

Heft 8

THERMODYNAMIK - VERKNÜPFUNG VON MIKRO- UND MAKRO-KOSMOS (*)

Die Thermodynamik bildet bis heute einen entscheidenden Eckpfeiler des gesamten Gebäudes der Physik. Denn erst durch sie sind wir in der Lage, die in der makroskopischen Welt ablaufenden Prozesse zu verstehen. Gesellschaftlicher Motor für ihre Begründung war der Beginn der sog. *1. technischen Revolution*, die mit der Erfindung der ersten industriell nutzbaren Dampfmaschine durch *James Watt* (* 1736 in Greenock/England; † 1819 in Heathfield b. Birmingham) im Jahr 1765 einsetzte und dann in einem teilweise atemberaubenden Tempo unsere gesamten Lebensbedingungen veränderte. Die Dampfmaschine wandelt chemische Energie (Holz, Kohle) zunächst in Wärme und danach in mechanische Energie um. Durch sie stand plötzlich eine Quelle für mechanische Energie zur Verfügung, mit deren Hilfe Arbeiten erledigt werden konnten, für die bis dahin der Mensch oder von ihm dafür abgerichtete Tiere, insbesondere Pferde und Ochsen zuständig waren. Es fehlte jedoch völlig das theoretische Rüstzeug zum Verständnis der in dieser Maschine ablaufenden Prozesse und damit zu ihrer gezielten weiteren Verbesserung. Daher ist es auch kein Zufall, dass kurz danach, nämlich etwa zwischen 1825 und 1850 die Grundlagen der Thermodynamik erarbeitet wurden, insbesondere durch Nicolas Léonard Sadi Carnot (* 1796 in Paris; † 1832 ebenda), Clausius, *Benoit Pierre Émile Clapeyron* (* 1799 in Paris; † 1864 ebenda), Thomson, *Julius Robert von Mayer* (* 1814 in Heilbronn; † 1878 ebenda), Joule und von Helmholtz. Der Zugang zu dieser Theorie erfolgte überwiegend phänomenologisch, eine widerspruchsfreie Begründung der Basisbeziehungen konnte noch nicht gefunden werden. Insbesondere gab es keine logisch saubere Definition der Entropie als dem zentralen Begriff der Thermodynamik. Und auch heute noch findet man in den Lehrbüchern meist ein gewisses Nebeneinander von phänomenologischen Ansätzen und solchen, die ein a-priori-Konzept versuchen durchzuhalten und den Weg über statistische Argumentationen und Verfahren gehen. Ich werde aus didaktischen Gründen ebenfalls diesen Weg einschlagen und zunächst ein phänomenologisches Konzept der Thermodynamik vorstellen. Auf diese Weise lässt sich nämlich klar herausstellen, welche weit reichenden Folgerungen man allein auf dieser Basis erzielen kann, die nicht mehr voraussetzt als die Existenz einer neuen Energieform *thermische Energie*, die mit der Variablen *Entropie* verknüpft ist. Das einzig Unbefriedigende an dieser Vorgehensweise ist, dass die neuen Variablen Entropie und

Temperatur *vom Himmel fallen*. Aber der Leser wird sich erinnern, dass die Situation bei der Einführung in die Mechanik z.B. in Bezug auf die Begriffe Energie und Impuls auch nicht anders war. Und bei der Entropie kann ich dem Leser sogar versprechen, dass ihm eine logisch saubere Definition nachgeliefert werden wird, nämlich im Kapitel 8.4, der statistischen Thermodynamik. Insbesondere aber liefert uns dieser Teil der Thermodynamik die Verknüpfung der quantenmechanischen Zustände eines Systems mit seinem makroskopisch beobachtbarem Verhalten.

Als Lehrbücher zur Thermodynamik nenne ich [1] und [2].

8.1 phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik (*)

Das Basiskonzept der dynamischen Beschreibung physikalischer Systeme mit seinen Begriffsbildungen *System*, *Zustand*, *extensive und intensive Variablen* haben wir bereits im Abschnitt 3.3.1 kennengelernt. Um nun den Übergang zur Thermodynamik zu vollziehen, müssen wir die Energieform der *thermischen Energie* in die Betrachtungen einbeziehen. Diese Energieform ist aber nicht nur einfach eine weitere von vielen in der Natur vorkommenden Varianten an Energieformen. Vielmehr beeinflusst sie fundamental das Verhalten des Gesamtsystems. Deshalb heißt die dynamische Theorie, die diese Energieform mit einschließt, auch zu Recht *Thermodynamik*. Wie im Folgenden klar werden wird, sind wir erst mit ihrer Hilfe in der Lage, den Ablauf der Prozesse in der realen makroskopischen Welt korrekt zu beschreiben. Eine typische Eigenschaft thermodynamischer Problemstellungen ist die starke Kopplung der beteiligten Energieformen. Wir werden also nicht länger darauf hoffen können, dass die meisten gemischten Ableitungen der Gibbs-Funktionen (s. z.B. Gl. 3.811) verschwinden und daher z.B. die Energie additiv in ihre Formen zerfällt. Vielmehr wird gerade die Kopplung dieser Energieformen entscheidend die Struktur der betrachteten Effekte bestimmen.

Um dem Leser den Einstieg in diese Theorie nicht unnötig zu erschweren, werden wir - zumindest für den Anfang - uns auf Systeme beschränken, bei denen die Ortskoordinate weitgehend ohne Bedeutung ist. Denn wir beschränken uns zunächst auf Systeme, die wohl räumlich ausgedehnt sind, also ein bestimmtes Volumen V einnehmen, deren Eigenschaften aber an jedem Ort innerhalb dieses Volumens V die gleichen sind. Solche Systeme nennen wir *Phasen*, im Abschnitt 8.1.13 werde ich näher auf diesen Begriff und die damit verknüpften Phänomene eingehen. Translatorische oder rotatorische Bewegungen des ganzen Systems oder von Teilbereichen des Systems werden wir zunächst ebenfalls ausschließen. Erst im Kapitel 8.2 werden wir diese Einschränkung wieder fallen lassen.

8.1.1 Die Energieform thermische Energie (*)

Die zur Energieform *thermische Energie* gehörende extensive Variable ist die *Entropie* S , für die ich, genauso wie bei den Größen Energie und Impuls, dem Leser an dieser Stelle keinerlei tiefer gehende Erklärung oder gar eine Definition anbieten werde. Al-

lerdings werde ich das in diesem Fall im Abschnitt 8.4.2 nachholen. Im Zuge der Einführung in die phänomenologische Thermodynamik beschränke ich mich hier auf das Postulat, dass bei **jedem** makroskopischen System eine Energieform

$$dE = \frac{\partial E(S; X_i)}{\partial S} \cdot dS = T \cdot dS \quad (8.1)$$

auftritt, die als thermische Energie oder auch als *Wärme* bezeichnet wird. Die zu S gehörende intensive Variable bezeichnen wir als (thermodynamische) *Temperatur* T . Die allgemein benutzte Einheit für T ist das Kelvin mit der üblichen Kennzeichnung $1 \cdot K$. Wie im Abschnitt 8.4.2 näher erläutert werden wird, ist T positiv definit,

$$\frac{\partial E(S; X_i)}{\partial S} = T \geq 0 \quad (8.2)$$

Im technischen und gesellschaftlichen Alltag durchgesetzt haben sich insbesondere 2 empirisch definierte Temperaturskalen, die allerdings beide diese Bedingung 8.2 nicht erfüllen. Das ist zum einen die nach *Daniel Gabriel Fahrenheit* (* 1686 in Danzig; † 1736 in Den Haag) benannte *Fahrenheit-Skala*, die in der anglikanischen Welt vorherrscht, insbesondere in den USA, mit der üblichen Kennzeichnung $^{\circ}F$. Fahrenheit gab der niedrigsten von ihm im (strengen) Winter 1708/1709 in Danzig gemessenen Temperatur (von $-17,8^{\circ}C$) den Wert $0^{\circ}F$ und seiner eigenen Körpertemperatur (von aktuell $+37,8^{\circ}C$) den Wert $+100^{\circ}F$. Später wurden im Zuge einer internationalen Festlegung die beiden Fixpunkte Schmelzpunkt des reinen Wassers und Siedepunkt von Wasser unter Normaldruck auf die Werte $32^{\circ}F$ und $212^{\circ}F$ festgelegt.

Die 2. heute noch wichtige Temperaturskala ist die nach dem schwedischen Astronomen *Anders Celsius* (* 1701 in Uppsala/Schweden; † 1744 ebenda) benannte *Celsiuskala*, die im übrigen Teil der Welt allgemein gebräuchlich ist, und die als $^{\circ}C$ gekennzeichnet wird. Sie definiert die beiden Fixpunkte des Schmelzpunktes und des Siedepunktes von Wasser unter Normaldruck als $0^{\circ}C$ bzw. $100^{\circ}C$. Für in der Celsiuskala angegebene Temperaturwerte verwende ich den Buchstaben t . Ich gehe davon aus, dass es dabei nicht zu Verwechslungen mit der ebenfalls mit t gekennzeichneten Zeitkoordinate kommt, insbesondere weil ich die Celsiuskala nur äußerst selten verwenden werde. Bei der internationalen Normung einer thermodynamischen Temperatur T ist man nun so vorgegangen, dass man die Skalierung von der Celsiuskala übernommen hat. Es gilt also

$$T_2 - T_1 = t_2 - t_1 \quad (8.3)$$

Der Nullpunkt der thermodynamischen Skala ist dagegen über die Gl. 8.2 bereits festgelegt:

$$T = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S} = 0 \quad (8.4)$$

Dies führt zu der Beziehung

$$T = 0 \Leftrightarrow t = -273,15^{\circ}C \quad (8.5)$$

Es gelten die Umrechnungsbeziehungen

$$T = (t + 273,15 \cdot ^\circ C) \cdot \frac{K}{^\circ C} \quad (8.6)$$

$$t^{(F)} = (1,8 \cdot t + 32^\circ C) \cdot \frac{^\circ F}{^\circ C} \quad (8.7)$$

Durch diese Vereinbarung der thermodynamischen Temperatur als Grundeinheit wird die Entropie zu einer abgeleiteten Größe der Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$.

8.1.2 Die Energieform chemische Energie (-)

Eine weitere, bei nahezu allen physikalischen Systemen vorkommende Energieform ist die mit dem Begriff des *Teilchens* verknüpfte *chemische Energie*

$$dE = \frac{\partial E(X_i; N_k)}{\partial N_k} \cdot dN_k = \mu_k \cdot dN_k \quad (8.8)$$

Die extensive Variable N_k ist die *Teilchenzahl* zur Teilchensorte k . Diese Definition legt nahe, dass es i.a. noch andere Sorten von Teilchen gibt, und setzt voraus, dass die Sorte k von diesen anderen **unterscheidbar** ist, und dass alle diese Teilchensorten *messbar*, also *abzählbar* sind. Beispiele für derartige Teilchensorten sind Moleküle (z.B. Sauerstoffmoleküle, Stickstoffmoleküle, Proteine etc.), gelegentlich auch Atome, aber auch größere Teilchen wie Flüssigkeitstropfen, Feststoffpartikel oder ganz besondere Teilchen wie die sog. *kollektiven Anregungen* in Festkörpern (Phononen, Plasmonen etc.; s. Abschnitt 7.15.1) oder *Photonen*, die Partikel der elektromagnetischen Strahlung. Welche Bedingungen diese Teilchen erfüllen müssen, damit sie in dem nachfolgend skizzierten thermodynamischen Sinne behandelt werden dürfen, werden wir Schritt für Schritt im Zuge der nachfolgenden Kapitel verstehen lernen. (XXX: präzisieren).

Die zur Teilchenzahl N_k gehörende intensive Variable μ_k bezeichnen wir als das *chemische Potenzial* dieser Teilchensorte. Es definiert die Energie, die nötig ist, um - wieder bei konstant gehaltenen Werten aller übrigen **extensiven** Variablen - die Teilchenzahl N_k um 1 zu erhöhen.

Wie bereits im Kapitel 2.1 angeführt, hat es sich weitgehend eingebürgert, Teilchenzahlen nicht mit der Einheit $1 \cdot \text{Teilchen}$ (oder einer entsprechenden Zehnerpotenz $10^n \cdot \text{Teilchen}$, also z.B. als $1 \cdot \text{Gigateilchen}$) anzugeben, sondern mit der Einheit

$$6,0221353 \cdot 10^{23} \cdot \text{Teilchen} = N_A \cdot \text{Teilchen} = 1 \cdot \text{Mol} \quad (8.9)$$

Dahinter verbirgt sich keinerlei neue Erkenntnis, diese Begriffsbildung ist ausschließlich historisch bedingt. Sie entstand zu einer Zeit, in der man noch nicht in der Lage war, die in einem bestimmten Objekt enthaltenen Teilchen einer bestimmten Sorte abzuzählen. Man war aber zumindest in einigen konkreten Fällen in der Lage, das **Teilchenzahl-Verhältnis** der in einem konkreten Objekt enthaltenen Teilchensorten zu messen.

In weiten Bereichen der Physik ist es nun zulässig, die Masse M eines aus den Teilchensorten $\{1, \dots, k\}$ aufgebauten physikalischen Systems über die Gl.

$$M = \sum_{i=1}^k N_i \cdot \hat{m}_i \quad (8.10)$$

\hat{m}_i : Masse eines einzelnen Teilchens der Sorte i

zu berechnen, also vorauszusetzen, dass die bei dem Zusammenfügen der einzelnen Teilchen zu dem Gesamtsystem frei werdende oder erforderliche Energie ΔE , ausgedrückt durch den *Massendefekt*

$$\Delta M = \frac{\Delta E}{c_0^2} \quad (8.11)$$

bei der Massenbilanz vernachlässigt werden darf:

$$\Delta M \ll M \quad (8.12)$$

Damit diese Vereinfachung zulässig ist, dürfen bei den von uns betrachteten Systemen und ihren von uns diskutierten Prozessen insbesondere die im Abschnitt 7.17.1 behandelten Prozesse nicht auftreten, da diese die Bedingung 8.12 verletzen. Solange aber die Vereinfachung 8.12 zulässig ist, sind die Größen \hat{m}_i (Masse eines einzelnen isolierten Teilchens der Sorte i) und \tilde{m}_i (Masse eines aus $1 \cdot \text{Mol}$ Teilchen der Sorte i bestehenden makroskopischen Systems) einfach über die Beziehung

$$\tilde{m}_i = N_A \cdot \hat{m}_i \quad (8.13)$$

mit einander verknüpft. \tilde{m}_i bezeichnet man allgemein als die *Molmasse* der Teilchensorte i . Unter diesen Vereinfachungen ist es auch nicht von Belang, ob dieses makroskopische System als feste, flüssige oder gasförmige Phase vorliegt.

Abschließend sei angemerkt, dass in der Literatur gelegentlich auch von der *Molmasse von Mischungen* aus verschiedenen Teilchensorten gesprochen wird, z.B. bei der Diskussion der für ein Gasgemisch aus ca. 20% O_2 und 80% N_2 , also für die Luft der Erdatmosphäre geltenden thermischen Zustandsgleichung (s. Abschnitt 8.1.9). Ich halte diese Begriffsbildung für logisch zumindest problematisch und letztlich auch überflüssig. Sie erhält ihren Sinn erst in Zusammenhang mit einer bestimmten Gleichung, die zunächst nur für physikalische Systeme gilt, die nur eine Teilchensorte enthalten. Um diese Beziehung auch auf Mischungen aus unterschiedlichen Teilchensorten anwenden zu können, wird eine sog. *mittlere Molmasse* dieser Mischung eingeführt. Selbst wenn die eingangs betrachtete Gleichung dann auch für die Mischung erfüllt ist, bleibt offen, ob bei einem anderen physikalischen Zusammenhang dieselbe Vorgehensweise möglich ist, und ob diese Vorgehensweise dann auf dieselbe Rechenvorschrift für die Berechnung der mittleren Molmasse führt. Ich werde diese Begriffsbildung im weiteren Text dieses Lehrbuchs nicht mehr verwenden

Auf eine typische Klasse von Prozessen, bei denen die Energieform *chemische Energie* eine dominierende Rolle spielt, werde ich im Abschnitt 8.1.12 (Chemische Reaktionen) näher eingehen. Durch freien Teilchenaustausch dominierte Prozesse sind aber nicht auf diese typischen chemischen Reaktionen beschränkt. So sind z.B. die an sog. Halbleiterkontakten auftretenden Prozesse ebenfalls Teilchenaustauschprozesse, in diesem Fall Austauschprozesse von Elektronen und von sog. *Defekt-Elektronen*, s. Abschnitt 9.6).

8.1.3 Energie-Umwandlungen (*)

In den vorangegangenen Teilen dieses Lehrbuchs haben wir des öfteren unterschiedliche Energieformen kennengelernt, dabei aber immer wieder betont, dass diese Begriffsbildung ausschließlich auf Energieänderungen beschränkt ist, während eine Aufteilung der (Gesamt-)Energie eines Systems in seine *Formen* **nicht zulässig** ist. Zur Vertiefung dieses Sachverhaltes betrachten wir nun ein einfach strukturiertes System mit 2 Energieformen, nämlich den uns bereits aus den Abschnitten 4.3.1 und 4.4.1 bekannten Plattenkondensator. Dieser hat die Gibbs-Funktion

$$E(x; Q) = \frac{Q^2}{2 \cdot C} = \frac{Q^2 \cdot x}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \quad (8.14)$$

Die Fläche A des Kondensators betrachten wir im Folgenden als konstante Größe, während der Plattenabstand x die Rolle der Ortskoordinate, also der mit der Energieform Lageenergie verknüpften extensiven Variablen übernehmen, also veränderbar sein soll. Dieses System hat also die Energieformen

$$\begin{aligned} dE &= \frac{\partial E(x, Q)}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial E(x, Q)}{\partial Q} \cdot dQ = -F \cdot dx + U \cdot dQ \\ &= \frac{Q^2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot dx + \frac{Q \cdot x}{\varepsilon_0 \cdot A} \cdot dQ \end{aligned} \quad (8.15)$$

Das System kann also Energie in Form von mechanischer Energie aufnehmen,

$$\Delta E_{mech.} = - \int F(x, Q) \cdot dx = \frac{Q^2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot \Delta x \quad (8.16)$$

indem (durch Einwirkung von außen) der Plattenabstand x vergrößert wird, oder in Form von elektrischer Energie,

$$\Delta E_{elektr.} = \int U(x, Q) \cdot dQ = \frac{x}{\varepsilon_0 \cdot A} \cdot \Delta(Q^2) \quad (8.17)$$

indem dem Kondensator Ladung zugeführt wird. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, dem (bereits mit einer endlichen Ladung Q beladenen) Kondensator zunächst durch Vergrößerung von x (weitere) Energie als mechanische Energie zuzuführen und danach z.B. denselben Energiebetrag dem System in Form von elektrischer Energie wieder zu

entnehmen, indem nämlich die Ladung Q entsprechend reduziert wird. Sobald also eine Veränderung des Plattenabstandes konstruktiv möglich ist, ist eine Aufteilung der Energie des Kondensators in mechanische und elektrische Energie nicht mehr möglich. Der soeben geschilderte Prozess wird i.a. dahin gehend interpretiert, dass man hierbei mechanische Energie in elektrische Energie *umgewandelt* hat. Es ist auch ohne weiteres eine Anordnung realisierbar, die einen sog. *Kreisprozess* ermöglicht:

1. Aufladung des Kondensator bei einem Plattenabstand x_1 auf die Ladung Q_1 .
2. Vergrößerung des Plattenabstands auf den Wert $x_2 > x_1$. Hierbei wird dem System die mechanische Energie

$$\Delta E = \frac{Q_1^2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot (x_2 - x_1) \quad (8.18)$$

zugeführt.

3. Aufladung des Kondensators auf den Wert $Q_2 > Q_1$. Hierbei wird dem System die elektrische Energie

$$\Delta E = \frac{x_2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot (Q_2^2 - Q_1^2) \quad (8.19)$$

zugeführt.

4. Reduzierung des Plattenabstands auf den Wert x_1 . Hierbei wird dem System die mechanische Energie

$$\Delta E = \frac{Q_2^2}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot (x_2 - x_1) \quad (8.20)$$

entzogen.

5. Entladung des Kondensators auf den Wert Q_1 . Hierbei wird dem System die elektrische Energie

$$\Delta E = \frac{x_1}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot (Q_2^2 - Q_1^2) \quad (8.21)$$

entzogen.

6. Fortsetzung des Prozesses mit dem Schritt 2.

Insgesamt wird demnach bei jedem Zyklus dem System die mechanische Energie

$$\Delta E = \frac{(x_2 - x_1)}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot A} \cdot (Q_2^2 - Q_1^2) \quad (8.22)$$

der angekoppelten Außenwelt entzogen und **derselbe** Energiebetrag in Form von elektrischer Energie der Außenwelt zugeführt. Wir haben also eine Maschine konzi

piert, die ständig mechanische vollständig in elektrische Energie umwandelt. Unseren umgangssprachlichen Gewohnheiten folgend müssen wir eine derartige Anordnung einen (*Elektro-*)*Generator* nennen, auch wenn die in unserer aktuellen technischen Welt üblichen *Generatoren* nach einem anderen Funktionsprinzip arbeiten (s. Abschnitt 6.4). Der Kondensator wirkt bei diesem Kreisprozess als *Arbeitsmedium*, seine Energie ist nach jedem vollständig durchlaufenen Zyklus wieder unverändert. Diese vollständige Umwandlung von einer Energieform in eine andere steht in keinerlei Widerspruch zu irgend einem physikalischen Gesetz. Und sobald wir den Prozess in umgekehrter Richtung laufen lassen, also den Kondensator bei dem größeren Plattenabstand aufladen und bei dem niedrigeren Abstand entladen, wandeln wir umgekehrt elektrische Energie in mechanische Energie um, und das System arbeitet nun als *Elektromotor*. Erst wenn bei einem derartigen *Kreisprozess* auch die Energieform der *thermischen Energie* beteiligt ist, ist diese Umwandlung von einer Energieform in eine andere nicht mehr ohne Einschränkung möglich. Weshalb das so ist, werden wir in den nachfolgenden Abschnitten verstehen lernen, s. insbesondere Abschnitt 8.1.4. Die Begriffsbildung *Energie-Umwandlung* für diesen Prozess ist meiner Einschätzung nach insbesondere für den Anfänger unglücklich gewählt, weil sie zu der Missdeutungen verführt, dass - zumindest ohne besondere Eingriffe in das System - jede Energieform für sich genommen einen Erhaltungssatz erfüllt. Dann könnte die von einem System in elektrischer Form aufgenommene Energie (normalerweise) auch nur als elektrische Energie wieder abgegeben werden. Und es würde dann besonderer Tricks bedürfen, um diese Energie in eine andere Energieform *umzuwandeln*. Wie es mir hoffentlich gelungen ist klarzumachen, ist dies **nicht richtig**. Allerdings bedarf es i.a. schon gewisser Anstrengungen, wenn man die einem System in **einer** bestimmten Form zugeführte Energie nahezu vollständig oder auch nur überwiegend in einer bestimmten **anderen** Form wieder entziehen will. Derartige Maschinen zur Energieumwandlung haben übrigens i.a. genau die Basisstruktur, die wir auch in diesem Beispiel kennengelernt haben: Ein Arbeitsmedium führt einen Kreisprozess durch, nimmt also am Ende eines jeden Zyklus wieder seinen Ausgangszustand an. An dieses Arbeitsmedium werden dann in den verschiedenen Taktschritten unterschiedliche Maschinen-Elemente angekoppelt, über die der jeweilige Energietransport erfolgt. Der Vollständigkeit halber sei bereits an dieser Stelle erwähnt, dass auch Energie-Wandler möglich sind und auch technisch genutzt werden, die **ohne** ein derartiges Arbeitsmedium auskommen, die also einem Reservoir für eine bestimmte Energieform unmittelbar und ständig Energie entziehen und diese in anderer Form an ein anderes System wieder abgeben. Typische derartige Beispiele sind Wind- oder Wassermühlen. Diese wandeln ständig einen Teil der in einem Reservoir (in 1. Näherung in beliebiger Menge verfügbaren) Strömungsenergie bzw. Gravitationsenergie in mechanische Energie um.

In welchen Sonderfällen eine Aufteilung der (Gesamt-)Energie eines Systems in seine Formen teilweise oder gar vollständig zulässig ist, haben wir in einigen besonderen Fällen bereits diskutiert (s. die Abschnitte 3.3.3 und 3.3.5). Die dort gefun-

denen Aussagen lassen sich unmittelbar verallgemeinern: Damit eine vollständige Aufteilung der Energie in seine Formen zulässig ist, müssen alle gemischten Ableitungen der Gibbs-Funktion $E(X_1; \dots; X_n)$ verschwinden:

$$\frac{\partial^2 E(X_1; \dots; X_n)}{\partial X_i \cdot \partial X_j} = 0 \quad \forall i \neq j \quad (8.23)$$

Nur dann ist eine Auftrennung gem.

$$E(X_1; \dots; X_n) = \sum_{i=1}^n E(X_i) \quad (8.24)$$

möglich und zulässig.

8.1.4 2 Hauptsätze der Thermodynamik (*)

Das logische Gerüst der Thermodynamik wird von einer Reihe sog. *Hauptsätze* gebildet, die - den Axiomen mathematischer Theorien vergleichbar - nicht bewiesen, sondern als *a priori* wahr vorausgesetzt werden. Von diesen je nach Lehrbuch-Autor bis zu 4 Hauptsätzen werden wir in diesem Abschnitt die bei weitem am wichtigsten ersten beiden kennenlernen. Den 3. Hauptsatz werden wir dann im Abschnitt 8.4.3 behandeln. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist der uns bereits bekannte (Abschnitt 3.3.9) Energie-Erhaltungssatz. In der verallgemeinerten Form der Thermodynamik lautet er:

Axiom 45 *In jedem abgeschlossenen System bleibt die Gesamtenergie erhalten.*

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad \forall \text{ abgeschlossenen Systeme} \quad (8.25)$$

Wie wir bereits im Abschnitt 3.3.9 gelernt haben, bezeichnen wir ein System genau dann als abgeschlossen, wenn es keinerlei extensive Variablen mit anderen Systemen (also mit dem Rest der Welt) austauschen kann. I.a. kann jedes System formal zu einem abgeschlossenen System erweitert werden, indem man nämlich die Teile der übrigen Welt, mit denen es wechselwirkt, also extensive Variablen austauschen kann, zu ihm hinzunimmt.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik spezifiziert das Verhalten der Entropie. Sie erfüllt so etwas wie einen *halben Erhaltungssatz*:

Axiom 46 *In jedem abgeschlossenen System kann im Laufe der zeitlichen Entwicklung dieses Systems die Gesamtentropie nicht abnehmen. Sie bleibt entweder konstant oder sie nimmt mit der zeitlichen Entwicklung zu.*

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad \forall \text{ abgeschlossenen Systeme} \quad (8.26)$$

Der 2. Hauptsatz verknüpft also die Vorzeichen der Entropieänderung und der dazu gehörenden Zeitdifferenz miteinander und legt damit die Richtung fest, die alle (makroskopischen) Systeme im Laufe der Zeit nehmen. Im Gegensatz dazu gilt für (nahezu)* alle **nicht** mit Entropie behafteten Systeme (wir werden im Abschnitt 8.4.3 verstehen, was das bedeutet) die sog. *Zeitumkehr-Invarianz*. D.h. alle richtigen Beziehungen zwischen den Größen dieser Systeme bleiben richtig, wenn in ihnen die Größe t durch $-t$ ersetzt wird.

Historisch betrachtet ist der 2. Hauptsatz untrennbar mit der Begriffsdefinition der Entropie verknüpft. Nach heutiger Einschätzung war es Clausius, der als erste eine dem 2. Hauptsatz äquivalente Aussage formulierte.

Eine unmittelbare Folge des 2. Hauptsatzes ist die Einteilung aller möglichen Prozesse in *reversible* und *irreversible Prozesse* über die Bedingung

$$\text{abgeschlossenes System: } \int dS = 0 \iff \text{Prozess ist reversibel} \quad (8.27)$$

Denn sobald die Entropie des abgeschlossenen Systems durch einen Prozess zugenommen hat, ist dessen genaue Umkehrung, die ja zu $\Delta S < 0$ führen würde, nicht möglich. Des weiteren legt der 2. Hauptsatz die Richtung eines jeden Wärmeübergangs fest: Damit sind Austauschprozesse zwischen 2 Systemen gemeint, bei denen als einzige Energieform thermische Energie ausgetauscht wird. Dann gilt nämlich

$$dE_1 = T_1 \cdot dS_1 = -dE_2 = -T_2 \cdot dS_2 \Rightarrow \quad (8.28)$$

$$dS_1 + dS_2 = dS_1 \cdot \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \quad (8.29)$$

Wenn also z.B. thermische Energie vom System (2) auf das System (1) übergehen soll ($dS_1 > 0$), dann muss gelten

$$dS_1 + dS_2 \geq 0 \Rightarrow T_2 > T_1 \quad (8.30)$$

Bei allen real auftretenden Prozessen, die also zumindest leicht irreversibel sind, gilt in dieser Gl. 8.30 das Zeichen $>$: Thermische Energie strömt (von alleine, d.h. ohne dass ein weiteres System in den Prozess eingreift) immer nur vom wärmeren Körper zum kälteren. Der umgekehrte Prozess ist nur zusammen mit weiteren Teilprozessen möglich.

8.1.5 Energieartige Gibbs-Funktionen (*)

Ich werde in diesem ebenso wie in den darauf folgenden Abschnitten der phänomenologischen Thermodynamik die Diskussion ganz überwiegend auf Systeme in den extensiven Variablen (S, V, N) beschränken. Hierdurch wird die Lesbarkeit des Textes mit Sicherheit verbessert. Für Systeme, die zusätzlich noch weitere Energieformen

*In der Elementarteilchenphysik kann bei Prozessen, die von der sog. *schwachen Wechselwirkung* gesteuert werden, die Zeitumkehrvarianz verletzt sein. (s. Abschnitt 10.1.6)

austauschen können, gelten diese Beziehungen dann nur solange, wie man sich auf Zustandsänderungen beschränkt, bei denen diejenigen extensiven Größen konstant bleiben, die zu diesen zusätzlichen Energieformen gehören. Wie die Erweiterung auf Systeme mit weiteren Variablen gegebenenfalls vorzunehmen ist, ist i.a. offensichtlich.

Ein System in den Variablen (S, V, N) kann man an ein *Entropieenergie-Reservoir*, an ein *Volumenenergie-Reservoir* oder an ein *Teilchenenergie-Reservoir* ankoppeln, s. Abschnitt 3.3.12. Ein Entropieenergie-Reservoir wird üblicherweise als *Wärmereservoir* bezeichnet. Die Homogenitätsrelation 3.901 eines Systems in den Variablen (S, V, N) lautet

$$E - T \cdot S + p \cdot V - \mu \cdot N = 0 \quad (8.31)$$

und es ergeben sich als Gibbs-Funktionen die *freie Energie*

$$F(T, V, N) = E - T \cdot S \quad (8.32)$$

die *Enthalpie*

$$H(S, p, N) = E + p \cdot V \quad (8.33)$$

die *freie Enthalpie*

$$G(T, p, N) = E - T \cdot S + p \cdot V = \mu(T, p) \cdot N \quad (8.34)$$

und schließlich die Funktion

$$K(T, V, \mu) = E - T \cdot S - \mu \cdot N = -p(T, \mu) \cdot V \quad (8.35)$$

die insbesondere in der statistischen Thermodynamik (Abschnitt 8.4.6) eine wichtige Rolle spielen wird, interessanterweise aber in der Literatur keinen einheitlichen Namen erhalten hat. Ich werde sie *Gibbs-Potenzial* nennen und mit dem Buchstaben K kennzeichnen. Es sei noch angemerkt, dass die freie Energie F in manchen Lehrbüchern auch als *Helmholtz-Funktion* bezeichnet wird. Schon um Verwechslungen mit der allgemein durch den Buchstaben H gekennzeichneten Enthalpie zu vermeiden, werde ich diese Formulierung nicht verwenden. Die freie Enthalpie G wird insbesondere in der chemischen Literatur oft auch als *Gibbs-Energie* bezeichnet.

Wegen der physikalischen Homogenität kann die Größe $\mu(T, p)$ in Gl. 8.34 nicht mehr explizit von N abhängen, sondern nur noch von T und p , ebensowenig wie die Größe $p(T, \mu)$ in Gl. 8.35 explizit von V abhängen kann. Ein physikalisch homogenes System in den 3 Variablen (S, V, N) ist daher - bis auf einen multiplikativen Skalierungsfaktor - eigentlich ein System in 2 Variablen, z.B. in den Variablen (T, p) . Die 3. Variable gibt lediglich die Gesamtmenge des in dem betrachteten System enthaltenen Stoffes an. Eine weitere unmittelbare Folge der physikalischen Homogenität ist die Möglichkeit der Definition von *Dichten*: Wir können z.B. alle extensiven Größen auf die Teilchenzahl beziehen und erhalten z.B.

$$\hat{s} = \frac{S}{N} \quad ; \quad \hat{v} = \frac{V}{N} \quad (8.36)$$

Diese bezeichnen wir als die teilchenzahlbezogenen *Entropiedichte* bzw. *Volumendichte*. Die Größen \hat{s} und \hat{v} können gleichberechtigt zu S und V zur Beschreibung des Systems verwendet werden. Die Funktionen

$$E(\hat{s}, \hat{v}; N) = N \cdot \hat{e}(\hat{s}, \hat{v}) \quad (8.37)$$

oder

$$F(T, \hat{v}; N) = N \cdot \hat{f}(T, \hat{v}) \quad (8.38)$$

sind daher ebenfalls Gibbs-Funktionen des Systems. In analoger Weise lassen sich die *volumenbezogenen* Dichten definieren,

$$s = \frac{S}{V} \quad ; \quad n = \frac{N}{V} \quad (8.39)$$

sowie die daraus resultierenden Funktionen, z.B.

$$E(s, V, n) = V \cdot e(s, n) \quad (8.40)$$

$$F(T, V, n) = V \cdot f(T, n) \quad (8.41)$$

Abschließend sei noch angemerkt, dass in der Literatur sehr häufig die Größe

$$E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N \quad (8.42)$$

als die *innere* Energie des betrachteten Systems bezeichnet wird. Diesen Begriff haben wir bereits im Abschnitt 3.3.8 diskutiert. Die dort gegebene Definition gilt weiterhin und unverändert: Die Größe E ist die Gesamtenergie des Systems, gemessen in dem Koordinatensystem, in dem dieses System **ruht**. Gelingt es daher z.B., die Ruhemasse M_0 dieses Systems in seinem betrachteten und z.B. durch die Werte seiner Variablen (S, V, N) vorgegebenen Zustand (in ausreichender Genauigkeit) durch eine Wägung zu messen, so gilt

$$E = M_0 \cdot c_0^2 \quad (8.43)$$

Diese durch ein Gedankenexperiment gelungene Präzisierung des Begriffs (innere) Energie wird uns noch an verschiedenen Stellen dieses Heftes gute Dienste leisten.

8.1.6 Entropieartige Gibbs-Funktionen (*)

Die als implizite Beziehung generell gültige Gl. 8.31 kann außer - wie bisher benutzt - nach E auch nach irgendeiner anderen der in ihr vorkommenden intensiven oder extensiven Variablen aufgelöst werden. Wie wir am Ende des nächsten Abschnitts verstanden haben werden, ist die Auflösung nach der extensiven Variablen S von besonderer Relevanz,

$$E - T \cdot S - \sum_{i=2}^n \xi_i \cdot X_i = 0 \quad \Rightarrow \quad S = \frac{E}{T} - \frac{1}{T} \cdot \sum_{i=2}^n \xi_i \cdot X_i \quad (8.44)$$

Bei Zustandsänderungen des Systems lässt sich nun die Änderung der Entropie in ihre verschiedenen *Entropieformen* aufteilen,

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dE - \sum_{i=2}^n \frac{\xi_i}{T} \cdot dX_i \quad (8.45)$$

und es gilt

$$\chi_i = \frac{\xi_i}{T} = \frac{\partial S(E, X_2, \dots, X_n)}{\partial X_i} \quad (8.46)$$

Diese Funktion $S(E, X_2, \dots, X_n)$ ist also ebenfalls eine Gibbs-Funktion des Systems, ebenso wie deren Legendre-transformierte Funktionen,

$$S^{[\chi_i; \{\chi_k; k>1\}]}(E, X_2, \dots, X_n) = S - \sum_{\{k; k>1\}} \chi_k \cdot X_k \quad (8.47)$$

Diese *entropieartigen Gibbs-Funktionen* haben primär dann auch einen physikalischen Sinn, wenn sie - außer eventuell bzgl. anderer extensiver Variablen - insbesondere bzgl. der Energie Legendre-transformiert worden sind,

$$S^{[\frac{1}{T}; \{\chi_k; k>1\}]} = S - \frac{1}{T} \cdot E - \sum_{k; k>1} \chi_k \cdot X_k \quad (8.48)$$

Diese Funktionen sind nämlich identisch mit der Gesamtentropie des physikalischen Systems einschließlich der Reservoirs, die für die Konstanz von T und der in den Größen $\{\chi_k\}$ enthaltenen intensiven Größen $\{\xi_k\}$ sorgen. .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Entropieartige Gibbs-Funktionen* ist noch nicht verfügbar.)

8.1.7 Isotherme Austauschprozesse (-)

Wir greifen die im Abschnitt 3.3.13 begonnene Diskussion der *Austauschprozesse* wieder auf und berücksichtigen nun, dass bei nahezu allen realen Prozessen mit realen physikalischen Systemen die Energieform thermische Energie auftritt. Wir interessieren uns jetzt daher insbesondere für Prozesse, bei denen an das System ein Wärme-Reservoir angekoppelt ist, Prozesse also, die bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Das liefert uns die Möglichkeit, die Frage nach dem Gleichgewichtszustand eines Systems bzgl. bestimmter Austauschprozesse umfassender und logisch konsistent zu beantworten. Wir behaupten:

Axiom 47 *Jedes abgeschlossene thermodynamische System, in dem gewisse Austauschprozesse frei möglich sind, nimmt nach dem Abklingen der Einstellvorgänge seinen zu diesen Austauschprozessen gehörenden Gleichgewichtszustand an. Dieser ist bestimmt durch das Maximum der Entropie dieses Systems.*

Dieser Satz ist nicht beweisbar, er lässt sich lediglich auf Basis der statistischen Definition der Entropie plausibel machen. Diese Definition werden wir im Abschnitt 8.4.2 kennenlernen. Allerdings liefert der 2. Hauptsatz (Axiom 46) ein Plausibilitätsargument für die Gültigkeit des Axioms 47: Da das System abgeschlossen ist, sind nur Prozesse mit $\delta S \geq 0$ möglich. Daher wird die Entropie des Systems, wenn es sich selbst überlassen ist, ständig zunehmen. Dieser Vorgang kommt zum Stillstand, wenn eine weitere Zunahme (bei konstanter Energie!) nicht mehr möglich ist.

Zusammen mit den in den vorangegangenen Abschnitten gewonnenen Erkenntnissen liefert dieser Satz unmittelbar eine Rechenvorschrift zur Bestimmung des Gleichgewichtes eines jeden Austauschprozesses, dessen Bedingungen wie die Gl. 3.905 und 3.906 formuliert sind, wobei in jedem Fall die Bedingung $T = \text{const}$ darin enthalten ist. Dieses Gleichgewicht ergibt sich nämlich aus der Berechnung des Maximums der entropieartigen Gibbsfunktion in den Variablen, die in diesen Gl. aufgeführt sind. Eine für jede Art von konkreter thermodynamischer Berechnung essentiell wichtige Aussage ist nun der folgende Satz:

Theorem 170 *Jeder Zustand eines physikalischen Systems, der die Gleichungen*

$$\frac{\partial S[\frac{1}{T}, \dots, \chi_i]}{\partial X_j}(\frac{1}{T}, \dots, \chi_i, X_{i+1} \dots X_n) = 0 \quad \forall (i+1) \leq j \leq n \quad (8.49)$$

erfüllt, erfüllt auch die Gleichungen

$$\frac{\partial E^{[T, \dots, \xi_i]}(T, \dots, \xi_i, X_{i+1} \dots X_n)}{\partial X_j} = 0 \quad \forall (i+1) \leq j \leq n \quad (8.50)$$

In Worten ausgedrückt besagt dieser Satz: Jeder Zustand eines physikalischen Systems, der bzgl. eines Austauschprozesses bei konstant gehaltenen intensiven Variablen (T, \dots, ξ_i) einem Maximum der Entropie des Gesamtsystems aus dem System selbst und den angeschlossenen Entropie-Reservoirien entspricht, entspricht gleichzeitig einem Minimum der Energie des Gesamtsystems aus dem System selbst und den angeschlossenen Energie-Reservoirien. Dieses Faktum bildet die logisch konsistente Begründung für die bereits im Abschnitt 3.3.13 benutzte Regel, den Gleichgewichtszustand über das Minimum derjenigen energieartigen Gibbsfunktion zu berechnen, die auf Basis der aktuell geltenden Austauschbedingungen auszuwählen ist.

8.1.8 Materialparameter (*)

Eine viel genutzte Möglichkeit zur Charakterisierung des Verhaltens eines physikalischen Systems ist die Angabe von *Systemparametern*. Systemparameter sind auf einen bestimmten Prozess bezogene Kenngrößen; sie verknüpfen das Verhalten 2-er Variablen eines bestimmten physikalischen Systems miteinander, das sich bei der Ausführung dieses Prozesses ergibt. Den Prozess können wir dadurch definieren, dass

wir angeben, in welcher Form sich ein zur Beschreibung des Systems geeigneter vollständiger Satz von Variablen mit dem Prozessparameter t verändert. Diese Prozess-Beschreibung hat also z.B. die Form

$$S = S(t) ; V = V(t) ; N = N(t) \quad (8.51)$$

Dieser Prozessparameter t kann (muss aber nicht) die Zeit sein. Es ist aber auch jede andere den Prozess eindeutig festlegende Beschreibung zulässig. Ein über diesen Prozess definierter Systemparameter ist dann das Verhältnis der bei diesem Prozess auftretenden Änderungen von zwei bestimmten vorgegebenen Variablen des Systems, z.B. das Verhältnis von Temperaturänderung δT und Druckänderung δp entlang der durch die Gl. 8.51 definierten Kurve im (S, V, N) -Raum:

$$\begin{aligned} \zeta(S, V, N) &= \frac{dp(t)}{dT(t)} \\ &= \frac{\frac{\partial p(S, V, N)}{\partial S} \cdot \frac{dS(t)}{dt} + \frac{\partial p(S, V, N)}{\partial V} \cdot \frac{dV(t)}{dt} + \frac{\partial p(S, V, N)}{\partial N} \cdot \frac{dN(t)}{dt}}{\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial S} \cdot \frac{dS(t)}{dt} + \frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V} \cdot \frac{dV(t)}{dt} + \frac{\partial T(S, V, N)}{\partial N} \cdot \frac{dN(t)}{dt}} \\ &= \frac{\frac{\partial p(S, V, N)}{\partial S} \cdot \frac{dS(t)}{dN(t)} + \frac{\partial p(S, V, N)}{\partial V} \cdot \frac{dV(t)}{dN(t)} + \frac{\partial p(S, V, N)}{\partial N}}{\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial S} \cdot \frac{dS(t)}{dN(t)} + \frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V} \cdot \frac{dV(t)}{dN(t)} + \frac{\partial T(S, V, N)}{\partial N}} \end{aligned} \quad (8.52)$$

Die beiden für die Definition des Systemparameters ausgewählten Variablen können, müssen aber nicht in dem für die Beschreibung des Systems ausgewählten vollständigen Satz von Variablen enthalten sein. Offensichtlich ist die Größe ζ , auch in ihrer Abhängigkeit (z.B.) $\zeta(S, V, N)$ von den Variablen des Systems, unmittelbar angebar, sobald nur **eine** Gibbsfunktion des Systems, z.B. $E(S, V, N)$, und der Prozess z.B. durch die Gl. 8.51 vorgegeben sind. Systemparameter *linearisieren* das reale Systemverhalten in der Umgebungen des betrachteten Zustands. Das reale, i.a. nichtlineare Verhalten des Systems äußert sich dann darin, dass diese Systemparameter keine Konstanten sind, sondern ihrerseits ebenfalls von den Zustandsvariablen abhängen.

Gehen wir an dieser Stelle wieder von den extensiven Größen X_i zu deren **Dichten** über, z.B. zu den auf die Teilchenzahl bezogenen Dichten \hat{x}_i , so wird die (als Beispiel ausgewählte,) den betrachteten Prozess beschreibende Gl. 8.51 zu

$$\hat{s} = \hat{s}(t) ; \hat{v} = \hat{v}(t) ; N = N(t) \quad (8.53)$$

und die Gl. 8.52 wird zu

$$\zeta(\hat{s}, \hat{v}) = \frac{dp(t)}{dT(t)} = \frac{\frac{\partial p(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{s}} \cdot \frac{d\hat{s}(t)}{dN(t)} + \frac{\partial p(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} \cdot \frac{d\hat{v}(t)}{dN(t)}}{\frac{\partial T(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{s}} \cdot \frac{d\hat{s}(t)}{dN(t)} + \frac{\partial T(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} \cdot \frac{d\hat{v}(t)}{dN(t)}} \quad (8.54)$$

Durch diesen Übergang auf die Dichten der extensiven Größen werden die Parameter $\zeta(\hat{s}, \hat{v})$ zu Kenngrößen desjenigen Materials, aus dem das jeweilige konkrete physikalische System aufgebaut ist. Man bezeichnet sie daher auch als *Materialparameter*.

Die Materialparameter, die eine gewisse Bedeutung erlangt haben und häufig bei der Behandlung realer physikalischer Fragestellungen benutzt werden, sind jedoch ganz überwiegend über Prozesse definiert, die wesentlich einfacher strukturiert sind, als durch die allgemeine Formulierung gem. Gl. 8.54 suggeriert wird. Meist sind sie dadurch festgelegt, dass von einem geeignet ausgewählten vollständigen Satz von unabhängigen Variablen **alle bis auf eine** konstant gehalten werden.

Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts werden wir nun einige dieser Parameter kennenlernen und einige allgemein gültige Beziehungen zwischen ihnen herleiten.

Die Wärmekapazität (-)

In diesem Absatz werden wir einige Materialparameter behandeln, durch die

- die einem System zugeführte Energie und
- dessen hierbei auftretende Temperaturänderung

miteinander verknüpft werden. Alle diese Parameter werden als *Wärmekapazität* des Systems bezeichnet. Zur Festlegung des jeweiligen Prozesses, unter dem diese Temperaturänderung stattfindet, werden wir jeweils angeben, welche Variablen hierbei **konstant** bleiben.

Als erstes betrachten wir den bei **konstanter Teilchenzahl und bei konstantem Volumen** ablaufenden Prozess,

$$\delta E \neq 0 ; \delta V = 0 ; \delta N = 0 \quad (8.55)$$

Bei diesem Prozess wird offenbar nur thermische Energie ausgetauscht,

$$dE = T \cdot dS$$

Das Verhältnis von zugeführter Energie und Temperaturänderung bei diesem Prozess,

$$C_V = \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} \quad (8.56)$$

bezeichnet man als die *Wärmekapazität* des Systems *bei konstantem Volumen* (und bei ebenfalls konstanter Teilchenzahl). Sobald wir nun diese Größe auch noch auf die Menge an Material beziehen, aus dem das System aufgebaut ist, z.B. auf die Teilchenzahl N , wird aus der systemspezifischen Größe C_V eine material-spezifische Kenngröße, die *spezifische Wärmekapazität*[†] *bei konstantem Volumen*,

$$\hat{c}_v = \frac{1}{N} \cdot \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} = \frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial T} \quad (8.57)$$

[†]An dieser Stelle hat sich leider weitgehend die physikalisch unsaubere Formulierung *spezifische Wärme* durchgesetzt, die ich jedoch nicht verwenden werde.

In der täglichen Praxis ist der Bezug auf die Masse gebräuchlicher,

$$\tilde{c}_v = \frac{1}{\hat{m} \cdot N} \cdot \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} \quad (8.58)$$

\tilde{c}_v wird in den Einheiten *Energie/(Masse · °K)* angegeben. \hat{m} ist die Masse eines Teilchens.

(Ich verwende das Zeichen \tilde{x} für die massebezogene Dichte der Größe X , um sie verlässlich von der auf das Volumen bezogenen Dichte x derselben Größe X zu unterscheiden.)

Man kann aber dem System die thermische Energie z.B. auch bei konstantem Druck zuführen,

$$\delta \hat{e} \neq 0 ; \quad \delta p = 0 ; \quad \delta N = 0 \quad (8.59)$$

und dann wieder das Verhältnis von Energiezufuhr und daraus resultierender Temperaturänderung bestimmen. In diesem Fall ist das System auch bzgl. der Volumenenergie (s. Abschnitt 3.3.7) nicht von der Umgebung isoliert, sondern es tauscht diese frei mit einem Volumenreservoir aus. Daher wird die zugeführte Energie nicht (allein) zur Erhöhung der (inneren) Energie des Systems benutzt, sondern teilweise auch dem Volumenreservoir zugeführt. Durch den Prozess wird daher nicht die Energie, sondern die Enthalpie des Systems definiert verändert. Entsprechend ergibt sich als *spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck* für den auf die Teilchenzahl bezogenen Parameter der Ausdruck

$$\hat{c}_p = \frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial T} \quad (8.60)$$

Zwischen \hat{c}_v und \hat{c}_p lässt sich nun ausschließlich auf Basis der - wie ich es nennen möchte - *thermodynamischen Rechenregeln* ein Zusammenhang herstellen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} (\hat{e} + p \cdot \hat{v}) = \frac{\partial \hat{e}(T, p)}{\partial T} + p \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \\ &= \frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial T} + \left[\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} + p \right] \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \\ &= \hat{c}_v + \left[\frac{\partial \hat{e}(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} + \frac{\partial \hat{e}(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{s}} \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} + p \right] \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \\ &= \hat{c}_v + \left[-p + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} + p \right] \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \\ \hat{c}_p &= \hat{c}_v + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \end{aligned} \quad (8.61)$$

$$= \hat{c}_v + T \cdot \frac{\partial p(T, \hat{v})}{\partial T} \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} = \hat{c}_v - T \cdot \frac{\left(\frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \right)^2}{\frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial p}} \quad (8.62)$$

Gl. 8.62 ergibt sich aus Gl. 8.61 wegen

$$\frac{\partial \widehat{s}(T, \widehat{v})}{\partial \widehat{v}} = - \frac{\partial^2 \widehat{f}(T, \widehat{v})}{\partial T \cdot \partial \widehat{v}} = \frac{\partial p(T, \widehat{v})}{\partial T} \quad (8.63)$$

Die Größe $\frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p}$ ist jedoch mit einer der Stabilitätsbedingungen eines jeden physikalischen Systems identisch (s. Abschnitt 8.1.13 und Gl. 8.198) und daher immer negativ,

$$\frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p} < 0 \quad (8.64)$$

Also gilt für jedes physikalische System

$$\widehat{c}_p > \widehat{c}_v \quad (8.65)$$

Die Differenz dieser beiden Parameter resultiert nämlich gerade aus der bei einer Temperatur-Erhöhung unter konstantem Druck an das Volumen-Energie-Reservoir abgegebenen Energie.

Expansionsparameter (-)

Wir wenden uns nun den Materialparametern zu, die

- die Volumenänderung eines Systems und
- dessen dabei auftretende Temperaturänderung

miteinander verknüpfen. Offensichtlich ist die Betrachtung dieser beiden Änderungsgrößen nur bei Prozessen relevant, bei denen das System mit seiner Umgebung sowohl thermische Energie als auch Volumen-Energie austauscht. Findet dieser Prozess bei konstantem Druck statt,

$$\delta T \neq 0 \quad ; \quad \delta p = 0 \quad ; \quad \delta N = 0. \quad (8.66)$$

so bezeichnen wir - etwas unpräzise, aber der literatur-üblichen Konvention folgend - den Prozess als die *thermische Ausdehnung* des Systems. Wir definieren daher als *thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten* den Materialparameter

$$\beta_v = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial T} = \frac{1}{\widehat{v}} \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial T} \quad (8.67)$$

Diese Größe ist i.a. positiv und hat für Materialien bei $0^\circ C$ und $1 \cdot 10^5 \cdot Pa$ folgende Größenordnung:

$$\text{Gase:} \quad \beta_v \approx 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1} \quad (8.68)$$

$$\text{Flüssigkeiten:} \quad \beta_v \approx (2 \dots 16) \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1} \quad (8.69)$$

$$\text{Festkörper:} \quad \beta_v \approx (1,3 \dots 600) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1} \quad (8.70)$$

Es gibt aber auch Materialien, bei denen β_v unter bestimmten Bedingungen negative Werte annimmt, z.B. flüssiges Wasser zwischen $0 \cdot ^\circ C$ und $4 \cdot ^\circ C$. Von besonderem technischen Interesse sind Materialien, bei denen dieser Parameter β_v in dem für technische Anwendungen relevanten Temperaturbereich besonders kleine Werte annimmt. Ein derartiges Beispiel ist die technische Keramik *SiC*, s. Kapitel 8.11 und Absatz S. 1757.

Als nächstes betrachten wir den Prozess der Volumenänderung, bei dem außer der Teilchenzahl auch die Energie des Systems konstant gehalten wird:

$$\delta \hat{v} \neq 0 ; \quad \delta \hat{e} = 0 ; \quad \delta N = 0 \quad (8.71)$$

und bestimmen die Größe,

$$GLK = \frac{\partial T(\hat{e}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} = - \frac{\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}}}{\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial T}} \quad (8.72)$$

Dieser Materialparameter wird in der Literatur i.a. als *Gay-Lussac-Koeffizient* bezeichnet. Da für **alle realen physikalischen Systeme** die Bedingung

$$\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial T} > 0 \quad (8.73)$$

erfüllt ist (s. Abschnitt 8.1.13), wird das Vorzeichen des GLK durch die im Zähler der Gl. 8.72 stehende Größe bestimmt,

$$\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} 0 \iff GLK \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0 \quad (8.74)$$

Systeme, bei denen sich die innere Energie nicht mit dem Volumen ändert,

$$\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} = 0 \iff GLK = 0 \quad (8.75)$$

sind offenbar in gewisser Weise ausgezeichnet. Wie wir im Abschnitt 8.1.10 lernen werden, bezeichnet man Materialien mit dieser Eigenschaft als *ideale Gase*.

Den Ausdruck 8.72 formen wir wie folgt um:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(\hat{e}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} &= - \frac{\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}}}{\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial T}} = - \frac{\frac{\partial}{\partial \hat{v}} \left(\hat{f}(T, \hat{v}) + T \cdot \hat{s}(T, \hat{v}) \right)}{\frac{\partial}{\partial T} \left(\hat{f}(T, \hat{v}) + T \cdot \hat{s}(T, \hat{v}) \right)} = - \frac{-p + T \cdot \frac{\partial p(T, \hat{v})}{\partial T}}{-\hat{s} + \hat{s} + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, \hat{v})}{\partial T}} \\ &= - \frac{p}{\hat{c}_v} \left[\frac{\frac{1}{p} \cdot \partial p(T, \hat{v})}{\frac{1}{T} \cdot \partial T} - 1 \right] \end{aligned} \quad (8.76)$$

Mit Hilfe der Gl. 8.76 erkennen wir unmittelbar, dass dieser Materialparameter *GLK* beiderlei Vorzeichen annehmen kann je nachdem, ob bei diesem Prozess die relative Druckänderung größer oder kleiner ist als die relative Temperaturänderung:

$$\frac{\frac{1}{p} \cdot \partial p(T, \hat{v})}{\frac{1}{T} \cdot \partial T} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 1 \Rightarrow GLK \begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} 0 \quad (8.77)$$

Die Gay-Lussac-Expansion ist experimentell relativ schwierig zu realisieren, da die Volumenänderung so erfolgen muss, dass eine Veränderung der inneren Energie unterbunden ist. Insbesondere muss das physikalische System während dieses Prozesses von jeglichem Volumenreservoir abgekoppelt sein. Handelt es sich bei dem physikalischen System um ein Gas, so ist die sog. *freie Expansion in das Vakuum* eine saubere Umsetzung der Gay-Lussac-Expansion, s. Abb. 1. Zu Beginn des Experi-

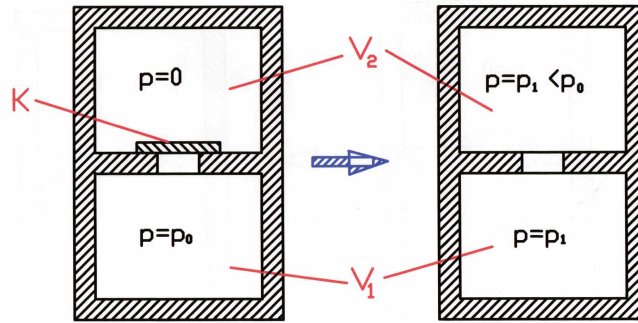


Abb. 1 Prinzipskizze einer Gay-Lussac-Expansion

mentes befindet sich das Gas ausschließlich im Volumen V_1 , der 2. Behälter mit dem Volumen V_2 ist evakuiert. Danach wird die Verschlussklappe K hinreichend schnell geöffnet, und das Gas verteilt sich gleichmäßig auf beide Volumina V_1 und V_2 . Dieser Prozess erfolgt **ohne** Ankopplung an ein Volumenreservoir, und die (innere) Energie des Gases bleibt prozessbedingt konstant.

Schließlich diskutieren wir noch den durch die Bedingungen

$$\delta\hat{v} \neq 0 ; \quad \delta\hat{h} = 0 ; \quad \delta N = 0 \quad (8.78)$$

definierten Prozess der *Joule-Thomson-Expansion*. Wir definieren als *Joule-Thomson-Koeffizienten* den Ausdruck

$$JTK = \frac{\partial T(\hat{h}, p)}{\partial p} \quad (8.79)$$

Diesen Ausdruck formen wir ebenfalls um,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(\hat{h}, p)}{\partial p} &= -\frac{\frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial p}}{\frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial T}} = -\frac{\frac{\partial}{\partial p} (\mu(T, p) + T \cdot \hat{s}(T, p))}{\frac{\partial}{\partial T} (\mu(T, p) + T \cdot \hat{s}(T, p))} = -\frac{\hat{v} + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial p}}{-\hat{s} + \hat{s} + T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial T}} \\ JTK &= \frac{1}{\hat{c}_p(T, p)} \cdot \left[T \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} - \hat{v} \right] \quad (8.80) \end{aligned}$$

Unter Verwendung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten β_v (Gl. 8.67) wird dieser Ausdruck zu

$$JTK = \frac{\hat{v}}{\hat{c}_p(T, p)} \cdot [T \cdot \beta_v - 1] \quad (8.81)$$

Über die Temperaturabhängigkeit des JTK ist keine allgemeingültige Aussage möglich, da sie insbesondere durch die Temperaturabhängigkeit von $\beta_v(T, \hat{v})$ bestimmt ist, für die keine allgemeinen Aussagen möglich sind. Wenn eine positive Temperatur $T_{\text{grenz}} > 0$ existiert, die die Bedingung

$$T_{\text{grenz}} = \frac{1}{\beta_v} \quad (8.82)$$

erfüllt, so ändert der JTK an dieser Stelle das Vorzeichen. Dieses als *Joule-Thomson-Inversion* bezeichnete Verhalten ist insbesondere bei Gasen von technischer Bedeutung, s. Abschnitt 8.8.10. Das einfachste Modellsystem eines realen Gases, bei dem diese Vorzeichen-Inversion des JTK auftritt, ist das van-der-Waals-Gas, s. Abschnitt 8.1.11.

Die Joule-Thomson-Expansion ist experimentell einfach zu realisieren, sie entspricht so zu sagen *dem täglichen Leben*: Ein physikalisches System ist einem bestimmten Druck ausgesetzt, z.B. dem aktuellen Luftdruck. Es befindet sich also in freiem Volumenaustausch mit einem Volumenreservoir. Sodann wird der äußere Druck, also der Druck, der dem System durch das Volumenreservoir aufgezwungen wird, verändert und die dadurch bewirkte Temperaturänderung des Gases gemessen.

Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Typen von Prozessen der Volumenänderung (*Gay-Lussac-Prozess* und *Joule-Thomson-Prozess*) ist primär bei Gasen relevant. Bei Flüssigkeiten und Festkörpern spielt sie dagegen meist keine Rolle, es sei denn, das betrachtete Material erfährt während des betrachteten Prozesses einen Phasenübergang (s. Abschnitt 8.1.15).

Zur weiteren Vertiefung dieser Materie s. auch Aufgabe 4.

Die Kompressibilität (-)

Wir wenden uns nun den Materialparametern zu, die

- die Änderung des einem System aufgeprägten Drucks und
- die dabei auftretende Volumenänderung

miteinander verknüpfen. Läuft dieser Prozess bei konstanter Temperatur ab,

$$\delta p \neq 0 \ ; \ \delta T = 0 \ ; \ \delta N = 0 \quad (8.83)$$

so bezeichnen wir den Prozess als eine *isothermen Volumenänderung*, und entsprechend den Materialparameter

$$\kappa_T = -\frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial p} \quad (8.84)$$

als die *isotherme Kompressibilität* des betrachteten Materials. Wie bereits mehrfach diskutiert, gilt aber die Identität

$$\frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial^2 \mu(T, p)}{\partial p^2} \quad (8.85)$$

Letztere wiederum ist jedoch, wie wir im Abschnitt 8.1.13 lernen werden, auch eine der Stabilitätsbedingungen für das betrachtete physikalische System. Daher gilt für alle realen physikalischen Systeme

$$\kappa_T \geq 0 \quad (8.86)$$

Es sei noch angemerkt, dass ich den Buchstaben κ (ohne einen zusätzlichen Index) auch noch für die Kennzeichnung der *Boltzmann-Konstanten* (Abschnitt 8.4.2) verwenden werde. Wegen der völlig andersartigen Bedeutung dieser beiden Größen schätze ich die Verwechslungsgefahr als eher gering ein. Außerdem weise ich darauf hin, dass in der Materialwissenschaft der Materialparameter *Kompressibilität* kaum benutzt wird, sondern nahezu ausschließlich die Bezeichnung (z.B. *isothermer*) *Kompressionsmodul*,

$$\overline{K} = -\frac{V}{p} \cdot \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \quad (8.87)$$

also das sich bei einem isothermen Prozess ergebende Verhältnis von relativer Volumenänderung und relativer Druckänderung. Die Vorzeichenwahl stellt wieder in Verbindung mit Gl. 8.86 sicher, dass für alle stabilen Systeme gilt

$$\overline{K} \geq 0 \quad (8.88)$$

Wie man leicht nachrechnet, sind die beiden Größen K und κ_T über das spezifische Volumen \widehat{v} des Materials mit einander verknüpft:

$$\overline{K} = \frac{\widehat{v}}{\kappa_T} \quad (8.89)$$

Findet der Prozess der druckgesteuerten Volumenänderung nicht bei konstanter Temperatur, sondern ohne Energieänderung des Systems statt,

$$\delta p \neq 0 \quad ; \quad \delta \widehat{e} = 0 \quad ; \quad \delta N = 0 \quad (8.90)$$

so bezeichnen wir den Prozess als eine *adiabatische Volumenänderung* und entsprechend den Materialparameter

$$\kappa_e = -\frac{\partial \widehat{v}(\widehat{e}, p)}{\partial p} \quad (8.91)$$

als die *adiabatische Kompressibilität* des betrachteten Materials.

(XXX: Die an dieser Stelle noch vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

8.1.9 Zustandsgleichungen (*)

Um das thermodynamische Verhalten eines realen Systems vorhersagen zu können, muss man, wie wir gelernt haben, eine seiner Gibbs-Funktionen kennen, d.h. man muss in der Lage sein, diese Funktion durch eine geeignete Folge von Messungen zu bestimmen. Nun sind aber z.B. die extensiven Größen (E, S, V, N) eines Systems gar nicht auf einfache Weise simultan messbar und in definierter Weise veränderbar. Viel leichter ist es, den funktionellen Zusammenhang einer geeigneten Kombination von intensiven und extensiven Variablen zu bestimmen. Ohne besondere grundsätzliche Schwierigkeiten kann man z.B. bei einem Gas bei fest gehaltener Teilchenzahl (= Gasmenge) den Zusammenhang zwischen den Größen T, p und V bestimmen und z.B. in der allgemeinen impliziten Form

$$f(T, p, V; N = \text{const}) = 0 \quad (8.92)$$

darstellen. Eine derartige Funktion wird als *thermische Zustandsgleichung* dieses Gases bezeichnet. Sie beschreibt das System noch nicht vollständig, erfasst aber bereits einen wichtigen Teil seiner Eigenschaften. So zeigt z.B. ein Blick auf die Gl. 8.80, dass das Vorzeichen des Joule-Thomson-Koeffizienten (s. Absatz S. 846) bereits allein über die thermische Zustandsgleichung vorgegeben ist und damit auch die Temperatur des Nulldurchgangs dieses Koeffizienten.

Unter Verwendung der im Abschnitt 8.1.5 definierten Volumendichte \hat{v} lautet die thermische Zustandsgleichung

$$f(T, p, \hat{v}) = 0 \quad (8.93)$$

In der Literatur findet man die in der Volumendichte formulierte thermische Zustandsgleichung meist in einer der beiden möglichen expliziten Darstellungen

$$\hat{v} = \hat{v}(T, p) \quad (8.94)$$

$$p = p(T, \hat{v}) \quad (8.95)$$

(XXX: Die an dieser Stelle noch vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

Eine weitere leicht durchführbare Messung ist die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen E, T und V bzw. zwischen H, T und p , vorzugsweise gleich in den jeweiligen teilchenzahlbezogenen Dichten formuliert,

$$\begin{aligned} f(\hat{e}, T, \hat{v}) &= 0 \\ f(\hat{h}, T, p) &= 0 \end{aligned} \quad (8.96)$$

Deren explizite Darstellungsformen

$$\hat{e} = \hat{e}(T, \hat{v}) \quad (8.97)$$

$$\hat{h} = \hat{h}(T, p) \quad (8.98)$$

bezeichnet man als die beiden *kalorischen Zustandsgleichungen* des Systems. Ist die thermische Zustandsgleichung eines Systems bekannt, lässt sich aus einer dieser beiden kalorischen Zustandsgleichungen die jeweils andere berechnen, s. Aufgabe 3.

Wir wollen nun versuchen, mit Hilfe der thermischen sowie einer der kalorischen Zustandsgleichungen eine Gibbs-Funktion des Systems zu berechnen, und entscheiden uns für das chemische Potenzial $\mu(T, p)$. Aus dieser Funktion ergibt sich ja dann unmittelbar die Gibbsfunktion

$$G(T, p, N) = \mu(T, p) \cdot N \quad (8.99)$$

Wegen

$$\hat{g} = \mu = \hat{h} - T \cdot \hat{s} \quad (8.100)$$

versuchen wir, die Funktionen $\hat{h}(T, p)$ sowie $\hat{s}(T, p)$ zu bestimmen. Zu diesem Zweck bestimmen wir zunächst die totalen Differenziale $d\hat{h}$ und $d\hat{s}$:

$$d\hat{h} = \frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial p} \cdot dp = c_p(T, p) \cdot dT + \left[\hat{v}(T, p) - T \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \right] \cdot dp \quad (8.101)$$

da nämlich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p} (\mu(T, p) + T \cdot \hat{s}(T, p)) = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\partial^2 G(T, p, N)}{\partial p \partial N} + T \frac{\partial^2 G(T, p, N)}{\partial T \partial p} \right) \\ &= \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\partial V(T, p, N)}{\partial N} - T \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \right) = \hat{v}(T, p) - T \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \end{aligned} \quad (8.102)$$

$$d\hat{s} = \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial p} \cdot dp = \hat{c}_p(T, p) \cdot \frac{dT}{T} - \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} \cdot dp \quad (8.103)$$

Diese beiden Gl. 8.101 und 8.103 integrieren wir nun ausgehend von einem Ausgangszustand (T_a, p_a) entlang des Weges $(T_a, p_a) \rightarrow (T, p_a) \rightarrow (T, p)$:

$$\hat{h}(T, p) = \int_{T_a}^T \hat{c}_p(T', p_a) \cdot dT' + \int_{p_a}^p \left[\hat{v}(T, p') - T \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p')}{\partial T} \right] dp' + \hat{h}(T_a, p_a) \quad (8.104)$$

$$\hat{s}(T, p) = \int_{T_a}^T \frac{\hat{c}_p(T', p_a)}{T'} \cdot dT' - \int_{p_a}^p \frac{\partial \hat{v}(T, p')}{\partial T} dp' + \hat{s}(T_a, p_a) \quad (8.105)$$

Zusammengefasst ergibt das

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \hat{h} - T \cdot \hat{s} = \int_{T_a}^T \hat{c}_p(T', p_a) \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \cdot dT' + \int_{p_a}^p \hat{v}(T, p') \cdot dp' \\ &\quad + \hat{h}(T_a, p_a) - T \cdot \hat{s}(T_a, p_a) \end{aligned} \quad (8.106)$$

Durch Messung der spezifischen Wärmekapazität $\widehat{c}_p(T, p)$ und des spezifischen Volumens $\widehat{v}(T, p)$, und zwar von einem Ausgangszustand (T_a, p_a) bis zu dem interessierenden Zustand (T, p) , gelingt es also, die Gibbsfunktion $\mu(T, p)$ eines jeden realen Systems bis auf einen konstanten Term $\widehat{h}(T_a, p_a)$ und auf eine lineare Funktion von T ,

$$f(T) = T \cdot \widehat{s}(T_a, p_a) \quad (8.107)$$

zu bestimmen. Zur vollständigen Bestimmung der Gibbsfunktion fehlt noch eine Methode zur Messung der beiden Konstanten $\widehat{h}(T_a, p_a)$ und $\widehat{s}(T_a, p_a)$.

Bei Systemen, die bis zur Temperatur $T = 0$ keinen Phasenübergang (s. Abschnitt 8.1.15) erfahren, ist eine weitere Vereinfachung möglich, indem wir den im Abschnitt 8.4.3 behandelten 3. Hauptsatz der Thermodynamik bereits hier verwenden. Er besagt, dass (unter gewissen Einschränkungen) die Entropie eines jeden Systems bei $T = 0$ verschwindet. Wenn es uns also gelingt, von derartigen Systemen die thermische und die kalorische Zustandsgleichung bereits ab $T = 0$ zu messen, erhalten wir einfach

$$\mu(T, p) = \int_{T'=0}^T \widehat{c}_p(T', p_a) \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \cdot dT' + \int_{p_a}^p \widehat{v}(T, p') \cdot dp' + \widehat{h}(T=0, p_a) \quad (8.108)$$

Durch diese Messung haben wir jetzt die Gibbs-Funktion bis auf den konstanten Term $\widehat{h}(T=0, p_a)$ bestimmt. Dieser ist bei den meisten Fragestellungen ohne Relevanz. Handelt es sich bei dem System um ein Gas, dann nähert es sich bei der Annäherung an $T = 0$ immer mehr dem Verhalten eines idealen Gases (s. Abschnitt 8.1.10) und es gilt

$$\lim_{T \rightarrow 0} (p \cdot \widehat{v}(T, p)) = 0 \Rightarrow \widehat{h}(T=0, p_a) = \widehat{e}(T=0) \quad (8.109)$$

Dieser Wert ist aber einfach die (Ruhe-)Masse \widehat{e}_0 eines Teilchens von der Teilchensorte, aus dem das physikalische System besteht. Für ein (unter Normalbedingungen nicht notwendig ideales) Gas gilt also einfach

$$\mu(T, p) = \int_0^T \widehat{c}_p(T', p_a) \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \cdot dT' + \int_{p_a}^p \widehat{v}(T, p') \cdot dp' + \widehat{e}_0 \quad (8.110)$$

Man könnte nun befürchten, dass bei einer Ausführung der Integration über das Intervall $[0, T]$ Konvergenzprobleme auftreten, da der Faktor $(1 - \frac{T}{T'})$ im Integranden des 1. Integrals dieser Gl. bei $T' \rightarrow 0$ über alle Grenzen wächst. Diese Sorge ist jedoch unbegründet. Wie wir nämlich im Kapitel 9.2 (XXX: präzisieren) lernen werden, lässt sich für jedes Material die Funktion $\widehat{c}_p(T)$ für genügend tiefe Temperaturen durch eine Funktion

$$\widehat{c}_p(T, p) \approx a(p) \cdot T^3 \quad \forall T \ll T_{\text{Debye}} \quad (8.111)$$

beschreiben. Die Bedeutung dieser materialspezifischen Referenztemperatur T_{Debye} , der *Debye-Temperatur*, werden wir ebenfalls im Kapitel 9.2 (XXX: präzisieren) kennen lernen. Die Gl. 8.111 stellt aber sicher, dass

$$\lim_{T' \rightarrow 0} \left(\hat{c}_p(T', p_a) \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \right) = 0 \quad (8.112)$$

In völlig analoger Weise wie im voran gegangenen Text zur Bestimmung von $\mu(T, p)$ können wir eine Vorschrift herleiten zur Bestimmung der Gibbs-Funktion $\hat{f}(T, \hat{v})$ auf Basis der thermischen Zustandsgleichung in der expliziten Darstellung $p = p(T, \hat{v})$. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} \hat{f}(T, \hat{v}) &= \hat{e} - T \cdot \hat{s} = \int_{T_a}^T \hat{c}_v(T', \hat{v}_a) \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \cdot dT' - \int_{\hat{v}_a}^{\hat{v}} p(T, \hat{v}') \cdot d\hat{v}' \\ &\quad + \hat{e}(T_a, \hat{v}_a) - T \cdot \hat{s}(T_a, \hat{v}_a) \end{aligned} \quad (8.113)$$

Je nach konkreter Fragestellung ist die Gl. 8.106 oder die Gl. 8.113 besser für deren weitere Berechnung geeignet.

8.1.10 Ideale Gase (*)

Als Eingewöhnung in den Formalismus der phänomenologischen Thermodynamik werde ich in den nun folgenden beiden Abschnitten einige konkrete ideale und reale Systeme behandeln. Als erstes betrachten wir Systeme mit einer besonders einfachen kalorischen Zustandsgleichung $\hat{e} = \hat{e}(T, \hat{v})$, nämlich mit

$$\frac{\partial \hat{e}(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} = 0 \quad \Rightarrow \quad E(T, V, N) = \hat{e}(T) \cdot N \quad (8.114)$$

Ein derartiges System ändert also seine Temperatur nicht, wenn man ohne Energiezufuhr oder -abfuhr (die übliche Bezeichnung für eine derartige Zustandsänderung ist *adiabatisch*) sein Volumen verändert. Dann ist trivialerweise auch

$$\frac{\partial \hat{e}(T, p)}{\partial p} = 0 \quad (8.115)$$

Durch diese Beziehungen 8.114 und 8.115 ist aber die Form der thermischen Zustandsgleichung auch bereits festgelegt. Denn es gilt der

Theorem 171 *Für physikalische Systeme in den Variablen (S, V, N) mit einer Gibbs-Funktion von der Form*

$$E(T, V, N) = \hat{e}(T) \cdot N \quad (8.116)$$

gilt

$$p \cdot V = N \cdot \kappa \cdot T \quad (8.117)$$

κ ist eine Konstante, deren Wert es noch zu bestimmen gilt.

Beweis: Wir beweisen zunächst die Aussagen

$$E(T, V, N) = \widehat{e}(T) \cdot N \Rightarrow \widehat{v}(T, p) = \widehat{v}\left(\frac{T}{p}\right); p(T, \widehat{v}) = p\left(\frac{\widehat{v}}{T}\right) \quad (8.118)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \widehat{e}(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial \widehat{e}(\widehat{s}, \widehat{v})}{\partial \widehat{s}} \cdot \frac{\partial \widehat{s}(T, p)}{\partial p} + \frac{\partial \widehat{e}(\widehat{s}, \widehat{v})}{\partial \widehat{v}} \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p} \\ &= T \cdot \left(-\frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial T}\right) - p \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p} \end{aligned} \quad (8.119)$$

da nämlich

$$\frac{\partial \widehat{s}(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial \widehat{h}(T, p)}{\partial T}\right) = -\frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial T} \quad (8.120)$$

Auf Grund des Eulerschen Satzes (s. S. 315) ist aber die Gl.

$$T \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial T} + p \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p} = 0 \quad (8.121)$$

nur erfüllt, wenn $\widehat{v}(T, p)$ homogen vom Grade 0 ist, also von der Form

$$\widehat{v}(T, p) = \widehat{v}\left(\frac{T}{p}\right) \quad (8.122)$$

In analoger Weise lässt sich aus Gl. 8.114 herleiten:

$$p(T, \widehat{v}) = p\left(\frac{\widehat{v}}{T}\right) \quad (8.123)$$

Die einfachsten Beziehungen, die die Gl. 8.122 erfüllen, sind die Funktionen

$$\widehat{v}^{(1)}(T, p) = \text{const} \cdot \frac{T}{p} \quad (8.124)$$

$$\widehat{v}^{(2)}(T, p) = \text{const} \cdot \frac{p}{T} \quad (8.125)$$

Die Funktion 8.125 fällt jedoch als mögliche thermische Zustandsgleichung eines realen physikalischen Systems aus, da sie nicht die Stabilitätsbedingung (s. 8.1.13)

$$-\frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial^2 \widehat{h}(T, p)}{\partial p^2} > 0$$

erfüllt. In analoger Weise finden wir als einfachste zulässige Beziehung zur Erfüllung von Gl. 8.123 die Funktion

$$p(T, \widehat{v}) = \text{const} \cdot \frac{T}{\widehat{v}} \quad (8.126)$$

Die Zusammenfassung von Gl. 8.124 und 8.126 ergibt aber genau die zu beweisende Beziehung

$$p \cdot \widehat{v} = \kappa \cdot T \quad (8.127)$$

Diese Zustandsgleichung ist als *allgemeine Gasgleichung* †bekannt. Die in dieser Formulierung auftretende Konstante κ enthält keinerlei teilchenspezifische Parameter, sie eine **universelle Naturkonstante** der Dimension

$$\dim(\kappa) = \frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur} \cdot \text{Teilchenzahl}} \quad (8.128)$$

Insbesondere in der chemischen Literatur wird anstelle von κ meist die mit der Avogadroschen Zahl multiplizierte Größe

$$R = \kappa \cdot N_A \quad (8.129)$$

verwendet und als allgemeine Gaskonstante bezeichnet. Die Universalität der von uns über die Gl. 8.127 eingeführten Größe κ lässt sich aus dieser Gl. nicht unmittelbar ablesen. Eine fundierte Begründung für diese Behauptung werde ich erst bei der statistischen Behandlung der Thermodynamik in der Lage sein zu geben, s. Abschnitt 8.4.2. Ich werde mich an dieser Stelle auf eine Argumentationskette beschränken, die es zumindest nahelegt anzunehmen, dass diese Aussage richtig ist:

Auch für ein ideales Gas gilt, dass sein physikalisches Verhalten durch eine (beliebig ausgewählte) seiner Gibbs-Funktionen, z.B. durch die Funktion $\hat{f}(T, \hat{v})$ bereits vollständig festgelegt ist.

(XXX: Die an dieser Stelle vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

Bei den von uns diskutierten Systemen handelt es sich also um *ideale Gase*. Historisch wurde diese Beziehung 8.127 zunächst schrittweise experimentell gefunden, nämlich als das nach *Robert Boyle* (*1627 in Lismore/Ireland; † 1691 in London) und *Mariotte*§ benannte *Gesetz von Boyle-Mariotte*,

$$T = \text{const} \Rightarrow p \cdot V = \text{const} \quad (8.130)$$

sowie als das nach *Joseph Louis Gay-Lussac* (* 1778 nahe Limoges; † 1850 in Paris) benannte *Gesetz von Gay-Lussac*,

$$p = \text{const} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{const} \quad (8.131)$$

$$V = \text{const} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{const} \quad (8.132)$$

Diese von Gay-Lussac 1802 formulierte Gesetzmäßigkeit wird heute meist als das 1. Gesetz von Gay-Lussac bezeichnet und die Gl. 8.114 als dessen 2. Gesetz. Diesen Zusammenhang entdeckte Gay-Lussac 1807.

†Verwendet man in dieser Beziehung anstelle der teilchenbezogenen Dichte des Volumens die Größe Volumen/Masse, so erhält man eine Gleichung derselben Struktur, die sog. spezielle Gasgleichung mit einer nun materialabhängigen Konstanten k_{Material} .

§Dieses Gesetz wurde übrigens von Mariotte **nicht** entdeckt, aber er wendete es an, um die barometrische Höhenformel (s. Abschnitt 3.3.15) zu bestimmen.

Maxwell untersuchte theoretisch und auf Basis der zu dieser Zeit vorherrschenden mechanisch-kinematischen Vorstellungen die Geschwindigkeiten individueller Moleküle in einem Molekül-Ensemble, das sich im gasförmigen Zustand befindet. Er leitete auf diesem Wege die später als *Maxwellsche Verteilung* bezeichnete Beziehung her für die sich im Gleichgewicht einstellende mittlere Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten. Dies war die Begründung der sog. *kinetischen Gastheorie*. Aus dieser Geschwindigkeitsverteilung ließ sich dann auch die allgemeine Gasgleichung 8.127 herleiten.

Ich empfinde den in diesem Abschnitt geschilderten Weg aus heutiger Sicht als schlüssiger, weil so die entscheidende Annahme klar als Ausgangsvoraussetzung genannt wird, dass nämlich die das Gas bildenden Teilchen **nicht** miteinander **wechselwirken**. Alles weitere ist dann lediglich eine korrekte Anwendung der thermodynamischen Rechenregeln. Aus dieser Vorgehensweise heraus ist auch unmittelbar klar, dass sich jedes **reale** Gas bei ausreichender Verdünnung wie ein **ideales** Gas verhält, weil nämlich die Wechselwirkung zwischen 2 Teilchen immer beliebig klein wird, sofern nur deren mittlerer Abstand ausreichend groß ist.

Wir berechnen als nächstes den Zusammenhang zwischen \hat{c}_v und \hat{c}_p eines idealen Gases. Aus Gl. 8.127 folgt

$$\frac{\partial p(T, \hat{v})}{\partial T} = \frac{\kappa}{\hat{v}} ; \quad \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} = \frac{\kappa}{p} \quad (8.133)$$

Setzen wir diese beiden Ergebnisse in die Gl. 8.62 ein, erhalten wir

$$\hat{c}_p = \hat{c}_v + \kappa \quad (8.134)$$

Die universelle Konstante κ lässt sich also experimentell durch Messung von \hat{c}_v und \hat{c}_p eines idealen Gases bestimmen.

(XXX: Die an dieser Stelle noch vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

Mit Hilfe der Definitionsgl. 8.114 und der daraus hergeleiteten Zustandsgl. 8.117 können wir noch einige weitere Materialparameter (s. Abschnitt 8.1.8) eines idealen Gases berechnen:

$$\beta_v = \frac{1}{\hat{v}} \cdot \frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial T} = \frac{\kappa}{\hat{v} \cdot p} = \frac{1}{T} \quad (8.135)$$

$$GLK = \frac{\partial T(\hat{e}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} = \frac{\partial}{\partial \hat{v}} \hat{e}(T) = 0 \quad (8.136)$$

$$JTK = \frac{\hat{v}}{\hat{c}_p} [T \cdot \beta_v - 1] = 0 \quad (8.137)$$

$$\kappa_T = -\frac{\partial \hat{v}(T, p)}{\partial p} = \frac{\kappa \cdot T}{p^2} = \frac{\hat{v}}{p} \quad (8.138)$$

Abschließend bestimmen wir noch eine Gibbsfunktion für das ideale Gas, indem wir die Gl. 8.127 in die Gl. 8.106 einsetzen. Da $\widehat{c}_p(T, p)$ bei einem idealen Gas nicht explizite vom Druck abhängt, erhalten wir

$$\mu(T, p) = \int_{T_a}^T \widehat{c}_p(T') \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \cdot dT' + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p}{p_a} - \widehat{s}(T_a, p_a) \right] + \widehat{h}(T_a, p_a) \quad (8.139)$$

Das chemische Potenzial eines idealen Gases hat also immer eine mathematische Struktur der Form

$$\mu(T, p) = \mu^{(1)}(T) + T \cdot f(p) + \mu^{(3)} \quad (8.140)$$

Es setzt sich additiv zusammen aus

1. einer Funktion $\mu^{(1)}(T)$, in der das für die jeweilige Gasart **spezifische** thermische Verhalten des Gases zusammengefasst ist, und die aus dem Verlauf $\widehat{c}_p(T)$ der spezifischen Wärmekapazität berechnet werden kann. Dieser Term hängt insbesondere **nicht** explizite von p ab;
2. einer in T linearen Funktion $\mu^{(2)}(T, p) = T \cdot f(p)$; dessen die Druckabhängigkeit definierender Faktor $f(p)$ setzt sich additiv zusammen aus einer für die jeweilige Gasart **spezifischen** Konstanten und einem für alle idealen Gase identischen druckabhängigen Term;
3. einem wieder für die jeweilige Gasart **spezifischen** konstanten Term $\mu^{(3)}$

Die Entropie eines idealen Gases beträgt

$$\widehat{s}(T, p) = -\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial T} = -\frac{d\mu_1(T)}{dT} - f(p) \quad (8.141)$$

Bei der Berechnung von $\frac{d\mu_1(T)}{dT}$ müssen wir beachten, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Funktion $\mu_1(T)$ nicht nur über die obere Grenze des Integrals ergibt, sondern auch über die explizite T -Abhängigkeit des Integranden. Es gilt daher

$$\frac{d\mu_1(T)}{dT} = \widehat{c}_p(T') \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) - \int_{T_a}^T \widehat{c}_p(T') \cdot \frac{dT'}{T'} = - \int_{T_a}^T \widehat{c}_p(T') \cdot \frac{dT'}{T'} \quad (8.142)$$

Die Gl. 8.141 wird daher zu

$$\widehat{s}(T, p) = \int_{T_a}^T \widehat{c}_p(T') \cdot \frac{dT'}{T'} - \kappa \cdot \ln \frac{p}{p_a} + \widehat{s}(T_a, p_a) \quad (8.143)$$

Auch die Entropie $\widehat{s}(T, p)$ eines idealen Gases hat also eine mathematisch einfache Struktur, nämlich

$$\widehat{s}(T, p) = \widehat{s}_1(T) - f(p) + \widehat{s}^{(3)} \quad (8.144)$$

Sie setzt sich additiv zusammen aus

1. einer Funktion $\widehat{s}_1(T)$, die wieder aus dem Verlauf $\widehat{c}_p(T)$ der spezifischen Wärmekapazität berechnet werden kann;
2. einer nicht explizite von T abhängenden und überdies für alle idealen Gase identischen Funktion $f(p)$;
3. einem wieder für die jeweilige Gasart **spezifischen** konstanten Term $\widehat{s}^{(3)}$

Die Gl. 8.143 wird uns insbesondere bei der Behandlung chemischer Reaktionen (Abschnitt 8.1.12) eine große Hilfe sein.

Bei genügend hohen Temperaturen wird die spezifische Wärmekapazität eines jeden idealen Gases temperatur-unabhängig (s. Kapitel 9.2). In diesem Fall vereinfacht sich die Gl. 8.143 zu

$$\widehat{s}(T, p) = \widehat{c}_p(T') \cdot \ln \frac{T}{T_a} - \kappa \cdot \ln \frac{p}{p_a} + \widehat{s}(T_a, p_a) \quad \forall T \gg T_{\text{Debye}} \quad (8.145)$$

Die Bedeutung der materialspezifischen Referenztemperatur T_{Debye} werden wir ebenfalls im Kapitel 9.2 erfahren.

8.1.11 Reale Gase / van-der-Waals-Gleichung (-)

Wie wir bereits gelernt haben, kommen reale Gase den idealen Gas in ihrem Verhalten um so näher, je geringer ihre Teilchendichte ist. Daher liegt es nahe, in deren thermischer Zustandsgleichung die Abweichungen von diesem idealisierten Verhalten durch eine Entwicklung nach Potenzen von $(\widehat{v})^{-1}$ zu erfassen,

$$p(T, \widehat{v}) = \frac{\kappa \cdot T}{\widehat{v}} \cdot \left\{ 1 + \frac{B(T)}{\widehat{v}} + \frac{C(T)}{\widehat{v}^2} + \dots \right\} \quad (8.146)$$

Diese Vorgehensweise (bzw. die analoge Formulierung für $\widehat{v}(T, p)$) wird als *Virialentwicklung* (von *°Cvis, viris* (lat.), die Kraft) bezeichnet. Wie man leicht nachrechnen kann, ist auch die 1873 von *Johannes Diderik van der Waals* (* 1837 in Leiden; † 1923 in Amsterdam) aufgestellte empirische Zustandsgleichung eines *realen Gases*

$$\left(p + \frac{a}{\widehat{v}^2} \right) \cdot (\widehat{v} - b) = \kappa \cdot T \quad (8.147)$$

(bis auf eine Nullpunktverschiebung der Temperaturskala) von dieser allgemeinen Form, wobei in diesem Fall die Virialentwicklung bereits nach dem Glied $\frac{B(T)}{\widehat{v}}$ abgebrochen worden ist. Vorteil der Formulierung gem. Gl. 8.147 ist primär, dass sich die hierin genannten Korrekturgrößen a und b anschaulich vermitteln lassen: b wird üblicherweise als das sog. *Kovolumen* bezeichnet, das effektive Eigenvolumen der Teilchen, das also der Bewegung der Teilchen nicht zu Verfügung steht; und $\frac{a}{\widehat{v}^2}$ nennt man den *Kohäsionsdruck*, der infolge der Wechselwirkung zwischen den Teilchen entsteht. Da ich die Zustandsgleichung des idealen Gases nicht kinematisch, sondern

über die Bedingung 8.114 hergeleitet habe, verzichte ich nun auch darauf, für die genaue Form der Gl. 8.147 eine kinematische Plausibilitätsbegründung anzubieten.

Um die allgemein gültigen Eigenschaften eines van-der-Waals-Gases herauszuarbeiten, führen wir geeignet normierte Variablen ein,

$$p^{(r)} = p \cdot \frac{b^2}{a} \quad ; \quad \widehat{v}^{(r)} = \widehat{v} \cdot \frac{1}{b} \quad ; \quad T^{(r)} = \kappa \cdot T \cdot \frac{b}{a} \quad (8.148)$$

Wie man unmittelbar nachrechnen kann, erhält die Gl. 8.147 dann die Form

$$\left(p^{(r)} + \frac{1}{(\widehat{v}^{(r)})^2} \right) \cdot (\widehat{v}^{(r)} - 1) = T^{(r)} \quad (8.149)$$

die keinerlei Konstanten mehr enthält. Diese Gl. definiert also eine *Master-Zustandsgleichung*, die für alle Gase gültig ist, deren Verhalten sich mit Hilfe der Gl. 8.147 approximieren lässt. Die materialspezifischen Konstanten a und b haben dann nur noch die Wirkung einer *Renormierung* der Variablen T, p und \widehat{v} . Trivialerweise entsprechen Zustände mit $\widehat{v}^{(r)} \leq 1$ **keinen** realen physikalischen Zuständen mehr, da das Gesamtvolumen des Systems nicht kleiner sein kann als das von den Teilchen beanspruchte Eigenvolumen. Die Abb. 2 zeigt die Isothermenschar $p^{(r)} =$

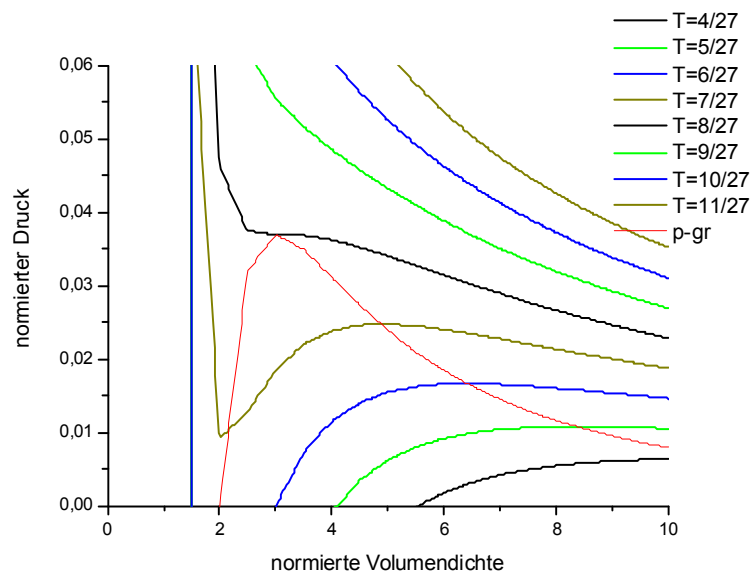


Abb. 2 Isothermen $p_r = p_r(\widehat{v}_r)$ des van-der-Waals-Gases (in normierten Variablen)

$p^{(r)}(\widehat{v}^{(r)}; T^{(r)} = \text{const})$ dieses Systems. Die Bedeutung der rot eingezeichneten Kurve werden wir im Abschnitt 8.1.13 diskutieren.

Im Grenzfall

$$\widehat{v}^{(r)} \ll 1 \Leftrightarrow b \ll \widehat{v} \quad (8.150)$$

$$p^{(r)} \gg \frac{1}{(\widehat{v}^{(r)})^2} \Leftrightarrow a \ll \kappa \cdot T \cdot \widehat{v} \quad (8.151)$$

geht das Verhalten des van-der-Waals-Gases wieder in das eines idealen Gases über. In der Realität wird dies bei einem Gas im Gleichgewicht mit seiner festen Phase insbesondere bei **tiefen** Temperaturen erreicht! Denn der Dampfdruck nimmt zu tiefen Temperaturen hin wesentlich stärker als linear ab, das Gasvolumen pro Teilchen also entsprechend stark zu, so dass der Ausdruck $\frac{a}{\widehat{v}}$ bei jedem System zu tieferen Temperaturen hin stark abnimmt.

Als nächstes berechnen wir den thermischen Volumenausdehnungs-Koeffizienten

$$\beta_v = \frac{1}{\widehat{v}} \cdot \frac{\partial \widehat{v}(T, p)}{\partial T} \quad (8.152)$$

eines van-der-Waals-Gases. Hierzu schreiben wir die Gl. 8.147 als implizite Gleichung $f(T, \widehat{v}, p) = 0$ und erhalten dann unmittelbar

$$\beta_v = \frac{-1}{\widehat{v}} \cdot \frac{\frac{\partial f(T, \widehat{v}, p)}{\partial T}}{\frac{\partial f(T, \widehat{v}, p)}{\partial \widehat{v}}} = \frac{\kappa}{p \cdot \widehat{v} + \frac{a}{\widehat{v}} \cdot \left(\frac{2 \cdot b}{\widehat{v}} - 1\right)} \quad (8.153)$$

Wie wir im Absatz S. 846 gesehen haben, ist bei der Temperatur, bei der der Joule-Thomson-Koeffizient sein Vorzeichen wechselt, (wenn sie denn existiert), diese Temperatur T_{grenz} mit dem Kehrwert von β_v identisch. Für ein van-der-Waals-Gas gilt also

$$\kappa \cdot T_{\text{grenz}} = p \cdot \widehat{v} + \frac{a}{\widehat{v}} \cdot \left(\frac{2 \cdot b}{\widehat{v}} - 1\right) \quad (8.154)$$

bzw. in den durch die Gl.-en 8.148 definierten normierten Variablen

$$T_{\text{grenz}}^{(r)} = p^{(r)} \cdot v^{(r)} - \frac{1}{v^{(r)}} + \frac{2}{(v^{(r)})^2} \quad (8.155)$$

Diese Gl. bildet zusammen mit der thermischen Zustandsgleichung eines van-der-Waals-Gases (Gl. 8.149) ein Gleichungssystem zur Bestimmung der JT-Inversionskurve $p_{\text{grenz}}^{(r)} = p_{\text{grenz}}(T^{(r)})$. Um diese Funktion zu erhalten, eliminieren wir die Variable $v^{(r)}$ aus dem Gleichungssystem.

(XXX: Der diesen Rechengang beschreibende Text ist noch nicht verfügbar.)

Erst bei Temperaturen unterhalb dieses Grenzwertes lässt sich das van-der-Waals-Gas also als Arbeitsgas in einer Kühlmaschine verwenden, s. Abschnitt 8.8.10.

8.1.12 Chemische Reaktionen (-)

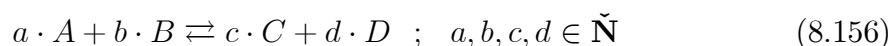
Als *Chemische Reaktionen* bezeichnet man Prozesse, an denen physikalische Systeme beteiligt sind, die unterschiedliche Teilchensorten enthalten, und durch die sich die in allen beteiligten Systemen insgesamt enthaltene Teilchenzahl dieser verschiedenen Teilchensorten signifikant verändert. Aus dem täglichen Leben allgemein bekannte Beispiele für chemische Reaktionen sind

- die *Verbrennung* von kohlenstoff-reichen sog. *Brennstoffen* in einem Heizofen, in der Bilanz also die Verbindung von Sauerstoff und Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid;
- das *Rosten* von (nicht ausreichend dagegen geschützten) Eisenteilen an der Luft, also die Verbindung von Eisen und Sauerstoff zu verschiedenen Eisenoxiden, vorzugsweise zu dem roten Fe_2O_3 ;
- das *Entkalken* z.B. von Warmwasserboilern, also die Umwandlung des wasserunlöslichen Calciumcarbonat $CaCO_3$ mit Hilfe einer schwachen Säure, z.B. Essigsäure CH_3COOH , in das wasserlösliche Calciumacetat $Ca(CH_3COOH)_2$, Wasser H_2O und Kohlendioxid CO_2 .

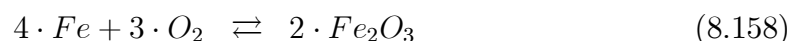
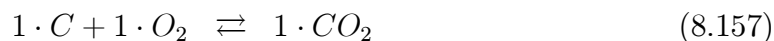
(Zur Schreibweise der chemischen Verbindungen s. Abschnitt 7.13.2).

Thermodynamisch betrachtet handelt es sich bei den chemischen Reaktionen um Austauschprozesse (s. Abschnitt 8.1.7), an denen insbesondere der **Teilchenaustausch** beteiligt ist, also der Austausch von *chemischer Energie*, s. Abschnitt 8.1.2.

Als eine konkrete typische Klasse von chemischen Reaktionen betrachten wir nun Systeme, die die 4 unterschiedlichen Teilchensorten A, B, C, D enthalten, die in einander übergehen können. Hierbei seien jedoch nicht beliebige Prozesse möglich, sondern nur solche, die dem Reaktions-Schema



gehörchen, wobei die natürlichen Zahlen a, b, c, d bestimmte, für jede betrachtete chemische Reaktion fest vorgegebene Werte haben. Diese Zahlen a, b, c, d werden i.a. als die *stöchiometrischen Koeffizienten* (von $\sigma\tau\omicron\chi\epsilon\iota\omicron\nu \mu\epsilon\tau\rho\epsilon\iota\nu$ (griech.) Grundstoff messen) der Reaktions-Gleichung 8.156 bezeichnet. In den beiden oben genannten Beispielen der *Verbrennung* und des *Rostens* lauten die Reaktions-Schemata



Das Reaktions-Schema 8.156 ist völlig symmetrisch aufgebaut, es zeichnet keine der beiden Richtungen der Reaktion aus, also der Bildung von C und D aus A

und B einerseits und der Bildung von A und B aus C und D andererseits. Aus formalen Gründen und zur Vereinfachung bei der verbalen Formulierung der nachfolgend behandelten Zusammenhänge wollen wir dennoch die Reaktion



als die *Hin-Reaktion* bezeichnen und entsprechend die in der umgekehrten Richtung ablaufende Reaktion als die *Rück-Reaktion*. Entsprechend werden wir die Produkte A und B als die *Eingangprodukte* der Reaktion bezeichnen und die Produkte C und D als deren *Reaktionsprodukte*. Unter Chemikern sind hierfür die Bezeichnungen *Edukte* bzw. *Produkte* gebräuchlich. Vermutlich sind dies nicht einfach nur abkürzende Wortschöpfungen, sondern aus der Frühzeit der chemischen Forschung stammende Begriffsbildungen: Die vom Chemiker für seine Basisreaktionen eingesetzten Ausgangsstoffe mussten zunächst als reine Stoffe aus den natürlich vorkommenden Gemischen und Verbindungen *extrahiert* werden. Er nannte sie daher *Edukte* (von *eductus* (lat.) herausgeführt).

Jedesmal, wenn die Reaktion einmal entsprechend dem Schema 8.159 von links nach rechts abgelaufen ist, haben sich die Teilchenzahlen wie folgt verändert:

$$\Delta N_A = -a \quad ; \quad \Delta N_B = -b \quad ; \quad \Delta N_C = +c \quad ; \quad \Delta N_D = +d \quad (8.160)$$

Entsprechend lautet die Bilanz bei einem ζ -fach von links nach rechts ablaufenden Reaktionsprozess

$$\Delta N_A = -a \cdot \zeta \quad ; \quad \Delta N_B = -b \cdot \zeta \quad ; \quad \Delta N_C = +c \cdot \zeta \quad ; \quad \Delta N_D = +d \cdot \zeta \quad (8.161)$$

Der Chemiker nennt bei Verwendung dieser Schreibweise diese Zahl ζ die *Umsatzvariable* oder auch *Reaktionslaufzahl* des betrachteten Prozesses. Wir werden diesen Begriff im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch benötigen.

Inhalt dieses Abschnitts *Chemische Reaktionen* ist eine gedrängte Darstellung der grundlegenden thermodynamisch bedingten Gesetzmäßigkeiten, die für die durch die Gl. 8.156 definierten Austauschprozesse gelten, insbesondere die quantitative Erfassung der jeweils geltenden Gleichgewichtsbedingungen und der bei einer chemischen Reaktion umgesetzten Energie. Wegen der enormen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung dieser Prozesse hat der sich auf diese Thematik konzentrierende Teil der Thermodynamik ein deutliches Eigenleben entwickelt mit eigenen Begriffsbildungen und Bezeichnungen. Diese Bezeichnungen weichen von den sonst in der Thermodynamik üblichen Formulierungen z.T. deutlich ab. Dieses historisch bedingte Faktum erschwert dem Anfänger (und erneut bei weitem nicht nur ihm) des öfteren das Verständnis eines Zusammenhangs oder einer Begriffs-Definition. Ich werde gelegentlich hierauf erneut hinweisen.

Das Massenwirkungsgesetz (-)

Wir werden nun den im Abschnitt 8.1.7 entwickelten Satz 170 über das Gleichgewicht von Austauschprozessen auf die Klasse dieser chemischen Reaktionen anwen-

den und führen unsere Diskussion wieder an Hand des durch das Reaktions-Schema 8.156 vorgegebenen Beispiels. In der Sprache der allgemeinen Dynamik liegt ein Austauschprozess vor, bei dem die 4 Variablen N_A bis N_D nicht unabhängig von einander verändert werden können, sondern nur gem. den durch die Gl.-en 8.161 vorgegebenen Nebenbedingungen. Die Energieform *chemische Energie* für diesen speziellen Prozess lautet demnach

$$dE = (-a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B + c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) \cdot dN_{\text{Reaktion}} = \mu_{\text{Reaktion}} \cdot dN_{\text{Reaktion}} \quad (8.162)$$

Sobald die mit der Änderung einer Teilchenzahl verbundenen Prozesse auf solche beschränkt bleiben, die dem Reaktions-Schema 8.159 gehorchen, wird das System durch eine **einzig**e teilchenzahlartige Variable beschrieben, nämlich durch die über die Gl. 8.162 definierte Variable N_{Reaktion} . Die in der Gl. 8.162 eingeführte intensive Variable μ_{Reaktion} ist das chemische Potenzial des Systems bzgl. der Reaktion 8.156. Es gilt (z.B.)

$$\mu_{\text{Reaktion}}(S, \hat{v}) = \frac{\partial E(S, V, N_{\text{Reaktion}})}{\partial N_{\text{Reaktion}}} \quad (8.163)$$

Als nächstes legen wir nun die Einzelheiten der Prozessbedingungen fest, s. Abschnitt 8.1.7. Wir wollen (zunächst) Prozesse bei konstanter Temperatur und konstantem Druck betrachten,

$$T = \text{const.} \quad ; \quad p = \text{const.} \quad (8.164)$$

Die Reaktions-Teilchenzahl N_{Reaktion} dagegen sei frei austauschbar. Für sie gilt **kein** Erhaltungssatz, daher gilt im Gleichgewicht des nun festlegten Austauschprozesses

$$\frac{\partial G(T, p, N_{\text{Reaktion}})}{\partial N_{\text{Reaktion}}} = \mu_{\text{Reaktion}}(T, p) = 0 \quad (8.165)$$

In der ursprünglichen Darstellung in den 4 separaten Variablen N_A bis N_D lautet diese Gl.

$$-a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B + c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D = 0 \quad (8.166)$$

Um diese Gleichgewichtsbedingung präziser fassen zu können, sind wir darauf angewiesen, für die beteiligten physikalischen Systeme, also für die Reaktionspartner, eine Reihe von vereinfachenden Annahmen zu machen. Insbesondere werden wir uns zunächst auf Reaktionen beschränken, bei denen alle Reaktionspartner als Gase vorliegen. Darüber hinaus treffen wir noch folgende vereinfachende Annahmen:

1. Die beteiligten Reaktionspartner verhalten sich in akzeptabler Näherung wie **ideale** Gase.
2. Das chemische Potenzial einer Teilchensorte i sei nur von seinem **eigenen** spezifischen Volumen \hat{v}_i abhängig und nicht von dem der anderen an der Reaktion beteiligten Teilchensorten. Dann können wir diese Abhängigkeit auch durch den jeweiligen Partialdruck p_i ausdrücken:

$$\mu_i(T, p, n_{j \neq i}) = \mu_i(T, p_i) \quad (8.167)$$

Unter diesen vereinfachenden Annahmen können wir für jede der beteiligten Teilchensorten die Gl. 8.139 verwenden

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_i}{p_0} - \widehat{s}_i^{(0)} \right] + \mu_i^{(0)} \quad (8.168)$$

und die Gleichgewichtsbedingung 8.166 wird zu

$$\begin{aligned} 0 &= -a \cdot \left(\mu_A^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_A}{p_0} - \widehat{s}_A^{(0)} \right] + \mu_A^{(0)} \right) \\ &\quad - b \cdot \left(\mu_B^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_B}{p_0} - \widehat{s}_B^{(0)} \right] + \mu_B^{(0)} \right) \\ &\quad + c \cdot \left(\mu_C^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_C}{p_0} - \widehat{s}_C^{(0)} \right] + \mu_C^{(0)} \right) \\ &\quad + d \cdot \left(\mu_D^{(1)}(T) + T \cdot \left[\kappa \cdot \ln \frac{p_D}{p_0} - \widehat{s}_D^{(0)} \right] + \mu_D^{(0)} \right) \end{aligned} \quad (8.169)$$

Diesen Ausdruck ordnen wir nun nach den konstanten Termen, den nur von den Partialdrücken p_i abhängigen Termen, den in T linearen Termen und nach den in komplizierterer Form von T abhängigen Termen.

$$C_0 = -a \cdot \mu_A^{(0)} - b \cdot \mu_B^{(0)} + c \cdot \mu_C^{(0)} + d \cdot \mu_D^{(0)} \quad (8.170)$$

$$\begin{aligned} C_1(p_i) &= -a \cdot \ln \frac{p_A}{p_0} - b \cdot \ln \frac{p_B}{p_0} + c \cdot \ln \frac{p_C}{p_0} + d \cdot \ln \frac{p_D}{p_0} \\ &= -\ln \left(\frac{p_A}{p_0} \right)^a - \ln \left(\frac{p_B}{p_0} \right)^b + \ln \left(\frac{p_C}{p_0} \right)^c + \ln \left(\frac{p_D}{p_0} \right)^d \end{aligned} \quad (8.171)$$

$$C_2 = \widehat{s}_A^{(0)} + \widehat{s}_B^{(0)} - \widehat{s}_C^{(0)} - \widehat{s}_D^{(0)} \quad (8.172)$$

$$F(T) = -a \cdot \mu_A^{(1)}(T) - b \cdot \mu_B^{(1)}(T) + c \cdot \mu_C^{(1)}(T) + d \cdot \mu_D^{(1)}(T) \quad (8.173)$$

In dieser abkürzenden Schreibweise wird die Gl. 8.169 zu

$$0 = F(T) + C_1(p_i) \cdot \kappa \cdot T + C_2 \cdot T + C_0 \quad (8.174)$$

Hierin ist lediglich die Größe $C_1(p_i)$ von den Partialdrücken p_i der Reaktionspartner abhängig. Bei einem Austauschprozess unter den Bedingungen konstanter Temperatur T stellt sich also diejenige Kombination von Partialdrücken $\{p_i\}$ ein, bei der die Gl. 8.174 erfüllt ist:

$$C_1(p_i) = -\frac{C_2 \cdot T + C_0 + F(T)}{\kappa \cdot T} = K^*(T) \quad (8.175)$$

Die rechte Seite der Gl. 8.175 ist eine i.a. komplizierte Funktion von T , die (unter den hier getroffenen vereinfachenden Annahmen) nicht mehr von den Partialdrücken

der beteiligten Teilchensorten abhängt. Schreibt man die linke Seite der Gl. 8.175 aus, so erhalten wir

$$-\ln\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a - \ln\left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b + \ln\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^c + \ln\left(\frac{p_D}{p_0}\right)^d = K^*(T) \Rightarrow \quad (8.176)$$

$$\frac{\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p_0}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b} = e^{K^*(T)} \Rightarrow \quad (8.177)$$

$$\begin{aligned} \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} &= \frac{(p_0)^a \cdot (p_0)^b}{(p_0)^c \cdot (p_0)^d} \cdot e^{K^*(T)} \\ &= K(T) \end{aligned} \quad (8.178)$$

In dieser Form

$$\frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = K(T) \quad (8.179)$$

findet man diese Gleichgewichtsbedingung in nahezu allen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie, meist unter der Bezeichnung *Massenwirkungsgesetz*. Die Herleitung erfolgt dort meist durch eine reaktionskinetische Argumentationskette. Ähnlich wie im Fall der thermischen Zustandsgleichung eines idealen Gases (s. Abschnitt 8.1.9) bevorzuge ich den hier gewählten Weg der Herleitung, weil er auch an dieser Stelle klar herausstellt, unter welchen Bedingungen dieses *Massenwirkungsgesetz* streng gültig ist, nämlich für chemische Reaktionen zwischen Gasen, die sich in ausreichend guter Näherung wie **ideale Gase** verhalten, und die **nicht untereinander wechselwirken**. In allen anderen Fällen gilt es sehr sorgfältig zu prüfen, ob überhaupt noch eine Gleichgewichtsbedingung von der Form der Gl. 8.179 verwendet werden darf und welche i.a. modifizierte Bedeutung dann den darin enthaltenen Variablen ggfls. zu geben ist.

Typische weitere Beispiele von Austauschprozessen zwischen unterschiedlichen Teilchen, deren thermodynamisch vorgegebener Gleichgewichtszustand ebenfalls durch einen dem Massenwirkungsgesetz analogen Ansatz beschrieben werden kann, sind

- die Dissoziation von Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln (Abschnitt 8.3.2);
- der Teilchenaustausch an den Grenzschichten zwischen unterschiedlich dotierten Halbleitern (Abschnitt 9.6);
- der Teilchenaustausch an Membranen, die unterschiedliche Flüssigkeiten voneinander separieren (Abschnitt 8.3.5).

Solange wir uns auf Reaktionen beschränken, bei denen alle beteiligten Stoffe (A, B, C, D) als ideale Gase angenähert werden dürfen, können wir die Gl. 8.179 ohne zusätzliche Annahmen auch in eine Form bringen, die anstelle der Partialdrucke p_i die relativen Teilchenkonzentrationen

$$\hat{n}_i = \frac{N_i}{N_{\text{ref}}} = \frac{p_i}{p_{\text{ref}}} \quad (8.180)$$

enthält. N_{ref} ist die Anzahl der im Prinzip beliebig festlegbaren *Referenzteilchen* in dem betrachteten System, z.B. die Gesamtanzahl **aller** Teilchen. Dann ist die Größe p_{ref} identisch mit dem Gesamtdruck p des Systems. Wir erhalten dann

$$\frac{(\hat{n}_C)^c \cdot (\hat{n}_D)^d}{(\hat{n}_A)^a \cdot (\hat{n}_B)^b} = K(T) \cdot p^{(a+b-c-d)} = K^*(T, p) \quad (8.181)$$

Auch diese Form 8.181 ist eine häufig in der Literatur zitierte und/oder benutzte Darstellung des Massenwirkungsgesetzes.

Die rechte Seite der Gl. 8.181 ist nun außer von der Temperatur T auch vom Druck p abhängig und es gilt

$$\frac{\partial K^*(T, p)}{\partial p} \geq 0 \Leftrightarrow a + b \geq c + d \quad (8.182)$$

Wenn also bei einer chemischen Reaktion zwischen Gasen in deren Reaktions-Schema die Summe der Vorfaktoren für die Eingangsprodukte größer ist die entsprechende Summe der Reaktionsprodukte, verschiebt sich mit steigendem Arbeitsdruck p das Gleichgewicht zugunsten der Reaktionsprodukte. Dieses Ergebnis ist ein (in den Lehrbüchern oft zitiertes) Beispiel für die Anwendbarkeit des Le Chatelier-Braun-Prinzips, s. Abschnitt 8.1.13.

Konkret und chemisch-verfahrenstechnisch gesprochen bedeutet die Gl. 8.181 z.B. folgendes: Zur Ausführung der Reaktion werde ein Reaktionsbehälter verwendet, der eine Befüllung mit den Edukten in wohl definierten Mengen zulässt, danach aber hermetisch verschlossen wird, so dass jegliches weitere Eindringen oder Entweichen von Teilchen sicher verhindert ist. Zusätzlich sei der Behälter an ein Volumen-Reservoir angeschlossen, das während des gesamten Reaktionsverlaufs den (Gesamt-)Druck p im Reaktionskessel konstant hält. Füllt man nun diesen Behälter mit einer gewissen Menge an den (gasförmigen) Eingangsprodukten A und B und sorgt überdies dafür, dass die chemische Reaktion 8.159 solange ablaufen kann, bis sich das Gleichgewicht gemäß Gl. 8.181 eingestellt hat, dann befinden sich danach in diesem Behälter die (allesamt gasförmigen) Produkte A, B, C und D in einem Mengenverhältnis, das durch eben diese Gl. 8.181 vorgegeben ist.

Solange wir diesen Reaktionsprozess diskontinuierlich betreiben (s. Abschnitt 8.8.1), können wir dieses Mengenverhältnis z.B. zugunsten der i.a. gewünschten Reaktionsprodukte C und/oder D **nur** durch die Prozessparameter (T, p) beeinflussen.

Die Situation ändert sich jedoch von Grund auf, sobald die Reaktion selbst weiterhin in der Gasphase abläuft, jedoch zumindest eines der Reaktionsprodukte, z.B. das Produkt C , unter den Prozessbedingungen (T, p) in seiner stabilen Phase (s. Abschnitt 8.1.13) flüssig oder fest ist. Dann ist die Größe p_C , also der Partialdruck von C im Reaktionsvolumen, keine Variable mehr, deren Wert sich über die Gl. 8.179 einstellt, sondern sie ist mit dem durch die Prozess-Temperatur T bereits vorgegebenen Dampfdruck $p_C^{(\text{Dampfdruck})}(T)$ identisch. Die Gleichgewichtsbedingung 8.179 erhält dadurch die Form

$$\frac{(p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = \frac{K(T)}{\left(p_C^{(\text{Dampfdruck})}\right)^c} = K^{(1)}(T) \quad (8.183)$$

Sofern der Dampfdruck des Produktes C ausreichend niedrig ist, nimmt die nun relevante Größe $K^{(1)}(T)$ relativ hohe Werte an und der Gleichgewichtszustand verschiebt sich signifikant zugunsten des Produktes D , d.h. der Umsatz der Reaktion steigt stark an. Dieses Konzept der Verbesserung der Ausbeute z.B. durch Auskondensieren oder Ausfrieren eines der Reaktionsprodukte wird in der chemischen Produktionstechnik häufig eingesetzt.

Reaktions-Energie / Reaktions-Entropie (-)

Wir wenden uns nun der Frage nach der bei einer chemischen Reaktion **pro Reaktions-schritt umgesetzten Energie** zu. Um nicht sogleich in massive Verständnisprobleme abzugleiten, erinnern wir uns dabei aber sogleich an die bereits vielfach diskutierte Tatsache, dass die additive Aufteilung von Energien in ihre verschiedenen *Formen* immer nur für die bei einer differenziellen Zustandsänderung auftretenden **Energieänderungen** möglich ist, nicht dagegen für die **Gesamtenergie** eines Systems (s. z.B. Abschnitt 3.3.3 und insbesondere Abschnitt 8.1.3). Daher ist diese Aufteilung auch immer von den Bedingungen des jeweils ausgewählten Prozesses abhängig. Dennoch findet man in den Tabellenwerken der chemischen Thermodynamik konkrete Zahlenwerte z.B. für die *Bildungs-Enthalpie* eines bestimmten Stoffes oder die Reaktions-Enthalpie einer bestimmten Reaktion, ohne dass explizite erklärt wird, für welche Prozessbedingungen dieser Wert gültig ist. Zur Erläuterung dieser Begriffsbildungen werde ich im Folgenden einen Weg der Darstellung wählen, der von den in der Literatur üblicherweise zu findenden Darstellungen deutlich abweicht. Die von mir gewählten Formulierungen erscheinen mir schlüssiger und haben überdies den Vorteil, dass sie ohne weitere logische Veränderungen auf beliebige andere Prozesse übertragbar sind, bei denen ebenfalls ein Teilchenaustausch zwischen mindestens 2 verschiedenen physikalischen Systemen stattfindet, die aber i.a. nicht als *chemische Reaktionen* bezeichnet werden.

Als Vorbereitung auf die Behandlung dieser Thematik legen wir für jedes in Frage kommende Material ein Satz von sog. *Standardbedingungen* (z.B. Druck und

Temperatur, Aggregatzustand etc.) fest. Das von uns betrachtete Gesamtsystem bestehe aus 2 (zumindest gedanklich) von einander separierten Teilsystemen. In dem Teilsystem (e) befinden sich die durch das Reaktionsschema 8.158 definierten Edukte und in dem Teilsystem (r) die Reaktionsprodukte. Die Partialdrucke der beteiligten Stoffe werden so eingestellt, dass für jedes Produkt dessen o.g. Standardbedingungen erfüllt sind. Ist dies nicht für alle beteiligten Edukte simultan möglich, wird das Teilsystem (e) in die erforderliche Anzahl von Untersystemen (e_i) aufgeteilt, in denen dann jeweils nur die Edukte eingegeben werden, deren Standardbedingungen simultan eingestellt werden können. Entsprechendes gilt für das Teilsystem (r). In diesem derart strukturierten Gesamtsystem wird nun der *Standardprozess der betrachteten Reaktion* wie folgt definiert:

Jedem der Untersysteme (e_i) wird die in dem Reaktions-Schema 8.160 angegebene Anzahl von Teilchen entzogen und zwar bei konstanten Werten der durch die jeweiligen Standardbedingungen festgelegten Variablen. I.a. sind dies die Variablen T und p_i .

Diese Teilchen werden nun den Untersystemen (r_i) zugeführt, aber bereits in Form der im Reaktions-Schema angegebenen Reaktionsprodukte. Auch dieser Teilprozess wird so geführt, dass die durch die Standardbedingungen der Reaktionsprodukte vorgegebenen Variablen konstant bleiben.

Damit der Prozess nach diesen Bedingungen ablaufen kann, müssen i.a. von einigen extensiven Größen (z.B. Entropie, Volumen, Energie) bestimmte Mengen von den verschiedenen Untersystemen an die jeweiligen an sie angeschlossenen Reservoirs abgegeben oder von ihnen aufgenommen werden. Diese Beträge ΔS , ΔV , ΔE etc. lassen sich durch eine Bilanzierungsrechnung unmittelbar bestimmen, wenn nur die Werte dieser Größen unter den benutzten Standardbedingungen für alle beteiligten Produkte (Stoffe) bekannt sind. Man bezeichnet z.B. die Größe

$$\Delta S = c \cdot \hat{s}_C + d \cdot \hat{s}_D - a \cdot \hat{s}_A - b \cdot \hat{s}_B \quad (8.184)$$

als die *Reaktions-Entropie* des betrachteten Prozesses, die bei der Ausführung genau eines Reaktionsschrittes auftritt. Unter Verwendung der Begriffsdefinition der Reaktionszahl ζ (Gl. 8.161) interpretieren wir die gem. Gl.8.184 berechnete Größe unmittelbar als die auf die Reaktionszahl bezogene Größe

$$\Delta \hat{s}_{\text{Reakt}} = c \cdot \hat{s}_C + d \cdot \hat{s}_D - a \cdot \hat{s}_A - b \cdot \hat{s}_B \quad (8.185)$$

Handelt es sich um einen Prozess, bei dem nur ein Reaktionsprodukt erzeugt wird ($d = 0$), so nennt man die Größe

$$\Delta \hat{s} = \hat{s}_C - \frac{a}{c} \cdot \hat{s}_A - \frac{b}{c} \cdot \hat{s}_B \quad (8.186)$$

die (auf die Teilchenzahl N_C bezogene) *Bildungs-Entropiedichte* des Produktes C . In völlig analoger Weise sind die übrigen bei der betrachteten chemischen Reaktion (bei

Durchführung des Standardprozesses !) auftretenden Veränderungen in den extensiven Größen definiert, also z.B.

$$\Delta \hat{e}_{\text{Reakt}} = c \cdot \hat{e}_C + d \cdot \hat{e}_D - a \cdot \hat{e}_A - b \cdot \hat{e}_B$$

In den Tabellenwerken der chemischen Thermodynamik findet man insbesondere die Werte der (Standard-) *Reaktions-Enthalpie*

$$\Delta \hat{h}_{\text{Reakt}} = c \cdot \hat{h}_C + d \cdot \hat{h}_D - a \cdot \hat{h}_A - b \cdot \hat{h}_B \quad (8.187)$$

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Reaktions-Energie / -Entropie* ist noch nicht verfügbar.)

Historische Entwicklung der chemischen Thermodynamik (-)

Eine Reihe von chemischen Entdeckungen und verfahrenstechnischen Erfindungen sind unseren Vorfahren zu einer Zeit gelungen, in der sie noch keinerlei Basiskenntnisse über chemische Gesetze und Zusammenhänge besaßen. Überdies waren diese Entdeckungen auch noch von essentieller Bedeutung für ihre weitere Entwicklung.

Hierzu gehört insbesondere die Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen (in ihrer natürlich vorkommenden Zusammensetzung als oxidische Mischverbindungen) und deren Veredelung und Bearbeitung. Die verfahrenstechnischen Prozessschritte z.B. vom Eisenerz bis zum schmiedbaren Metall bewirken eine Vielzahl von chemischen Reaktionen, Stofftrennungen, Umkristallisationen und anderen morphologischen Veränderungen. In der Urform dieser Technik, wie sie etwa ab 1.500 v.Chr. praktiziert wurde und bereits schmiedbaren Stahl ergab, erforderte dies einen Arbeitsprozess, der etwa 1 Monat dauerte. Die Entwicklung und Optimierung dieser Prozessschritte ohne jegliches Basiswissen über die dabei ablaufenden Elementarprozesse war sicherlich eine geniale Leistung der damaligen Metallurgen. Immerhin besaßen z.B. die aus sog. Damaster Stahl (ein mehrlagig geschmiedetes Material) gefertigten Schwerter auch nach heutigen Maßstäben bereits eine beachtliche Qualität.

Eine von nahezu allen Naturvölkern entdeckte und kultivierte Technik der Stoffumwandlung ist die Fermentation von Zucker oder Stärke zu Ethylalkohol unter Einsatz von hierfür geeigneten Bakterien. Es handelte sich also bereits um einen biotechnologischen Prozess. Damit hierbei im Ergebnis ein Getränk entstand, das für den Menschen nicht giftig, sondern vielmehr nahrhaft und wohlschmeckend war und nach Möglichkeit auch noch über eine längere Zeit haltbar, bedurfte es auch in diesem Fall einer wohl abgestimmten Einhaltung der Prozessparameter, z.B. Dosierung und Temperatur, sowie einer abschließenden Stofftrennung (Reinigung). Die Herstellung von Getränken mit höherem Alkoholgehalt durch Destillation gelang etwa ab dem 10. Jahrh. n. Chr. .nken mit höherem Alkoholgehalt durch Destillation gelang etwa ab dem 10. Jahrh. n. Chr. .

Eine systematische Erarbeitung der Gesetzmäßigkeiten, die wir heute unter dem Begriff *Chemische Thermodynamik* zusammenfassen, konnte erst gelingen, nachdem die elementaren Prozesse, die bei einer chemischen Reaktion, also bei der Umwandlung eines oder mehrerer unterschiedlicher Materialien in ein oder mehrere andere Materialien ablaufen, zumindest im Grundsatz verstanden waren. Hierzu gehörte insbesondere die Erkenntnis, dass alle Materialien aus *Molekülen* bestehen, die ihrerseits aus *Atomen* aufgebaut sind, von denen es nur eine sehr begrenzte Anzahl unterschiedlicher Spezies gibt. Ein wesentlicher Schritt, um zu dieser Erkenntnis zu gelangen, war die 1808 formulierte, später als *Gay-Lussac-Humboldt-Gesetz* bezeichnete Aussage:

Theorem 172 *Gase reagieren miteinander bei vollständiger Umsetzung in ganzzahligen Verhältnissen der beteiligten Teilchenzahlen.*

Damit lag der Schluss nahe anzunehmen, dass hier ein generelles Verhalten entdeckt worden war, dass nicht nur auf Gase beschränkt ist, dass nämlich die ein Material bildenden Moleküle immer aus einer bestimmten ganzen Anzahl von Atomen aufgebaut sind. Diese Erkenntnis öffnete nicht nur den Weg, durch makroskopische Messungen die Masse eines bestimmten Atoms oder Moleküls relativ zu der Masse eines Referenz-Atoms zu bestimmen. Sie war auch der Ausgangspunkt zur Ordnung und Systematisierung der bereits vorliegenden experimentellen Fakten über die Voraussetzungen und Bedingungen, unter denen sich bestimmte Stoffe in gewisse andere umwandeln. Das Massenwirkungsgesetz (Gl. 8.179) wurde erstmals 1864 angegeben in einer gemeinsamen Arbeit der norwegischen Chemiker *Cato Maximilian Guldberg* (* 1836 in Christiania (heute Oslo); † 1902 ebenda) und *Peter Waage* (* 1833 in Flekkefjord; † 1900 in Kristiania (heute Oslo)).

Richtungsweisend für die gesamte organische Chemie, und zunächst insbesondere für den Beginn der Farbstoffsynthese, waren die Arbeiten des deutschen Chemikers *Friedrich August Kekulé* (* 1829 in Darmstadt; † 1896 in Bonn). Er hatte einen maßgebenden XXX Zu Beginn der 1862-er Jahre allgemeine Entwicklung und Verwendung von Strukturformeln zur Spezifizierung von Molekülen und insbesondere die Aufklärung der Ringstruktur des Benzols



18XXX durch den Noch im Laufe der 1860-er wurden eine Reihe von sog. Teerstoff- oder Anilin-Farbstoffen synthetisiert, durch die man in der Lage war, die bisher ausschließlich genutzten Naturfarbstoffe zu ersetzen. Die neuen Farbstoffe waren nicht nur brillanter in ihrer Färbung sondern auch noch wesentlich länger haltbar.

Historisch richtungsweisend war auch die Entwicklung der Ammoniak-Synthese in den Jahren 1904 bis 1910 durch den Industrie-Chemiker *Carl Bosch* (* 1874 in Köln; † 1940 in Heidelberg) und den in der universitären Forschung tätigen Chemiker *Prof. Fritz Haber* (* 1868 in Breslau; † 1934 in Basel während der Rückreise an seinen damaligen Wohnort Cambridge/Engl.). Durch das später unter dem Namen *Haber-Bosch-Verfahren* bekannt gewordene Synthese-Konzept gelang es, den in

der Atmosphäre im Überfluss vorhandenen Stickstoff von der reaktionsträgen Form N_2 in die chemisch wesentlich aktivere Form des Ammoniak NH_3 umzuwandeln. Dieses Zwischenprodukt konnte dann über bereits bekannte Reaktionsschritte zu den *Salpeter-Produkten* (also den Salzen der Salpetersäure, den *Nitrat*en XNO_3) weiterverarbeitet werden. Diese wiederum bilden die Ausgangsprodukte für die Herstellung der wirtschaftlich hoch interessanten Düngemittel-Produkte (z.B. Ammoniumnitrat $(NH_4)(NO_3)$) einerseits und der wirtschaftlich ähnlich bedeutenden Sprengstoff-Produkte (z.B. Nitroglycerin, eigtl. Glycerintrinitrat $H(CH(NO_3))_3H$; von $\gamma\lambda\kappa\varepsilon\rho\sigma$ (griech.) süß)..

Die Basis-Reaktion der Ammoniak-Synthese verläuft nach dem Schema



Aus diesem Schema folgt unmittelbar, dass man durch eine Erhöhung des Arbeitsdrucks das Gleichgewicht der Reaktion zugunsten des Reaktionsproduktes NH_3 verschieben kann.

Die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens war einer der ersten chemischen Produktionsprozesse, bei dem die Optimierung des Prozesses, insbesondere bzgl. der Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsprodukt NH_3 einerseits und der Reaktionsgeschwindigkeit andererseits, primär über die gerade gewonnenen Erkenntnisse der Thermodynamik gelang, also letztlich durch eine Zusammenführung von Produktions-Know-how der Industrie und wissenschaftlichen Erkenntnissen der universitären Forschung.

Die Summe dieser chemischen Entdeckungen und Erfindungen, durch die Farbstoffe, Düngemittel und Kautschukprodukte in beliebigen Mengen in großtechnischen chemischen Produktionsanlagen hergestellt werden konnten, führte in allen hierfür bereits ausreichend industrialisierten Ländern dazu, dass in kürzester Zeit große chemische Konzerne entstanden mit vielen 1000 Mitarbeitern. Oft entstanden um diese neuen Produktionsanlagen herum eine umfangreiche Infrastruktur mit Wohnungen, Geschäften und Freizeitanlagen bis hin zu der Bildung neuer Städte.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Historische Entwicklung der chemischen Thermodynamik* ist noch nicht verfügbar.)

8.1.13 Phasen, Phasengrenzen, Stabilität (*)

Für die nun folgende Diskussion wollen wir die Existenz einer Ortskoordinate \vec{r} wieder explizit berücksichtigen. Das als Variable auftretende Volumen V ist also nicht mehr einfach nur eine Mengenangabe ohne einen konkreten Bezug zum Ortsraum, sondern es handelt sich nun um einen wohl definierten abgeschlossenen Bereich des \mathbb{R}^3 mit dem Rauminhalt V . Bereits im Abschnitt 3.3.12 haben wir die Eigenschaft der *physikalischen Homogenität* kennengelernt und für jedes physikalische System als *a priori* gegeben angenommen. Wir werden diese Behauptung später gelegentlich gezielt einschränken müssen, insbesondere bei der Behandlung der (dissipativen) Ströme (Kapitel 8.2) und der Fluktuationen (Abschnitt 8.4.9). In dem

nun folgenden Abschnitt 8.1.13 wollen wir jedoch Systeme behandeln, für die diese physikalische Homogenität uneingeschränkt gültig ist und zwar auch dann, wenn das betrachtete Volumen infinitesimal klein eingeschränkt wird. D.h. das System lässt sich gedanklich in beliebig viele Subsysteme infinitesimalen Volumens aufteilen, wobei alle Subsysteme dieselbe Gibbs-Funktion besitzen. Daher ist für jede extensive Variable X_i an jeder Stelle $\vec{r} \in V$ der Grenzwert

$$\lim_{\delta V_i \rightarrow 0} \frac{\delta X_i}{\delta V_i} = x_i(\vec{r}) \quad (8.189)$$

wohl definiert. Die bei diesem Grenzübergangsprozess gewählte Volumenfolge (δV_i) besteht wieder (vgl. Absatz 3.1.13) nur aus Elementen, die den Punkt \vec{r} ganz umschließen. Die oben genannte Voraussetzung, dass alle infinitesimalen Subsysteme dieselbe Gibbsfunktion besitzen, die - bis auf den Skalierungsfaktor - auch mit der des Gesamtsystems identisch ist, bedeutet insbesondere, dass auch für diese infinitesimalen Systeme noch dieselben thermodynamischen Gesetze gelten, also insbesondere auch die für den Übergang von den sog. *Mikrozuständen* zu den sog. *Makrozuständen* erforderlichen Näherungen, die wir im Kapitel 8.4 diskutieren werden.

Im allgemeinen Fall sind die auf diese Weise definierten volumenbezogenen Dichten der Variablen X_i Funktionen der Ortskoordinate \vec{r} . Sobald jedoch innerhalb des gesamten Systems der freie Austausch der Größe X_i möglich ist, hat im Gleichgewicht die intensive Variable ξ_i in allen Subsystemen denselben Wert,

$$\nabla \xi_i(\vec{r}) \equiv 0 \quad \forall i \quad (8.190)$$

Gilt der freie Austausch für **alle** extensiven Variablen, hat auch die Größe x_i in allen Subsystemen denselben Wert.

$$\nabla x_i(\vec{r}) \equiv 0 \quad \forall i \quad (8.191)$$

Dann gilt nämlich insbesondere

$$\nabla \mu_i(\vec{r}) \equiv 0 \quad \forall i \quad (8.192)$$

$\mu(T, p)$ ist aber selbst bereits Gibbs-Funktion. Wenn diese Funktion überall denselben Wert hat, stimmen auch alle übrigen Variablen in ihren Werten überein. Physikalische Systeme mit dieser Eigenschaft der bis in infinitesimale Bereiche hinein gültigen *physikalischen Homogenität* sowie des freien Austauschs aller extensiven Variablen innerhalb des Systems bezeichnen wir als *Phasen*. Das Wort *Phase* wird also in der Physik in sehr unterschiedlichen Bedeutungen verwendet: In den vorangegangenen Heften haben wir es bereits mehrfach zur Quantifizierung der zeitlichen Verknüpfung zweier harmonischer Funktionen von identischer Frequenz benutzt. In nur lockerer logischer Verknüpfung dazu steht die Gewohnheit, gewisse sich wiederholende zeitlich Abläufe von Systemen auch als *Phasen* zu bezeichnen, z.B. die Mondphasen (Abschnitt 3.5.3).

Dieses entspricht auch weitgehend der umgangssprachlichen Bedeutung des Wortes *Phase*. Der nun zu behandelnde thermodynamische Begriff einer Phase steht mit den bisher diskutierten Phasen jedoch in keinerlei logischem Zusammenhang.

In der Beschreibung eines physikalischen Systems, das eine Phase bildet und sich im Zustand des Gleichgewichtes bzgl. des inneren freien Austausches aller extensiven Variablen befindet, kommt die Ortskoordinate \vec{r} explizit nicht mehr vor, insbesondere auch nicht in Form von Termen in der Gibbsfunktion, die von den Gradienten der extensiven Variablen abhängen. Die Möglichkeit des freien Austausches zwischen allen seinen gedanklich konstruierbaren Subsystemen, die für sämtliche extensiven Variablen X_i gilt, die das System überhaupt besitzt, lässt sich auch so ausdrücken: Bzgl. eines beliebig herausgegriffenen Teilvolumens wirkt der Rest des Systems wie ein Reservoir bzgl. aller dieser Variablen X_i . Dies hat, wie wir nun sehen werden, weitreichende Konsequenzen in Bezug auf die Stabilität des Systems. Damit nämlich die Bedingung 8.190 auch wirklich einem **Minimum** der zugehörigen energieartigen Gibbsfunktion entspricht, muss zusätzlich gelten,

$$\frac{\partial^2 E^{[\dots]}(\dots, X_i, \dots)}{\partial X_i^2} > 0 \quad (8.193)$$

Wir formulieren diese Bedingungen in Form eines Satzes:

Theorem 173 *Notwendige Bedingung für die thermodynamische Stabilität eines jeden physikalischen Systems mit dem Verhalten einer Phase ist, dass sämtliche 2. Ableitungen seiner energieartigen Gibbs-Funktionen nach einer extensiven Variablen positiv sind.*

Bzgl. der intensiven Variablen einer Gibbs-Funktion gelten analoge Stabilitätsbedingungen, wie wir mit Hilfe einer kleinen Rechnung erkennen. Denn es gilt z.B.

$$\frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial T^2} = -\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} = -\left(\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial S}\right)^{-1} = -\left(\frac{\partial^2 E(S, V, N)}{\partial S^2}\right)^{-1} \quad (8.194)$$

Die 2. Ableitung einer Gibbs-funktion nach einer ihrer intensiven Variablen ist also gleich dem negativen Kehrwert der 2. Ableitung der zugehörigen Gibbs-Funktion nach der zu der erstgenannten intensiven Variablen konjugierten extensiven Variablen. Wir fassen dieses Ergebnis ebenfalls in einen Satz:

Theorem 174 *Notwendige Bedingung für die thermodynamische Stabilität eines jeden physikalischen Systems mit dem Verhalten einer Phase ist, dass sämtliche 2. Ableitungen seiner energieartigen Gibbs-Funktionen nach einer intensiven Variablen negativ sind.*

Durch diesen Satz über die Stabilitätsbedingungen bzgl. intensiver Variablen erhalten wir also letztlich keine zusätzlichen neuen Bedingungen, sondern nur eine andere, äquivalente Formulierung derselben Bedingungen. Bei einem System in den Variablen (S, V, N) erhalten wir also die Stabilitätsbedingungen

$$\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial S} > 0 \Rightarrow \frac{\partial T(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{s}} > 0 \quad (8.195)$$

$$\frac{\partial p(\hat{s}, \hat{v})}{\partial \hat{v}} < 0 \quad (8.196)$$

$$\frac{\partial \mu(S, n)}{\partial n} > 0 \quad (8.197)$$

$$\frac{\partial p(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} < 0 \quad (8.198)$$

$$\frac{\partial \mu(T, n)}{\partial n} > 0 \quad (8.199)$$

$$\frac{\partial T(\hat{s}, p)}{\partial \hat{s}} > 0 \quad (8.200)$$

$$\frac{\partial \mu(S, p, N)}{\partial N} > 0 \quad (8.201)$$

Innerhalb des Stabilitätsbereiches des Systems sind also alle Gibbs-Funktionen konvexe Funktionen bzgl. ihrer extensiven Variablen und konkave Funktionen bzgl. ihrer intensiven Variablen.

Diese Stabilitätsbedingungen lassen sich übrigens auch mit Hilfe der als *Le-Chatelier-Braun-Prinzip* bekannt gewordenen Aussage begründen: Die Formulierung dieses Prinzips geht zurück auf *Henry Louis le Chatelier* (* 1850 in Paris; † 1936 in Miribel-les-Echelles/Dep. Isère) und auf Ferdinand Braun, der übrigens auch der Erfinder der Elektronenstrahl-Bildröhre ist, s. Abschnitt 14.2.11. Das Prinzip sagt aus, dass ein System auf einen von außen ausgeübten Zwang immer in einer Weise antwortet, die diesen Zwang zu reduzieren versucht, ihm also ausweicht. Auf eine (reine) **Druckerhöhung** antwortet daher ein System immer mit einer **Volumenerniedrigung**.

Alle bisher genannten Stabilitätsbedingungen sind im mathematisch-logischen Sinne notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingungen dafür, dass der betrachtete Zustand stabil ist.

Zustände, die eine dieser Bedingungen nicht erfüllen, sind **nicht beobachtbar**. Denn das System würde von diesem Zustand aus **von alleine** und innerhalb einer für das jeweilige System und die jeweils relevante Stabilitätsbedingung typischen Zeit in einen anderen Zustand übergehen, einen Zustand nämlich, der wieder **alle** Stabilitätsbedingungen erfüllt. Auf die Gesetzmäßigkeiten dieses Prozesses werden wir im Kapitel 8.2 eingehen. Entlang der *Stabilitätsgrenzen des Systems* ist also zumindest **eine** der in dem Ausdruck 8.193 zusammengefassten Bedingungen verletzt,

d.h. auf dieser Grenze gilt

$$\frac{\partial^2 E^{[\dots]}(\dots, X_i, \dots)}{\partial X_i^2} = 0 \quad (8.202)$$

Vom Inneren des Stabilitätsbereiches des Systems kommend erreicht man i.a. als erstes einen Zustand, in dem **genau eine** dieser Bedingungen nicht mehr erfüllt ist. Die Stabilitätsgrenze eines Systems in n Variablen ist also eine Hyperfläche der Dimension $(n-1)$, die sich aus einer endlichen Anzahl von Teilflächen zusammensetzt, die durch jeweils genau eine der Bedingungen 8.202 definiert sind. Die Bereiche, in denen sich 2 dieser Hyperflächen durchdringen, bilden eine Hyperfläche der Dimension $(n-2)$ usw. . Bei einem System mit 2 unabhängigen Variablen (zusätzlich zu dem bereits diskutierten Skalierungsfaktor), z.B. den unabhängigen Variablen (T, p) , hat die Hyperfläche, für die 2 Stabilitätsbedingungen den Wert 0 annehmen, nämlich

$$\frac{\partial T(\hat{s}, p)}{\partial \hat{s}} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial p(T, \hat{v})}{\partial \hat{v}} = 0 \quad (8.203)$$

die Dimension 0, sie besteht also aus nur einem Punkt. Ein oft in den Lehrbüchern zitiertes Beispiel für diese Situation ist der sog. kritische Punkt einer Substanz, für die sowohl eine flüssige als auch eine gasförmige Phase existiert.

(XXX: Die an dieser Stelle noch vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

Zur Eingewöhnung in diese Begriffsbildungen diskutieren wir das Stabilitätsverhalten eines uns bereits bekannten Modellsystems, des *van-der-Waals-Gases* (Abschnitt 8.1.11) und berechnen die mit der Volumenenergie verknüpfte Stabilitätsbedingung, der Einfachheit halber gleich unter Verwendung der gem. Gl. 8.148 normierten Variablen:

$$-\frac{\partial p^{(r)}(T^{(r)}, \hat{v}^{(r)})}{\partial \hat{v}^{(r)}} = \frac{\frac{\partial f(T^{(r)}, p^{(r)}, \hat{v}^{(r)})}{\partial \hat{v}^{(r)}}}{\frac{\partial f(T^{(r)}, p^{(r)}, \hat{v}^{(r)})}{\partial p^{(r)}}} = 0 \quad (8.204)$$

Hierin ist $f(T^{(r)}, p^{(r)}, \hat{v}^{(r)})$ die implizite Formulierung der Gl. 8.149. Das Ergebnis ist

$$-\frac{\partial p^{(r)}(T^{(r)}, \hat{v}^{(r)})}{\partial \hat{v}^{(r)}} = \frac{1}{\hat{v}^{(r)} - 1} \cdot \left[p^{(r)} - \frac{1}{(\hat{v}^{(r)})^2} \cdot \left(1 - \frac{2}{\hat{v}^{(r)}} \right) \right] = 0 \quad (8.205)$$

Die mit der Volumenenergie verknüpfte Stabilitätsgrenze dieses Systems ist daher eine Kurve im $(p^{(r)}, \hat{v}^{(r)})$ -Raum mit der Gl.

$$p_{\text{stab}}^{(r)} = \frac{1}{(\hat{v}^{(r)})^2} \cdot \left(1 - \frac{2}{\hat{v}^{(r)}} \right) = \frac{\hat{v}^{(r)} - 2}{(\hat{v}^{(r)})^3} \quad (8.206)$$

Diese Funktion ist in der Abb. 2 als rote Kurve wiedergegeben. Sie erreicht ihren

Extremwert bei

$$\frac{dp^{(r)}}{d\widehat{v}^{(r)}} = \frac{3 - \widehat{v}^{(r)}}{2 \cdot (\widehat{v}^{(r)})^4} = 0 \quad \Rightarrow \quad (8.207)$$

$$v_{\text{krit}}^{(r)} = 3 \quad ; \quad p_{\text{krit}}^{(r)} = \frac{1}{27} \quad (8.208)$$

An dieser Stelle erreicht die normierte Temperatur den Wert

$$T_{\text{krit}}^{(r)} = T^{(r)}(p^{(r)} = \frac{1}{27}; \widehat{v} = 3) = \frac{8}{27} \quad (8.209)$$

In dem von der roten Kurve eingeschlossenen Gebiet ist das System **nicht stabil**.

8.1.14 Koexistenz von Phasen (*)

Als nächstes betrachten wir ein System, das aus zwei (zunächst) getrennten Teilsystemen besteht, die eine unterschiedliche Gibbs-Funktion besitzen, aber aus **denselben Teilchen** bestehen. D.h. die Teilchensorte, die dieses physikalische System bildet, kann in (mindestens) 2 verschiedenen Phasen existieren. Diese beiden Phasen können 2 unterschiedlichen Aggregatzuständen (zur korrekten Einführung dieses Begriffs s. Kapitel 12.5) entsprechen, also z.B. den Aggregatzuständen *fest/flüssig* oder *flüssig/gasförmig*. Sie können aber auch beide zu demselben Aggregatzustand gehören, z.B. 2 feste Phasen mit unterschiedlicher Kristallkonfiguration sein. Bringen wir nun diese beiden Systeme in einer solchen Weise miteinander in Kontakt, dass ein freier Entropie-, Volumen- und Teilchenaustausch möglich ist, dann gilt im Gleichgewicht (Abschnitt 8.1.7)

$$T_1 = T_2 \quad ; \quad p_1 = p_2 \quad ; \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (8.210)$$

Wir fragen nun danach, unter welchen Bedingungen diese beiden Phasen unter den oben genannten Austauschbedingungen nebeneinander existieren können. Die Wertemenge der Variablentupel (T, p) , die diese Bedingung erfüllen, nennen wir den *Koexistenzbereich* der beiden Phasen (1) und (2). Nun ist aber jede der beiden Größen μ_1 und μ_2 durch das jeweilige Tupel (T, p) bereits festgelegt, s. Gl. 8.34. Die Gleichgewichtsbedingung $\mu_1 = \mu_2$ ist daher mit einer funktionellen Beziehung zwischen T und p identisch,

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad \forall (T, p) \in \text{Koexistenzbereich von (1) und (2)} \quad (8.211)$$

Gl. 8.211 definiert eine Kurve in der (T, p) -Ebene. Solange die beiden Phasen (1) und (2) miteinander koexistieren, kann für das Gesamtsystem $(1 + 2)$ nur noch eine der beiden Variablen T oder p *von außen* vorgegeben werden, die zweite stellt sich dann *von alleine* ein.

Ein Beispiel für diese Situation ist die Koexistenz der flüssigen und der gasförmigen Phase z.B. von Wasser entlang der sog. *Dampfdruckkurve* $p = p(T)$. Hierzu ist folgende wichtige Anmerkung zu machen:

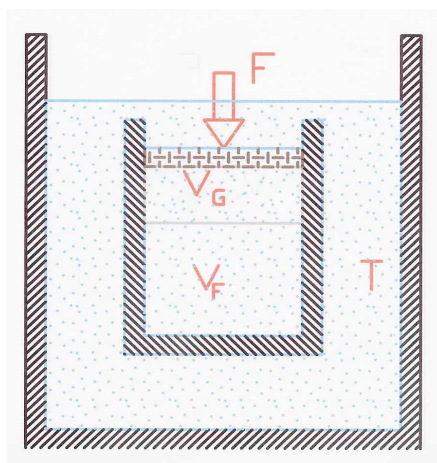


Abb. 3 Prinzipskizze einer Versuchsanordnung zur Messung des Dampfdrucks

Die bisher durchgeführten Überlegungen entsprechen einer Situation, wie sie in der Abb. 3 dargestellt ist. Eine gewisse Anzahl N von Wassermolekülen befindet sich in dem von dem Kolben begrenzten Teilvolumen des Zylinders. Die Temperatur T des Gesamtsystems wird vorgegeben. Dann stellt der Experimentator die Kolbenposition so ein, dass weder das von der Gasphase eingenommene Volumen V_G noch das von der Flüssigphase eingenommene Volumen V_F ganz verschwindet, dass also Gas und Flüssigkeit miteinander *koexistieren*. Trivialerweise gilt

$$V = V_F + V_G \quad (8.212)$$

Ergebnis dieses Experimentes ist, dass die Kraft F , mit der der Kolben in dieser Position gehalten werden muss, bei jeder Temperatur T einen ganz bestimmten Wert annimmt und damit auch der Druck $p = \frac{F}{A}$, wenn A die Querschnittsfläche des Kolbens ist. Solange die Bedingung der Koexistenz erfüllt ist, ist diese Kraft von der Position des Kolbens unabhängig,

$$V_F \neq 0 ; V_G \neq 0 \Rightarrow \frac{\partial F(T, x)}{\partial x} = 0 \quad (8.213)$$

Das in der Abb. 3 skizzierte System verhält sich also wie ein *Weg-Reservoir* (s. Abschnitt 3.3.12) mit der Kraft F . In der realen Welt ist allerdings eine etwas andere Situation viel häufiger, in der nämlich das Gasvolumen nicht nur Wasser, sondern auch noch andere Teilchensorten enthält (z.B. Sauerstoff und Stickstoff = Luft), die aber nicht mit einer weiteren Phase koexistieren. Da nun aber Gase sich nahezu wechselwirkungsfrei ineinander lösen (Abschnitt 8.1.10), spürt das gasförmige Wasser nicht mehr den ganzen, von außen dem Gasvolumen aufgeprägten Druck, sondern nur noch den Anteil, der sich aus der Teilchendichte im Gasvolumen und der Temperatur über seine thermische Zustandsgleichung (Abschnitt 8.1.9) errechnet. Dieser

Druck wird als *Partialdruck* bezeichnet. Bei einem derartigen System sind T und (Gesamtdruck) p wieder unabhängig voneinander vorgebar. Bei einer Temperaturänderung (und einer erneuten Einstellung des Gleichgewichtes) ändert sich jetzt nur der Partialdruck des Wassers in der Gasphase über der Flüssigkeit. Die Meteorologen bezeichnen diese Gleichgewichtskonzentration an Wasser in der Luft als *100 % relative Feuchte*. Erniedrigt man die Temperatur von Luft mit $100 \cdot \%$ rel. Feuchte, so scheidet das Gas flüssiges Wasser zunächst in Form kleiner Tropfen aus, es bilden sich Wolken bzw. es regnet. Erhöht man umgekehrt die Temperatur von Luft mit $100 \cdot \%$ rel. Feuchte (und verhindert zunächst den erneuten Teilchenaustausch mit einem Flüssigwasservolumen), so sinkt die relative Feuchte, die Luft wird trockener und kann dann bei erneutem Kontakt mit Flüssigwasser zusätzlich Feuchtigkeit aufnehmen.

Gibbs verallgemeinerte die Überlegungen zur Koexistenz mehrerer Phasen und formulierte die *Gibbssche Phasenregel*,

$$f = 2 + L - P \quad (8.214)$$

f : Anzahl der Freiheitsgrade

L : Anzahl der verschiedenen Teilchensorten

P : Anzahl der Phasen

Der Beweis dieser Regel ist auf Basis der bereits erläuterten Fakten einfach zu führen: Die Konstante 2 entspricht den Variablen T und p . L verschiedene Teilchensorten ergeben $(L - 1) \cdot P$ weitere Freiheitsgrade, nämlich die der Verteilung der für jede Teilchensorte vorgegebenen Gesamtanzahl auf die P Phasen. Im Gegenzug ergibt der freie Austausch aller Teilchensorten zwischen allen P Phasen $(P - 1) \cdot L$ Nebenbedingungen. Also beträgt die Anzahl der verbleibenden Freiheitsgrade

$$f = 2 + (L - 1) \cdot P - (P - 1) \cdot L = 2 + L - P \quad (8.215)$$

Bei einem System, das nur eine Sorte von Teilchen enthält, besagt die Phasenregel

$$f = 3 - P \quad (8.216)$$

D.h. bei der Koexistenz 2-er Phasen reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf $f = 1$, diese Koexistenz ist als nur entlang einer Kurve (z.B.) im p - v -Diagramm möglich, der bereits diskutierten Koexistenzkurve. Koexistenz 3-er Phasen ist nur in einer Mannigfaltigkeit von Zuständen vom Freiheitsgrad $f = 0$ möglich, also in einem Punkt. Wenn denn ein solcher Punkt existiert, bezeichnen wir ihn als *Tripelpunkt*. Eine Koexistenz von mehr als 3 Phasen ist in einem System mit nur einer Teilchensorte nicht möglich.

In vielen Lehrbüchern wird bei der Diskussion der Gibbsschen Phasenregel auch noch die Möglichkeit von chemischen Reaktionen zwischen den verschiedenen Teilchensorten angenommen, wodurch sich die Beziehung 8.215 entsprechend ändert.

Eine besondere Situation tritt dann ein, wenn eine flüssige Phase sich im Gleichgewicht mit einer Gasphase befindet, die überwiegend aus einer anderen Teilchensorte besteht, und wenn die Gasphase an ein Volumen-Reservoir angekoppelt ist. Sobald man nun die Temperatur soweit erhöht, dass der Dampfdruck der die Flüssigkeit bildenden Teilchensorte gleich dem aktuellen Gesamtdruck wird, wird das thermodynamische Gleichgewicht erst erreicht, wenn die **gesamte** Flüssigkeit in die Gasphase übergegangen ist. D.h. die flüssige Phase ist nicht mehr (absolut) stabil. Diesen Vorgang bezeichnen wir als *Sieden* bzw. beim Wasser umgangssprachlich als *Kochen*. Während dieser Situation des Siedens verhält sich das System (aus Flüssigkeit und Gas) wie ein Wärmereservoir: Man kann ihm eine endliche Menge an Wärmeenergie zuführen oder entziehen, ohne dass es seine Temperatur ändert. Vielmehr setzt das System diese Energie um, um die entsprechende Menge an Gas zu kondensieren bzw. an Flüssigkeit zu verdampfen.

Dieses Verhalten ist eine generelle Eigenschaft von Systemen, die sich in einem Zustand befinden, an dem das System einen Phasenübergang (1. Art, s. Abschnitt 8.1.15) ausführt. Beispiele hierfür sind Wasser und Eis bei $0 \cdot ^\circ C$, festes CO_2 und ein Luft/ CO_2 -Gemisch bei $-78,5 \cdot ^\circ C$, flüssiger Stickstoff und gasförmige Luft bei $77,35 \cdot K = -195,8 \cdot ^\circ C$ und flüssiges und gasförmiges Helium bei $4,22 \cdot K = -268,93 \cdot ^\circ C$.

Wie sich auf einfache Weise zeigen lässt (s. Aufgabe 5), ist der Verlauf der Dampfdruckkurve $p = p_{L/G}(T)$ eines 1-Stoff-Systems, oder allgemeiner formuliert der Verlauf der Koexistenzkurve von zweien seiner Phasen, durch die Unterschiede bestimmter extensiver Größen zwischen diesen beiden Phasen an dieser Stelle der Koexistenzkurve festgelegt. Es gilt

$$\frac{dp_{L/G}(T)}{dT} = \frac{\hat{s}_2 - \hat{s}_1}{\hat{v}_2 - \hat{v}_1} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\hat{h}_2 - \hat{h}_1}{\hat{v}_2 - \hat{v}_1} \quad (8.217)$$

Diese Beziehung hat den Namen *Clausius-Clapeyron-Gleichung* erhalten. Handelt es sich um die Koexistenz einer flüssigen (Kennzeichnung L) und einer gasförmigen Phase (Kennzeichnung G), gilt immer

$$\hat{s}_G > \hat{s}_L \ ; \ \hat{v}_G > \hat{v}_L \ \Rightarrow \ \frac{dp_{L/G}(T)}{dT} > 0 \quad (8.218)$$

D.h. die Dampfdruckkurve eines jeden 1-Stoff-Systems hat immer eine positive Steigung; mit zunehmendem Druck nimmt auch die Siedetemperatur zu!

Anders ist jedoch die Situation bei der Koexistenz von fester (Kennzeichnung S) und flüssiger Phase, also bei der Schmelzkurve $p = p_{S/L}(T)$ eines Materials.. Hier ist eine generelle Aussage nicht möglich. Wohl gilt generell

$$\hat{s}_L > \hat{s}_S \quad (8.219)$$

d.h. für die Schmelzwärme gilt

$$\Delta E_m = T_m \cdot (\hat{s}_L - \hat{s}_S) > 0 \quad (8.220)$$

Das Volumen pro Teilchen dagegen nimmt beim Schmelzen schon bei den meisten Stoffen ebenfalls zu, es kann aber auch abnehmen. Wichtigstes Beispiel hierfür ist das Wasser: Die Teilchendichte (und damit auch die Massendichte) von Eis ist um etwa $8,5 \cdot \%$ geringer als die von flüssigem Wasser bei $0 \cdot ^\circ\text{C}$. Zur Bedeutung dieser Besonderheit s. Abschnitt 8.8.4. Wie ein Blick in die entsprechenden Tabellen zeigt, unterscheiden sich die Schmelzwärme und die Verdampfungswärme bei den meisten Stoffen um etwa eine Größenordnung. Die Volumenänderung ist jedoch bei der Verdampfung eines Stoffes um mehrere Größenordnungen höher als beim Schmelzen. Daher verläuft die Schmelzkurve $p = p_{\text{L/G}}(T)$ eines jeden Stoffes immer deutlich steiler als dessen Dampfdruckkurve $p = p_{\text{L/G}}(T)$.

Bei Systemen mit einer Gibbs-Funktion, für die sich ein für beide betrachteten Phasen geltender mathematischer Ausdruck angeben lässt, können wir eine Vorschrift zur Berechnung der Koexistenzkurve dieser beiden Phasen angeben. Aus Gründen, die wir sehr bald einsehen werden, gehen wir für diese Rechnung von der Gl. 8.113 für die teilchenbezogene Dichte der freien Energie $\hat{f}(T, \hat{v})$ eines beliebigen Stoffes aus

$$\hat{f}(T, \hat{v}) = \int_{T_a}^T \hat{c}_v(T', \hat{v}_a) \cdot \left(1 - \frac{T}{T'}\right) \cdot dT' - \int_{\hat{v}_a}^{\hat{v}} p(T, \hat{v}') \cdot d\hat{v}' + \hat{e}(T_a, \hat{v}_a) - T \cdot \hat{s}(T_a, \hat{v}_a) \quad (8.221)$$

und berechnen die Änderung von $\hat{f}(T, \hat{v})$ bei einer isothermen Volumenänderung von \hat{v}_1 auf \hat{v}_2 :

$$\hat{f}(T, \hat{v}_2) - \hat{f}(T, \hat{v}_1) = - \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} p(T, \hat{v}') \cdot d\hat{v}' \quad (8.222)$$

Wegen Gl. 8.34 bzw. seiner Formulierung in den teilchenzahlbezogenen Dichten

$$\mu(T, \hat{v}) = \hat{f}(T, \hat{v}) + p(T, \hat{v}) \cdot \hat{v} \quad (8.223)$$

folgt aus Gl. 8.222 unmittelbar auch der Unterschied in den chemischen Potenzialen

$$\mu(T, \hat{v}_2) - \mu(T, \hat{v}_1) = p(T, \hat{v}_2) \cdot \hat{v}_2 - p(T, \hat{v}_1) \cdot \hat{v}_1 - \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} p(T, \hat{v}') \cdot d\hat{v}' \quad (8.224)$$

Unser Ziel ist aber die Berechnung der Koexistenzkurve der beiden betrachteten Phasen, d.h. wir suchen alle Drucke p , für die 2 Werte \hat{v}_1 und \hat{v}_2 existieren, die folgende Bedingungen erfüllen:

$$p(T, \hat{v}_2) = p(T, \hat{v}_1) \quad (8.225)$$

$$\mu(T, \hat{v}_2) = \mu(T, \hat{v}_1) \quad (8.226)$$

Die Gl. 8.224 vereinfacht sich also zu dem Ausdruck

$$\mu(T, \hat{v}_2) - \mu(T, \hat{v}_1) = p(T, \hat{v}_1) \cdot (\hat{v}_2 - \hat{v}_1) - \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} p(T, \hat{v}') \cdot d\hat{v}' \quad (8.227)$$

und die Bedingung 8.226 lautet

$$p(T, \hat{v}_1) \cdot (\hat{v}_2 - \hat{v}_1) - \int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} p(T, \hat{v}') \cdot d\hat{v}' = 0 \Rightarrow \quad (8.228)$$

$$\int_{\hat{v}_1}^{\hat{v}_2} [p(T, \hat{v}_1) - p(T, \hat{v}')] \cdot d\hat{v}' = 0 \quad (8.229)$$

Diese Bedingung lässt sich über die graphische Darstellung der Isotherme $p = p(T = \text{const}, \hat{v})$ auch auf folgende Weise formulieren (s. Abb. XXX) (XXX: diese Abb. ist noch nicht verfügbar):

Theorem 175 *Der Druck $p(T, \hat{v}_1)$, den ein physikalisches System im Zustand (T, \hat{v}_1) annimmt, liegt genau dann auf der gesuchten Koexistenzkurve $p = p_{1/2}(T)$, wenn auf der Isothermen $p = p(T = \text{const}, \hat{v})$ ein Punkt (T, \hat{v}_2) existiert mit folgenden Eigenschaften:*

- (1) *Die diese beiden Punkte verbindende Gerade verläuft horizontal zur \hat{v} -Achse.*
- (2) *Die zwischen dieser Verbindungsgeraden und der Isothermen eingeschlossene Fläche hat den Wert 0, sofern die oberhalb dieser Geraden liegenden Anteile positiv und die darunter liegenden Anteile negativ gezählt werden.*

Offensichtlich ist die Koexistenzkurve eines derartigen Systems durch seine thermische Zustandsgleichung $p(T, \hat{v})$ bereits eindeutig vorgegeben.

Als ein konkretes Beispiel betrachten wir an dieser Stelle erneut ein uns bereits bekanntes Modellsystem, das *van-der-Waals-Gas* (s. Abschnitt 8.1.11) und berechnen die Koexistenzkurve zwischen den beiden durch dieses Modellsystem beschriebenen Phasen. In der expliziten und bereits normierten Form $p^{(r)} = p^{(r)}(T^{(r)}, \hat{v}^{(r)})$ lautet die thermische Zustandsgleichung des van-der Waals-Gases

$$p^{(r)} = \frac{T^{(r)}}{(\hat{v}^{(r)} - 1)} - \frac{1}{(\hat{v}^{(r)})^2} \quad (8.230)$$

und die Gl. 8.228 wird zu

$$\begin{aligned}
 \left\{ \frac{T^{(r)}}{(\hat{v}_1^{(r)} - 1)} - \frac{1}{(\hat{v}_1^{(r)})^2} \right\} \cdot (\hat{v}_2^{(r)} - \hat{v}_1^{(r)}) &= \int_{\hat{v}_1^{(r)}}^{\hat{v}_2^{(r)}} \left(\frac{T^{(r)}}{(\hat{v}^{(r)} - 1)} - \frac{1}{(\hat{v}^{(r)})^2} \right) \cdot d\hat{v}^{(r)} \\
 &= T^{(r)} \cdot \log \left(\frac{\hat{v}_2^{(r)} - 1}{\hat{v}_1^{(r)} - 1} \right) - \left(\frac{1}{\hat{v}_1^{(r)}} - \frac{1}{\hat{v}_2^{(r)}} \right) \\
 \left(\frac{1}{\hat{v}_1^{(r)} \cdot \hat{v}_2^{(r)}} - \frac{1}{(\hat{v}_1^{(r)})^2} \right) \cdot (\hat{v}_2^{(r)} - \hat{v}_1^{(r)}) &= T^{(r)} \cdot \left\{ \log \left(\frac{\hat{v}_2^{(r)} - 1}{\hat{v}_1^{(r)} - 1} \right) - \frac{(\hat{v}_2^{(r)} - \hat{v}_1^{(r)})}{(\hat{v}_1^{(r)} - 1)} \right\} \Rightarrow \\
 T^{(r)} &= \frac{\left(\frac{1}{\hat{v}_1^{(r)} \cdot \hat{v}_2^{(r)}} - \frac{1}{(\hat{v}_1^{(r)})^2} \right) \cdot (\hat{v}_2^{(r)} - \hat{v}_1^{(r)})}{\left\{ \log \left(\frac{\hat{v}_2^{(r)} - 1}{\hat{v}_1^{(r)} - 1} \right) - \frac{(\hat{v}_2^{(r)} - \hat{v}_1^{(r)})}{(\hat{v}_1^{(r)} - 1)} \right\}}
 \end{aligned}$$

(XXX: Der Text, der die Fortführung dieser Rechnung beschreibt, ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Koexistenz von Phasen* ist noch nicht verfügbar.)

8.1.15 Phasendiagramme, Phasenübergänge (*)

I.a. ist ein physikalisches System in der Lage, in mehr als 2 verschiedenen Phasen zu existieren. Das System *reines Wasser* z.B. existiert in den Phasen gasförmig, flüssig sowie in insgesamt mindestens 11 verschiedenen festen Kristallformen ([3]). Ein weiteres, technisch sehr bedeutendes Beispiel ist das aus *Eisen und Kohlenstoff* bestehende System: Neben den Phasen *flüssig* und *gasförmig*, in denen bei diesem System die Bestandteile Eisen und Kohlenstoff in beliebigen Konzentrationsverhältnissen ineinander lösbar sind, gibt es mehrere feste Phasen, in denen das *Fe/C*-Konzentrationsverhältnis jeweils unterschiedliche, aber **feste** Werte annimmt. Diese verschiedenen festen Phasen haben i.a. stark unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Die insgesamt makroskopisch beobachtbaren festen Zustände des Systems zeigen dann wohl ein über den jeweiligen Stabilitätsbereich kontinuierlich veränderliches *Fe/C*-Konzentrationsverhältnis, es sind aber in Wirklichkeit Dispersionen, die aus jeweils unterschiedlichen Anteilen von mindestens 2 dieser festen Phasen bestehen. Alle aus derselben Phase bestehenden Dispersions-Partikel haben dasselbe für diese feste Phase spezifische *Fe/C*-Konzentrationsverhältnis. Lediglich bei einigen wenigen ausgezeichneten Werten der physikalischen Variablen bildet sich nur **eine homogene feste Phase** mit einem einheitlichen *Fe/C*-Konzentrationsverhältnis.

Sämtliche Phasen, in denen ein physikalisches System existieren kann, haben ihre eigenen, ihnen zugeordneten Stabilitätsgrenzen, s. Abschnitt 8.1.13. Wir nehmen

für das folgende o.B.d.A. an, dass wir dieses System mit einer Gibbs-Funktion beschreiben, die das Volumen V als Variable enthält. Dann habe der Variablenraum, der zur Beschreibung des Systems ausgewählt worden ist, die Form $\{(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_m)\}$ (die x_j sind die volumenbezogenen Dichten der extensiven Variablen X_j , s. Abschnitt 8.1.13), und er zerfällt in Teilbereiche, in denen eine jeweils unterschiedliche Anzahl von Phasen dieses Systems stabil sind. (XXX: präzisieren) Wie die Erfahrung gezeigt hat, gilt folgende Aussage:

Theorem 176 *Zeigt ein physikalisches System Phasenverhalten und werden zu seiner Beschreibung die Teilchendichte n und ansonsten ausschließlich intensive Variablen benutzt, gibt es zu jedem Punkt auf der durch diese intensiven Variablen definierten Hyperfläche mindestens einen Wert von n , der im Stabilitätsbereich des Systems liegt.*

M.a.W. es gibt keinen Satz von Werten **intensiver** Variablen, in dem das System **gar nicht** existieren kann. Ich sehe mich nicht in der Lage, diese Aussage formal zu beweisen. Sie wird jedoch plausibel, sobald man diskutiert, welche Konsequenzen eine Verletzung dieser Aussage hätte. Dann nämlich gäbe es einen Satz von Werten der intensiven Variablen, den dieses System auch bei freier Einstellmöglichkeit der Teilchendichte n nicht annehmen kann! Dieser Satz von Werten der intensiven Variablen ist aber durch Ankopplung entsprechender Reservoirs real vorgebar. Wie reagiert das System dann hierauf, wenn es denn gar keinen stabilen, d.h. zugelassenen Zustand gibt? Wir befinden uns offensichtlich in einem fundamentalen logischen Konflikt. Die Lösung besteht darin, den Satz 176 als gültig anzusehen.

Diese Erfahrungsaussage muss lediglich dahingehend abgeschwächt werden, dass es Bereiche auf der Hyperfläche der intensiven Variablen gibt, in denen das System bzgl. zusätzlicher, in der bisher gewählten Beschreibung nicht enthaltener Prozesse instabil ist. Als unmittelbar einsichtiges Beispiel eines derartigen Prozesses nenne ich die chemische Zersetzung des betrachteten Materials bei ausreichend hoher Temperatur. Wichtig ist noch der Hinweis, dass für einen in anderer Weise gewählten Satz von Variablen eine analog formulierte Aussage i.a. nicht gilt! (XXX: präzisieren)

Neben den Stabilitätsgrenzen ist die Möglichkeit der Koexistenz von Phasen, s. Abschnitt 8.1.14, ein wichtiger Baustein zur Charakterisierung des Phasenverhaltens eines Systems. Hierbei ist i.a. weniger die Koexistenz zwischen 2 beliebig herausgegriffenen Phasen interessant, sondern die Koexistenz mit einer ganz bestimmten. Denn wie auch immer der aktuelle Satz von m Variablen $(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_m)$ zur Beschreibung des Systems gewählt sein mag, trivialerweise gibt es in jedem Punkt dieses Variablenraums höchstens **eine** Phase des Systems, deren zu diesem Variablenatz gehörende energieartige Gibbsfunktion an dieser Stelle kleiner ist als die entsprechende Gibbsfunktion aller übrigen Phasen. Diese Phase bezeichnen wir als an dieser Stelle *absolut stabil*, die übrigen Phasen sind an dieser Stelle (höchstens) *metastabil*. In Teilbereichen des Variablenraums gibt es nun Phasen, die mit der jeweils absolut stabilen Phase koexistieren. Diese Teilbereiche bilden eine $(m - 1)$ -dimensionale Hyperfläche, die *Koexistenz-Hyperfläche*, die definitionsgemäß ganz im

Stabilitätsbereich des Systems liegt, genauer formuliert im Stabilitätsbereich beider jeweils betrachteter Phasen des Systems. Der Variablenraum $\{(\xi_1, \dots, \xi_k, x_{k+1}, \dots, x_m)\}$ zerfällt also in

1. Bereiche der Dimension m , in denen nur 1 Phase stabil ist, die dann trivialerweise absolut stabil ist;
2. Bereiche der Dimension m , in denen mehrere Phasen stabil sind; diese sind dann alle bis auf eine (nur) metastabil;
3. Bereiche von je nach Wahl des Variablensatzes eingeschränkter Dimension $j < m$, in denen keine Phase stabil ist.

Eine geeignete Darstellung dieser Bereiche zusammen mit ihren Stabilitätsgrenzen und Koexistenzbereichen bezeichnet man als *Phasendiagramm*. Wenn wir uns auch an dieser Stelle wieder auf Systeme beschränken, die Energie nur in Form von thermischer, Volumen- und chemischer Energie austauschen können, dann ist diese o.a. Dimension des Variablenraums $m = 2 + L$, wenn L die Anzahl der im System vorhandenen verschiedenen Teilchensorten ist. Solange das System nur eine Teilchensorte enthält, sind daher die Stabilitätsgrenzen und die Koexistenz-Hyperflächen Kurven in dem eine Fläche bildenden Variablenraum.

Um uns mit diesen Begriffsbildungen vertraut zu machen, betrachten wir einige konkrete Systeme, zunächst das bereits im Abschnitt 8.1.11 behandelte van-der-Waals-Gas. Der Übersichtlichkeit halber verwenden wir direkt dessen Zustandsgleichung in der renormierten Form gem. Gl. 8.149. Für dieses Modellsystem haben wir die Stabilitätsgrenze $p_{\text{stab}}^{(r)} = p_{\text{stab}}^{(r)}(\widehat{v}^{(r)})$ bereits im Abschnitt 8.1.13 berechnet, s. Gl. 8.206. Sie ist als rote Kurve bereits in die Abb. 2 eingezeichnet. Der von dieser Kurve und der Basislinie $p^{(r)} = 0$ eingeschlossene Bereich besteht nur aus Punkten mit

$$\frac{\partial p^{(r)}(T, \widehat{v}^{(r)})}{\partial \widehat{v}^{(r)}} > 0 \quad (8.231)$$

also aus **nicht stabilen** Zuständen. Es macht daher einen Sinn, die in der Abb. 2 links von diesem Instabilitätsbereich liegenden Zustände von denen zu unterscheiden, die rechts von diesem Bereich liegen. Die erstgenannten Zustände des Systems bezeichnen wir als *flüssige*, die letztgenannten als *gasförmige* Zustände des van-der-Waals-Systems. Diese beiden Bereiche sind aber nicht völlig voneinander separiert; vielmehr gibt es für jeden beliebigen flüssigen Zustand einen Weg, der ganz im Bereich der stabilen Zustände verbleibt und dennoch zu jedem beliebigen gasförmigen Zustand führt. Entlang dieses Weges führt das System also **keinen** Phasenübergang durch. Die Unterscheidung zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase macht also nur für genügend niedrige Drucke $p^{(r)}$ einen Sinn, bei denen nämlich bei einer Volumenänderung bei konstanten Druck (also bei Veränderung der Temperatur) das

System auf die durch die Bedingung

$$\frac{\partial p^{(r)}(T, \hat{v}^{(r)})}{\partial \hat{v}^{(r)}} = 0 \quad (8.232)$$

definierte Phasengrenze stößt.

Wir diskutieren nun das System *Wasser*, das neben der flüssigen und der gasförmigen Phase noch - wie bereits erwähnt - mindestens 11 verschiedene feste Phasen besitzt (Abb. 4; aus [4]). Diese außergewöhnliche Vielfalt in den festen Phasen resul-

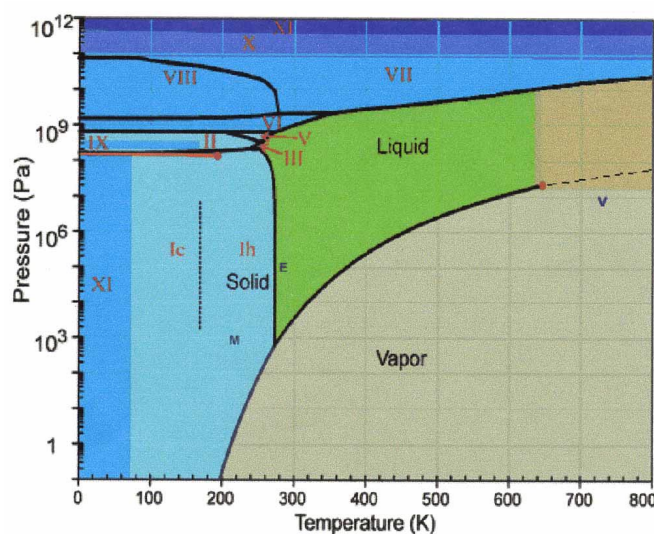


Abb. 4 Phasendiagramm von Wasser

tiert - ebenso wie einige weitere besondere Eigenschaften dieses Stoffes (s. Abschnitt 8.8.4) - aus der über die Wasserstoff-Brückenbindung generierten starken intermolekularen Wechselwirkung. Die Mehrzahl dieser festen Phasen treten erst bei sehr hohen Drucken auf, die um mehr als 3 Größenordnungen über dem atmosphärischen Normaldruck der Erd-Atmosphäre liegen. Wir beschränken an dieser Stelle die Diskussion auf den Teilbereich, der nicht allzu weit von den Normalbedingungen $p = 1 \cdot 10^5 \cdot Pa$ und $T = 0^\circ C$ entfernt ist. In diesem Bereich befinden sich jeweils ein Bereich (absoluter) Stabilität der 3 Phasen *fest* (Eis-I), *flüssig* und *gasförmig*, die durch die Koexistenzkurven fest-gasförmig (*Sublimationskurve*), fest-flüssig (*Schmelzkurve*) und flüssig-gasförmig (*Dampfdruckkurve*) von einander getrennt sind. Die Dampfdruckkurve endet zu höheren Temperatur- bzw. Druckwerten in einem Punkt, dem *kritischen Punkt*. An dieser Stelle verschwinden sämtliche Unterschiede zwischen den beiden Phasen flüssig und gasförmig, so dass eine Unterscheidung zwischen diesen Phasen und damit auch die Definition einer Koexistenzkurve nicht mehr möglich ist.

Wie wir im Abschnitt 8.1.14 gelernt haben, hat die Dampfdruckkurve $p_{L/G}(T)$ eines jeden Einstoffsystems, also auch die von Wasser eine positive Steigung. Die

Koexistenzkurve zwischen flüssigem Wasser und der festen Phase mit der Bezeichnung *Eis-1* hat jedoch eine negative Steigung. Da die Steigung einer Koexistenzkurve ihr Vorzeichen nicht ändern kann, liegt es nahe anzunehmen, dass sich zumindest bei dem System Wasser diese beiden Kurven in einem Punkt treffen. Bei diesem Wertepaar (p_{tr}, T_{tr})

$$p_{tr} = 0,6106 \cdot kPa = 6,106 \cdot mbar \quad (8.233)$$

$$t_{tr} = 0,01^\circ C \quad (8.234)$$

koexistieren dann also alle 3 Phasen *fest* (Eis-1), *flüssig* und *gasförmig* miteinander! Man bezeichnet diesen wichtigsten Tripelpunkt des Systems Wasser i.a. vereinfachend als den *Tripelpunkt* von Wasser. Die weiteren zwischen einigen der festen Wasser-Phasen auftretenden Tripelpunkte (s. wieder Abb. 4) sind ohne besondere technische Bedeutung.

Bei Systemen aus 2 oder mehr Teilchensorten wird das Phasendiagramm zu einem höher-dimensionalen Objekt. Um eine gewisse Anschaulichkeit bei dessen graphischer Darstellung zu erhalten, wird es meist in Form einer Serie von 2-dimensionalen Schnittbildern dieses höher-dimensionalen Objektes dargestellt, die dadurch entstehen, dass man alle Variablen bis auf 2 konstant hält. Bei einem System aus 2 Teilchensorten **A** und **B**, einem *Zweistoffsystem*, ist eine häufig zu findende Darstellung die des Phasendiagramms in den Variablen T und der relativen **A**-Teilchenkonzentration

$$\hat{n}_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (8.235)$$

bei konstantem Druck p . Dieses Diagramm hat i.a. die in der Abb. 5 wiedergegebene typische Struktur: An der mit **A** bezeichneten Stelle der Abszisse beträgt

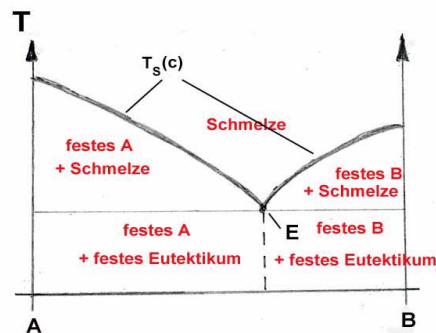


Abb. 5 Phasendiagramm eines 2-Stoff-Systems mit vollständig mischbaren flüssigen Phasen

$\hat{n}_A = 1$, an der Stelle **B** gilt $\hat{n}_A = 0$. Die beiden Stoffe *A* und *B* werden hierbei als

in flüssiger Form in beliebigen Konzentrationen ineinander lösbar vorausgesetzt. Wegen des im Abschnitt 8.1.17 erläuterten generellen Schmelzverhaltens von Lösungen nimmt die jeweilige Schmelztemperatur sowohl der **A**-angereicherten wie auch der **B**-angereicherten Lösung mit der Konzentration der jeweiligen Beimengung ab. Die beiden bei $\hat{n}_{\mathbf{A}} = 1$ bzw. $\hat{n}_{\mathbf{A}} = 0$ beginnenden Schmelzkurven $T_S = T_S(\hat{n}_{\mathbf{A}})$ müssen sich daher zwangsläufig bei einer bestimmten **A**-Konzentration $\hat{n}_{\mathbf{A},\text{Eut}}$ schneiden. Dieser Variablenpunkt $(T, \hat{n}_{\mathbf{A},\text{Eut}})$ wird als *eutektischer Punkt* (von $\epsilon\upsilon\tau\epsilon\kappa\tau\omega\sigma$ (griech.) *leicht zu schmelzen*) bezeichnet. An dieser Stelle erreicht nämlich die Schmelztemperatur des Systems ihren niedrigsten Wert. Da an diesem Punkt die Schmelze sowohl mit der (reinen) festen **A**-Phase als auch mit der festen **B**-Phase koexistiert, findet jetzt beim Erstarren eine simultane Bildung dieser beiden festen Phasen statt, d.h. es bildet sich eine sehr feinteilige Dispersion dieser beiden festen Phasen mit einer i.a. spezifischen morphologischen Struktur, die als *Eutektikum* bezeichnet wird. Zu den Punkten $(T, \hat{n}_{\mathbf{A}})$, die unterhalb der Schmelzpunktkurve, aber außerhalb der unter dem eutektischen Punkt liegenden Vertikalen $\hat{n}_{\mathbf{A}} = \hat{n}_{\mathbf{A},\text{Eut}}$ liegen, gehört eine morphologische Struktur, die keine Lösung der Stoffe **A** und **B** mehr ist, sondern jeweils eine Dispersion aus 2 verschiedenen Phasen. Oberhalb der Horizontalen $T = T_{\text{Eut}}$ handelt es sich um eine *Suspension* aus der Restschmelze und der reinen festen Phase des dominierenden Anteils der Ausgangsschmelze. Unterhalb von $T = T_{\text{Eut}}$ liegt das System als feste Dispersion des festen Eutektikums und der reinen festen Phase des dominierenden Anteils der Ausgangsschmelze vor. Die als Schmelzkurven in die Abb. 5 eingezeichneten Koexistenzkurven sind also gar nicht die Koexistenzkurven der flüssigen **A-B**-Lösung mit einer festen Phase gleichen **A/B**-Verhältnisses. Sie beschreiben vielmehr die Koexistenz der flüssigen **A-B**-Lösung mit der reinen festen Phase des jeweils in der flüssigen Lösung dominierenden Anteils.

Führt man einen Prozess aus, bei dem das System vom Stabilitätsbereich einer Phase in den Stabilitätsbereich einer anderen Phase wechselt, nennt man diesen Prozess einen *Phasenübergang*. Für den Ablauf dieses Prozesses gibt es 2 Möglichkeiten:

1. Das System trifft bei der Ausführung des Prozesses, der zu einem Phasenübergang führt, zunächst auf eine Koexistenz-Hyperfläche. Dann wird das System (unter geeigneten experimentellen Bedingungen, s. z.B. Abschnitt 8.1.14, unmittelbar nach Überschreiten dieser Hyperfläche in die nun absolut stabile Phase übergehen. Diesen Vorgang, bei dem das System in ein anderes System mit i.a. signifikant veränderter Gibbs-Funktion übergeht, wobei sich dabei i.a. alle extensiven Variablen sprunghaft ändern, und die damit verknüpften Phänomene bezeichnet man als *Phasenübergang 1. Art.* (XXX: präzisieren) Das im Abschnitt 8.1.14 erwähnte *Sieden* von Wasser bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein derartiges Beispiel. Unter Normaldruck nimmt dabei das Volumen um den Faktor $1,8 \cdot 10^3$ zu und die Entropie erhöht sich um $6,05 \cdot \frac{J}{g}$. Demzufolge werden - formal gesprochen - alle partiellen Ableitungen der energieartigen Gibbs-Funktionen nach ihren extensiven Variablen unendlich groß, also auch eine Reihe von Materialparametern (s. Abschnitt 8.1.8).

2. Das System kann aber auch direkt auf eine Stabilitätsgrenze treffen. Das ist nur möglich, wenn an dieser Stelle die Koexistenzkurve mit der Stabilitätsgrenze zusammenfällt. Der dann auftretende Prozess wird als *Phasenübergang 2. Art* bezeichnet. In diesem Fall verändern sich alle extensiven Variablen beim Phasenübergang stetig, aber die **Ableitungen** der Gibbs-Funktionen nach diesen Variablen erleiden einen Sprung, also z.B. auch die Materialparameter Kompressionsmodul κ und spezifische Wärmekapazität c_v . Prozesse dieser Art werden wir im nachfolgenden Abschnitt 8.1.16 näher kennenlernen.

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Phasendiagramme, Phasenübergänge* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch die nachfolgende Abb. und deren Erläuterung enthalten:.

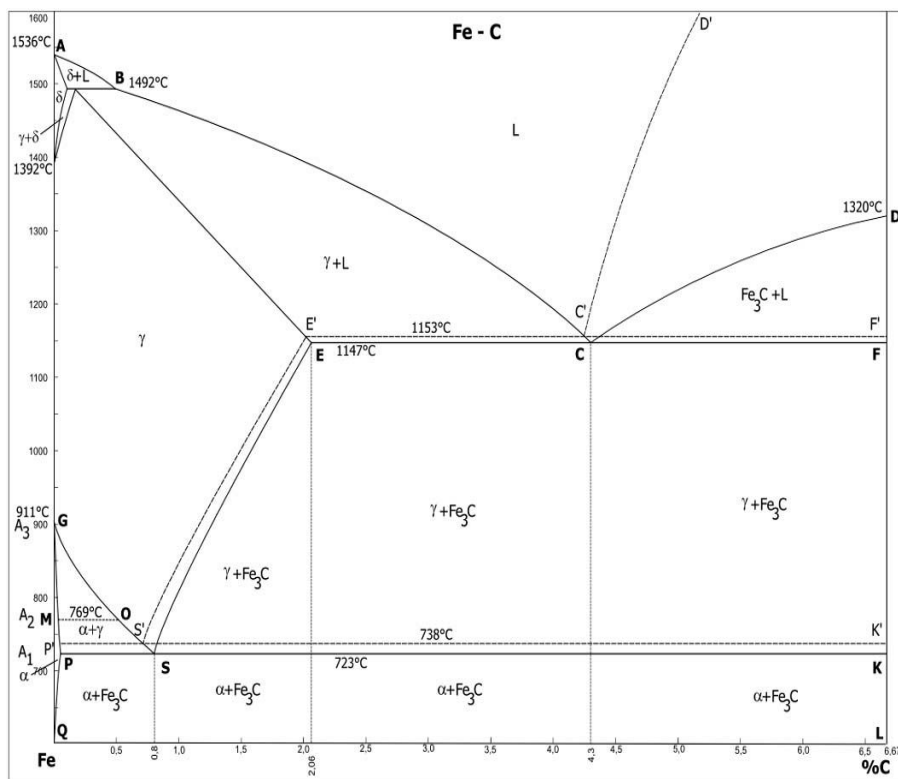


Abb. 6 Phasendiagramm des Systems Eisen/Kohlenstoff
(Dieses Bild basiert auf dem Bild EKD2.png aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation)

8.1.16 Innere Variablen, Phasenübergänge 2. Art (-)

Unter einer *inneren extensiven Variablen* im Sinne dieses Abschnitts wollen wir physikalische Größen verstehen, die für dieses System wohl definiert sind, die aber nicht von

außen direkt vorgegeben werden können. Vielmehr stellen sie sich in Abhängigkeit der jeweils geltenden Bedingungen über einen inneren Austauschprozess *von alleine* ein. Für diesen Prozess gelten die für Austauschprozesse allgemein hergeleiteten Gleichgewichtsbedingungen (Abschnitte 3.3.13, 8.1.7). Wir betrachten nun insbesondere solche inneren Variablen λ , die nur ein Vorzeichen annehmen können bzw. - was physikalisch betrachtet dasselbe ist - deren Verhalten (zumindest für kleine Werte von λ) invariant ist gegen einen Vorzeichenwechsel von λ . Typische Beispiele hierfür sind spezielle Veränderungen der Kristall-Symmetrie, die zu einer i.a. niedrigeren Symmetrie führen, z.B. das geringfügige Ausscheren einiger der Bauelemente des Kristallgitters aus der zur höheren Symmetrie gehörenden Position, wodurch die bisherige Ordnung partiell zerstört wird. Da Landau bei seiner ersten Präsentation dieser Theorie ([5]) auch dieses Beispiel verwendete, wird dieser Typ von innerer Variable heute allgemein *Ordnungsparameter* genannt. Durch den Ordnungsparameter zerfallen jetzt die möglichen Zustände des Systems in 2 Klassen oder Phasen, nämlich in die

$$\text{Phase (1) mit } \lambda = 0 \quad (8.236)$$

$$\text{Phase(n) (2) mit } |\lambda| > 0 \quad (8.237)$$

Im Fall der Änderung der Kristallsymmetrie entspricht die Phase (1) der stärker geordneten und die Phase (2) der weniger geordneten Phase. Entsprechend müsste man die Größe λ in diesem Fall eigentlich eher als einen *Unordnungsparameter* bezeichnen, da er die Abweichung von der höheren Ordnung kennzeichnet. Wir werden aber auch Beispiele kennenlernen, bei dem die Größe λ das Maß an zusätzlich auftretender Ordnung kennzeichnet, die Phase (2) mit $|\lambda| > 0$ also die stärker geordnete Phase ist.

Unser Ziel ist es an dieser Stelle insbesondere, die Struktur des für dieses Konstrukt möglichen Phasendiagramms zu bestimmen. Sofern die Auswirkungen des Ordnungsparameters nur eine kleine Störung des thermodynamischen Verhaltens des Systems bedeuten, können wir die Gibbs-Funktion entwickeln in einem Term, der von λ unabhängig ist und in eine Potenzreihe von λ . Wir wollen die Gibbs-Funktion $G(T, p, N)$ verwenden und gehen sogleich zur teilchenzahlbezogenen Dichte über,

$$\mu(T, p, \lambda) = \mu^{(0)}(T, p) + \sum_{i=1}^{\infty} k_i(T, p) \cdot \lambda^i \quad (8.238)$$

Wenn wir den Ordnungsparameter λ als eine dimensionslose Größe definieren, haben die Koeffizienten $k_i(T, p)$ alle die Dimension einer Energiedichte. Die einfachste Möglichkeit, die oben postulierte Vorzeichenunabhängigkeit von λ sicherzustellen, besteht darin, in der obigen Reihenentwicklung nur gerade Exponenten zuzulassen. Im einfachsten Fall reduziert sich dann die Gl. 8.238 auf die Form

$$\mu(T, p, \lambda) = \mu^{(0)}(T, p) + a(T, p) \cdot \lambda^2 + b(T, p) \cdot \lambda^4 \quad (8.239)$$

Wir berechnen den bei freiem λ -Austausch (ohne λ -Erhaltung) resultierenden Gleichgewichtszustand:

$$\frac{\partial \mu(T, p, \lambda)}{\partial \lambda} = 2 \cdot a \cdot \lambda + 4 \cdot b \cdot \lambda^3 = 0 \quad (8.240)$$

Diese Gl. hat 2 Lösungen:

$$(1) : \quad \lambda = 0 \quad (8.241)$$

$$(2) : \quad \lambda^2 = -\frac{a}{2 \cdot b} \quad (8.242)$$

Da wir uns an dieser Stelle auf reellwertige Ordnungsparameter beschränken wollen, folgt aus Gl. 8.242 insbesondere

$$\frac{a}{b} < 0 \quad \text{in der Phase (2)} \quad (8.243)$$

Die Gibbs-Funktion der Phase (2) lautet

$$\mu^{(2)}(T, p) = \mu^{(0)}(T, p) - \frac{a^2}{4 \cdot b} \quad (8.244)$$

Die Stabilitätsbedingung bzgl. dieses freien λ -Austausches lautet

$$\frac{\partial^2 \mu(T, p, \lambda)}{\partial \lambda^2} = 2 \cdot a + 12 \cdot b \cdot \lambda^2 > 0 \quad (8.245)$$

Daraus folgt, wie man unmittelbar nachrechnen kann, für die beiden Lösungen gem. Gl. 8.241 bzw. 8.242

$$(1) : \quad a > 0 \quad (8.246)$$

$$(2) : \quad a < 0 \quad (8.247)$$

Damit λ reell bleibt, muss für die Lösung (2) zusätzlich gelten

$$b > 0 \quad (8.248)$$

Der zu ausreichend kleinen Werten von λ gehörende Phasenraum (T, p) zerfällt offensichtlich in 2 Bereiche:

1. ein Bereich mit $a(T, p) > 0$ und $\lambda = 0$. Diesen Bereich bezeichnen wir als die *Phase (1)*. Hier hat das System die Gibbs-Funktion

$$\mu(T, p) = \mu^{(0)}(T, p) \quad (8.249)$$

2. den Bereich mit $a(T, p) < 0$ und $\lambda^2 > 0$. Dieser Bereich bildet die *Phase(n) (2)*. Hier hat das System die Gibbs-Funktion

$$\mu(T, p) = \mu^{(0)}(T, p) - \frac{a^2}{4 \cdot b} \quad (8.250)$$

In diesem Bereich gilt auch die Bedingung $b(T, p) > 0$. Aus Stetigkeitsüberlegungen schließen wir, dass diese Bedingung auch im Bereich (1) gilt, zumindest in unmittelbarer Nachbarschaft zum Bereich (2).

Die Phasen (1) und (2) sind durch die gemeinsame Stabilitätsgrenze $a(T, p) = 0$ voneinander getrennt. Auf dieser Grenze hat in beiden Phasen λ den Wert 0. Daher sind auch die Gibbs-Funktionen beider Phasen auf dieser Grenze identisch.

(XXX: Der an dieser Stelle noch vorgesehene Text ist noch nicht verfügbar.)

Wir berechnen nun das Verhalten einiger Materialkonstanten dieses Systems in der Nähe dieser Phasengrenze. Ausgangsbeziehung hierfür ist die Gl. 8.250, wobei wir sogleich einige vereinfachende Annahmen machen. Zum einen beschränken wir uns auf den Fall, dass die Phase (1) bei Temperaturen $T \leq T_c$ stabil ist und die Phase (2) bei Temperaturen $T > T_c$. Zum anderen approximieren wir die Funktionen $a(T, p)$ und $b(T, p)$ durch einen faktorisierten Ansatz:

$$a(T, p) \approx \alpha(p) \cdot (T_c - T) \quad ; \quad \alpha(p) > 0 \quad (8.251)$$

$$b(T, p) \approx \beta(p) > 0 \quad (8.252)$$

(Ich verwende an dieser Stelle erneut die Buchstaben α und β , obwohl wir diese u.a. bereits für den thermischen linearen bzw. Volumenausdehnungskoeffizienten benutzt haben) In unmittelbarer Nähe des bei $(T_c; p)$ auftretenden Phasenüberganges sind diese Approximationen wegen der Gl. 8.246, 8.247 und 8.248 mit Sicherheit zulässig.

Als erstes berechnen wir die spezifische Wärmekapazität:

$$\hat{c}_p = \frac{\partial \hat{h}(T, p)}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial \hat{s}(T, p)}{\partial T} = -T \cdot \frac{\partial^2 \mu(T, p)}{\partial T^2} \quad (8.253)$$

Es folgt dann

$$\hat{c}_p = -T \cdot \left(\frac{\partial \hat{s}^{(0)}(T, p)}{\partial T} - \frac{\alpha(p)}{2 \cdot \beta(p)} \right) = \hat{c}_p^{(0)} - \frac{\alpha}{2 \cdot \beta} \quad (8.254)$$

D.h. die spezifische Wärmekapazität \hat{c}_p erfährt beim Durchgang durch den Phasenübergang einen Sprung; sie ist in der unterhalb von T_c stabilen Phase um den Wert $\frac{\alpha}{2 \cdot \beta}$ niedriger als oberhalb von T_c .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Innere Variablen, Phasenübergänge 2. Art* ist noch nicht verfügbar.)

8.1.17 Lösungen (*)

Wir diskutieren jetzt Systeme, die mehr als eine Teilchensorte enthalten, bei denen aber trotzdem die räumliche Homogenität erhalten bleibt. Die verschiedenen Teilchensorten liegen also nicht in von einander separierten Volumina endlicher Größe vor, sondern - wie es oft präzisiert wird - *molekular-dispers durchmischt*. Wir bezeichnen ein derartiges System als eine *Lösung* der beteiligten Stoffe ineinander. Den Fall der in viele Teilvolumina unterschiedlicher Zusammensetzung separierten Systeme, der *Dispersionen*, werden wir im Abschnitt 8.1.18 behandeln. Besteht ein molekular-dispers gelöstes System zu einem hohen Anteil aus **einer** Teilchensorte, während die

übrigen Teilchensorten in ihm in deutlich geringerer Konzentration enthalten sind, bezeichnet man die erstgenannte Komponente als das *Lösungsmittel* oder den *Solvens* und die übrigen Komponenten als die hierin gelösten Stoffe. Insbesondere in dieser Situation des dominant vorhandenen Lösungsmittels hat es mancherlei Vorteile, wenn das System nicht durch die absoluten Teilchenzahlen N_1, \dots, N_k der k in dem System vorhandenen verschiedenen Teilchensorten charakterisiert wird, sondern durch eine Referenz-Teilchenzahl N , vorzugsweise durch die Gesamtanzahl aller Teilchen (oft wird aber auch die Teilchenzahl des Lösungsmittels benutzt), und durch die relativen Teilchenzahlverhältnisse

$$\hat{n}_i = \frac{N_i}{N} \quad (8.255)$$

der übrigen Teilchensorten relativ zu diesem Referenzwert N . Liegen die Konzentrationen der beiden (oder auch weiterer) Hauptkomponenten ausreichend nahe beieinander, so wird dieses System oft als *Mischung* und nicht mehr als *Lösung* bezeichnet. Andererseits wird oft auch eine sehr grobkörnige Dispersion als *Mischung* bezeichnet. Um damit verbundene Missverständnisse auszuschließen, werde ich von nun an versuchen, die Bezeichnung *Mischung* konsequent zu vermeiden und nur noch von *Lösungen* oder *Dispersionen* sprechen.

Die in Lösungen eventuell zusätzlich zu der (bzw. den) Hauptkomponente(n) in deutlich geringeren Konzentrationen vorhandenen weiteren Teilchensorten werden oft als *Verunreinigungen* bezeichnet.

Nicht nur Flüssigkeiten, sondern auch feste Materialien liegen oft als feste Lösungen vor, die dann als *Legierungen* bezeichnet werden. Voraussetzung für diese Bezeichnung ist, dass zumindest innerhalb gewisser Grenzen eine kontinuierlich variable Zusammensetzung aus diesen Bestandteilen möglich ist. Anderenfalls spricht man von einer chemischen Verbindung. Von großer technischer Bedeutung sind Legierungen aus 2 oder mehreren Metallen sowie Legierungen aus einem Metall und geringen Anteilen bestimmter Nichtmetalle wie Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff. In der Metallurgie ist es üblich, diese Zusammensetzung über eine Kennzeichnung zu spezifizieren, die einer chemischen Summenformel ähnelt. Allerdings erfolgt die Zahlenangabe nicht als Index sondern in gleicher Größe wie die Kennzeichnung der Atome, z.B. in der Form $Cu55Ni45$. Und die Zahlen geben nicht etwa das Atomverhältnis an sondern das Massenverhältnis.

An dieser Stelle weise ich noch auf eine in der Literatur leider weit verbreitete Inkonsequenz hin bei der Angabe der relativen Anteile der verschiedenen Komponenten in einer Mischung von Gasen. (Bei Gasen ist die Wortwahl *Lösung* ungebräuchlich.) Die Angabe der relativen Massenanteile (oder auch der relativen Teilchenzahl-Anteile (übliche Bezeichnung Mol-%) ist unproblematisch, wird aber keinesfalls durchgängig benutzt. Relativ häufig werden dagegen die relativen Volumen-Anteile angegeben. Bei genauerem Nachdenken stellt sich hierbei aber die Frage, **welche Volumina** hier auf einander bezogen werden. Gase füllen das ihnen angebotene Volumen vollständig aus; auch bei Mischungen von Gasen nehmen **alle** Bestandteile das **gesamte**

Volumen ein! In der Näherung idealer Gase erzeugen die einzelnen Bestandteile unabhängig von einander jeweils einen Partialdruck, der mit dem Druck identisch ist, den sie erzeugen, wenn sie dieses Volumen alleine ausfüllen. Und der Gesamtdruck ist dann die Summe dieser Partialdrücke. Die Angabe von relativen Volumen-Anteilen bei Gas-Gemischen ergibt also streng-genommen keinen Sinn. Die in der Literatur angeführten, als Volumenanteile bezeichneten Zahlenwerte sind aber immer mit den Partialdrücken identisch.

Ich empfehle dem Leser, bei konkreten Berechnungen die z.B. in den Nachschlagewerken gefundenen Zahlenangaben immer in genau dieser Weise zu interpretieren.

Die Lösungs-Entropie (-)

Lösungen enthalten ihre Bestandteile nicht in festen Konzentrationsverhältnissen, die Konzentrationen können vielmehr - zumindest innerhalb gewisser Grenzen - kontinuierlich variieren. I.a. existieren jedoch nicht zu sämtlichen Konzentrationsverhältnissen **stabile** Lösungen. Die Bereiche dieser real nicht vorkommenden Konzentrationsverhältnisse werden als *Mischungslücken* (diese Wortschöpfung hat sich leider allgemein durchgesetzt) bezeichnet, näheres hierzu s. Abschnitt 8.1.15. Wegen der in den Lösungen vorliegenden molekular-dispersen Verteilungen liegt es nahe anzunehmen, dass die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchensorten i.a. keinesfalls vernachlässigt werden darf. M.a.W. die Gibbsfunktion der Lösung wird sich i.a. deutlich unterscheiden von der additiven Überlagerung der Gibbsfunktionen der beteiligten Komponenten. Man muss also mit signifikanten Lösungseffekten rechnen. Es sei denn, die Komponenten liegen in einem Zustand vor, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Teilchen insgesamt vernachlässigt werden darf. Systeme in einem derartigen Zustand bezeichnen wir als *ideale Gase*, s. Abschnitt 8.1.10. Für eine Lösung aus k verschiedenen idealen Gasen, die sich auf der Temperatur T befindet und (insgesamt) das Volumen V einnimmt, gilt also einfach

$$F_{Lsg}(T, V, N_1; \dots; N_k) = \sum_{i=1}^k F_i(T, V, N_i) \quad (8.256)$$

Die freie Energie F steht hier nur stellvertretend für die Gesamtheit der Gibbsfunktionen, für die alle eine analoge additive Beziehung gilt. Die Entropie verhält sich ebenfalls additiv,

$$S_{Lsg}(T, V, N_1; \dots; N_k) = \sum_{i=1}^k S_i(T, V, N_i) \quad (8.257)$$

Auf Grund der statistischen Definition der Entropie (Abschnitt 8.4.2) ist man jedoch andererseits geneigt anzunehmen, dass bei der Lösung zweier idealer Gase ineinander

die Entropie des Systems insgesamt zunimmt. Um diesen vermeintlichen Widerspruch aufzulösen, müssen wir die jeweils gemeinten Lösungsprozesse korrekt interpretieren. Die Gl. 8.257 sagt aus, dass die Lösung zweier idealer Gase ineinander, die sich bei der Temperatur T in einem Volumen V befinden, dieselbe Entropie besitzt wie ein System, in dem die beiden Gase separiert sind, aber bei gleicher Temperatur T jedes für sich ein Volumen derselben Größe V ausfüllen. Wenn man jetzt diese beiden Teilsysteme miteinander in der Weise ineinander löst, dass man diese beiden Volumina ineinander überführt, ändert sich die Entropie hierbei nicht! Eine zumindest im Grundsatz mögliche experimentelle Realisierung dieses Prozesses ist in der Abb. XXX skizziert (XXX: Diese Abb. ist noch nicht verfügbar.):

Im Ausgangszustand sind die beiden Gase A und B in den beiden betragsgleichen Volumina V_1 und V_2 separiert und eingeschlossen. Die Wandung des Volumens V_1 ist für A -Teilchen undurchlässig, jedoch für B -Teilchen durchlässig. Entsprechend ist die Wandung des Volumens V_2 für B -Teilchen undurchlässig, aber für A -Teilchen durchlässig. Nun werden die beiden Behälter stetig in einander geschoben. Während dieses Prozesses bleibt das den beiden Teilchensorten jeweils zur Verfügung stehende Volumen konstant. Es nimmt lediglich der beiden Gasen gemeinsam verfügbare Volumenanteil zu. Am Ende dieses Prozesses sind die beiden Volumina identisch.

Der in einem Laborexperiment vorwiegend durchgeführte Prozess zur Lösung eines Gases in einem anderen Gas sieht jedoch ganz anders aus: Die beiden Gase liegen zunächst in 2 räumlich getrennten Volumina vor von z.B. jeweils der **Hälfte** des Endvolumens. Die Entropie der Gesamtsystems beträgt daher in diesem Ausgangszustand

$$S^{(a)} = S_1\left(T, \frac{V}{2}, N_1\right) + S_2\left(T, \frac{V}{2}, N_2\right) \quad (8.258)$$

Diese beiden Volumina der Größe $\frac{V}{2}$ stellen wir uns als einander berührend, aber durch eine Trennwand separiert vor. Danach wird die Trennwand entfernt und man lässt die adiabatische Durchdringung der beiden Gase zu. Am Ende dieses Vorgangs gilt dann

$$S^{(e)} = S_{Lsg}(T, V, N_1; N_2) = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) \quad (8.259)$$

Diese beiden Ausdrücke 8.258 und 8.259 sind keinesfalls gleich. Zur Berechnung dieser Entropieänderung $S^{(e)} - S^{(a)}$ gehen wir zur Darstellung in den Variablen (T, p) über und zu den teilchenzahlbezogenen Dichten:

$$S = \widehat{s}(T, p) \cdot N \quad ; \quad \text{mit } p = \frac{\kappa \cdot T}{\widehat{v}} \quad (8.260)$$

Um diese informative Rechnung nicht unnötig zu verkomplizieren, setzen wir sogleich voraus, dass die Funktionen $\widehat{s}(T, p)$ der beiden Gase dieselbe Struktur haben, obwohl sie aus unterschiedlichen (also unterscheidbaren) Teilchensorten bestehen, und dass

überdies

$$N_1 = N_2 = \frac{N}{2} \Rightarrow \quad (8.261)$$

$$p_1^{(a)} = p_2^{(a)} \quad ; \quad p_1^{(e)} = p_2^{(e)} = \frac{p_1^{(a)}}{2} \quad (8.262)$$

D.h. bei der Mischung der beiden Gase sinkt der Partialdruck der beiden Gase auf die Hälfte, der Gesamtdruck $p^{(e)}$ jedoch ist mit den beiden Drucken $p_1^{(a)}$ und $p_2^{(a)}$ im Ausgangszustand identisch. Zur Berechnung der Entropieänderung verwenden wir nun die Gl. 8.141 (zur Bedeutung der Referenzgrößen T_0 und p_0 s. Abschnitt 8.1.10) und erhalten

$$S^{(e)} - S^{(a)} = \frac{N}{2} \cdot \left(\hat{s}_1(T) - \kappa \cdot \ln \frac{p_1^{(a)}}{2 \cdot p_0} + \hat{s}_1(T_0, p_0) \right) \cdot 2 \quad (8.263)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{N}{2} \cdot \left(\hat{s}_1(T) - \kappa \cdot \ln \frac{p_1^{(a)}}{p_0} + \hat{s}_1(T_0, p_0) \right) \cdot 2 \\ & = N \cdot \kappa \cdot \ln 2 \end{aligned} \quad (8.264)$$

Dieser Lösungsvorgang ist also mit einer Entropiezunahme verknüpft und demzufolge *irreversibel* im Sinne der im Abschnitt 8.1.4 gegebenen Definition.

Wenn wir nun wieder 2 Mengen von **identischen** Gasen entsprechend den o.a. Bedingungen *durchmischen*, dann muss für das resultierende System wieder die Gibbs-Funktion dieser Gassorte gelten, also

$$S^{(e)} = N \cdot \left(\hat{s}_1(T) - \kappa \cdot \ln \frac{p_1^{(a)}}{p_0} + \hat{s}_1(T_0, p_0) \right) \quad (8.265)$$

Dann aber folgt zwangsläufig

$$S^{(e)} - S^{(a)} = 0 \quad (8.266)$$

D.h. in diesem Fall erfolgt die Durchmischung **ohne** Entropiezunahme, also auch ohne Wärmetönung

$$\Delta E^{(\text{therm})} = T \cdot (S^{(e)} - S^{(a)}) = 0 \quad (8.267)$$

D.h. wir haben für das speziell herausgegriffene Beispiel idealer Gase durch einfaches Nachrechnen die uns bereits bekannte generell gültige Aussage bewiesen, dass bei der Durchmischung von Lösungen aus identischen Teilchen keine Wärmetönung auftritt.

Man kann also durch eine makroskopische Messung feststellen, ob die Natur in der Lage ist, 2 in allen ihren bis dahin diskutierten (thermodynamischen) Größen identische Materialien (dennoch) zu unterscheiden. Hier manifestiert sich erneut die fundamentale Bedeutung des Begriffs der *Unterscheidbarkeit* bzw. *Ununterscheidbarkeit* von Teilchen, den wir in der Quantenmechanik bereits intensiv diskutiert haben, s. insbesondere Abschnitt 7.2.7 und Kapitel 7.8.

Die Größe $\Delta S = S^{(e)} - S^{(a)}$ bezeichnet man allgemein als *Mischungsentropie* oder auch als *Lösungsentropie*. In geeigneter Weise auf eine typische Teilchenzahl der Lösung bezogen ist sie eine charakteristische Größe des betrachteten **Stoffpaares**. Bei stark mit einander wechselwirkenden Stoffpaaren kann die Lösungsentropie dem Betrag nach weit über den statistisch bedingten Wert gem. Gl. 8.264 hinausgehen, s. Kapitel 8.11.

Austauschprozesse zwischen Lösungen (-/-)

Wir diskutieren nun Austauschprozesse (im Sinne der in den Abschnitten 3.3.13 und 8.1.7 erläuterten Begriffsbildungen) zwischen 2 (oder mehreren) Systemen, die alle als *Lösungen* im Sinne dieses Abschnitts 8.1.17 vorliegen. Dabei werden wir uns insbesondere für solche Austauschprozesse interessieren, bei denen in den extensiven Variablen, die zwischen den betrachteten System frei austauschen können, auch zumindest eine der Teilchenzahlen N_i enthalten ist, aus denen die beteiligten Lösungen aufgebaut sind. Um die Formulierung der nachfolgenden Überlegungen nicht unnötig sprachlich zu verkomplizieren, werden ich mich b.a.w. auf die Diskussion von genau 2 Lösungen beschränken, zwischen denen Austauschprozesse möglich sind.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Absatzes *Austauschprozesse zwischen Lösungen* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Lösungen* ist noch nicht verfügbar.)

8.1.18 Die Energieform Grenzflächenenergie (-)

Wir wenden uns nun den besonderen Effekten zu, die dadurch entstehen, dass jedes reale physikalische System nicht nur ein bestimmtes Volumen V besitzt, sondern auch eine bestimmte *Oberfläche* oder auch *Grenzfläche* A , mit der es an die Umgebung angrenzt. Die Gesamtheit der damit verbundenen Phänomene wird als *Grenzflächenphysik* oder auch *Oberflächenphysik* bezeichnet. Als Pionierin der Grenzflächenphysik ist aus heutiger Sicht ohne Zweifel die Autodidaktin *Agnes Pockels* (* 1862 in Venedig; † 1935 in Braunschweig) anzusehen. Wegen des zu dieser Zeit in Deutschland dominierenden Zeitgeistes hatte sie trotz ihrer offensichtlichen naturwissenschaftlichen Neigungen und Begabungen als Tochter aus sog. *gutem Hause* keine Chance, selbst Naturwissenschaften studieren zu dürfen. Sie entwickelte u.a. die 1. Version der später als *Langmuir-Waage* bezeichneten Anordnung zur quantitativen Bestimmung von Grenzflächenenergien (s. 8.6) (XXX: präzisieren)

(XXX: Der die wesentlichen Inhalte dieser Arbeiten skizzierende Text ist noch nicht verfügbar.)

Durch Fürsprache ihres Bruders Friedrich Pockels (s. Abschnitt 11.4.1) gelang es ihr, 1891 ihre wesentlichen Ergebnisse in der renommierten Zeitschrift *Nature* zu publizieren ([6]). Den Nobelpreis in Anerkennung der grundlegenden Arbeiten zur Oberflächenphysik erhielt jedoch nicht sie, sondern 1932 *Irving Langmuir* (* 1881 in Brooklyn (heute New York); † 1957 in Falmouth/Mass.(USA)).

Wir werden uns an dieser Stelle auf die thermodynamischen Aspekte der Oberflächenphysik beschränken und betrachten Systeme mit einem wohl definierten räumlichen Ausdehnung, dessen Verhalten durch eine Gibbs-Funktion $E(S, V, A, \dots)$ beschrieben werden können. Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Einsicht, dass i.a. jede Änderung seiner Oberfläche A ebenfalls mit einer Änderung der Energie des Systems verbunden ist, dass also

$$dE = \sigma \cdot dA \neq 0 \quad (8.268)$$

Die durch die Gl. 8.268 definierte intensive Variable

$$\sigma = \frac{\partial E(S, V, A, \dots)}{\partial A} \quad (8.269)$$

hat die Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}}$, wir bezeichnen sie als *spezifische Grenzflächenenergie*. In vielen Lehrbüchern und Publikationen wird sie allerdings irreführend als *Oberflächen- oder Grenzflächenspannung* bezeichnet, irreführend schon allein weil mechanische Spannungen eine andere Dimension haben, nämlich $\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Energie}}{\text{Volumen}}$. Der Zahlenwert von σ ist eine Materialeigenschaft nicht des betrachteten physikalischen Systems alleine, sondern der Kombination aus diesem System (1) und seiner jeweiligen Umgebung (2), in die das System (1) eingebettet ist.

$$\sigma = \sigma_{1,2} \quad (8.270)$$

Die sich hieraus ergebenden Konsequenzen werden wir im Absatz S. 901 diskutieren.

Es ist nun wichtig zu betonen, dass σ die Änderung der Energie des Systems mit der Oberfläche *bei konstantem Volumen* ist! Ein derartiger Prozess ist aber i.a. gar nicht ohne Einschränkungen durchführbar, denn bei einer beliebigen Änderung der Oberfläche eines Körpers ändert sich i.a. auch das Volumen. Ein konkretes Beispiel für ein System, bei dem sich zumindest die Oberfläche verändern lässt, ohne das Volumen zu ändern, ist ein Flüssigkeitstropfen. Bei jeder reinen Formänderung ändert sich i.a. die Oberfläche, aber nicht das Volumen. Für die abstrakte Definition der Oberflächenenergie ist diese Besonderheit ohne Belang, bei jeder konkreten Messung oder Berechnung muss dies aber sehr wohl berücksichtigt werden.

Es sei noch angemerkt, dass grundsätzlich jede Fläche einen Vektorcharakter hat, so dass Gl. 8.268 eigentlich als Vektorgleichung geschrieben werden müsste,

$$dE = \vec{\sigma} * \vec{dA} \quad (8.271)$$

Solange das System Phasencharakter hat, also insbesondere keine Richtung im Raum auszeichnet, kann auch die spezifische Grenzflächenenergie keine Richtung auszeichnen. Daher sind bei diesen Systemen $\vec{\sigma}$ und \vec{A} immer parallel zueinander, und damit auch $\vec{\sigma}$ und \vec{dA} , und es bot sich an, diesen Vektorcharakter von Anfang an fallen zu lassen.

Wenn die Energie eines physikalische Systems, wie in diesem Kapitel vorausgesetzt, sowohl Anteile enthält, die zum Volumen proportional sind, als auch solche, die zur Oberfläche proportional sind, wird das Verhältnis dieser beiden Energieanteile durch die typische Linearausdehnung l des Systems vorgegeben,

$$\frac{\text{Volumenenergie}}{\text{Grenzflächenenergie}} \sim l \quad (8.272)$$

Bei genügend großen Körpern überwiegt also immer die Volumenenergie, und die Oberflächeneffekte können in der Mehrzahl der konkreten Fragestellungen vernachlässigt werden. Umgekehrt dominiert bei genügend kleinen Objekten immer die Grenzflächenenergie! Die Grenzflächenphysik ist also insbesondere die Physik kleiner Teilchen in einer geeigneten Umgebung, also die Physik der *Dispersionen* (von *dispere* (lat.) zerstreuen, verbreiten)). Dispersionen bestehen aus Teilchen eines Materials, dem dispersen System, mit Durchmessern der Größenordnung $1 \cdot nm$ bis $1 \cdot mm$, die (mehr oder weniger) gleichmäßig verteilt sind in einem anderen Material, dem *Dispergiermittel*. Dispersionen sind also *Mischungen* von mindestens 2 verschiedenen Materialien, die weder ineinander *gelöst*, also molekular-dispers vermischt sind, noch als einige wenige makroskopische Teilvolumina nebeneinander vorliegen, sondern auf eine Art verteilt sind, die zwischen diesen beiden Extrema liegt. Je nach dem Aggregatzustand dieser beiden Materialien unterscheidet man

1. *Emulsionen*, flüssige Teilchen in einem flüssigen Dispergiermittel (z.B. Milch);
2. *Suspensionen* oder *Sole*, feste Teilchen in einem flüssigen Dispergiermittel (z.B. Pigment-Anstrichfarbe);
3. *Aerosole*, flüssige Teilchen in einem gasförmigen Dispergiermittel (z.B. Nebel);
4. *Feststoff-Aerosole*, feste Teilchen in einem gasförmigen Dispergiermittel (z.B. Schornsteinrauch);
5. *Schäume*, gasförmige Teilchen in einem flüssigen Dispergiermittel (z.B. Bier-schaum);
6. *feste Schäume* oder *Schaumstoffe*, gasförmige Teilchen in einem festen Dispergiermittel (z.B. Butter);
7. *Gele*, flüssige feinteilige Beimengungen in einem Festkörper (z.B. (schnittfester) Käse); oder schließlich
8. *Feststoff-Gele* oder *Composites*, feste feinkörnige Beimengungen in einem Festkörper (z.B. Beton).

Bei den festen Schäumen wird meist zwischen den *Schäumen* im engeren Sinne und *Schwämmen* unterschieden. Schäume sind geschlossen-porig, d.h. das eingeschlossene Gas bildet eine Vielzahl in sich geschlossener Volumina, und das feste dispergierende Material bildet eine sog. *durchgehende Phase*. In Schwämmen sind dagegen die Gasvolumina überwiegend miteinander verbunden, d.h. beide Bestandteile bilden eine weitgehend durchgehende Phase, eine Art *Netzwerk*, und diese beiden Netzwerke durchdringen einander vielfach. In der englisch-sprachigen Literatur spricht man von einem *interpenetrating network* IPN. Eine wichtige Kenngröße insbesondere für die festen Schwämme ist die spezifische innere Oberfläche. Sie ist in 2 Varianten gebräuchlich:

1. als auf die Gesamtmasse M bezogene Größe:

$$\tilde{a}_i = \frac{A_i}{M} \quad (8.273)$$

2. als auf das Gesamtvolumen V bezogene Größe

$$a_i = \frac{A_i}{V} \quad (8.274)$$

Im Kapitel 8.11 findet der Leser einige Zahlenwerte für diese Kenngröße a_i . Der an realen Materialien vorkommende Wertebereich reicht von einigen mm^{-1} für nahezu kompaktes Material bis zu $> 1 \cdot nm^{-1}$ für einige spezielle Zeolithe.

Bei den Suspensionen führt die Unterscheidung zwischen offen-porigen bzw. geschlossen-porigen Einschlüssen zu der Definition von *Sol* und *Gel*: Solange sich die suspendierten festen Teilchen überwiegend noch nicht gegenseitig berühren, spricht man von einem *Sol*. In einem *Gel* dagegen ist die Teilchenkonzentration bereits so hoch, dass diese einander berühren und daher oft stark miteinander wechselwirken und z.B. eine Überstruktur in Form von Ketten, partiell regelmäßigen Netzwerken o.ä. bilden. Der i.a. bei einem wohl definierten Konzentrationsverhältnis stattfindende *Sol-Gel-Übergang* äußert sich meist durch eine nahezu sprungartige Veränderung einiger Materialparameter.

Die Abb. ?? und ?? zeigen als Beispiel für die Mikrostruktur einer Emulsion Aufnahmen einer kommerziellen Sonnencreme mit einem konfokalen Laserscanningmikroskop (s. Abschnitt 11.11.4). Das Dispergiermittel ist hier Wasser, die dispergierten Teilchen bestehen aus diversen ölartigen Komponenten.

Diese Aufzählung lässt bereits erahnen, welch enorme technische Bedeutung die Beherrschung grenzflächenphysikalischer Phänomene insbesondere für die chemische und pharmazeutische Produktionstechnik hat. Denn ein großer Anteil der Produkte, die wir alle tagtäglich verwenden, sind Dispersionen. Im Zentrum der Grenzflächenphysik steht die Frage, unter welchen Bedingungen die betrachtete Dispersion stabil ist, also nicht von alleine ihren Dispergierzustand verändert, indem sie z.B. kollabiert, also in einen Zustand übergeht, bei dem sowohl das (vorher) disperse System

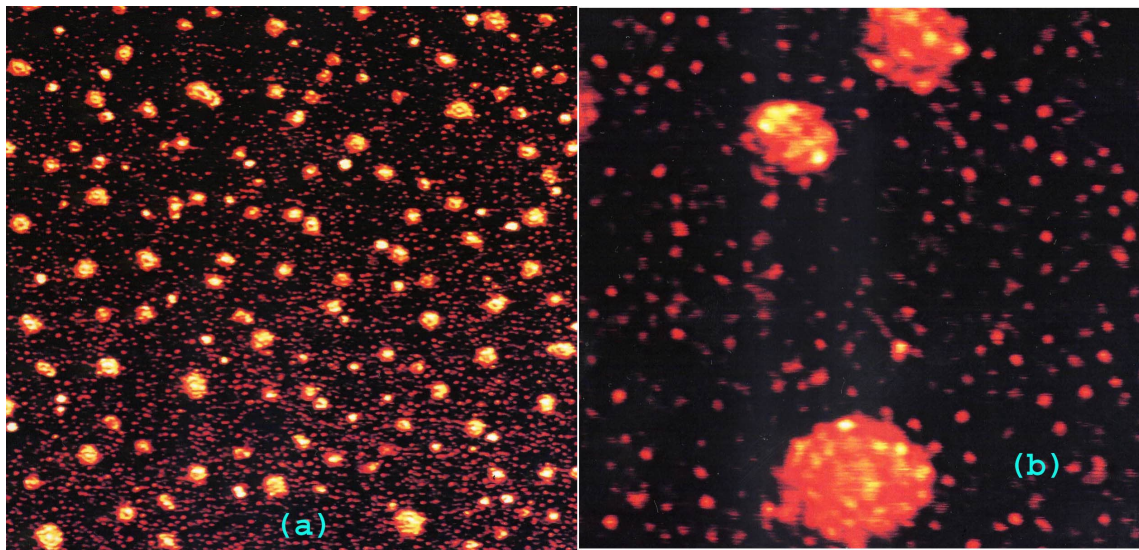


Abb. 7 Struktur einer Öl-in-Wasser-Emulsion (Sonnencreme)
 (a) Bildfeldgröße $40 \cdot \mu\text{m}$ (b) Bildfeldgröße $10 \cdot \mu\text{m}$

wie das Dispergiermittel nur noch in einigen wenigen makroskopischen Teilvolumina vorliegt[¶]. Ziel der anwendungsbezogenen grenzflächenphysikalischen Forschung kann sowohl die Stabilisierung wie auch die Destabilisierung einer konkreten Dispersion sein. Z.B. ist bei der Abfüllung von Bier auf Flaschen oder Fässer die Schaumbildung extrem störend. Bei dem späteren Ausschank in Gläser dagegen ist eine dosierte Schaumbildung (zumindest in einigen Ländern wie Deutschland, Belgien, Tschechien) erwünscht, wobei der Schaum auch noch eine gewisse Mindeststabilität haben sollte.

Von besonderer technischer, insbesondere verfahrenstechnischer (s. Abschnitt 8.8.1) Bedeutung sind die Emulsionen, insbesondere die technischen Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung ihrer Stabilität. Hiermit werden wir uns im Absatz 902 auseinandersetzen.

Elektrische Beiträge zur Grenzflächenenergie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Elektrische Beiträge zur Grenzflächenenergie* ist noch nicht verfügbar. In ihm wird auch die nachfolgende Textpassage aufgehen:)

Der Zahlenwert von σ ist eine Materialeigenschaft, aber nicht des betrachteten physikalischen Systems alleine, sondern der Kombination aus diesem System (1) und

[¶]Der Koch kennt dieses Problem z.B. bei dem Anrühren von Sauce Bearnaise, einer Dispersion aus Butter, Eigelb und Weißwein, bei der das Eigelb zur Stabilisierung der Dispersion benötigt wird. Um diese Dispersion ausreichend feinteilig rühren zu können, muss die Viskosität der Butter durch Temperaturerhöhung ausreichend erniedrigt werden. Übersteigt jedoch die Temperatur einen Grenzwert, erstarrt das Eigelb und die Dispersion zerfällt in makroskopische Volumenelemente aus den Flüssigkeiten Butter und Wein und dem nunmehr festen Eigelb.

seiner jeweiligen Umgebung (2), in die das System (1) eingebettet ist.

$$\sigma = \sigma_{1,2} \quad (8.275)$$

Damit aber stellt sich sofort die Frage, ob sich bei der Betrachtung 3-er Materialien (1), (2) und (3) auf einfache Weise $\sigma_{1,3}$ aus $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ ausrechnen lässt. Dann ließe sich die Grenzflächenenergie einer beliebigen Materialkombination aus den σ -Werten berechnen, die für diese beiden Materialien gegenüber einem Standardmaterial, z.B. Wasser gelten. Wie man durch Messungen an einem geeignet ausgewählten Tripel von Materialien (XXX: präzisieren) leicht feststellen kann, ist σ i.a. nicht transitiv,

$$\sigma_{1,3} \neq \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \quad (8.276)$$

Nun haben wir aber bereits gelernt, dass die bei der Berührung zweier elektrisch nichtleitender Materialien auftretenden elektrostatischen Wechselwirkungen

1. auf der Wechselwirkung zwischen (bereits vorher vorhandenen) elektrischen Dipolen beruhen; oder
2. auf der Wechselwirkung zwischen Dipolen, die erst durch die Annäherung der beiden Materialien an einander induziert werden.

Daher versucht man nun, die Grenzflächenenergie $\sigma_{1,2}$, die zwischen 2 beliebigen Materialien (1) und (2) auftritt, in einen *polaren* und einen *unpolaren* (im englischen Sprachraum *polar* und *dispersiv*) Anteil aufzutrennen. Diese Auftrennung erfolgt empirisch durch Messung gegenüber 2 hierfür geeignet ausgewählte Referenzmaterialien, einer stark polaren Flüssigkeit, z.B. Wasser, und einer unpolaren Flüssigkeit, i.a. einer geeignet ausgewählten organischen Flüssigkeit. In vielen Fällen verhalten sich nun die jeweiligen polaren und unpolaren Anteile der Grenzflächenenergie für sich genommen transitiv.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Elektrische Beiträge zur Grenzflächenenergie* ist noch nicht verfügbar.)

Chemische Beiträge zur Grenzflächenenergie (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Chemische Beiträge zur Grenzflächenenergie* ist noch nicht verfügbar.)

Technische Emulsionen (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Technische Emulsionen* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere, umfangreiche noch fehlende Text des Abschnitts *Die Energieform Grenzflächenenergie* ist noch nicht verfügbar.)

8.2 Thermodynamik der dissipativen Ströme (-)

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir uns mehrfach und eingehend mit Austauschprozessen befasst. Allerdings haben wir uns dabei immer auf die Frage nach den Gleichgewichtszuständen beschränkt, die sich einstellen, wenn die hierfür nötigen Einstellvorgänge abgeklungen sind. Nun aber werden wir genau diese Einstellvorgänge behandeln. D.h. wir werden nach den Gesetzen fragen, die den räumlichen und zeitlichen Ablauf von thermodynamischen Austauschprozessen bestimmen, also nach den *Bewegungsgleichungen* (vgl. Abschnitt 3.3.14) *der Thermodynamik*. Dieser Teil der Thermodynamik wird meist als *Nichtgleichgewichts- oder irreversible Thermodynamik* bezeichnet. Beide Bezeichnungen sind meiner Einschätzung nach etwas irreführend, da sie einen Gegensatz konstruieren zum bisher behandelten Teil der Thermodynamik, der dann konsequenterweise auch als *Gleichgewichts-Thermodynamik* bezeichnet wird. Aus meiner Sicht existiert dieser Gegensatz nicht. Vielmehr behandeln wir nun lediglich einen Aspekt der Thermodynamik, den wir bisher außer Acht gelassen haben.

8.2.1 Der Nichtgleichgewichtszustand (-)

Wir betrachten also nun physikalische Systeme, deren räumliche Ausdehnung auf ein wohl definiertes Volumen V begrenzt ist, und die in diesem Volumen eine physikalisch homogene *Phase* bilden. Wie wir bereits zu Beginn des Abschnitts 8.1.13 erläutert haben, bedeutet das insbesondere, dass jeder extensiven Größe X_i dieses Systems eine volumenbezogene Dichte x_i zugeordnet werden kann, die i.a. ortsabhängig ist,

$$x_i = x_i(\vec{r}) \quad (8.277)$$

Lassen wir im gesamten Volumen V einen freien Austausch aller extensiven Größen des Systems zu, so gilt im Gleichgewicht (s. wieder Abschnitt 8.1.13)

$$\nabla_r (x_i(\vec{r})) \equiv 0 \quad \forall i \quad (8.278)$$

Wir wollen jedoch nun den Fall betrachten, dass zumindest für einige dieser extensiven Größen dieser freie Austausch so stark behindert ist, dass die Einstellung dieses Gleichgewichtes eine *messbare Zeit* benötigt. Mit dem Begriff *messbar* meine ich an dieser Stelle, dass diese Einstellzeit deutlich größer ist als die Zeit, die ein Experimentator benötigt, um eine oder mehrere der extensiven und/oder intensiven Größen des Systems an einer ausgewählten Stelle \vec{r} innerhalb des Volumens V zu messen. An einem System mit einer in diesem Sinne *messbaren* Einstellzeit sind offenbar auch Zustände beobachtbar, die die Gleichgewichtsbedingung 8.278 nicht erfüllen. Einen derartigen Zustand nennen wir einen *Nichtgleichgewichtszustand* des Systems. Er zeichnet sich dadurch aus, dass eine oder mehrere der x_i -Dichten nicht im ganzen Volumen V konstant ist bzw. sind. Da voraussetzungsgemäß der freie X_i -Austausch nicht vollständig unterbunden ist sondern nur (mehr oder weniger) behindert, müssen wir annehmen, dass ein derartiger Nichtgleichgewichtszustand nicht stationär ist, sondern sich (*von selbst*) mit der Zeit verändert.

An einem solchen System können wir also durch geeignete experimentelle Mittel zunächst einen definierten Nichtgleichgewichtszustand einstellen und danach z.B. den zeitlichen Ablauf (die *Kinetik*) des Übergangs des Systems von diesem Nichtgleichgewichtszustand in seinen Gleichgewichtszustand durch eine geeignete Folge von Messungen beobachten. Als konkrete und typische Beispiele für derartige kinetische Experimente bzw. Abläufe/Prozesse nenne ich

- die Messung des Temperatúrausgleichs innerhalb eines Metallstabes, also der Funktion $T(x, t)$, nachdem zuvor kurzzeitig Wärmeenergie auf eines seiner Endbereiche übertragen wurde;
- die quantitative Verfolgung des zeitlichen Ablaufs einer chemischen Reaktion z.B. durch Messung der Funktion $N_C(t)$ (C sei eines der Reaktionsprodukte), nachdem zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 die Ausgangsstoffe möglichst spontan in das Reaktionsgefäß eingegeben und vermischt wurden.
- die Messung (Text hier fortsetzen)

Ich betone an dieser Stelle erneut, dass auch für Systeme, die sich in einem derart definierten Nichtgleichgewichtszustand befinden, die in den bisherigen Kapiteln der (Gleichgewichts-)Thermodynamik entwickelten Gesetzmäßigkeiten ohne Ausnahme ihre Gültigkeit behalten. Einzige Voraussetzung ist, dass wir diese Zusammenhänge nicht mehr global sondern lokal und für dasselbe um denselben Ortsvektor \vec{r} zentrierte Volumenelement $\delta V(\vec{r})$ formulieren. Mit dem Übergang zu den Nichtgleichgewichtszuständen verliert also die bisherige Theorie der Thermodynamik nicht ihre Gültigkeit, sie wird lediglich zu einer nur noch **lokal gültigen** Theorie. Zur Berechnung des sich ergebenden globalen, d.h. für das gesamte Volumen V geltenden Zustands und insbesondere zur Berechnung von dessen zeitlicher Entwicklung benötigen wir eine Erweiterung der bisherigen Theorie. Deren Grundzüge werden wir uns in den nun folgenden Abschnitten erarbeiten.

8.2.2 Verallgemeinerte Ströme und thermodynamische Kräfte (-/-)

Um den räumlichen und zeitlichen Ablauf von Prozessen behandeln zu können, müssen wir erst einmal die Orts- und Zeitkoordinaten wieder in die Theorie einführen. Zu diesem Zweck gehen wir wieder zu der bereits im Abschnitt 8.1.13 behandelten Darstellung in Dichten über, vorzugsweise den auf das Volumen bezogenen Dichten und beschreiben das System z.B. durch die Funktion

$$h(\vec{r}) = h(T(\vec{r}); p(\vec{r}))$$

D.h. wir beschränken uns (zunächst) auf Systeme und Situationen, bei denen die Gibbs-Funktion $h(T, p)$ nicht auch noch explizit vom Ort \vec{r} abhängt. Wir beschränken uns also (zunächst) auf den Fall, dass sich an jedem Ort dasselbe physikalische System

befindet, so dass sich die Ortsabhängigkeit lediglich darin äußert, dass die Variablen sich mit dem Ort ändern,

$$\begin{aligned}\nabla h(\vec{r}) &\neq 0 \\ \nabla T(\vec{r}) &\neq 0 \\ \nabla p(\vec{r}) &\neq 0\end{aligned}$$

Wie wir bereits im Abschnitt 8.1.13 gesehen haben, kann sich das System dann nicht als ganzes im Gleichgewicht befinden. In diesem Sinne ist die o.a. Bezeichnung *Nichtgleichgewichtsthermodynamik* durchaus korrekt. Wir setzen aber voraus, dass lokal weiterhin thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, d.h. alle bisher erarbeiteten Beziehungen der Thermodynamik bleiben erhalten, solange sie sich auf denselben Ort \vec{r} und denselben Zeitpunkt t beziehen.

Auf das Faktum, nicht im Zustand des globalen Gleichgewichtes zu sein, antwortet das System mit Ausgleichsprozessen in der Form von Strömen,

$$\vec{j}$$

Wir betrachten also nun ein physikalisches System, das in dem von ihm eingenommenen Volumen V eine einzige homogene Phase bildet, und das sich zur Zeit t in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet. Diesen Zustand wollen wir durch die Funktion

$$e(\vec{r}; t) = e(s(\vec{r}; t); n(\vec{r}; t)) \quad (8.279)$$

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Verallgemeinerte Ströme und thermodynamische Kräfte* ist noch nicht verfügbar.)

8.2.3 Transportkoeffizienten (-/-)

- Unterscheidung zwischen den (gleichgewichts-thermodynamischen) *Materialparametern* (Abschnitt 8.1.8) und den *Transportkoeffizienten* der thermodynamischen Ströme - hier primär die grundsätzlichen Zusammenhänge bzw. typischen Ansätze für diese materialspezifischen Kenndaten - Hinweis auf die wichtigsten Einzelfälle Wärmeleitungs-koeffizient/Teilchendiffusionskonstante etc. s. nachfolgende Abschnitte -

(XXX: Der Text des Abschnitts *Transportkoeffizienten* ist noch nicht verfügbar.)

8.2.4 Teilchen-Diffusion (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Teilchen-Diffusion* ist noch nicht verfügbar.)

8.2.5 Wärmeleitung (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Wärmeleitung* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch die folgenden Gl.-en und deren Erläuterung enthalten:)

Die Differentialgleichung der Wärmeleitung lautet

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \Delta T = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \nabla * \nabla T = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (8.280)$$

c : Schallgeschwindigkeit in dem Material

Sie wird auch als das 2. *Ficksche Gesetz* bezeichnet. Unter Annahme geeigneter vereinfachender Bedingungen lautet deren Lösung einfach

$$J_E = \lambda \cdot \Delta T \cdot \frac{A}{x} \quad (8.281)$$

A : Querschnittsfläche der die Wärme transportierenden Schicht

x : Dicke dieser Schicht

Den Materialparameter λ nennt man die *Wärmeleitfähigkeit* des Materials.

8.2.6 Irreversible Strömungsmechanik (-/-)

(XXX: Der Kopftext des Abschnitts *Irreversible Strömungsmechanik* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch die nachfolgende Abb. 8 und deren Diskussion enthalten:) Dieses Bild ist das Ergebnis einer numerischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichung

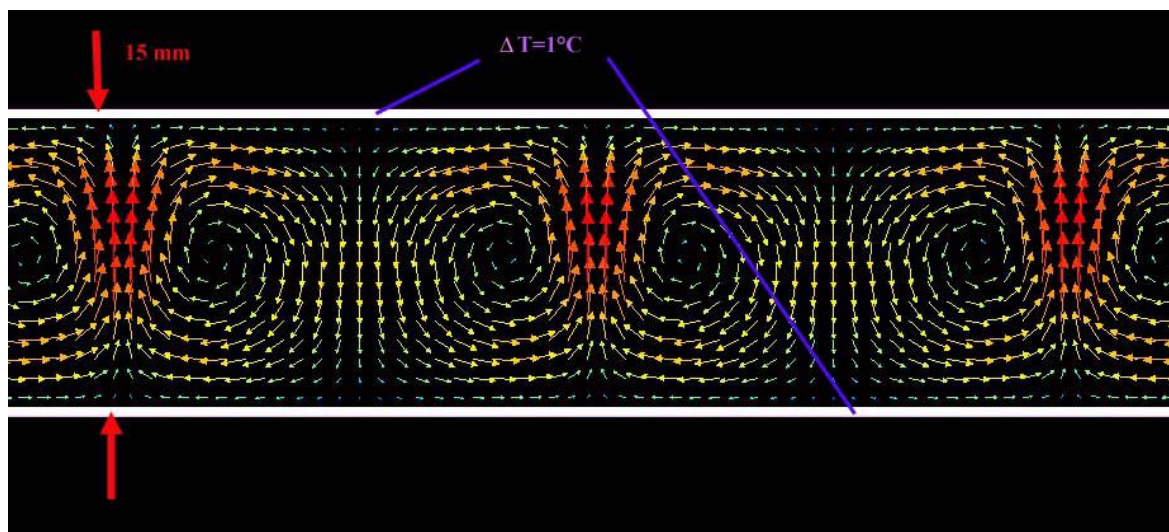


Abb. 8 Ausbildung regelmässig angeordneter Zellen aus Konvektionsströmen in einer zwischen 2 Platten eingeschlossenen Gasschicht

$$\Delta T = 1 \cdot K$$

(Quelle: diese Abb. basiert auf dem Bild BenardConvection.png aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und ist gemeinfrei; Urheber des Bildes ist Harke)

für dieses System. Bei der vorgegebenen Temperaturdifferenz von $1^\circ C$ zwischen der oberen und der unteren Platte ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit von maximal $0,3 \cdot \frac{mm}{s}$.



Abb. 9 Streifenförmig strukturierte Cirruswolken über dem Lac de Biscarrosse et Parentis (Les Landes; Frankreich)
(Quelle: Aufnahme des Autors 2011)

Laminare viskose Strömungen (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Laminare Strömungen* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch die nachfolgende Gl. herleiten und diskutieren:)

$$\rho \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} - \nabla p + \eta \cdot \Delta \vec{v} + \frac{1}{3} \cdot \eta \cdot \text{grad div } \vec{v} \quad (8.282)$$

Diese nach dem Mathematiker und Physiker *Claude Louis Marie Henri Navier* (* 1785 in Dijon; † 1836 in Paris) und nach Stokes benannte Navier-Stokes-Gleichung folgt also aus der Massen- und Impulserhaltung, wenn zusätzlich die Wirbelfreiheit der Strömung vorausgesetzt wird.

Stabilitätsbedingungen f. laminare Strömungen (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Stabilitätsbedingungen f. laminare Strömungen* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch die nachfolgende Abb. 9 und den diese Abb. erläuternden Text enthalten:)

Turbulente Strömungen (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Turbulente Strömungen* ist noch nicht verfügbar.)

8.2.7 Stationäre elektrische Ströme (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Stationäre elektrische Ströme* ist noch nicht verfügbar. In ihm wird auch das sog. Ohmsche Gesetz (nach *Georg Simon Ohm* (* 1789 in Erlangen; † 1854 in München) behandelt werden.)

(XXX: Der weitere Text des Kapitels *Thermodynamik der dissipativen Ströme* ist noch nicht verfügbar.)

8.3 Elektrochemie (-)

Die *Elektrochemie* als Teildisziplin der Physikalischen Chemie zeichnet sich dadurch aus, dass bei nahezu allen von ihr behandelten Prozessen Gesetzmäßigkeiten aus den Gebieten

- Gleichgewichts-Thermodynamik,
- Elektrostatik und
- Thermodynamik der dissipativen Ströme

eng miteinander verzahnt sind. Diese in der Tat nicht immer einfach zu durchschauende Situation wurde historisch oft sehr pragmatisch und phänomenologisch angegangen: Man benutzte sehr einfache theoretische Modellansätze und verbesserte die zunächst oft unbefriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Gegebenheiten, indem man diverse nur heuristisch begründbare stoff- oder gar experiment-spezifische Anpassungsparameter einführt wie z.B. die Aktivitätspotenziale für den Ionen- und Elektronenaustausch an Elektroden. (XXX weiteres Beispiel) Der aktuelle Zustand dieser Disziplin resultiert insbesondere daraus, dass die ersten Grundlagen schon um die Wende zum 19. Jahrhundert gelegt wurden, und dass andererseits die Theorie der Elektrochemie etwa ab 1925 als abgeschlossen angesehen wurde. Zu einer generellen Überarbeitung ihrer Strukturierung und insbesondere der Didaktik ihrer Darstellung ist es bis heute nicht gekommen.

Ich werde versuchen, den roten Faden dieses Gebietes in einer Weise darzulegen, die die Elektrochemie aus ihrer Isolierung löst, die engen Analogien zur Halbleiterphysik und zur Theorie der Vakuum-Elektronenröhren offensichtlich macht und die, soweit dies möglich ist, auf die Einführung elektrochemie-spezifischer Anpassungsparameter verzichtet. Dabei hoffe ich zeigen zu können, dass auch in diesem Fachgebiet ein Großteil der Basis-Phänomene allein mit Hilfe des Instrumentariums der sog. *Gleichgewichts-Thermodynamik* beschrieben werden kann, wenn dieses Instrumentarium denn nur konsequent angewendet wird. Erst wenn in merklichem Umfang stationäre (elektrische und Massen-)Ströme fließen, bleibt uns der Einsatz der Thermodynamik der dissipativen Ströme (Kapitel 8.2) nicht mehr erspart.

Ich werde jedoch auch nicht im Ansatz in der Lage sein, die Fülle der elektrochemischen Details zu behandeln, die man üblicherweise in einem Lehrbuch der Elektrochemie findet. Für eine Vertiefung dieses Gebietes empfehle ich [8].

Der Leser findet in den Abschnitten 8.3.1 und 8.3.2 eine Einführung in die für die Elektrochemie fundamentalen Begriffe elektrochemisches Potenzial, Elektrolyt und Dissoziation. Der Abschnitt 8.3.3 gibt eine gestraffte Darstellung der für das Verständnis der Elektrochemie fundamentalen Debye-Hückel-Theorie des abgeschirmten Coulomb-Potenzials. Im Abschnitt 8.3.4 werden wir diese Begriffe durch die Anwendung auf einige konkrete Elektrolyt-Systeme vertiefen.

(XXX: Der weitere, in dieses Kapitel einführende Text ist noch nicht verfügbar. Danach folgt:)

Historisch begann die Elektrochemie 1791 mit den Froschschenkel-Experimenten von *Luigi Galvani* (* 1737 in Bologna; † 1798 ebenda) und den Arbeiten von Volta ab 1799, der die für dieses Gebiet fundamentale Bedeutung des Zusammenwirkens von elektrischen und chemischen Effekten klar erkannte. Volta gelang es bereits im Jahr 1800, die erste funktionsfähige elektrochemische Spannungsquelle herzustellen. Damit wiederum waren systematische elektrochemische Laborexperimente möglich. Bereits in demselben Jahr 1800 gelangen dem Schriftsteller, Erfinder und Chemiker *William Nickolson* (* 1753 in London; † 1815 in Bloomsbury b. London) und dem Chirurgen *Anthony Carlisle* (* 1768 in Stillington/Engl.; † 1842 in London) die elektrochemische Zersetzung von Wasser. 1807 gelang Sir (seit 1812) *Humphry Davy* (* 1778 in Penzance/Cornwall; † 1829 in Genf) die elektrochemische Darstellung einiger Alkalimetalle aus ihren Salzen. Der Autodidakt Davy wurde in den nachfolgenden Jahren zu einem der Begründer der Elektrochemie und zu einem der bedeutendsten Chemiker des 19. Jahrhunderts. Faraday gelang eine erste logische Strukturierung dieses Gebietes durch die Einführung der grundlegenden Begriffe *Elektrolyt*, *Anode*, *Kathode* mit den zugehörigen *Anionen* und *Kationen* etc. , und Joule (1841) und Helmholtz (1847) erarbeiteten die thermodynamischen Grundlagen der galvanischen Elemente. Ihren vorläufigen Abschluss fand die Theorie 1923 durch die Arbeiten von Debye und *Erich Armand Arthur Joseph Hückel* (* 1896 in Charlottenburg (heute Berlin); † 1980 in Marburg), die das Konzept des *abgeschirmten Coulomb-Potenzials* von Ionen in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte entwickelten.

8.3.1 Die Energieform elektrochemische Energie (-)

Die Elektrochemie behandelt Prozesse, bei denen der Austausch von elektrischer Ladung **fest** mit dem Austausch der diese Ladung tragenden Teilchen verknüpft ist. In dem uns bereits geläufigen Formalismus der allgemeinen Dynamik wird daher die zugehörige Energieform

$$dE = U \cdot dQ + \mu \cdot dN \quad (8.283)$$

um die Bedingung

$$dQ = z \cdot Q_0 \cdot dN \quad ; \quad z \in \hat{\mathbf{G}} \quad (8.284)$$

ergänzt, Q_0 ist die Elementarladung (Abschnitt 4.3.1). z ist die für die aktuell betrachtete Sorte an geladenen Teilchen spezifische *Ladungszahl*. Durch diese Bedingung wird die Gl. 8.283 zu

$$dE = (z \cdot Q_0 \cdot U + \mu) \cdot dN = \mu^* \cdot dN \quad (8.285)$$

Die durch die Gl. 8.285 definierte intensive Variable μ^* bezeichnen wir als das *elektrochemische Potenzial* der betrachteten Teilchensorte. Es ist außer (z.B.) von T und p auch noch von dem elektrischen Potenzial U abhängig,

$$\mu^* = \mu^*(T, p, U) \quad (8.286)$$

Tauschen nun 2 Systeme (1) und (2), z.B. ein *Elektrolyt* (s.u.) und eine metallische Elektrode bei konstanten Werten von T und p eine Teilchensorte (a) frei aus, so gilt im Gleichgewicht

$$(\mu_a^*)^{(1)} = (\mu_a^*)^{(2)} \quad (8.287)$$

so dass i.a.

$$\mu_a^{(1)} \neq \mu_a^{(2)} \quad (8.288)$$

Der sich im Gleichgewicht einstellende Unterschied $\mu_a^{(1)} - \mu_a^{(2)}$ in den **chemischen** Potenzialen ist insbesondere bedingt durch die Differenz der **elektrischen** Potenziale, die zwischen den beiden den Kontakt bildenden Systemen herrscht,

$$\mu_a^{(1)} - \mu_a^{(2)} = f(U^{(1)} - U^{(2)}) \quad (8.289)$$

Ist umgekehrt die Größe $\mu_a^{(1)} - \mu_a^{(2)}$ (durch geeignet ausgewählte zusätzliche Bedingungen, z.B. infolge der externen Vorgabe von Variablen des Systems) vorgegeben, resultiert hieraus eine wohl definierte *Kontaktspannung* $U^{(1)} - U^{(2)}$. Näheres hierzu s. Abschnitt 8.3.5

Die Erweiterung dieser Beschreibung auf Systeme, die eine Anzahl $n > 1$ von unterschiedlichen Ionen enthalten, von denen bei der Herstellung eines Kontaktes eines Systems (1) mit einem System (2) alle Teilchenarten oder auch nur ein Teil von ihnen frei zwischen den beiden Systemen ausgetauscht werden, ist unmittelbar einsichtig: Die Energieform elektrochemische Energie hat nun die Struktur

$$dE = \sum_{i=1}^n (z_i \cdot Q_0 \cdot U + \mu_i) \cdot dN_i = \sum_{i=1}^n \mu_i^* \cdot dN_i \quad (8.290)$$

Jedem dieser n Teilchensorten ist nun ein elektrochemisches Potenzial μ_i^* zugeordnet. Das besondere an den elektrochemischen Vorgängen beruht nun zum großen Teil darauf, dass jede Teilchensorte wohl sein eigenes, ihm zugeordnetes chemisches Potenzial μ_i besitzt, das elektrische Potenzial U jedoch für alle Teilchensorten dasselbe ist.

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Die Energieform elektrochemische Energie* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.2 *Elektrolyt, Dissoziation (-)*

Wir betrachten nun Systeme, die aus mindestens 2 Komponenten bestehen:

1. einer Flüssigkeit, in der die übrige(n) Komponente(n) lösbar ist (sind); und
2. einer (oder mehreren) Substanz(en), die in dieser Flüssigkeit lösbar ist (sind) und deren Teilchen dabei zumindest zu einem gewissen relativen Anteil in positiv bzw. negativ geladene Teilchen (Ionen) zerfallen. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Dissoziation*.

2- oder Mehrstoff-Systeme mit diesen Eigenschaften bezeichnet als *Elektrolyte*. Ein wohl bekanntes Beispiel für ein derartiges System ist eine Lösung von Kochsalz ($NaCl$) in Wasser. Hierbei zerfällt das Kochsalz nahezu vollständig gem. der Reaktions-Gl.



In diesem Beispiel sind die gebildeten Ionen beide einfach geladen. Häufig treten aber auch mehrfach geladene Ionen auf.

Verläuft diese Dissoziation nahezu vollständig, bezeichnet man das System (aus Lösungsmittel und ionen-bildender Substanz) als einen *starken Elektrolyten*. Wenn dagegen die in der Flüssigkeit gelöste Substanz nur zu einem geringen Bruchteil in Ionen zerfällt, während der überwiegende Teil als nicht-dissoziierte Moleküle gelöst wird, bezeichnet man dieses System als einen *schwachen Elektrolyten*. Das Verhältnis

$$\alpha_i = \frac{N(\text{dissoziierter } i\text{-Moleküle})}{N(\text{insgesamt in der Lösg. vorh. } i\text{-Moleküle})} \quad (8.292)$$

bezeichnet man als den *Dissoziationsgrad* α_i der Substanz i in dem betrachteten Elektrolyten. Wie in der Literatur weitgehend einheitlich üblich, kennzeichne ich den Dissoziationsgrad mit dem Buchstaben α , obwohl dieser Buchstabe schon für viele andere Materialparameter hat herhalten müssen. In einer Kochsalz-Lösung, in der sowohl das Chlor als auch das Natrium **nur** in Form von Kochsalz zugegeben worden ist (!), beträgt der Dissoziationsgrad von Kochsalz

$$\alpha_{NaCl} = \frac{N(Na^+)}{N(Na^+) + N(NaCl)} = \frac{N(Cl^-)}{N(Cl^-) + N(NaCl)} \lesssim 1 \quad (8.293)$$

Starke und schwache Elektrolyte zeigen bzgl. vieler Details ein substanziell unterschiedliches Verhalten. Ich werde hierauf noch mehrfach zurück kommen. (XXX: präzisieren)

Viele als Lösungsmittel zum Aufbau eines Elektrolyten dienende Flüssigkeiten sind ihrerseits in der Lage, durch Dissoziation in Ionen zu zerfallen. In dem sich auf diese Weise bildenden Elektrolyten besteht dann sowohl das Lösungsmittel als auch die gelöste Substanz aus demselben Stoff. Ein typisches Beispiel für eine Flüssigkeit

mit diesem Verhalten ist Wasser. Dessen Dissoziation erfolgt nach dem Reaktions-Schema



Um die real ablaufenden chemischen Vorgänge korrekt wieder zu geben, muss ich ergänzen, dass die H^+ -Ionen in Wasser nicht als isolierte Teilchen bestehen bleiben. Sie lagern sich vielmehr überwiegend jeweils an ein nicht dissoziiertes Wassermolekül an und bilden mit diesem das sog. *Hydronium-Ion*,



Dieses Detail verändert insbesondere die Beweglichkeit des positiven Ions, nicht dagegen die verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen. Der Einfachheit halber werden wir es daher b.a.w. außer Acht lassen.

Der Dissoziationsgrad von Wasser beträgt bei Raumtemperatur

$$\alpha_{H_2O}(T = 20^\circ C) = \frac{N(H^+)}{N(H_2O) + N(H^+)} = \frac{N(OH^-)}{N(H_2O) + N(OH^-)} \quad (8.296)$$

$$\begin{aligned} &\approx 1 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \\ \alpha_{H_2O} &\cong \frac{N(H^+)}{N(H_2O)} = \frac{N(OH^-)}{N(H_2O)} \end{aligned} \quad (8.297)$$

Im Sinne der allgemeinen Dynamik sind Dissoziationsprozesse Teilchenaustauschprozesse zwischen dem von den nicht dissoziierten Teilchen gebildeten System (1) und dem von den dissoziierten Teilchen gebildeten System (2). Sie bilden also eine Unterklasse der im Abschnitt 8.1.12 behandelten chemischen Reaktionen. Die Berechnung der sich in einem Elektrolyten im thermodynamischen Gleichgewicht einstellenden Ionen-Konzentrationen erfolgt daher in weitgehender Analogie zu der im Abschnitt 8.1.12 geschilderten Vorgehensweise. Im Abschnitt 8.3.4 werden wir dieses Konzept auf einige wichtige Typen von Elektrolyten anwenden.

8.3.3 Das abgeschirmte Coulomb-Potenzial (-)

Sobald wir den Vorgang der Dissoziation einer Substanz in einem Lösungsmittel näher betrachten, insbesondere die hierfür erforderliche Energie, wird offensichtlich, dass hierbei ein von uns bisher nicht betrachteter Effekt zum Tragen kommt: Um z.B. ein *NaCl*-Molekül im Vakuum in seine ionischen Bestandteile aufzutrennen, benötigt man eine Energie von

$$\Delta \hat{e}_{\text{Ion.}}(NaCl) = 7,9 \cdot \frac{eV}{\text{Teilchen}} \quad (8.298)$$

In Wasser läuft dieser Prozess ab unter Aufnahme einer Energie von etwa

$$\Delta \hat{e} \approx 4 \cdot \frac{kJ}{N_A \cdot \text{Teilchen}} = 4,1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{eV}{\text{Teilchen}} \quad (8.299)$$

Der genaue Zahlenwert ist u.a. deutlich von der relativen *NaCl*-Teilchenkonzentration abhängig. Für den analogen Prozess werden also in dem Lösungsmittel Wasser nur

noch annähernd 0,5% der im Vakuum erforderlichen Energie benötigt. Wodurch kommt es aber zu diesem enormen Unterschied im Energiebedarf?

Um uns einer Antwort auf diese Frage zu nähern, erinnern wir uns daran, dass die Energie, die zur Trennung 2-er elektrischer Ladungen entgegengesetzter Polarität erforderlich ist, sich nach diesem Prozess in Form der Feldenergie des hierbei aufgebauten elektrostatischen Feldes wieder findet (s. Abschnitt 4.3.4). Sobald also durch einen zusätzlichen Effekt das nach der Trennung der beiden Partner entstehende elektrische Feld in seiner Gesamtausdehnung derart reduziert wird, dass das Integral der Feldenergie abnimmt, nimmt in gleichem Umfang auch die zur **Trennung** der Partner erforderliche Energie, also die Dissoziations-Energie ab. Dies gelingt, wenn das Lösungsmittel elektrisch polarisierbar ist (s. Abschnitt 4.4.4) und/oder bereits frei bewegliche elektrisch geladene Teilchen enthält. Die sich dann einstellende Ladungsverteilung ist in der Abb. 10 veranschaulicht: Jedes Ion ist von einer *Wolke* an

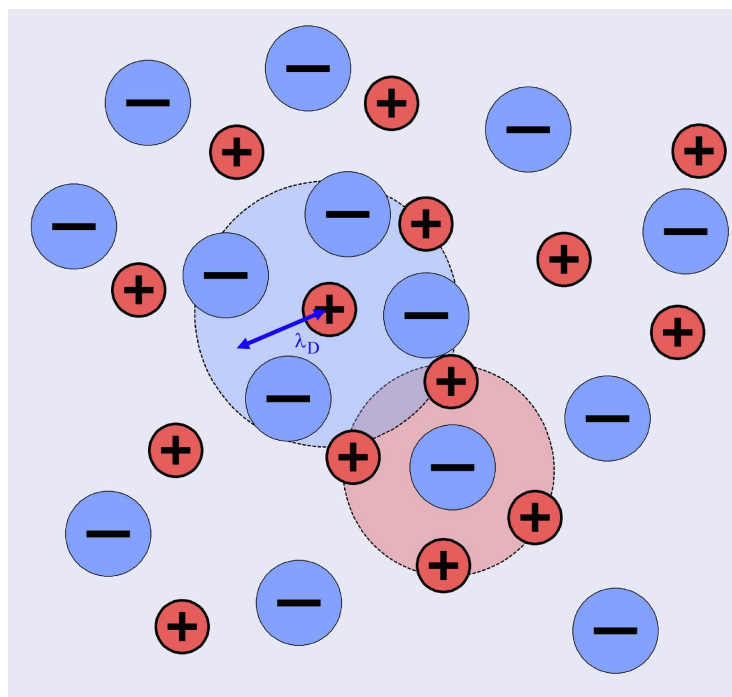


Abb. 10 Prinzipskizze der Ionenverteilung in einem Elektrolyten

(Quelle: diese Abb. basiert auf dem Bild Ionenverteilung_inLoesung.svg v. 16.12.2009 aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation Version 1.2; der Urheber dieses Bildes ist Roland1952)

Elektrolyt-Flüssigkeit umgeben mit einer Überschussladung, die mit der Ladung des Ions übereinstimmt. Dadurch ist das elektrische Feld außerhalb dieser Wolke nahezu $= 0$. Über größere räumliche Bereiche ist weiterhin Ladungsneutralität gegeben, weil nämlich zu jedem heraus gegriffenen Ion und seiner Ladungswolke sich an anderer

Stelle ein Ion entgegengesetzter Polarität finden lässt mit einer analogen Konfiguration umgekehrter Polarität. Insgesamt ist die Ausbreitung des elektrischen Feldes nun auf eng begrenzte Wolken um jedes Ion begrenzt. Diese Wolken haben typische Abmessungen von

$$\lambda_D \approx 0,5 \dots 2 \cdot nm \quad (8.300)$$

Eine unmittelbar einsichtige weitere Folge dieser Abschirmung ist eine Reduzierung der makroskopisch beobachtbaren Ionenbeweglichkeit in dem Elektrolyten, da sich jedes Ion zusammen mit seiner Polarisierungs-Wolke bewegen muss; s. hierzu Abschnitt 8.3.6. (XXX: präzisieren)

Die bisherige Darstellung ist eine anschauliche Beschreibung der *Debye-Hückel-Theorie des abgeschirmten Coulomb-Potenzials* von Ionen in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte ([9]). Diese erfuhr eine wesentliche Erweiterung durch Onsager, weshalb sie heute oft als *Debye-Hückel-Onsager-Theorie* bezeichnet wird. Diese Theorie werden wir nun etwas genauer behandeln.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Das abgeschirmte Coulomb-Potenzial* ist noch nicht verfügbar. Er wird auch auf [53] hinweisen und die nachfolgende Gl.-en herleiten:)

$$U(r) = \frac{Q_0}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\lambda_D}}}{r} \quad (8.301)$$

wobei

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \kappa \cdot T_e}{n_e \cdot Q_0^2}} \quad (8.302)$$

Erfolgt die Abschirmung durch Ionen anstelle von Elektronen, muss Q_0^2 durch $(z \cdot Q_0)^2$ ersetzt werden.

8.3.4 Einige Elektrolyt-Systeme (-)

Wir werden nun für einige einfach zusammengesetzte Elektrolyte die Konzentrationen der in ihnen vorhandenen Ionen berechnen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellen und beginnen mit dem , 1-Stoff-Elektrolyten.

1-Stoff-Elektrolyte (-)

Als *1-Stoff-Elektrolyte* bezeichnet Elektrolyte, deren alleinige Ionenquelle das Elektrolyt-Material selbst ist. D.h. wir fragen nach dem Gleichgewicht der chemischen Reaktion



Findet die Reaktion unter Vorgabe der Variablen Temperatur T und Druck p statt, dann lautet die Gleichgewichtsbedingung für diese Reaktion

$$-a \cdot \mu_{A^+} - b \cdot \mu_{B^-} + c \cdot \mu_C = 0 \quad (8.304)$$

(XXX: Der an dieser Stelle noch vorgesehene Text ist noch nicht verfügbar.)

Wie sich noch zeigen wird, ist es für die vorliegende Aufgabenstellung vorteilhaft, als Referenz-Teilchenzahl N_{Ref} die Anzahl an C -Teilchen zu wählen, die das System in einem hypothetischen Ausgangs-Zustand besaß, in dem noch gar keine A^+ - oder B^- -Ionen vorhanden waren. Dann folgt

$$\frac{(\hat{n}_{A^+})^a \cdot (\hat{n}_{B^-})^b}{(\hat{n}_C)^c} = K^*(T, p) \quad (8.305)$$

Wir wollen zunächst Materialien betrachten, die einen **schwachen** Elektrolyten bilden. Dann gilt (s. die oben vereinbarte Definition der Referenz-Teilchenanzahl)

$$\hat{n}_C \lesssim 1 \quad (8.306)$$

und die Gl. 8.305 vereinfacht sich zu

$$(\hat{n}_{A^+})^a \cdot (\hat{n}_{B^-})^b = K(T, p) \quad (8.307)$$

Wir betrachten hierzu einige konkrete Beispiele, zunächst das bereits erwähnte *Wasser*. Dieses dissoziiert gem. dem Reaktions-Schema



D.h. die Vorfaktoren des Reaktions-Schemas sind nun alle = 1 und die Gl. 8.307 lautet

$$\hat{n}_{H^+} \cdot \hat{n}_{OH^-} = K^{(H_2O)}(T, p) \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ für die NB } T = 300 \cdot K; p = 1 \cdot 10^5 \cdot Pa \approx 1 \cdot bar \quad (8.309)$$

Durch die Reaktion 8.308 wird die gesamte elektrische Ladung des Systems nicht verändert. Solange in dem Wasser keine weiteren Stoffe gelöst sind, die durch Dissoziation Ionen erzeugen können, gilt daher

$$\hat{n}_{H^+} = \hat{n}_{OH^-} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ für reines Wasser unter NB} \quad (8.310)$$

Da sich die Ionenkonzentration um viele Größenordnungen ändern kann, wird in der Elektrochemie sehr häufig anstelle der relativen Ionenkonzentration deren Logarithmus angegeben. Man nennt den Ausdruck

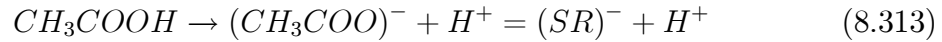
$$-\log_{10}(\hat{n}_{H^+}) = pH \quad (8.311)$$

den *pH-Wert* der betrachteten Flüssigkeit. Reines Wasser hat offenbar einen pH-Wert von

$$pH(\text{Wasser}) = 7 \quad (8.312)$$

Unser nächstes Beispiel ist die umgangssprachlich als *Eisessig* (in reiner Form) bzw. *Essigsäure* (in mit Wasser verdünnter Form) bezeichnete *Ethansäure* (CH_3COOH).

In reiner Form bildet sie ebenfalls einen schwachen 1-Stoff-Elektrolyten und dissoziiert nach dem Reaktions-Schema



Zur Erleichterung der Schreibweise werde ich, wie in der Gl. 8.313 bereits angeführt, im nachfolgenden Text häufig das negativ geladene Ion einer organischen Säure mit dem Buchstaben SR (für *Säurerest*) abkürzen. Im Verlauf einer längeren Rechnung werde ich dann die undissoziierte Säure mit dem Buchstaben S abkürzen.

Als Referenz-Teilchenzahl N_{Ref} wählen wir wieder die im hypothetischen Ausgangszustand, in dem noch gar keine H^+ - oder $(SR)^-$ -Ionen entstanden waren, vorhandenen CH_3COOH -Teilchen. Im thermodynamischen Gleichgewicht unter Vorgabe von T und p gilt dann

$$\hat{n}_{(SR)^-} \cdot \hat{n}_{H^+} = K^{(CH_3COOH)}(T, p) = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ für } T=300 \cdot K \text{ und } p = 1 \cdot \text{bar} \quad (8.314)$$

In diesem Zustand ist Eisessig also eine schwache Säure mit einem pH-Wert von

$$pH(\text{Eisessig}) = -\log_{10}(\sqrt{1,74 \cdot 10^{-5}}) = 2,38 \quad (8.315)$$

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *1-Stoff-Elektrolyte* ist noch nicht verfügbar.)

2-Stoff-Elektrolyte (-)

Wir betrachten also nun Systeme, die aus einem Lösungsmittel und einem in ihm gelösten und zumindest teilweise ionisierten Stoff bestehen. Als erstes konkretes Beispiel betrachten wir in Wasser gelöste (d.h. verdünnte) Essigsäure, s Absatz *1-Stoff-Elektrolyte* ab S. 914. Es ist nun sinnvoll, **alle** Teilchenkonzentrationen auf dieselbe Referenz-Teilchenanzahl zu beziehen. Hierfür wählen wir sinnvollerweise die Anzahl an Wassermolekülen, und zwar wieder in dem hypothetischen Ausgangszustand, in dem noch keine Dissoziation des Wassers stattgefunden hat. Im Gleichgewicht ist dann wieder die Gl. 8.309 erfüllt,

$$\hat{n}_{H^+} \cdot \hat{n}_{OH^-} = K^{(H_2O)}(T, p) \quad (8.316)$$

sowie eine der Gl. 8.314 entsprechende, nun aber anders bezogene Gleichung:

$$\frac{\hat{n}_{(SR)^-} \cdot \hat{n}_{H^+}}{\hat{n}_{(CH_3COOH)}} = K^{(CH_3COOH)}(T, p) \quad (8.317)$$

Wenn wir eine Menge Essigsäure der Masse $M(CH_3COOH)$ in eine Menge Wasser der Masse $M(H_2O)$ eingeben, so beträgt die Säurekonzentration in dem hypothetischen Ausgangszustand, in dem die Säure noch nicht dissoziiert ist,

$$\hat{n}_{(CH_3COOH)}^{(0)} = \frac{M(CH_3COOH)}{M(H_2O)} \cdot \frac{\tilde{m}_{H_2O}}{\tilde{m}_{CH_3COOH}} \quad (8.318)$$

(\tilde{m}_i ist die Molmasse der Teilchensorte i , s. Abschnitt 8.1.2). Der in einem realen Zustand gegebenen Dissoziationsgrad beträgt dann

$$\alpha = \frac{\hat{n}_{(SR)^-}}{\hat{n}_{(CH_3COOH)}^{(0)}} \quad (8.319)$$

Außerdem gilt auch für dieses System die Erhaltung der integralen Ladungsneutralität. Diese Bedingung lautet nun

$$\hat{n}_{H^+} - \hat{n}_{OH^-} - \hat{n}_{(SR)^-} = 0 \quad (8.320)$$

Aus diesen 3 Gl.-en 8.316, 8.317 und 8.320 können wir also die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellenden Werte der 3 Variablen \hat{n}_{H^+} , \hat{n}_{OH^-} und $\hat{n}_{(SR)^-}$ berechnen:

(XXX: Der diese Beziehungen herleitende Text ist noch nicht verfügbar.)

Eine wesentliche Vereinfachung in diesen Beziehungen ergibt sich, wenn wir den Beitrag der Dissoziation des Wassers für die sich einstellende Konzentration an H^+ -Ionen vernachlässigen dürfen. Dann gilt nämlich einfach

$$\hat{n}_{(SR)^-} \approx \hat{n}_{H^+} \quad (8.321)$$

und die Gl. 8.317 vereinfacht sich zu

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \hat{n}_{(S)}^{(0)} = K^{(S)}(T, p) \quad (8.322)$$

In dieser Form findet man diesen Zusammenhang in der Literatur als das nach dem Chemiker *Wilhelm Ostwald* (* 1853 in Riga; † 1932 in Großbothen b. Leipzig) benannte *Ostwaldsche Verdünnungs-Gesetz*. Wir erkennen unmittelbar die Zunahme des Dissoziationsgrades α mit abnehmender Einwaagekonzentration $\hat{n}_{(S)}^{(0)}$. Sobald wir in der Lage sind, den Dissoziationsgrad zu messen, können wir also über eine Verdünnungsreihe die Funktion $\alpha = \alpha(\hat{n}_{(S)}^{(0)})$ und damit die Konstante $K^{(S)}(T, p)$ quantitativ bestimmen. Ostwald benutzte dieses Gesetz zur Deutung der von ihm durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolyten (s. auch Abschnitt 8.3.6).

Abschließend halte ich den Hinweis für angezeigt, dass die Gl. 8.322 nur für nicht zu stark verdünnte Elektrolyte gültig ist, nämlich nur solange die Beziehung 8.321 erfüllt ist. M.a.W. der pH-Wert der fertigen Lösung muss noch ausreichend unter dem Neutralpunkt des Wassers ($pH(H_2O) = 7$) liegen.

(XXX. Der weitere Text des Absatzes *2-Stoff-Elektrolyte* ist noch nicht verfügbar.)

Mehrstoff-Elektrolyte (-/-)

Von besonderem praktischen Interesse sind nun Elektrolyte, die mehr als 2 verschiedene Stoffe enthalten. Wenn dann zumindest einige der von diesen Stoffen

gebildeten Ionen identisch sind, ergeben sich interessante gegenseitige Abhängigkeiten, die sich in vielen technischen (und biologisch) Anwendungen ausgenutzt werden. Insbesondere ändern sich diese Abhängigkeiten stark mit der Teilchenkonzentration dieser Ionen. So lassen sich gewisse Verhaltensweise z.B. über den sich insgesamt einstellenden pH -Wert annähernd ein- und ausschalten.

Wir behandeln zunächst das wichtige Beispiel einer sog. Pufferlösung. Diese enthält insbesondere eine schwache Säure und eines ihrer Salze. Als konkretes Beispiel untersuchen wir eine Lösung von Essigsäure (CH_3COOH) und Ammoniumazetat ((CH_3COONH_4) in Wasser.

(XXX: Der die nachfolgende Gl. herleitende Text ist noch nicht verfügbar.)

$$pH = pK_S + \log \frac{\hat{n}_{(Azetat)}^{(0)}}{\hat{n}_{(S)}} \quad (8.323)$$

Unter den oben genannten Voraussetzungen ist also der pH -Wert der Lösung nur noch eine Funktion des Verhältnisses der Einwaagen von Salz und Säure der Pufferlösung. Diese Gl. 8.323 wird in der Literatur oft nach dem amerikanischen Chemiker und Biologe *Lawrence Joseph Henderson* (* 1878 in Lynn/Mass.(USA); † 1942 in Cambridge/Mass.) und dem dänischen Physiker und Chemiker *Karl Albert Hasselbalch* (* 1874 in Aastrup (Dänemark); † 1962) (XXX: präzisieren) benannt und als die *Hendersson-Hasselbalch-Gleichung* bezeichnet.

(XXX: Der weitere, umfangreiche Text des Absatzes *Mehrstoff-Elektrolyte* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX. Der weitere Text des Abschnitts *Einige Elektrolyt-Systeme* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.5 Elektrochemische Kontakte (-/-)

Wir betrachten nun Prozesse des Ladungs- und Teilchenaustausches zwischen einem physikalischen System (1), das eine gewisse Anzahl unterschiedlicher, in ihm frei beweglicher und geladener Teilchen enthält, und einem physikalischen System (2), das sich mit dem System (1). in *Kontakt* befindet. Damit ist gemeint, dass durch diesen Kontakt der Austausch einiger (oder auch aller) dieser verschiedenen Teilchensorten möglich ist. Ist das System (1) ein Elektrolyt entsprechend der im Abschnitt 8.3.2 gegebenen Definition, und besteht das System (2) aus einem festen, elektrisch leitenden Metall, so nennt man dieses Stück Metall eine *Elektrode*. .

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Elektrochemische Kontakte* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.6 Stationäre Ströme in Elektrolyten (-/-)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Stationäre Ströme in Elektrolyten* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.7 Gasentladungen (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Gasentladungen* ist noch nicht verfügbar.)

8.3.8 Plasmen (-/-)

Der *Brockhaus* ([4] im Heft 15 (*Anhang*)) definiert ein *Plasma* (von $\pi\lambda\sigma\mu\alpha$ (griech.); das Gebilde, das Geformte) als

ein quasi-neutrales ionisiertes heißes Gas aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen

(Mit der Vorsilbe quasi ist wohl gemeint, dass dieses Gas nicht nur als ganzes, sondern auch schon jedes genügend groß gewählte Teilvolumen elektrisch neutral ist.) Wir werden uns im Laufe dieses Abschnitts in die Lage versetzen, diesen häufig auch als 4. *Aggregatzustand* bezeichneten neuen Zustand von Materie präziser zu fassen. Insbesondere werden wir quantitative Bedingungen angeben, die erfüllt sein müssen, damit wir bereit sind, ein auf ein bestimmtes Volumen eingeschränktes Kollektiv von Teilchen als *Plasma* zu bezeichnen.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Plasmen* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Kapitels *Elektrochemie* ist noch nicht verfügbar.)

8.4 Statistische Thermodynamik (*)

In dem bisher dargestellten Zugang zur Thermodynamik habe ich für ein tiefer gehendes Verständnis der dynamischen Größe *Entropie* dem Leser keinerlei Hilfestellung gegeben und mich auf den Hinweis beschränkt, dass die Situation bei der Einführung anderer dynamischer Größen, z.B. des (mechanischen) Impulses auch nicht anders gewesen ist. Die nun folgende statistische Thermodynamik wird dieses Dilemma für die Entropie beheben und eine logisch konsistente statistische Definition dieser Größe liefern. Wissenschaftshistorisch betrachtet stand diese Sichtweise sogar am Anfang. *Ludwig Boltzmann* (* 1844 in Wien; † 1906 in Duino/Triest) führte 1866 die Entropie als Maß für die Anzahl der *gemischten* sog. *Mikrozustände* des Systems ein ([10]). Die Deutung dieser Mikrozustände konnte allerdings noch nicht quantenmechanisch erfolgen, sondern bleibt zwangsläufig im Rahmen der aktuellen, also klassischen Mechanik. Dadurch entstand das Problem des Abzählens von i.a. unendlich vielen, oft sogar überabzählbar vielen dieser Mikrozustände. Die damit verbundenen Konvergenzprobleme haben den Physikern des ausgehenden 19. Jahrhunderts lange Zeit großes Kopfzerbrechen bereitet. Diese fundamentale Problematik wurde durch die Quantenmechanik im Grundsatz behoben, sie kann heute höchstens noch in einem konkreten Fall im Zuge des an dieser Stelle gewählten Näherungsverfahrens wieder in Erscheinung treten.

Von besonderer Bedeutung für die statistische Thermodynamik ist die Behandlung von sog. *Vielteilchensystemen*. Der in den meisten Lehrbüchern (s. z.B.

[11]) beschrittene Weg besteht darin, zunächst von den Zuständen **eines** Teilchens zu sprechen und danach von den sog. *Ensemble-Mittelwerten* eines N-Teilchensystems. Diese Ensemble-Mittelwerte entstehen dadurch, dass diese 1-Teilchenzustände in unterschiedlichem Umfang *besetzt* werden. Ich habe mich für einen anderen Weg entschieden, den ich für logisch einfacher strukturiert und damit letztlich auch leichter durchschaubar halte: Wenn ich von einem Zustand eines physikalischen Systems spreche, meine ich immer einen Zustand, wie er bereits im Abschnitt 3.3.1 definiert worden ist, d.h. eine vollständige Beschreibung des gesamten Systems. Auch bei einem System, das aus N Teilchen aufgebaut ist (oder - präziser formuliert - dass man sich derart aufgebaut vorstellen darf), meine ich mit einem Zustand immer den des gesamten Systems. Wie diese Zustände mit denen zusammenhängen, die ein System annehmen kann, das aus nur einem dieser Teilchen besteht, (bei dem in der Sprechweise der Dynamik die Variable Teilchenzahl den Wert 1 hat,) werden wir dann im Abschnitt 8.4.7 behandeln. Diesen von mir gewählten Zugang zur statistischen Thermodynamik findet der Leser z.B. bei ([12]) . Im übrigen empfehle ich als weiterführende Literatur zur modernen statistischen Thermodynamik das Lehrbuch [2].

8.4.1 Mikro- und Makrozustände (*)

Ausgangspunkt unseres Weges in die statistische Thermodynamik ist eine der Grundaussagen der Quantenmechanik (Heft 7), dass nämlich das Verhalten eines jeden physikalischen Systems eindeutig bestimmt ist durch die Angabe sämtlicher Eigenzustände zu einem geeignet ausgewählten Satz von endlich vielen physikalischen Größen. In diesem Satz von Größen ist in jedem Fall die Energie enthalten. Zu jedem dieser Zustände gehört ein Satz von Eigenwerten dieser Größen, also auch der Energie. Diese Werte sind diskret über einen gewissen Wertebereich (der auch den Wert ∞ einschließen kann) verteilt, d.h. die Anzahl dieser Eigenwerte ist höchstens abzählbar unendlich groß. In der Sprechweise der modernen Mathematik hat die Menge der Eigenwerte höchstens die Mächtigkeit abzählbar unendlich (Abschnitt 3.1.3). Daher ist auch die Anzahl der Zustände eines Systems maximal abzählbar unendlich groß, s. Absatz *Mengentheoretische Grundbegriffe* (S. 140). Einen bestimmten Zustand kennzeichnen wir auch an dieser Stelle der Formulierung von Dirac folgend (s. Kapitel 7.3) durch die Schreibweise $|n_i\rangle$, wobei n_i einem vollständigen Satz von Quantenzahlen (Abschnitt 7.5) entspricht.

Der Übergang vom mikroskopischen, d.h. quantenmechanischen Blickwinkel, nämlich der

- . *Betrachtung eines konkreten physikalischen Systems,*
- . *Definition der geometrischen oder anderen Randbedingungen und*
- . *quantenmechanischen Berechnung der Eigenzustände dieses Systems*

zur makroskopischen Betrachtungsweise vollzieht sich nun dadurch, dass aus der Gesamtmenge der möglichen Zustände des Systems diejenigen $\{|n_i\rangle\}$ ausgewählt werden, die gewisse makroskopische Bedingungen erfüllen, nämlich dass die Erwartungswerte

gewisser makroskopisch messbarer Größen vorgegebene Werte annehmen. Um das Verständnis nicht unnötig durch überzogene Abstraktion und Allgemeinheit der Darstellung zu erschweren, werde ich in diesem Abschnitt - stellvertretend für andere Möglichkeiten - als primäre makroskopische Variablen ausschließlich den Satz (E, V, N) verwenden. Wir fordern also, dass

$$\begin{aligned} \langle n_i | \mathbf{E} | n_i \rangle &= E \\ \langle n_i | \mathbf{V} | n_i \rangle &= V \\ \langle n_i | \mathbf{N} | n_i \rangle &= N \end{aligned} \tag{8.324}$$

- \mathbf{E} : quantenmechanischer Operator der Energie;
- \mathbf{V} : quantenmechanischer Operator des Volumens;
- \mathbf{N} : quantenmechanischer Operator der Teilchenzahl.

Diese Bedingungen 8.324 werden dem betrachteten System *von außen* vorgegeben. Zusätzlich können sie auch unmittelbar in die quantenmechanische Berechnung der Zustände eingehen.

Das Grundpostulat der statistischen Thermodynamik besteht nun in folgenden Annahmen:

Axiom 48 *Der Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen System hat die folgenden Auswirkungen:*

1. Es tritt eine zusätzliche Störung des Systems auf in einer Weise, dass die Eigenzustände nicht signifikant verändert werden, ein Übergang von einem Zustand $|n_i\rangle$ in einen anderen $|n_k\rangle$ aber ständig erfolgen kann.
2. Das System kann nur diejenigen Zustände $\{|n_i\rangle\}$ annehmen, die die von außen vorgegebenen Bedingungen 8.324 erfüllen. Diese Menge von Zuständen bildet den durch den Variablensatz (E, V, N) gekennzeichneten *Makrozustand* des Systems. Dessen Anzahl an quantenmechanischen Mikro-Zuständen bezeichnen wir mit $g(E, V, N)$.
3. Im Gleichgewicht sind alle diese Mikro-Zustände gleich wahrscheinlich. Das bedeutet, dass bei einer (quantenmechanischen) Messung an dem System jeder dieser Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit detektiert wird.
4. Eine *makroskopische* Messung einer physikalischen Größe A ergibt den sog. *Ensemble-Mittelwert*

$$A(E, V, N) = \frac{1}{g} \cdot \sum_{\{|n_i\rangle\}} \langle n_i | \mathbf{A} | n_i \rangle \tag{8.325}$$

Nun sind aber die Eigenwerte dieser Operatoren i.a. diskret verteilt, d.h. es existiert streng genommen gar nicht zu jedem beliebigen Wert z.B. von E ein quantenmechanischer Zustand des Systems, auch wenn die Eigenwerte bei einem makroskopischen System sehr eng aufeinander folgen. Um uns aus diesem logischen Dilemma zu befreien, definieren wir die Funktion

$$\begin{aligned}\Gamma_E(E, V, N) &= \text{Anzahl der Zustände mit:} \\ \langle n_i | \mathbf{E} | n_i \rangle &\leq E ; \\ \langle n_i | \mathbf{V} | n_i \rangle &= V ; \\ \langle n_i | \mathbf{N} | n_i \rangle &= N\end{aligned}\tag{8.326}$$

Diese Funktion hat die Struktur einer nicht normierten Verteilungsfunktion (s. Absatz *Zufallsgrößen* auf S. 7.4.10). Sie ist für jeden Wert E wohl definiert, wie auch immer die konkret vorliegende Verteilung der Eigenwerte der Energie strukturiert ist. Ich werde diesen Funktionstyp die *Zustands-Verteilungsfunktion* für die Energie nennen. Analoge Begriffsbildungen sind für jede andere extensive Größe auch möglich. Die Anzahl der Zustände, deren Energie in einem Bereich $(E_1, E_2]$ der Energie liegt, beträgt dann

$$g(E_1, E_2) = \Gamma_E(E_2, V, N) - \Gamma_E(E_1, V, N)\tag{8.327}$$

Wenn wir überdies den erweiterten Funktionsbegriff verwenden, den wir im Absatz Lebegue-Integral (S. 689) kennengelernt haben, dann existiert zu der Zustands-Verteilungsfunktion $\Gamma_E(E, V, N)$ auch die zugehörige Zustandsdichte

$$\gamma_E(E, V, N)\tag{8.328}$$

Diese hat an jeder Stelle E_i , für die es Eigenzustände des Systems gibt, einen δ -Funktionsanteil, dessen Gewicht gleich der Anzahl der Eigenzustände zu dieser Energie ist. Es gilt also

$$g(E_1, E_2) = \int_{E_1}^{E_2} \gamma_E(E', V, N) \cdot dE'\tag{8.329}$$

Mit Hilfe dieser Werkzeuge wollen wir nun die durch die Bedingung 8.324 definierte Vorgabe makroskopischer Größen X jeweils um eine endliche Schwankungsbreite δX *aufweichen*. D.h. wir berücksichtigen alle Zustände, deren Energie E' sich von der vorgegebenen (mittleren) Energie E um nicht mehr als *etwa* δX unterscheidet. Und zwar bewerten wir die näher am Zentrum dieses Schwankungsbereichs liegenden Zustände stärker als die weiter abliegenden Zustände, indem wir als Gewichtsfunktion die Gauss-Funktion verwenden,

$$g(E, \delta E) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \delta E} \int_0^{\infty} \gamma_E(E', V, N) \cdot e^{-\frac{(E' - E)^2}{2 \cdot (\delta E)^2}} \cdot dE'\tag{8.330}$$

Diese Größe ist für alle Wert von E wohldefiniert. Wir wollen nun voraussetzen, dass die Schwankungsbreite δE einerseits groß ist gegen den mittleren Abstand zweier Energie-Eigenwerte des Systems,

$$\delta E \gg E_{i+1} - E_i \quad (8.331)$$

andererseits aber klein ist gegen die Energiedifferenz ΔE , über die sich die Funktion $g(E_i, V, N)$ signifikant verändert,

$$\delta E \ll \Delta E : g(E + \Delta E, V, N) \neq g(E, V, N) \quad (8.332)$$

Dann nämlich lässt sich die Funktion $g(E, \delta E)$ in der Form

$$g(E, \delta E) \cong g(E) \cdot \delta E \quad (8.333)$$

darstellen, wobei $g(E)$ nicht mehr von δE abhängt. Der Beweis dieser Aussage ist Gegenstand der Aufgabe 12. Der Einfachheit halber werde ich daher die eigentlich zu verwendende Funktion $g(E, \delta E)$ abgekürzt als $g(E, V, N)$ schreiben, ohne die Größen $(\delta E, \delta V, \delta N)$ explizit mit aufzuführen. Gemeint ist aber in jedem Fall der durch die Gl. 8.330 definierte Ausdruck.

Auf Grund dieses Konstruktes ist die Funktion $g(E, V, N)$ nicht nur in jedem Fall wohl definiert, sondern sogar differenzierbar. Die soeben geschilderte Prozedur der Befreiung aus dem Problem der diskret verteilten Eigenwerte durch Berücksichtigung der in einem makroskopischen System immer vorhandenen endlichen Fluktuationen wird allgemein als die Bildung des *thermodynamischen Limes* bezeichnet, s. hierzu auch Aufgabe 12. Eine logisch stringente Theorie der Größen $(\delta E, \delta V, \delta N)$, nämlich die Theorie der *Fluktuationen*, ist Gegenstand des Abschnitts 8.4.9.

Die nun folgenden Abschnitte sind in ihrer Formulierung den entsprechenden Abschnitten im Kapitel 8.1 sehr ähnlich. Die theoretische Ausgangsbasis ist dennoch eine ganz andere, so dass ich es für angebracht gehalten habe, den Aufbau der Begriffe *Austausch-Gleichgewicht*, *Reservoir* und *Legendre-Transformation* auch an dieser Stelle Schritt für Schritt vorzutragen.

8.4.2 Thermischer Kontakt / Gleichgewicht / Entropie (*)

Wir betrachten nun 2 Systeme (1) und (2), die in einer Weise miteinander gekoppelt sind, die die Eigenzustände $\left\{ \left| n_i^{(1)} \right\rangle \right\}$ und $\left\{ \left| n_i^{(2)} \right\rangle \right\}$ nicht signifikant verändert, die aber den Energietransfer von einem System auf das andere zulässt, wobei die Gesamtenergie erhalten bleibt,

$$\begin{aligned} dE^{(1)} &\neq 0 ; dE^{(1)} + dE^{(2)} = 0 \\ \Rightarrow E^{(2)} &= E - E^{(1)} \end{aligned} \quad (8.334)$$

Die Größen $V^{(i)}$ und $N^{(i)}$ der beiden Systeme bleiben dagegen unverändert,

$$dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad (8.335)$$

$$dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0 \quad (8.336)$$

Unter diesen Bedingungen beträgt die Anzahl g der Zustände des Gesamtsystems, die zu den makroskopischen Werten (E, V, N) gehört,

$$g(E, V^{(1)}, V^{(2)}, N^{(1)}, N^{(2)}) = g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot g^{(2)}(E - E^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) \quad (8.337)$$

Wir bestimmen nun diejenige Aufteilung der Gesamtenergie E auf die Systeme (1) und (2), die zum Maximum dieser Funktion $g(E, V^{(1)}, V^{(2)}, N^{(1)}, N^{(2)})$ gehört. Es muss gelten

$$\frac{dg(E^{(1)})}{dE^{(1)}} = 0 \quad (8.338)$$

$$\frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} \cdot g^{(2)}(E - E^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) - \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} \cdot g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{g^{(1)}} \cdot \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} &= \frac{1}{g^{(2)}} \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} \\ \frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial E} &= \frac{\partial \log(g^{(2)}(E, V, N))}{\partial E} \end{aligned} \quad (8.339)$$

Ich habe in dieser Formulierung zur Verbesserung der Lesbarkeit eine nahe liegende abgekürzte Schreibweise benutzt, die ich zur Vermeidung von Missverständnissen dennoch kurz erläutere: Mit dem Ausdruck

$$\frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} \quad (8.340)$$

z.B. ist die partielle Ableitung der Funktion $g^{(1)}(E, V, N)$ nach E gemeint, gebildet an der Stelle

$$E = E^{(1)} ; V = V^{(1)} ; N = N^{(1)} \quad (8.341)$$

Entsprechend steht der Ausdruck

$$\frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} \quad (8.342)$$

für die partielle Ableitung der Funktion $g^{(2)}(E, V, N)$ nach E , gebildet an der Stelle

$$E = E^{(2)} = E - E^{(1)} ; V = V^{(2)} ; N = N^{(2)} \quad (8.343)$$

Die uns erstmals in der Gl. 8.339 begegnende Größe $\log(g)$ bezeichnen wir als die (statistische) *Entropie* σ des Systems und ihre Ableitung nach der Energie als den Kehrwert der (statistischen) *Temperatur* τ ,

$$\sigma = \log(g(E, V, N)) \quad (8.344)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial E} \Rightarrow \tau = \frac{\partial E(\sigma, V, N)}{\partial \sigma} \quad (8.345)$$

Mit diesen Begriffsbildungen lautet die Gleichgewichtsbedingung 8.339

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(1)}} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(2)}} \quad (8.346)$$

Bei der Kopplung zweier physikalischer Systeme in einer Weise, dass die Energie frei ausgetauscht werden kann, aber keine weitere extensive Variable, wird also das Maximum an (elementaren) Zuständen, eben das Maximum an Entropie genau dann erreicht, wenn beide Systeme dieselbe (statistische) Temperatur angenommen haben. Diese Art der Kopplung nennen wir *thermischen Kontakt*, und die Aussage, dass hierbei der Gleichgewichtszustand mit dem Zustand maximaler Entropie identisch ist, sagt nichts anderes aus, als dass das System von alleine den *wahrscheinlichsten* makroskopischen Zustand annimmt, d.h. den makroskopischen Zustand, der sich durch eine maximale Anzahl von Mikrozuständen realisieren lässt.

. Dies ist die statistische Deutung des 2. Hauptsatzes der
 . Thermodynamik (Abschnitt 8.1.4).

.
 (XXX: Die an dieser Stelle noch vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

Zur vollständigen Identifizierung der statistischen Entropiedefinition mit der phänomenologischen Begriffsbildung (Abschnitt 8.1.1) fehlt noch eine kleine Dimensionsbetrachtung. In der phänomenologischen Begriffsbildung erhielt die Temperatur eine eigene, von allen übrigen Einheiten **unabhängige** Einheit, so dass wegen der Relation

$$dE = T \cdot dS \quad (8.347)$$

die Entropie automatisch zu einer abgeleiteten physikalischen Größe der Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$ wurde. In der statistischen Formulierung ist die Entropie σ als Logarithmus einer Größe oder genauer des Verhältnisses zweier dimensionsgleicher Größen (vgl. Abschnitt 2.1) dimensionslos. Demzufolge erhält die Temperatur τ die Dimension *Energie*. Einige Lehrbücher verfolgen auch konsequent diese Vorgehensweise (z.B. [13]). Dies entspricht allerdings nicht den aktuellen internationalen Vereinbarungen ([14]) und führt im täglichen Umgang mit thermischen Größen auch schnell zu Rechenfehlern. Denn es sind nun die Möglichkeiten der Plausibilitätsprüfung durch Dimensionsbetrachtungen (s. Abschnitt 2.7.1) bei allen thermischen Fragestellungen deutlich eingeschränkt. Ich werde daher außerhalb des Kapitels 8 (Statistische Thermodynamik) ausschließlich die Größen S und T verwenden. Der Zusammenhang zwischen den Wertepaaren $(\sigma; \tau)$ und $(S; T)$ ergibt sich durch geeignete Multiplikation bzw. Division mit einer universellen Konstanten der Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$, der *Boltzmann-Konstanten* κ ,

$$S = \kappa \cdot \sigma ; T = \frac{\tau}{\kappa} \quad (8.348)$$

$$\Rightarrow dE = T \cdot dS = \tau \cdot d\sigma \quad (8.349)$$

Ich kennzeichne die Boltzmann-Konstante mit dem griechischen Buchstaben κ und nicht, wie die meisten Lehrbücher, mit dem lateinischen Buchstaben k . Hierdurch wird eine Verwechslung mit der Wellenzahl k vermieden, was uns insbesondere an einigen Stellen der Thermodynamik helfen wird, in der beide Größen oft nebeneinander auftreten, s. z.B. in den Kapiteln 9.2 und 9.3.

Den Zugang zur quantitativen Bestimmung der Boltzmann-Konstanten finden wir, wenn wir Systeme betrachten, die die Teilchenzahl N als Variable enthalten und sich als *Phasen* verhalten (s. Abschnitt 8.1.13). Dann können wir die auf die Teilchenzahl bezogenen Dichten

$$\frac{E}{N} = \hat{e} \quad (8.350)$$

etc. definieren und die Abhängigkeit der übrigen extensiven Größen von dieser Variablen Teilchenzahl N reduziert sich auf eine einfache Proportionalität,

$$E = \hat{e} \cdot N \quad (8.351)$$

etc. . Wenn wir nun bei dem Konzept bleiben, dass die statistisch-thermodynamische Größe $\hat{\sigma}$ als Logarithmus 2-er dimensionsgleicher Größen dimensionslos sein muss, erhält die Boltzmann-Konstante die Dimension (s. Gl. 8.348)

$$\dim(\kappa) = \frac{\text{Entropie}}{\text{Teilchen}} = \frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur} \cdot \text{Teilchen}} \quad (8.352)$$

Wie wir im Abschnitt 8.4.7 sehen werden, ist diese universelle Konstante κ mit der bereits im Abschnitt 8.1.10 eingeführten allgemeinen Gaskonstanten identisch.

8.4.3 Der Nullpunkt der Entropie (*)

Die (statistische) Entropie ist also definiert als Logarithmus des Quotienten aus den Anzahlwerten zweier Gesamtheiten von (quantenmechanischen) Zuständen. Diese Formulierung enthält noch 2 freie Parameter:

1. Die Zahlenbasis bei der Logarithmus-Bildung entsprechend der Transformation

$$\sigma \rightarrow \alpha \cdot \sigma \quad (8.353)$$

2. Die Bezugsgröße bei der Verhältnisbildung

$$\sigma = \log \frac{g}{g_0} \quad (8.354)$$

entsprechend der Transformation

$$\sigma \rightarrow \sigma + \sigma_0 \quad (8.355)$$

Der in der Gl. 8.353 erscheinende freie Parameter ist physikalisch irrelevant, er wird durch die Wahl der Maßeinheit für die Entropie erfasst. Der freie Parameter der Gl. 8.354 dagegen ist sehr wohl physikalisch relevant. Denn wegen der Homogenität der Gibbs-Funktionen, z.B. formuliert als

$$E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N \quad (8.356)$$

ist auch der Absolutwert jeder extensiven Variablen, also auch der von $S = \kappa \cdot \sigma$ für jedes konkrete System festgelegt. Für eine frei wählbare additive Konstante ist also kein Raum. Vielmehr lässt sich aus der Homogenitätsforderung an S unmittelbar herleiten, dass als Bezugsgröße der Wert 1 *Zustand* verwendet werden muss, s. Aufgabe 13. Daraus folgt dann unmittelbar, dass σ positiv definit ist,

$$\sigma \geq 0 \quad (8.357)$$

und den Wert $\sigma = 0$ in genau dem Fall erreicht, bei dem es für das (gesamte makroskopische!) System überhaupt nur noch genau einen quantenmechanischen Zustand gibt, der die vorgegebenen Werte (E, V, N) erfüllt. Wenn also der quantenmechanische Grundzustand des Gesamtsystems nicht entartet ist, erreicht die Entropie unter diesen Bedingungen den Wert 0. Wie man sich durch - allerdings alles andere als einfache - maßtheoretische Überlegungen klar machen kann, kann dieser Grundzustand nur bei der Temperatur $\tau = 0$ erreicht werden. Diese Aussage in der Formulierung

$$S(T = 0, V, N) = 0 \quad \forall \text{ Systeme mit nicht entartetem Grundzustand} \quad (8.358)$$

bezeichnet man als den 3. *Hauptsatz der Thermodynamik* oder als das nach *Walther Hermann Nernst* (* 1862 in Briesen/(damals) Westpreußen; † 1943 auf Gut Ober-Zibelle/Sachsen) benannte *Nernstsche Wärmetheorem*.

Es sei noch angemerkt, dass die Einschränkung auf den Fall des nicht-entarteten Grundzustands letztlich ohne reale Relevanz ist. Da nämlich i.a. jede beliebig kleine Störung eines entarteten Systems dessen Entartung aufhebt (s. Abschnitt 7.12.2), ist also bei ausreichend tiefen Temperaturen jedes reale physikalische System nicht entartet und erfüllt damit den 3. Hauptsatz.

8.4.4 Weitere Austauschprozesse (*)

Wir betrachten nun Situationen, in denen 2 Systeme (1) und (2) in einer Weise miteinander gekoppelt sind, dass zusammen mit der Energie auch noch andere extensive Variablen ausgetauscht werden können. Die Kopplung soll wieder die Eigenzustände selbst, also $\{|n_i\rangle^{(1)}\}$ und $\{|n_i\rangle^{(2)}\}$ nicht verändern. Als erstes untersuchen wir den Volumenaustausch,

$$\begin{aligned} dE^{(1)} &\neq 0 ; dE^{(1)} + dE^{(2)} = 0 &\Rightarrow \\ E^{(2)} &= E - E^{(1)} & \end{aligned} \quad (8.359)$$

$$\begin{aligned} dN^{(1)} &= dN^{(2)} = 0 \\ dV^{(1)} &\neq 0 ; dV^{(1)} + dV^{(2)} = 0 &\Rightarrow \\ V^{(2)} &= V - V^{(1)} & \end{aligned} \quad (8.360)$$

und berechnen wieder die Anzahl g der Zustände des Gesamtsystems, die zu den Variablen $(E, V, N^{(1)}, N^{(2)})$ gehören,

$$g(E, V, N^{(1)}, N^{(2)}) = g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot g^{(2)}(E - E^{(2)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}) \quad (8.361)$$

Diese Funktion wird maximal bzgl. $V^{(1)}$, wenn

$$\begin{aligned} \frac{dg(E, V^{(1)}, N)}{dV^{(1)}} &= \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} \cdot g^{(2)}(E^{(2)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}) \\ &\quad - g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (8.362)$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{g^{(1)}} \cdot \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} &= \frac{1}{g^{(2)}} \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} && \Rightarrow \\ \frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial V} &= \frac{\partial \log(g^{(2)}(E, V, N))}{\partial V} && \Rightarrow \\ \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} &= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} \end{aligned} \quad (8.363)$$

Zur Bedeutung der erneut benutzten abgekürzten Schreibweise für die partiellen Ableitungen s. Abschnitt 8.4.2. Diese (intensive) Größe, die sich bei freiem Volumenaustausch zwischen den beiden Systemen auf denselben Wert einstellt, bezeichnen wir (natürlich in Anlehnung an die in der phänomenologischen Thermodynamik gewonnenen Erkenntnisse) mit

$$\frac{p}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial V} \quad (8.364)$$

und identifizieren p als den Druck des Systems. Da bei dem betrachteten Austauschprozess nicht nur das Volumen, sondern auch die Energie frei austauschen kann, gilt zusätzlich die bereits im Abschnitt 8.4.2 hergeleitete Gleichgewichtsbedingung 8.346. Das folgt unmittelbar aus den Gesetzen der Differenzialrechnung mehrerer unabhängiger Variablen. Also gilt im Gleichgewicht

$$\tau^{(1)} = \tau^{(2)} ; p^{(1)} = p^{(2)} \quad (8.365)$$

In völlig analoger Weise ergibt sich für den freien Teilchenaustausch zwischen 2 Systemen - wieder bei gleichzeitigem freiem Energieaustausch - die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial N} \quad (8.366)$$

Diese Größe bezeichnen wir mit

$$-\frac{\mu}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial N} \quad (8.367)$$

Insgesamt gilt also jetzt

$$\tau^{(1)} = \tau^{(2)} ; \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad (8.368)$$

μ identifizieren wir als das chemische Potenzial des Systems. Solange diese Größe positiv ist, nimmt also die Entropie eines Systems ab, wenn man - bei konstanten Werten von E und V (!) - dessen Teilchenzahl erhöht^{||}.

Die Gl. 8.366 gilt natürlich nur, wenn der Austausch von Teilchen derselben Sorte betrachtet wird, genauer formuliert von Teilchen, die physikalisch ununterscheidbar sind. Anderenfalls müssen die Teilchen, z.B. Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle in einem Gasraum, getrennt behandelt werden. Die Entropie ist dann eine Funktion beider Teilchensorten,

$$\sigma = \sigma(E, V, N_a, N_b) \quad (8.369)$$

und entsprechend gibt es jetzt 2 separate Gleichgewichtsbedingungen für den Fall des freien Austausches der a-Teilchen und der b-Teilchen,

$$\begin{aligned} -\frac{\mu_a^{(1)}}{\tau^{(1)}} &= \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_a} \\ &= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_a} = -\frac{\mu_a^{(2)}}{\tau^{(2)}} \end{aligned} \quad (8.370)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\mu_b^{(1)}}{\tau^{(1)}} &= \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_b} \\ &= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_b^{(2)}} = -\frac{\mu_b^{(2)}}{\tau^{(2)}} \end{aligned} \quad (8.371)$$

8.4.5 Entropie-Reservoirire / Boltzmannfaktor / Zustandssumme (*)

Als nächstes betrachten wir die Kopplung eines physikalischen Systems mit einem besonderen Typ von System, den wir (wieder) als *Reservoir* bezeichnen werden. Auch dieser Typ von System besitzt eine Funktion

$$\sigma_R = \sigma_R(E, V, N) = \log(g_R(E, V, N)) \quad (8.372)$$

^{||}Konkret lässt sich dieser Prozess z.B. wie folgt ausführen: Zunächst erhöht man die Teilchenzahl um 1, muss hierbei aber i.a. dem System auch Energie zuführen. Diesen Energiebetrag erzieht man sodann dem System wieder bei konstantem V und N , also in Form von thermischer Energie.

aber nun mit der Besonderheit, dass die Ableitung nach einer oder mehrerer dieser extensiven Variablen konstant ist. Ein System mit

$$\frac{\partial \sigma_R(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau_R} = \text{const.} \quad (8.373)$$

bezeichnen wir als *Wärmereservoir*. Unserer im Abschnitt 3.3.12 vereinbarten Terminologie folgend müssten wir es ein *Energieentropie-Reservoir* nennen. Wegen

$$\Delta \sigma_R = \frac{1}{\tau_R} \cdot \Delta E \Rightarrow \Delta E = \tau_R \cdot \Delta \sigma_R \quad (8.374)$$

ist es in seiner Funktion mit dem Entropieenergie-Reservoir identisch. Daher ist auch hier die Bezeichnung *Wärmereservoir* zulässig. Ein Gleichgewicht bei der Kopplung mit einem anderen System stellt sich ein, indem diesem die Temperatur des Reservoirs aufgezwungen wird. Da ein Wärmereservoir i.a. Entropie ausschließlich in Form von Wärme austauschen kann, werde ich oft die übrigen Variablen gar nicht explizit mit anführen.

Wir betrachten nun ein System (1) in thermischem Kontakt mit einem Wärmereservoir (R) und stellen als erstes die Frage nach der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems, bei denen sich das System (1) in einem bestimmten (quantenmechanischen) Zustand $|i\rangle$ mit der Energie E_i befindet. Es gilt

$$\begin{aligned} g^{(1+R)}(|i\rangle) &= g^{(1)}(|i\rangle) \cdot g^R(E^{(R)}) \\ &= g^R(E_0 - E_i) \end{aligned} \quad (8.375)$$

da trivialerweise

$$g^{(1)}(|i\rangle) = 1 \quad (8.376)$$

E_0 ist die als konstant vorausgesetzte Gesamtenergie des Systems (1 + R). Direkt aus der Definitionsgleichung für σ folgt sodann

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0 - E_i)} \quad (8.377)$$

Da aber (R) ein Wärmereservoir ist, dürfen wir die Funktion $\sigma^{(R)}(E)$ in eine Taylor-Reihe um E_0 entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen,

$$\sigma^{(R)}(E_0 - E_i) \cong \sigma^{(R)}(E_0) - E_i \cdot \frac{d\sigma^{(R)}(E)}{dE} = \sigma^{(R)} - \frac{E_i}{\tau}$$

Daraus folgt

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E_i}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \quad (8.378)$$

Diese Beziehung gilt für jeden Zustand $|i\rangle$ des Systems (1). Sie besagt, dass im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir jeder Zustand $|i\rangle$ des Systems (1) in einer Anzahl $g^{(1+R)}(|i\rangle)$ von Zuständen des Gesamtsystems enthalten ist. Daher

berechnet sich der makroskopische Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe A unter Anwendung der Gl. 8.327 als

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{i\}} \langle i | \mathbf{A} | i \rangle \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}}}{\sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{\tau}}} \quad (8.379)$$

Die Summation erfolgt jetzt über sämtliche Zustände i des Systems (1). Die Energien dieser Zustände sind i.a. eine Funktion von V und N . Der bei der Summenbildung konstante Faktor $e^{\sigma^{(R)}(E,V,N)}$ kürzt sich hierbei heraus. Die Größe

$$Z^{(N)} = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i(V,N)}{\tau}} \quad (8.380)$$

bezeichnet man als die *Zustandssumme* des Systems (1). Sie ist eine makroskopische Größe des Systems und eine Funktion

$$Z^{(N)} = Z^{(N)}(\tau, V, N) \quad (8.381)$$

Ich benutze an dieser Stelle die Schreibweise $Z^{(N)}$, also die Indizierung mit der Größe N , um diese Zustandssumme von der sog. *großkanonischen Zustandssumme* $Z^{(\mu)}$ zu unterscheiden, die wir im nächsten Abschnitt kennenlernen werden. Die Größe $e^{-\frac{E_i}{\tau}}$ wird in der Literatur üblicherweise als *Boltzmann-Faktor* bezeichnet.

Mir ist es wichtig, noch einmal herauszustellen, dass dieser Faktor und seine Verwendung bei der Berechnung der Zustandssumme eine Eigenschaft des **Gesamtsystems** ist, das sich aus dem System (1) und dem Wärmereservoir R zusammensetzt. Erst das Wärmereservoir sorgt dafür, dass die verschiedenen Zustände des Systems (1) je nach ihrer Energie unterschiedlich stark zum makroskopisch messbaren Wert einer jeden Größe beitragen. Sobald wir uns nun auf Systeme beschränken, die eine Phase bilden (s. Abschnitt 8.1.13), dann ist diese Einschränkung auf Gesamtsysteme der Struktur System (1) + Wärmereservoir R weniger relevant als man vielleicht denken könnte: Betrachtet man nämlich einen ausreichend kleinen (inneren) Teil des makroskopischen Systems als System (1), dann steht dieses mit dem restlichen Teil des makroskopischen Systems i.a. in freiem Austausch bzgl. **aller** extensiven Variablen, wobei sich der Zustand des letzteren wegen der unterschiedlichen Größenverhältnisse bei diesen Austauschprozessen nur unwesentlich verändert. Das makroskopische System selbst wirkt also bereits als Reservoir bzgl. des herausgegriffenen Teilsystems. Entsprechend gelten alle hergeleiteten Beziehungen bereits für das makroskopische System alleine.

Wie wir nun sehen werden, enthält die Zustandssumme $Z^{(N)}(\tau, V, N)$ bereits alle für das makroskopische Verhalten des Systems relevanten Informationen. Denn mit ihrer Hilfe lässt sich die zu den Variablen (τ, V, N) gehörende Gibbs-Funktion

$F(\tau, V, N)$, die freie Energie des Systems berechnen: Wir summieren zunächst die Gl. 8.378 über alle Zustände des Systems (1),

$$\sum_{\{i\}} g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot Z(\tau, V, N) \quad (8.382)$$

Dieser Ausdruck ist offenbar gleich der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts. In diesem Zustand beträgt die Energie des Reservoirs aber nicht E_0 sondern

$$E^{(R)} = E_0 - E^{(1)} \quad (8.383)$$

Die Entropie des Reservoirs beträgt daher

$$\sigma^{(R)}(E^{(R)}) = \sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} \quad (8.384)$$

Die Logarithmierung der Gl. 8.382 ergibt also

$$\log \sum_{\{i\}} g^{(1+R)}(|i\rangle) = \sigma^{(R)}(E_0) + \log Z(\tau, V, N) = \sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} + \sigma^{(1)}(\tau, V, N) \quad (8.385)$$

Wir schreiben dieses Ergebnis ausschließlich in den Größen des Systems (1) und lassen dabei sogleich den Index (1) weg,

$$\sigma(\tau, V, N) = \log Z(\tau, V, N) + \frac{E}{\tau} \quad (8.386)$$

Hieraus folgt unmittelbar

$$E - \tau \cdot \sigma = F = -\tau \cdot \log Z(\tau, V, N) \quad (8.387)$$

Auf diese Weise haben wir also ein Werkzeug zur Verfügung, um aus den mikroskopischen Eigenschaften eines physikalischen Systems, spezifiziert durch die Angabe aller seiner quantenmechanischen Zustände und deren Energien, das makroskopische Verhalten dieses Systems zu berechnen, spezifiziert durch die Gibbs-Funktion $F(\tau, V, N)$.

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Entropie-Reservoir / Boltzmann-Faktor / Zustandssumme* ist noch nicht verfügbar.)

8.4.6 Die großkanonische Zustandssumme (*)

Wir koppeln nun das betrachtete System (1) an ein Reservoir an, das nicht nur Entropie in Verbindung mit Energieaustausch, sondern auch in Verbindung mit Teilchenaustausch aufnehmen kann,

$$d\sigma^{(R)} = \frac{1}{\tau} \cdot dE^{(R)} - \frac{\mu}{\tau} \cdot dN^{(R)} \quad (8.388)$$

Es zeige dabei bezüglich beider Austauschprozesse Reservoir-Verhalten,

$$\frac{\partial \sigma^{(R)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(R)}} = \text{const.} \quad (8.389)$$

$$\frac{\partial \sigma^{(R)}(E, V, N)}{\partial N} = -\frac{\mu^{(R)}}{\tau^{(R)}} = \text{const.} \quad (8.390)$$

Das Volumen des Systems (1) wirkt als unabhängige Variable und ist an dem Austauschprozess nicht beteiligt. Analog zu unserer Vorgehensweise im Abschnitt 8.4.5 fragen wir nun nach der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems, bei denen sich das System (1) in einem bestimmten quantenmechanischen Zustand $|i\rangle$ befindet. Diese Anzahl beträgt jetzt

$$g^{(1+R)}(E_0 - E^{(1)}, N_0 - N^{(1)}) \quad (8.391)$$

E_0 ist die Gesamtenergie, N_0 die Gesamt-Teilchenzahl des Systems (1 + R). Diese Anzahl von Zuständen beträgt nun

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0 - E_i; N_0 - N_i)} \quad (8.392)$$

E_i und N_i sind die Energie und die Teilchenzahl des Systems (1) im Zustand $|i\rangle$. Wegen der Reservoir-Eigenschaft von (R) können wir $\sigma^{(R)}(E; N)$ wieder in eine Taylor-Reihe entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen:

$$\begin{aligned} \sigma^{(R)}(E_0 - E_i; N_0 - N_i) &\cong \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - E_i \cdot \frac{\partial \sigma^{(R)}(E; N)}{\partial E} - N_i \cdot \frac{\partial \sigma^{(R)}(E; N)}{\partial N} \\ &= \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E_i}{\tau} + N_i \cdot \frac{\mu}{\tau} \Rightarrow \\ g^{(1+R)}(|i\rangle) &= e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E_i}{\tau} + N_i \cdot \frac{\mu}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \cdot e^{\frac{N_i \mu}{\tau}} \quad (8.393) \end{aligned}$$

Diese Beziehung gilt für jeden Zustand $|i\rangle$ des Systems (1). Dabei sind in der Gesamtheit aller Zustände $\{|i\rangle\}$ nicht nur beliebige Energien E_i sondern auch beliebige Teilchenzahlen N_i zugelassen. Im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem kombinierten Wärme- und Volumenentropie-Reservoir ist demnach jeder Zustand $|i\rangle$ des Systems (1) in einer Anzahl $g^{(1+R)}(|i\rangle)$ von Zuständen des Gesamtsystems enthalten. Daher berechnet sich der makroskopische Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe A unter Anwendung der Gl. 8.327 und unter diesen Austauschbedingungen gemäß

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{|i\rangle\}} \langle i | \mathbf{A} | i \rangle \cdot e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}}{\sum_{\{|i\rangle\}} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}} \quad (8.394)$$

Die im Nenner der Gl. 8.394 stehende Größe bezeichnet man als die *großkanonische Zustandssumme*

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{\{|i\rangle\}} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)} \quad (8.395)$$

Sie ist eine makroskopische Größe und eine Funktion der von außen vorgegebenen intensiven Variablen τ und μ . Die Summation erfolgt über alle quantenmechanischen Zustände des Systems (1), auch über alle zulässigen Teilchenzahlen N_i . Auch diese Größe legt das makroskopische Verhalten des Systems bereits vollständig fest. Denn aus ihr lässt sich ebenfalls eine Gibbs-Funktion des Systems berechnen. Auf dem Wege dahin berechnen wir wieder zunächst die Entropie des Gesamtsystems. Diese ergibt sich aus der Summierung der Gl. 8.393 über alle Zustände des Systems (1),

$$\begin{aligned}\sigma^{(1+R)}(E_0; N_0) &= \log \sum_{\{i\}} e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \cdot e^{\frac{N_i \mu}{\tau}} \\ &= \sigma^{(R)}(E_0; N_0) + Z^{(\mu)}\end{aligned}\quad (8.396)$$

Wegen der Additivität der Entropie muss aber andererseits gelten

$$\sigma^{(1+R)}(E_0; N_0) = \sigma^{(1)}(E^{(1)}; N^{(1)}) + \sigma^{(R)}(E_0 - E^{(1)}; N_0 - N^{(1)}) \quad (8.397)$$

Also folgt

$$\sigma^{(R)}(E_0; N_0) + Z^{(\mu)}(\tau, V, N) = \sigma^{(1)}(E^{(1)}; N^{(1)}) + \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} + N^{(1)} \cdot \frac{\mu}{\tau} \quad (8.398)$$

Wir schreiben dieses Ergebnis ausschließlich in den Größen des Systems (1) und lassen dabei wieder den Index (1) weg,

$$\sigma(\tau, V, \mu) = Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) + \frac{E}{\tau} - N \cdot \frac{\mu}{\tau} \quad (8.399)$$

Daraus folgt unmittelbar

$$E - \tau \cdot \sigma - \mu \cdot N = K(\tau, V, \mu) = -\tau \cdot \log Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) \quad (8.400)$$

Der Weg über diese von mir als *Gibbs-Potenzial* bezeichnete Gibbs-Funktion hat häufig einen rechentechnischen Vorteil, da bei der Bildung der Zustandssumme über alle (zulässigen) Teilchenzahlen summiert wird. Eine derartige Berechnung ist meist einfacher auszuführen als die Berücksichtigung der Bedingung, dass nur diejenigen Zustände berücksichtigt werden dürfen, deren Gesamt-Teilchenzahl mit dem vorgegebenen Wert N übereinstimmt.

8.4.7 Vielteilchen-Systeme aus wechselwirkungsfreien Teilchen (*)

Wir werden uns nun mit der (statistischen) Thermodynamik von Systemen befassen, die aus einer Vielzahl von Teilchen zusammengesetzt sind. D.h. es geht um die Frage, wie die Eigenschaften eines Vielteilchen-Systems aus den Eigenschaften des 1-Teilchen-Systems berechnet werden können. Dabei beschränken wir uns zunächst auf den Fall, dass die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen vernachlässigt werden darf. Ein solches System bezeichnen wir üblicherweise als *ideales Gas* (s. Abschnitt

8.1.10). Den quantenmechanischen Aspekt dieser Fragestellung haben wir bereits im Kapitel 7.8 behandelt. Wir verwenden hier unmittelbar das Konzept der 2. Quantisierung und beschreiben einen Vielteilchen-Zustand in der Form der Gl. 7.393

$$\begin{aligned}
 |k\rangle &= (N_1; N_2; \dots) \\
 N_i &: \text{Anzahl der Teilchen im } i\text{-ten Einteilchenzustand} \\
 \varepsilon_i &: \text{Energie des } i\text{-ten Einteilchenzustands}
 \end{aligned}$$

Die Energie dieses Vielteilchen-Zustands $|k\rangle$ beträgt dann

$$E(|k\rangle) = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \varepsilon_i \tag{8.401}$$

Wie wir in den Abschnitten 8.4.5 und 8.4.6 gelernt haben, genügt zur Berechnung einer Gibbs-Funktion eines thermodynamischen Systems die Berechnung einer Zustandssumme und zwar vorzugsweise der Größe $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$ gem. Gl. 8.395, also

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{\{|k\rangle\}} e^{-\frac{\varepsilon_k(V) - \mu \cdot N}{\tau}} \tag{8.402}$$

$\{|k\rangle\}$ ist die Menge aller Vielteilchen-Zustände des Gesamtsystems. In der Formulierung der 2. Quantisierung (Gl. 7.393) ist dies eine Untermenge der Menge aller Tupel aus abzählbar unendlich vielen natürlichen positiven Zahlen $N_i \geq 0$,

$$\begin{aligned}
 Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) &= \sum_{N_1, N_2, \dots} e^{-\frac{(\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \varepsilon_i(V)) - \mu \cdot N}{\tau}} = \sum_{N_1, N_2, \dots} e^{-\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot (\varepsilon_i - \mu)}{\tau}} \\
 &= \sum_{N_1, N_2, \dots} \prod_{i=1}^{\infty} e^{\frac{N_i \cdot (\mu - \varepsilon_i)}{\tau}} \tag{8.403}
 \end{aligned}$$

Die Summation über N_1, N_2, \dots muss jedoch noch so eingeschränkt werden, dass die Bedingungen erfüllt werden, die aus dem quantenmechanischen Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen folgen. Es muss unterschieden werden, ob es sich bei den Teilchen um Fermionen oder um Bosonen handelt. Dieses werden wir in den nachfolgenden Absätzen konkret durchführen.

Das makroskopische Volumen geht in die Größe $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$ dadurch ein, dass die Anzahl der (quantenmechanisch unterschiedlichen) 1-Teilchen-Zustände sich mit dem Volumen ändert und ebenso deren Energien ε_i . Diese Aussage wird dem Leser besser klar werden, sobald wir einige konkrete Beispiele durchrechnen, s. Abschnitt 8.5.1. .

Das ideale Fermi-Gas (*)

Wir führen die weitere Berechnung des Ausdrucks 8.403 zunächst für Fermionen aus. Dann sind für die Besetzungszahlen N_i nur die Werte 0 oder 1 zugelassen. Und da die Besetzungszahlen N_i nicht von einander abhängen, darf in der Gl. 8.403 die Summierung faktorenweise ausgeführt werden und ergibt einfach

$$Z^{(\mu)} = \prod_{\{i\}} (1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.404)$$

Hieraus folgt für das Gibbs-Potenzial $K(\tau, V, \mu)$ eines *idealen Fermi-Gases*

$$K(\tau, V, \mu) = -\tau \cdot \log Z = -\tau \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.405)$$

und die Gesamtanzahl an Teilchen beträgt

$$N(\tau, V, \mu) = -\frac{\partial K(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \sum_{\{i\}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1} \quad (8.406)$$

Die besondere Form der Gl. 8.405 legt nahe, das Vielteilchensystem aufzufassen als die additive Überlagerung von Untersystemen, die jeweils einem der 1-Teilchen-Eigenzustände zugeordnet sind,

$$K_i(\tau, V, \mu) = \tau \cdot \log(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.407)$$

wobei zwischen diesen Untersystemen freier Entropie- und Teilchenaustausch stattfindet, so dass sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht alle auf derselben Temperatur τ und auf demselben chemischen Potenzial μ befinden. In diesem Sinne lässt sich dann auch die zum 1-Teilchen-Zustand i gehörende Teilchenanzahl angeben,

$$N_i = -\frac{\partial K_i(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1} \quad (8.408)$$

Diese Funktion $N_i = N_i(\varepsilon - \mu; \tau)$ wird in der Literatur als *Fermi-Statistik* oder auch als *Fermi-Dirac-Statistik* bezeichnet. In der Terminologie der Wahrscheinlichkeitstheorie (Abschnitt 7.4.10) hat diese Funktion in der normierten Form

$$\hat{n}_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\left(e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1\right)^{-1}}{\sum_{\{j\}} \left(e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{\tau}} + 1\right)^{-1}} \quad (8.409)$$

dieselbe Struktur wie die Wahrscheinlichkeit $p(a = \varepsilon_i)$ einer diskret verteilten Zufallsgröße a : Sie ist nur für diejenigen Werte $\varepsilon = \varepsilon_i$ definiert, die zu einem Eigenzustand

des Systems gehören. Wie im Abschnitt 7.4.10 ausgeführt wurde, besitzt auch diese Zufallsgröße eine für alle Werte ε definierte Verteilungsfunktion**

$$F_N^*(\varepsilon) = p(a \leq \varepsilon) = \sum_{\{i:\varepsilon_i \leq \varepsilon\}} \hat{n}_i \quad (8.410)$$

Diese Funktion weist an jeder Stelle $\varepsilon = \varepsilon_i$ eine kleine Stufe der Höhe \hat{n}_i auf. In der Wahrscheinlichkeitstheorie sind die Verteilungsfunktionen immer auf 1 normiert,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} F_N^*(\varepsilon) = 1 \quad (8.411)$$

In der statistischen Thermodynamik hat es sich dagegen eingebürgert, mit nicht normierten Verteilungsfunktionen zu arbeiten, hier also mit der Größe

$$F_N(\varepsilon) = \text{Anzahl der Teilchen in 1-Teilchen-Zuständen mit } \varepsilon_i \leq \varepsilon \quad (8.412)$$

$$\Rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} F_N(\varepsilon) = N \quad (8.413)$$

Um das Gibbs-Potenzial des idealen Fermi-Gases zu erhalten, müssen wir noch in Gl. 8.405 die Summation über die 1-Teilchen-Zustände i ausführen. Hierzu ordnen wir die Zustände nach der Größe ihrer Energie ε_i und bestimmen die Entartung dieser Energien, d.h. die Anzahl der quantenmechanischen Zustände mit jeweils derselben Energie ε_i . Diese Anzahl nennen wir wieder $g(\varepsilon_i)$. Dann können wir die Verteilungsfunktion der 1-Teilchen-Zustände des Systems definieren:

$$F_g(\varepsilon) = \text{Anzahl der 1-Teilchen-Zustände mit } \varepsilon_i \leq \varepsilon \quad (8.414)$$

Bei nahezu allen realen makroskopischen Systemen ist nun die Anzahl der 1-Teilchen-Zustände derart hoch, dass es zulässig ist, $F_N(\varepsilon)$ durch eine stetige und differenzierbare Funktion zu approximieren. Die Ableitung dieser Funktion

$$f_g(\varepsilon) = \frac{\partial F_g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (8.415)$$

bezeichnen wir dann als die *Zustandsdichte* des Systems bzgl. der Energie ε . Ihre konkrete Berechnung erfolgt z.B. dadurch, dass wir die Anzahl der Zustände zu einer bestimmten Energie ε_i durch den mittleren Abstand zu den beiden benachbarten Energien dividieren,

$$f_g(\varepsilon \approx \varepsilon_i) = \frac{2 \cdot g(\varepsilon_i)}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i} \quad (8.416)$$

Bei rein mechanischen Teilchen, also bei Objekten, die Energie nur in Form von mechanischer Energie austauschen können, sind die Energien ε_i und ebenso die Zustandsdichte $f_g(\varepsilon)$ durch deren Objektgesetz $E = E(P)$ in Verbindung mit dem Volumen des Gases bereits eindeutig festgelegt, s. Abschnitt 7.9.1. .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Absatzes *Das ideale Fermi-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

**In vielen Lehrbüchern wird - etwas irreführend - die Gl. 8.408 als Verteilungsfunktion der Fermi-Statistik bezeichnet.

Das ideale Bose-Gas (*)

Wir berechnen nun die Zustandssumme $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$ für den Fall eines *idealen Bose-Gases*. Dann sind für N_i alle Werte $0 \leq N_i < \infty$ zugelassen. Wir dürfen in der Gl. 8.403 die Summation wieder faktorenweise ausführen und erhalten Faktoren von der Form

$$\sum_{N_i=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}} \right)^{N_i} \quad (8.417)$$

Jeder dieser Faktoren bildet eine geometrische Reihe und konvergiert gegen den Wert

$$\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \quad (8.418)$$

sofern

$$e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}} < 1 \Rightarrow \mu < \varepsilon_i \quad \forall i \Rightarrow \mu < \varepsilon_0 \quad (8.419)$$

In diesem Fall erhalten wir

$$Z^{(\mu)} = \prod_{\{i\}} \left(\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \right) \Rightarrow \quad (8.420)$$

$$K = -\tau \cdot \log \prod_{\{i\}} \left(\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \right) = \tau \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \Rightarrow \quad (8.421)$$

$$N(\tau, V, \mu) = -\frac{\partial K(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \sum_{\{i\}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} - 1} \quad (8.422)$$

Ebenso wie vorher die analoge Gl. 8.405 legt nun die Gl. 8.421 wieder nahe, das Vielteilchensystem als die additive Überlagerung von Untersystemen aufzufassen, die jeweils einem der 1-Teilchen-Eigenzustände zugeordnet sind, mit den Gibbs-Potenzialen

$$K_i(\tau, V, \mu) = \tau \cdot \log(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.423)$$

Die jedem 1-Teilchen-Zustand zugeordnete Teilchenzahl N_i beträgt nun

$$N_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} - 1} \quad (8.424)$$

Diese Funktion hat den Namen *Bose-Statistik* oder auch *Bose-Einstein-Statistik* erhalten. Bose formulierte diese Beziehung 1924 für den Fall von Photonen, also für die Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (s. Abschnitt 8.5). Einstein erweiterte noch in demselben Jahr die Gültigkeit dieser Beziehung auf beliebige Bosonen. Interessanterweise unterscheidet sich die Gl. 8.424 von der für das ideale Fermi-Gas geltenden Gl. 8.408 lediglich in dem Vorzeichen der im Nenner stehenden Konstanten mit dem Wert 1. Bei genügend tiefen Temperaturen ist der Unterschied

im physikalischen Verhalten dieser beiden Systemtypen dennoch extrem groß, wie wir in den nachfolgenden Abschnitten sehen werden.

Wenn ein ideales Bose-Gas aus rein mechanischen Teilchen gebildet wird, sind wieder die Energien ε_i und ebenso die Zustandsdichte $f_g(\varepsilon)$ durch deren Objektgesetz $E = E(P)$ in Verbindung mit dem Volumen des Gases bereits eindeutig festgelegt, s. Abschnitt 8.5.1. .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Absatzes *Das ideale Bose-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

Das entartete Fermi-Gas (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Das entartete Fermi-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

Das entartete Bose-Gas (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Das entartete Bose-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

Die Näherung des klassischen idealen Gases (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Näherung des klassischen idealen Gases* ist noch nicht verfügbar.)

8.4.8 Statistische Thermodynamik der Phasenübergänge (-)

Bereits im Kapitel 8.1 (*phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik*) haben wir uns intensiv mit der Tatsache auseinandergesetzt, dass alle Materialien in verschiedenen *Phasen* existieren können, und wir haben die Phänomene behandelt, die im Zuge eines Prozesses auftreten, bei dem das Material von einer dieser Phasen in eine andere übergeht. Obwohl die reale Existenz dieser *Phasenübergänge* für jeden von uns unbestritten ist, eben weil wir ihnen in unserem täglichen Leben unentwegt begegnen, stößt der Versuch, ihre Existenz im Rahmen der Statistischen Thermodynamik zu erklären und ihre Gesetzmäßigkeiten zu berechnen, auf ernsthafte und grundsätzliche Schwierigkeiten. Das Ausmaß dieser Schwierigkeiten wird sicherlich jeden überraschen, der sich erstmals mit dieser Problematik befasst. Ein Indiz für die Höhe der wissenschaftlichen Barriere, die es hier zu überwinden galt, ist der Zeitraum von mindestens 50 Jahren, der zwischen dem Erkennen dieser Problematik (XXX: präzisieren) und der Formulierung des Lösungskonzeptes durch K. Wilson lag. Wie bereits im Kapitel 2.5 erwähnt, erhielt Wilson für diese Leistung 1982 den Nobelpreis für Physik.

Ziel der theoretischen Physik bei dieser Fragestellung war und ist es, für ein bestimmtes ausgewähltes reales Material

1. das real vorliegende physikalische System durch geeignete Vereinfachungen durch ein Modellsystem in einer Weise zu approximieren, dass sich einerseits das

grundsätzliche Verhalten des Systems möglichst wenig verändert, andererseits aber die nachfolgend beschriebenen mathematischen Berechnungen zumindest durch geeignete numerische Verfahren durchführbar sind;

2. die Struktur der elementaren Anregungen (s. Abschnitt 7.15.1) dieses Modellsystems und deren Energien durch geeignete quantenmechanische Methoden zu berechnen;
3. aus diesen quantenmechanischen Ergebnissen durch Einsatz der Methoden der statistischen Thermodynamik z.B. die Gibbs-Funktion $K(T, V, \mu)$ des makroskopischen Systems zu berechnen;
4. das auf diese Weise **berechnete** Materialverhalten, z.B. die Funktion $\hat{c}_p = \hat{c}_p(T, p)$ mit dem durch geeignete Messungen bestimmten **realen** Materialverhalten zu vergleichen. Die Aufgabenstellung gilt als gelöst, wenn diese beiden Ergebnisse ausreichend gut übereinstimmen.

Im Zuge dieser Arbeiten zeigte sich, dass bei keinem der bis dahin untersuchten Modellsysteme sich die Gesamtheit der berechneten Zustände in Teilmengen zerlegen ließ, die man zu Recht als die verschiedenen **Phasen** dieses Systems bezeichnen konnte. Insbesondere konnte man keinen Prozess angeben, bei dem das System an einer gewissen Stelle einen Phasenübergang 1. Ordnung durchlief. Eine mögliche Erklärung für diese vergebliche Suche nach den Phasenübergängen innerhalb der quantenstatistisch berechneten Zustandsmannigfaltigkeiten wurde in einer vielleicht zu groben Approximation des realen physikalischen Materialverhaltens gesehen. Daher stellte sich die Frage, ob man vielleicht ein idealisiertes Modellsystem angeben könne, dessen Gibbs-Funktion sich ohne mathematische Näherungsmethoden **exakt** berechnen lässt, und dessen Zustandsraum in zumindest 2 Phasen zerfällt, die durch eine Phasengrenze separiert sind Über die Beiträge dieses heute mit dem Begriff *Ising-Modell* identifizierten Arbeitskonzeptes zum Verständnis der Phasenübergänge werde ich im Absatz S. 940 (*Das Ising-Modell*) berichten.

Die nachfolgenden Absätze werden uns dann Schritt für Schritt an die Antwort auf die eingangs gestellte Frage heranführen.

Das Ising-Modell (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Das Ising-Modell* ist noch nicht verfügbar.)

Die mathematische Struktur der Zustandssumme (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die mathematische Struktur der Zustandssumme* ist noch nicht verfügbar.)

Lösungsansätze (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Lösungsansätze* ist noch nicht verfügbar.)

Die Wilson-Renormalisierung (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Wilson-Renormalisierung* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Statistische Thermodynamik der Phasenübergänge* ist noch nicht verfügbar.)

8.4.9 Theorie der Fluktuationen (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Theorie der Fluktuationen* ist noch nicht verfügbar.)

8.5 Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (-)

Jeder Körper, der sich auf einer endlichen Temperatur befindet, sendet elektromagnetische Strahlung aus. Dieser allgemein geltende experimentelle Befund wird zu einer alltäglichen Erfahrung, sobald die Temperatur dieses Körpers einige $100 \cdot ^\circ C$ erreicht. Dann nämlich reicht der mit dieser Strahlung verbundene Energietransfer aus, um andere Körper signifikant zu erwärmen (daher die umgangssprachliche Bezeichnung *Wärmestrahlung*). Übersteigt die Temperatur des strahlenden Körpers den Wert $1000 \cdot ^\circ C$, so wird auch bereits ein signifikanter sichtbarer Strahlungsanteil ($\lambda < 700 \cdot nm$, s. Abschnitt 11.14.5) abgestrahlt, und der Körper erscheint uns dunkelrot leuchtend bzw. bei noch höheren Temperaturen hellrot bis weiß. Dieses Phänomen ist, wie wir sehen werden, ausschließlich thermodynamisch bedingt und von den mikroskopischen Eigenschaften des Körpers, der diese Strahlung emittiert, weitgehend unabhängig. Die Frage nach der Ursache dieser Strahlung wurde erstmals ca. 1860 von Kirchhoff gestellt und beschäftigte und beunruhigte danach die Physiker 40 Jahre lang, bis schließlich Planck eine konsistente theoretische Begründung gelang. Davor berechneten die britischen Physiker *Baron* (seit 1873) *John William Strutt Rayleigh* (*1847 in Langford Grove/England; † 1919 in Witham) und *Sir James Hopwood Jeans* (* 1877 in Ormskirk/Lancashire (Engl.); † 1946 in Dorking/Surrey) die spektrale Verteilung dieser Wärmestrahlung mit einem Ansatz der klassischen statistischen Thermodynamik und kamen zu dem Ergebnis

$$\frac{dE}{d\omega} = A \cdot \frac{\kappa \cdot T}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \omega^2 \quad (8.425)$$

Diese Formel stimmt für genügend tiefe Frequenzen ω gut und quantitativ mit dem Experiment überein, obwohl sie keinerlei freie Angleichparameter enthält. Für hohe Frequenzen kann sie dagegen nicht richtig sein, da sie für $\omega \rightarrow \infty$ divergiert. Dieses Problem bezeichnete man als die *UV-Katastrophe*. *Wilhelm Karl Werner Otto Fritz Franz Wien* (* 1864 in Gaffken/Ostpreußen (heute Russland); † 1928 in München)

erkannte, dass man die experimentellen Daten für **hohe** Frequenzen durch eine Funktion von der Form

$$\frac{dE}{d\omega} = A \cdot C_1 \cdot \omega^3 \cdot e^{-\frac{\omega}{C_2 \cdot T}} \quad (8.426)$$

anpassen kann ([17]). Im Jahr 1900 gelang dann Planck eine *Interpolation* dieser beiden Funktionen, d.h. er konnte eine Funktion angeben, aus der die Gl. 8.425 und 8.426 als jeweilige Grenzwerte für $\omega \ll \omega_{ref.}$ bzw. $\omega \gg \omega_{ref.}$ resultieren. Der Ausdruck für diese Referenzfrequenz

$$\omega_{ref.} = \frac{\kappa \cdot T}{\hbar} \quad (8.427)$$

enthielt mit dem Wert \hbar eine neue Naturkonstante von der Dimension einer *Wirkung* (= *Energie* · *Zeit*) ([18], [19]). Seine theoretische Begründung fand diese Formel durch den Ansatz, dass die Energien der in dem Strahlungs-Hohlraum vorhandenen Oszillatoren nicht kontinuierlich, sondern **diskret** verteilt sind. Damit wurde dieser Ansatz zum entscheidenden Auslöser für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Mit Hilfe dieser neuen physikalischen Theorie gelang es dann auch, die in der Gl. 8.427 auftretenden Konstanten C_1 und C_2 konkret zu benennen (s. Abschnitt 8.5.1), nämlich

$$C_1 = \frac{\hbar}{\pi^2 \cdot c_0^3}; \quad C_2 = \frac{\kappa}{\hbar} \quad (8.428)$$

Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, welche gewaltigen Veränderungen im aktuellen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis auch dadurch bewirkt werden können, dass man ein ungelöstes, aber vermeintlich eher peripheres Problem konsequent und hartnäckig bis zu seiner Lösung verfolgt.

8.5.1 Das Photonengas im thermodynamischen Gleichgewicht (*)

Wie wir im Abschnitt ?? gelernt haben, kann das Vakuum auf Grund der elektromagnetischen Wechselwirkung Oszillationen ausführen. Die Quantenmechanik hat uns gezeigt (Abschnitt 7.9.4), dass diese Oszillationen quantisiert sind mit den Energie-Eigenwerten

$$\varepsilon = \hbar \cdot \omega \quad (8.429)$$

und dass diese Teilchen der elektromagnetischen Wechselwirkung, also die *Photonen*, sowohl Energie wie Impuls transportieren gemäß

$$\varepsilon = c_0 \cdot P = c_0 \cdot \hbar \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} = c_0 \cdot \hbar \cdot k \quad (8.430)$$

c_0 : Vakuumlichtgeschwindigkeit

und dass sie Boson-Charakter besitzen, also als Vielteilchensysteme der Bose-Statistik gehorchen. Da die sie erzeugenden Maxwell'schen Gleichungen linear in den Feldgrößen \vec{E} und \vec{B} sind, wechselwirken Photonen unterschiedlicher Energie nicht miteinander (s. wieder Abschnitt 7.9.4). Das elektromagnetische Strahlungsfeld ist also

ein wichtiges Beispiel eines aus lauter Untersystemen bestehenden Vielteilchensystems, die alle der Bose-Statistik gehorchen. Wir betrachten ein derartiges System in einem (materiefreien) Volumen endlicher Größe V , das aber über die materielle Begrenzung des Volumens derart miteinander wechselwirkt, dass ein freier Entropie- und Teilchenaustausch mit der Bewandung stattfindet und damit auch zwischen den verschiedenen Untersystemen (Abschnitt 8.4.7) des Strahlungsfeldes. Dann haben das Strahlungsfeld und die Bewandung im thermodynamischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur T , und das Gibbs-Potenzial des Strahlungsfeldes beträgt

$$K(T, V, \mu) = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{\mu - \hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}}) \quad (8.431)$$

Da für die Photonen kein Erhaltungssatz gilt, hat deren chemisches Potenzial den Wert $\mu = 0$. Das Gibbs-Potenzial $K(T, V, \mu)$ reduziert sich daher auf

$$K = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}}) \quad (8.432)$$

und ist in diesem Fall mit der freien Energie F identisch,

$$F = K + \mu \cdot N = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}}) \quad (8.433)$$

Im Gegensatz zu den meisten Lehrbüchern werde ich für die weiteren Berechnungen dennoch weiterhin überwiegend die Gibbs-Funktion $K(T, V, \mu)$ verwenden. Denn die betrachteten Prozesse sind ganz überwiegend solche bei konstantem chemischen Potenzial $\mu = 0$ und nicht etwa bei konstanter Teilchenzahl. Um das Verständnis zu erleichtern, wiederhole ich an dieser Stelle noch einmal: In diesen Gl. erfolgt die Summation über **alle** 1-Teilchen-Zustände (und nicht etwa nur über alle dabei auftretenden **unterschiedlichen** Energien ε_i). Als nächstes müssen wir daher die Zustandsdichte dieses Systems bestimmen. Für die Ortskoordinate x lautet die Quantisierungsbedingung für den Impuls des Photons

$$\lambda = \frac{2 \cdot \pi}{k_x} = \frac{X}{n_x} \quad (8.434)$$

X ist dabei die Ausdehnung des Photonengases in dieser Ortskoordinate. Hieraus berechnen wir die k_x -Zustandsdichte des Systems nach der im Absatz S. 936 angegebenen Rechenregel,

$$f_g(k_x) = \frac{X}{2 \cdot \pi} \quad (8.435)$$

Da die Photonen-Impulse zu den 3 Ortskoordinaten unabhängig voneinander sind, gilt für die gemeinsame Zustandsdichte aller 3 Ortskoordinaten (Absatz S. 695)

$$f_g(k_x, k_y, k_z) = f_g(k_x) \cdot f_g(k_y) \cdot f_g(k_z) = \frac{X \cdot Y \cdot Z}{(2 \cdot \pi)^3} \quad (8.436)$$

Das Produkt $X \cdot Y \cdot Z$ ist aber einfach das vom Photonengas eingenommene Volumen V . Unter der Voraussetzung, dass alle Raumrichtungen gleichberechtigt sind, können wir die Zustandsdichte des Impulsbetrages k bestimmen, indem wir die Integration über die Winkel direkt ausführen. Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, dass jedes Photon 2 unabhängige Polarisationsrichtungen haben kann. Wir erhalten dann

$$f_g(k) = 2 \cdot \frac{V}{(2 \cdot \pi)^3} \cdot 4 \cdot \pi \cdot k^2 = \frac{V \cdot k^2}{\pi^2} \quad (8.437)$$

Die Umrechnung der Zustandsdichte $f(k)$ in die Zustandsdichte $f(\omega)$ ($\omega = c_0 \cdot k$) ergibt gem. Gl. 7.261

$$f(\omega) = f(k) \cdot \frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega} = \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \quad (8.438)$$

Daraus folgt für das Gibbs-Potenzial

$$K = \kappa \cdot T \cdot \int_{\omega=0}^{\infty} \log(1 - e^{-\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}) \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot d\omega \quad (8.439)$$

$$= \frac{V \cdot \kappa^4 \cdot T^4}{\hbar^3 \cdot \pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \int_{x=0}^{\infty} x^2 \cdot \log(1 - e^{-x}) \cdot dx \quad (8.440)$$

Das in dieser Gl. auftretende bestimmte Integral ist analytisch integrierbar,

$$\int_{x=0}^{\infty} x^2 \cdot \log(1 - e^{-x}) \cdot dx = -\frac{\pi^2}{45} \Rightarrow$$

$$K = -\frac{V \cdot \kappa \cdot T^4}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \quad (8.441)$$

Aus dieser Gibbsfunktion $K(T, V, \mu)$ berechnen wir einige weitere uns interessierende Größen:

$$S = -\frac{\partial K(T, V, \mu)}{\partial T} = -\frac{4 \cdot K}{\kappa \cdot T} = \frac{4 \cdot V \cdot \kappa^3 \cdot T^3}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \quad (8.442)$$

$$E = K + \mu \cdot N + \kappa \cdot T \cdot S = -3 \cdot K = \frac{V \cdot \kappa^4 \cdot T^4}{15 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \quad (8.443)$$

$$p = -\frac{\partial K(T, V, \mu)}{\partial V} = \frac{\kappa^4 \cdot T^4}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} = \frac{E}{V} = e \quad (8.444)$$

Diese thermodynamischen Größen sind die eines *Strahlungshohlraums*, also eines ein materiefreies Volumen erfüllenden Strahlungsfeldes, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet mit der Wandung, die dieses Volumen begrenzt, und die sich

auf der Temperatur T befindet. Der Druck p gem. Gl. 8.444 ist auch bei diesem physikalischen System die mit der Volumenenergie verknüpfte intensive Größe gem. der im Abschnitt 3.3.7 getroffenen Definition. Diesen Druck muss die Wandung des Strahlungshohlraums aufbringen, um eine Expansion des Photonengases zu verhindern. p bezeichnet man oft auch als *Strahlungsdruck*.

In welcher Weise die auf diese Weise im Volumen V eingeschlossene Energie $E(T, V)$ gem. Gl. 8.443 mit dem Energiestrom zusammenhängt, der von der **äußeren** Oberfläche dieses Volumens abgestrahlt wird, ist an dieser Stelle noch völlig offen. Die Antwort auf diese Frage ist Inhalt des nun folgenden Abschnitts.

8.5.2 Strahlungsemission und -absorption (*)

Wir werden nun den Zusammenhang herstellen zwischen der Energie, die das Strahlungsfeld im **Inneren** eines Hohlkörpers besitzt, und dem Energiestrom in Form von elektromagnetischer Strahlung, den dieser Körper von seiner **äußeren** Oberfläche emittiert. Hierzu werden wir zunächst die Strahlung berechnen, die diese Wandung von ihrer **inneren** Oberfläche aussendet. Ein Ensemble von Teilchen der Teilchendichte $n(\vec{r})$, das sich **als ganzes** in einer Weise bewegt, die durch ein Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r})$ vorgegeben ist, entspricht einem Teilchenstrom mit der (auf die Fläche bezogenen) Teilchenstromdichte (s. Absatz *Dichten und Ströme von skalarer Größen* auf S. 180)

$$\overrightarrow{j_A^{(N)}}(\vec{r}) = n(\vec{r}) \cdot \vec{v}(\vec{r}) \quad (8.445)$$

Mit dem Zusatz *als ganzes* ist gemeint, dass sich alle Teilchen, die sich am Ort \vec{r} befinden, mit der gleichen Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{r})$ bewegen. Die Teilchen des Strahlungshohlraums haben aber wohl alle eine Geschwindigkeit vom Betrag c_0 , ihre Richtung ist jedoch isotrop über alle möglichen Richtungen verteilt. Wählen wir also die Winkel (ϑ, φ) einer räumlichen Koordinatensystems zur Charakterisierung dieser Richtung, so beträgt die (zusätzlich zur Fläche) auf diese beiden Koordinaten bezogene Teilchenstromdichte

$$\overrightarrow{j_{A,\vartheta,\varphi}^{(N)}}(\vec{r}, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot n(\vec{r}) \cdot c_0 \cdot \vec{e}_{\vartheta,\varphi} \quad (8.446)$$

Die Größe $\vec{e}_{\vartheta,\varphi}$ ist der in die durch die Koordinaten (ϑ, φ) vorgegebene Richtung zeigende Einheitsvektor. Wie man leicht nachrechnen kann, verschwindet für eine derartige Stromdichteverteilung jedes Integral

$$\int_{\Delta V} \nabla * \overrightarrow{j_{A,\vartheta,\varphi}^{(N)}}(\vec{r}, \vartheta, \varphi) \cdot dV \quad (8.447)$$

über ein Volumen ΔV , das ganz im Inneren des Hohlraums liegt. Auf Grund des Gaußschen Satzes (Gl. 3.396) verschwindet damit auch der durch die Oberfläche dieses Volumens insgesamt hindurchgehende Teilchenstrom $J^{(N)}$. Anschaulich gesprochen bedeutet dies, dass die Teilchenströme, die aus dem Inneren von ΔV durch

die Fläche $Rd(\Delta V)$ hindurch nach außen gerichtet sind (gemeint ist: in den nicht zum betrachteten Volumen ΔV gehörenden Teil des Strahlungs-Hohlraums), identisch sind mit den Strömen, die von außen in das betrachtete Volumen V hineinströmen.

Diese Aussage muss nun aber auch gelten, wenn das betrachtete Volumen V mit dem gesamten Hohlraum identisch ist. Dann wird offenbar der aus dem Inneren von V kommende und auf die Wandung des Hohlraums auftreffende Teilchenstrom durch einen betragsgleichen Strom mit entgegengesetzter Richtung ausgeglichen, der von der Wandung ausgeht. Diese Aussage ist identisch mit der Aussage, dass die Wand sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Strahlungs-Hohlraum befindet. Mikroskopisch betrachtet wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass der Teilchenstrom zu einem Anteil r von der Wand direkt reflektiert und der verbleibende Anteil $(1 - r) = a$ zunächst absorbiert und danach re-emittiert wird. An der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen Wand und Hohlraum ist jedoch nur der absorbierte Anteil der Strahlung beteiligt. Die Emissionsstrahlung der Wandung ist aber nicht etwa ursächlich eine Folge der auf sie auftreffenden Strahlung, sondern sie ist mit der thermischen Eigenstrahlung der Wandung identisch. Ihre Intensität und spektrale Verteilung ist primär durch die Temperatur der Wandung vorgegeben. Im Gleichgewicht muss aber dennoch der insgesamt auf die Wandung auftreffende Teilchenstrom J_1 mit dem insgesamt von ihr ausgehenden Teilchenstrom J_2 identisch sein,

$$J_1 = r \cdot J_1 + a \cdot J_1 = J_2 = r \cdot J_1 + J_W^{(Em.)} \quad (8.448)$$

Die Emissionsstrahlung $J_W^{(Em.)}$ der Wandung ist daher offenbar außer durch die Temperatur T auch noch durch deren Absorptionsfaktor a bestimmt,

$$J_W^{(Em.)} = a \cdot J_W^{(0)} \quad (8.449)$$

und sie wird maximal, wenn

$$r = 0 \ ; \ \Rightarrow \ a = 1 \quad (8.450)$$

Da die Größe a , sobald sie in der Beziehung 8.449 auftritt, nicht mehr das Absorptionsverhalten, sondern das Emissionsverhalten charakterisiert, bezeichnet man sie in diesem Zusammenhang als *Emissionsvermögen* und kennzeichnet sie mit dem Buchstaben ε . Die aus der bis hierhin geführten Diskussion resultierenden Ergebnisse sind nun für jedes zu einer bestimmten Photonenfrequenz gehörende Untersystem einzeln gültig. Offenbar gilt also für jede Photonenfrequenz ω

$$a(T, \omega) = \varepsilon(T, \omega) \quad (8.451)$$

Diese Beziehung bezeichnet man als das *Kirchhoffsche Strahlungsgesetz*. Einen Körper mit einer Oberfläche, die die Bedingung 8.450 **für alle Frequenzen** erfüllt,

$$a(T, \omega) = 1 \quad \forall \omega \quad (8.452)$$

nennt man einen *schwarzen Körper*.

Wir berechnen nun den auf die Wandung insgesamt auftreffenden Teilchenstrom. Hierzu müssen wir für jedes Flächenelement \vec{dA} der Oberfläche die aus dem Inneren des Hohlraums ankommenden Ströme aufsummieren. Wir verwenden ein lokales Koordinatensystem, dessen Referenzebene (Abschnitt 3.1.15) parallel zu \vec{dA} orientiert ist und dessen Referenzstrahl von dem jeweiligen Aufpunkt ausgeht. Dann gilt (vgl. Absatz *Integration vektorieller Größen* S. 190)

$$\begin{aligned} j_A^{(N)}(\vec{r}) \cdot dA &= \int_{\vartheta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} j_{\vartheta,\varphi}^{(N)}(\vec{r}, \vartheta, \varphi) * \vec{dA} \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \\ &= \frac{dA}{2} \cdot n \cdot c_0 \cdot \int_{\vartheta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \\ &= \frac{1}{4} \cdot n \cdot c_0 \cdot dA \end{aligned} \quad (8.453)$$

D.h. es gilt

$$j_A^{(N)} = \frac{n \cdot c_0}{4} \quad (8.454)$$

Dieses ist der gesuchte Zusammenhang zwischen der Photonendichte n (der Dimension $\frac{\text{Anzahl}}{\text{Volumen}}$) im Strahlungs-Hohlraum und der auf die Fläche bezogenen Teilchenstromdichte $j_A^{(N)}$ (der Dimension $\frac{\text{Anzahl}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$) des auf die Wandung des Hohlraums auftreffenden Teilchenstroms. Im Fall des Photonengases ist also der Faktor, der diese beiden Größen n und $j_A^{(N)}$ miteinander verknüpft, eine Konstante. Und da überdies n im thermodynamischen Gleichgewicht nicht mehr explizit vom Ort abhängt, erhalten wir die auf die Wandung auftreffenden Teilchenströme, indem wir einfach den stationären Wert, den die Teilchendichte im Hohlraum annimmt, mit diesem Faktor $\frac{c_0}{4}$ multiplizieren. Wir führen diese Rechnung nicht für die Gesamtdichte an Photonen durch, sondern zunächst für die zusätzlich auf die Photonenfrequenz bezogene Teilchendichte $j_{A,\omega}^{(N)}$. Aus der Gl. 8.439 lesen wir ab, dass

$$K_\omega = \kappa \cdot T \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \log(1 - e^{-\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}) \Rightarrow \quad (8.455)$$

$$N_\omega = -\frac{\partial K_\omega(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \kappa \cdot T \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \frac{e^{-\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \frac{1}{\kappa \cdot T}}{1 - e^{-\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}} \quad (8.456)$$

Hierin verwenden wir nun wieder die Bedingung $\mu = 0$ und erhalten

$$n_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \quad (8.457)$$

Über die Gl. 8.454 folgt daraus für die auf die Wand auftreffende Teilchenstromdichte

$$j_{A,\omega}^{(N)} = \frac{\omega^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \quad (8.458)$$

Diese ist mit der zugehörigen Energiestromdichte über die Beziehung $\varepsilon = \hbar \cdot \omega$ verknüpft,

$$j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega) = \frac{\hbar \cdot \omega^3}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \quad (8.459)$$

Diese Beziehung wird als die *Plancksche Strahlungsformel* bezeichnet. Wir bestimmen die Kreisfrequenz ω_{\max} , bei der diese Funktion maximal wird:

$$\frac{\partial j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega)}{\partial \omega} = \frac{\hbar \cdot \omega^2}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{\left[e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \left(3 - \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \right) - 3 \right]}{\left(e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1 \right)^2} = 0 \Rightarrow \quad (8.460)$$

$$e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \left(3 - \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \right) = 3 \quad (8.461)$$

Dieses ist eine transzendente Gleichung für die Variable

$$z = \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \quad (8.462)$$

mit der Lösung

$$z \approx 2,82144 \quad (8.463)$$

Für das Maximum der spektralen Strahlungs-Energiestromdichte gem. Gl. 8.459 gilt demnach

$$\hbar \cdot \omega_{\max} = 2,82144 \cdot \kappa \cdot T \quad (8.464)$$

D.h. die zu diesem Maximum gehörende Strahlungsfrequenz verschiebt sich linear mit der Temperatur des Strahlers.

Viele Lehrbücher verwenden an dieser Stelle nicht die Funktion $j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega)$ sondern die auf die Wellenlänge λ bezogene Energiestromdichte $j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)$. Diese ergibt sich aus der vorgenannten über die Berechnungsvorschrift 7.261

$$j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda) = j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega) \cdot \frac{d\omega(T, \lambda)}{d\lambda} \quad (8.465)$$

Mit Hilfe der allgemeinen Wellengleichung führt diese Umrechnung auf die Beziehung

$$j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda) = \frac{2 \cdot h \cdot c_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \quad (8.466)$$

In dieser Form findet man die Plancksche Strahlungsformel in den meisten Lehrbüchern. Bestimmt man nun das Maximum dieser Funktion $j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)$, so erhält man über einen zur obigen Vorgehensweise analogen Rechengang die Beziehung

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{4,96511} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar \cdot c_0}{\kappa \cdot T} \quad (8.467)$$

Man erhält auf diese Weise nicht einfach (auch nicht näherungsweise) die Wellenlänge, die zu der nach Gl. 8.464 berechneten Kreisfrequenz gehört, sondern einen um den Faktor $\frac{4,96511}{2,82144}$ größeren Wert. In der Formulierung

$$\lambda_{\max} \cdot T = c^{(W)} \quad (8.468)$$

hat diese Beziehung die Bezeichnung *Wiensches Verschiebungsgesetz* erhalten. Über die darin auftretende Konstante

$$c^{(W)} = 2,8978 \cdot \text{mm} \cdot K \quad (8.469)$$

kann man sehr einfach zu jeder Schwarzkörper-Temperatur die Wellenlänge maximaler Strahlungsemission (bzgl. $j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)$) berechnen.

Der insgesamt von einem schwarzen Strahler emittierte Energiestrom beträgt

$$\begin{aligned} J^{(E)}(T, A) &= \int_{\omega=0}^{\infty} j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega) \cdot A \cdot d\omega = \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\hbar \cdot \omega^3 \cdot A}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \cdot d\omega \\ &= \frac{\kappa^4}{4 \cdot \pi^2 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \cdot A \cdot T^4 \cdot \int_{z=0}^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} \cdot dz \end{aligned} \quad (8.470)$$

Der Wert des hier auftretenden bestimmten Integrals kann wieder geeigneten Tabellenwerken entnommen werden,

$$\int_{z=0}^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} \cdot dz = \frac{\pi^4}{15} \quad (8.471)$$

Damit erhalten wir das Ergebnis

$$J^{(E)}(T, A) = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^4}{60 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \cdot A \cdot T^4 \quad (8.472)$$

Diese heute als das *Stefan-Boltzmann-Gesetz* bezeichnete Gesetzmäßigkeit wurde 1879 von *Josef Stefan* (* 1835 in St. Peter/Österreich; † 1893 in Wien) formuliert und 1884 von Boltzmann theoretisch begründet. Die in diesem Gesetz auftretende Naturkonstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^4}{60 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \quad (8.473)$$

wird der obigen Begriffsbildung entsprechend als die *Stefan-Boltzmann-Konstante* bezeichnet. Mit ihrer Hilfe vereinfacht sich die Gl. 8.472 zu

$$J^{(E)}(T, A) = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (8.474)$$

Mit Hilfe der Beziehung 8.472 wollen wir nun noch die normierte Form der Planckschen Strahlungsformel berechnen, also die Größe

$$\begin{aligned} \frac{j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)}{J_A^{(E)}(T)} &= \frac{2 \cdot h \cdot c_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \cdot \frac{60 \cdot c_0^2 \cdot h^3}{\pi^2 \cdot \kappa^4 \cdot (2 \cdot \pi)^3 \cdot T^4} \\ &= \frac{15 \cdot h^4 \cdot c_0^4}{\pi^5 \cdot \kappa^4 \cdot T^4} \cdot \frac{1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \end{aligned} \quad (8.475)$$

Wenn wir nun noch die dimensionslose reduzierte Wellenlänge

$$\lambda^* = \lambda \cdot \frac{\kappa \cdot T}{h \cdot c_0} \quad (8.476)$$

eingeführen, dann vereinfacht sich die Gl. 8.475 (unter Berücksichtigung der Rechenvorschrift 7.261) zu

$$j_{A,\lambda^*}^{(E)}(\lambda^*) = \frac{15}{\pi^5} \cdot \frac{1}{(\lambda^*)^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{1}{\lambda^*}} - 1} \quad (8.477)$$

Dieses ist eine für jeden ideal thermischen Strahler geltende **Masterkurve** für den relativen spektralen Verlauf der Dichte des Strahlungsenergiestroms mit der Wellenlänge. Sie enthält die Temperatur des Strahlers nicht mehr explizit, sondern nur noch in der Skalierungsvorschrift 8.476 für die reduzierte Wellenlänge λ^* . Ihr Verlauf ist in der Abb. 11 wiedergegeben.

Den Energiestrom der thermischen Strahlung eines realen Körpers mit $\varepsilon < 1$ erhält man aus der Verknüpfung der Gl. 8.472 und 8.449,

$$J^{(E)}(T, A) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (8.478)$$

bzw. in der Formulierung über die Dichte des Energiestroms

$$j_A^{(E)}(T, A) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (8.479)$$

Eine experimentell einfach realisierbare Möglichkeit zur Herstellung eines nahezu ideal schwarzen Oberflächenelementes ist die folgende: Man fertigt einen Hohlkörper, z.B. eine Kugel mit geschwärzten Innenflächen und bohrt in diese Kugel ein im Vergleich zum Kugeldurchmesser kleines Loch. Sodann heizt man die Kugel gleichmäßig auf die geforderte Strahlungstemperatur auf. Jetzt wird das sich im Kugellinneren einstellende Strahlungsfeld durch das kleine Loch nur unwesentlich gestört, d.h. auch auf diese Fläche trifft dieselbe Strahlungsstromdichte j_A wie auf den übrigen Teil der Kugel-Innenfläche. Das Loch hat aber trivialerweise den Reflexionsfaktor $r = 0$ und demzufolge den Wert $\varepsilon = 1$. Die aus dem Loch austretende Strahlung entspricht also in sehr guter Näherung der des idealen schwarzen Körpers. (XXX: präzisieren)

Findet die Abstrahlung nicht in das Weltall statt sondern in Richtung eines Körpers (2), der sich ebenfalls auf einer endlichen Temperatur T_2 befindet, so emittiert

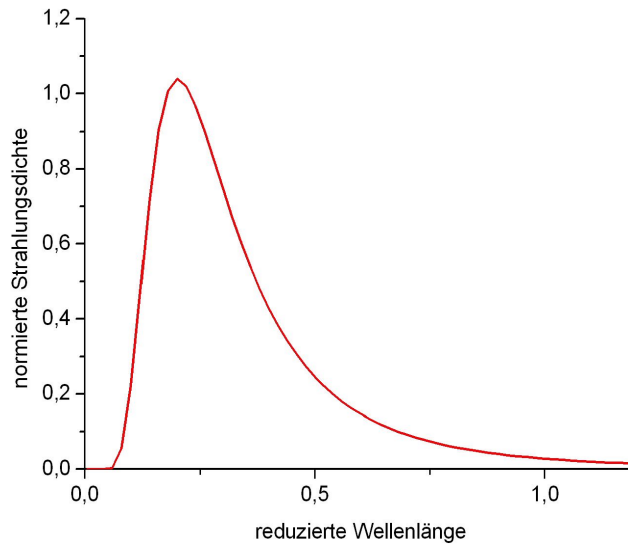


Abb. 11 Normierte spektrale Strahlungsdichte eines schwarzen Körpers als Funktion der reduzierten Wellenlänge λ^*

dieser Körper ebenfalls elektromagnetische Strahlung entsprechend der Gl. 8.478 und seiner Temperatur T_2 . Diese Strahlung wird nun ihrerseits von dem Körper (1) absorbiert. Im stationären Zustand reduziert sich daher der vom Körper (1) abgestrahlte Energiestrom um diesen Anteil (XXX: präzisieren) und es gilt nun

$$J^{(1)}(T_1, A, T_2) = \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (8.480)$$

Wir berechnen nun noch einen Näherungsausdruck für die Gl. 8.480 für den Fall, dass die beiden Temperaturen T_1 und T_2 relativ nahe bei einander liegen:

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 &= \Delta T \ ; \ |\Delta T| \ll T_1 \Rightarrow \\ T_1^4 - T_2^4 &= T_1^4 \cdot \left(1 - \frac{T_2^4}{T_1^4}\right) = T_1^4 \cdot \left(1 - \frac{(T_1 - \Delta T)^4}{T_1^4}\right) \approx 4 \cdot \Delta T \cdot T_1^3 \quad (8.481) \end{aligned}$$

Die Existenz des Körpers (2) reduziert also die Strahlungsemission des Körpers (1) um den Faktor $\frac{4 \cdot \Delta T}{T_1}$:

$$J^{(1)}(T_1, A, T_2 = T_1 - \Delta T) \approx J^{(1)}(T_1, A, T_2 = 0) \cdot \frac{4 \cdot \Delta T}{T_1} \quad (8.482)$$

$$\approx \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot A \cdot T_1^4 \cdot \frac{4 \cdot \Delta T}{T_1} \quad (8.483)$$

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Strahlungsemission und -absorption* ist noch nicht verfügbar.)

8.5.3 Aktuelle Fragen der Strahlungs-Thermodynamik (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Aktuelle Fragen der Strahlungs-Thermodynamik* ist noch nicht verfügbar.)

8.6 Messung thermodynamischer Größen (-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Messung thermodynamischer Größen* ist noch nicht verfügbar)

8.6.1 Temperaturmessung (-)

Um die Temperatur eines Objektes zu messen, wird dieses in *thermischen Kontakt* gebracht mit einem *Thermometer*, einem Objekt also, dessen Temperatur entweder unmittelbar abgelesen werden kann, oder das ein (z.B.) elektrisches Signal U liefert, dessen Wert über eine (bekannte) Kennlinie $T = f(U)$ in die gemessene Temperatur umgerechnet werden kann. Auf die Frage, wie der thermische Kontakt herzustellen ist, werde ich noch zurück kommen.

Der eigentliche Temperatur-Messfühler besteht aus einem Material, bei dem eine unmittelbar messbare Größe, z.B. die Volumendichte v (im Vergleich zu den übrigen Größen x) besonders stark von der Temperatur abhängt:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v(T, \dots)}{\partial T} \gg \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial x(T, \dots)}{\partial T} \quad (8.484)$$

Das am längsten bekannte, nach diesem Prinzip arbeitende Thermometer ist das Quecksilber-Thermometer.

(XXX: Der weitere, umfangreiche Text des Abschnitts *Temperaturmessung* ist noch nicht verfügbar.)

Historische Entwicklung der Temperaturmessung (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Historische Entwicklung der Temperaturmessung* ist noch nicht verfügbar)

8.6.2 Messung der Grenzflächen-Energie (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung der Grenzflächen-Energie* ist noch nicht verfügbar)

8.6.3 Messung von Reaktions-Enthalpien (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung der Reaktions-Enthalpie* ist noch nicht verfügbar)

8.6.4 Messung elektrochemischer Kontaktpotenziale (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung elektrochemischer Kontaktpotenziale* ist noch nicht verfügbar)

(XXX: Der weitere Text des Kapitels *Messung thermodynamischer Größen* ist noch nicht verfügbar.)

8.7 Das Klima der Erde (-)

Dem Gliederungskonzept dieses Lehrbuchs folgend gehört der Inhalt des nun folgenden Kapitels eigentlich ebenfalls in das Kapitel *Thermodynamik des täglichen Lebens*. Primär wegen des nicht unerheblichen Umfangs und um die Übersichtlichkeit des Gesamttextes zu verbessern habe ich die Gesamtheit der Diskussionen zum Thema des Erd-Klimas, seiner historischen Entwicklung und seiner aktuell ablaufenden Veränderungen zu einem eigenständigen Kapitel zusammen gefasst.

Wir werden zunächst isoliert das Thema der integralen Strahlungsbilanz der Erde behandeln und uns dabei die physikalischen Grundlagen des Treibhauseffektes erarbeiten und, wie sich hierbei bereits andeuten wird, damit auch der verschiedenen in der Erdgeschichte aufgetretenen Warmzeit- und Eiszeitperioden erarbeiten. Im darauf folgenden Abschnitt 8.7.2 werde ich ein einfach strukturiertes Modell des globalen Klimas vorstellen. Dabei wird sich zeigen, dass dieses Modell trotz seiner extremen Vereinfachungen die reale aktuelle Temperaturverteilung auf der Erde und ihre jahreszeitlichen Oszillationen bereits in überraschend guter Näherung wiedergibt. Vorteil dieses Modells wird insbesondere sein, dass wir durch Veränderung der wenigen in dieses Modell einfließenden Parameter auch Klimasituationen berechnen können, wie sie in früheren Perioden der Erdgeschichte aufgetreten sind, oder solche, die vielleicht in Zukunft auftreten werden.

Im dann folgenden Abschnitt 8.7.4 werden wir uns um die aktuell vorhandenen realen thermischen Ausgleichsströme auf unserem Planeten Erde kümmern, die zwangsläufig aus dem Treibhauseffekt einerseits und aus dem inhomogenen Bestrahlungs-Energiestrom auf die Erdoberfläche andererseits resultieren. Letzterer wiederum ist eine zwangsläufige Folge der Kugelgestalt der Erde. D.h. wir werden die Gesetzmäßigkeiten des **globalen Wettergeschehens** kennenlernen, ohne uns dabei strikt auf die für die Diskussion der globalen **Klimaveränderung** relevanten Fakten zu beschränken.

Im Abschnitt 8.7.5 werde ich dann die aus den vorangegangenen Abschnitten bekannten für die aktuelle Klimadiskussion relevanten Fakten nochmals zusammenfassend darstellen.

Als umfassende Informationsquelle über den aktuellen Kenntnisstand der Wissenschaft und über die unter den Experten abgestimmte Lagebewertung empfehle ich den neuesten Bericht des **Intergovernment Panel on Climate Change IPCC** ([21]). Als eine eigenständige, ausführliche und für den interessierten Nichtfachmann verständlich aufbereitete Darstellung der literaturbekannten Fakten zum Gesamtkom-

plex Klimawandel empfehle ich die verschiedenen Essays von Dr. Alexander Koewius ([22]). Der Autor stellt hierin auch die von ihm hieraus (nachvollziehbar !) abgeleiteten Schlussfolgerungen eingehend und unmissverständlich dar.

8.7.1 Strahlungsbilanz der Planeten / Treibhauseffekt (-)

Wie schon des öfteren in diesem Buch beginne ich auch diesen Abschnitt mit einer Frage, die zunächst trivial klingt, bei weiterem Nachdenken aber ihrer Trivialität vollständig beraubt wird. Die Frage lautet:

. Warum ist es auf den Gipfeln der Gebirge kälter als in den Tälern?

In der Tat beobachtet man generell im unteren Bereich der Erdatmosphäre einen von den jeweiligen lokalen und jahreszeitlichen klimatischen Bedingungen weitgehend unabhängigen vertikalen Temperaturgradienten von etwa

$$\frac{\delta T}{\delta z} \approx 6,5 \cdot \frac{K}{km} \quad z : \text{Höhenkoordinate} \quad (8.485)$$

(s. z.B. [23]). Wie wir im Abschnitt 8.2.5 gelernt haben, ist dies nur möglich, wenn in der gesamten Erdatmosphäre ein **vertikaler Wärmestrom** vorhanden ist, der ebenfalls annähernd stationär ist und auch überall etwa denselben Wert annimmt! Die physikalische Deutung für das Auftreten dieses Wärmestroms ist der Kern des in diesem Kapitel diskutierten Sachverhaltes.

Als Einstimmung auf diese Problematik möchte ich herausstellen:

- Die **einzig**e Energie**quelle**, die in relevantem Umfang zum **globalen** Energiehaushalt der Erde beiträgt, ist die auf die Erdoberfläche auftreffende Sonnenstrahlung.
- Der **einzig**e Energie **abgebende** Prozess, der in relevantem Umfang zum **globalen** Energiehaushalt der Erde beiträgt, ist die thermisch bedingte elektromagnetische Abstrahlung von der Erde in das Weltall.

Durch eine einigermaßen korrekte Erfassung der aus diesen beiden Prozessen resultierenden Wärmebilanz der Erde erhält man einen ersten Richtwert für die Oberflächentemperatur der Erde und kann so hoffen, orientierende Antworten auf eine Fülle von Fragen zu erhalten, z.B.

- Sind als primäre Ursache der Eiszeiten die Veränderungen der solaren Einstrahlung ausreichend, die aus den zyklischen zeitlichen Änderungen (Milanković-Zyklen, s. Absatz *Die Milanković-Zyklen* auf S. 1022) der Erdbahn resultieren ?
- Können die mit den sog. *Sonnenflecken* verknüpften Schwankungen der solaren Strahlungsleistung die mittlere Oberflächentemperatur der Erde signifikant beeinflussen ?

- Reichen die unterschiedlichen Entfernungen der Planeten Venus, Erde und Mars von der Sonne bereits aus, um deren stark unterschiedliche Oberflächentemperaturen zu erklären?

Diese Frage der Wärmebilanz der Erde hat schon sehr früh die Wissenschaft beschäftigt, insbesondere bei dem Versuch, die bereits belegten im Verlauf der Erdgeschichte häufig aufgetretenen massiven Klimawechsel zu verstehen. In einer Arbeit von Tyndal aus dem Jahr 1896 findet man sogar bereits eine Verknüpfung der Frage des Erdklimas mit dem CO_2 -Gehalt der Atmosphäre, erste konkrete Berechnungen zu dieser Frage führte Arrhenius 1903 aus ([24]). Als Folge dieser Überlegungen war man jedoch nicht etwa beunruhigt, dass der anthropogene Einfluss auf das globale Klima vielleicht zu einem Problem führen könne. Man schöpfte hieraus vielmehr die Hoffnung, dass der Menschheit auf diese Weise etwas mehr Zeit bis zum Einsetzen der nächsten Eiszeit bliebe.

Sobald wir nun die generelle Auswirkung der Atmosphäre auf die Temperatur der Erdoberfläche in die Diskussion mit einbeziehen, erweitert sich der obige Fragenkatalog etwa wie folgt:

- In welchem Ausmaß kann die Zusammensetzung der Atmosphäre die mittlere Oberflächentemperatur der Erde maximal beeinflussen ?
- Hat die vom Menschen verursachte Veränderung der Struktur der Erdoberfläche (Waldrodung, Ackerbau, Bewässerung etc.) einen relevanten Einfluss auf das globale Klima ?

Diese Gesamt-Thematik ist durch die etwa 1990 massiv einsetzende Diskussion um den sog. *Treibhauseffekt* unserer Atmosphäre in das Interesse einer breiteren Öffentlichkeit gelangt. Bei dieser Diskussion geht es primär um den *anthropogenen Treibhauseffekt*, also um die Frage, inwieweit sich durch den anthropogenen, also den vom Menschen und seiner Technik verursachten Eintrag von Kohlendioxid und anderen sog. *Treibhausgasen* in die Atmosphäre das globale Klima der Erde bereits signifikant und für den Menschen gefährlich verändert hat bzw. in naher Zukunft ändern wird.

Die Relevanz dieser Befürchtungen wird bis heute kontrovers diskutiert. Ich werde in diesem Abschnitt zeigen, welche weit reichenden Aussagen bereits mit dem Instrumentarium gefolgert werden können, das uns allein auf Basis des in diesem Buch vermittelten Wissens schon zur Verfügung steht.

Die Strahlungsbilanz eines Planeten (-)

Im Abschnitt 8.5 haben wir die Definition des Emissions- bzw. Absorptionsvermögens ε eines Körpers kennen gelernt. Bei der Behandlung des Wärmehaushaltes von Himmelskörpern verwendet man in der Literatur überwiegend die zu dieser Kennzahl

komplementäre Größe, nämlich das Reflexionsvermögen $\alpha = (1 - \varepsilon)$, das in diesem Zusammenhang die Bezeichnung *Albedo* (lat. *weiße Farbe*) erhalten hat. Ich werde jedoch auch an dieser Stelle nur die Größe ε benutzen. Zum Verständnis der nun folgenden Berechnung halte ich einen weiteren Hinweis für angebracht: Die nach Kirchhoff benannte Gl. 8.451 besagt, dass grundsätzlich das Emissions- und das Absorptionsvermögen einer Material-Oberfläche identisch sind. Dies gilt jedoch nur für monochromatische Strahlung! Betrachtet man dagegen Strahlungen, die über einen gewissen Frequenzbereich verteilt sind, und ist diese Verteilung für die betrachtete absorbierte bzw. emittierte Strahlung unterschiedlich, so werden die entsprechend gemittelten Werte für das Emissions- und das Absorptionsvermögen i.a. verschieden sein, ggfls. auch signifikant verschieden,

$$\langle \varepsilon_a \rangle \neq \langle \varepsilon_e \rangle \quad (8.486)$$

Diese Tatsache ist eine Voraussetzung für den im Absatz S. 960 behandelten sog. *Treibhauseffekt*.

Wir führen als erstes eine Abschätzung des Wärmehaushaltes von Planeten durch, also z.B. auch der Erde. Die hierfür aktuell relevanten Energieströme sind ausschließlich Strahlungsströme. Andere Energiequellen, die Gravitationsenergie und die durch Kernspaltungsprozesse frei werdende Energie, haben bei der Entstehung der Planeten eine dominierende Rolle gespielt bzw. sind der Grund dafür, dass der Kern der Erde immer noch auf Temperaturen der Größenordnung $6000 \cdot K$ aufgeheizt ist (s. auch Aufgabe 19 sowie Abschnitt 10.2.9). Dennoch ist der daraus resultierende Wärmestrom an die Oberfläche der Erde um den Faktor 10^2 bis 10^3 niedriger ist als die nachfolgend diskutierten Ströme und damit an dieser Stelle irrelevant. Auch als Energiesenke verbleibt im Langzeitmittel ausschließlich die Abgabe thermischer Strahlungsenergie in das Weltall. So beträgt z.B. auf der Erde der durch biochemische Prozesse in Form von Biomasse eingespeicherte Energiestrom lediglich etwa $0,6 \cdot \%$ des insgesamt auf die Erde auftreffenden Strahlungsstroms. (Dieser Zahlenwert lässt sich leicht aus den bekannten, aus Messdaten geschlossenen Daten für die *C*-Ströme des globalen CO_2 -Kreislaufs (s. Absatz *Der globale CO_2 -Kreislauf* auf S. 1014) abschätzen. Zur weiteren Orientierung s. auch Aufgabe 2 und deren Lösungstext im Kapitel 15.2)

Allen Planeten wird durch die Sonne ständig Strahlungsenergie zugeführt gemäß der Beziehung

$$J_a = \varepsilon_a \cdot J_S \cdot \frac{A_P}{\langle \Delta r \rangle^2 \cdot 4\pi} = \varepsilon_a \cdot J_S \cdot \frac{D^2}{16 \cdot \langle \Delta r \rangle^2} \quad (8.487)$$

J_S : Gesamtstrahlungsstrom der Sonne

A_P : Projektionsfläche des Planeten

D : Planeten-Durchmesser

$\langle \Delta r \rangle$: mittlerer Abstand Sonne - Planet

ε_a : Absorptionskoeffizient des Planeten

Diese Gl. folgt unmittelbar aus den geometrischen Gesetzen der Strahlungsausbreitung (s. auch Abschnitt 11.8.1 und Gl. 11.156). Die Projektionsfläche A_P ist die Fläche des Schattens, den der Planet auf eine unmittelbar hinter ihm auf der sonnenabgewandten Seite positionierte und senkrecht zur Verbindungslinie Sonne-Planet orientierte Ebene wirft. Der aktuell gültige Zahlenwert von J_S ist sehr genau bekannt, s. Kapitel 8.11. Andererseits verliert der Planet Energie durch Strahlungsemission (Gl. 8.472),

$$J_e = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \pi \cdot D^2 \cdot \langle T^4 \rangle \quad (8.488)$$

ε_e : Emissionskoeffizient des Planeten

σ : Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\langle T \rangle = (\langle T^4 \rangle)^{\frac{1}{4}} : \text{mittlere Oberflächentemperatur d. Planeten} \quad (8.489)$$

Die über die Gl.-en 8.488 und 8.489 definierte mittlere Oberflächentemperatur $\langle T \rangle$ des Planeten erhält man, wenn man den von diesem Planeten insgesamt emittierten Strahlungsstrom misst, diesen Wert über eine ausreichend lange Zeit mittelt und in die Gl. 8.488 einsetzt. Diese Begriffsbildung macht primär dann einen Sinn, wenn sich die Oberflächentemperatur auf dem Planeten durch geeignete Prozesse in ausreichendem Umfang und ausreichend schnell ausgleicht, so dass keine zu extrem großen Temperaturunterschiede auftreten. Im stationären Zustand gilt dann

$$\begin{aligned} J_a &= J_e \Rightarrow \\ \langle T^4 \rangle &= \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \cdot \frac{J_S}{\sigma \cdot 16 \cdot \pi \cdot \langle \Delta r \rangle^2} \end{aligned} \quad (8.490)$$

Die rechte Seite der Gl. 8.490 besteht offenbar aus dem Faktor $\left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}\right)$, der durch die Beschaffenheit des Planeten vorgegeben ist, und einem weiteren Faktor von der Dimension $Temperatur^4$, der von der Oberflächenbeschaffenheit des Planeten unabhängig ist. Die 4. Wurzel dieses Faktors möchte ich als die *astronomische Referenztemperatur* T_{ref} des Planeten bezeichnen,

$$T_{ref}^4 = \frac{J_S}{\sigma \cdot 16 \cdot \pi \cdot \langle \Delta r \rangle^2} \quad (8.491)$$

T_{ref} ergibt sich aus ausschließlich astronomischen Werten, nämlich dem Strahlungsstrom der Sonne und dem (als konstant angenommenen) mittleren Abstand des Planeten von seiner Sonne. Für das Verhältnis von Emissions- und Absorptionskoeffizient gilt i.a.

$$\frac{\langle \varepsilon_a \rangle}{\langle \varepsilon_e \rangle} \neq 1 \quad (8.492)$$

Denn die Absorption und die Emission der jeweiligen Strahlung findet in völlig verschiedenen Wellenlängenbereichen statt: Die Schwerpunktswellenlänge (bei einer Gewichtung gem. der Energieverteilung der Strahlung) der solaren Strahlung liegt bei

etwa $750 \cdot nm$, vgl. Abb. 58 des Heftes 11, während der Schwerpunkt der von den Planeten emittierten Strahlung (nicht das reflektierte oder zurückgestreute Sonnenlicht) im Bereich um $15 \cdot \mu m$ liegt, solange sich die Oberflächentemperatur in der Größenordnung von $270 \cdot K$ bewegt, s. Gl.-en 8.468 und 8.469. Die Absorptions- und damit auch die Emissionsbedingungen der meisten Materialien sind aber in diesen beiden Wellenlängenbereichen deutlich unterschiedlich (XXX: präzisieren). Außerdem sind an diesen Prozessen, wie wir noch sehen werden, insbesondere bei den sog. *inneren Planeten* mit einem festen Kern die unterschiedlichen Schichten der Atmosphäre und die unterschiedlichen Anteile der festen oder flüssigen Planeten-Oberfläche in deutlich unterschiedlicher Weise beteiligt. Für die Emissionsstrahlung eines jeden Planeten gilt dagegen meistens in guter Näherung

$$\varepsilon_e \approx 0,9 \quad (8.493)$$

Die für die Solarbestrahlung relevante Größe ε_a kann Werte annehmen etwa zwischen 0,1 (z.B. Eis) und 0,93 (z.B. Mondgestein). Einige der für die weitere Diskussion relevanten auf die Erde bezogenen Zahlenwerte findet der Leser im Kapitel 8.11. Wenn wir also für eine orientierende Berechnung der Temperatur $\langle T \rangle$ einiger Planeten eine Spannweite von

$$0,1 \leq \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \leq 1 \quad (8.494)$$

berücksichtigen, erfassen wir in etwa alle in der Realität möglichen Konfigurationen von Oberfläche und Atmosphäre eines Planeten. Zusammen mit dieser Erkenntnis können wir aber allein aus der Gl. 8.490 bereits einige wichtige Schlussfolgerungen ziehen, die weit reichende Konsequenzen haben werden:

- Die Gl. 8.490 ist eine physikalisch eindeutige Definition der soeben eingeführten *mittleren Oberflächentemperatur* $\langle T \rangle$ eines Planeten. Es ist nämlich genau diejenige Temperatur, die ein explanetarer Beobachter berechnet, wenn er den mittleren Energiestrom der Strahlungsemission dieses Planeten misst und dieser Größe über die Gl. 8.488 und unter Verwendung bekannter (oder plausibler) Werte für ε_e und d eine Temperatur zuordnet. $\langle T \rangle$ ist also die *mittlere Temperatur der strahlenden Oberfläche* des Planeten! In dieser Definition ist die Gl. 8.490 **exakt** und nicht etwa nur eine Näherung, deren Anwendbarkeit noch überprüft werden muss. Zur verlässlichen Unterscheidung von anderen Temperaturdefinitionen werde ich diese Größe von nun an immer mit dem Index e (für Emission) versehen.
- Außer von den astronomischen Größen J_S und $\langle \Delta r \rangle$ hängt $\langle T_e \rangle$ nur noch von einem einzigen für den jeweiligen Planeten spezifischen Parameter ab, nämlich dem Verhältnis $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$. Die Sensibilität von $\langle T_e \rangle$ gegenüber dieser Größe ist vergleichbar mit der gegenüber J_S und $\langle \Delta r \rangle$, d.h. eine Änderung von $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ um 10% ändert $\langle T_e \rangle$ genau so stark wie eine 10%-ige Änderung von J_S oder R !

- Konzentrieren wir uns auf einen bestimmten Planeten, z.B. die Erde, so ändern sich $\langle \Delta r \rangle$ und J_S selbst in Bereichen von $10^5 \cdot y$ nur um wenige %. In der aktuellen Diskussion möglicher (astronomisch betrachtet) kurzfristiger Klimaveränderungen können wir die Diskussion daher auf eventuelle Änderungen von $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ und deren Ursachen beschränken!
- Da aber $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ Werte annehmen kann, die sich um etwa 1 Größenordnung unterscheiden, ist auf diesem Wege eine Veränderung von $\langle T_e \rangle$ etwa um den Faktor $(10)^{\frac{1}{4}} \approx 1,8$ möglich. Das aber entspricht bei der Erde einer extremen Veränderung ihres globalen Klimas (s. nachfolgende Tabelle).

Das Ergebnis einer derartigen Rechnung für die erdähnlichen Planeten ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Zum Vergleich enthält die Tabelle auch die gemessenen realen Temperaturen der Planetenoberfläche. Beim Merkur sind die tageszeitlichen Schwankungen wegen der sehr langsamen Eigenrotation (1 Merkurtag = 59 Erdentage) sehr hoch. Für die Berechnung der Oberflächentemperatur wurde daher als abstrahlende Fläche nur die Hälfte seiner Oberfläche gewertet und als Vergleichswert hierzu der gemessene mittlere Tageswert genommen.

	$\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = 0,1$	$\langle T_e \rangle / ^\circ C$ $\left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \right)_{\text{aktuell}}$	$\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = 1,0$	$T_O / ^\circ C$
Merkur	+25	+261	+257	+273
Venus	-88	-5	+55	+480
Erde	-116	-18	+6	+15
Mars	-146	-57	-47	-53

Mittlere Strahlungstemperatur $\langle T_e \rangle$ u. Oberflächentemperatur T_O einiger Planeten

Diese Tabelle führt uns zum einen deutlich vor Augen, dass die Oberflächentemperatur eines Planeten alleine durch dessen Abstand von der Sonne in der Tat noch keinesfalls weitgehend festliegt. Vielmehr kann die strahlungsrelevante Beschaffenheit der jeweiligen Planetenoberfläche, hier ausgedrückt durch die Kennzahl $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$, ihrerseits Temperaturunterschiede von mehr als $100 \cdot ^\circ C$ bewirken.

Aus der Tabelle geht aber auch hervor, dass zumindest bei den Planeten Venus und Erde die mittlere Strahlungstemperatur $\langle T_e \rangle$ deutlich niedriger ist als die reale Temperatur T_O der Planetenoberfläche. Diese Aussage bleibt offensichtlich erhalten, solange man einen noch einigermaßen realistischen Wert für die Größe $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ ansetzt. Wie man sich leicht klarmacht, kann die Erklärung hierfür keinesfalls in den bisher nicht korrekt berücksichtigten tageszeitlichen Unterschieden in der Abstrahlung der Erde gesucht werden. Diese führen nämlich zu einem in die entgegen gesetzte Richtung weisenden Effekt: Wegen der T^4 -Abhängigkeit des Strahlungsstroms ist der reale

mittlere Abstrahlungsstrom immer höher als der aus der linear gemittelten Temperatur errechnete Strahlungsstrom. Durch diese vereinfachte Abschätzung erhalten wir also immer eine zu hohe mittlere Strahlungstemperatur $\langle T_e \rangle$ und nicht etwa eine zu niedrige.

Als Faktum bleibt also bestehen, dass die reale Oberflächentemperatur der Planeten Venus und Erde deutlich höher ist als die aus der Strahlungsbilanz errechnete Temperatur $\langle T_e \rangle$. Den hierfür verantwortlichen Effekt werden wir im nachfolgenden Absatz herausfinden.

Der Treibhauseffekt (-)

Wir suchen also nun nach dem Mechanismus, durch den die Erdoberfläche im Jahresdurchschnitt etwa um den Wert

$$\langle T_0 \rangle - \langle T_e \rangle = \Delta T = (+15^\circ C) - (-18^\circ C) = 33^\circ C \quad (8.495)$$

(s. obige Tabelle) wärmer ist als man auf Grund der Strahlungsbilanz erwarten würde. Den entscheidenden Hinweis auf die Ursache für diese Diskrepanz erhalten wir aus der Erkenntnis, dass im Gegensatz zum Mars, bei dem dieser Unterschied sehr gering ist, die übrigen 3 genannten Planeten alle eine Atmosphäre besitzen. Der Energieeintrag, d.h. die Absorption der einfallenden Sonnenstrahlung, findet bei allen Planeten vorwiegend auf oder zumindest nahe der Planetenoberfläche statt. Sobald jedoch der Planet eine Atmosphäre besitzt, erfolgt die (dem Betrag nach identische) Emission als IR-Strahlung in das Weltall erst aus dem Bereich der Atmosphäre, oberhalb der keine relevante Strahlungs-Reabsorption mehr auftritt. Dieser Bereich befindet sich je nach der Zusammensetzung und Dichte der Atmosphäre mehr oder weniger weit oberhalb der Planetenoberfläche. Da wir uns noch sehr oft auf diese für die IR-Abstrahlung relevante Zone der Planeten-Atmosphäre beziehen werden, möchte ich diese abgekürzt als die *Abstrahlungsschicht* der Atmosphäre bezeichnen. Der für die stationäre Emission der IR-Strahlung erforderliche Wärmestrom muss also erst in diese Höhe transportiert werden. Für diesen Vorgang gelten die im Abschnitt 8.2.5 behandelten Gesetze des Wärmetransports, insbesondere führt dieser Transportvorgang zu einer endlichen Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Höhenniveaus der Atmosphäre. Die Planetenoberfläche ist also **immer wärmer** als die Abstrahlungsschicht, wärmer also als der aus der Strahlungsbilanz errechnete Wert $\langle T_e \rangle$. Dieser Mechanismus hat den Namen *Treibhauseffekt* erhalten, weil in dem Treibhaus einer Gärtnerei ein analoger Effekt zum Tragen kommt: Die Glasscheiben eines Treibhauses lassen ebenso wie die Luftschichten der Atmosphäre das Sonnenlicht passieren, absorbieren aber die von den Objekten im Inneren des Treibhauses emittierte IR-Strahlung, so dass letztlich für den emittierten Strahlungsstrom des Treibhauses nicht die Temperatur des Erdreichs am Boden des Treibhauses entscheidend ist, sondern die **Außentemperatur** seiner Glaswände. Im Fall der Erdatmosphäre ist es nicht leicht, ein ähnlich einfach strukturiertes Modellsystem anzugeben, das die Realität mit

akzeptabler Genauigkeit wiedergibt, so dass auf diese Weise der genaue Zahlenwert dieser Differenz $\Delta T_{Tr} = T_O - \langle T_e \rangle$ berechnet werden könnte. Mit Hilfe eines derartigen Modellsystems müssten dann auch Richtwerte berechnet werden können z.B. für die Änderung dieses Treibhauseffektes ΔT_{Tr} mit der Zusammensetzung der Atmosphäre, d.h. insbesondere mit der Konzentration an sog. *Treibhausgasen*. Dieses sind Gase, die in einem Wellenlängenbereich in der Nähe des Maximums der IR-Emission des Planeten besonders stark absorbieren. Ein Blick auf die Zahlenwerte in der obigen Tabelle zeigt uns aber bereits, dass dieser Treibhauseffekt $T_O - \langle T_e \rangle$ durchaus mehrere $100 \cdot K$ betragen kann. Je höher daher in der Atmosphäre die Konzentration an Treibhausgasen ist, um so mehr verschiebt sich der für die Abstrahlung in das Weltall relevante Bereich in größere Höhen, und um so höher wird demzufolge auch die Temperaturdifferenz ΔT_{Tr} . Wir wollen diesen Prozess formal als Wärmeleitungsprozess beschreiben (s. Abschnitt 8.2.5)

$$j_E = -\frac{de}{dt} = k_{At} \cdot A \cdot (T_2 - T_1) \quad (8.496)$$

Die Größe k_{At} ist der mittlere Wärmedurchgangskoeffizient der Atmosphäre, gemittelt über die Gesamtheit der hierbei wirksamen Prozesse, A ist die Oberfläche des Planeten. Der Wärmestrom j_E ist mit dem gem. Gl. 8.488 vom Planeten emittierten Strahlungsstrom identisch. Es gilt daher

$$k_{At} = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \frac{\langle T_e \rangle^4}{(T_2 - T_1)} \quad (8.497)$$

Im aktuellen Zustand der Erde gilt

$$\begin{aligned} \langle T_e \rangle &= -18^\circ C = 291 \cdot K ; (T_2 - T_1) = 33 \cdot K \Rightarrow \\ k_{At} &= 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \end{aligned} \quad (8.498)$$

Im Vergleich zu den in heutigen Gebäuden realisierten Wärmedämmungen entspricht dieser Zahlenwert einer sehr geringen Dämmung, formal z.B. der Dämmung einer Vollziegelwand von nur $2 \cdot cm$ Dicke! Wegen des sehr hohen Wärmestroms ist die Auswirkung auf unser Klima dennoch enorm. Dieser über einen phänomenologischen Ansatz berechnete und in der Gl. 8.498 angegebene Zahlenwert für den Treibhauseffekt macht uns bereits auf anschauliche Weise deutlich, wie empfindlich dieses System *Erdatmosphäre* gegenüber marginalen Veränderungen seiner Wärmeleitungseigenschaften ist.

Als Richtwert für den Temperaturgradienten innerhalb der untersten Schicht der Erdatmosphäre, der *Troposphäre*, findet man in der Literatur den Wert

$$\frac{\delta T}{\delta z} \approx 6,5 \cdot \frac{K}{km} \quad (8.499)$$

Dieser Wert stellt den Mittelwert dar, der übrig bleibt, wenn man den Einfluss kurzzeitiger wetterbedingter Veränderungen (zusätzliche Aufwinde oder Abwinde etc.) durch Mittelung über eine ausreichend lange Zeit eliminiert. Zusammen mit dem experimentell bekannten Wert für den aktuellen Wert des Treibhauseffektes ($33 \cdot K$) folgt daraus als mittlere Höhe der die IR-Eigenstrahlung emittierenden Schicht der Atmosphäre der Wert

$$z_{eff} \approx \frac{33 \cdot K}{6,5 \cdot \frac{K}{km}} = 5,1 \cdot km \quad (8.500)$$

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass die Erdatmosphäre die Temperatur von $-18^\circ C$ in größeren Höhen noch mehrmals annimmt, erstmals wieder in ca. $35 \cdot km$ Höhe. Dort ist jedoch die Gaskonzentration bereits zu gering, als dass diese Schicht als in relevantem Umfang IR-Strahlung emittierend in Frage käme. Auf die Einzelheiten der strahlungsphysikalischen Gegebenheiten der Erdatmosphäre und deren Auswirkungen auf den Treibhauseffekt werde ich in den Absätzen *Die Struktur der Erd-Atmosphäre* (S. 978) und *Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt* (S. 1014) genauer eingehen.

Eine weitere wichtige Schlussfolgerung aus den in diesem Abschnitt dargelegten Zusammenhängen ist aber auch, dass der als Treibhauseffekt bekannt gewordene Mechanismus die **primäre** Triebkraft für die vertikalen Wärmeströme in der Atmosphäre ist und - wie wir im nachfolgenden Abschnitt genauer diskutieren werden - damit auch für vertikale **Luftströmungen**. Damit aber bestimmt der Treibhauseffekt maßgeblich das globale Wettergeschehen und zwar ganz direkt und nicht etwa erst auf Umwegen z.B. über die geänderte mittlere Oberflächentemperatur der Erde.

Abschließend und zur Verdeutlichung (und weil immer wieder auch von angeblich kompetenter Seite das Gegenteil behauptet wird) betone ich noch einmal: Das als *Treibhauseffekt* bekannt gewordene Faktum des signifikanten Unterschiedes zwischen der Temperatur der Erdoberfläche und der Temperatur der für die Wärmeabstrahlung in das Weltall relevanten Zone unserer Atmosphäre ist **kein** ausschließlich optisches Phänomen der Absorption der infraroten Eigenstrahlung der Erdoberfläche. Vielmehr sind in ihm die Gesamtheit der thermodynamischen Prozesse zusammengefasst, die den Wärmetransport bewirken von der Erdoberfläche bis zu der Zone der Atmosphäre, die für die Wärmeabstrahlung in das Weltall verantwortlich ist. Eine unmittelbare Folgerung dieser Aussage ist u.a., dass dieser Mechanismus keinesfalls bereits ein Sättigungsverhalten zeigt, sobald nur die Atmosphäre als ganzes für die relevante IR-Strahlung undurchlässig geworden ist. Vielmehr nimmt der Wärmewiderstand $(k_{At})^{-1}$ auch über diesen Wert hinaus mit der Konzentration an Treibhausgasen ständig zu und ebenso der Abstand dieser Abstrahlungsschicht von der Planetenoberfläche. Entsprechend steigt auch die Temperaturdifferenz zwischen der Planetenoberfläche und dieser für die IR-Abstrahlung relevanten Schicht.

Erste Schlussfolgerungen (-)

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse haben uns unserem Ziel, die Gesetzmäßigkeiten des globalen Klimageschehens und seiner zeitlichen Entwicklung zumindest im Grundsatz zu verstehen, ein gutes Stück voran gebracht, auch wenn wir noch nicht in der Lage sind, die am Anfang dieses Abschnitts 8.7.1 gestellten Fragen vollständig zu beantworten. Insbesondere haben wir die Schlüsselrolle der Planeten-Atmosphäre und ihrer chemischen Zusammensetzung für die sich an der Planetenoberfläche einstellende Temperatur erkannt. Daher steht für uns bereits jetzt außer Frage, dass

- jede signifikante Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre eines Planeten, insbesondere des Gehalts an IR-Strahlung absorbierenden Gasen einen signifikanten Einfluss auf dessen Oberflächentemperatur hat; aber auch dass
- jede signifikante Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Planeten insbesondere das Abschmelzen vereister Flächen die Oberflächentemperatur signifikant beeinflusst.

Damit ist uns bereits jetzt klar geworden, dass jeder Versuch, die Relevanz der mit Beginn des technischen Zeitalters ständig anwachsenden anthropogenen Einflüsse auf das globale Klima anzuzweifeln, wissenschaftlich unhaltbar ist. Auf die Frage, warum die Äußerungen vieler Klimaforscher wesentlich vorsichtiger und relativierender klingen oder zumindest von einem Großteil der sog. öffentlichen Meinung so interpretiert werden, werde ich noch mehrfach zurück kommen.

8.7.2 Ein einfaches Modell des globalen Klimas (-)

Als Einstieg in diesen Abschnitt präzisiere ich die von mir gewählte unterschiedliche Verwendung der Begriffe *Klima* und *Wetter*:

Als *Wetter* bezeichne ich die Beschreibung der aktuellen konkreten Situation auf der Erde: Die Beschreibung der Gebiete mit bzw. ohne Niederschlag, die Dauer und Intensität der direkten Sonneneinstrahlung auf den Erdboden, die damit verbundene Temperaturverteilung am Boden, die auftretenden (bodennahen) Winde etc. . Ebenso gehört die kurz- oder mittelfristige Entwicklung dieser Wettersituation zur Beschreibung des *Wetters*.

Sobald ich mich dagegen von der Einschränkung auf einen eingegengten zeitlichen und/oder räumlichen Bereich der Betrachtung befreie und mich für die **generellen** Gesetzmäßigkeiten derselben Effekte (Sonneneinstrahlung, Niederschlag, Temperatur, Luftströmung etc.) und ihrer typischen jahreszeitlichen Oszillationen interessiere, werde ich immer von dem *Klima* der Erde oder zumindest einer größeren Region der Erde während einer nicht zu engen Zeitperiode sprechen.

Dieser Terminologie folgend behandle ich in diesem Abschnitt also ausschließlich die Fragestellung des *Klimas* auf der Erde. Um die grundsätzlichen Mechanismen

des globalen Klimas herauszuarbeiten, werde ich schrittweise ein Modell dieses Systems entwickeln, das genügend einfach strukturiert ist, um noch alle grundsätzlichen Zusammenhänge erkennen zu können, das aber dennoch bereits die real auftretende Temperaturverteilung auf der Erde und deren jahreszeitliche Entwicklung mit akzeptabler Genauigkeit wiedergibt. Dieses Modell wird uns dann auch in die Lage versetzen, die Empfindlichkeit dieses Systems gegenüber Veränderungen z.B. der Sonneneinstrahlung oder der Zusammensetzung der Atmosphäre zu erkennen und zu quantifizieren.

Das lokale Klimamodell ohne Wärmespeicher (-)

Wir beginnen damit, dass wir die Temperaturverteilung auf der Erdoberfläche berechnen, die sich **ohne** jeglichen horizontalen Temperatursausgleich einstellen würde. Wir diskutieren also eine Modellsituation, in der sich die Temperatur lokal über einen gewissen relativ kurzen Zeitraum der Größenordnung Tage/Wochen ausmittelt, und in der jeder **laterale** Wärmestrom unterbunden ist. Ich werde dieses Modellsystem als das *lokale Klimamodell* bezeichnen. Überdies vernachlässigen wir zunächst auch jeden lokalen jahreszeitlichen Temperatursausgleich, also die lokale Speicherung von Wärme im Sommer und die nachfolgende Abgabe dieser Wärme während der Winterzeit.

Wir gehen also bei der Bilanzierung von Energiezufuhr und -abgabe von der im Absatz *Die Strahlungsbilanz eines Planeten / Treibhauseffekt* (S. 955) diskutierten globalen Betrachtung (s. Gl. 8.487) zu einer ausschließlich lokalen Bilanzierung über. Die an einem Ort der geographischen Breite β auf eine Fläche δA einfallende solare Bestrahlungsstrom beträgt über den Tag gemittelt

$$\langle J_a \rangle_d = \varepsilon_a \cdot J_S \cdot \frac{\delta A \cdot \langle \sin \psi \rangle_d}{\langle \Delta r \rangle^2 \cdot 4\pi} \quad (8.501)$$

Die Bedeutung der in dieser Gl. auftretenden Größen entnehmen wir den Absätzen auf S. 955 und auf S. 371. Für die von derselben Fläche δA (gemeint ist von dem zugehörigen Flächenelement δA^* in der für die Abstrahlung in das Weltall relevanten Schicht der Atmosphäre) abgegebene Strahlungsstrom können wir direkt die Gl. 8.488 verwenden,

$$J_e = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \delta A \cdot \langle T_e^4 \rangle_d \quad (8.502)$$

Im Gleichgewicht dieser beiden Prozesse gilt daher nun

$$\langle T_e^4 \rangle_d = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \cdot \frac{J_S \cdot \langle \sin \psi \rangle_d}{\sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot \langle \Delta r \rangle^2} = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \langle \sin \psi \rangle_d \quad (8.503)$$

$$\langle T_e \rangle_d = T_{ref} \cdot \sqrt[4]{2} \cdot \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} \cdot \langle \sin \psi \rangle_d \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8.504)$$

T_{ref} ist wieder die astronomische Referenztemperatur der Erde von ca. $+6^\circ\text{C}$. Wir vergleichen diesen Wert mit dem Wert für die mittlere Oberflächentemperatur der

Erde, den wir unter Annahme eines globalen Temperaturlausgleichs und unter Verwendung eines realistischen Wertes für die Größe $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ errechnet haben (s. Absatz auf S. 955), nämlich

$$\langle T_0 \rangle = T_{ref} \cdot \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e} = -18^\circ C = 255 \cdot K \quad (8.505)$$

Sobald also der Wert von $\langle \sin \psi \rangle_d$ an dem von uns betrachteten Ort (und an dem betrachteten Tag im Jahr) den Wert 0,25 überschreitet, ist die Oberflächentemperatur in unserem lokalen Modellsystem höher als dieser Wert $\langle T_0 \rangle$ und umgekehrt:

$$\langle \sin \psi \rangle_d \leq 0,25 \Rightarrow \langle T_e \rangle_d \leq \langle T_0 \rangle \quad (8.506)$$

Dabei gilt

$$0 < \langle T_e \rangle_d \leq \langle T_0 \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot (0,39786)^{\frac{1}{4}} = \langle T_0 \rangle \cdot 1,1232 \quad (8.507)$$

Zur Erleichterung des Verständnisses ergänze ich noch eine sehr anschauliche Begründung für das Auftreten des Zahlenwertes 0,25 in der Gl. 8.506: Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Projektionsfläche A_P der Erde, auf die die solare Strahlung senkrecht auftrifft, und der gesamten Oberfläche A der Erde:

$$\frac{A_P}{A} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{1}{4} \quad (8.508)$$

Wir berücksichtigen nun noch die Auswirkung des Treibhauseffektes: Die in der Gl. 8.504 auftretende Größe $\langle T_e \rangle_d$ ist nämlich noch nicht die lokale Temperatur in Bodennähe, sondern die der darüber gelegenen für die Abstrahlung in das Weltall relevanten Schicht der Atmosphäre. Zur Berechnung des Temperaturunterschiedes ΔT zwischen diesen beiden Temperaturen nehmen wir an, dass auch lokal ein Wärmeleitungsansatz von der Form der Gl. 8.496 gültig ist und dass hierin der Wärmedurchgangskoeffizient k_{At} unabhängig ist von dieser Temperaturdifferenz ΔT . Diese Annahme führt unmittelbar auf die Beziehung

$$\Delta T = (\Delta T)_0 \cdot \left(\frac{T_e}{\langle T \rangle_0} \right)^4 \quad (8.509)$$

Hierin ist $\langle \Delta T \rangle_0$ die über die Erdoberfläche und über ein Jahr gemittelt auftretende Temperaturdifferenz von aktuell

$$\langle \Delta T \rangle_0 = \langle \langle T_B \rangle_d - \langle T_e \rangle_d \rangle = 33 \cdot K \quad (8.510)$$

Als Berechnungsvorschrift für die mittlere bodennahe Temperatur erhalten wir im Rahmen unseres lokalen Modells daher die Gl.

$$\langle T_B \rangle_d = \langle T_0 \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot (\langle \sin \psi \rangle_d)^{\frac{1}{4}} + 4 \cdot (\Delta T)_0 \cdot \langle \sin \psi \rangle_d \quad (8.511)$$

Ich weise explizit darauf hin, dass in dieses Modell keinerlei zusätzliche Annahmen oder Parameter aufgenommen worden sind. Wir beschreiben die Situation weiterhin durch lediglich 2 Parameter, nämlich die Größe $\langle T_0 \rangle$, die außer astronomischen

Konstanten nur das Verhältnis $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_e}$ enthält, und durch die Größe $\langle \Delta T \rangle_0$, die ein Maß für den aktuell wirksamen Treibhauseffekt darstellt.

Wir wollen nun dieses für das lokale Modellsystem erhaltene Ergebnis mit der aktuellen Realität vergleichen. Hierzu habe ich die in diesem Modellsystem an einigen ausgewählten Breitengraden im Laufe eines Jahres auftretenden Temperaturen berechnet, nämlich wieder (vgl. Absatz *Jahreszeitliche Variationen des Sonnenhöchststands* auf S. 369) für die zu den Orten Caracas (10, 5° N), Bordeaux (44, 82° N) und Archangelsk (64, 50° N) gehörenden Werte. Zur Erleichterung des Vergleichs mit den real auftretenden Werten habe ich jeweils die monatlichen Mittelwerte berechnet,

$$\langle T_B \rangle_m = \langle T_0 \rangle \cdot \sqrt{2} \cdot (\langle \sin \psi \rangle_m)^{\frac{1}{4}} + 4 \cdot (\Delta T)_0 \cdot \langle \sin \psi \rangle_m \quad (8.512)$$

Die für diese Orte geltenden realen mittleren Monatstemperaturen habe ich, ebenso wie alle weiteren in diesem Abschnitt benutzten realen Temperaturwerte, überwiegend der ZDF-Datenbank (www.zdf.de/ZDFwetter/) entnommen. Die Werte der nahe den Polen liegenden Orte entstammen der unter www.klimadaten.de (verantw. Bernd Müller) verfügbaren Datenbank. Hierbei handelt es sich um über die Jahre 1961 bis 1990 gemittelten Werte. Das Ergebnis (Abb. 12) zeigt eine völlig unzureichende

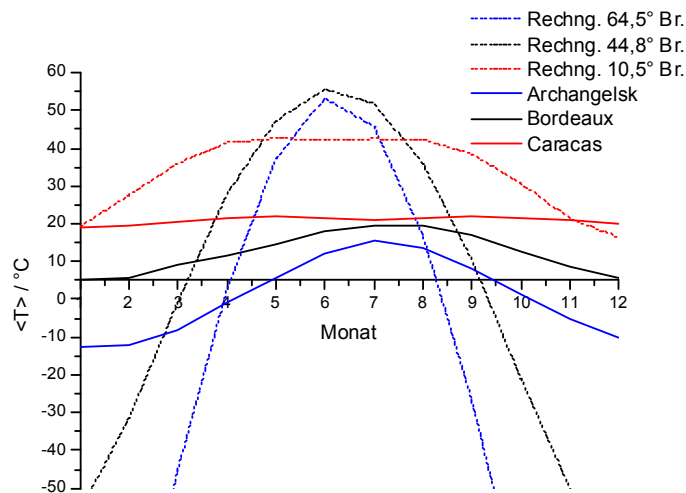


Abb. 12 Über einen Monat gemittelte bodennahe Temperatur an den Orten Caracas, Bordeaux und Archangelsk

(a) gem. lokalem Klimamodell (b) reale aktuelle Messwerte

Übereinstimmung dieses Modells mit der Realität. Diese Aussage bezieht sich insbesondere auf die Temperaturunterschiede zwischen Sommer und Winter. Diese sind in der Realität wesentlich geringer als im Rahmen dieses Modells errechnet wird.

Offensichtlich müssen die bisher vernachlässigten, aber bereits angeführten Mechanismen der über einen längeren Zeitraum wirksamen Wärmespeicherung unbedingt berücksichtigt werden. Um die dabei primär relevanten Anteile heraus zu arbeiten, habe ich als nächstes für den gesamten Bereich der Breitengrade die aus dem lokalen Modell resultierende mittlere Temperatur des jeweils heißesten und kältesten Monats sowie die mittlere Jahrestemperatur berechnet. Die Abb. 13 zeigt das Ergebnis zusammen mit den entsprechenden für einige weitere ausgewählte Städte real geltenden Werten. In dem lokalen Klimamodell ist die Temperatur des jeweils heißesten

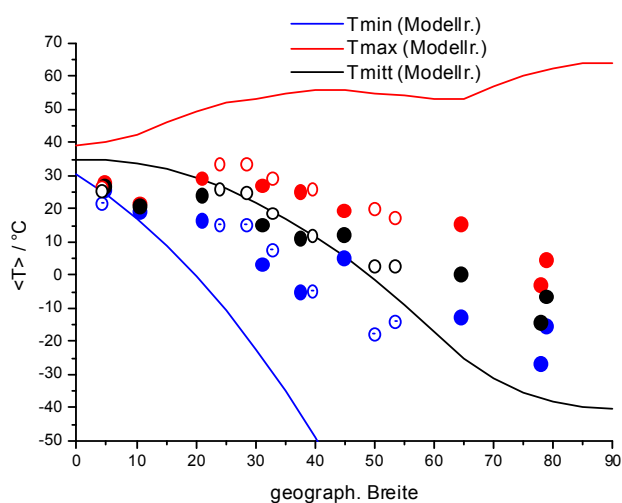


Abb. 13 Maximale und minimale mittlere Monatstemperatur und Jahresmittelwert als Funktion des Breitengrades

(a) gem. lokalem Klimamodell (b) reale aktuelle Messwerte

Monats nicht etwa am Äquator am höchsten, sondern an den Polen!

Die im Landesinneren gelegenen Orte sind durch Vollkreise markiert und die an der Küste gelegenen mit einem Hohlkreis. Die Auswirkung der unterschiedlichen Höhe der im Landesinneren gelegenen Orte habe ich nicht explizit berücksichtigt, ich habe mich jedoch bemüht, möglichst tief gelegene Orte auszuwählen. Der am höchsten gelegene Ort unter ihnen ist Edmonton/Kanada ($53,5^{\circ}\text{N}$) mit $670 \cdot \text{m}$.

Auch in der Darstellung der Abb. 13 ist offensichtlich, dass die jeweils im Sommer bzw. Winter real auftretenden Maximal- bzw. Minimalwerte der über einen Monat gemittelten bodennahen Temperaturen mit zunehmendem Breitengrad immer stärker von den mit unserem sehr einfachen Klimamodell erhaltenen Werten abweichen. Interessanterweise entsprechen jedoch die jeweiligen Jahresmittelwerte zumindest im Bereich mittlerer Breiten schon relativ gut der Realität. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Erweiterung unseres Modells um Mechanismen der Wärmespei-

cherung zumindest in 1. Näherung ebenfalls auf **lokale** Effekte beschränkt werden darf.

Das lokale Klima-Modell mit Wärmespeicher (-)

Wir nehmen daher nun einen über die Erde verteilten Wärmespeicher an, in dem wir aber ebenfalls zunächst jeden lateralen Wärmeaustausch ausschließen. Daher existiert für diesen Speicher eine breitengrad- und zeitabhängige Temperaturverteilung $T_C = T_C(\beta, t)$, wobei die Zeitabhängigkeit durch die Beziehung

$$\frac{dT_C}{dt} = \frac{1}{C} \cdot j_C \quad (8.513)$$

vorgegeben ist. In dieser Formulierung ist j_C die **in den Speicher fließende** Wärmestromdichte und C die Flächendichte der Wärmekapazität dieses Speichers. Für j_C machen wir den Ansatz

$$j_C = k_C \cdot (T_B - T_C) \quad (8.514)$$

Da sich nun die am Erdboden absorbierte Strahlungsstromdichte j_a in die in der Atmosphäre aufsteigende (und letztlich abgestrahlte) und die in den Wärmespeicher eingespeicherte Energiestromdichte aufteilt,

$$j_a = j_e + j_C \quad (8.515)$$

erhält die am Erdboden geltende Bilanz der Energiestromdichten die Form

$$\varepsilon_a \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi = k_{At} \cdot (T_B - T_e) + k_C \cdot (T_B - T_C) \quad (8.516)$$

wobei die in dieser Gl. auftretenden Temperaturen über die Gl.-en

$$T_C(t_2) - T_C(t_1) = \frac{1}{C} \cdot \int_{t_1}^{t_2} k_C \cdot (T_B(t) - T_C(t)) \cdot dt \quad (8.517)$$

$$T_B - T_e = \frac{1}{k_{At}} \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot T_e^4 \quad (8.518)$$

mit einander verknüpft sind. Die in diesen Gleichungen auftretenden Temperaturen und die Größe $\sin \psi$ sind immer als über denselben, an dieser Stelle nicht explizit festgelegten ausreichend kurzen Zeitraum gebildete Mittelwerte zu verstehen, vorzugsweise als Mittelwerte über einen Tag. Wir lösen die beiden Gl. 8.516 und 8.518 nach T_B auf und setzen die Ausdrücke einander gleich:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_a \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi}{k_{At} + k_C} + \frac{k_{At}}{k_{At} + k_C} \cdot T_e + \frac{k_C}{k_{At} + k_C} \cdot T_C &= \frac{1}{k_{At}} \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot T_e^4 + T_e \Rightarrow \\ \frac{1}{k_{At}} \cdot \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot T_e^4 + \frac{k_C}{k_{At} + k_C} \cdot T_e &= \frac{\varepsilon_a \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi}{k_{At} + k_C} + \frac{k_C}{k_{At} + k_C} \cdot T_C \end{aligned} \quad (8.519)$$

Dieses ist eine Gleichung 4. Grades zur Berechnung von T_e (der Temperatur der abstrahlenden Schicht der Atmosphäre) bei vorgegebenen Werten von T_C und $\sin \psi$. Zur weiteren Vereinfachung beziehen wir alle Wärmedurchgangskoeffizienten auf die Stefan-Boltzmann-Konstante σ und erhalten so wieder Größen von der Dimension einer Potenz der Temperatur, in diesem Fall der Dimension *Temperatur*³,

$$\frac{k_{At}}{\sigma} = \vartheta_{At}^3 ; \quad \frac{k_C}{\sigma} = \vartheta_C^3 ; \quad \frac{k_{At} + k_C}{\sigma} = \vartheta_0^3 \quad (8.520)$$

Im Absatz auf S. 960 haben wir bereits den Zahlenwert für den Wärmedurchgangskoeffizienten k_{At} abgeschätzt (Gl. 8.498). In der Normierung gem. Gl. 8.520 erhält er den Wert

$$\frac{k_{At}}{\sigma} = \vartheta_{At}^3 = 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot \frac{1}{\sigma} = (579 \cdot K)^3 \quad (8.521)$$

Außerdem verwenden wir die Abkürzung

$$\frac{k_C}{k_{At} + k_C} = \varkappa_C \quad (8.522)$$

\varkappa_C errechnet sich also unmittelbar aus dem Verhältnis der Wärmedurchgangskoeffizienten von Atmosphäre und Wärmespeicher. Trivialerweise gilt

$$\vartheta_{At}^3 + \vartheta_C^3 = \vartheta_0^3 \quad (8.523)$$

$$\vartheta_C^3 = \varkappa_C \cdot \vartheta_0^3 \quad (8.524)$$

$$\vartheta_C^3 = \vartheta_{At}^3 \cdot \frac{\varkappa_C}{1 - \varkappa_C} \quad (8.525)$$

Dann wird die Gl. 8.519 zu

$$\frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4 + \varkappa_C \cdot T_e = \frac{\varepsilon_a}{\vartheta_0^3} \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \sin \psi + \varkappa_C \cdot T_C \quad (8.526)$$

und die Gl. 8.518 erhält die Form

$$T_B = T_e + \frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4 \quad (8.527)$$

Schließlich führen wir auch noch eine Normierung der Wärmekapazitätsdichte C durch:

$$C^* = \frac{C}{\sigma} \quad (8.528)$$

C^* hat dann die Dimension (*Temperatur*³ · *Zeit*) und die Gl. 8.517 wird zu

$$T_C(t_2) - T_C(t_1) = \frac{\vartheta_C^3}{C^*} \cdot \int_{t_1}^{t_2} (T_B(t) - T_C(t)) \cdot dt \quad (8.529)$$

Die Zeitkonstante der Temperatur-Relaxation über diesen Speicher beträgt in dieser Normierung einfach

$$\tau = \frac{C^*}{\vartheta_C^3} \quad (8.530)$$

Wegen der real auftretenden starken Glättung des jährlichen Temperaturverlaufs ist klar, dass diese Zeitkonstante in der Größenordnung liegt von

$$\tau > 30 \cdot d \quad (8.531)$$

Das erweiterte lokale Klimamodell enthält also 2 zusätzliche Parameter, z.B. die Größen ϑ_C und C^* als Kennzahlen für den Wärmedurchgangskoeffizienten und die Wärmekapazität des wirksamen Wärmespeichers. Noch leichter interpretierbar sind die daraus berechenbaren Größen \varkappa_C und τ . Werden sie vorgegeben, kann man über die Gl. 8.526 die Temperatur T_e der Emissionsstrahlung ausrechnen und damit über die Gl. 8.527 auch die Temperatur T_B des Erdbodens. Die Temperatur T_C folgt aus der Integration der Gl. 8.529 und entspricht einer Glättung der jahreszeitlichen Schwankung $T_B = T_B(t)$ der Bodentemperatur. Die mathematische Aufgabe besteht also in der simultanen Lösung des aus den Gl. 8.526, 8.527 und 8.529 bestehenden Systems von Gleichungen mit der periodischen Randbedingung

$$T_C(t) = T_C(t + 1 \cdot a) \quad \Rightarrow \quad (8.532)$$

$$T_B(t) = T_B(t + 1 \cdot a) \quad (8.533)$$

$$T_e(t) = T_e(t + 1 \cdot a) \quad (8.534)$$

Es gilt also, die stationäre Lösung dieses Gleichungssystems zu finden. Anschließend kann man dann die freien Parameter dieser Modellerweiterung, also die Größen \varkappa_C und τ so wählen, dass die errechnete Kurve $T_B = T_B(t)$ möglichst gut angepasst ist an den mittleren realen Temperaturverlauf von Orten, die auf dem für die Rechnung benutzten Breitengrad liegen. Das dann gefundene Ergebnis für \varkappa_C und τ kann man als eine *Messung* dieser Größen interpretieren.

Als erstes Beispiel einer numerischen Lösung dieses Problems zeigt die Abb. 14 den jahreszeitlichen Verlauf der Bodentemperatur für den Breitengrad von Bordeaux. Offensichtlich wird durch die gewählten Parameter

$$\varkappa_C = 0,725 \quad ; \quad \tau = 91,2 \cdot d \quad (8.535)$$

der relative Verlauf von $T_B = T_B(t)$ bereits recht gut an die real auftretenden Temperaturen angepasst. Als Abweichung verbleibt im wesentlichen eine über das Jahr konstante Temperaturdifferenz δT . Die beste Anpassung erreicht man an dieser Stelle mit einem Wert $\delta T = 6,7^\circ C$. Auf die Interpretation dieser Temperaturdifferenz werde ich noch zurück kommen. An dieser Stelle nehmen wir zunächst als Faktum hin, dass für eine akzeptable Anpassung des lokalen Klimamodells an die Realität die Ergänzung dieses zusätzlichen Fitparameters δT unverzichtbar ist. Nach diesem

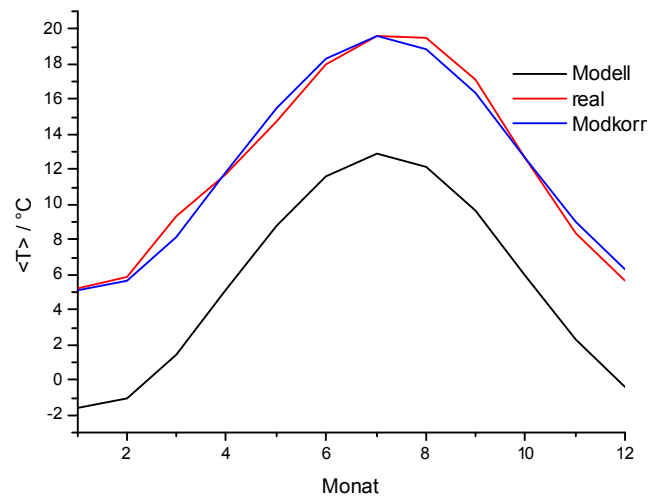


Abb. 14 Jahreszeitlicher Verlauf der mittleren Tagestemperatur für den Breitengrad 44, 82°N

- (a) auf Basis des lokalen Klimamodell mit Wärmespeicherung (b) wie (a), jedoch um +6, 7°C verschoben
 (c) aktuell gültige Werte für Bordeaux

Konzept habe ich für alle Orte, die zur Erstellung der Abb. 13 benutzt wurden, diesen Parametersatz ($\kappa_C; \tau, \delta T$) berechnet, s. Abb. 15. Die eigentlichen Fitparameter κ_C (als Maß für den Wärmedurchgangskoeffizienten zum Wärmespeicher) und τ (die Zeitkonstante des Wärmespeichersystems) liegen in allen diesen Beispielen in einer ähnlichen Größenordnung, auch ein systematischer Unterschied zwischen den nahe am Meer gelegenen Orten und den im Landesinneren gelegenen Orten ist nicht offensichtlich. Ebenso ist eine Abhängigkeit dieser Parameter von der geographischen Breite nur schwach ausgeprägt; κ_C nimmt mit β geringfügig zu, τ nimmt mit β deutlich ab. Bei höheren Breiten ist also der Kontakt mit dem wirksamen Wärmespeicher verbessert, der Speicher selbst ändert seinen Wert kaum, so dass die Zeitkonstante abnimmt.

Als Orientierung für die nun folgende Diskussion verwenden wir die im Bereich mittlerer Breiten auftretenden Werte,

$$\kappa_C \approx 0,6 \quad ; \quad \tau \approx 70 \cdot d \quad ; \quad \delta T \approx 7^\circ C \quad (8.536)$$

Auf Basis dieser Zahlenwerte diskutieren wir die mögliche Lokalisierung dieses von uns postulierten Wärmespeichers. Seine Wärmekapazität pro Flächeneinheit hat die Größenordnung

$$C = \tau \cdot k_C = \tau \cdot k_{At} \cdot \left(\frac{1}{\kappa_C} - 1 \right) = 70 \cdot d \cdot 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot 0,67 = 4,4 \cdot 10^7 \cdot \frac{W \cdot s}{m^2 \cdot K} \quad (8.537)$$

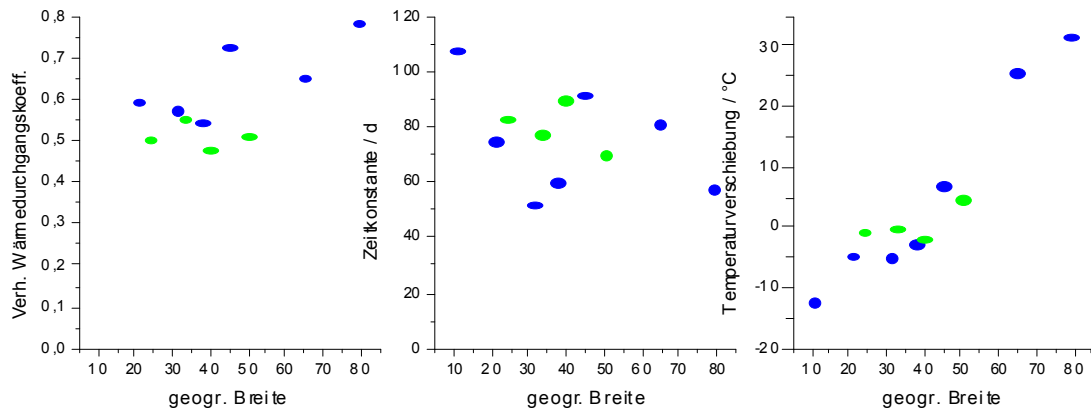


Abb. 15 Zum Angleich des lokalen Klima-Modells an die realen Temperaturen verschiedener Orte optimal geeignete Parameter κ_C , τ und δT

und die ihm zugeordnete Wärmedurchgangszahl beträgt etwa

$$k_C = 11 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot \frac{0,6}{1 - 0,6} = 16,5 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \quad (8.538)$$

Die **gesamte** Erdatmosphäre hat jedoch eine Wärmekapazität pro Flächeneinheit (s. Kapitel 8.11) von lediglich

$$C_{\text{Atmosph.}} = 6,9 \cdot 10^6 \cdot \frac{W \cdot s}{m^2 \cdot K} \quad (8.539)$$

also nur 16% des geforderten Wertes. Die Erdatmosphäre scheidet als mögliche Realisierung dieses für das Weltklima essentiellen Wärmespeichers aus! Als nächstes berechnen wir die Schichtdicke d , die der gesuchte Speicher haben muss, wenn er aus einem homogenen Material besteht mit der Dichte m und der spezifischen Wärmekapazität c :

$$d = \frac{C}{m \cdot c} \quad (8.540)$$

Für Sand und für Wasser ergeben sich die Werte

$$d_{\text{Sand}} = 26 \cdot m \quad ; \quad d_{\text{Wasser}} = 10,5 \cdot m \quad (8.541)$$

Eine Sandschicht von $26 \cdot m$ Dicke hat jedoch einen Wärmedurchgangskoeffizienten von

$$k_{\text{Sand}}(d = 26 \cdot m) = 0,35 \cdot \frac{W}{m \cdot k} \cdot \frac{1}{26 \cdot m} = 0,013 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot k} \quad (8.542)$$

also noch nicht einmal 0,1% des geforderten Wertes für den gesuchten Wärmespeicher. Jede sand-ähnliche Schicht scheidet also ebenfalls als Kandidat für den gesuchten

Wärmespeicher aus, aber auch jede Art von Gestein, da dessen wärmespezifische Kenndaten von derselben Größenordnung sind wie die von Sand. Eine Schicht von durchschnittlich mindestens $11 \cdot m$ Wasser kann jedoch nicht nur die geforderte Wärmekapazität aufbringen sondern auch den geforderten Wärmedurchgangskoeffizienten, allerdings nicht allein über den Mechanismus der Wärmeleitung, wohl aber mit Hilfe von Konvektionsströmen. Wir kommen also zu dem Schluss, dass es nur die **Weltmeere** sein können, die den Hauptbeitrag zu dem global verteilten Wärmespeicher leisten, dessen Existenz von uns empirisch ermittelt wurde. Wie wir durch unsere numerischen Rechnungen gelernt haben, ist die quantitative Auswirkung dieses Speichers auf das mittlere Klima an einem Ort auf der Erde jedoch zumindest in 1. Näherung unabhängig davon, ob dieser Ort am Meer gelegen ist oder z.B. $1000 \cdot km$ landeinwärts. Wir müssen also schließen, dass die in der Atmosphäre **entlang der Breitengrade** ablaufenden thermischen Ausgleichströme notwendig und ausreichend sind, um die Auswirkungen der Wärmespeicherung durch die Ozeane weitgehend gleichmäßig entlang der Breitengrade zu verteilen. Die für die Wärmespeicherung relevante mittlere Wasserschichtdicke ist dann entsprechend dem Anteil der Meeresflächen an der Gesamtoberfläche der Erde um den Faktor $\frac{1}{0.71}$ vergrößert anzusehen. Auf die daraus resultierende mittlere Struktur der atmosphärischen Strömungen werde ich im Absatz *Atmosphärische Prozesse des Wärmetransports* (S. 985) eingehen.

Die bisher ausschließlich aus numerischen Gründen eingeführten Temperaturdifferenzen δT zwischen der aus dem lokalen Klima-Modell errechneten und der real vorhandenen Bodentemperatur interpretieren wir als die Auswirkung der bisher nicht berücksichtigten thermischen Ausgleichströme **entlang der Längengrade**, also vom Äquator in Richtung der Pole. Die Erweiterung unseres lokalen Klima-Modells zur Erfassung dieser Ausgleichsströme ist Gegenstand des nun folgenden Absatzes.

Das 1-dimensionale globale Klima-Modell (-)

In diesem Absatz werde ich das bisherige Klima-Modell derart erweitern, dass auch die lateral, d.h. entlang der Längengrade vom Äquator zu den beiden Polen fließenden Wärmeströme erfasst werden. Auf Grund der bisher erzielten numerischen Ergebnisse sehe ich es für zulässig an, hierbei die senkrecht dazu, also entlang der Breitengrade ablaufenden thermischen Ausgleichströme nicht explizit zu berücksichtigen. Wir werden also voraussetzen, dass die am Klimageschehen beteiligten Schichten der Weltmeere und die Atmosphäre sich einander innerhalb der von uns betrachteten Zeiträume jeweils über eine Breitengradzone hinweg ausgeglichen haben, so dass ihr aktueller Zustand durch eine gemeinsame (z.B. über einen Tag gemittelte) Bodentemperatur T_B und eine ebenfalls gemeinsame Speichertemperatur T_C beschrieben werden kann. Dagegen soll jedoch die Abhängigkeit vom Breitengrad explizit berücksichtigt werden. Im Rahmen dieses Modells beschreiben wir also den aktuellen Zustand des

Klimasystems am Tag d durch die Funktion

$$T_C = T_C(\beta, d) \quad (8.543)$$

Aus dieser resultiert dann über die Modellparameter, die in den Gleichungen des Modells enthalten sind, die Funktion

$$T_B = T_B(\beta, d; T_C) \quad (8.544)$$

Neben der Zeitkoordinate d tritt dann in diesen Funktionen nur 1 Ortskoordinate auf, die geographische Breite β . In diesem Sinne ist die Wortwahl *1-dimensional* im Titel dieses Absatzes zu verstehen.

Die den lokalen Zusammenhang zwischen den Größen T_B , T_C und T_e beschreibenden Gl.-en 8.501, 8.502, 8.514, 8.527 und 8.529 bleiben weiterhin gültig. Wir schreiben sie nun in der Form

$$j_a(\beta, d) = \frac{\delta J_a}{\delta A} = \varepsilon_a \cdot 4 \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 \cdot \langle \sin \psi(\beta, d) \rangle_d \quad (8.545)$$

$$j_e(\beta, d) = \frac{\delta J_e}{\delta A} = \varepsilon_e \cdot \sigma \cdot \langle T_e^4(\beta, d) \rangle_d \quad (8.546)$$

$$j_C(\beta, d) = \vartheta_C^3 \cdot \sigma \cdot (T_B(\beta, d) - T_C(\beta, d)) \quad (8.547)$$

$$T_B(\beta, d) = T_e(\beta, d) + \frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4(\beta, d) \quad (8.548)$$

$$T_C(\beta, t_2) - T_C(\beta, t_1) = \frac{\vartheta_C^3}{C^*} \cdot \int_{t_1}^{t_2} (T_B(\beta, t) - T_C(\beta, t)) \cdot dt \quad (8.549)$$

Bei der Aufstellung der Energiestrombilanz berücksichtigen wir nun zusätzlich den jeweils zum Pol gerichteten lateralen Wärmestrom $J_l(\beta, d)$. Unter dieser Größe wollen wir den gesamten Wärmestrom verstehen, der den jeweils betrachteten Breitengrad β senkrecht durchdringt. $J_l(\beta, d)$ hat also die Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Zeit}}$. Sodann beziehen wir diese Größe auf die (entlang des Breitengrads verlaufende) Längeneinheit und erhalten die Größe $j_l(\beta, d)$ von der Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Zeit} \cdot \text{Länge}}$ mit der Eigenschaft

$$J_l(\beta, d) = \int_{\text{Breitenkreis}} j_l(\beta, d, l) \cdot dl \quad (8.550)$$

Da wir jedoch im Rahmen unseres Modells diese Stromdichte $j_l(\beta, d)$ als über den Breitenkreis gleichmäßig verteilt annähern, gilt einfach

$$J_l(\beta, d) = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \cos \beta \cdot j_l(\beta, d) \quad (8.551)$$

R : Erdradius

Nun gehen wir aber auf Grund der bereits erzielten numerischen Ergebnisse davon aus, dass dieser Ausgleichsstrom im wesentlichen innerhalb des globalen Wärmespeichers

abläuft. Daher machen wir für die Größe $j_l(\beta, d)$ (aber nicht etwa für $J_l(\beta, d)$) den Ansatz

$$j_l(\beta, d) = \alpha_C \cdot \frac{\partial T_C(\beta, d)}{\partial \beta} \cdot \frac{d\beta}{dz} = \frac{\alpha_C}{R} \cdot \frac{\partial T_C(\beta, d)}{\partial \beta} \quad (8.552)$$

z : die entlang eines Längengrades zum Pol weisende Ortskoordinate

Wir zählen j_l positiv, wenn der Energiestrom in der positiven Richtung von β verläuft. Die auf diese Weise definierte Größe α_C ist der für diesen lateralen Wärmestrom relevante Wärmewiderstand des Wärmespeichers C .

Die 3 Energieströme j_a , j_e und j_C werden nun *von außen* in das Flächenelement δA der Erdoberfläche eingebracht bzw. fließen *nach außen* ab. Der Energiestrom j_l dagegen verläuft innerhalb der Erdoberfläche. Die Energieerhaltung führt also in diesem Fall auf die Bedingung

$$j_a - j_e - j_C + \operatorname{div}^{(\beta)} j_l = 0 \quad (8.553)$$

Die mit $\operatorname{div}^{(\beta)} j_l$ bezeichnete Größe ist der Energiestromeintrag pro Flächenelement δA (!) innerhalb der betrachteten Breitengradzone $\beta = \text{const}$. Wir erhalten diese, indem wir die Stromdichte $j_l(\beta, d)$ entlang eines Breitengrades integrieren, die vollständige Änderung dieser Größe bestimmen und danach wieder auf die Länge des Breitenkreises beziehen:

$$\begin{aligned} \operatorname{div}^{(\beta)} j_l &= \frac{d}{d\beta} (2 \cdot \pi \cdot R \cdot \cos \beta \cdot j_l(\beta, d)) \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot \cos \beta} \\ &= \left(\cos \beta \cdot \frac{\partial j_l(\beta, d)}{\partial \beta} - \sin \beta \cdot j_l(\beta, d) \right) \cdot \frac{1}{R \cdot \cos \beta} \\ &= \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\partial j_l(\beta, d)}{\partial \beta} - \tan \beta \cdot j_l(\beta, d) \right) \end{aligned} \quad (8.554)$$

Setzen wir den Ansatz der Gl. 8.552 in die Gl. 8.554 ein, so erhalten wir

$$\operatorname{div}^{(\beta)} j_l = \frac{\alpha_C}{R^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_C(\beta, d)}{\partial \beta^2} - \tan \beta \cdot \frac{\partial T_C(\beta, d)}{\partial \beta} \right) \quad (8.555)$$

Auch an dieser Stelle beziehen wir diesen Wärmeleitungsparameter wieder in geeigneter Weise auf die Stefan-Boltzmann-Konstante σ und erhalten so erneut eine Größe von der Dimension *Temperatur*³,

$$\frac{\alpha_C}{R^2 \cdot \sigma} = \vartheta_l^3 \quad (8.556)$$

Setzen wir sodann die Gl.-en 8.545, 8.546, 8.547 und 8.554 in die Gl. 8.553 ein und verwenden dabei wieder die Größen ϑ_0^3 und \varkappa_C (s. Gl. 8.520 und 8.522) sowie den Ausdruck

$$\varkappa_l = \frac{\vartheta_l^3}{\vartheta_0^3} \quad (8.557)$$

so erhalten wir nach einigen Umformungen

$$\frac{\varepsilon_e}{\vartheta_{At}^3} \cdot T_e^4 + \varkappa_C \cdot T_e = \frac{\varepsilon_a}{\vartheta_0^3} \cdot T_{ref}^4 \cdot 4 \cdot \langle \sin \psi \rangle + \varkappa_C \cdot T_C + \varkappa_l \cdot \left(\frac{\partial^2 T_C}{\partial \beta^2} - \tan \beta \cdot \frac{\partial T_C}{\partial \beta} \right) \quad (8.558)$$

also wieder die Gl. 8.526, jedoch nun ergänzt um den Term, der den lateralen Wärmestrom beschreibt. Da während eines Berechnungsschrittes (für den Tag d) die Werte $\langle \sin \psi \rangle$ und $T_C(\beta)$ und damit auch deren Ableitungen als vorgegeben anzusehen sind, ist die Gl. 8.558 weiterhin eine Gleichung 4. Grades zur Berechnung der Temperatur T_e . Im Anschluss daran kann dann T_B mit Hilfe der Gl. 8.548 berechnet werden. Der nachfolgende Rechenschritt (für den Tag $d + \delta d$) beginnt dann mit der Berechnung von T_C über die Gl. 8.549. Die numerische Lösung des Gleichungssystems kann also nach einem weitgehend analogen Schema ablaufen wie bei dem lokalen Klimamodell. Es macht jetzt nur keinen Sinn mehr, isoliert für einen bestimmten Breitengrad nach einer stationären, d.h. sich mit der Periode von $1 \cdot y$ periodisch wiederholenden Lösung des Gleichungssystems zu suchen. Vielmehr muss die iterative Lösung dieses Gleichungssystems simultan für alle Breitengrade erfolgen, da die Temperaturwerte für die verschiedenen Breitengrade jetzt über die Gl. 8.555 mit einander verknüpft sind.

An dieser Stelle ist es angebracht, die unterschiedliche physikalische Bedeutung der beiden Parameter k_C (bzw. dessen normierte Version ϑ_C^3) und α_C (bzw. deren normierte Version ϑ_l^3) des Wärmespeichers in unserem Klimamodell herauszustellen: k_C quantifiziert die integrale Auswirkung aller thermischen Ausgleichsprozesse, durch die der zu einem bestimmten Breitengrad gehörende und für die Strahlungsprozesse relevante Teil der Erdoberfläche mit dem auf demselben Breitengrad lokalisierten Wärmespeicher verknüpft ist. In der Realität sind dies primär die Austauschprozesse zwischen der Meeresoberfläche und der darüber liegenden Luftschicht sowie die daraus resultierenden entlang der Breitengrade verlaufenden Luftströmungen. k_C quantifiziert also den dominierenden Anteil des atmosphärischen Wettergeschehens auf der Erde.

α_C hingegen quantifiziert die in Richtung der Pole laufenden Wärmeströmungen innerhalb der Weltmeere, also insbesondere die vom Äquator in Richtung der Pole verlaufenden Ströme warmen Wassers und/oder die in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Kaltwasser-Strömungen. α_C fasst also die klimatischen Auswirkungen aller Meeresströmungen in einer Zahl zusammen.

(XXX: Der diese numerischen Rechnungen beschreibende Text und die zugehörigen Abb. sind noch nicht verfügbar.)

Ich fasse die durch die numerischen Simulationsrechnungen gewonnenen bzw. vertieften Erkenntnisse über die aktuell dominierenden Mechanismen des Wärmetransports im Klimasystem der Erde zusammen:

Der jahreszeitliche Verlauf der globalen Temperaturverteilung wird primär durch die Gegebenheiten der Strahlungsabsorption und -emission bestimmt, zusätzlich aber insbesondere durch die Wärmespeicherfunktion der Weltmeere geglättet,

und zwar sowohl bzgl. der jahreszeitlichen Oszillationen als auch bzgl. der Temperaturunterschiede zwischen den zu unterschiedlichen Breitengraden gehörenden Bereichen der Erdoberfläche. Die für diese Glättungsfunktion entscheidenden Wärmetransfer-Koeffizienten der Wärmetransportprozesse werden primär durch die aktuell vorherrschenden Strukturen der Meeresströmungen vorgegeben. Gleichzeitig beeinflussen sie auch in gewissem Umfang die effektive Wärmekapazität dieses Speichers. Insgesamt betrachtet bewirken die Meeresströmungen insbesondere einen Wärmetransport entlang der Längengrade, also von den Tropen-Regionen zu den Bereichen höherer Breitengrade.

Die atmosphärischen Wärmetransportprozesse verlaufen primär entlang der Breitengrade. Sie sorgen für einen weitgehenden Ausgleich zwischen den meeresnahen und den inneren Bereichen der Kontinente. Der noch verbleibende Rest an klimatischen Unterschieden zwischen diesen beiden Bereichen ist dann der viel zitierte Unterschied zwischen *Meeres-* und *Kontinental-Klima*.

Eine Verstärkung des Treibhauseffektes ist zunächst eine **Abnahme** des **vertikalen** Wärmetransport-Koeffizienten der Atmosphäre und damit eine **Zunahme** der Temperatur an der Erdoberfläche. Direkt damit verknüpft ist eine **vertikale Ausdehnung** aller wetterrelevanten Schichten der Atmosphäre, einerseits wegen der starken Temperaturexpanzion aller Gase, andererseits wegen der nun in größere Höhen verschobenen Schicht, bei der die Konzentration an Treibhausgasen den für die Strahlungsemission erforderlichen ausreichend niedrigen Absolutwert erreicht hat. Damit verbunden ist eine **Abnahme** der Relevanz der Gebirge auf die Strukturen des aktuellen Wetters und seiner zeitlichen Entwicklung. Außerdem nimmt die Entropieproduktion $\frac{dE}{dt} \cdot \Delta T$, die mit dem vertikalen Transport der eingestrahelten Wärme in die Abstrahlungsschicht verbunden ist, entsprechend der erhöhten Temperaturdifferenz zu. Diese Entropieproduktion aber ist der **primäre Motor für das gesamte globale Wettergeschehen**. Eine erste und unmittelbare Folge dieser Zunahme des globalen Wettergeschehens ist eine **Abnahme** der mittleren Temperaturunterschiede entlang der Breitengrade. Zwangsweise wird aber auch die Strukturierung des globalen Wettergeschehens **großräumiger**. D.h. es bilden sich häufiger als zuvor ausgedehnte Hochdruck- und Tiefdruckbereiche aus, die einen wesentlich größeren Teil eines Kontinents überstreichen als früher üblich. Ergebnis sind nicht nur besonders häufige und heftige Unwetter, sondern auch besonders starke örtliche und zeitliche Schwankungen des Wetterablaufs: dieselbe Region, die während einiger Wochen oder Monate unter einer extrem heißen und trockenen Periode gelitten hat, kann im Anschluss daran oder auch etwa zur selben Zeit im darauf folgenden Jahr durchaus von einer viel zu kalten und mit sintflutartigen Regenfällen durchzogenen Periode überrascht werden.

Damit habe ich aber genau diejenigen Veränderungen beschrieben, die jeder, der das reale Wettergeschehen aufmerksam verfolgt, seit zumindest 20 Jahren als sich kontinuierlich verstärkenden Prozess beobachten kann.

8.7.3 Die Struktur der Erd-Atmosphäre (-)

Unser Planet Erde ist von einer als *Atmosphäre* (von $\alpha\tau\mu\sigma$ (griech.) *Luft, Dampf* und $\sigma\varphi\alpha\iota\rho\alpha$ (griech.) *Kugel*) bezeichneten Gashölle umgeben, deren Masse nur knapp $1 \cdot \text{ppm}$ der Gesamtmasse der Erde ausmacht. Sie besteht im wesentlichen aus Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) sowie geringen Mengen an Edelgasen. Dazu kommen einige Beimengungen in relativen Massen-Konzentrationen unter 1% (Kohlendioxid, Methan, Ozon etc.), die aber trotz dieser geringen Konzentrationen insbesondere für die auf der Erdoberfläche ablaufenden biologischen Prozesse von essentieller Bedeutung sind. Die Gesamtmenge des in der Atmosphäre enthaltenen Stickstoffs ist seit $3 \dots 3,5 \cdot 10^9 \cdot y$ nahezu konstant geblieben. Der heute in der Atmosphäre enthaltene Sauerstoff ist primär das Ergebnis der natürlichen Photosynthese einerseits sowie des Abbaus von Sauerstoff durch die Atmung der Tiere sowie anderer natürlicher Prozesse andererseits. Daher unterlag der relative Anteil an Sauerstoff in der Atmosphäre im Verlauf der erdgeschichtlichen Entwicklung deutlichen Schwankungen. Insbesondere war vermutlich die Erdatmosphäre in der Frühphase der Erdentwicklung weitgehend frei von Sauerstoff, bis dann etwa vor $2,5 \cdot 10^9 \cdot y$ die Photosynthese einsetzte. Die aktuell gültigen Zahlenwerte für die globale Zusammensetzung der Atmosphäre zeigt die nachfolgende Tabelle: (Quelle: [2] aus Heft 15)

		$M/M_{\text{Atmosph.}}$	$< z > / \text{km}$
Stickstoff	N_2	0,75518	8,2
Sauerstoff	O_2	0,23135	7,2
Argon	Ar	$1,288 \cdot 10^{-2}$	5,8
Helium	He	$7,2 \cdot 10^{-3}$	58
Kohlendioxid	CO_2	$5,8 \cdot 10^{-4}$	5,2
Methan	CH_4	$9,7 \cdot 10^{-3}$	14,3
Lachgas	N_2O	$4,8 \cdot 10^{-3}$	
Ozon	O_3		

Ich vermeide auch an dieser Stelle die in der Literatur in diesem Zusammenhang häufig zu findende Angabe von *Volumenanteilen*, s. die Anmerkungen am Ende des Abschnitts 8.1.10. Die in dieser Tabelle enthaltenen Daten gelten für die sog. *trockene* Atmosphäre, bei der das in ihr enthaltene Wasser noch **nicht** berücksichtigt worden ist. Grund für diese von mir gewählte sequentielle Vorgehensweise ist, dass im Gegensatz zu den übrigen Bestandteilen der Erd-Atmosphäre das Wasser nicht mehr als ideales Gas behandelt werden darf, insbesondere da es sich mit den übrigen in der Atmosphäre vorhandenen Gasen nicht mehr in beliebiger Konzentration durchmischt. Vielmehr beträgt der Sättigungs-Druck von Wasser bei den in der Atmosphäre auftretenden Temperaturen maximal einige % des Gesamtdrucks. Es empfiehlt sich daher, das in der Atmosphäre enthaltene Wasser bei jeder konkreten Fragestellung separat zu behandeln. Global gemittelt beträgt der relative Massenanteil an Wasser in der Atmosphäre etwa 0,25%. Eine präzise Angabe dieses Wertes ist kaum möglich, da der Wassergehalt der Atmosphäre keine konstante oder auch nur annähernd sta-

tionäre Größe ist, und zwar weder integral noch in seiner vertikalen und horizontalen Verteilung. Wohl ist er in 1. Näherung durch die Temperatur der oberflächennahen Schichten der Weltmeere bestimmt sowie durch das vertikale Temperaturprofil der Atmosphäre. Wegen der ständig vorherrschenden Luftbewegungen stellt sich jedoch das thermodynamische Gleichgewicht bzgl. des freien Teilchenaustauschs zwischen der Luft und der Meeresoberfläche i.a. nicht ein, vielmehr bleibt die sog. relative Luftfeuchtigkeit in vielen Bereichen der Atmosphäre deutlich unter $100 \cdot \%$. Insgesamt betrachtet und bewertet macht es keinen Sinn und ist in konkreten Fällen sogar irreführend, den Wassergehalt als unabhängige, im Prinzip *von außen* vorgebbare Größe des physikalischen Systems *Atmosphäre* anzusehen. Vielmehr stellt sich dieser bei Vorgabe der übrigen Parameter von Atmosphäre und Erdoberfläche *von selbst* ein.

Wir benutzen nun die bereits im Absatz *Die Verteilung von Gasen in der Atmosphäre* (S. 398) hergeleitete sog. *barometrische Höhenformel*, um eine 1. Vorstellung von der vertikalen Ausdehnung und Struktur der Atmosphäre zu gelangen. D.h. wir machen die vereinfachende Annahme, dass die Lufttemperatur sich mit dem Abstand von der Erdoberfläche **nicht** ändert, lassen also den in den voraus gegangenen Abschnitten ausführlich diskutierten vertikalen Wärmetransport außer acht. Ebenso vernachlässigen wir jede Art von vertikalem Massestrom in der Atmosphäre. In dieser Näherung gilt für jedes in der Atmosphäre enthaltene Gas und unabhängig von der jeweiligen Konzentration der übrigen Gase (!) die Gl. 3.1059

$$p_i = p_i(z = 0) \cdot e^{-\frac{\hat{m} \cdot g \cdot z}{\kappa \cdot T}} \quad (8.559)$$

Setzen wir für diese Rechnung als mittlere Temperatur der Atmosphäre in ihrem unteren Bereich den Mittelwert aus der Bodentemperatur von $+15^\circ C$ und der für die IR-Abstrahlung relevanten Temperatur von $-18^\circ C$ an, so erhalten wir für die verschiedenen Gase als deren *typische vertikale Ausdehnung* (Gl. 3.1062) die in die obige Tabelle bereits eingetragenen Werte. Der überwiegende Anteil der in der Atmosphäre enthaltenen Masse ist also in einer bodennahen Schicht der Größenordnung $6 \dots 8 \cdot km$ konzentriert. Im Vergleich zur Gesamtausdehnung der Erde ($d \approx 13.000 \cdot km$) entspricht dies nur einer extrem dünnen (und daher evtl. auch leicht (zer-)störbaren?) Umhüllung. Die Abb. 16 gibt einen sehr unmittelbaren Eindruck von diesen Größenverhältnissen. Die vertikale Ausdehnung der Atmosphäre zeigt sich in dieser Aufnahme als dünne, streuende Schicht am oberen Horizont des Ausschnitts der Erdoberfläche.

Innerhalb dieser Schicht verändert sich die relative molekulare Zusammensetzung nur geringfügig. Diese Aussage gilt um so mehr, als die Abschätzung über die barometrische Höhenformel nur die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellende Konfiguration berechnet, während in der Realität durch die zusätzlich ständig vorhandenen vertikalen Masseströme eine zusätzliche Durchmischung und damit verbunden eine weitere Vereinheitlichung in der relativen chemischen Zusammensetzung stattfindet.



Abb. 16 A danish perspective: Blick von der International Space Station ISS auf Nord-Europa (26.02.2003)
(Quelle: NASA image gallery
www.nasa.gov/multimedia/image_gallery/image_feature_458.html)

Diese über die Gl. 3.1059 in ihrer Dicke abgeschätzte Schicht der Atmosphäre ist weitgehend mit der von den Meteorologen als *Troposphäre* (von $\tau\rho\sigma\pi\eta$ (griech.) Wende, Kehre) bezeichneten Schicht identisch. Diese reicht definitionsgemäß vom Erdboden bis zur sog. *Tropopause*, also derjenigen Zone, bis zu der die thermisch bedingten vertikalen Luftströmungen reichen. Diese Tropopause verläuft über den Polen in etwa $8 \cdot km$ Höhe, über den Tropen in etwa $18 \cdot km$. Oberhalb der Tropopause gibt es nahezu keine vertikalen oder horizontalen Masseströme mehr. In der sog. *Nullschicht* direkt unterhalb der Tropopause verlaufen die zur Massenerhaltung notwendigen horizontalen Ausgleichsströme zwischen den mit **Fallwinden** verknüpften bodennahen Hochdruck- und den mit **Aufwinden** verknüpften bodennahen Tiefdruckgebieten. Wegen der in diesen Höhen bereits deutlich reduzierten Massendichte sind die Geschwindigkeiten dieser meist als *jet stream* bezeichneten Luftströmungen entsprechend höher. Werte von etwa $400 \cdot \frac{km}{h}$ sind keine Seltenheit. Die bis zu einer Höhe von 1000 bis $1500 \cdot m$ reichende Schicht der Atmosphäre, in der die Luftströmung wesentlich durch die Reibungsverhältnisse mit dem Boden beeinflusst wird, wird in der Meteorologie als *Reibungsschicht* oder *Peplosphäre* bezeichnet. Sie gilt als in besonderem Maße relevant für das lokale Wettergeschehen.

Es sei noch angemerkt, dass das über die Gl. 8.559 abgeschätzte vertikale Druckprofil derart gut mit dem realen im Mittel in der Atmosphäre auftretenden Profil übereinstimmt, dass man sich bei der Festlegung einer *Norm-Atmosphäre* ([23]) für messtechnische Zwecke weitgehend an diese Abschätzung angelehnt hat. Für den

Bereich der Troposphäre setzt man einen konstanten Temperaturgradienten von

$$\frac{dT}{dz} = -6,5 \cdot \frac{K}{km} \quad (8.560)$$

an und berechnet mit seiner Hilfe und der differentiellen Form der Gl. 8.559 das Höhenprofil $p = p(z)$. Das Ergebnis zeigt die Abb. 17.

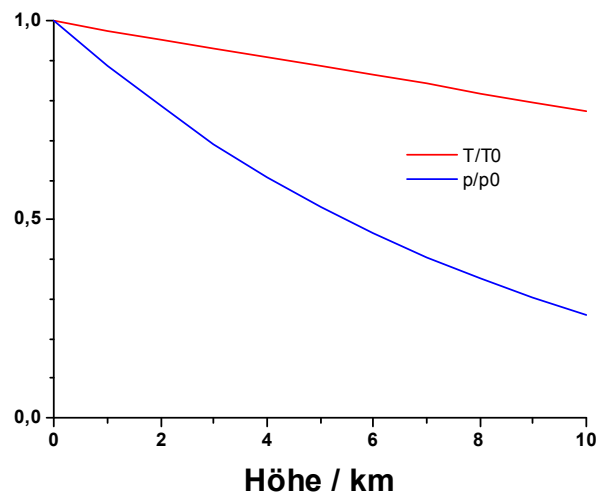


Abb. 17 Mittlerer relativer Druck- und Temperaturverlauf in der Troposphäre (gem. DIN ISO 2533)

In den höheren Schichten der Atmosphäre überwiegen dann immer mehr die leichteren Bestandteile (He, H_2) sowie Bestandteile, die erst durch photochemische Prozesse in diesen Höhen entstehen, insbesondere O_3 .

Wir wenden uns nun den strahlungsphysikalischen Eigenschaften der Atmosphäre, insbesondere der Troposphäre zu. In Zusammenhang mit dem globalen Klima interessiert uns primär deren optische Absorption in dem von der solaren Einstrahlung einerseits und der Eigenstrahlung der Erdoberfläche andererseits gefüllten Spektralbereich. Dieses sind die Bereiche $300 \cdot nm$ bis $800 \cdot nm$ sowie $5 \cdot \mu m$ bis $30 \cdot \mu m$, s. Abb. 18. In diesem Spektralbereich dominiert als Mechanismus der Strahlungsabsorption die Anregung von Molekülschwingungen (s. Abschnitt 7.13.3 (XXX: präzisieren)). Wir können also davon ausgehen, dass Gase aus rotations-symmetrischen Molekülen keinen Beitrag zur optischen Absorption in diesem Bereich leisten, also insbesondere nicht die Hauptbestandteile der Atmosphäre N_2 und O_2 sowie die Edelgase. Die optische Absorption der Luft in diesem Spektralbereich wird also durch die Konzentration an bestimmten *Verunreinigungen* bestimmt, insbesondere durch die Gase H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O . Die Abb. 18 zeigt den Beitrag dieser Gase zur Absorption der

Atmosphäre unter Annahme der bereits in der o.a. Tabelle angegebenen Konzentrationen. Wie wir bereits mehrfach angeführt haben, bestimmt diese chemische Zusammensetzung der Atmosphäre den Zahlenwert des Treibhauseffektes. Wie genau jedoch dieser Zusammenhang

$$\Delta T_{Tr} = \Delta T_{Tr}(n_{CO_2}; n_{CH_4}; \dots) \quad (8.561)$$

aussieht, ist eine nicht leicht zu beantwortende Frage. Wir werden ihr in einem eigenen Absatz (S. 1014) nachgehen. Dabei wird sich heraus stellen, dass nicht nur im Bereich der Absorptionsmaxima und ihrer Flanken, sondern sogar in den Bereichen minimaler Absorption der genaue Zahlenwert dieser Absorption von signifikantem Einfluss auf den sich letztlich ergebenden Wert ΔT_{Tr} ist.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Die Struktur der Erdatmosphäre* ist noch nicht verfügbar. Danach folgt:)

Ich komme nun noch einmal auf die Relevanz des Wassergehalts der Atmosphäre für den Treibhauseffekt zurück: Betrachtet man ausschließlich die strahlungsspektroskopischen Kenndaten der verschiedenen Treibhausgase, so kommt man zu dem Schluss, dass bei der aktuell geltenden Zusammensetzung der Atmosphäre der Wassergehalt etwa 61 · % des aktuellen Treibhauseffektes bewirkt und das CO_2 (nur) etwa 20 · %. Diese Zahlen können nun leicht dahin gehend (fehl-)interpretiert werden, dass der CO_2 -Gehalt von lediglich untergeordneter Bedeutung für den Treibhauseffekt sei. Diese Argumentation geht jedoch an der realen Wirkungskette vorbei: Wie bereits zu Beginn dieses Absatzes erläutert, ist der Wassergehalt der Atmosphäre eine **abhängige** Variable dieses Systems. Enthält die Atmosphäre nahezu keine Treibhausgase, sinkt zum einen die Temperatur der Erdoberfläche, und zum anderen erfolgt die Energieabstrahlung in das Weltall direkt von der Erdoberfläche aus. Für einen vertikalen Luftstrom und alle damit verbundenen Mechanismen (Verdunstung von Wasser, Wolkenbildung etc.) steht also keine Energie mehr zur Verfügung (s. auch Absatz S. 1000). Beide Effekte führen zu einer deutlichen Abnahme des Wassergehaltes der Atmosphäre und damit zu einer weiteren Reduzierung des Treibhauseffektes. Letztlich ist also der gesamte Beitrag des Wassers zum Treibhauseffekt ebenfalls den übrigen Treibhausgasen als den primären Verursachern zuzuschlagen.

Wolken (-)

Wolken entstehen, wenn Teile der Atmosphäre infolge von Ausgleichsprozessen in einen Zustand gebracht werden, in dem die lokale Wasserkonzentration die für die aktuellen Werte (T, p) geltende Sättigungskonzentration (s. Abschnitt 8.1.14) übersteigt. Dann fällt das überschüssige Wasser in Form kleiner flüssiger Tropfen oder fester Mikrokristalle aus. Diese Teilchen haben typisch folgende Größe:

$$\text{Wassertropfen in Wolken:} \quad D \approx 2 \dots 10 \cdot \mu m \quad (8.562)$$

$$\text{in Regenwolken:} \quad D \lesssim 2 \cdot mm \quad (8.563)$$

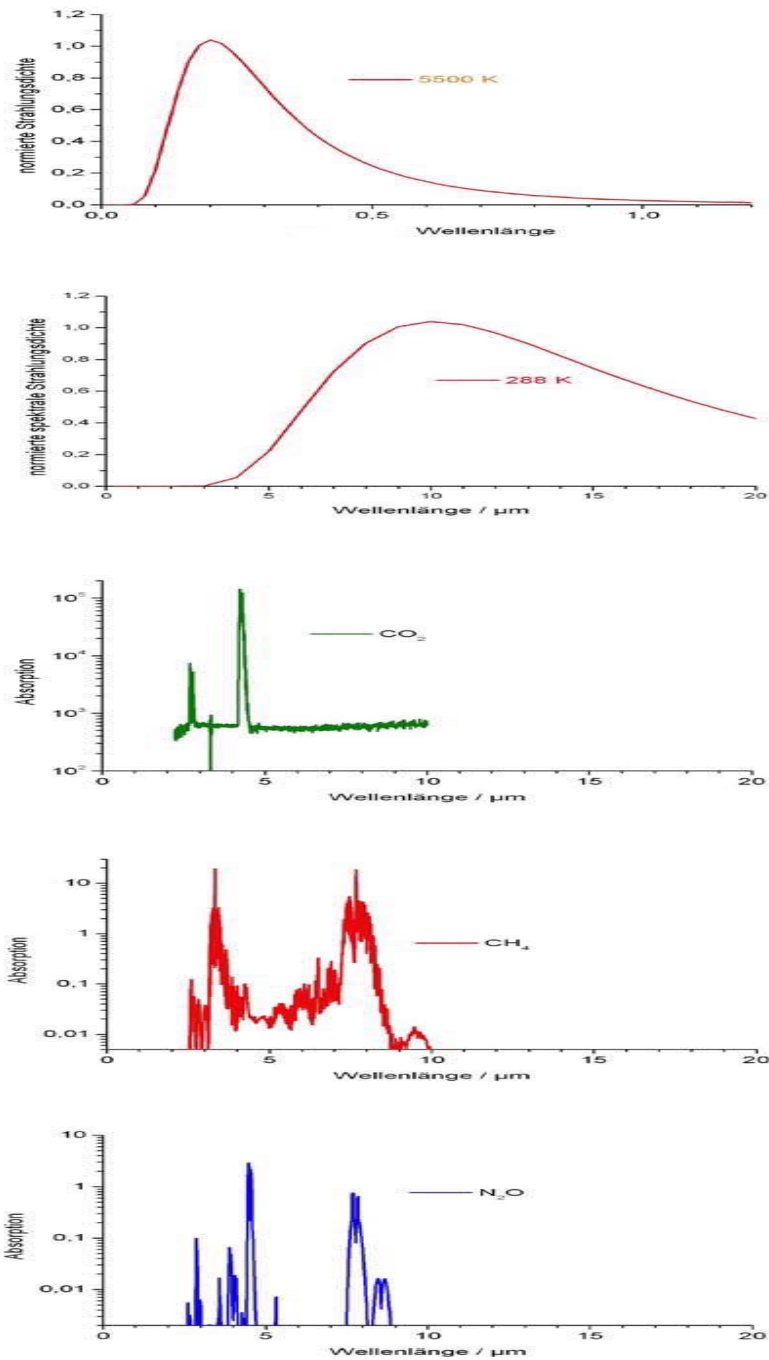


Abb. 18 (a) Relative spektrale Strahlungsichte eines Schwarzen Strahlers von $288 \cdot K$ und von $5500 \cdot K$
 (b) Beitrag der Treibhausgase CO_2 , CH_4 und N_2O zur Absorption der Atmosphäre

Führen die an dieser Stelle herrschenden Luftströmungsverhältnisse dazu, dass diese Feinstteilchen mit im Vergleich zur umgebenden Luft erhöhter Dichte nicht zum Boden absinken, sondern auf derselben Höhe verbleiben oder gar weiter steigen, bezeichnen wir diese Struktur als *Wolke*. Findet dieser Prozess unmittelbar über dem Erdboden statt, bezeichnen wir diese *bodennahe Wolke* als *Nebel*. Eine Wolke kann nach ihrer Entstehung als ganzes von lateralen Winden erfasst und in andere Bereiche getrieben werden. Ist die relative Feuchtigkeit (s. wieder Abschnitt 8.1.14) der an dieser Stelle stationär vorhandenen Luft wieder deutlich geringer, z.B. weil diese Luft wärmer ist, löst sich die Wolke wieder auf. Gelangt die Wolke dagegen an eine Stelle mit deutlich kälterer Luft, ist die Wolke noch stärker übersättigt und sie regnet ihre Feuchtigkeit aus.

Insbesondere an heißen Tagen im Sommer auftretende lokal begrenzte Erwärmungen z.B. über Wiesenflächen (s. hierzu auch Absatz ab S. ??) führen zu starken lokalen Aufwinden von stark erwärmter feuchter Luft. Sobald sich diese Luft in entsprechender Höhe ausreichend abgekühlt hat, wird der Taupunkt unterschritten und es bilden sich Wolken mit typischer Struktur, nämlich die *Cumulus-Wolken* (Abb. 19). Wegen des wohl definierten Taupunktes ist deren untere Abgrenzung meist sehr



Abb. 19 Typische Beispiele einer Cumuluswolke

(a) in den Bergen über einer sonnenbeschienenen Wiese am Stellhorn im Wallis

(Quelle: Dieses Bild basiert auf dem Bild wallis_stellhorn aus der freien Enzyklopädie Wikipedia und steht unter der GNU-Lizenz für freie Dokumentation; der Urheber dieses Bildes ist M.Klüber.)

(b) über einer sonnenbeschienenen Warmwasserfläche; hier über der Meerenge zwischen den karibischen Inseln Nevis und Montserrat, aufgenommen am 24.11.2013 vom Sonnendeck der Star Clipper

(Quelle: Aufnahme des Autors)

scharf und außerdem horizontal orientiert, während die obere Begrenzung deutlich stärker strukturiert ist und so die Unregelmäßigkeit der Strömungsstruktur dieser

Aufwinde widerspiegelt. Cumulus-Wolken können Schichtdicken bis zu mehreren km erreichen und sind oft Auslöser heftiger lokaler Sommergewitter.

Wolken sind also keine Systeme, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sondern Strukturen mit i.a. stark instationärem Verhalten, die sich infolge des komplexen Zusammenspiels mehrerer dissipativer Strömungsvorgänge bilden. Wolken beeinflussen in mannigfacher Weise das lokale ebenso wie das globale Wettergeschehen. Im Zuge ihrer lateralen Bewegung transportieren sie insbesondere über die Kondensationswärme von Wasser erhebliche Mengen an Wärmeenergie. Sie beeinflussen aber auch stark die lokale und globale Strahlungsbilanz von Sonneneinstrahlung und Abstrahlung in den Weltraum (s. Abschnitt 8.7.1) und damit das vertikale Temperaturprofil der Atmosphäre.

8.7.4 Globale thermische Ausgleichsströme / das globale Klima (-)

Wir wollen in diesem Abschnitt die Grundlagen derjenigen Vorgänge in der Erdatmosphäre behandeln, die unser *Wetter* bestimmen, die also entscheiden, ob es an gewissen Teilen der Erdoberfläche wärmer oder kälter ist, ob die Sonne scheint oder ob es regnet oder schneit, ob es mehr oder weniger windig ist usw. . Dabei werden wir uns jedoch weniger um die Detailfragen kümmern, die nötig sind, um eine Erklärung oder gar Vorhersage der Wettersituation zu einer bestimmten Zeit und an einem bestimmten Ort machen zu können. Dafür sind die Verhältnisse viel zu komplex und vielschichtig, ihre Darlegung würde den hier verfügbaren Rahmen bei weitem sprengen. Wir werden uns darauf beschränken, die grundlegenden und globalen Zusammenhänge zu erläutern. Unser Ziel ist es, zumindest im Ansatz zu verstehen, warum das aktuelle Wettergeschehen genau die typischen Strukturen zeigt, die wir in den täglichen Wetternachrichten erkennen.

Atmosphärische Prozesse des Wärmetransports (-)

Wie wir bereits wissen, ist die Sonneneinstrahlung die primäre Triebkraft **aller** in der Atmosphäre auftretenden Luftströmungen und dies insbesondere, weil sie überwiegend in der Nähe der Erdoberfläche absorbiert wird. Durch den daraus resultieren Treibhauseffekt (s. Absatz *Der Treibhauseffekt* auf S. 960) wird innerhalb der Atmosphäre im globalen Jahresmittel ein stationärer **vertikaler** Wärmestrom von (zur Bedeutung der Zahlenfaktoren in der nachfolgenden Gl. s. Abschnitt 8.7.1)

$$j_E^{(\text{Atm.})} = 0,25 \cdot 0,63 \cdot 1,37 \cdot \frac{kW}{m^2} = 0,22 \cdot \frac{kW}{m^2} \quad (8.564)$$

generiert, der von der im Mittel $+15^\circ C$ warmen Erdoberfläche zu der für die Abstrahlung in das Weltall wirksamen *Abstrahlungsschicht* strömt, die eine Temperatur von $-18^\circ C$ hat.

Um angeben zu können, durch welche Transportprozesse dieser vertikale Wärmestrom vorwiegend bewerkstelligt wird, führen wir einige Abschätzungen durch. Als

erstes schätzen wir den Wärmestrom ab, der durch *Wärmeleitung* innerhalb einer als ruhend angenommenen Luftschicht möglich ist:

$$j^{(1)} = \lambda \cdot \frac{\Delta T}{z} \quad (8.565)$$

Die Länge z ist in diesem Fall die Höhe der Abstrahlungsschicht über dem Erdboden. Wir schätzen diese ab zu (Gl. 8.500)

$$z = 5,1 \cdot km \quad (8.566)$$

Setzen wir nun die Wärmeleitfähigkeitszahl von Luft ein (Kapitel 8.11), so erhalten wir

$$j^{(1)} = 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{W}{m \cdot K} \cdot \frac{33 \cdot K}{5,1 \cdot 10^3 \cdot m} = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{W}{m^2} \quad (8.567)$$

also einen Wert, der um 4 Größenordnungen unter dem Referenzwert $j_E^{(Atm.)}$ liegt! Die **Wärmeleitung** kann also keinen signifikanten Beitrag zum vertikalen Wärmetransport in der Atmosphäre leisten.

Als nächstes schätzen wir den Beitrag ab, den die *Wärmestrahlung* leisten kann. Sobald die Abstrahlung vom Erdboden nicht mehr direkt in das Weltall erfolgt sondern auf ein dazwischen befindliches Objekt der Temperatur T_0 , das diese Strahlung absorbiert, muss als Gl. für die Energiestromdichte die Gl. 8.488 durch die Gl. 8.480 ersetzt werden bzw. für kleine Temperaturunterschiede $\Delta T = T - T_0$ durch die Gl. 8.483

$$j_e = 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^3 \cdot \Delta T \quad (8.568)$$

T_0 : Temperatur des absorbierenden Objektes

ersetzt werden. In unserem Fall ist dieses *Objekt* die durch die Absorptionseigenschaften der Atmosphäre definierte für den betrachteten Absorptionsprozess relevante Zone der Atmosphäre (, also **nicht** die bereits häufig zitierte Abstrahlungsschicht!). Wir beziehen diese Strahlungsstromdichte sogleich auf den Gesamtwert des durch die Atmosphäre transportierten Wärmestroms und erhalten einfach

$$\frac{j_e}{j_{Ges.}} = \frac{4 \cdot \Delta T}{T} \quad (8.569)$$

Uns genügt an dieser Stelle eine grobe Abschätzung der real ablaufenden Prozesse, im Absatz *Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt* (S.1014) werde ich auf diese Problematik etwas genauer eingehen. Daher verwenden wir als typische Reichweite der vom Erdboden abgestrahlten IR-Strahlung diejenige Höhenkoordinate z , auf der der Strahlungsstrom auf den Faktor $\frac{1}{e}$ abgefallen ist, die optische Dichte (engl. *absorbance*) also den Wert

$$D(z) = \log(e) \approx 0,4343 \quad (8.570)$$

annimmt (s. Abschnitt 11.2.2). Verwenden wir nun den aktuell geltenden Wert für den mittleren Temperaturgradienten in der bodennahen Atmosphäre (Gl. 8.499), so erhalten wir als Schätzwert für die von Erdboden emittierte Strahlung den Ausdruck

$$\frac{j_e}{j_{\text{Ges.}}} = \frac{4 \cdot 6,5 \cdot \frac{K}{km} \cdot z(D = 0,4343)}{T} \quad (8.571)$$

Zur Orientierung über die in der Realität mögliche Größenordnung dieses Ausdrucks nehmen wir an, dass die vom Erdboden emittierte Strahlung im Mittel gerade einmal absorbiert wird, die Temperaturdifferenz ΔT also gerade $33 \cdot K$ beträgt. In diesem Fall beträgt

$$\frac{j_e}{j_{\text{Ges.}}}(z = 5,1 \cdot km) = 0,46 \quad (8.572)$$

Da der Treibhauseffekt von $33 \cdot K$ als aktuell gültiger Wert ein experimentelles Faktum ist, ist dieser Wert von 0,46 als die obere Grenze anzusehen für den relativen Beitrag der Strahlung zum Wärmetransport durch die Atmosphäre. Wir schließen also aus dieser (groben) Abschätzung, dass die Wärmestrahlung wohl einen nicht zu vernachlässigen Beitrag zum Wärmetransport innerhalb der Atmosphäre leistet, dass der größere Anteil des gesamten Wärmetransports jedoch von anderen Mechanismen aufgebracht werden muss.

Mit weiter zunehmender optischer Absorption der Atmosphäre (im relevanten Wellenlängenbereich) nimmt der Beitrag der Wärmestrahlung weiter ab und kann grundsätzlich beliebig klein werden. Entsprechend höher wird dann der Anteil am Wärmetransport, den die übrigen Mechanismen übernehmen müssen. Damit ist zwangsweise ein Anstieg des über alle Effekte gemittelten Wärmewiderstands der Atmosphäre für diesen Transport verbunden und damit ein Anstieg der Temperaturdifferenz zwischen abstrahlender Schicht und Erdboden. Die Gl. 8.572 liefert uns also eine 1. Orientierung für die quantitative Abschätzung der Änderung des Treibhauseffektes mit der Konzentration an Treibhausgasen in der Atmosphäre. Maximal kann sich hiernach der Treibhauseffekt in etwa verdoppeln, die mittlere Erdbodentemperatur also um ca. $30 \cdot K$ ansteigen. Allerdings haben wir bisher noch nicht die spektrale Abhängigkeit der Absorption und damit der Kenngröße z berücksichtigt. Diese Abhängigkeit werden wir im Absatz *Der Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Treibhauseffekt* (S. 1014) etwas genauer betrachten.

Schließlich betrachten wir den Fall, dass dieser vertikale Wärmestrom durch *Konvektion* erfolgt, also in Verbindung mit Massentransport. Dabei lassen wir zunächst die Frage außer acht, welche konkreten Strömungsstrukturen sich konkret einstellen, die sicher stellen, dass die Bedingung der globalen Massenerhaltung erfüllt ist. Dieser Frage werden wir uns später zuwenden. An dieser Stelle geht es lediglich darum, heraus zu finden, welche Prozesse überhaupt in der Lage sind, den geforderten Wärmestrom zu generieren. Wir diskutieren zunächst den Fall der Wärmekonvektion durch trockene Luft. Hierfür gilt

$$j^{(2)} = \frac{v}{2} \cdot m \cdot c_V \cdot \Delta T \quad (8.573)$$

ΔT ist dabei der Temperaturunterschied zwischen den beiden Wärmereservoirien, zwischen denen der Konvektionsstrom stattfindet, hier also der Temperaturunterschied von $33 \cdot K$ zwischen dem Erdboden und der Abstrahlungsschicht. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in der Gl. 8.573 berücksichtigt bereits die Forderung der Massenerhaltung; daher steht im Mittel nur die Hälfte der insgesamt verfügbaren Flächenmasse an Luft für den vertikalen Wärmetransport zur Verfügung. Um den geforderten Wärmestrom $j_E^{(\text{Atm.})}$ zu generieren, benötigen wir also eine Strömungsgeschwindigkeit v der Luft von

$$v = \frac{2 \cdot j_E^{(\text{Atm.})}}{m \cdot c_V \cdot \Delta T} = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{m}{s} \quad (8.574)$$

also eine verschwindend niedrige Vertikalgeschwindigkeit. Die Interpretation dieses auf den ersten Blick überraschenden Ergebnisses stellen wir zunächst zurück und behandeln vorher noch den Fall der mit Wasserdampf gesättigten Luft. Die von der Luft zwischen den beiden Reservoirien transportierte Wärme besteht jetzt also nicht nur aus der aus dem Temperaturunterschied resultierenden Differenz im Wärmeinhalt der Luft, sondern auch aus der Kondensationswärme des von der Luft aufgenommenen Wasserdampfes, der am Reservoir (2) in Form von flüssigem Wasser wieder abgegeben wird. Es gilt nun nach Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte

$$v = \frac{2 \cdot j_E^{(\text{Atm.})}}{m \cdot c_V \cdot \Delta T + m_{W/L}(T) \cdot \Delta e_{ev}} = 7,0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{m}{s} \quad (8.575)$$

$m_{W/L}(T)$ kennzeichnet den Absolutgehalt an Wasserdampf in Luft der Temperatur T , Δe_{ev} ist die spezifische Verdampfungswärme von Wasser. In diesem Ansatz der feucht-warmen Konvektionsströmung tragen die Wärmekapazität der Luft und die Verdampfungswärme des Wasserdampfes etwa zu gleichen Anteilen zum Wärmestrom bei. Die bei diesen Abschätzungen resultierenden äußerst niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bedürfen einer eingehenderen Diskussion:

Zunächst einmal besagt dieses Ergebnis, dass der betrachtete Transportmechanismus der Konvektion problemlos in der Lage ist, den geforderten Wärmestrom zu erzeugen. Bei näherem Hinsehen zeigt das Ergebnis aber auch, dass dieser Mechanismus dennoch nicht ohne weiteres in der Lage ist, diesen Wärmestrom stationär aufrecht zu erhalten:

- Unter Annahme der abgeschätzten Größenordnung der Strömungsgeschwindigkeit beträgt die Verweilzeit eines Volumenelementes erwärmter Luft innerhalb dieser Strömung etwa

$$\tau \approx \frac{h}{v} = \frac{5,1 \cdot 10^3 \cdot m}{1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{m}{s}} \approx 5 \cdot 10^5 \cdot s \approx 6 \cdot d \quad (8.576)$$

Während dieser Zeit hat sich die aufsteigende Luft jedoch längst durch Wärmeabgabe an die umgebende abfallende Luft auf deren Temperatur abgekühlt. Damit entfällt aber die Triebkraft für die vertikale Bewegung, und die Strömung kommt zum Stillstand.

- Nimmt man andererseits eine deutlich höhere Anfangsgeschwindigkeit der Luft an, so kann dieser Mechanismus nicht mehr über einen größeren Bereich der Erdoberfläche auch nur annähernd gleichmäßig verteilt sein, weil hierfür nämlich gar nicht genügend Energie verfügbar wäre.
- Die Kondensationswärme als Mittel des Wärmetransports unterstützt maßgeblich diesen Mechanismus der Konvektion: Solange nämlich noch eine gewisse Temperaturdifferenz zwischen der aufsteigenden Luftmasse und der ruhenden Umgebung besteht, bleibt die Aufwärtsströmung erhalten. Dank der Verdampfungswärme transportiert sie weiterhin eine relevante Wärmemenge.

Wir schließen aus diesen Überlegungen, dass der vertikale Wärmestrom sehr wohl durch Konvektionsströme von Luft, bevorzugt von feuchter Luft erfolgen kann, dass diese Strömungen aber nicht homogen über größere Flächenanteile der Erdoberfläche verteilt sein können, sondern zumindest temporär eine komplexere, uns bisher noch nicht näher bekannte Struktur haben müssen. Erst bei einer Mittelung über ausreichend lange Zeiten kann dann durchaus wieder ein über größere Flächen einheitliches Strömungsmuster entstehen. Dieses Ergebnis unterstreicht die generelle Schwierigkeit bei dem Bemühen, die dem globalen Klima zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu erkennen und zu verstehen: Die für den langfristigen Ausgleich der Wärmebilanz erforderlichen (horizontalen und vertikalen) Wärmeströme sind dem Betrage nach deutlich kleiner als die Wärmeströme, die bei kurzfristigen Wettergeschehen (lokale Stürme, Gewitter etc.) lokal häufig auftreten. Dennoch sind für das Verständnis der **langfristigen** globalen Klima-Entwicklung genau diese gemittelten Wärmeströme entscheidend.

Wir werden nun nach Hinweisen suchen für die Struktur dieses gemittelten Strömungsmusters. Das betrachtete physikalische Objekt, die Erd-Atmosphäre, hat Kugelsymmetrie. Als Lösungen der strömungsmechanischen Fragestellung würde man also beim 1. Hinsehen eine ebenfalls kugelsymmetrische Lösung erwarten. Allerdings wird diese Kugelsymmetrie durch die ungleichmäßige Sonneneinstrahlung gestört, deren Mittelwert zu den Polen stark abnimmt. Also erwarten wir beim 2. Hinsehen eine längengrad-unabhängige, nur noch von der geographischen Breite abhängige Strömungsstruktur. Wie wir jedoch gerade gesehen haben, kann die gesuchte Strömung zumindest temporär kein über größere Flächen gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil haben. Auch diese vom Problem vorgegebene Symmetrie wird offenbar *gebrochen*.

Ich möchte diese generelle Situation des Symmetriebruchs an einem wesentlich einfacher strukturierten, aber grundsätzlich analogen System klarmachen, nämlich einer von unten beheizten Flüssigkeitsschicht, z.B. dem Wasser in einem Kochtopf. Dieses physikalische System ist symmetrisch bzgl. der Flächenausdehnung der Flüssigkeitsschicht: Wenn wir von den Effekten am Rand des Topfes zunächst einmal absehen, sind alle physikalischen Parameter, die das System beschreiben, von den in dieser Ebene verlaufenden Ortskoordinaten x und y unabhängig. Man würde daher

erwarten, dass der physikalische Zustand, der sich stationär einstellt, ebenfalls diese Symmetrie aufweist. Dies ist aber nur möglich, solange keinerlei konvektiven Ströme angeworfen werden. Dann gibt es ausschließlich einen nicht mit Massetransport verbundenen Wärmestrom von der Heizfläche in die z -Richtung, der in der Tat einen von den Koordinaten x und y unabhängigen Wert hat. Sobald jedoch ein Massestrom einsetzt, sorgt die Massenerhaltung dafür, dass dieser nicht entlang der gesamten x/y -Ebene dieselbe Richtung haben kann. D.h. es wird die *Symmetrie* der physikalischen Problemstellung *gebrochen*. Das System nimmt dann einen Zustand mit niedrigerer Symmetrie an. Welche Symmetrie dieser Zustand hat (oder ob der Zustand sogar eine völlig unsymmetrische geometrische Struktur annimmt), und wodurch die dann ausgezeichneten geometrischen Elemente der x/y -Ebene (Punkte, Linien, Richtungen) vorgegeben sind, kann im 1. Argumentationsschritt des ideal rotationssymmetrischen Systems nicht beantwortet werden. Die Antwort ergibt sich u.a. aus den die Ausgangssymmetrie ebenfalls zerstörenden Nebeneffekten, die bei der anfänglichen Formulierung des Problems vernachlässigt worden sind. Dies sind z.B. der Rand des Topfes, andere Unregelmäßigkeiten der Beheizung, Unebenheiten des Bodens etc. . Letztlich bildet die Flüssigkeit ein System von zirkularen Konvektionsströmen aus, unter geeigneten i.a. sehr eng begrenzten Bedingungen sogar in regelmäßigen Strukturen, den sog. Bénardzellen, s. Kapitel 8.2 (XXX: präzisieren). Bei entsprechend starker Beheizung des Bodens steigen schließlich lokal eng begrenzt Wasserdampfblasen auf. Dieses Phänomen des Symmetriebruchs wird uns noch mehrfach begegnen, z.B. in dem Abschnitt 8.1.16 (*Innere Variablen, Phasenübergänge 2. Art*).

Die entscheidende Frage ist nun, welche Strukturen sich in der Erdatmosphäre typischerweise wirklich ausbilden, und ob diese vielleicht sogar ähnlich stabil sind wie die oben zitierten Bénardschen Zellen.

Wie unsere Abschätzungen gezeigt haben, resultiert der in die Abstrahlungsschicht transportierte Wärmestrom maßgeblich aus der Verdampfungswärme des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes. Daher schätzen wir nun ab, welche Mengen an Wasserdampf im Mittel in die Abstrahlungsschicht transportiert werden müssten, um allein über diesen Mechanismus den geforderten Wärmestrom $j_E^{(\text{Atm.})}$ zu erzeugen. Offenbar muss gelten

$$j_E^{(\text{Atm.})} = \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} \cdot m \cdot \Delta e_{ev} \Rightarrow \quad (8.577)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} &= \frac{0,22 \cdot \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}}{1 \cdot 10^3 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 2,256 \cdot 10^3 \cdot \frac{\text{kW} \cdot \text{s}}{\text{kg}}} \\ &= 0,98 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} = 3,08 \cdot \frac{\text{m}}{\text{y}} \end{aligned} \quad (8.578)$$

Diese vom Erdboden in größere Höhen der Atmosphäre transportierte Menge an Wasser muss aber mit der daraus resultierenden Niederschlagsmenge identisch sein.

Die aktuelle reale mittlere globale Niederschlagsmenge beträgt jedoch nur

$$\left\langle \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} \right\rangle_{\text{real, global}} \approx 1 \cdot \frac{m}{y} \quad (8.579)$$

Im globalen Mittel tragen offenbar auch andere Mechanismen als der Transport von Wasserdampf signifikant zum vertikalen Wärmetransport bei. Wir berechnen noch dieselbe Größe für den Bereich der Tropen und nehmen als typisches Beispiel den Ort Singapur. Dann müssen wir in der Gl. 8.564 für den vertikalen Wärmestrom den Faktor 0,25 durch den Jahresmittelwert für den Sinus des Sonnenstandes ersetzen,

$$\langle \sin \psi \rangle_{y, \text{Singapur}} = 0,398 \quad (8.580)$$

Damit erhalten wir eine prognostizierte Niederschlagsmenge von

$$\frac{1}{A} \cdot J^{(M)} = \frac{0,398 \cdot 0,63 \cdot 1,37 \cdot \frac{kW}{m^2}}{1 \cdot 10^3 \cdot \frac{kg}{m^3} \cdot 2,256 \cdot 10^3 \cdot \frac{kW \cdot s}{kg}} = 4,8 \cdot \frac{m}{y} \quad (8.581)$$

Der aktuell gültige langjährige Mittelwert der Niederschlagsmenge für Singapur beträgt

$$\left\langle \frac{1}{A} \cdot J^{(M)} \right\rangle_{\text{real, Singapur}} \approx 2,4 \cdot \frac{m}{y} \quad (8.582)$$

Der Inselstaat Singapur liegt sehr nahe am Äquator (1° N) und ist kaum gebirgig, so dass erwartet werden kann, dass dessen Niederschlagsmenge nur wenig von lokalen geographischen Besonderheiten beeinflusst wird. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit dem Wert aus Gl. 8.581 schließen wir, dass in der Tropenregion der vertikale Wärmetransport bereits zu etwa 50 · % durch diesen Prozess der Wasserverdunstung/Abregnung bewerkstelligt wird. Die übrigen 50% des Wärmetransports resultieren dann aus anderen Prozessen, vorzugsweise durch den Wärmetransport über die intrinsische Wärmekapazität der aufsteigenden Luft und durch Wärmestrahlung.

Durch die im Abschnitt 8.7.2 beschriebenen Modellrechnungen sind wir in der Lage, auch die im Mittel vorherrschenden **lateralen** Wärmeströmungen zu quantifizieren:

1. (XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene Text zu den lateralen Wärmeströmen ist noch nicht verfügbar.)
2. Der mittlere entlang der Längengrade fließende Wärmestrom kann direkt der Abb. XXX entnommen werden. (XXX: Diese Abb. ist noch nicht verfügbar, weil die hierfür erforderlichen Rechenergebnisse des Absatzes *Das 1-dimensionale Klimamodell* S. 973 noch nicht vorliegen.)

(XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene Text zu den lateralen Wärmeströmen ist noch nicht verfügbar.)

Ich komme nun zu der Frage, welche atmosphärischen Strömungsstrukturen real möglich sind, Strukturen, die einerseits die geforderten Wärmeströme bewirken und andererseits die Gesetze der Strömungsmechanik erfüllen, insbesondere die Bedingung der integralen Massenerhaltung. Dabei werden wir nicht etwa versuchen, die entsprechenden Bewegungsgleichungen für die aktuell vorliegende geographische Struktur der Meere und Kontinente explizit zu lösen. Dieses ist das Arbeitskonzept der großen Klimaforschungsinstitute, es bedarf eines gewaltigen Aufwandes an menschlich-intellektueller und Computer-Leistung. Wir werden uns darauf beschränken, durch einfache, leicht nachvollziehbare Überlegungen und Abschätzungen die grundsätzliche Struktur zu erarbeiten, die man für diese Strömungen erwarten muss. Daher werden wir uns hierbei auch auf die Diskussion der im Langzeitmittel (Mittelungszeit z.B. $1 \cdot \text{Monat}$) stationären Strömungsstrukturen beschränken.

Für diese gemittelte Strömungsstruktur werden wir erwarten, dass der Bereich maximaler Sonneneinstrahlung, also die um den Äquator herum liegende Zone, ein Bereich aufsteigender Luft sein wird, also ein Bereich mit überwiegend **tiefem** (bodennahen) Luftdruck. Analog werden wir erwarten, dass an den Polkappen bodennah **hoher** Luftdruck vorherrscht. Für den verbleibenden Teil der Atmosphäre ist eine ähnlich einfache Vorhersage nicht möglich. Tatsache ist, dass während der erdgeschichtlichen Neuzeit zumindest seit etwa 11000 Jahren eine globale Klimasituation stationär vorliegt mit vertikalen Luftströmen wie sie in der Abb. 20 dargestellt sind: Annähernd symmetrisch zum Äquator liegt ein Strömungs-*Doppelschlauch* mit einer am Äquator liegenden Zone aufsteigender Warmluft und einer etwa am 30. Breitengrad liegenden Zone fallender Vertikalströmung. Die dazu gehörenden Meridionalströmungen verlaufen in einer Höhe von ca. $16 \cdot \text{km}$ (in der sog. Nullschicht unterhalb der Tropopause, s. Absatz *Die Struktur der Erdatmosphäre* ab S. 8.7.3) in Richtung der Pole und bodennah in Richtung des Äquators. Letztere werden als *Passatwinde* bezeichnet. Diese Strömungsstruktur hat nach dem britischen Arzt und Meteorologen *George Hadley* (* 1685 in London; † 1768 in Flitton/Bedfordshire) den Namen *Hadley-Zelle* erhalten. Über beiden Polen liegt eine etwa bis zum 60. Breitengrad reichende Strömungs-*Kappe* aus einer bodennahen Strömung kalter Luft von den Polen in Äquatorrichtung, die dann ausreichend erwärmt etwa an diesem Breitengrad aufsteigt und in größerer Höhe zum jeweiligen Pol zurückströmt.

Zwischen diesen beiden Hauptströmungskomplexen liegt eine Zone mit verminderter Relevanz für den vertikalen Wärmeaustausch in der Atmosphäre, aber dennoch bedeutender Wetteraktivität, die üblicherweise als die der *gemäßigten Breiten* bezeichnet wird. Diese reichen demnach etwa vom 30. bis zum 60. Breitengrad. Diese *Zone der gemäßigten Breiten* grenzt zu höheren Breitengraden hin an einen Ring bodennahen tieferen Luftdrucks und zu niedrigeren Breitengraden an einen Ring höheren Luftdrucks. Diese Druckunterschiede erzeugen eine auf das Gebiet tieferen Luftdrucks, also in die jeweilige Polrichtung weisende bodennahe Strömung. Damit verbunden ist wieder eine in größeren Höhen verlaufende Rückströmung. Das Ergebnis ist also erneut eine *Strömungswalze*.

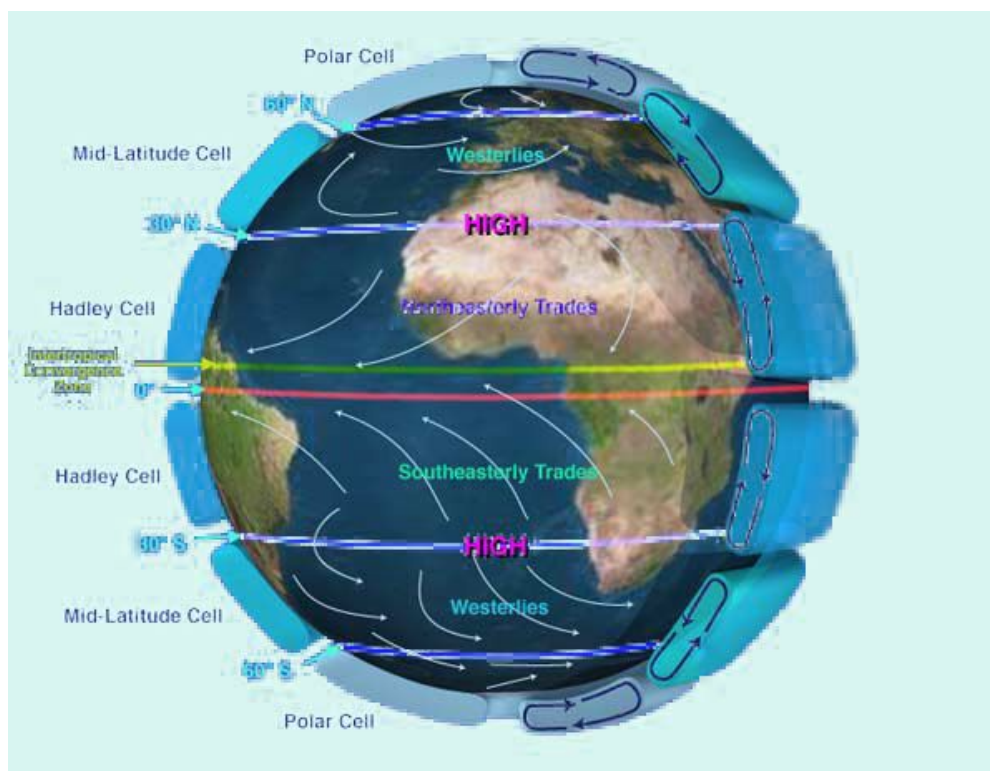


Abb. 20 Aktuelle Struktur der globalen vertikalen Luftströmungen
(Quelle: NASA public domain)

Alle diese Strömungen erhalten nun durch die Corioliskraft eine deutliche Richtungsveränderung. Am deutlichsten ist dies bei den Winden der gemäßigten Breiten ausgeprägt. Wegen der um die gesamte Erdkugel umlaufenden ringförmigen Symmetrie der Druckverteilungsstruktur kann sich die Corioliskraft nahezu voll auswirken, so dass sich ein nahezu *geostrophischer* Wind (s. Abschnitt 3.3.16) einstellt, also sowohl für die nördliche Hemisphäre wie für die südliche ein nahezu westlicher Wind, der auf der nördlichen Hemisphäre wegen der Reibungseffekte noch etwas aus südlicher Richtung weht und auf der südlichen Hemisphäre etwas aus Norden. Auf der nördlichen Hemisphäre wird diese Struktur dadurch modifiziert, dass entlang dieser Breiten mehrfach Land- und Meeresflächen einander abwechseln, was für zusätzliche Effekte sorgt. Wegen der auf der südlichen Hemisphäre in diesen Breiten insgesamt deutlich geringeren Kontinentalfläche kann sich dieser Wind dort wesentlich stärker ausbilden. Die Seefahrt nennt daher diese Winde der südlichen Hemisphäre auch die *brüllenden Vierziger*! Die Passatwinde werden - ebenso wie die in hohen Breiten wehenden polaren Kaltwinde - durch die Corioliskraft auf beiden Hemisphären in Richtung Westen abgelenkt. Aus dem ursprünglichen Nordpassat wird so ein Nordost-Passat und aus dem arktischen Nordwind ein Nordost-Kaltwind, entsprechend sind die Pas-

sate und die polaren Kaltwinde der südlichen Halbkugel Südost-Winde.

Wir diskutieren nun noch die wichtigsten **entlang der Breitengrade** orientierten Luftströmungen. Das sind zum einen die im Äquatorbereich über dem Meer zwischen 2 Kontinenten stationär liegenden Zirkularströmungen. Auslöser dieser Strömungen ist, dass durch die großräumige Struktur der Meeresströmungen (s. Absatz *Meeresströmungen* ab S. 995) ebenso wie auf Grund der Passatwinde das Oberflächenwasser der Meere nahe der Ostküste der Kontinente deutlich wärmer ist als nahe der Westküste. Daher bildet sich an der Ostküste ein Gebiet bodennahen Tiefdrucks mit aufsteigenden Winden und entsprechend an der Westküste ein Hochdruckgebiet mit fallenden Winden. Die Massenerhaltung erzeugt hieraus einen Zirkularstrom, indem sie einen bodennahen Ost-West-Strom generiert und hierzu einen entgegengesetzten Rückstrom in großen Höhen ergänzt, s. Abb. 21. Diese relativ einfache

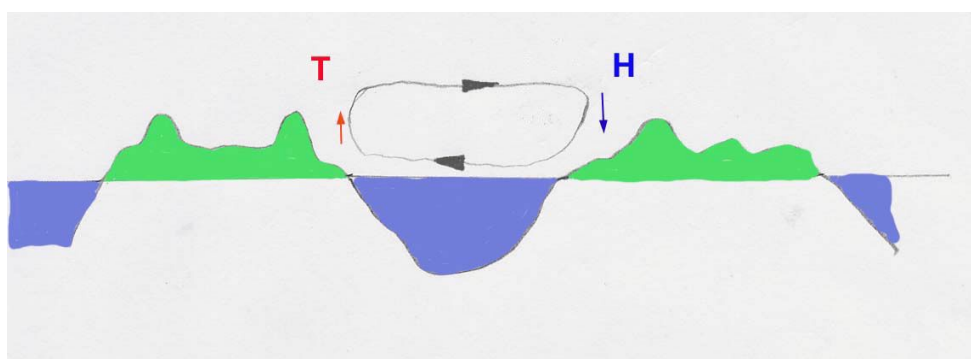


Abb. 21 Prinzipskizze der Struktur einer Walker-Zelle

Strömungsstruktur ist nur möglich, solange die Strömungen nicht durch die Coriolisbeschleunigung abgelenkt werden, und daher auf die äquatornahe Zone begrenzt. Sie wird nach dem englischen Physiker, Statistiker und Meteorologen *Sir Gilbert Thomas Walker* (* 1818 in Rochdale/Lancashire; † 1958 in Coulsdon/Surrey) als *Walker-Zirkulation* bezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Typ von überwiegend entlang der Breitengrade orientierten Luftströmungen sind die Luftströmungen, die die thermische Verbindung herstellen zwischen der Landmasse der Kontinente und der oberflächennahen Schicht der Meere. Wie wir im Absatz *Das lokale Klimamodell mit Wärmespeicher* (S. 968) gelernt haben, ist nur das Meer in der Lage, den Wärmespeicher bereit zu stellen, der für eine signifikante Abpufferung der jahreszeitlich bedingten Unterschiede in der Sonneneinstrahlung erforderlich ist. Die thermischen Ausgleichsströme zwischen dem als Wärmespeicher wirkenden Teil der Meere und den jeweiligen Landmassen müssen trivialerweise vollständig die atmosphärischen Luftströmungen übernehmen.

(XXX: Der an dieser Stelle vorgesehene weitere Text, der auch eine Abschätzung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit enthalten wird, ist noch nicht verfügbar.)

Wegen der Erdrotation sind beiden bodennahen Luftströmungen die West/Ost-Strömungen gegenüber den entgegen gesetzten Strömungen bevorzugt. Das einfachste, die Massenerhaltung bewahrende Strömungsmuster hat die in der Abb. 22 skizzierte Struktur. Im Winter, wenn das Meer wärmer ist als der Kontinent, herrschen

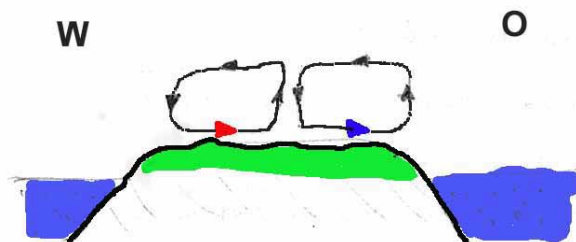


Abb. 22 Prinzipskizze der typischen kontinentalen Luftströmung (Die Kennzeichnung der warmen (roten) und kalten (blauen) Luftströme gilt für den lokalen Winter)

bodennahen warme Winde von der Westküste in das Landesinnere vor und entsprechend kalte Winde vom Landesinneren zur Ostküste. In der anderen Jahreshälfte tauschen sich in der Abb. 22 die Farben aus: Nun herrschen bodennahe relativ kalte Winde von der Westküste in das Landesinnere vor und entsprechend relativ warme Winde vom Landesinneren zur Ostküste. An den Fronten dieser beiden Teilströme kommt es zu einer Umkehr der Strömungsrichtungen auf relativ engem Raum, außerdem treffen hier Luftströmungen von meist deutlich unterschiedlicher Temperatur auf einander. In dieser Region erwarten wir also relativ instabile Wetterbedingungen mit häufig auftretenden Wirbelströmungen (s. auch Absatz *Lokale Tiefdruck- und Hochdruck-Gebiete* auf S. 999).

Wärmetransport durch Meeresströmungen (-)

Da die Meere aktuell etwa 71 · % der Erdoberfläche ausmachen, und überdies die auf das Volumen bezogene spezifische Wärmekapazität von Wasser etwa um den Faktor 3500 größer ist als die von Luft, tragen Strömungen von Meereswasser, sobald sie denn stationär existieren, entscheidend zum Wärmeausgleich zwischen den verschiedenen Regionen der Erde bei, insbesondere zwischen deren polare und äquatoriale Bereiche. Ihr Beitrag zum Ausgleich der jahreszeitlich unterschiedlichen Temperaturen auf den Kontinenten hängt entscheidend von der Struktur und Position der Festlandbereiche ab. Wie wir noch sehen werden, ist sowohl der Wärmeaustausch zwischen den polaren und äquatorialen Bereichen als auch der zwischen Meer und Festland um so effektiver