmemenge  $F_2H_2$  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

$$\mathfrak{q}_{12}\cdot F_1=\mathfrak{Q}_{12}=F_1\left(H_1-H_2\right)$$

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  $\varphi H_1$ , 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. (396) ein, so gilt für den Strahlungsaustausch solcher Flächenpaare

$$q_{12} = \frac{\mathfrak{Q}_{12}}{F_1} = \frac{C_s}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)} \left[ \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4 \right] = C_{12} \left[ \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4 \right], (398)$$

wobei

$$C_{12} = \frac{C_s}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_s}\right)}$$
(398a)

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. 190 seien  $df_1$  und  $df_2$  Elemente zweier solcher beliebig im Raum liegenden Flächen mit den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , den Emissionsverhältnissen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  und der Entfernung r.



Das Element  $df_1$  strahlt dann im ganzen die Abb. 190. Strahlungsaustausch Wärmemenge zweier Flächenelemente.

$$\varepsilon_1 E_s df_1 = \varepsilon_1 C_s \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 d$$

aus, davon fällt je Raumwinkeleinheit in die Richtung  $\varphi_1$  der Betrag

$$\frac{\varepsilon_1}{\pi} E_s \cos \varphi_1 df_1.$$

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

Auf das Element  $df_2$ , das von  $df_1$  gesehen den Raumwinkel

$$d \ \Omega = rac{df_2 \cos arphi_2}{r^2}$$

ausfüllt, trifft dann

$$\frac{\varepsilon_1}{\pi} E_s \cos \varphi_1 df_1 d \Omega = \frac{\varepsilon_1}{\pi} E_s \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi}{r^2} df_1 df_2,$$

hiervon absorbiert  $df_2$  den Betrag

$$\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\pi}E_s\frac{\cos\varphi_1\cos\varphi_2}{r^2}df_1\,df_2=\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\pi}C_s\left(\frac{T_1}{100}\right)^4\frac{\cos\varphi_1\cos\varphi_2}{r^2}df_1df_2.$$

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

$$d^{2}\mathfrak{Q}_{12} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{\pi}C_{s} \left[ \left(\frac{T_{1}}{100}\right)^{4} - \left(\frac{T_{2}}{100}\right)^{4} \right] \frac{\cos\varphi_{1}\cos\varphi_{2}}{r^{2}} df_{1} df_{2}.$$
(399)

Für endliche Flächen ergibt die Integration die ausgetauschte Wärme

$$\mathfrak{D}_{12} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\pi} C_s \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \int_{f_1} \int_{f_2} \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r^2} df_1 df_2.$$
(399a)

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. (399a) 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.

# 99. 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

322

Temperaturunterschieden ist es zweckmäßig, die Strahlung durch Gleichungen ähnlicher Art auszudrücken wie die durch Leitung und Konvektion übertragene Wärme. Da-

> ches. 000

zu führt man eine Wärmeübergangszahl der Strahlung  $\alpha_s$  ein nach der Gleichung

$$\begin{split} \mathfrak{Q} &= \alpha_s F \left( T_1 - T_2 \right) \\ &= F C_{12} \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right], \end{split}$$
(400)

wobei

$$\alpha_{s} = C_{12} \frac{\left(\frac{T_{1}}{100}\right)^{4} - \left(\frac{T_{2}}{100}\right)^{4}}{T_{1} - T_{2}} = C_{12} \cdot a$$
(401)

ist. Für den nur von den beiden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  abhängigen Ausdruck a erhält man

$$\begin{array}{c} a = 10^{-8} \left[ T_1^3 + T_1^2 T_2 \\ + T_1 T_2^2 + T_2^3 \right] \\ = 10^{-8} \cdot 4 \cdot T_m^3, \end{array} \right\} (401 \text{ a})$$

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.43 sind Werte von afür eine Reihe von Temperaturen

$$t_1 = T_1 - 273^{\circ}$$
  
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  $\alpha_s$ , 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  $\delta$  und bei raturen der Begrenzungen von  $t_1 = 30^{\circ}$  C und  $t_2 = 10^{\circ}$  ausrechnen. Dazu ergibt

								-	C/
$100^{\circ}$	$200^{\circ}$	$300^{\circ}$	$400^{\circ}$	$500^{\circ}$	$600^{\circ}$	$700^{\circ}$	$800^{\circ}$	000	$1000^{\circ}$
d	b	ei	Te	en	ıp	er	at	ur	en

3LS	<u> </u>					
saustai	006				64, 6	73,3
rahlung	800			49.5	56,8	65,0
g des St	200		36,84	42.93	49,85	57,6
echnung	600	26.61	31,55	37,29	43,75	51.1
zur Ber	500	18,48 22.38	26,96	32,29	38,41	45,38
l. (401)	400	12,19 15,19 18.70	23.04	28,01	33,76	40,35
nach Gl	300	$\begin{array}{c} 7,53\\ 9,73\\ 15,77\\ 15,77\end{array}$	19.71	24.36	29,76	35,98
n grd³)	200	$\begin{array}{c} 4,233\\5,77\\7,75\\10,23\\13,27\\12,27\\13,27\\13,27\\13,27\\13,27\\13,27\\13,27\\13,27\\1$	16.92	21.26	26,33	32.20

100

100

1

200

273

11

 $t_2$ 

1

å E C 1

 $-(T_{2})$ 

 $(T_1/100)^4$  $T_1$ 

11

Tab. 43. Temperaturfaktor a

8,

sich a = 1,01 grd<sup>3</sup>. Die beiden Begrenzungsflächen der Luftschicht sollen einmal aus Körpern hoher Strahlungszahl (wie Holz, Mauerwerk, Glas, oxydiertem Metall usw.) mit einem Emissionsverhältnis von  $\varepsilon = 0,90$ , das andere Mal aus Körpern niederer Strahlungszahl (blankem Metall, z. B. Aluminium) mit einem Emissionsverhältnis von  $\varepsilon = 0,05$  bestehen. Nach Gl. (397a) ist die Strahlungsaustauschzahl im ersten Falle  $C_{12} = 4,05$  kcal/m<sup>2</sup> h grd<sup>4</sup>, im zweiten 0,127 kcal/m<sup>2</sup> h grd<sup>4</sup> und die entsprechenden Wärmeübergangszahlen der Strahlung sind  $\alpha_s = 4,09$  kcal/m<sup>2</sup> h grd und 0,128 kcal/m<sup>2</sup> h grd.

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  $\lambda = 0,0215$  kcal/m h grd hat, führen wir scheinbare Wärmeleitzahlen  $\lambda_s = \alpha_s \cdot \delta$  der Strahlung und  $\lambda_k$  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

 $\lambda_w = \lambda + \lambda_k + \lambda_s \tag{402}$ 

der Luftschicht.

In Tab. 44 sind diese Beträge für verschiedene Dicken der Luftschicht angegeben, wobei  $\lambda_k$  den Versuchen verschiedener Beobachter entnommen ist.

 $\lambda_s$  in kcal/m h grd  $\lambda_w$  in kcal/m h grd λk  $\lambda_w/\lambda$ Dicke 2 kcal/mh grd kcal/mh grd  $\varepsilon = 0.9$  $\epsilon = 0,05$  $\varepsilon = 0.9$  |  $\varepsilon = 0.05$  |  $\varepsilon = 0.9$  |  $\varepsilon = 0.05$ m 0,000128 1,005 0,001 0,0215 0,000 0.00409 0,0256 0,0216 1,19 0,0215 0,002 0,0409 0,00128 0,0644 0,0248 3,00 1,15 0,01 0.0215 0,01 0,0818 0,00256 0,1133 0,0341 5,281,59 0,02 0,0215 0,04 0,2050.0064 0,2665 0,0679 12,40 3.160,05 0,10 0,0215 0,10 0,409 0,0128 0,5305 0,1343 24,70 6,25

Tab. 44. Aufteilung des Wärmedurchganges durch eine Luftschicht von 20° Mitteltemperatur bei Begrenzung durch Oberflächen hoher Strahlungszahl ( $\epsilon = 0.90$ ) und niederer Strahlungszahl (Aluminium  $\epsilon = 0.05$ ).

Hauptsächlich durch die Wärmestrahlung wird also, wie die vorletzte Spalte der Tabelle zeigt, bei Begrenzung durch Oberflächen hoher 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. SCHMIDT<sup>1</sup> angegebenen Wärmeisolierverfahren, das Aluminiumfolien zur Begrenzung und Unterteilung

<sup>1</sup> Z. VDI. Bd. 71 (1927) S. 1395.

Allgemeines.

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 grd) " Korksteinisolierung von 10 cm Dicke ( $\lambda = 0.75$  kcal/m h grd) " 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  $\alpha_a = 20 \text{ kal/m}^2 \text{ h grd}$ , auf der Innenseite  $a_i = 7 \text{ kal/m}^2 \text{ h grd.}$ 

Wieviel Wärme strömt stündlich durch ein m<sup>2</sup> 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 m<sup>2</sup> Fläche und einer Temperatur von 1300° strahlt eine Kesselheizfläche von 200° an. Die Verbindungslinie von Feuerbett-mitte zu Heizflächenmitte ist 5 m lang, sie steht senkrecht auf der Heizfläche und ist gegen die Normale der Feuerbettebene 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 ?

# XVI. Dampf-Gas-Gemische. 100. Allgemeines.

Mischungen von Gasen mit leicht kondensierenden Dämpfen kommen in Physik und Technik häufig vor. Das größte und wichtigste Beispiel ist die Atmosphäre. Die meterologischen Vorgänge - das Wetter werden entscheidend bestimmt durch die Aufnahme und das Wiederausscheiden von Wasser aus dem Luftmeer. In der Technik sind alle Trocknungsvorgänge und das ganze Gebiet der Klimatisierung Anwendungen der Gesetze der Dampfluftgemische. Ein Beispiel mit einem anderen Dampf ist die Bildung des Brennstoffdampf-Luftgemisches bei Verbrennungsmotoren. Wir wollen uns hier im wesentlichen auf den wichtigsten Fall der Wasserdampf-Luftgemische beschränken. Die allgemeinen Beziehungen gelten aber auch für Gemische anderer Gase und Dämpfe.

Im folgenden setzen wir für die Luft oder das Gas die Eigenschaften eines vollkommenen, in den betrachteten Zustandsbereichen nicht kondensierbaren Gases voraus. Auch der Dampf soll sich abgesehen von seiner Verflüssigung wie ein vollkommenes Gas verhalten. Weiter sei angenommen, daß der verflüssigte Dampf das Gas nicht in wesentlicher Menge löst (also nicht wie etwa bei Ammoniakgas-Wasserdampfgemischen). Zum Unterschied vom Verdampfen und Kondensieren reinen Dampfes, wobei der Sättigungsdruck gleich dem Gesamtdruck ist, wollen wir bei Dampfgasgemischen von Verdunsten und Tauen sprechen, wenn der Sättigungsdruck nur einen Teil des Gesamtdruckes ausmacht.

Für das Dampfgasgemisch gelten die Gesetze der Gasgemische, insbesondere das Daltonsche Gesetz (vgl. S.38), aber mit der Einschränkung, daß der Teildruck des Dampfes im allgemeinen durch seinen Sättigungsdruck bei der betr. Temperatur begrenzt ist. Unter Umständen, z. B. in der Atmosphäre kann allerdings der Teildruck des Dampfes den Sättigungsdruck überschreiten (Übersättigung, Unterkühlung des Dampfes) aber ein solcher Zustand ist metastabil (vgl. S. 206) und geht in der Regel bald unter Ausscheidung von Flüssigkeit in den stabilen Zustand über.

BeiZustandsänderungen von Dampfluftgemischen bleibt die beteiligte Luftmenge dieselbe, es ändert sich nur die zugemischte Dampfmenge durch Verflüssigen oder Verdunsten. Deshalb hat es sich als zweckmäßig erwiesen, alle spezifischen Zustandsgrößen auf 1 kg trockene Luft als Mengeneinheit zu beziehen und nicht auf 1 kg Gemisch. Einem Kilogramm trockener Luft seien dann x kg Wasser als Dampf oder auch in flüssiger Form zugesetzt, wobei wir x als Feuchtegrad<sup>1</sup> bezeichnen. Der Feuchtegrad kann zwischen 0 und  $\infty$  liegen. Alle Zustandsänderungen sollen bei konstantem Druck, der gewöhnlich der atmosphärische ist, erfolgen. Es sei

- $P_0$  der Gesamtdruck des Gemisches (in der Regel der atmosphärische),
- P der Teildruck des Dampfes,
- $P P_0$  der Teildruck der Luft des Gemisches,
- P' der Sättigungsdruck des Dampfes bei der gegebenen Temperatur,
- x der Feuchtegrad, d. h. der Wassergehalt des Gemisches in kg Dampf und Wasser je kg trockene Luft,
  - der Dampfgehalt des Gemisches bei Sättigung,
- $M_d = 18,02$  das Molekulargewicht des Dampfes,
- $M_l = 28,96$  das Molekulargewicht der Luft,
- $R_d = 47,05 \text{ kcal/kg grd}$  die Gaskonstante des Dampfes,
- $R_{l} = 29.27$  kcal/kg grd die Gaskonstante der Luft,
- $c_{pd} = 0.46 \text{ kcal/kg grd}$  die spez. Wärme des Dampfes bei konstantem Druck,
- $c_{pl} = 0.240$  kcal/kg grd die spez. Wärme der Luft bei konstantem Druck,
- r = 597 kcal/kg die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° C.

x'

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Als kurze Bezeichnung für x schlage ich "Feuchtegrad" vor. Im Feuchtegrad ist also der Gehalt des Gemisches an Wasser in kondensierter Form (als Nebel, Schnee, flüssiger oder fester Bodenkörper) eingeschlossen.

Allgemeines.

Dabei sind für die kalorischen Größen abgerundete Werte eingesetzt und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen ist vernachlässigt, da sich die Überlegungen ohnehin nur auf einen begrenzten Temperaturbereich von vielleicht — $60^{\circ}$  bis  $+100^{\circ}$  beziehen.

Als relatives Maß für den Dampfgehalt benutzen wir den

$$attigungsgrad \ \psi = x/x'. \tag{403}$$

In der Meteorologie wird dagegen meist mit der

S

relativen Feuchte 
$$\varphi = P/P'$$
 (404)

gerechnet, was aber für uns weniger zweckmäßig ist. Zwischen beiden Größen besteht, wie man leicht erkennt, die Beziehung

$$\psi: \varphi = (P_0 - P'): (P_0 - P).$$
(405)

Da bei atmosphärischen Vorgängen P und P' klein gegen  $P_0$  sind, weichen beide Größen, besonders in der Nähe der Sättigung nur wenig voneinander ab.

Für die Enthalpie  $i_{1+x}$  des Gemisches aus 1 kg trockener Luft und x kg Dampf gilt

$$i_{1+x} = c_{pl} t + x (c_{pd} t + r)$$
(406)

und im besonderen für Wasserdampf-Luftgemische

$$i_{1+x} = 0.24 \frac{ ext{kcal}}{ ext{kg grd}} \cdot t + x \left( 0.46 \frac{ ext{kcal}}{ ext{kg grd}} t + 597 \frac{ ext{kcal}}{ ext{kg}} 
ight).$$
 (406a)

Bei Sättigung ist damit

$$i_{1\!+\!x'} = c_{pl} \; t \,+\, x' \, (c_{pd} \; t \,+\, r)$$
 .

Enthält das Gemisch mehr Feuchtigkeit als der Sättigung entspricht, so gilt bei Übersättigung Gl. (406) auch über den Sättigungsgehalt hinaus. Ist dagegen der Teil x-x' etwa in Form von Nebeltröpfchen oder als Schnee oder auch als Bodenkörper in dem Gemisch enthalten, so ist die Enthalpie bei flüssigem Wasser

$$i_{1+x} = i_{1+x'} + (x - x') c_w t \tag{407}$$

bei Eis

$$i_{1+x} = i_{1+x'} - (x - x') (s - c_e t)$$
 (407a)

dabei ist  $c_w = 1,00 \text{ kcal/kg grd}$  die spez. Wärme des Wassers,

 $c_e = 0.50 \text{ kcal/kg grd}$  die des Eises und

s = 79,7 kcal/kg die Schmelzwärme des Eises.

Das Volumen von (1 + x)kg feuchter Luft ist für x < x' und bei Übersättigung auch für x > x'

$$v_{1+x} = R_d \left( M_d / M_e + x \right) \frac{T}{P_0},$$
 (408)

also für Wasserdampf

$$v_{1+x} = 47.05 \, \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} \, (0.622 + x) \, \frac{T}{P_0} \, .$$
 (408a)

Das spez. Volumen für 1 kg Gemisch ist

$$v = \frac{v_{1+x}}{1+x}.$$
 (409)

Ist der Sättigungsüberschuß x - x' in flüssiger oder fester Form im Gemisch enthalten, so bleibt das Volumen praktisch dasselbe wie bei x = x', da das Volumen der kondensierten Phase gegen das des Dampfluftgemisches vernachlässigt werden kann.

In Tab. 45 sind die Teildrucke, Dampfgehalte und Enthalpien gesättigter feuchter Luft für Temperaturen zwischen —20 und  $+100^{\circ}$  und für einen Gesamtdruck von  $P_0 = 1$  at angegeben. Sie wurden in folgender Weise ermittelt: Aus den Wasserdampftafeln des Anhanges erhält man zu einer gegebenen Temperatur *t* den Sättigungsdruck *P'* des Dampfes. Von einem gegebenen Gesamtdruck  $P_0$  bleibt dann für die Luft der Teildruck  $P_0 - P'$  übrig, bei dem 1 kg Luft nach der Zustandsgleichung das Volumen  $v = \frac{R_l T}{P_0 - P'}$ . Die in diesem Volumen gleichzeitig anwesende Dampfmenge *x'* ergibt sich dann aus  $P'v = x'R_dT$  zu

$$x' = \frac{R_l}{R_d} \frac{P'}{P_0 - P'} \,. \tag{410}$$

#### 101. Das i,x-Diagramm der feuchten Luft nach Mollier.

Für die graphische Ausführung von Rechnungen mit feuchter Luft hat MOLLIER<sup>1</sup> ein sehr zweckmäßiges Diagramm angegeben, das in Abb. 191 dargestellt ist und in vergrößerter Form als Tafel C dem Anhang beiliegt. Darin ist die Enthalpie von (1 + x) kg feuchter Luft in einem schiefwinkeligen Koordinatensystem über dem Dampfgehalt xaufgetragen, wobei die Enthalpie von trockener Luft und 0° und von flüssigem Wasser von 0° gleich Null gesetzt ist. Da nach Gl. (406) u. (407) die Enthalpie eine lineare Funktion von x und t ist, sind die in das Diagramm eingetragene Isothermen gerade Linien. Ein schiefwinkliges Achsenkreuz wurde nur gewählt, weil in einem rechtwinkligen das interessierende Gebiet zu einem schmalen, keilförmigen Bereich zusammenschrumpfen würde.

Auf der Ordinatenachse x=0 ist vom Eispunkt beginnend die Enthalpie der trockenen Luft aufgetragen. Die Achse i=0, entsprechend trockener Luft und flüssigem Wasser von 0°, ist schräg nach rechts unten gelegt, derart, daß die 0° Isotherme der mit Dampf gesättigten Luft waagerecht verläuft. (Im Diagramm ist sie nur als kurzes Stück zwischen dem Nullpunkt und der Grenzkurve sichtbar.) Die Linien x = konstsind Senkrechte, die Linien i = konst zur Achse i = 0 parallele Geraden. In das Diagramm ist die Grenzkurve  $\psi = 1$  für den Gesamtdruck 1 kg/cm<sup>2</sup> = 1 at eingezeichnet; sie verbindet alle Taupunkte und trennt das Gebiet der ungesättigten Gemische (oben) von dem Nebelgebiet (unten), in dem die Feuchtigkeit teils als Dampf, teils in flüssiger (Nebel, Niederschlag) oder fester Form (Eisnebel, Schnee) im Gemisch enthalten ist. Die Isothermen sind nach Gl. (406) im ungesättigten Gebiet schwach nach rechts ansteigende Gerade, die an der Grenzkurve nach unten abknicken und im Nebelgebiet den Geraden konstanter Enthalpie nahezu parallel verlaufen entsprechend Gl. (407).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> MOLLIER, R.: Z. VDI, Bd. 67 (1923) S. 869-72 und Bd. 73 (1929) S. 1009-13.

t	P	<b>&gt;</b>	x'	$i_{1+x'}$	t	P		x'	$i_{1+x'}$
°C	$kg/m^{3}$	mmQS	kg/kg	kcal/kg	°C	kg/m <sup>2</sup>	mmQS	kg/kg	kcal/kg
		1	l <u> </u>	1	1	1	1		1
90	10 50	0 779	0.000654	1 19	95	200 0	02 76	0.09077	10.6
-20	11,50	0,112	0,00000	4 14	20	042,9	20,10	0,02077	10,0
19	11,00	0,850	0,000720	4,14	20	342,0	25,21	0,02209	19,6
18	12,71	0,935	0,000792	3,86	27	363,4	26,74	0,02347	20,7
-17	13,96	1,027	0,000870	3,57	28	385,3	28,35	0,02493	21,9
	15.33	1,128	0,000955		29	408.3	30.04	0.02649	23.2
	,	1						-,	
	16.82	1.238	0.001048	-2.98	30	432.5	31.82	0.02814	24.4
-14	18 44	1 357	0.001150	-2 68	31	458 0	33 70	0.02988	25 7
12	20,10	1 486	0,001260	2,00	20	194 7	25 66	0,02000	97 1
-10	20,19	1,400	0,001200	2,31	04	404,7	35,00	0,03109	21,1
-12	22,12	1,027	0,001379		33	512,8	37,73	0,03364	28,5
	24,20	1,780	0,001509	1,75	34	542,3	39,90	0,03569	30,0
10	26,46	1,946	0,001650	1,43	35	573,3	42,18	0,0379	31,6
- 9	28,89	2,125	0,001801		36	605,7	44,56	0,0401	33,3
8	31.56	2.321	0.001969	0.76	37	639.8	47.07	0.0425	35.0
- 7	34 43	2 532	0.002149	0.41	38	675.5	49 69	0.0451	36.8
6	27 54	2,001	0.002212	0,11	20	719.0	59 14	0,0479	20.7
- 0	57,54	2,701	0,002343	0,05	39	112,9	52,44	0,0470	30,1
5	40.00	2 000	0.009559	10.91	40	759.0	55 20	0.0506	40.7
- 1	40,90	3,008	0,002002	+0,31	40	752,0	55,54	0,0500	40,1
- 4	44,54	3,276	0,002781	0,69	41	793,0	58,34	0,0536	42,8
- 3	48,48	3,566	0,003030	1,08	42	836,0	61,50	0,0568	45,1
- 2	52,74	3,879	0,00330	1,48	43	880,9	64,80	0,0601	47,4
1	57.32	4.216	0.00359	1.89	44	927.9	68.26	0.0637	49.9
-1			-,			0,0	,	.,	,-
0i	62.28	4.579	0.00390	2.33	45	977.1	71.88	0.0674	52.3
1	66 94	4 93	0.00420	9 75	46	1028 4	75 65	0 0714	55 2
5	71.09	5.90	0,00151	2,10	47	1020,1	70,00	0,0714	591
2	71,90	5,29	0,00407	3,09		11004,1	19,00	0,0755	00,1
3	11,23	5,69	0,00485	3,62	48	1138,2	83,71	0,0799	61,0
4	82,89	6,10	0,00520	4,07	49	1196,7	88,02	0,0846	64,2
~	00.00	1			~	1			
5	88,90	6,54	0,00558	4,51	50	1257,8	92,51	0,0895	67,5
6	95,30	7,01	0,00598	5,02	51	1321,6	97,20	0,0947	71,0
7	102,10	7,51	0,00642	5,53	52	1388.1	102.1	0,1003	74,8
8	109.32	8.05	0.00688	6.06	53	1457.5	107.2	0.1061	78.6
9	116 99	8 61	0.00736	6 59	54	1529.8	112 5	0 1123	82.8
	110,00	0,01	0,00.00	0,00	Ŭ.	1020,0	112,0	0,1120	0_,0
10	125 13	9 21	0.00788	7 15	55	1605 1	118.0	0 1189	87.3
11	133 76	0.81	0.00844	7 79	56	1692 5	192.0	0,1250	92 2
19	149 01	10 59	0,00011	0,12	57	1765.9	120,0	0,1200	06.9
12	142,91	10,52	0,00902	8,32	51	1700,0	129,8	0,1333	100,0
13	152,01	11,23	0,00964	8,93	58	1850,4	136,1	0,1412	102,0
14	162,89	11,99	0,01030	9,58	59	1939,0	142,6	0,1495	107,5
	1 = 0 = 0								110.0
15	173,76	12,79	0,01100	10,2	60	2031	149,4	0,1585	113,3
16	185,27	13,63	0,01174	10,9	61	2127	156,4	0,1680	119,6
17	197.45	14.53	0.01254	11.6	62	2227	163.8	0.1783	126.4
18	210 3	15 48	0.01337	124	63	2330	171 4	0 1888	133.2
10	222,0	16 49	0.01495	12,4	64	2000	170.9	0,1000	141.0
10	440,0	10,40	0,01420	13,2	0 <del>1</del>	2430	119,0	0,2000	141,0
20	938 3	17 54	0.01510	14.0	65	9550	107 5	0.9190	140.1
20	⊿⊍ອ,∂ ຄ⊭ຄ.4	10.04	0,01019	14,0	00	2000	101,0	0,2129	148,1
21	253,4	18,65	0,01618	14,8	66	2666	196,1	0,2260	157,5
22	269,4	19,83	0,01724	15,7	67	2787	205,0	0,2403	166,9
<b>23</b>	286,3	21,07	0,01833	16,6	68	2912	214.2	0,2559	177,1
24	304.1	22.38	0.01951	17.6	69	3042	223 7	0 2721	187.8
-	,-	,	-,	<u>,,,</u> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			,.	.,	,_
25	322,9	23,76	0,02077	18.6	70	3177	233.7	0.2897	199.0
		1 2		,-					

Tab. 45. Teildruck P, Dampfgehalt x' und Enthalpie  $i_{1+x'}$ , gesättigter feuchter Luft der Temperatur t, bezogen auf lkg trockene Luft bei einem Gesamtdruck von lkg/cm<sup>2</sup> (unter 0° über Eis.)

t	P		x'	$i_{1+x'}$	t	P		x'	$i_{1+x'}$
°C	_kg/m²	mmQS	kg/kg	kcal/kg	°C	kg/m <sup>s</sup>	mmQS	kg/kg	kcal/kg
					1				
70	3177	233,7	0,2897	199,0	85	5894	433,6	0,894	589
71	3317	243,9	0,3086	212	86	6129	450,9	0,986	648
72	3463	254,6	0,329	225	87	6372	468,7	1,093	717
73	3613	265,7	0,352	239	88	6623	487,1	1,219	798
74	3769	277,2	0,376	256	89	6882	506,1	1,373	897
1			1		1			-	
75	3931	289,1	0,403	273	90	7149	525,8	1,559	1017
<b>76</b>	4098	301,4	0,432	291	91	7425	546,1	1,794	1168
77	4272	314,1	0,463	312	92	7710	567,0	2,092	1359
78	4451	327,3	0,499	<b>334</b>	93	8004	588,6	2,491	1615
79	4637	341,0	0,538	359	94	8307	610,9	3,05	1980
			·		1				
80	4829	355.1	0,580	387	95	8619	633.9	3,88	2510
81	5028	369,7	0,628	418	96	8942	657,6	5,25	3390
82	5234	384.9	0.683	453	97	9274	682.1	7.94	5120
83	5447	400.6	0.744	493	98	9616	707.3	15.60	10040
84	5667	416.8	0,813	537	99	9969	733,2	198,2	128500
		,	-,		1			,-	
85	<b>5894</b>	433,6	0,894	589	100	10332	760,0	-	

Tabelle 45: Fortsetzung.

Für einen Punkt des Nebelgebietes mit der Temperatur t und dem Wassergehalt x findet man den dampfförmigen Anteil, indem man die Isotherme t bis zum Schnitt mit der Grenzkurve verfolgt. Der für den Schnittpunkt abgelesene Anteil x' ist als Dampf und damit der Teil x - x'als Flüssigkeit im Gemisch enthalten.

Die schrägen strahlenartigen Geradenstücke am Rande außerhalb des um das Diagramm gezogenen Rahmens legen zusammen mit dem Nullpunkt Richtungen fest, parallel zu denen man sich, ausgehend von einem beliebigen Diagrammpunkt bewegt, wenn man dem Gemisch Wasser oder Dampf zusetzt, dessen Enthalpie in kcal/kg gleich den den Randstrahlen beigeschriebenen Zahlen ist.

Um uns mit der Anwendung des i,x-Diagrammes vertraut zu machen, betrachten wir einige einfache Zustandsänderungen:

#### a) Enthalpieänderung bei gleichbleibendem Wassergehalt.

Wird die Enthalpie eines gegebenen Gemisches durch Zufuhr oder Entzug von Wärme geändert, so bewegt man sich im Diagramm auf einer Senkrechten nach oben oder nach unten, wobei die senkrechte Entfernung zweier Zustandspunkte gemessen im Enthalpiemaßstab die ausgetauschte Wärmemenge bezogen auf (1 + x) kg Gemisch oder auf 1 kg Trockenluft ist. Für eine Trockenluftmenge L, entsprechend einer Gemischmenge L(1 + x) kann, solange man im ungesättigten Gebiet bleibt, die Wärmezufuhr bei Steigerung der Temperatur von  $t_1$  auf  $t_2$  nach der Formel

$$Q = L (0,24 + 0,46 x) \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} \cdot (t_2 - t_1).$$
(411)

berechnet werden.

#### b) Mischung zweier Luftmengen.

Mischt man zwei Gemischmengen  $L_1 (1 + x_1)$  von der Temperatur  $t_1$ und  $L_2 (1 + x_2)$  von der Temperatur  $t_2$ , in denen die Trockenluftmengen  $L_1$ und  $L_2$  enthalten sind, miteinander und sorgt dafür, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt, so liegt im *i,x*-Diagramm der Zustand nach der Mischung auf der geraden Verbindungslinie der Anfangszustände 1 und 2 im Schwerpunkt der in den Zustandspunkten 1 und 2 angebrachten Trockenluftgemische  $L_1$  und  $L_2$ , was man wie folgt einsieht:



Abb. 191. i,x-Diagramm der feuchten Luft nach MOLLIER.

Wir gehen aus von  $(1 + x_1)$  kg Gemisch des Zustandes 1 und setzen allmählich immer mehr Gemisch vom Zustand 2 zu. Dabei ist offenbar die Änderung von 1 stets derjenigen von x proportional, denn in jeder zugesetzten Teilmenge sind x und i in gleichem Verhältnis enthalten. Der Zustand der Luft im i,x-Diagramm ändert sich also längs einer vom Zustandspunkt ausgehenden Geraden und da bei der Zumischung einer unendlich großen Menge des Zustandes 2 dieser erreicht werden muß, liegen alle Mischungszustände auf der geraden Verbindungslinie der beiden Zustände 1 und 2. Nennen wir  $x_m$  den Wassergehalt nach der Mischung, so gilt

$$L_1(1 + x_1) + L_2(1 + x_2) = (L_1 + L_2)(1 + x_m)$$
(412)

$$(L_1 + L_2) x_m = L_1 x_1 - L_2 x_2 . (412a)$$

oder

Danach ist also  $x_m$  die Koordinate des Schwerpunktes der beiden in den Zustandspunkten 1 und 2 angebracht gedachten Gewichte, was zu beweisen war.

Diese einfache Ermittlung des Zustandes von Mischungen gilt allgemein, auch wenn die Mischungsgerade die Sättigungsgrenze schneidet.

Die Mischungstemperatur kann unmittelbar an der Lage des Mischungspunktes im Felde der Isothermenschar abgelesen werden.

Mischen von gesättigten Luftmengen verschiedener Temperatur liefert stets Nebel unter Ausscheidung der Wassermenge  $x_m - x'$ , wobei x'der Sättigungsgehalt auf der Nebelisotherme durch den Mischungspunkt ist.

Die häufigen Nebel in der Gegend von Neufundland z. B. entstehen durch die Mischung nahezu gesättigter Luft verschiedener Temperatur, die durch Berührung einerseits mit dem Golfstrom, andererseits mit dem aus der Arktis kommenden kälteren Wasser entsteht. Daß gesättigte Luft höherer Temperatur, wie sie sich an einer warmen Wasseroberfläche bildet, mit kalter Luft auch von geringem Sättigungsgrad Nebel bildet, kann man an jeder Tasse heißen Tees beobachten.

Will man den Nebel eines Gemisches von der Trockenluftmenge  $L_1$ , der Temperatur  $t_1$  und dem Feuchtegrad  $x_1 > x_1'$  durch Zusatz eines ungesättigten Gemisches von  $L_2$ ,  $t_2$  und  $x_2 < x_2'$  gerade aufzehren, so ergibt sich die notwendige Menge  $L_2$ , in dem man die gerade Verbindungslinie beider Zustände mit der Grenzkurve schneidet und hier den Feuchtegrad  $x_m$  abliest. Dann folgt aus Gl. (412)

$$L_2 = L_1 \frac{x_1 - x_m}{x_m - x_2}.$$
 (413)

Wird gleichzeitig zur Erleichterung der Entnebelung eine Wärmemenge Qaus der Umgebung zugeführt, so trägt man im Zustand 1 oder 2 die Enthalpie  $Q/L_1$  oder  $Q/L_2$  senkrecht nach oben auf und führt den einen Mischungspartner dann mit dem so erreichten neuen Zustand ein.

#### c) Zusatz von Wasser oder Dampf.

Zustandspunkte, die reinem, d. h. luftfreiem Wasser oder Dampf entsprechen, liegen im i,x-Diagramm im Unendlichen, denn man müßte einem Kilogramm Trockenluft unendlich viel Wasser oder Dampf zusetzen, um sie zu erreichen. Solche Punkte lassen sich im Diagramm nicht mehr darstellen, aber man kann die Richtung angeben, in der sie liegen und damit die Mischgeraden zeichnen, auf denen man sich von einem beliebigen Zustand feuchter Luft ausgehend bei Zusatz von Wasser oder Dampf bewegt. Diese Richtungen sind gegeben durch

$$\frac{d\,i_{1+x}}{dx} = i \tag{414}$$

wobei i die Enthalpie in kcal/kg des zugesetzten Wassers oder Dampfes ist. Die strahlenartig vom Nullpunkt ausgehenden Geradenstücke des Randmaßstabes der Abb. 191 bezeichnet mit den angeschriebenen Enthalpiewerten des zugesetzten Wassers oder Dampfes diese Richtungen. Parallel zu ihnen hat man durch den gegebenen Anfangszustand der

feuchten Luft die Mischungsgeraden für die Zumischung von reinem Wasser oder Dampf zu legen. Bei Zusatz von gesättigtem Dampf von 0°, dessen Enthalpie gleich seiner Verdampfungswärme von 597° ist, bewegt man sich also waagerecht von links nach rechts; Wasser von  $0^{\circ}$  verschiebt den Zustand nach rechts unten parallel zu den Linien konstanter Enthalpie des Gemisches. Da die Enthalpie gesättigten Dampfes von 1 at rd. 639 kcal/kg beträgt, zeigt das Diagramm, daß im Bereich der in der Außenluft vorkommenden Zustände durch Mischung von Sattdampf mit Luft stets Nebel entsteht, was die Erfahrung am ausströmendem Dampf bestätigt, denn dabei treten vom unendlich fernen Zustandspunkt des reinen Dampfes ausgehend bei immer stärkerer Vermischung mit Luft alle Zustände der zunächst im Nebelgebiet verlaufenden Mischgeraden auf. War die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt, so überschreitet die Mischgerade die Grenzkurve und der Nebel verschwindet wieder. Der Schnittpunkt der Mischgeraden mit der Grenzkurve im Punkte x' liefert die Dampfmenge  $x' - x_1$ , die einem Kilogramm Luft vom Anfangsfeuchtegrad  $x_1$  zugesetzt werden kann, bevor Nebel entsteht. Erwärmt man die Luft vorher, so kann sie mehr Dampf aufnehmen, ohne Nebel zu bilden. Setzt man überhitzten Dampf zu, so tritt kein Nebel auf, wenn die Mischgerade das Nebelgebiet nicht trifft, oder anfangs gebildeter Nebel verschwindet wieder, wenn die Mischgerade das Nebelgebiet erst betritt und dann wieder verläßt.

Spritzt man Wasser in ungesättigte Luft ein, so kühlt diese sich ab, solange die Sättigungsgrenze nicht erreicht wird und zwar auch dann, wenn das Wasser wärmer als die Luft ist. Man erkennt dies leicht an Hand des i,x-Diagramms, indem man von dem gegebenen Anfangszustand der Luft auf einer Parallelen zu dem Strahl des Randmaßstabes, der der Enthalpie des zugesetzten Wassers entspricht. Für Temperaturen des Wassers, die noch im Nebelgebiet vorkommen, in Abb. 191 also bis etwa 50°, kann man die Parallele auch zu der entsprechenden Isotherme des Nebelgebietes ziehen (vgl. den folgenden Abschn. d).

#### d) Feuchte Luft streicht über eine Wasser- oder Eisfläche.

Mischt man gesättigte Luft mit Wasser von gleicher Temperatur, so ist die Richtung der Mischungsgeraden, wie unter c ausgeführt, durch den Strahl des Randmaßstabes gegeben, der der Enthalpie des Wassers entspricht. Da bei dieser Mischung keine Temperaturänderung eintritt, sind die Isothermen des Nebelgebietes zugleich solche Mischungsgeraden und demnach parallel zu den Strahlen des Randmaßstabes entsprechender Enthalpie.

Mischt man nasse gesättigte Luft, die also noch Wasser von gleicher Temperatur in Form von Tröpfchen oder als Bodenkörper enthält und deren Zustand z. B. durch Punkt 1 der Abb. 192 gegeben ist, mit ungesättigter Luft von Zustand 2 der Abbildung, so liegen, wenn Wärmeaustausch mit der Umgebung ausgeschlossen wird, alle Mischungszustände auf der gestrichelten Verbindungsgeraden. In dem gezeichneten Falle kühlt sich der nasse Mischungspartner mit Einschluß des in ihm als Tröpfchen oder Bodenkörper enthaltenen Wassers durch Zumischung

von ungesättigter Luft ab. Ebenso sinkt, wenn wir das Schicksal der ungesättigten Luft betrachten, deren Temperatur durch Zusatz der nassen Luft.



Abb. 192. Mischung von nasser Luft (Zustand 1) mit ungesättigter Luft (Zustand 2, 2' oder 2'').

Liegt dagegen der Zustand des Mischungspartners 2 rechts von der Verlängerung der Nebelisotherme bei Punkt 2', so nimmt, wie die gestrichelte Verbindungslinie 1, 2' zeigt, die Temperatur des nassen Partners mit dem in ihm enthaltenen Wasser durch Zumischen von ungesättigter Luft zu. Die Temperatur des ungesättigten Partners nimmt auch hier durch Mischen mit dem nassen ab. Nur wenn der Zustand des Mischungs-

> Läßt man immer neue Mengen ungesättigter Luft

> über die Oberfläche einer

nicht zu großen Wassermenge streichen, so ist die

Luft in unmittelbarer Nähe der Oberfläche stets gerade

gesättigt und das Wasser wird sich, je nachdem ob

der Anfangszustand der Luft links oder rechts von der verlängerten Nebelisotherme liegt, so lange abkühlen oder erwärmen und damit die Nebelisotherme solange verschieben,

bis

partners 2 auf der ins ungesättigte Gebiet verlängerten Nebelisotherme etwa bei Punkt 2" liegt, fällt auch die Mischungsgerade mit der Nebelisotherme zusammen, und die Temperatur des nassen Partners mit Einschluß des in ihm enthaltenen Wassers bleibt bei der Mischung ungeändert. Die ungesättigte Luft wird auch in diesem Falle durch die Verdampfungswärme des aufgenommenen Wassers abgekühlt.



Abb. 193. Wechselbeziehung zwischen einer Wasseroberfläche durch den Anfangszustand ihre Verlängerung gerade der Luft geht. Die so er-

reichte Flüssigkeitstemperatur nennt man Kühlgrenze, denn durch Anblasen mit Luft kann Wasser nur höchstens bis auf diese Temperatur gekühlt (oder erwärmt) werden. Alle Luftzustände auf derselben verlängerten Nebelisotherme ergeben demnach die gleiche Kühlgrenze. Hat Wasser gerade die Temperatur der Kühlgrenze, so bleibt seine Temperatur trotz darüber hinstreichender wärmerer Luft ungeändert und

die sich abkühlende Luft führt der Wasseroberfläche nur gerade so viel Wärme zu als zur Deckung der Verdampfungswärme nötig ist. Liegt die Temperatur des Wassers oberhalb der Kühlgrenze, so kühlt es sich ab und bestreitet dabei einen Teil der Verdunstungswärme. Liegt die Wassertemperatur unter der Kühlgrenze, so gibt die Luft auch noch Wärme an das flüssige Wasser ab.

In Abb. 193 sind die Wechselbeziehungen zwischen einer Wasseroberfläche vom Zustand A und der berührenden Luft dargestellt. Je nach der Lage des Anfangszustandes der Luft kann der Erfolg des Austausches ein recht verschiedener sein.

Eine Anwendung des Vorstehenden ist die Messung der Luftfeuchte mit dem Aspirationspsychrometer, bestehend aus zwei durch ein kleines Gebläse gut belüfteten Thermometern, von denen das eine mit einem feuchtgehaltenen Überzug versehen ist. Hierbeizeigt das feuchte Thermometer die Kühlgrenze t', das trockene die Lufttemperatur t an. Den gesuchten Luftzustand erhält man sehr einfach als Schnitt der Isotherme t mit der verlängerten Nebelisotherme t' im i,x-Diagramm. Über einer Eisoberfläche gelten dieselben Überlegungen, wenn man die dem Gleichgewicht zwischen Dampf und Eis entsprechende Grenzkurve benutzt.

Bei der Anwendung des i,x-Diagrammes ist vorausgesetzt, daß der verdunstenden Oberfläche Wärme nur durch die vorbeistreichende Luft und nicht etwa durch Wärmestrahlung oder durch Wärmeleitung, z. B. im Falle des Psychrometers durch das Glas des Thermometerohres zugeführt wird. Um solche Störungen möglichst klein gegen den Wärmeumsatz an der verdunstenden Oberfläche zu halten, versieht man das Aspirationspsychometer mit einem Strahlungsschutz und saugt durch ein Gebläse Luft über die beiden Thermometer.

#### **102.** Der Stofftransport durch Diffusion.

Im Vorstehenden hatten wir nur Gleichgewichtszustände betrachtet, wie sie sich einstellen, wenn die beiden in Austausch tretenden Stoffe, z. B. eine verdunstende Flüssigkeitsoberfläche und ein sie berührendes Gas genügend lange miteinander in Verbindung bleiben. In Wirklichkeit bedarf es aber endlicher Zeiten zur Einstellung solcher Gleichgewichte. Denn der an der Flüssigkeitsoberfläche gebildete Dampf dringt erst allmählich durch Diffusion in das Gas ein, wobei seine Verteilung auf das ganze Volumen des Gases meist durch Strömungsbewegungen (Konvektion) unterstützt wird. Die Verhältnisse entsprechen durchaus der Übertragung von Wärme (vgl. S. 275 ff.), nur tritt an die Stelle der Temperatur die Konzentration c = 1/v des Dampfes in kg/m<sup>3</sup> oder in kmol/m<sup>3</sup> und an die Stelle der Wärmeleitzahl  $\lambda$  die Diffusionskonstante k. In Analogie zu Gl. (311a) und (312a) gilt dann für den Diffusionsstrom, d. h. für die durch die Fäche F in Richtung der Flächennormalen n beförderte Stoffmenge die Gleichung

$$\mathfrak{G} = -kF \frac{d\,c}{d\,n} \tag{415}$$

und die Diffusionsstromdichte ist

$$\mathfrak{g} = -k\frac{dc}{dn} \,. \tag{415a}$$

In diesen auch als Ficksches Gesetz bezeichneten Gleichungen erhält die Diffusionskonstante k die Dimension m<sup>2</sup>/h. Führt man mit Hilfe der Zustandsgleichung des vollkommenen Gases Pv = RT oder P = cRTan Stelle der Konzentration den Partialdruck P ein, so gilt, wenn wir von jetzt an die Größen der einen Komponente (des Dampfes) mit dem Index d, die der anderen Komponente (der Luft) mit dem Index lbezeichnen:

$$g_d = -\frac{k}{R_d T} \frac{d P_d}{dn}.$$
(416)

Da die Summe der Teildrücke  $P_d$  und  $P_l$  den konstanten Gesamtdruck ergeben, entspricht einem Teildruckgefälle  $dP_d/dn$  an jeder Stelle ein entgegengesetzt gleich großes Teildruckgefälle der Luft nach der Gleichung

$$\frac{dP_d}{dn} + \frac{dP_l}{dn} = 0 \tag{417}$$

und es gilt für die Luft

$$g_l = -\frac{k}{R_l T} \frac{d P_l}{dn} \,. \tag{416a}$$

Die Gl. (416) und (416a) gelten auch dann, wenn neben den Partialdruckgradienten noch Temperaturgefälle vorhanden sind, während die Gl. (415) und (415a) nur auf Bereiche konstanter Temperatur anwendbar sind. Bei sehr starken Temperaturgefällen ist zu beachten, daß diese selbst Partialdruckunterschiede auch in anfangs gleichmäßigen Gemischen hervorrufen, doch wollen wir von dieser als Thermodiffusion bezeichneten Erscheinung hier absehen.

Befindet sich ein Dampfluftgemisch in Ruhe, so müssen durch eine beliebige Fläche in jedem Augenblick ebenso viel Mole Dampf in einer Richtung hindurch diffundieren, wie Mole Luft in der anderen. Bei Benutzung des Mol als Mengeneinheit ist dann  $g_d = -g_l$ . Dabei tritt zugleich an Stelle der Gaskonstanten  $R_d$  und  $R_l$  die universelle Gaskonstante  $\Re$ , und es folgt, daß die Diffusionskonstante für die Diffusion von Dampf in Luft denselben Wert haben muß wie für die Diffusion von Luft in Dampf. Treten durch eine Fläche in einer Richtung mehr Moleküle hindurch als in der anderen, wie es z. B. bei der Verdunstung an einer Flüssigkeitsoberfläche der Fall ist, an der wohl Dampfmoleküle in die Flüssigkeit hinauswandern, aber keine Luftmoleküle in die Flüssigkeit eintreten, so lagert sich über die Diffusion noch eine aus der Oberfläche austretende Strömung. In den meisten praktischen Fällen ist aber die Geschwindigkeit dieser Strömung so klein, daß sie vernachlässigt werden kann.

## 103. Stoffaustausch und Wärmeübergang.

Beim Wärmeübergang hatte es sich als zweckmäßig erwiesen, die Dichte des aus einer Oberfläche in eine berührende Flüssigkeit oder ein

336

Gas austretenden Wärmestromes nach Gl. (316) in der Form

$$q = \frac{\mathfrak{Q}}{F} = \alpha \left( \vartheta_0 - \vartheta_t \right) \tag{316}$$

zu schreiben, wobei die Wärmeübergangszahl a in kcal/m<sup>2</sup> h die Wärmemenge angibt, die je Einheit des Unterschiedes der Temperatur  $\vartheta_0$  der Oberfläche und der Temperatur  $\vartheta_t$  der Flüssigkeit in großer Entfernung je h und m<sup>2</sup> ausgetauscht wird.

In entsprechender Weise kann man die Flüssigkeitsmenge, die unter der Wirkung eines Unterschiedes des Feuchtegrades x' der gesättigten Luft an der Oberfläche und des Feuchtegrades x der Luft in großer Entfernung, verdunstet, ausdrücken durch die Dichte des aus der Oberfläche austretenden Diffusionsstromes des Dampfes:

$$\mathfrak{g}_d = \sigma \left( x' - x \right) \,. \tag{418}$$

Dabei wird  $\sigma$  in kg/m<sup>2</sup>h oder in kmol/m<sup>2</sup>h als Verdunstungszahl bezeichnet.

Werden Stoffaustausch und Wärmeübergang durch die gleiche turbulente Mischbewegung bewirkt, derart, daß die aus großer Entfernung an die Oberfläche herangeführte Luft den unmittelbar an der Oberfläche herrschenden Zustand annimmt und sich mit diesem Zustand wieder entfernt, so wird dabei durch die Mengeneinheit der Luft die Dampfmenge x' - x und die Wärmemenge  $c_{p,1+x} (\vartheta_0 - \vartheta_f)$  fortgeführt, wobei  $c_{p,1+x}$  die auf (1 + x) kg feuchte Luft bezogene spez. Wärme ist. Das Verhältnis  $(x'-x): c_{p,1+x}(\vartheta_0 - \vartheta_f)$  dieser beiden von der Luft aufgenommenen Mengen muß offenbar gleich dem Verhältnis der aus der Oberfläche austretenden Stromdichten der Wärme und der Dampfdiffusion nach Gl. (316) und (418) sein. Daraus folgt die Lewissche Beziehung<sup>1</sup>

$$\frac{\alpha}{\sigma} = c_{p,1+x} \tag{419}$$

wobei im Falle der Wasserverdunstung in atmosphärische Luft als spez. Wärme abgerundet

$$c_{p,1+x} = 0.25 \text{ kcal/kg grd}$$

gesetzt werden kann. Die Gl. (419) gilt für die Verdunstung von Wasser in Luft genau genug auch noch bei laminarer Strömung. Man kann sie benutzen, um von einem reinen Wärmeübergangsproblem auf ein reines Verdunstungsproblem gleicher Art zu schließen. Man kann damit aber auch bei feuchten Oberflächen, die gleichzeitig verdunsten und Wärme übertragen, aus dem einen Vorgang den anderen berechnen, sofern der Austausch bei erzwungener Konvektion erfolgt. Bei freier Konvektion sind die Verhältnisse verwickelter<sup>2</sup>. Ebenso wie für die Wärmeübertragung lassen sich auch für den Stoffaustausch Ähnlichkeitsbeziehungen ableiten, die E. SCHMIDT<sup>2</sup> und kurz nachher und unabhängig davon W. NUSSELT<sup>3</sup> angegeben haben. Auf diese Veröffentlichungen sowie auf eine Arbeit von G. ACKERMANN<sup>4</sup> sei hier verwiesen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> LEWIS, W. K.: Mech. Eng., Bd. 44 (1922) S. 445.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> SCHMIDT, E.: Gesundh.-Ing., Bd. 52 (1929) S. 525. <sup>3</sup> NUSSELT, W.: Z. angew. Math. Mech., Bd. 10 (1930) S. 105.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> ACKERMANN, G.: VDI-Forsch.-Heft 382, Berlin 1937.

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

# Anhang.

# Dampftabellen.

Tem- peratur	Druck	Spez. des	Volum des Domanfor	Wichte	Ent <i>IT</i> kcal	ropie /kg grd	s''—s'
°C	kg/cm <sup>2</sup>	dm <sup>3</sup> /kg	m <sup>3</sup> /kg	Dampies	des Wassers	des Dampfes	=
t	p	v'	v''	κg/m <sup>3</sup> γ''	s'	s''	r/T
0	0,006228	1,0002	206,3	0,004846	0	2,1863	2,1863
5	0,008890	1,0000	147,2	0,006795	0,0182	2,1551	2,1369
10	0,012513	1,0004	106,4	0,009396	0,0361	2,1253	2,0892
15	0,017376	1,0010	77,99	0,01282	0,0536	2,0970	2,0434
20	0,02383	1,0018	57,84	0,01729	0,0708	2,0697	1,9989
25	0,03229	1,0030	43,41	0,02304	0,0876	2,0436	1,9560
30	0,04325	1,0044	32,93	0,03036	0,1042	2,0187	1,9145
35	0,05733	1,0061	25,25	0,03960	0,1205	1,9947	1,8742
40	0,07520	1,0079	19,55	0,05114	0,1366	1,9718	1,8352
45	0,09771	1,0099	15,28	0,06544	0,1524	1,9498	1,7974
50	0,12578	1,0121	12,05	0,08298	0,1679	1,9287	1,7606
55	0,16051	1,0145	9,584	0,1043	0,1833	1,9085	1,7252
60	0,2031	1,0171	7,682	0,1302	0,1984	1,8891	1,6907
65	0,2555	1,0199	6,206	0,1611	0,2133	1,8702	1,6569
70	0,3177	1,0228	5,049	0,1981	0,2280	1,8522	1,6242
75	0,3931	1,0258	4,136	0,2418	0,2425	1,8349	1,5924
80	0,4829	1,0290	3,410	0,2933	0,2567	1,8178	1,5611
85	0,5894	1,0323	2,830	0,3534	0,2708	1,8015	1,5307
90	0,7149	1,0359	2,361	0,4235	0,2848	1,7858	1,5010
95	0,8619	1,0396	1,981	0,5045	0,2985	1,7708	1,4723
100	1,03323	$1,0435 \\ 1,0474 \\ 1,0515 \\ 1,0558 \\ 1,0603$	1,673	0,5977	0,3121	1,7561	1,4440
105	1,2318		1,419	0,7045	0,3255	1,7419	1,4164
110	1,4609		1,210	0,8265	0,3387	1,7282	1,3905
115	1,7239		1,036	0,9650	0,3519	1,7150	1,3631
120	2,0245		0,8914	1,122	0,3647	1,7018	1,3371
125	2,3666	1,0650	0,7701	1,299	0,3775	1,6895	1,3120
130	2,7544	1,0697	0,6680	1,496	0,3901	1,6772	1,2871
135	3,192	1,0746	0,5817	1,719	0,4026	1,6652	1,2626
140	3,685	1,0798	0,5084	1,967	0,4150	1,6539	1,2389
145	4,237	1,0850	0,4459	2,243	0,4272	1,6428	1,2156
150	4,854	1,0906	0,3924	2,548	0,4395	1,6320	1,1920
155	5,540	1,0963	0,3464	2,887	0,4516	1,6214	1,1698
160	6,302	1,1021	0,3068	3,260	0,4637	1,6112	1,1475
165	7,146	1,1082	0,2724	3,671	0,4756	1,6012	1,1256
170	8,076	1,1144	0,2426	4,122	0,4874	1,5914	1,1040
175	9,101	1,1210	0,2166	4,617	0,4991	1,5818	$1,0827 \\ 1,0614 \\ 1,0407 \\ 1,0202 \\ 1,0000$
180	10,225	1,1275	0,1939	5,157	0,5107	1,5721	
185	11,456	1,1345	0,1739	5,749	0,5222	1,5629	
190	12,800	1,1415	0,1564	6,392	0,5336	1,5538	
195	14,265	1,1490	0,1410	7,094	0,5449	1,5448	

Tabelle Ia<sup>1</sup>. Zustandsgrößen von Wasser

<sup>1</sup> Tabelle I und II nach VDI-Wasserdampftafeln Berlin 1937, aber erweitert um Werte der inneren Energie und der inneren und äußeren Verdampfungswärme.

	-						
Tem- peratur	Enthalp Wärme <i>IT</i> kc	ie oder einhalt al/kg	Ver- dampfungs- wärme	Ene ITkc	rgie al/kg	u''—u'	$P \cdot (r'' - r')$
°C	des Wessers	des	ITkcal/kg	ues Wassers	des Dampfes		(* *)
t	i'	i''	r	u'	<i>u''</i>	Q	$\psi$
0	0	597,2	597,2	0	567,1	567,1	30,1
5	5,03	599,4	594,4	5,03	568,8	563,8	30,6
10	10,04	601,6	591,6	10,04	570,4	560,4	31,2
15	15,04	603,8	588,8	15,04	572,1	557,1	31,7
20	20,03	606,0	586,0	20,03	573,7	553,7	32,3
<b>25</b>	25,02	608,2	583,2	25,02	575,4	550,4	32,8
30	30,00	610,4	580,4	30,00	577,0	547,0	33,4
35	34,99	612,5	577,5	34,99	578,6	543,6	33,9
40	39,98	614,7	574,7	39,98	580,3	540,3	34,4
45	44,90	010,8	971,8	44,90	981,8	<b>030,</b> 8	35,0
50	49,95	619,0	569,0	49,95	583,5	533,5	35,5
55	54,94	621,0	566,1	54,94	585,0	530,1	36,0
60 67	59,94	623,2	563,3	59,94	586,7	526,8	36,5
65	64,93	625,2	560,3	04,93 60.09	580,1	510.9	37,1
70	09,93	027,3	557,4	09,92	009,7	519,8	37,0
75	74,94	629,3	554,4	74,93	591,2	516,3	38,1
80	79,95	631,3	551,3	79,94	592,6	512,7	38,6
85	84,96	633,2	548,2	84,95	594,1	509,1	39,1
90 07	89,98	635,1	545,1	89,96	595,6	505,6	39,5
95	95,01	037,0	542,0	94,99	597,0	502,0	40,0
100	100,04	638,9	538,9	100,02	598,4	498,4	40,5
105	105,08	640,7	535,6	105,05	599,8	494,7	40,9
110	110,12	642,5	532,4	110,08	601,1	491,0	41,4
115	115,18	644,3	529,1	115,14	602,4	487,3	41,8
120	120,5	040,0	525,7	120,2	003,7	400,0	42,2
125	125,3	647,7	522,4	125,2	605,0	479,8	42,6
130	130,4	649,3	518,9	130,3	606,2	475,9	43,0
130	130,0	000,8 659 5	510,3 511 0	130,4	609 G	471,9	43,4
140	140,0	654.0	508.9	140,5	609.8	408,1	43,0
140	170,0	004,0	500,2	150,0	005,0	400.1	<b>TT</b> ,1
150	150,9	655,5	504,0	150,8	610,9	400,1	44,5
100	100,1	000,9	500,8	150,0	612,0 612.0	450,0	44,8
165	101,5	098,3 650.6	497,0	101,1	614.0	401,9	40,1
170	171.7	660.9	489.2	171.5	615.0	443.5	45.7
175	176 0	660.1	105.2	176 7	6150	490.0	18.0
170	170,9	002,1	480,Z	170,7	010,9 616 7	439,2	40,0
185	102,2	664 2	401,0	101,9	617.6	404,0 1201	40,4
190	192.8	665 3	472.5	192.3	618.3	426.0	46.5
195	198.1	666.2	468 1	197.7	619.1	421.4	46.7
100	100,1	, 000,2	I 100,1		010,1		_~,·

und Dampf bei Sättigung.

rortsetzung
-------------

				-			-
Tem-	Druck	Spez.	Volum	Spez. Gewicht	Ent	ropie	s''-s'
peratur		Wassers	Dampfes	des	11 Keal		
°C	kg/cm <sup>2</sup>	dm³/kg	$m^3/kg$	Lampies kg/m <sup>3</sup>	Wassers	Dampfes	=
t	p	v'	v''	γ''	8'	s''	<i>r</i> / <i>T</i>
200	15.857	1.1565	0.1273	7.857	0.5562	1.5358	0.9796
205	17,585	1,1645	0,1151	8,687	0,5675	1,5270	0,9595
210	19,456	1,1726	0,1043	9,585	0,5788	1,5184	0,9396
215	21,477	1,1812	0,09472	10,56	0,5899	1,5099	0,9200
220	23,659	1,1900	0,08614	11,61	0,6010	1,5012	0,9002
<b>225</b>	26,007	1,1991	0,07845	12,75	0,6120	1,4926	0,8806
230	28,531	1,2088	0,07153	13,98	0,6229	1,4840	0,8611
235	31,239	1,2186	0,06530	15,31	0,6339	1,4755	0,8416
240	34,140	1,2291	0,05970	16,75	0,6448	1,4669	0,8221
245	37,244	1,2400	0,05465	18,30	0,6558	1,4584	0,8026
250	40,56	1,2512	0,05006	19,98	0,6667	1,4499	0,7832
255	44,10	1,2629	0,04591	21,78	0,6776	1,4413	0,7637
260	47,87	1,2755	0,04213	23,74	0,6886	1,4327	0,7441
200	01,88 56 14	1,2888	0,03870	25,84	0,6994	1,4240	0,7240
210	50,14	1,0020	0,00007	20,11	0,7105	1,4100	0,7050
275	60,66	1,3169	0,03272	30,57	0,7212	1,4066	0,6854
280	65,46	1,3321	0,03010	33,22	0,7321	1,3978	0,6657
285	70,54	1,3484	0,02771	36,09	0,7431	1,3888	0,6457
290	75,92	1,3655	0,02552	39,18	0,7542	1,3797	0,6255
295	81,60	1,3837	0,02350	42,56	0,7653	1,3706	0,6053
300	87,61	1,4036	0,02163	46,24	0,7767	1,3613	0,5846
305	93,95	1,425	0,01991	50,22	0,7880	1,3516	0,6536
310	100,64	1,448	0,01830	54,64	0,7994	1,3415	0,5421
315	107,69	1,472	0,01682	59,46	0,8110	1,3312	0,5202
320	115,13	1,499	0,0.\544	64,79	0,8229	1,3206	0,4987
325	122,95	1,529	0,01415	70,68	0,8351	1,3097	0,4746
330	131,18	1,562	0,01295	77,20	0,8476	1,2982	0,4506
335	139,85	1,598	0,01183	84,55	0,8604	1,2860	0,4256
340	148,96	1,641	0,01076	92,90	0,8734	1,2728	0,3994
345	158,54	1,692	0,009759	102,4	0,8871	1,2586	0,3715
350	168,63	1,747	0,008803	113,6	0,9015	1,2433	0,3418
355	179,24	1,814	0,007875	127,0	0,9173	1,2263	0,3090
360	190,42	1,907	0,006963	143,6	0,9353	1,2072	0,2719
305	202,21	2,03	0,00606	165,0	0,9553	1,1833	0,2280
370	214,68	2,23	0,00500	200	0,9842	1,1506	0,1664
371	217,3	2,30	0,00476	210	0,992	1,142	0,150
372	219,9	2,38	0,00450	222	1,002	1,132	0,130
373	222,5	2,50	0,00418	239	1,011	1,116	0,105
314	225,2	2,79	0,00365	274	1,04	1,09	0,05
574,2	225,5	3,07	0,00304	329	1,0	ן מי	U

von Tabelle Ia.

Tem- peratur	Enthalpie oder Wärmeinhalt ITkcal/kg		Ver- dampfungs- wärme	Ene <i>IT</i> ko des	ergie eal/kg	u''-u'	$\begin{array}{c} P \\ (v^{\prime\prime} - v^{\prime}) \end{array}$
°C	Wassers	Dampfes	IT kcal/kg	Wassers	Dampfes	=	=
t	<i>i'</i>	<i>i</i> "	r	u'	<i>u''</i>	ę	Ψ
200	203,5	667,0	463 5	203,1	619,8	416,7	46.8
205	208,9	667,7	458,8	208,4	620,3	411,9	46,9
210	214,3	668,3	454,0	213,8	620,7	407,0	47,0
215	219,8	668,8	449,0	219,2	621,2	402,0	47,0
220	225,3	669,3	443,9	224,7	621,5	396,8	47,1
225	230,8	669,5	<b>438,7</b>	230,1	621,7	391,6	47,1
230	236,4	669,7	433,3	235,6	621,9	386,3	47,0
235	242,1	669,7	427,6	241,2	621,9	380,7	46,9
240	247,7	669,6	421,9	246,7	621,9	375,2	46,7
240	293,9	009,4	415,9	252,4	621,7	369,3	46,6
250	259,2	669,0	409,8	258,0	621,6	363,6	46,2
255	265,0	668,4	403,4	263,7	621,0	357,3	46,1
260	271,0	667,8 666 0	396,8	269,6	620.6	351,0	45,8
200	277,0	000,9 665 0	389,9	275,4	619,8	344,4	45,5
210	203,0	005,9	.084,9	281,3	019,1	337,8	45,1
275	289,2	664,8	375,6	287,3	618,3	331,0	44.6
280	295,3	663,5	368.2	293,3	617,4	324,1	44,1
285	301,6	661,9	360,3	299,4	616,2	316,8	43,5
290	308,0	660,2	352,2	305,6	614,9	309,3	42,9
295	314,4	658,3	343,9	311,8	613,4	301,6	42,3
300	321,0	656,1	335,1	318,1	611,7	293.6	41.5
305	327,7	$653,\!6$	325,9	324,6	609,8	285,2	40,7
310	334,6	650,8	316,2	331,2	607,7	276,5	39,7
315	341,7	647,8	306,1	338,0	605, 4	267,4	38,7
320	349,0	644,2	295,2	345,0	602,6	257,6	37,6
325	356,5	640,4	283,9	352,1	599,7	247,6	36,3
330	364,2	636,0	271,8	359,4	596,2	236,8	35,0
335	372,3	631,1	258,8	367,1	592,4	225,3	33,5
340	380,7	025,6	244,9	375,0	588,1	213,1	31,8
545	389,0	019,3	229,7	383,3	583,0	199,7	30,0
350	398,9	611,9	213,0	392,0	577,1	185,1	27.9
355	409,5	603,2	193,7	401,9	570,2	168,3	25,4
360	420,9	592,8	171,9	412,4	561,8	149,4	22,5
365	434,2	579,6	145,4	424,6	550,9	126,3	19,1
370	452,3	559,3	107,0	441,1	534,2	93,1	13,9
371	457	554	97	445	529	84	13
372	463	547	84	451	524	73	11
3/3	471	539	68	458	517	59	9
374	488	523	35	473	503	30	5
J14,2	506	υ [	υĮ	488	8	0	0

Tabelle Ib. Zustandsgrößen von Wasser

Druck	ck Temperatur		Spez. Volum d. Dampfes	Spez. Gewicht d. Dampfes	Entre <i>IT</i> kcal/	s'' — s'	
kg/cm <sup>2</sup>	°C	°ĸ	m <sup>3</sup> /kg	kg/m <sup>3</sup>	des Wassers	des Dampfes	
p	t	<b>T</b> <sup>*</sup> ···	v'' ·	γ''	8'	s''	r/T
0,01	6,70	279,86	131,7	0,007595	0,0243	2,1447	2,1204
0,015	12,74	285,90	89,64	0,01116	0,0457	2,1096	2,0639
0,02	17,20	290,36	68,27	0.01465	0,0612	2,0847	2,0235
0,025	20,78	293,94	55,28	0,01809	0,0735	2,0655	1,9920
0,03	23,77	296,93	46,53	0,02149	0,0836	2,0499	1,9663
0,04	28,64	301,80	35,46	0,02820	0,0998	2,0253	1,9255
0,05	32,55	305,71	28,73	0,03481	0,1126	2,0064	1,8938
0,06	35,82	308,98	24,19	0,04134	0,1232	1,9908	1,8676
0,08	41,16	314,32	$18,\!45$	0,05421	0,1402	1,9664	1,8262
0,10	45,45	318,61	14,95	0,06688	0,1538	1,9478	1,7940
0,12	49,06	322,22	12,60	0,07738	0,1650	1,9326	1,7676
0,15	53,60	326,76	10,21	0,09791	0,1790	1,9140	1,7350
0,20	59,67	332,83	7,795	0,1283	0,1974	1,8903	1,6929
0,25	64,56	337,72	6,322	0,1582	0,2120	1,8718	1,6598
0,30	68,68	341,84	5,328	0,1877	0,2241	1,8567	1,6326
0,35	72,24	345,40	4,614	0,2169	0,2345	1,8436	1,6090
0,40	75,42	348,58	4,069	0,2458	0,2437	1,8334	1,5897
0,50	80,86	354,02	3,301	0,3029	0,2592	1,8150	1,5558
0,60	85,45	358,61	2,783	0,3594	0,2721	1,8001	1,5280
0,70	89,45	362,61	2,409	0,4152	0,2832	1,7874	1,5042
0,80	92,99	366,15	2,125	0,4705	0,2930	1,7767	1,4837
0,90	96,18	369,34	1,904	0,5253	0,3018	1,7673	1,4655
1,0	99,09	372,15	1,725	0,5797	0,3096	1,7587	1,4491
1,1	101,76	374,92	1,578	0,6337	0,3168	1,7510	1,4342
1,2	104,25	377,41	1,455	0,6875	0,3235	1,7440	1,4205
1,3	106,56	379,72	1,350	0,7410	0,3297	1,7375	1,4078
1,4	108,74	381,90	1,259	0,7942	0,3354	1,7315	1,3961
1,5	110,79	384,95	1,180	0,8472	0,3408	1,7260	1,3852
1,6	112,73	385,89	1,111	0,8999	0,3459	1,7209	1,3750
1,8	110,33	389,49	0,9952	1,005	0,3004	1,7115	1,3001
2,0	119,02	392,78	0,9010	1,109	0,3038	1,7029	1,0091
2,2	122,00	<b>9</b> 99,01	0,6240	1,210	0,3713	1,0004	1,0207
2,4	125,40	398,62	0,7601	1,310	0,3780	1,0884	1,3098
2,0	128,08	401,24	0,7052	1,418	0,3893	1,0819	1,2900
2,8	130,33	403,71	0,0078	1,020	0,3914	1,0759	1,2040
3,0 3.2	132,88	400,04	0,0100	1,022 1.723	0,3973	1,0705	1,2730
0,2 9.4	195,00	410.94	0,0001	1,720	0,4001	1,0000	1,2022
0,4 26	137,18	410,34	0,0480	1,824	0,4081	1,0001	1,2020
3,0	139,18	414,04	0,0190	1,925	0,4150	1,0557	1,2427
<b>3,</b> 0 <b>4</b> 0	141,09	414,20	0,4939	2,025 9 195	0,4170	1,0014	1,2000
4.5	142,32 147 20	420.36	0.4213	2,120 2.374	0.4326	1,6380	1,2255
-,0 5.0	151 11	494 97	0.3816	2 621	0 4422	1 6297	1,1875
55	151,11	427.87	0.3480	2,867	0.4510	1,6195	1,1685
6.0	158.08	431.24	0.3213	3,112	0.4591	1.6151	1,1560
6.5	161.15	434.31	0,2980	3,356	0,4666	1,6088	1,1422
7,0	164.17	437.33	0,2778	3,600	0,4737	1,6029	1,1292
· · ·	,-·		-,				

Druck	Temperatur	Wärmeinhalt ITkcal/kg		Ver- damp-	Energ ITkcal	gie /kg		Р.
kg/em²	° c	der	des	fungs- wärme	des	des	$u^{\prime\prime}-u^{\prime}$	(v''v')
Kg/Cm	Ŭ	Wassers	Damp-	IT heal/hg	Wassers	Damp-	222	= '
p	t	i'	$i^{ies}$	r r	u'	<i>u'</i>	e	Ψ
0.01	6 70	6 72	600.1	502 /	6 72	560 2	569 6	20.9
0,01	12 74	19 78	602.8	595,4	12 78	509,5	558 5	31.5
0.02	17 20	17 24	604.8	587.4	17 24	572.6	555.4	32.0
0,02	20.78	20.80	606.4	585.6	20.80	574.0	553.2	32.4
0.03	23.77	23,79	607.7	583.9	23,79	575.0	551.2	32.7
0.04	28.64	28.65	609.8	581.1	28.65	576.6	547.9	33.2
0,05	32,55	32,55	611,5	578,9	32,55	577,9	545,3	33,6
0,06	35,82	35,81	612,9	577,1	35,81	578,9	543,1	34,0
0,08	41,16	41,14	615,2	574,1	41,14	580,6	539,5	34,6
0,10	45,45	45,41	617,0	571,6	45,41	582,0	536,6	35,0
0,12	49,06	49,01	618,5	569,5	49,01	583,1	534,1	35,4
0,15	53,60	53,54	620,5	567,0	53,54	584,6	531,1	35,9
0,20	59,67	59,61	623,1	563,5	59,61	586,6	527,0	36,5
0,25	64,56	64,49	625,1	560,6	64,48	587,5	523,0	37,0
0,30	68,68	68,61	626,8	558,2	68,60	589,4	520,8	37,4
0,35	72,24	72,17	628,2	556,0	72,16	590,3	518,2	37,8
0,40	75,42	75,36	629,5	554,1	75,35	591,4	516,0	38,1
0,50	80,86	80,81	631,6	550,8	80,80	593,0	512,2	38,6
0,60	85,45	85,41	633,4	548,0	85,40	594,3	508,9	39,1
0,70	89,45	89,43	634,9	545,5	89,41	595,4	506,0	39,5
0,80	92,99	92,99	630,Z	043,2 541 0	92,97	507.2	5011	39,8
0,90	90,18	90,19	037,4	041,2	90,17	597,5	901,1	40,1
1,0	99,09	99,12	638,5	539,4	99,10	598,1	499,0	40,4
1,1	101,76	101,81	639,4	537,6	101,78	598,8	497,0	40,6
1,2	104,25	104,32	640,3	536,0	104,29	599,4	495,1	40,9
1,0	100,00	100,00	041,2	034,0 599 1	100,03	600.7	493,4	41,1
1,4	100,74	100,00	042,0	033,1 ~91.0	108,82	000,7 col 4	491,9	41,2
1,5	110,79	110,92	042,8	531,9 520 6	110,88	601.0	490,0	41,4
1.8	116 33	112,05	644 7	598 9	112,65	602.8	486 3	/1 0
2.0	119.62	119.87	645.8	525.9	119.82	603.5	483 7	42.2
2,2	122,65	122,9	646,8	523,9	122,8	604,3	481,5	42,4
2,4	125,46	125,8	647,8	522,0	125,7	605,0	479,3	42,7
2,6	128,08	128,5	648,7	520,2	128,4	605,7	477,3	42,9
2,8	130,55	131,0	649,5	518,5	130,9	606,3	475,4	43,1
3,0	132,88	133,4	650,3	516,9	133,3	607,0	473,7	43,2
3,2	135,08	135,6	650,9	515,3	135,5	607,4	471,9	43,4
3,4	137,18	137,8	651,6	513,8	137,7	607,9	470,2	43,6
3,6	139,18	139,8	652,2	512,4	139,7	608,4	468,7	43,7
3,8 4 0	141,09	141,8	052,8	511,0	141,7	600 2	407,1	43,9
±,∪ 45	142,92	140,0	654 7	506 7	143,0	610.9	400,8	44,0
	151 11	140,0	004,1	500,7	147,9	010,3	402,4	44,3
5,0 5,5	151,11	155.9	000,8	501 1	152,0	619 0	409,1	44,0
6,0	158 08	150,0	657 9	409 5	150,7	619 A	450,5 459 K	44,0
6.5	161.15	162.6	658.7	496.2	162.4	613.4	451.0	45.2
7.0	164.17	165.6	659.4	493.8	165.4	613.8	448.4	45.4
						- , -	- ,	

und Dampf bei Sättigung.

Fortsetzung der

-							
Druck	Temperatur		Spez. Volum d. Dampfes	Spez . Gewicht d. Dampfes	Entro ITkcal/	s''—s'	
kg/cm²	°C	°K	m³/kg	kg/m³	des Wassers	des Dampfes	• ==
p	t	T	v''	γ''	8'	s"	$m{r}/m{T}$
7,5	166,96	440,12	0,2602	3,842	0,4803	1,5974	1,1171
8.0	169.61	442.77	0.2448	4.085	0.4865	1.5922	1,1057
85	172.11	445 27	0 2311	4.327	0.4923	1.5874	1,0951
9,0	174.53	447 69	0 2189	4.568	0.4980	1,5827	1.0847
9.5	176.82	449.98	0.2080	4.809	0.5033	1.5782	1.0749
10	170,04	459.90	0,1001	5.040	0 5085	1,6740	1 0665
10	179,04	402,20	0,1981	5,049	0,5085	1,0740	1,0000
11	183,20	400,00	0,1808	0,030 6 010	0,5180	1,0001	1,0401
12	187,08	400,29	0,1604	0,010	0,5279	1,5592	1,0333
13	190,71	403,87	0,1541	0,488	0,0302	1,5520	1,0174
14	194,13	467,29	0,1435	0,907	0,5430	1,5404	1,0034
15	197,36	470,52	0,1343	7,446	0,5503	1,5406	0,9903
16	200,43	473,59	0,1262	7,925	0,5572	1,5351	0,9779
17	203,35	476,51	0,1190	8,405	0,5638	1,5300	0,9662
18	206,14	479,30	0,1126	8,886	0,5701	1,5251	0,9550
19	208,81	481,97	0,1068	9,366	0,5761	1,5205	0,9444
20	211.38	484 54	0 1016	9.846	0.5820	1.5160	0.9340
20	216,23	489 39	0.09251	10,81	0.5928	1,5078	0.9150
94	220 75	403 01	0,08492	11 78	0,6026	1,5060	0 8974
24	224 99	498 15	0,00402	12 75	0,6120	1 4926	0,8806
20	228,98	509 14	0,07040	13 72	0,6206	1 4857	0,8651
20	220,00	502,14	0,07200	14,70	0,0200	1,1007	0,0001
30	232,76	505,92	0,06802	14,70	0,0290	1,4793	0,8003
32	236,35	509,51	0,06375	10,09	0,0308	1,4732	0,8304
34	239,77	512,93	0,05995	10,08	0,6443	1,4673	0,8230
36	243,04	516,20	0,05658	17,68	0,0515	1,4017	0,8102
38	246,17	519,33	0,05353	18,08	0,0584	1,4504	0,7980
40	249,18	522,34	0,05078	19,69	0,6649	1,4513	0,7864
42	252,07	525,23	0,04828	20,71	0,6712	1,4463	0,7751
44	254,87	528,03	0,04601	21,73	0,6773	1,4415	0,7642
46	257,56	530,72	0,04393	22,76	0,6832	1,4369	0,7537
48	260,17	533,33	0,04201	23,80	0,6889	1,4324	0,7435
50	262,70	535,86	0,04024	24,85	0,6944	1,4280	0,7336
55	268,69	541.85	0,03636	27,50	0,7075	1,4176	0,7101
60	274,29	547,45	0.03310	30,21	0,7196	1,4078	0,6882
65	279,54	552,70	0,03033	32,97	0,7311	1,3986	0,6675
70	284,48	557,64	0,02795	35,78	0,7420	1,3897	0,6477
75	289 17	562 33	0.02587	38.66	0.7524	1.3813	0.6289
80	293 62	566 78	0.02404	41.60	0.7623	1.3731	0.6108
85	297.86	571.02	0.02241	44.62	0.7718	1.3654	0.5936
00	301 92	575.08	0,02241	47 71	0.7810	1 3576	0.5766
95	305.80	578 96	0,02050	50.91	0.7898	1,3500	0.5602
100	000,00	ron co	0,01004	54.01	0,7000	1,0000	0.5441
100	309,53	582,69	0,01845	04,21	0,7985	1,3424	0,0441
110	316,58	589,74	0,01637	61,08	0,8147	1,3279	0,0104
120	323,15	090,31	0,01462	08,42	0,0300	1,0100	0,4802
130	329,30	002,40	0,01312	70,23	0,8408	1,2998	0,4040
140	335,09	608,25	0,01181	84,08	0,8006	1,2858	0,4202
150	340,56	613,72	0,01065	93,90	0,8749	1,2713	0,3964
160	345,74	618,90	0,009616	104,0	0,8892	1,2564	0,3672
180	355,35	628,51	0,007809	128,0	0,9186	1,2251	0,3065
200	364,08	637,24	0,00620	161,2	0,9514	1,1883	0,2369
224	373,6	646,76	0,00394	254	1,022	1,01	0,078
225,5	374,2	647,4	0,00307	329	1,0	)6	0

Tabelle Ib

Druck	Temperatur	Wärmei <i>IT</i> kca	inhalt il/kg	Ver- damp- fungs-	Energ ITkcal	ie /kg	n''	P·	
kg/cm <sup>2</sup>	°c	des	des Damp-	wärme IT	des Wassers	des Damp-	=	(v''v')	
p	t	<i>i</i> '	$i^{fes}$	kcal/kg r	u'	fes u''	Q	$\psi$	
7,5	166,96	168,5	660,2	491,7	168,3	614,5	446,2	45,5	
8,0	169,61	171,3	660,8	489,5	171,1	614,9	443,8	45,7	
8,5	172,11	173,9	661,4	487,5	173,7	615,4	441,7	45,8	
9,0	174,53	176,4	662,0	<b>485,6</b>	176,2	615,9	439,7	45,9	
9,5	176,82	178,9	662,5	483,6	178,6	616,2	437,6	<b>46,</b> 0	
10	179,04	181.2	663,0	481,8	180,9	616,6	435,7	46,1	
11	183,20	185,6	663,9	478,3	185,3	617,3	432,0	46,3	
12	187,08	189,7	664,7	475,0	189,4	618,0	428,6	46,4	
13	190,71	193,5	665,4	471,9	193,2	618,5	425,3	46,6	
14	194,13	197,1	666,0	468,9	196,7	618,9	422,2	46,7	
15	197.36	200.6	666.6	466.0	200.2	619.4	419.2	46.8	
16	200,43	203,9	667,1	463,2	203,5	619,8	416,3	46,9	
17	203,35	207.1	667,5	460,4	206,6	620,1	413,5	46,9	
18	206,14	210,1	667,9	457,8	209,6	620,4	410,8	47,0	
19	208,81	213,0	667,2	455,2	212,5	620,7	408,2	47,0	
20	211.38	215.8	668.5	452.7	215.2	620.9	405.7	47.0	
22	216,23	221,2	668,9	447,7	220,6	621,2	400,6	47,1	
<b>24</b>	220,75	226,1	669,3	443,2	225,4	621,5	396,1	47,1	
<b>26</b>	224,99	230,8	669,5	438,7	230,1	621,8	391,7	47,0	
28	228,98	235,2	669,6	434,4	234,4	621,8	387,4	47,0	
30	232.76	239.5	669.7	430.2	238.6	621.9	383.3	46.9	
32	236,35	243.6	669.7	426.1	242.7	621.9	379.2	46,9	
34	239.77	247.5	669.6	422.1	246.5	621.8	375.3	46,8	
36	243,04	251.2	669,5	418,3	250,2	621,8	371,6	46,7	
38	246,17	254,8	669,3	414,5	253,7	621,7	368,0	46,5	
40	249.18	$258.2^{\circ}$	669.0	410.8	257.0	621.4	364.4	46.4	
42	252,07	261,6	668,8	407.2	260,4	621.3	360,9	46,3	
44	254,87	264.9	668,4	403,5	263,6	621,0	357,4	46,1	
46	257,56	268,0	668,0	.400,0	266,6	620,6	354,0	46,0	
<b>4</b> 8	260,17	271,2	667,7	396,5	269,8	620,5	351,7	45,8	
50	262.70	274.2	667.3	393.1	272.7	620.2	347.5	45.6	
55	268,69	281,4	666, 2	384,8	279,7	619,3	339,6	45,2	
60	274,29	288,4	665,0	376, 6	286,6	618,5	331,9	44,7	
65	279,54	294,8	663,6	368,8	292,8	617,5	324,7	44,1	
70	284,48	300,9	662,1	361,2	298,7	616,3	317,6	43,6	
<b>75</b>	289,17	<b>307,</b> 0	660,5	353,5	<b>304,</b> 6	615,1	310,5	43,0	
80	293,62	312,6	658,9	346,3	310,0	613,8	303,8	42,5	
85	297,86	318,2	657,0	338,8	315,4	612,4	297,0	41,8	
90	301,92	323,6	655,1	331,5	320,6	610,9	290,3	41,2	
95	305,80	328,8	653,2	324,4	325,6	609,5	283,9	40,5	
100	309,53	<b>334,</b> 0	651,1	317,1	<b>330,</b> 6	607,9	277,3	39,8	
110	316,58	<b>344,</b> 0	646,7	302,7	340,2	604,5	264,3	38,4	
120	323,15	353,9	641,9	288,0	<b>3</b> 49,6	600,8	251,2	36,8	
130	<b>329,3</b> 0	<b>363,</b> 0	636,6	273,6	358,3	596,7	238,4	35,2	
140	335,09	372,4	631,0	258,6	367,2	592,3	225,1	33,5	
150	340,56	381,7	624,9	243,2	375,9	587,5	211,6	31,6	
160	345,74	390,3	618,3	227,5	384,4	582,2	197,8	29,7	
180	355,35	410,2	602,5	192,3	402,5	569,6	167,1	25,2	
200	364,08	431,5	582,3	150,8	422,1	553,3	131,2	19,6	
<b>224</b>	373,6	478	532	54	464	511	47	7	
225,6	374,2	5	05	0	4	88	0	0	

•0	1,0 at		5,0 at			10,0 at			25 at			
	v	i	8	v	i	8	v	i	8	v	i	8
0 10 20	0,001000 0,001000 0.001002	0,0 10,1 20 1	0,0000 0,0361 0.0708	0,001000 0,001000 0,001002	0,1 10,2 20,1	0,0000	0,001000 0,001000	0,2 10,3	0,0000 0,0361	0,000999 0,000999	0,6 10,6 20,6	0,0000 0,0360
20 30 40	0,001002 0,001004 0,001008	30,0 40,0	0,1042 0,1365	0,001002 0,001004 0,001008	30,1 40,1	0,1042 0,1365	0,001001 0,001004 0,001008	20,3 30,2 40,2	0,1041 0,1364	0,001001 0,001003 0,001007	20,0 30.5 40,5	0,1040 0,1363
50 60	$0,001012 \\ 0,001017$	50,0 60,0	0 1680 0,1984	0,001012 0,001017	50,0 60,0	0,1679 0,1983	$0,001012 \\ 0,001017$	$50,2 \\ 60,1$	0,1678 0,1982	$0,001011 \\ 0,001016$	50,4 60,4	0,1677 0,1980
70 80 90	$\begin{array}{c} 0,001023 \\ 0,001029 \\ 0,001036 \end{array}$	69,9 80,0 90,0	0,2280 0,2567 0,2848	0,001023 0,001029 0.001036	70.0 80,0 90 1	0,2279 0,2566 0.2847	0,001022 0 001029 0.001035	70,1 80,1 90,1	$0,2278 \\ 0,2565 \\ 0.2846$	0,001022 0,001028 0.001035	70,4 80,4 90,4	0,2275 0,2562 0.2843
100 110	1,730 1,781	639,1 644,2	1,7599 1,7736	0,001043 0,001051	$100,1 \\ 110,2$	$0,3120 \\ 0,3386$	0,001043 0,001510	$100,2 \\ 110,3$	$0,3119 \\ 0,3385$	0,001042 0.001050	100,5 110,5	0,3116
$120 \\ 130 \\ 140$	1,830 1,879 1,927	649,1 653,8 658,5	1,7862 1,7981 1,8096	0,001060 0,001070 0,001080	120,3 130,5 140.7	$0,3646 \\ 0,3901 \\ 0.4150$	0,001060 0,001069 0.001079	120,4 130,6 140.7	$0,3645 \\ 0,3900 \\ 0.4149$	0,001059 0,001069 0.001079	120,6 130,8 141.0	0,3642 0,3896 0,4145
150	1,976	663,2	1,8207	0,001091	150,9	0,4395	0,001090	151,0	0,4394	0,001089	151,2	0,4390
$\begin{array}{c} 160 \\ 170 \end{array}$	$2,024 \\ 2,072$	667,9 672,5	$1.8316 \\ 1,8422$	0,3918 0,4026	$\substack{661,3\\666,9}$	$1,6424 \\ 1,6552$	0,001102 0,001114	161,3 171,7	0,4635 0,4873	0,001101 0,001113	161,5 171,9	0,4630 0,4867
180 190	$2,120 \\ 2,167$	$677,2 \\ 681,8$	$1,8526 \\ 1,8628$	$0,4132 \\ 0,4235$	$672,2 \\ 677,2$	$1,6669 \\ 1,6780$	$0,1987 \\ 0.2048$	663,6 670,3	$1,5755 \\ 1,5898$	$0,001126 \\ 0,001140$	182,3 192,9	0.5100 0 <sub>.</sub> 5330
200 210 220	2,215 2,263 2,311	686,5 691,1 695,8	1,8727 1,8824 1,8920	0,4337 0,4438 0,4539	682,2 687,2 692,1	$1 6886 \\ 1,6989 \\ 1,7090$	0 2105 0,2161 0 2215	676,1 681,6 687,2	$1.6024 \\ 1,6141 \\ 1.6251$	0,001156 0,001172 0,001190	203,6 214,4 225,3	0,5558 0,5785 0,6009
230 240	$2,358 \\ 2,406$	700,5 705,2	$1,9014 \\ 1,9106$	$0.4639 \\ 0,4738$	697.0 701,9	$1,7189 \\ 1,7285$	$0,2269 \\ 0,2322$	692,4 697.6	$1,6357 \\ 1,6459$	$0,08367 \\ 0,8646$	675,0 682,2	1,5074 1 5216
250 260 270 280 290	2,453 2,501 2,548 2,596 2,643	709,9 714,6 719,3 724,0 728,8	$1,9197 \\ 1,9286 \\ 1,9374 \\ 1,9460 \\ 1,9545$	0,4837 0,4936 0,5034 0,5132 0,5230	706,8 711,6 716,5 721,4 726,2	1,7380 1,7472 1,7562 1,7651 1,7738	$\begin{array}{c} 0,2375\\ 0,2427\\ 0,2478\\ 0,2529\\ 0,2580 \end{array}$	702,8 707,9 712,9 717,9 723,0	1,6558 1,6655 1,6750 1,6842 1,6932	0,08909 0,09161 0,09405 0,09642 0,09874	688,9 695,2 701,2 707,1	$1,5345 \\ 1,5464 \\ 1,5577 \\ 1,5684 \\ 1,5797$
300 310 320	2,691 2,738 2,785	733,5 738,3 743,1	1,9629 1,9711 1,9793	0,5328 0,5425 0,5522	731.1 736,0 740,9	1,7824 1,7909 1,7992	0,2630 0,2681 0,2731	728,1 733,1 738,2	1,7021 1,7108 1,7194	0.1010 0,1033 0,1055	718,6 724,1 729,6	1,5887 1,5983 1,6077
330 340	2,833 2 880	747,9 752 7	1,9873 1 9952	$0,5619 \\ 0.5716$	745,8 750 7	$1,8074 \\ 1 8154$	$0,2781 \\ 0 2830$	743,2 748,2	$1,7278 \\ 1,7361$	$0\ 1077\ 0,1098$	$735\ 1\ 740,6$	$1 \ 6169 \\ 1,6258$
350 360 370 380	2,927 2,975 3.022 3,069	757,5 762,3 767,2 772,1	2,0030 2,0107 2,0183 2,0258 2,0228	0,5813 0,5909 0,6005 0,6101	755,6 760,5 765,5 770,4	1,8234 1,8312 1,8390 1,8466	0,2880 0,2929 0,2979 0,3028	753,3 758,3 763,3 768,4	1,7442 1.7522 1,7601 1,7679	0.1120 0 1141 0,1162 0,1183	746,0 7514 756,7 762,1	1,6346 1 6431 1,6515 1,6598
390 400 410	3,110 3,164 3,211	777,0 781,9 786,8	2,0333 2,0407 2,0480	0,6293 0,6389	775,4 780,4 785,4	1,8542 1,8616 1,8690	0,3077 0,3126 0.3174	773,4 778,4 783.5	1,7756 1,7831 1,7906	0,1204 0,1225 0,1245	767,4 772,7 778,0	1,6679 1,6758 1,6836
420 430 440	3,258 3,305 3,353	791,8 796,7 801,7	2,0552 2,0622 2,0693	0,6485 0,6581 0,6676	790,4 795,4 800,5	1,8763 1,8835 1,8906	0,3223 0,3272 0,3320	788,6 793,7 798,8	1,7980 1,8053 1,8125	0,1266 0,1286 0,1307	783,3 788,7 794,0	1,6914 1,6990 1,7075
450 460 470	3,400 3,447 3,494	806,7 811,8 816,8	2,0764 2,0833 2.0902	0,6772 0,6867 0,6963	805,5 810,6 815,7	1,8977 1,9047 1,9116	0,3369 0,3417 0.3465	804,0 809,1 814,3	1,8197 1.8268 1.8338	0,1327 0,1347 0,1367	799,3 804,6 809 9	1,7140 1,7213 1.7286
480 490	3,541 3,588	821,9 827,0	2,0970 2,1037	0,7058 0,7153	820.8 826,0	1,9185 1,9253	0,3514 0,3562	819,4 824,6	1,8407 1,8476	0,1387 0,1407	815,3 820,6	1,7357 1,7427
500 510 520	3,636 3.683 3,730	832,1 873,3 842,5	2,1104 2,1170 2,1235	0,7248 0,7344 0,7439	831,1 836,3 841,6	1,9320 1,9387 1,9453	0,3610 0,3658 0,3706	829,8 835,1 840,3	1,8544 1,8611 1,8678	0,1427 0.1446 0,1466	826,0 831,4 836,8	1,7497 1,7566 1,7634
530 540	3,777 3,824 3,871	847,7 852,9 858 1	2,1300 2,1365 9 1490	0,7534 0,7629 0,7724	840,8 852,1 857 2	1,9518 1,9583	0,3754 0,3802	845,6 850,9	1,8744 1,8809	0,1486 0,1506 0,1596	842,2 847,6	1,7702 1,7769
990	0,071	550,r	4,1±40	0,1144	001,0	1,0040	0,000	000,1	1,0010	0,1020	004,9	1,1000

Tabelle II. Zustandsgrößen v, i und s von Wasser und überhitztem Dampf. Oberhalb der waagerechten Querstriche herrscht flüssiger, darunter dampfförmiger Zustand.

## Dampftabellen.

	50 at		75 at			100 at			125 at			
	v	i	8	v	i	8	v	$\mid i \mid$	8	v	i	8
0 10	0,000998 0,000998	1,2 11,2	0,0001	0,000997 0,000997	1,8 11,8	0,0001 0,0358	0,000995 0,000996	2,4 12,3	0,0001	0,000994 0,000995	3,0 12,9	0,0002
20 30 40	0,001000 0,001002 0.001006	21,1 31,1 41.0	0,0705	0,000999 0,001001 0.001005	21,7 31,6 41.5	0,0703 0,1037 0,1359	0,000998	22,2 32,1 42,1	0,0702 0,1035 0.1356	0,000996	22,8 32,7 42.6	0,0701 0,1033 0,1354
50 60	0,001010	51,0 60,9	0,1674	0,001009	51,5 61 4	0,1671	0,001008	52,0 61.9	0,1667	0,001007	52,5 62.4	0,1665
70 80	0,001020 0,001027 0,001033	70,9 80,9	0,2271 0,2558 0,2838	0,001019 0,001026 0,001032	71 4 81,4	0.2268	0,001018 0,001024 0,001031	71,8 81,8 91.8	0,2264 0,2550 0,2820	0,001017 0,001023 0,001030	72,3 92,2	0,2260
90 100 110	0,001030 0,001041 0,001049	100,9 111,0	0,3111	0,001032 0,001040 0,001048	101,4 111,4	0,3106	0,001031 0,001038 0,001046	101,8 111,8	0,2025 0,3101 0,3367	0,001030 0,001037 0,001045	102,2 112,3	0,3096 0,3362
$120\\130\\140$	0,001058 0,001067 0,001077	121,1 131,2 141,4	0,3637 0,3891 0,4140	0,001056 0,001066 0,001076	121,5 131,6 141,8	0,3032 0,3886 0,4134	0,001033 0,001064 0,001074	121,9 132,0 142,1	0,3626 0,3880 0,4128	0,001054 0,001063 0,001073	122,3 132,4 142,5	0,3622 0,3875 0,4123
150 160 170	0,001088 0,001099 0,001111	151,6 161,8 172,2	0,4383 0,4622 0,4857	0,001086 0,001097 0,001110	152,0 162,2 172,5	0,4377 0,4616 0,4849	0,001085 0,001096 0,001108	152,3 162,5 172,8	$0.4371 \\ 0,4608 \\ 0,4841$	0,001083 0,001094 0,001106	152,7 162,9 173,2	0,4365 0,4602 0,4835
180 190	0,001124 0,001138	182,6 193,2	0,5090	0,001122 0,001136 0,001151	182,9 193,4 204 1	0,5081	0,001120	183,2 193,7 204 3	0,5072 0,5301 0,5597	0,001118 0,001132	183,5 194,0	0,5065
200 210 220 230 240	0,001133 0,001169 0,001187 0,001206 0,001227	205,8 214,6 225,5 236,5 247,8	0,5773 0,5996 0,6217 0,6439	0,001101 0,001167 0,001184 0,001203 0,001223	214,8 225,6 236,6 -247,8	0,5762 0,5984 0,6204 0,6426	0,001164 0,001181 0,001199 0,001219	204,5 215,0 225,8 236,7 247,9	0,5327 0,5751 0,5973 0,6192 0,6412	0,001140 0,001162 0,001178 0,001196 0,001216	215,2 226,0 236,9 248,0	0,5741 0,5961 0,6180 0,6399
250 260	$0,001250 \\ 0,001275$	259,2 271,0	$0,6661 \\ 0,6885$	$0,001245 \\ 0,001280$	259,2 270,9	0,6647 0,6868	$0,001241 \\ 0,001265$	259,3 270,9	0,6632 0,6852	0,001237 0,001260	259,3 270,8	0,6618 0,6836
270 280	$0,04162 \\ 0 04335$	674,6 683,6	$1,4416 \\ 1,4580$	0,001298 0,001329	282,8 295,2	$0,7088 \\ 0,7313$	0,001292 0,001322	282,7 294,9	0,7071 0,7293	$0,001286 \\ 0,001316$	282,5 294,6	0,7054 0,7274
290 300	0,04496 0.04647	691,8 699 5	1,4728 1 4863	0,02610 0.02749	661,5 673.1	1,3840 1 4038	0,001357	307,5 320 7	0,7520 0.7751	0,001349	307,0 319.9	0,7496
310 320	0,04791 0,04928	706,7 713,6	1,4987 1,5104	0,02883 0,03005	683,7 693,1	1,4219 1,4380	0,01850 0,01985	651.7 666,0	1,3435 1,3681	0,001433 0,001491	333,6 348,3	0,7960 0,8213
330 340	0,05060 0,05189	720,2 726,6	1,5216 1,5322	0,03118 0,03225	701,8 710,0	1,4526 1,4665	0,02102 0,02209	678,3 689,2	1,3886 1,4066	0,01439 0,01561	646,6 662,9	1,3190 1,3459
360 360 370 380 390	0,05314 0,05436 0,05556 0,05673 0,05789	732,9 739,1 745,1 751,1 757,0	1,5423 1,5521 1,5616 1,5708 1.5797	0,03327 0,03425 0,03519 0,03609 0,03696	717,7 725,1 732,1 738,9 745,6	$1,4785 \\ 1,4802 \\ 1,5013 \\ 1,5121 \\ 1.5220$	0,02307 0,02397 0,02481 0,02561 0,02637	699,2 708,4 717,0 725,2 733.0	1,4228 1,4375 1,4510 1,4636 1.4754	0,01665 0,01756 0,01840 0,01917 0.01989	676,4 688,4 699,2 709.2 718.5	$1,3677 \\ 1,3867 \\ 1,4038 \\ 1,4192 \\ 1.4332$
400 410 420 430 440	0,05904 0,06017 0,06128 0,06239 C 06349	762,8 768,6 774 3 780 0	1,5884 1,5969 1 6053 1 6135 1 6215	0,03781 0,03865 0 03947 0 04028 0 04107	752,1 758,6 764,9 771,0	1,5320 1,5411 15503 15592 15678	0,02710 0,02781 0,02850 0,02916 0,02981	740,4 747,6 754,6 76,14	1,4865 1,4971 1,5073 1,5170	0,02057 0,02122 0,02184 0,02244 0,02201	727,2 735,5 743,4 751,0	1,4462 1,4585 1,4701 1,4810
450 460 470 480	0,065457 0,06565 0,06672 0,06778	791 4 797,0 802,7 808,3	$1,6294 \\ 1,6372 \\ 1,6449 \\ 1,6524$	0,04185 0,04262 0,04338 0,04414	783,2 789,2 795,2 801,1	1,5763 1,5846 1,5927 1,6006	0,03045 0,03107 0,03168 0,03229	774,7 781,1 787,5 793,8	1,5204 1,5356 1,5445 1,5532 1,5616	$\begin{array}{c} 0,02351\\ 0,02357\\ 0,02411\\ 0,02464\\ 0,02516\end{array}$	765,5 772.5 779,3 786,1	1,4914 1,5014 1,5110 1,5203 1,5293
490 500 510	0,06884 0,06989 0,07094	813,9 819,5 825,1	1,6598 1,6671 1,6743	0,04489 0,04563 0,04636	807,0 812,9 818,8	1,6084 1,6161 1,6236	0,03288 0,03347 0,03405	800,0 806,2 812,4	1,5698 1,5779 1,5858	0,02567 0,02616 0,02665	792,7 799,2 805,7	1,5380 1,5465 1,5548
520 530 540 550	0,07198 0,07301 0,07404 0.07507	830,7 836,3 841 9 847 6	1,6814 1,6884 1,6954 1,7024	0,04709 0,04781 0,04853 0.04925	824,7 830,5 836,3 842 1	1,6317 1,6384 1,6456 1,6528	0,03462 0,03519 0,03576	818,5 824,5 830,6 836,6	1,5936 1,6013 1,6089	0,02714 0,02762 0,02809	812,1 818,5 824,8 830,0	1,5029 1,5709 1,5787
200	3,01001	JII,0	1,10441	0,0104040	<b>J12</b> ,1	1,0020	0,00002	000,0	1,0104	0,02000	000,9	1 0004

Tabelle II. (Fortsetzung.) Zustandsgrößen v, i und s von Wasser und überhitztem Dampf.
### Anhang: Dampftabellen und Tafeln.

	150 of			200 at			1	25 W 12 P 1			200 at		
°C			1 .		200 at								
	<u>v</u>	$\frac{1}{1}$	8	<u> </u>	1	8	<u> </u>	1 2	8	<u>v</u>	1	8	
0	0,000993	3,6	0,0002	0,000991	4,7	0,0003	0,000988	5,9	0,0003	0,000986	7,1	0,0003	
10	0,000994	13,4	0,0356	0,000991	14,6	0,0355	0,000989	15,7	0,0354	0,000987	16,8	0,0354	
<b>20</b>	0,000995	23,3	0,0700	0,000993	24,4	0,0697	0,000991	25,5	0,0695	0,000989	26,6	0,0693	
30	0,000998	33,2	0,1032	0,000996	34,3	0,1028	0,000994	35,3	0,1025	0,000992	36,4	0,1021	
40	0,001002	43,1	0,1352	0,001000	44,1	0,1347	0,000997	45,1	0,1343	0,000995	46,2	0,1338	
50	0,001006	53,0	0,1662	0,001004	54,0	0,1657	0,001002	55,0	0,1652	0,001000	56,0	0,1647	
60 70	0,001010	62,9	0,1963	0,001008	63,8	0,1958	0,001006	64,8	0,1952	0,001004	65,8	0,1947	
70	0,001016	12,8	0,2257	0,001014	73,7	0,2251	0,001012	74,7	0,2244	0,001010	75.7	0.2238	
90	0.001022	92.7	0,2343	0.001020	93.6	0.2530	0.001018	94.5	0,2528	0.001012	95.4	0,2322	
100	0.001036	102 7	0.3002	0.001034	102.6	0.3084	0.001031	104 5	0 3075	0.001020	105 4	0.3069	
110	0.001044	112.7	0.3357	0.001042	113 6	0.3348	0.001039	114 4	0.3339	0.001023	115 3	0.3330	
120	0.001052	122.7	0,3617	0.001050	123.6	0.3607	0.001047	124.4	0.3597	0.001045	125.3	0.3587	
130	0,001062	132,8	0,3870	0,001059	133.7	0,3859	0,001056	134,4	0,3849	0.001054	135.2	0 3838	
140	0,001071	142,9	0,4117	0,001068	143,7	0,4106	0,001066	144,5	0,4095	0,001063	145,2	0,4084	
150	0,001081	153.1	0,4359	0,001078	153,8	0,4347	0,001075	154,6	0,4336	0,001073	155,3	0,4324	
160	0,001092	163,2	0,4595	0,001089	163,9	0,4583	0,001086	164,7	0,4571	0,001083	165,4	0,4559	
170	0,001104	173,5	0,4827	0,001101	174,1	0,4814	0,001097	174,8	0,4801	0,001094	175,5	0,4789	
180	0,001117	183,8	0,5057	0,001113	184,4	0,5042	0,001109	185,0	0,5028	0,001106	185,7	0,5015	
190	0,001130	194,2	0,5284	0,001126	194,8	0,5268	0,001122	195,4	0,5253	0,001118	195,9	0,5239	
200	0,001144	204,8	0,5509	0,001140	205,3	0,5492	0,001135	205,7	0,5475	0,001131	206 2	0,5459	
210	0,001159	215,4	0,5731	0,001154	215,8	0,5712	0,001150	216,2	0,5694	0,001145	216,6	0,5676	
220	0,001176	226,1	0,5951	0,001170	226,5	0,5930	0,001165	226,8	0,5910	0,001160	227,1	0,5890	
230	0,001193	237,0	0,6169	0,001187	237,3	0,6147	0,001182	237,5	0,6125	0,001176	237,8	0,6103	
240	0,001212	248,0	0,6587	0,001206	248,2	0,0363	0,001199	248,4	0,6338	0,001193	248,6	0,0315	
250	0,001233	259,3	0,6605	0,001225	259,4	0,6578	0,001218	259,5	0,6552	0,001212	259,6	0,6526	
260	0,001256	270,8	0,6822	0,001247	270,7	0,6792	0,001239	270,7	0,6764	0,001232	270,7	0,6736	
270	0,001281	282,5	0,7038	0,001271	282,2	0,7007	0,001262	282,1	0,6976	0,001253	282,0	0,6945	
280 290	0,001309	306.7	0,7250	0,001298 0.001327	294,0 306.1	0,7222	0.001287	305.6	0,7188	0.001277	305.2	0.7364	
900	0.001279	210.2	0 7600	0.001961	910 4	0 7655	0.001346	917.6	0.7614	0.001999	917.0	0 7574	
310	0.001421	332.6	0,7099	0.001301	331 1	0,7055	0.001382	330 1	0,7014	0,001366	329.2	0,7786	
320	0.001474	346.9	0.8173	0.001446	344.7	0.8109	0,001423	343.2	0.8054	0.001403	342.0	0.8002	
330	0,001542	362,5	0,8435	0,001502	359,2	0,8351	0,001471	357,0	0,8286	0,001446	355,3	0,8225	
340	0,001639	380,5	0.8732	0,001573	375,0	0,8611	0,001530	371,6	0,8528	0,001497	369,1	0,8456	
350	0,01198	647,5	1,3079	0,001671	393,1	0,8904	0,001606	387,7	0,8788	0,001558	383,9	0,8694	
360	0,01304	663,9	1,3341	0,001841	416,6	0,9280	0,001703	405,8	0,9080	0,001635	400,2	0,8958	
370	0,01394	677,9	1,3560	0,00745	610,2	1,2315	0,001868	428,6	0,9441	0,00174	418,4	0,9240	
380	0,01474	690,4	1,3753	0,00868	640,2	1,2775	0,00255	468,5	1,0049	0,00190	440,2	0,9577	
390	0,01546	701,7	1,3925	0,00956	660,7	1,3088	0,00513	584,6	1,1813	0,00226	470,2	1,0034	
400	0,01613	712,2	1,4081	0,01031	676,6	1,3327	0,00637	622,4	1,2378	0,00302	524,5	1,0847	
410	0,01676	721,9	1,4223	0,01096	690,2	1,3527	0,00720	647,5	1,2744	0,00429	582,2	1,1698	
420	0,01735	731,0	1,4356	0,01154	702,4	1,3705	0,00788	666,7	1,3029	0,00518	616,8	1,2201	
430	0,01790	739,0	1,4480	0,01208	713,6	1,3865	0,00845	682,2	1,3249	0,00589	641,5	1,2555	
440	0,01845	141.9	1,4597	0,01258	724,0	1,4012	0,00897	695,6	1,3435	0,00648	660,8	1,2827	
450	0,01894	755,8	1,4708	0,01306	733.7	1 4148	0,00945	707,8	1.3606	0,00698	677,4	1,3059	
400	0,01944	703,4	1,4813	0,01352	743,0	1,4276	0;00989	719,2	1,3700	0,00743	092,2	1,3203	
480	0.02030	778 0	1 5010	0.01496	760 5	1 4511	0.01025	740 5	1 4052	0,00784	718 1	1 3610	
490	0,02084	785.1	1,5103	0,01475	768.7	1,4619	0,01104	750.2	1,4182	0.00857	729.5	1,3761	
500	0.02128	792.0	1.5193	0.01513	776 6	1 4799	0.01138	759.9	1.4302	0.00890	740.2	1.3900	
510	0,02171	798.8	1,5280	0,01550	784.2	1,4819	0,01171	768.3	1,4414	0,00920	750,3	1,4030	
520	0,02214	805,5	1,5365	0,01586	791,6	1,4913	0,01203	776,5	1,4519	0,00949	759.8	1,4151	
530	0,02256	812,1	1,5448	0,01621	798,8	1,5004	0,01234	784,4	1,4619	0,00978	768,9	1.4264	
540	0,02297	818,6	1,5530	0,01655	805,8	1,5091	0,01265	792,1	1,4715	0,01006	777,6	1,4372	
550	0,02338	825,0	1,5610	0,01689	812,8	1,5176	0,01296	799,7	1,4809	0,01035	786,0	1,4474	

Tabelle II. (Fortsetzung.) Zustandsgrößen v, i und s von Wasser und überhitztem Dampf.

Spez. Volum Wichte Enthalpie Entropie Verd.-Tem-peratur r Wärme der des  $\overline{T}$ des derder des der des Flüssig Damp-Damp-Damp-Flüssig-Flüssig-Dampf-Fl üssigr =Druck s'' fes s'' keit 8 keit fes keit fes keit fes  $i^{\prime\prime}-i^{\prime}$ 8'  $i^{\prime\prime}$ Y'' i' 1)' v' Y kcal kcal t kcal kcal р kg/m³ °C kg/cm<sup>2</sup> dm³/kg m³/kg kg/m<sup>3</sup> kcal/kg kcal/kg kg grd kg grd kggrd kg grd 337,9 -500,417 1,425 2,623 702 0,381 46,2384,1 0,788 2,298 1,510 386,1 334,6 1,437 2,007 0,500 51,5 2,274 -45 0,557 696 0,806 1,468 1,550 0,829 0,732 690 0,645 56,8 388,1 331,3 2,251 1,422 -401,449 -35 0,950 1,462 1,215 684 0,823 62,1 390,0 327,9 0,852 2,229 1,377 - 30 1,219 1,476 0,963 678 1,038 67,4 391,9 324,50,874 2,209 1,335 72,8 393,7 -251.5461,4900,771 671 1,297 321.0 0,896 2,190 1.294 -202,171 1,254 1,940 1,504 0,624 665 1,604 78,2 395,5 317,3 0,917 83,6 -152,410 1,519 0,509 659 1,966 397,1 313,5 0,938 2,153 1,215 2,966 309,6 2,136 --- 10 1,5340,418 6522,390 89,0 398,7 0,959 1,177 5 3,619 1,550 0,347 6452,883 94,5 400,1 305,6 0,980 2,120 1,140 100,0 1,000 0 4,379 1,566 0,290 639 3,452 401,5 301,5 2,1041,104 0,244 105,5 4,108 + 55,259 1,583 632 402,8 297,3 1,020 2,089 1,069 +106,271 1,601 0,206 625 4,859 111,1 403,9 292,8 1,040 2,074 1,034 1,619 0,175 405,0 +155,718 116,7 288,3 7,427 618 1,059 2,060 1,001 122,4 8,741 1,639 0,149 1,079 0,967 +20610 6,694 405,9 283,6 2,046 7,795 128,1 +2510,225 1,659 0,128 603 406,8 278,7 1,098 2,032 0,934 +309,034 133,8 595 407,4 273,6 11,895 1,680 0,111 1,117 2,019 0,902+3513,765 1,702 0,096 58810,431139,7 408,0 268,3 1,135 2,006 0,871 262,9 1,726 12,005 +4015,850 0,083 580145,5 408,4 1,154 1,993 0,839 13,774 408,6 +4518,165 1,750 0,073 571 151,4 257,2 1,172 0,809 1,981

Tabelle III. Zustandsgrößen von Ammoniak, NH<sub>3</sub> bei Sättigung<sup>1</sup>.

Tabelle IV. Zustandsgrößen von Kohlensäure, CO2 bei Sättigung<sup>1</sup>.

157,4 408,7 251,3

1,190

1,968

0,778

15,756

. 11		Spez.	/olum	Wie	chte	Enthalpie			Entropie		
Tem- peratu	Druck	der Flüssig- keit	des Damp- fes	der Flüssig- keit	des Damp- fes	der Flüssig- keit	des Damp- fes	Verd Wärme	der Flüssig- keit	des Dampfes <i>s''</i>	$\frac{r}{T} = s'' - s'$
t	р	v'	v''	Y'	y''	i'	$i^{\prime\prime}$	i''-i'	kcal	kcal	kcal
°C	kg/cm <sup>2</sup>	dm³/kg	dm³/kg	kg/m³	kg/m³	kcal/kg	kcal/kg	kcal/kg	kg grd	kg grd	kg grd
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	81,85	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

<sup>1</sup> Nach VDI-Kältemaschinen-Regeln, 3. Aufl. Berlin 1940.

+50|20,727|

1,777

0,064

Anhang.

## 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. 17), Nach Gl. (11) ist

$$t_m = \frac{(Gc + G_s c_s) t + G_a c_a t_a}{Gc + G_s c_s + G_a c_a}$$

Auflösung nach  $c_a$  ergibt

$$c_{a} = \frac{(Gc + G_{s} c_{s})(t_{m} - t)}{G_{a}(t_{a} - t_{m})}$$

$$= \frac{\left(0,800 \text{ kg} \cdot 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} + 0,250 \text{ kg} \cdot 0,056 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}}\right)(19,24^{\circ} - 15^{\circ})}{0,200 \text{ kg}(100^{\circ} - 19,24^{\circ})}$$

$$= 0,217 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}}.$$

Aufgabe 2 (S. 20). Die lebendige Kraft der Bleikugel vom Gewicht G vor dem Aufprall ist Gh, dann gilt für ihre Temperatursteigerung  $\Delta t$ 

$$\frac{2}{3}Gh = Gc \varDelta t$$

oder

$$\Delta t = \frac{2}{3} \frac{1}{427} \frac{\text{kcal}}{\text{mkg}} \cdot \frac{100 \text{ m kg grd}}{0,030 \text{ kcal}} = 5,20^{\circ}.$$

Aufgabe 3. Die Leistung der Kraftmaschine ist

$$N = M\omega = 500 \text{ mkg} \cdot 2\pi \frac{1200}{60 \text{ s}} = 62\ 800 \frac{\text{mkg}}{\text{s}}$$
$$= 62\ 800 \frac{\text{mkg}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{427} \frac{\text{kcal}}{\text{mkg}} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 530\ 000 \text{ kcal/h}.$$

Dann ist die Temperatur des ablaufenden Kühlwassers mit der spez. Wärme $c=1~{\rm kcal/kg~grd}$ 

$$t = 10^{\circ} + \frac{530\ 000\ \text{kcal/h}}{8000\ \text{kg/h} \cdot 1\ \text{kcal/kg\ grd}} = 76,3^{\circ}.$$

Aufgabe 4 (S. 60). Die Gaskonstante für Gasgemische ist nach Gl. (44)  $R_m = \frac{\Sigma G_i R_i}{\Sigma G_i}$ . Aus den Raumteilen  $r_i$ erhält man die Gewichtsteile  $g_i$  nach der

Gleichung 
$$g_i = \frac{G_i}{\Sigma G_i} = \frac{r_i \gamma_i}{\Sigma G_i}$$
.

Mit Hilfe von Tab. 11 (S. 43) erhält man

Gasart	ri	Yi	G <sub>i</sub>	Ri	$G_{i}R_{i}$	<i>g</i> i
H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> CO CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0,50 0,30 0,15 0,03 0,02	0,0899 0,7168 1,250 1,9768 1,2505	0,0449 0,2150 0,1875 0,0593 0,0250	420,3 52,89 30,28 19,25 30,26	18,87 11,38 5,68 1,14 0,70	0,0844 0,4045 0,3526 0,1115 0,0470
Summe	1,00		0,5317		37,77	1,0000

Damit wird 
$$R_m = \frac{37,77 \text{ mkg/grd}}{0,5317 \text{ kg}} = 71,10 \frac{\text{mkg}}{\text{kg grd}}$$

Das mittlere Molekulargewicht  $M_m$  ist nach Gl. (41)

$$M_m = rac{\Re}{R} rac{\mathrm{kmol}}{\mathrm{kg}} = rac{848 \mathrm{\ mkg/grd\ kmol}}{71,10 \mathrm{\ mkg/kg\ grd}} \cdot rac{\mathrm{kmol}}{\mathrm{kg}} = 11,93 \ .$$

Bei 25° und 750 mm QS = 750/735,56 at = 10200 kg/m<sup>2</sup> ist

$$\gamma = rac{1}{v} = rac{P}{RT} = rac{10\ 200\ \mathrm{kg/m^2}}{71,10\ \mathrm{mkg/kg\ grd}\cdot 298^\circ} = 0,481\ \mathrm{kg/m^3}\,.$$

Aufgabe 5. Bei  $T_2 = 273^{\circ}$  und  $P_2 = 760 \text{ mm} QS = 10.332 \text{ kg/m}^2$ 

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

$$T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1} = 293^\circ \frac{100\ 000}{50\ 000} = 586^\circ \,\mathrm{K} \quad \mathrm{oder} \quad t_2 = 313^\circ \,\mathrm{C} \,.$$

Der Kessel enthält an Luft

$$G = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{50\ 000\ \mathrm{kg/m^2} \cdot 2\ \mathrm{m^3}}{29,27\ \mathrm{mkg/kg\ grd} \cdot 293^\circ} = 11,67\ \mathrm{kg}.$$

Die notwendige Wärmezufuhr wird bei Annahme konstanter spez. Wärme der Luft nach Tab. 11

$$Q_{12} = Gc_{\theta} (t_2 - t_1) = 11,67 \text{ kg} \cdot 0,171 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} \cdot (313^\circ - 20^\circ) = 585 \text{ kcal}.$$

Will man genauer rechnen, so kann man aus Tab. 13 die mittlere Molwärme  $[\mathfrak{G}_{\mathcal{P}}]_{0}^{300}$ = 7,06 kcal/grd kmol entnehmen. Nach Abzug von R = 1,985 kcal/grd kmol erhält man daraus  $[\mathfrak{G}_{v}]_{0}^{300} = 5,07$  kcal/grd kmol und  $c_{v} = \frac{[\mathfrak{G}_{v}]_{0}^{300}}{M} = 0,175$  kcal/kg grd.

Aufgabe 7. In 4500 m Höhe (nimmt das Traggas  $V_1 = 200\,000$  m<sup>3</sup> bei  $P_1 = \frac{400}{735,56} \cdot 10^4 = 5440$  kg/m<sup>2</sup> und  $T_1 = 273^\circ$  K ein, dann ist bei Wasserstoff

mit R = 420,3 mkg/kg grd sein Gewicht  $G = \frac{P_1V_1}{RT_1} = 9480$  kg, bei Helium mit R = 211,9 mkg/kg grd ist es 18 820 kg. Bei  $P_2 = 700$  mm Q.S. = 9520 kg/m<sup>2</sup> 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

für Wasserstoff 
$$\frac{P_1V_1}{T_1} \left(\frac{1}{R_{\text{Luft}}} - \frac{1}{R_{\text{H}_2}}\right) = 126\,700 \text{ kg},$$

Anhang.

für Helium 
$$rac{P_1V_1}{T_1} \left( rac{1}{R_{\mathrm{Luft}}} - rac{1}{R_{\mathrm{He}}} 
ight) = 117\,400~\mathrm{kg}.$$

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

$$Q_{12} = L_{12} = rac{1}{427} rac{ ext{kcal}}{ ext{mkg}} \cdot 2303 ext{ mkg} = 5,39 ext{ kcal}$$

b) Bei adiabater Entspannung ergibt Gl. (66b): für Luft mit  $\varkappa = 1,40$  unter Benutzung von Tab. 15, für das Endvolumen

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/\varkappa} = 0,01 \text{ m}^3 \cdot 10^{1/\varkappa} = 0,05188 \text{ m}^3.$$

Nach Gl. (68) ist die Endtemperatur

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} = 298^{\circ} \frac{1}{10^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}} = 154,3^{\circ} \text{ K also } t_2 = -118,7^{\circ} \text{ C}.$$

Nach Gl. (69d) wird an Arbeit geleistet

$$L_{12} = \frac{P_1 V_1}{\varkappa - 1} \left[ 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right] = 1203 \text{ mkg}$$

c) Bei polytroper Entspannung ergibt sich nach den Gl. (70), (71) und (72) für n = 1,3

 $V_2=0,05885~{\rm m}^3,~~t_2=-.97,7^{\rm o}\,{\rm C},~~L_{12}=1372~{\rm mkg}$ und für die zugeführte Wärme gilt nach Gl. (75)

$$Q_{12} = L_{12} \frac{\varkappa - n}{\varkappa - 1} = 0.804$$
 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 adiabaten Kompression nimmt die Luft nach Gl. (69d) die Energie

$$L_{12} = \frac{P_1 V_1}{\varkappa - 1} \left[ 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right] = \frac{P_1 V_1}{\varkappa - 1} \left[ 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\varkappa - 1} \right] = -354 \text{ mkg}$$

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) mkg = 228 mkg tatsächlich vom Luftpuffer gespeichert wird.

Die Endtemperatur ist nach Gl. (67 a)  $T_2 = 558^{\circ}$  K oder  $t_2 = 285^{\circ}$  C, der Enddruck nach Gl. (66 b)  $p_2 = 9,52$  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 mkg =  $2,723 \cdot 10^{-6}$  kWh nach Tab. 8

$$-L = 30,07 \cdot 10^6 \cdot 2,723 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{kW} = 81,8 \,\mathrm{kW}.$$

Die Antriebsleistung ist also 81,8 kW und die abgeführte Wärme

$$Q = L = -rac{1}{427}rac{
m kcal}{
m mkg}\cdot 30,07\cdot 10^6~
m mkg/h = 70~450~
m kcal/h.$$

Bei adiabater Kompression ergibt Gl. (82b)

$$-L = 122,4$$
 kW.

Bei polytroper Kompression liefert Gl. (84) mit  $\varkappa = 1,3$ - L = 112.6 kW

und nach Gl. (75) und (83) ist die abgeführte Wärme

$$Q_{12} = \frac{\varkappa - n}{\varkappa - 1} \ L_{12} = \frac{\varkappa - n}{\varkappa - 1} \ \frac{1}{n} L = 18 \ \text{650 kcal/h}.$$

Aufgabe 11 (S. 110). Nach Gl. (90) kann in 1 h gewonnen werden die Arbeit

$$L = Q \, \frac{T - T_0}{T} = 500\,000 \; \mathrm{kcal} \, \frac{573^\circ - 293^\circ}{573^\circ} = 2{,}44 \cdot 10^5 \; \mathrm{kcal} \; .$$

Dem entspricht nach S. 19 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  $\frac{293^{\circ}}{573^{\circ}}$  kcal = 2,56 · 10<sup>5</sup> kcal abzuführen.

Aufgabe 12. Eine nach dem Carnotprozeß arbeitende Kältemaschine erfordert nach Gl. (92) stündlich die Arbeit  $L = \frac{35^{\circ}}{258^{\circ}}$  30 000 kcal = 4070 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  $\frac{Q}{T} = \frac{5 \text{ kWh}}{293 \text{ grd}} \cdot \frac{860 \text{ kcal}}{1 \text{ kWh}} = 14,62 \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}$ . Aufgabe 14. Das Schmelzen erfordert die Wärmemenge

 $Q = 100 \text{ kg} \left(0,485 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} 5^{\circ} + 79,7 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} + 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} 20^{\circ}\right) = 10\ 210 \text{ kcal},$ die der Umgebung bei 293° K entzogen werden, damit erfährt sie eine Entropieabnahme von  $\frac{10\ 210\ \text{kcal}}{293\ \text{grd}} = 34,9 \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}$ , andererseits erfährt das Eis die Entropiezunahme

$$\int \frac{dQ}{T} = 100 \text{ kg} \left( 0.485 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} \ln \frac{273}{268} + \frac{79.7}{273} \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} + 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg grd}} \ln \frac{293}{273} \right)$$
$$= 37.2 \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}.$$

Schmidt, Thermodynamik. 2. Aufl.

 $\mathbf{23}$ 

Anhang.

Die Entropiezunahme des ganzen Vorganges ist also

$$S = (37, 2 - 34, 9) \frac{\text{kcal}}{\text{grd}} = 2, 3 \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}.$$

Um den Schmelzvorgang wieder rückgängig zu machen, muß nach Gl. (131 a) die maximale Arbeit des Eises  $L_{mt} = I_1 - I_2 - T_0 (S_1 - S_2)$  aufgewandt werden. Gilt Index 1 für das Eis von -5°, Index 2 für das Wasser von +20°, so ist  $I_2 - I_1$ = 10 210 kcal die oben berechnete Wärmezufuhr,  $S_2 - S_1 = 37,2 \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}$  die Entropiezunahme und  $T_0 = 293^{\circ}$  die Umgebungstemperatur. Damit wird  $L_{mt} = -10 210 \text{ kcal} + 293 \cdot 37,2 \text{ kcal} = 690 \text{ kcal}$ 

die gesuchte Arbeit.

Aufgabe 15. Bei isothermer Ausdehnung ist nach Gl. (64b)

$$L_{12} = 50 \cdot 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} 0,1 \text{ m}^3 \cdot \ln 50 = 195 500 \text{ mkg},$$

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 mkg. Bei adiabater Entspannung ist nach Gl. (69d)

$$L_{12} = \frac{50 \cdot 10^4}{\varkappa - 1} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot 0, 1 \text{ m}^3 \left[ 1 - \left(\frac{1}{50}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \right] = 84\ 000 \text{ mkg}$$

bei einem Endvolumen von  $V_2 = 0.1 \cdot 50^{1/\kappa}$  m<sup>3</sup> = 1,636 m<sup>3</sup>. Die Verdrängung der Atmosphäre erfordert hier  $10^4 \cdot (1,636 - 0.1)$  mkg = 15 360 mkg, so daß als Arbeit gewinnbar bleiben 84 000 - 15 360 = 68 640 mkg. Die tiefste Temperatur beträgt nach Gl. (68) 96° K = -177° C. Die Entropiezunahme bei isothermem Abblasen ermittelt man, indem man die isotherme Entspannung zunächst umkehrbar, also bei konstanterEntropie ausgeführt denkt, wobei, wie oben ausgerechnet, 146 500 mkg an Arbeit gewonnen werden, und diese Arbeit nachträglich durch Reibung in Wärme verwandelt. Dabei ist die Entropiezunahme

$$rac{146\ 500}{427\cdot 293} \, rac{ ext{kcal}}{ ext{grd}} = 1,17 \, rac{ ext{kcal}}{ ext{grd}} \, .$$

Hiervon wohl zu unterscheiden ist die Entropiezunahme des Gases von

$$\frac{L_{12}}{293^{\circ}} = \frac{195\ 500}{427\cdot 293}\ \frac{\text{kcal}}{\text{grd}} = 1,562\ \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}.$$

Aufgabe 16. Beim Überströmen bleibt die innere Energie und damit nach S. 41 bei Temperaturausgleich auch die Temperatur ungeändert. Vor dem Ausgleich sind in beiden Behältern die Luftmengen

$$G_1 = \frac{P_1 V_1}{RT}$$
 und  $G_2 = \frac{P_2 V_2}{RT}$ 

nach dem Ausgleich ist

$$G_{1}+G_{2}=\frac{P\left( V_{1}+V_{2}\right) }{RT}$$
 ,

daraus folgt der gemeinsame Enddruck

$$P = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{V_1 + V_2} = 6,43 \,\mathrm{at} \,.$$

 $G_2$ expandiert von  $P_2$ auf  $P,\,G_1$ wird von  $P_1$ auf P komprimiert. Bei reversiblem, isothermem Ausgleich kann die Arbeit

$$L = P_2 V_2 \ln \frac{P_2}{P} - P_1 V_1 \ln \frac{P}{P_1} = 361\ 000\ \mathrm{mkg}$$

geleistet werden, bei irreversiblem Ausgleich tritt also eine Entropiezunahme

$$S = \frac{L}{T} = 2,80 \frac{\text{kcal}}{\text{grd}}$$
 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

$$T_2 = T \left( P/P_2 \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = 212^{\circ} \text{ K}$$

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  $T_1 = 345^\circ$ K des ersten Behälters.

Aufgabe 17. Aus Gl. (129) 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

$$-L = VP_2\left(rac{P_1}{P_2} - 1 - \ln rac{P_1}{P_2}
ight) = 488 \; {
m mkg} \, .$$

Aufgabe 19 (S. 144). Als Zwischendruck wählt man das geometrische Mittel

$$P_m = 1/1,033 \cdot 40 \text{ at} = 6,41 \text{ at}.$$

Die angesaugte Luftmenge ist 122 kg/h, die Leistung der ersten Stufe

23

$$4 \cdot 10^4 \,\mathrm{mkg/h} = 6,38 \,\mathrm{kW},$$

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  $220^{\circ}$  C. Hubvolumen des Niederdruckzylinders 6,15 l, des Hochdruckzylinders 1,18 l.

Niederdruckzylinders 6,15 l, des Hochdruckzylinders 1,18 l. Aufgabe 20.  $p_2 = 15,4$  at,  $t_2 = 368^{\circ}$  C,  $t_3 = 767^{\circ}$  C,  $p_4 = 1,6$  at,  $t_4 = 203^{\circ}$  C Wärmezufuhr Q = 0,564 kcal je Hub, Wärmeabfuhr  $Q_{\circ} = 0,246$  kcal je Hub, Arbeit L = 136 mkg je Hub.

Auf ga be 21.  $p_2 = 40.2$  at,  $t_2 = 712^{\circ}$  C,  $p_3 = 40.2$  at,  $t_3 = 1697^{\circ}$  C,  $p_4 = 2.63$  at,  $t_4 = 632^{\circ}$  C. Wärmezufuhr Q = 3.31 kcal je Hub. Wärmeabfuhr  $Q_0 = 1.34$  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. 72 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

$$\begin{split} \eta &= 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_{2'} - T_2) + c_p(T_{3'} - T_{2'})} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{T_{2'}/T_1 - T_2/T_1 + \varkappa(T_{3'}/T_1 - T_{2'}/T_1)} \\ \text{wegen} & \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{T_{2'}}{T_2} = \frac{P_2'}{P_2} = \psi \\ T_2 - T_{2'} - T_{2'} = \frac{T_2}{T_2} = \psi \end{split}$$

folgt

$$\eta = 1 - \frac{\frac{1}{\overline{T_{2'}}} \frac{1}{\overline{T_{2}}} - 1}{\frac{T_{2}}{\overline{T_{1}}} \left[ \psi - 1 + \varkappa \psi \left( \frac{T_{3'}}{\overline{T_{2'}}} - 1 \right) \right]}$$

woraus sich nach Einsetzen von  $T_{3'}/T_{2'} = \varphi$  und  $T_{2'}/T_{1} = \varepsilon^{\varkappa - 1}$  sofort Gl. (151) ergibt.

Aufgabe 23 (S. 167). 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 kg Dampf und 963,4 kg Wasser. Der Wärmeinhalt des Dampfes ist 23 500 kcal, der des Wassers 340 000 kcal.

Auf ga be 25. Es müssen 215 kcal/kg zugeführt werden, wobei der Dampfgehalt auf x = 0.937 steigt.

Aufgabe 26. Es müssen 292 000 kcal zugeführt werden, wobei 12,9 kg Wasser verdampfen.

Aufgabe 27. Aus dem i, s-Diagramm erhält man eine Endtemperatur von 99,1°, einen Dampfgehalt von 0,91. Bei Expansion bis 5,1 at wäre der Dampfgerade trocken gesättigt. Die Expansionsarbeit bei Entspannung bis auf 1 at ist 94,5 kcal oder 40 400 mkg je kg Dampf.

Aufgabe 28. Der Wassergehalt ist 5,4%. Die Entropiezunahme ist

0,307 kcal/kg grd.

Aufgabe 29 (S. 203). Nach den Dampftabellen ist der Wärmeinhalt des Speisewassers 32,5 kcal/kg, nach dem *i*, *s*-Diagramm der des überhitzten Dampfes 773 kcal/kg; im Kessel und Überhitzer müssen also 740,5  $\cdot$  10<sup>4</sup> kcal/h zugeführt werden. Das adiabate Wärmegefälle bei Entspannung auf 0,05 at beträgt nach dem *i*, *s*-Diagramm 261,3 kcal/kg. Da die Turbine aber nur einen Wirkungsgrad von 80% hat, werden dem Dampf nur 0,80  $\cdot$  261,3 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) kcal/kg entzogen werden, um ihn zu kondensieren. Die Leistung an der Turbinenwelle ist

$$0.95 \cdot 0.80 \cdot 261.3 \cdot 10^4 \text{ kcal/h} = 2310 \text{ kW}.$$

Der Dampfverbrauch ist 5,42 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 kcal, im ersten Überhitzer 88,5 kcal, im zweiten Überhitzer 128,0 kcal. Im Kondensator werden abgeführt 577,2 kcal. Der thermische Wirkungsgrad ist  $\eta_{th} = 0,316$ , die Arbeit je kg Dampf beträgt 267,2 kcal. Durch eine Turbine an Stelle der Drosselung vom kritischen Druck auf 100 at werden an Arbeit mehr gewonnen 23,1 kcal/kg oder 8,64%.

Aufgabe 32. Die Schmelzwärme des Eises ist rd. 80 kcal/kg; um stündlich 500 kg Eis von  $0^{\circ}$  aus Wasser von  $+20^{\circ}$  herzustellen, braucht man eine Kälteleistung von 50 000 kcal/h.

Der Kälteprozeß entspricht grundsätzlich der Abb. 126 (S. 203), deren Bezeichnungen wir benutzen. Den Dampftabellen für Ammoniak entnimmt man

bei  $t_0 = -10^{\circ}$  Sättigungstemperatur:

 $p_0 = 2,966 \text{ at}, v_0^{\prime\prime} = 0,418 \text{ m}^3/\text{kg}, i_0^{\prime} = 89,0 \text{ kcal/kg}, i_0^{\prime\prime} = 398,7 \text{ kcal/kg}, r_0 = 309,7 \text{ kcal/kg}, s^{\prime} = 0,959 \text{ kcal/kg grd}, s^{\prime\prime} = 2,136 \text{ kcal/kg grd}$ 

bei 10 at Sättigungsdruck:

 $t = +24,2^{\circ}, i' = 127,3$  kcal/kg, i'' = 406,7 kcal/kg;

für flüssiges Ammoniak bei  $+15^{\circ}$  entsprechend der Unterkühlung in Punkt 5 ist  $i'_5 = 116,7$  kcal/kg.

In Punkt 1 bei  $\breve{x}_1 = 0.98$  ist  $i_1 = i_0' + x_1 r_0 = 392.5$  kcal/kg, in Punkt 8 ist  $i_8 = i_5' = 116.7$  kcal/kg, daraus folgt die Kälteleistung  $i_1 - i_8 = 275.8$  kcal/kg. Es müssen also stündlich  $G = \frac{50\ 000}{275.8}$  kg = 181.5 kg Ammoniak verdichtet werden.

Der Dampfgehalt bei 8 am Ende der Drosselung folgt aus  $i'_0 + x_8 r_0 = i'_5$  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  $G(i_2 - i_3) = 57$  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  $-10^{\circ}$  und  $24,2^{\circ}$  wäre  $\varepsilon = 7,70$ . Der Leistungsbedarf des Kompressors ist  $\frac{G(i_2 - i_1)}{0,75 \cdot 0,80 \cdot 1 \text{ h}} = 11\ 820\ \frac{\text{kcal}}{\text{h}} = 13,75$  kW. Das Hubvolumen bei einem spezifischen Volumen  $v_1 = 0,98$ ,  $v'_0 = 0,41$  m<sup>3</sup>/kg und einem Liefergrad  $\lambda = 0,9$  ist  $v_h = \frac{G \cdot v}{60\ n \cdot \lambda} = 2,761$ .

Aufgabe 33 (S. 253). Mit einem spezifischen Gewicht der Luft von  $\gamma = 0.925$  wird nach Gl. (233) w = 80 m/s = 288 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  $v_1 = 0,134$  m<sup>3</sup>/kg für Sattdampf zu  $F_s = 13,15$  cm<sup>2</sup>. 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. 27 (S. 234) die Durchflußzahl  $\alpha = 0.648$ . Aus Gl. (240) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= 0,648 \cdot 28,27 \, \mathrm{cm}^2 \, \sqrt[3]{2} \cdot 9,81 \, \mathrm{m/s^2} \cdot 0,753 \, \mathrm{kg/m^3} \cdot 200 \, \mathrm{kg/m^3} \\ &= 0,0995 \, \mathrm{kg/s} = 358 \, \mathrm{kg/h}. \end{aligned}$$

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 kg/s. Im engsten Querschnitt ist  $p_s = 5,46$  at,  $t_s = 270^{\circ}$  C,  $v_s = 0,461 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $w_s = 566 \text{ m/s}$ . Im geraden Rohrstück ist  $\psi = \psi_{\max} \frac{d_s^2}{d_2^2} = 0,118$ . Den zugehörigen Druck erhält man durch Probieren aus Gl. (253) zu  $p_2 = 9,8$  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. 153 erhält man  $P_0 = 0,225$  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 adiabaten Wärmegefälle  $i_1 - i_0 = 174 \text{ kcal/kg}$  mit Hilfe der Geschwindigkeitsskala 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 Pim 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

$$\frac{dP}{dz} = F\psi \frac{RT_1}{V} \Big/ 2g \frac{P_1}{v_1},$$

wobei in  $\psi$  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,

$$z = \frac{V}{FRT_1} \sqrt{\frac{v}{2 g P_1}} \int_0^P \frac{1}{\psi} dP.$$

Das Integral auf der rechten Seite löst man graphisch, indem man  $\frac{1}{n}$  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  $Gc_v T_1$  der einströmenden Luft um die an ihr von der Atmosphäre geleistete Verdrängungsarbeit  $P_1v_1 = ART_1$ . Im Behälter muß die Luft daher eine höhere Temperatur

$$T_a = \frac{c_v + R}{c_v} \cdot T_1 = \varkappa T_1$$

annehmen. Damit wird die Einströmzeit  $z_a = \frac{z}{\varkappa}$ . Der oben berechnete zeitliche Verlauf des Druckes behält also dieselbe Form, nur die Zeiten sind im Verhältnis  $1:\varkappa$  verkürzt.

Aufgabe 38 (S. 274). Nach Gl. (279) ergibt sich  $\mathfrak{H}_u=7450~\mathrm{kcal/kg}.$  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 CO<sub>2</sub>, 0,585 Nm³ H<sub>2</sub>O, 0,007 Nm³ SO<sub>2</sub>, 8,86 Nm³ N<sub>2</sub> und 0,675 Nm³ O<sub>2</sub>.

Aufgabe 39. Mit Hilfe von Gl. (302) und der mittleren spez. Wärme der Tab. 13 (S. 46) 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 das Luftverhältnis  $\lambda = 1,51$ .

Aufgabe 41. Das Knallgas besteht aus 0,00449 kg  $H_2$  und 0,0356 kg  $O_2$ , seine dem oberen Heizwert nach Tab. 33 entsprechende Verbrennungswärme bei konstantem Druck von 1 at ist 152,4 kcal. Bei 80° ist nach Gl. (301) 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 bei 80° nach den Wasserdampftafeln 0,0293 kg Wasser dampfförmig bei einem Sättigungsdruck von 0,483 at. Die Verbrennungswärme vermindert sich daher um die Verdampfungswärme von 0,0293 · 551,5 kcal = 16,15 kcal auf 134,8 kcal.

Bei Verbrennung unter dem konstanten Druck von 1 at und 20° ist die dem oberen Heizwert entsprechende Verbrennungswärme 152,4 - 0,34 = 152,06 kcal. Bei Verbrennung unter dem konstanten Druck von 20 at und 20° ist nach Gl. (278) die Verbrennungswärme ebenso groß, da sie vom Druck nicht abhängt. In einer Bombe von konstantem Volumen nimmt das Knallgas bei 20 at einen Raum von 0,005 m<sup>3</sup> ein. Darin befinden sich nach den Wasserdampftafeln nach der Verbrennung nur 0,005 m<sup>3</sup>/57,82 m<sup>3</sup>/kg = 0,0000864 kg Dampf, um dessen Verdampfungswärme von 0,0000864 kg  $\cdot$  586 kcal/kg = 0,05 kcal sich die Verbrennungswärme auf 152,01 kcal vermindert.

Aufgabe 42. In dem Behälter sind 0,000 472 kmol CO. Ein kmol CO mit 50% Luftüberschuß, also mit 3,57 kmol Luft verbrannt, liefert 1 kmol CO<sub>2</sub>, 2,82 kmol N<sub>2</sub> und 0,25 kmol O<sub>2</sub>, 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 67 308 kcal/kmol. Aus Gl. (302) und den mittleren spez. Molwärmen  $[\mathfrak{G}_{v}]_{m} = [\mathfrak{G}_{p}]_{m}$ — 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 088°C.

ist die Temperatur 988°C. Dazu gehört eine innere Energie von 26 550 kcal/kmol, so daß je kmol 40 758 kcal abzuführen sind. Für die wirkliche Gasmenge ergibt das  $0,000472 \cdot 40758 = 19,22$  kcal.

Aufgabe 43 (S. 325). Der Wärmedurchgangswiderstand ist nach Gl. (319)

$$R = 3,41 \, \frac{\mathrm{m^{2}h \ grd}}{\mathrm{kcal}}$$

und es gehen 8,80 kcal/m<sup>2</sup>h durch die Wand hindurch.

Aufgabe 44. Auf der Rauchgasseite erhält man mit  $a=0,260 \text{ m}^2/\text{h}, \lambda=0,0371$ und Pe=3460 nach Gl. (376) eine Wärmeübergangszahl  $\alpha_7=32,0$  kcal/m<sup>2</sup>h grd. Auf der Wasserseite wird mit

 $v = 17.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}, \ a = 6.85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{h}, \ \lambda = 0.581 \text{ kcal/mh grd},$ also Pr = 0.92 und  $Re = 43\,100$  nach Gl. (371) die Wärmeübergangszahl

$$\alpha_{w} = 1315 \text{ kcal/m}^{2} \text{h grd.}$$

Nach Gl. (320) erhält man dann einen Wärmestrom von 66 000 kcal/h durch die Rohrwände. Dabei kühlen sich die Rauchgase ( $c_p = 0.250 \text{ kcal/kg grd}$ ) um 50,5° ab, das Wasser erwärmt sich um 66,0°.

Aufgabe 45. Mit Hilfe von Gl. (399), in die man für  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  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.kcal/m<sup>2</sup>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.

MACHE, H.: Einführung in die Theorie der Wärme. 1921.

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. 1941.

DUBBEL, Taschenbuch für den Maschinenbau. 1935.

VDI-Wasserdampftafeln. 1941.

LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. 1923.

#### Zeitschriften.

Z. VDI. Forschg. Ing.-Wes. Z. ges. Kälteindustrie. Arch. Wärmewirtsch. Physik. Ber.

# Namen- und Sachverzeichnis.

Abdampfturbine 183. absoluter Nullpunkt 3. absolute Temperatur 3, 33, 89. Temperaturskala 82. Absorptionskoeffizient 314. Absorptionszahl 313. Ackeret 129, 244. Ackermann 337. Adiabate 49, 162. Affinität, chemische 107. Ähnlichkeitstheorie 287. Alfol-Isolierung 325. allgemeine Gaskonstante 37. Aluminiumbromid 198. Arbeit, äußere 27. -, technische 57. Arbeitswert der Kilokalorie 18. Aspirationspsychrometer 335. Atomwärme 169. Atmosphäre 4. aufgezwungene Strömung ž94, 30ž. Ausdehnungskoeffizient 2. 26. Ausflußziffer 239. Ausnutzungsgrad 122. Auspuffvorgang 132. äußere Verdampfungswärme 153. Austrittsverlust 184. Avogadro, Gesetz von 37. Bauer-Wach 183. Beckmann 306. Belpaire 93. Benson-Kessel 195. Bernoullische Gleichung 230. binäre Gemische 200. Black 17. Blasius'sche Gleichung 302. Bleitetraäthyl 274. Blende, Normblende 215, 218.

Boltzmann 115. Boltzmannchse Konstante 38, 117. Boulvin 189. Boyle 32. Boyle-Mariottesches Gesetz 32. Boyle-Temperatur 40. Brennermotor 131. Brennstoffe 256. Brennstoffverhältnis 261. Brickwedde 167. Bridgman 290. British Thermal Unit 16. ten Bosch 290. Bühne 302. Callendar 210. Caratheodory 97. Carnot 62. Carnotscher Kreisprozeß 62, 71, 82. Carnotisierung des Dampfmaschinenprozesses 196. Celsius-Skala 3. charakteristische Temperatur 170. Clausius 20, 68, 75, 99. Clausius'sche Differentialgleichung 222. Clausius'sches Integral 76. Clausius'sche Zustandsgleichung 210. Clausius - Clapeyronsche Gleichung 165. Clausius - Rankine - Prozeß 175, 178. Cranz 251. Daltonsches Gesetz 38. Dämpfe 145. Dampfdruckkurve 147. Dampf-Gas-Gemische 325 Dampfmantel 193. Dampfmaschine 171. Dampfpunkt 1, 4. Dampfverbrauch 177.

Debeye 170.

Detonation 273.

Dichte 14. Dieselmotor 131. Differenzenverfahren 281. Diffusion 104, 335. Diphenyloxyd 147, 160, 198. dritter Hauptsatz 93, 119, 171. Drosselkalorimeter 164. Drosselung 102, 164. Drosselverluste 122, 186. Druck, Druckeinheiten 14 Dulong 169 Dulong-Petitsche Regel 169. Durchflußzahl 233. Durchlaßzahl 313. Düse, Normdüse 231, 234. Düsenkühler 298. dynamischer Druck 230. dynamische Zähigkeit 226 Eckert 318, 319. Edse 47. effektiver Wirkungsgrad 138, 177. Egli 201, Eichelberg 210. Einschnürungszahl 233. Einspritzverhältnis 135. Eis 169. Eispunkt 1, 4. Eispunkt-Depression 7. Elemente, elektro-chemische 108. Emissionsverhältnis 314, 319. Energie 20. Energie, freie 109, 218. Energieeinheiten 19. Enthalpie 29, 102, 143, 219, 266. - freie 109, 214. - von Gasen 143. Entmischungsarbeit 106. Entropie 71, 75, 87, 115, 199, 213. – Absolutwert 171. - von Gasen 90, 144.

Entropiediagramm 93, 158. Entropiefunktion 141. Entzündungstemperatur 271.Erstarren 168. erster Hauptsatz 17. Erweiterungsverhältnis 247.Erzeugungswärme 153. Explosion 273. Fadenberichtigung 8. Fadenthermometer 8. Fallbeschleunigung 11. Fehling 270. Festpunkte, thermometrische 1, 6. Feuchte, relative 327. Feuchtegrad 326. feuchte Luft 328. Ficksches Gesetz 336. Flüssigkeitsthermometer7 Flüssigkeitswärme 152. Förderleistung 122. Fourier 281. Freie Energie 109, 218. - Enthalpie 109, 214.

Freiheitsgrade 44. freie Strömung 294. Fritz 309. Füllung 183, 186. Füllungsgrad 120.

Gas, vollkommenes 32. Gasgemische 38. Gaskonstante 35. Gasstrahlung 137, 314. Gastheorie, kinetische 22. Gasthermometer 2. Gasturbine 128 Gay-Lussac 17, 40. Gefrieren 168. Gerry 211. Gesamtdruck 231. Geschwindigkeitsverteilung 226. Gewicht, spezifisches 14. Gibbs, thermodynamisches Potential 109. Gleichdruckmotor 131, 134Gleichstrommaschine 194. Goldpunkt 4. Grammel 53. Grashof 244. Grashofsche Zahl 291. Grigull 308. Groeber 290. Größengleichungen 11, 15. Keenan 211.

Grundeinheiten 12. Gütegrad 138, 177. Hakenrohr 231. halbdurchlässig 105. Hauptsatz, erster 17. ---, zweiter 66. -, dritter 93, 119, 171. Hausen 114, 211. Heißdampf 192. Heißluftmaschine 125. Heizwert 255. Heptan 274. Hermann 307. Hilpert 304. van t'Hoff 105, 108. Hofmann 303. Holborn 39, 47. Hubarbeit 230. Impuls 117. indizierter Wirkungsgrad 138, 177. innere Energie 28, 219. - — von Gasen 142. - Verdampfungswärme 153. Integrabilitätsbedingung 78. integrierender Nenner 79. internationale Dampftafelkonferenz 19. Tafelkalorie 19. irreversible Vorgänge 68. Isentrope 76. Isobare 48, 161. Isochore 48, 161. Isotherme 49. - Drosselung 225. Isooktan 274. i,t-Diagramm der Verbrennung 267. i,x-Diagramm 328. Jaeger 18. Jakob 47, 140.

Jodlbauer 307. Joule 18, 40. Justi 47. Kalorie 15. kalorische Zustandsgleichung 31. Zustandsgrößen von

Dämpfen 151, 212. Kaltdampfmaschine 202. Kältemaschine 66, 202. Kammerlingh Onnes 209.

Keller 129. Kenngrößen 291. Kennzahl von Brennstoffen 260. Kelvin 3. Keves 211. Kilomol 37. Kilopond 13. Kilowattstunde 19. kinematische Zähigkeit 226.kinetische Gastheorie 22. Kirchhoff 314. Klopfen von Verbrennungsmotoren 274. Knoblauch 154, 197. Koch 154, 211. Koenemann 200. Kohäsionsdruck 204. Kompressibilitätskoeffizient 26. Kompressionsverhältnis 133. Kompressor 56, 119. Kondensatorverlust 181. Kondensieren 307. Kontinuitätsgleichung 228.Konvektion 275. Kopfwelle 251. Kovolumen 205. Kraftstoffverbrauch 139. Kraußold 303. Kreisprozeß 61. kritischer Druck 147. — Faktor 208. – Punkt 147, 148. kritische Zustandsgrößen 147, 207. kritisches Druckverhältnis 239. Kühler 298. Kühlgrenze 334. Lambertsches Cosinusgesetz 316. laminare Strömung 225. de Laval 245. Lavaldüse 245. Leistungsziffer 66, 203. Lewis'sche Beziehung 337 Liebig 17. Liefergrad 122. Linde 164. Liter 5. logarithmische Diagramme 51.

Temperaturskala 93.

Loschmidtsche Zahl 37.

Luft, Zusammensetzung 257.Luftbedarf 257, 270. Luftschichten 324. Luftüberschußzahl 261. Luftverdichter 119. Luftverhältnis 261. Mahlke 8. Makrozustand 111. Mangold 130. Mariotte 32. Maßsystem 11. maximale Arbeit 107. MaxwellscheGeschwindigkeitsverteilung 23. Mayer, Robert 17, 41. mechanisches Wärmeäquivalent 17. mechanischer Wirkungsgrad 177. mehrstufige Expansion 193. Merkel 303. metastabil. Gleichgewicht 163. 206. Meterkilogramm 18. Mikrozustand 111. Mischung 104. mittlerer Arbeitsdruck 138. Mol 37. Molekulargewicht 36. Mollier 32, 95, 155, 260, 328.Mollier-Diagramme 32. Molvolumen 37. Molwärme 42. Murphy 167. Mutterteilungen 7. Nägel 272. nasser Dampf 164, 175. natürliche Konvektion 294.Nebelbildung 330. Nernst 93. Nernstscher Wärmesatz

natürliche Konvektion 294. Nebelbildung 330. Nernst 93. Nernstscher Wärmesatz 93, 119, 171. Neumann 272. nichtumkehrb. Vorgänge 66, 100, 180. normale Atmosphäre 4. Normdruck 37. Normgewicht 11, 13. Normkubikmeter 37. Normtemperatur 37. Normzustand 37. Nusselt 214, 223, 292.

 $\begin{array}{c} \text{Nusselt 214, 223, 292,} \\ 301, 307, 337. \end{array}$ 

Nusseltsche Kenngröße 292. Öffnungsverhältnis 233. Ohm, internationales 18. Oktanzahl 274. Oscillator 118. Ostwald 69. Otto 39. Otto-Motor 131. Pécletsche Zahl 291. Perpetuum mobile erst. Art 20. - zweit. Art 69. Petit 169. Pfaffsche Differentialgleichung 79. Pferdekraftstunde 177. Pflaum 140. Phase 145. Pitotrohr 231. Planck, Max 69, 87, 118. Plancksches Strahlungsgesetz 315. - Wirkungsquantum 45.

Wirkungsquantum 45.
Plank, Rudolf 114,209.
Poggendorf 17.
Polytrope 51.
Pond 13.
Potential, thermodynamisches 109.
Prandtl 231, 302.
Prandtlsches Staurohr 231.
Prandtlsche Zahl 291.

Quantentheorie 117. Quecksilber 147. Quecksilberkraftanlage 198.

Raisch 154. Rankinisieren 189. Rauchgase 257, 270. Rauchgasanalyse 262. Reflexionszahl 313. Reibung 100. Reibungsarbeit 236. Reichardt 303. reversibel 67. reversible Heizung 65, 201. Reynolds 297. Reynoldsche Zahl 266, 291. Richtungsverteilung der Strahlung 317. Rosin 270. Rumford 17.

Sättigungsgrad 327. Sättigungszustand 146. Sauerstoffpunkt 4. Schädlicher Raum 119, 187. Schallgeschwindigkeit 241, 243. schleichende Bewegung 294. Schleppleistung von Kühlern 298. Schlierenaufnahme 244, 251, 305. Schmidt 281, 286, 304, 305, 309, 318, 324, 337. Schmierstoffverbrauch 139. Schnell 139. Schornsteinverlust 267. Schubspannung 226, 294. Schüle 267. Schurig 309. schwarzer Körper 315. Schwefelpunkt 4. Schwerebeschleunigung 11. schweres Wasser 167. Sellschopp 309. semipermeabel 105. Silberpunkt 4. Smith 211. Spannungskoeffizient 26. Speisepumpe 173. Speisewasservorwärmung, stufenweise 196. spezifisches Gewicht 14. Volumen 14. spezifische Wärme 16,222. Wärme der Gase 40. spiegelnd 313. Sprengstoffe 273. statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes 111. statischer Druck 231. stationäre Strömung 226. statistisches Gewicht 112, 118. Staudruck 230. Staurohr 231. Steinwehr 18. Stefan-Boltzmannsches Gesetz 315. Stodola 128, 252. Stoffaustausch 336. Stoffwerte, wärmetechnische 311. Strahlung 313. Strahlungsaustauschzahl 320.

Strahlungsthermometer 11. Strahlungszahl 316. Strömungswiderstand 294. Stumpf 194. de St. Venant 244. Tauen 326. Technische Arbeit 57. Temperatur 2. Temperaturleitzahl 281. Temperaturskala, absolute 2. - gesetzliche 3. - thermo-dynamische 2, 73, 86. Temperatursteigerungsverhältnis 293, 300. thermischerWirkungsgrad 138, 177. Thermodiffusion 336. thermoelektrischer Kreisprozeß 73. Thermometer 1, 7. thermometr. Füllungsgrad 123. Thomson 69. Thomson-Joule Effekt 164, 224. Tripelpunkt 168. trocken gesättigter Dampf 175.Tropfenkondensation 308. turbulente Strömung 225. Übereinstimmende Zustände 208. überhitzter Dampf 146, 154, 176, 179, 192.

Übersättigung 163. umkehrbare Zustandsänderung 66. Unterkühlung 163. -- von Dampf 206. unvollkommene Verbrennung 271.

unvollständige Expansion 182. Urey 167. **VDI**-Wasserdampftafel 211. Verbrauch, spezifischer 130. Verbrennung 253. Verbrennungsmotor 131. Verbrennungstemperatur 266.Verdampfung 145, 309. Verdampfungswärme 153. Verdichter 56, 119. Verdichtungsverhältnis 133. Verdrängungsarbeit 29. Verdunsten 326. Verdunstungszahl 337. Vergleichsprozesse v. Verbrennungsmotoren 131. Verlustaufteilung bei Dampfmaschinen 188. Verluste von Dampfmaschinen 180. Verpuffungsmotor 131. Viertaktverfahren 131. Völligkeitsgrad 188. vollkommenes Gas 2, 32 vollständiges Differential 77. volumetrischer Wirkungsgrad 120. van der Waals 204. Wärme, spezifische 16. Wärmetauscherberechnung 299. Wärmediagramm 93, 157. Wärmedurchgang 279. Wärmegefälle 173, 235.

Wärmeinhalt, s. auch Enhalpie 29. — der Rauchgase 266.

Wärmeleitung 101, 276. Wärmeleitzahl 276.

Wärmepumpe 66, 201. Wärmestrahlung 313. Wärmestrom 276. Wärmestromdichte 276. Wärmetheorem, Nernst-sches 93, 119, 171. Wärmeübergang 279. Wärmeübergangszahl 279. Wärmeübergang in Dampfmaschinen 192. Wärmeübergang in Verbrennungskraftmaschinen 137. Wärmeübertragung 275. Wärmeverbrauch 177. Wahrscheinlichkeit 97. 112, 117. Wandungswirkungen 122. Wantzel 244. Wandverluste 184, 193. Wasserdampf 145. Weber 290. Wellengleichung 243. Wenner 304. Wichte 14. Wirkungsgrade 125, 138, 177. Wirkungsquantum 118. Wohl 209. Wolf 140.

Zähigkeit 226. Zeuner 163, 244. Zinkchloridammoniak 200. Zündermotor 131. Zündgeschwindigkeit 272. Zündgrenze 272. Zustandsfläche 35, 149. Zustandsgleichung 24. — von Dämpfen 204. Zustandsgrößen 24. Zweitaktverfahren 131. Zweistoffkraftprozesse 199. Zwischenüberhitzung 193.

Additional material from *Einführung in die technische Thermodynamik,* ISBN 978-3-662-35950-1, is available at http://extras.springer.com

